

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VIII¹.

Von
Hermann Schmid.

Aus dem Department of Chemical Engineering of the University Alexandria.

(Eingelangt am 3. Juni 1955.)

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung nicht ionisierter anorganischer, aliphatischer und aromatischer Amine, die der Verfasser in der Abhandlung VII erstmalig berechnete, werden miteinander im Zusammenhalt mit der Basenstärke und der Molekularrefraktion der Amine verglichen und die elektrostatischen und elektrokinetischen Effekte dieser Reaktionen diskutiert. Der niedere Betrag der Aktivierungsenthalpie und der freien Aktivierungsenthalpie der Anilinnitrosierung mittels Nitrosylchlorid, die von *H. Schmid* und *E. Hallaba* ermittelt wurden, wird auf die temporären Anziehungskräfte des Anilins (Dispersionseffekt und Elektromerie) zurückgeführt.

Wie der Verfasser in seiner Abhandlung VII¹ eingehend darlegte, können die Geschwindigkeiten der verschiedenen Diazotierungsreaktionen miteinander verglichen werden, wenn die Geschwindigkeitsgleichungen Gewähr geben, daß nur *ein* Nitrosierungsmittel für die Diazotierungsgeschwindigkeit ausschlaggebend ist und wenn die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen dem nicht ionisierten Amin und diesem Nitrosierungsmittel ist. So gibt zum Beispiel der Geschwindigkeitskoeffizient k' der Geschwindigkeitsgleichung²

¹ Vorausgehende Veröffentlichungen des Verfassers, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, *ibid.* **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, *ibid.* **84**, 842 (1953). — VII. *H. Schmid*, *ibid.* **85**, 424 (1954). — Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565 (1954).

² Gleiche Bezeichnung des Geschwindigkeitskoeffizienten wie in Abhandlung VII.

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k' [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2$$

ein richtiges Bild über die Unterschiede in den Geschwindigkeiten der Nitrosierung der Amine durch Distickstofftrioxyd. Der Vergleich der verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten k' mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

zeigte keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen der Nitrosierungsgeschwindigkeit und der Basenstärke der Amine, die als Maß für die nucleophile Tendenz des Aminstickstoffs angesehen wird. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt zwar einen starken Anstieg der Nitrosierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Basenstärke der Amine von Ammoniak zu den aliphatischen Aminen n-Propylamin, Dimethylamin, aber auch einen weiteren starken Anstieg der Nitrosierungsgeschwindigkeit mit stark abnehmender Basenstärke von diesen aliphatischen Aminen zu dem aromatischen Amin Anilin. Die Gleichgewichtskonstante K , die als Maß für die Basenstärke des Amins und damit für die Elektronendichte am Stickstoffatom des Amins anzusehen ist, ist daher zur Er-

Tabelle I.
25° C.

Reaktionen von N ₂ O ₃ mit	k' Zeit in Min.	K ⁶	n_D ⁷	s g/ccm ⁷	R_D ⁷ ccm
NH ₃ ³	2,4 · 10 ⁵	1,8 · 10 ⁻⁵	1,0003793 (0° C, 1 Atm.)	7,714 · 10 ⁻⁴	5,6
n-C ₃ H ₇ NH ₂ ⁴	1,7 · 10 ⁷	4,7 · 10 ⁻⁴	1,39006 (16,6° C)	0,7209	19,4
(CH ₃) ₂ NH ⁴	2,4 · 10 ⁷	7,4 · 10 ⁻⁴			
CH ₃ NH ₂ ⁴ . . .	2,9 · 10 ⁷	5,0 · 10 ⁻⁴	1,58629 (20° C)	1,0216	30,6
C ₆ H ₅ NH ₂ ⁵ .	1,6 · 10 ⁸	3,9 · 10 ⁻¹⁰			

klärung des verschiedenen kinetischen Verhaltens der Amine unzureichend. Vergleichen wir aber die Geschwindigkeitskoeffizienten der Amine mit

³ k' berechnet aus den Versuchsergebnissen von *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 510 (1931)*.

⁴ k' berechnet aus den Versuchsergebnissen von *Th. W. J. Taylor, J. Chem. Soc. London 1928, 1099; 1929, 1897*. — *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price, ibid. 1929, 2052*.

⁵ k' berechnet nach *H. Schmid* und *A. Woppmann, Mh. Chem. 83, 363 (1952)*.

⁶ Literatur zu den Daten von K siehe *H. Schmid, Mh. Chem. 85, 434 (1954)*.

⁷ Der Brechungsexponent für die Natrium-D-Linie n_D , das spez. Gew. s und die Molekularrefraktion R_D aus *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936*.

ihren Molekularrefraktionen, so finden wir ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Molekularrefraktion, also ansteigender Polarisierbarkeit⁸ der Aminmolekel von Ammoniak über das aliphatische Amin: n-Propylamin zum aromatischen Amin: Anilin. In dieser Reihenfolge steigen mit der Polarisierbarkeit die Anziehungskräfte der Amine, die auf *Londons* Dispersionseffekt⁹ und auf den dynamischen Induktionseffekt¹⁰ zurückzuführen sind. Beim Ammoniak¹¹ und offenbar auch bei n-Propylamin und Dimethylamin¹² ist der Anteil der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen dem positiven Nitrosylstickstoff des polaren Nitrosierungsmittels und dem negativen Stickstoff des Amindipols¹³ an den gesamten Anziehungskräften groß, daher geht bei diesen Aminen die Nitrosierungsgeschwindigkeit mit der Basenstärke des Amins symbat. Nach dem starken Anstieg der Molekularrefraktion beim Übergang von Ammoniak über n-Propylamin zum Anilin sind hingegen bei der Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin die *während* der Reaktion auftretenden Anziehungskräfte des Dispersionseffektes und elektromeren Effektes dominierend; diese temporären Anziehungskräfte sind daher für die hohe Geschwindigkeit der Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin und damit für die Diazotierungsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen.

Der Verfasser hat mit *E. Hallaba*¹⁴ erstmalig die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und die Aktivierungsenthalpie ΔH^* für die Nitrosierung des Anilins mittels Nitrosylchlorid in wäßrigen Salzsäurelösungen zwischen 0° und 25° C bestimmt. Sie fanden für $\Delta G^* = 4700$ cal und für $\Delta H^* = 4600$ cal. Da die freie Aktivierungsenthalpie nahezu gleich der Aktivierungsenthalpie ist, ist der Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ in der Beziehung:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{NOCl}] =$$

⁸ Siehe die Abhandlungen von *L. Ebert, J. Errera, I. Estermann, K. Höjendahl, W. Hückel, F. Hund, R. Sänger, M. L. Sherrill* und *K. L. Wolf* in *P. Debye*, Dipolmoment und chemische Struktur. Leipzig: Hirzel. 1929.

⁹ *R. Eisenschütz* und *F. London*, *Z. Physik* **60**, 491 (1930). — *F. London*, *ibid.* **63**, 245 (1930); *Z. physik. Chem., Abt. B* **11**, 222 (1930).

¹⁰ Siehe *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. London: G. Bell and Sons Ltd. 1953.

¹¹ Siehe z. B. *E. A. Moelwyn-Hughes*, *Physical Chemistry*, S. 446. Cambridge: University Press. 1947.

¹² Siehe *C. K. Ingold*, *Ann.* **10**, S. 98.

¹³ Beim aromatischen Amin Anilin ist hingegen der Stickstoff infolge der Mesomerie positiv geladen. *K. Höjendahl*, *Studies of Dipole Moments*. Copenhagen: Bianca Lunos Bogtrikkeri. 1928.

¹⁴ *H. Schmid* und *E. Hallaba*. Siehe *H. Schmid*, *Chem.-Ztg.* **78**, 565 (1954). Ausführliche Veröffentlichung erfolgt später.

$$= \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} [C_6H_5NH_2] [NOCl]$$

nahezu eins. Der auffallend niedrige Betrag der freien Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsenthalpie und der Eins nahekommende Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ bei der Nitrosierung des nicht ionisierten Anilins mittels Nitrosylchlorid sind nach dem Vorhergesagten auf die hohen temporären Anziehungskräfte zwischen dem nicht ionisierten Anilin und dem Nitrosierungsmittel zurückzuführen.

Zum Mechanismus der thermischen Formamidzerersetzung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

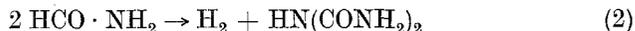
Norbert W. Luft*.

(Eingelangt am 29. Juni 1955.)

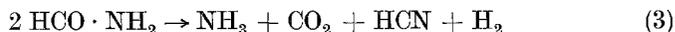
Der thermische Zerfall des Formamids ist wegen seines komplexen Verlaufs in kinetischer Hinsicht von besonderem Interesse. Nach den neueren experimentellen Untersuchungen von Schwab¹ zersetzt sich flüssiges Formamid in der Nähe des Siedepunktes (170 bis 200° C), allein oder bei Gegenwart von γ -Al₂O₃, Aktivkohle, Cu, Ag und Pt, zu über 92% gemäß der Bruttoformel:



Bei Anwesenheit von Zink läuft diese Reaktion nur zu etwa 53% ab, während 32% nach (2) unter Biuretbildung reagieren:



und außerdem etwas Zn(HN·CHO)₂ gebildet wird. Wasserstoff, der sich in geringen Mengen auch sonst, besonders z. B. bei Gegenwart von Pt entwickelt, soll durch die Nebenreaktion:



neben Ammoniumkarbonat und/oder -karbamat und HCN entstehen, besonders bei Zusatz von Pt, MnO₂ und Fe₂O₃. Für den Hauptteil der HCN-Bildung, nämlich 4 bis 8% des Gesamtumsatzes an Formamid, macht Schwab jedoch die Dehydratisierung:



verantwortlich.

* Adresse: 52, Ladybridge Road, Cheadle Hulme, Cheshire (England).

¹ G.-M. Schwab, Z. anorg. Chem. 262, 41 (1950).