

Der Mechanismus der C-Nitrosierung des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln¹

Von

Hermann Schmid, G. Muhr und P. Riedl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen
Hochschule in Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1966)

Für die Nitrosierung des Phenols durch HNO_2 zu p-Nitrosophenol in wäßr. Lösung wurde folgende Geschwindigkeitsgleichung (für konstante Ionenstärke) gefunden:

$$\frac{d(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHNO})}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2].$$

Bei konstanter Ionenstärke ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Wasserstoffionenbereich 10^{-5} bis 0,1 Mol je Liter unabhängig von der Wasserstoffionkonzentration; der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten k ist proportional der Ionenstärke. Zugabe von Methanol verringert die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Herabsetzung der Salpetrigsäurekonzentration infolge Methylnitritbildung. Dieser Befund ermöglicht die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen salpetriger Säure, Methanol und Methylnitrit. Es wurden die *Eyringschen* Aktivierungsgrößen für die Reaktion des Phenols mit HNO_2 in wäßr. Lösung bestimmt und deren Aktivierungsmechanismus erschlossen. Ferner wurde die Nitrosierung des Phenols durch HNO_2 in 70proz. H_2SO_4 , in der Phenol weder oxydiert noch sulfoniert wird, kinetisch untersucht und unter diesen Bedingungen Nitrit-acidiumion als Nitrosierungagens erkannt.

The following rate equation was found for the nitrosation of phenol by nitrous acid to p-nitrosophenol in aqueous solution at constant ionic strength:

¹ Originalvortrag von *Hermann Schmid* bei der Hauptversammlung und *Kekulé-Feier* der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Bonn am 14. September 1965. Siehe *Angew. Chem.* **77**, 1037 (1965).

$$\frac{d(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHNO})}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2].$$

At constant ionic strength the rate is independent on the hydrogen ion concentration within the range 10^{-5} to 0,1 mole/l. The logarithm of the rate coefficient k is proportional to the ionic strength. Addition of methanol decreases the rate by diminishing the concentration of nitrous acid, caused by the formation of methyl nitrite. This effect was used to determine the equilibrium of nitrous acid, methanol and methyl nitrite. The free activation enthalpy, the activation enthalpy and the activation entropy of the reaction between phenol and nitrous acid in aqueous solution were determined and the mechanism of the activation of this reaction was elucidated. Furthermore the kinetic of the nitrosation of phenol by nitrous acid in 70% sulfuric acid, in which phenol is neither oxidized nor sulfonated, was investigated. Under this conditions nitrous acidium ion is the nitrosating agent.

Nach unseren eingehenden Untersuchungen der N-Nitrosierung der aromatischen Amine bei den Diazotierungsreaktionen interessierte uns die C-Nitrosierung des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln. Zunächst studierten wir die C-Nitrosierung des Phenols in wäßriger Lösung. Wie *Veibel*² zuerst berichtete, ist das Hauptprodukt bei der Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in wäßriger Lösung p-Nitrosophenol, die Gesamtausbeute der Nitrosoverbindungen ungefähr 95% der berechneten und das Verhältnis des p- zum o-Nitrosophenol mindestens 0,9. Wir bestätigten dieses Resultat mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie unter Anwendung von Kieselgel G F Merck mit Fluoreszenz-Indikator und Benzol—Äthanol 9:1 als Laufmittel.

Die Nitrosierungsreaktionen erfolgen wie die Diazotierungsreaktionen nur in saurer Lösung, daher können sie mittels Natronlauge gestoppt werden. Das Absorptionsspektrum des p-Nitrosophenols in Natronlauge zeigt ein Maximum bei 400 m μ , das nach *Havinga* und *Schors*³ dem Anion des p-Nitrosophenols zukommt.

Phenol zeigt bei der Wellenlänge 400 m μ keine Absorption und Natriumnitrit eine sehr geringe. Der molare Extinktionskoeffizient des p-Nitrosophenols in 0,01*n*-NaOH ist bei 400 m μ 27100 und von Natriumnitrit 0,93. Die Kinetik der Reaktion des Phenols mit salpetriger Säure zu p-Nitrosophenol kann also durch Stoppung der Reaktion mit Natronlauge entsprechender Konzentration und durch Photometrieren der resultierenden Lösung bei der Wellenlänge 400 m μ ermittelt werden. Störungen dieser Kinetik wurden in der Weise ausgeschaltet, daß nur Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt wurden.

² S. *Veibel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1577 (1930).

³ E. *Havinga* und A. *Schors*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 457 (1950).

Tabelle 1

(C ₆ H ₅ OH)	(NaNO ₂)	(HClO ₄) · 10 ³	(NaClO ₄)	[HNO ₂]	v ₀ · 10 ⁷	k · 10 ¹
1,00	100,00	1,00	—	0,99	7,42	7,50
1,00	100,00	2,00	—	1,98	14,7	7,42
2,00	100,00	2,00	—	1,98	30,0	7,59
1,00	1,00	1,00	100,00	0,40	2,74	6,85
1,00	1,00	2,00	100,00	0,61	4,87	7,01
1,00	2,00	1,00	100,00	0,61	4,11	6,75
2,00	1,00	2,00	100,00	0,61	8,30	6,86
1,00	1,00	100,00	—	0,99	7,28	7,35
1,00	2,00	100,00	—	1,98	14,5	7,32
2,00	2,00	100,00	—	1,98	28,6	7,23
25° C, μ = 0,1					Mittel 7,19	

Tab. 1 zeigt eine Reihe von Versuchsergebnissen, die mit Nitritpufferlösungen und Perchlorsäurelösungen bei 25° C und der Ionenstärke μ = 0,1 gewonnen wurden. Der Geschwindigkeitskoeffizient *k* wurde aus der Anfangsgeschwindigkeit *v*₀ nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$v_0 = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2]$$

berechnet. Er erweist sich als konstant. Die Geschwindigkeit ist in dem Wasserstoffionenbereich 10⁻⁵ bis 0,1 Mol je Liter Lösung unabhängig von der Wasserstoffionkonzentration. Die gleichen Ergebnisse fanden wir auch bei 0° C (Tab. 2).

Tabelle 2

(C ₆ H ₅ OH)	(NaNO ₂)	(HCl) · 10 ³	(NaClO ₄)	v ₀ · 10 ⁶	k · 10 ²
1,00	1,00	10,00	40,00	8,44	8,44
2,00	1,00	10,00	40,00	17,8	8,90
1,00	2,00	11,00	39,00	17,5	8,75
4,00	1,00	10,00	40,00	37,4	9,35
1,00	4,00	13,00	37,00	39,9	9,98
0,50	1,00	10,00	40,00	4,14	8,28
1,00	0,50	9,50	40,50	4,14	8,28
1,00	1,00	50,00	—	8,25	8,25
2,00	1,00	50,00	—	17,4	8,70
1,00	2,00	51,00	—	17,9	8,95
0° C		μ = 0,5		Mittel 8,79	

Tab. 3 zeigt, daß bei konstanter Ionenstärke auch Chloridion keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Figur 1 veranschaulicht

Tabelle 3
 25° C

(C ₆ H ₅ OH)	(NaNO ₂)	(HClO ₄)	(HCl)	[HNO ₂]	μ	v ₀	k
			· 10 ³			· 10 ⁷	· 10 ⁴
1,00	1,00	1,00	—	0,48	1,5	3,06	6,38
1,00	1,00	—	1,00	0,48	1,5	3,17	6,60
1,00	1,00	100,00	—	0,99	100	7,28	7,35
1,00	1,00	—	100,00	0,99	100	7,28	7,35
1,00	1,00	400,00	—	1,00	400	7,97	7,97
1,00	1,00	—	400,00	1,00	400	8,10	8,10

die lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Ionenstärke.

Unsere kinetischen Untersuchungen der Diazotierung⁴ ergaben, daß die N-Nitrosierung der aromatischen Amine in wäßriger Lösung durch Nitritacidiumion (H₂NO₂⁺), Nitrosylhalogenid (NOHg) und Distickstofftrioxyd (N₂O₃), aber nicht durch salpetrige Säure (HNO₂) bewirkt wird. Nach der Geschwindigkeitsgleichung der Phenolnitrosierung

$$v_0 = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2]$$

kommt hingegen nur salpetrige Säure oder — entsprechend der Transformation der Geschwindigkeitsgleichung unter Einführung der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 — Nitritacidiumion in Betracht.

$$K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} \quad 25^\circ\text{C}: K_1 = 1,15 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{HNO}_2] [\text{H}^+]} \quad 25^\circ\text{C}: K_2 = 4 \cdot 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} v_0 &= k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2] = \frac{k}{K_1 \cdot K_2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] [\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \\ &= k' [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] [\text{H}_2\text{NO}_2^+] \end{aligned}$$

Setzen wir den für die niedrigste Ionenstärke $\mu = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ermittelten k -Wert für 25° C

$$k = 6,4 \cdot 10^{-1} \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

ein, so ergibt sich

$$k' = \frac{6,4 \cdot 10^{-1}}{60 \cdot 1,15 \cdot 10^{-10} \cdot 4 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ (sec}^{-1}\text{)}.$$

⁴ Hermann Schmid, Chemiker-Ztg. **86**, 809 (1962).

Die höchsten Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen zwischen zwei entgegengesetzt geladenen einwertigen Ionen in wäßriger Lösung sind nach den Messungen von *Eigen*⁵ in der Größenordnung von $k_r = 5 \cdot 10^{10}$ (sec⁻¹). Dieselbe Größenordnung ergibt sich nach der Theorie von *Debye*⁶.

k' ist also nahezu um 4 Zehnerpotenzen größer als der maximale Geschwindigkeitskoeffizient von Ionenreaktionen in wäßriger Lösung. Daher kann die Geschwindigkeitsgleichung

$$v_0 = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2]$$

nicht auf die Nitrosierung des Phenolations durch Nitritacidiumion zurückgeführt werden.

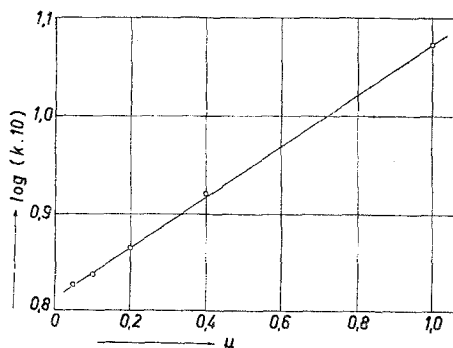
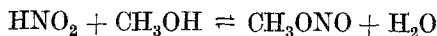


Abb. 1.

Da Chloridion keinen Einfluß auf die Nitrosierungsgeschwindigkeit hat, kommt in dem untersuchten Konzentrationsbereiche auch Nitrosylchlorid als Nitrosierungsmittel des Phenols nicht in Frage. Die erste Ordnung, mit der salpetrige Säure in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, zeigt, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen in wäßriger Lösung auch Distickstofftrioxid als Nitrosierungsmittel nicht wirksam ist. Es ist also im Gegensatz zur N-Nitrosierung der aromatischen Amine salpetrige Säure in wäßriger Lösung im Wasserstoffionenkonzentrationsbereich 10^{-5} bis 0,1 Mol je Liter das einzige wirksame Nitrosierungsmittel des Phenols. Beigabe von Methanol zur wäßrigen Reaktionslösung hat zur Folge, daß die Geschwindigkeit der Phenolnitrosierung infolge Methylnitritbildung vermindert wird (s. Tab. 4).



Die Gleichgewichtskonstante der Methylnitritbildung

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2] a_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

kann mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung

$$v_0 = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{HNO}_2]$$

und der stöchiometrischen Beziehung

$$[\text{HNO}_2] + [\text{CH}_3\text{ONO}] = (\text{HNO}_2)$$

⁵ M. *Eigen*, Angew. Chem. **75**, 489 (1963).

⁶ P. *Debye*, Trans. electrochem. Soc. **82**, 265 (1942).

ermittelt werden, wobei (HNO_2) die analytische Konzentration der salpetrigen Säure bedeutet.

$$K = \frac{k(\text{HNO}_2)[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] - v_0}{v_0} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

$$= 3,79 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Da die Reaktion zwischen Phenolation und Nitritacidiumion nicht in Frage kommt, ergibt sich aus der Geschwindigkeitsgleichung

$$v_0 = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{HNO}_2],$$

daß die Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure eine Elementarreaktion ist. Einen weiteren Aufschluß über diese Elementarreaktion erhalten wir durch Ermittlung der *Eyringschen* Aktivierungsgrößen dieser Urreaktion.

Tabelle 4

$$25^\circ\text{C } (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = (\text{HNO}_2) = 2 \cdot 10^{-3}, (\text{HClO}_4) = 0,1$$

$$k = 0,780 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

CH_3OH	$f_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$v_0 \text{ (Mol} + 1 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}) \cdot 10^6$
0	1	3,12
0,03	0,999	2,75
0,05	0,997	2,62
0,1	0,994	2,22
0,2	0,988	1,79
0,4	0,982	1,24

Die freie Aktivierungsenthalpie ist durch die Gleichung

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{R}{N_L h} \cdot \frac{T}{k_r}$$

gegeben, wobei N_L die *Loschmidtsche* Zahl, h das *Plancksche* Wirkungsquantum, R die Gaskonstante und k_r den Geschwindigkeitskoeffizienten (je Sekunde, also $\frac{k}{60}$) bedeutet.

Die Aktivierungsentropie ΔS^* errechnet sich nach

$$\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} = -\Delta S^*$$

und die Aktivierungsenthalpie ΔH^* nach $\Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^*$.

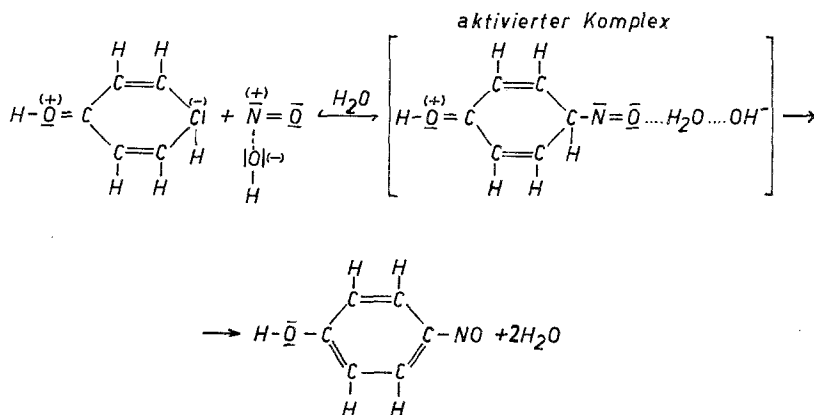
Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie (s. Tab. 5) gibt einen Fingerzeig dafür, daß der aktivierte Komplex ionisiert ist und daß

das elektrische Kraftfeld dieser Ionen den im aktivierten Komplex enthaltenen Lösungsmitteldipol in die Richtung der Kraftfelder auszurichten trachtet.

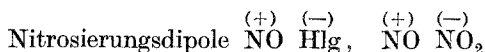
Tabelle 5

$^{\circ}\text{C}$	$k_p \cdot 10^3$	ΔG^* (cal Mol $^{-1}$)	ΔS^* ([Cl] Mol $^{-1}$)	ΔH^* (cal Mol $^{-1}$)
0	1,10	19 600		
10	3,20	19 750		
15	5,08	19 830	— 15,8	15 300
20	7,98	19 970		
25	12,3	20 020		

Diese Schlußfolgerung führt zu folgender Formulierung des Aktivierungsvorganges:



Phenol, das schon im Grundzustand eine höhere Elektronendichte des C-Atoms in der o- und p-Stellung zur Hydroxylgruppe hat, wirkt polarisierend auf die salpetrige Säure, wobei sich das positiv geladene Nitrosylion an das negativ geladene C-Atom des Benzolkerns anlagert. Die Umlagerung des aktivierten Komplexes in das Nitrosophenol erfolgt durch den Protonenübergang von dem C-Atom mit der Nitrosogruppe zum Hydroxidion im aktivierten Komplex. Während bei der C-Nitrosierung des Phenols die salpetrige Säure durch den Phenoldipol polarisiert wird, wird bei der N-Nitrosierung der aromatischen Amine das Stickstoffatom des aromatischen Amins durch die



polarisiert, so daß die Elektronendichte am Stickstoffatom ansteigt. Die salpetrige Säure ist ein zu schwacher Dipol, um als Agens für die N-Nitrosierung der aromatischen Amine zu wirken.

Für die relativ geringfügige Bildung des o-Nitrosophenols ist wohl die sterische Hinderung der Anlagerung des positiv geladenen Nitrosyliums

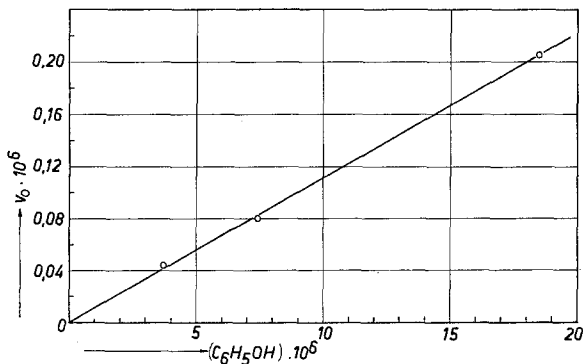


Abb. 2.

an das negativ geladene C-Atom des Benzolkerns durch die zu ihm in Orthostellung befindliche positiv geladene Hydroxylgruppe verantwortlich zu machen.

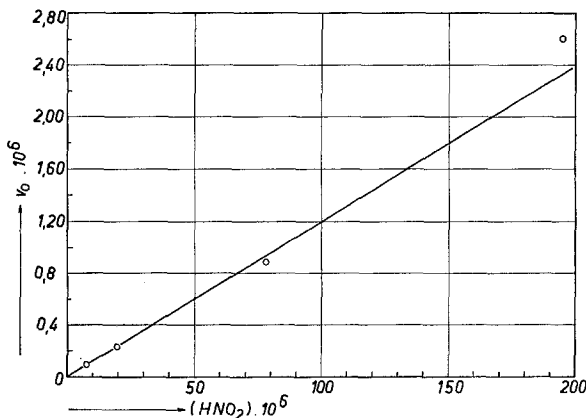


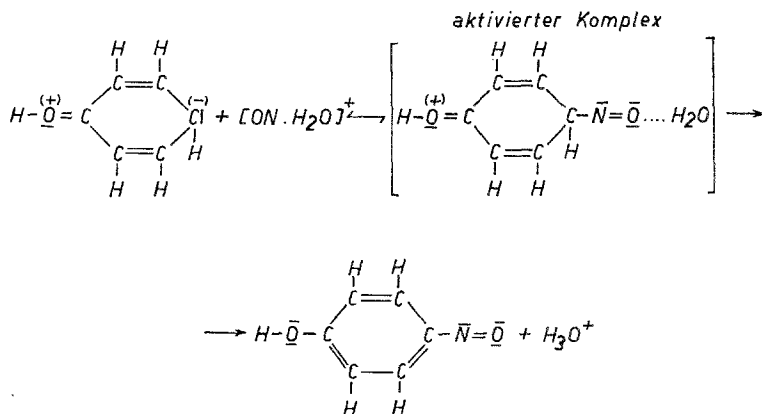
Abb. 3.

Im Hinblick auf den von uns aufgestellten Aktivierungsvorgang der Phenolnitrosierung in schwach- bis mittelstarksauren Lösungen (Wasserstoffionenkonzentration 10^{-5} bis 0,1) ist anzunehmen, daß die Nitrosierung des Phenols in stark sauren Lösungen durch Nitritacidium-ion erfolgt. Wir untersuchten daher die Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in 70 Gew.-proz. H_2SO_4 (11,7 Mol je Liter), bei der noch keine merkliche Oxydation und Sulfonierung des Phenols erfolgt.

Die photometrischen Messungen derartiger Salpetrigsäurelösungen zeigen nicht mehr das charakteristische 5 Finger-Spektrum der salpetrigen Säure, sondern nur mehr die breite Bande des Nitritacidiumions bei 250 m μ entsprechend den Untersuchungen von *Seel* und *Winkler*⁷. Unsere kinetischen Messungen (Fig. 2 und Fig. 3) ergaben, daß die Nitrosierungsgeschwindigkeit proportional der analytischen Konzentration des Phenols und der salpetrigen Säure ist.

$$v_0 = \kappa (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) (\text{HNO}_2)$$

Da die Reaktion äußerst rasch vor sich geht [$\kappa \doteq 2 \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$], wurde sie direkt photometrisch verfolgt. Das gefundene Geschwindigkeitsgesetz im Zusammenhalt mit der hohen Reaktionsgeschwindigkeit (κ ist um mehr als 3 Zehnerpotenzen größer als k) zeigt, daß Nitritacidiumion unter diesen Versuchsbedingungen das Nitrosierungsmittel für Phenol ist. Bei den verwendeten Konzentrationen von salpetriger Säure und Phenol (maximal 10^{-5} Mol je Liter) tritt während der Meßzeit (in der Größenordnung von Minuten) die typische Farbreaktion nach *Liebermann* nicht auf. Der Aktivierungsvorgang der Nitrosierungsreaktion des Phenols durch Nitritacidiumion ist der folgende:



Die Umlagerung des aktivierten Komplexes in das Nitrosophenol erfolgt durch den Protonenübergang von dem C-Atom mit der Nitroso-Gruppe zum Wassermolekül im aktivierten Komplex.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.

⁷ F. Seel und R. Winkler, Z. Physikal. Chem. **25**, 217 (1960).