

Das in alkoholischer Lösung aus dem [Nitro-anthranilsäure-azo]-acetessigester dargestellte Oxim schmilzt, aus Weingeist umkrystallisiert, bei 222°. Aus ihm gewannen wir kein Isoxazolon.

0.1416 g Sbst.: 0.2384 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 742 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 46.12, H 4.17, N 16.60.  
Gef. » 45.92, » 4.31, » 16.62.

### 32. Gustav Heller und Walter Tischner: Über den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion.

[Mitt. aus dem Labor. für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 13. Januar 1910.)

Wie G. Heller mitgeteilt hat<sup>1)</sup>, ist es gelungen, die Sandmeyersche Reaktion für die einfachsten Basen — Anilin, *p*- und *o*-Toluidin — so weit auszuarbeiten, daß quantitative Ausbeuten an einheitlichen Halogen-Kohlenwasserstoffen erreicht werden können. Es zeigte sich, daß in diesen Fällen Versuchsbedingungen vorliegen, die prinzipiell neuer Art sind, und daß man nunmehr drei verschiedene Methoden der Sandmeyerschen Reaktion zu unterscheiden hat.

Die erste, von Sandmeyer herrührende Umsetzung ist gekennzeichnet durch die Bildung von schwer löslichen Zwischenprodukten, Doppelverbindungen von Kupferhalogenür mit *syn*-Diazoverbindungen.

Die zweite Art der Reaktion ist von Gattermann angegeben, besteht in der Einwirkung von metallischem Kupfer auf Diazoniumverbindungen und ist in weiterem Umfange wirksam als die erste Umsetzung.

Bei der neuen Art des Zerfalles sind leicht lösliche Komplexsalze von Diazoniumverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen. Es ist also eine einheitliche Flüssigkeit vorhanden, und die Umsetzung kann daher naturgemäß am glattesten verlaufen. Da der Zerfall der Lösungen unter Entwicklung von Stickstoff eine allmählich vor sich gehende Reaktion ist, schien es uns von Interesse zu sein, festzustellen, welche Faktoren hierbei in erster Linie in Betracht kommen, wobei als meßbarer Teil der Reaktion das Verhältnis der abgelesenen Mengen Stickstoff zurzeit eine genaue Kontrolle des Verlaufes ermöglichte.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 23, 389 [1910]. Siehe dort auch die Literatur.

I. Chlor-benzol. Als Ansatz zur Darstellung von Chlorbenzol war früher folgender angegeben worden. 50 g Kupferchlorür werden in 500 g 23-prozentiger Salzsäure gelöst und 200 g Wasser zugegeben. Die Diazoniumlösung wurde aus 46.5 g Anilin, 380 g Wasser, 170 g 23-prozentiger Salzsäure und 150 g Eis durch Zufließenlassen von 37 g Natriumnitrit in 80 g Wasser<sup>1)</sup> bereitet. Aber es zeigte sich, daß bei Einhaltung dieser Vorschrift, welche für die praktische Darstellung des Chlorbenzols die vorteilhafteste bleibt, die Entbindung des Stickstoffs zu stürmisch erfolgt, als daß eine genaue Ablesung möglich gewesen wäre, selbst wenn man mit Zehntel Ansätzen arbeitete. Es wurde deshalb zwar die Konzentration der Säure beibehalten, aber die Menge des Anilins und dementsprechend auch die des Nitrits im Verhältnis zur Lösung vermindert und zwar zunächst in folgender Weise, wodurch dann eine genügende Verlangsamung erzielt wurde.

(Versuch X.) 2 g Kupferchlorür in 100 g Salzsäure und 40 g Wasser. — 1.86 g Anilin in 106 g Wasser, 34 g Salzsäure; 1.48 g Natriumnitrit und 16 g Wasser. Diazotiert wurde, nachdem die Materialien durch Außenkühlung mit Eis konstante Temperatur angenommen hatten. (Bei der Ausarbeitung der Reaktion hatte sich schon ergeben, daß sie auch bei 0° vor sich geht.) Eine derartig konzentrierte Diazoniumlösung entwickelt, wie besonders festgestellt wurde, unter den Versuchsbedingungen ohne Zusatz von Kupferchlorür innerhalb 12 Stunden, der maximalen Versuchsdauer, keine merkbaren Mengen Stickstoff.

Als erster Umstand, der von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist, stellte sich ein Überschuß von salpetriger Säure heraus. Es wurde deshalb stets so diazotiert, daß nach Eintreten der Jodkaliumstärkepapier-Reaktion das Zutropfen der Nitritlösung nur so lange fortgesetzt wurde, bis die Bläuung 1—2 Minuten beständig blieb und dann noch gerade wieder verschwand. Wurde dagegen mit einem, wenn auch sehr geringen Überschuß von salpetriger Säure gearbeitet, so zeigte sich, daß eine ganz außerordentlich starke und unregelmäßige Beschleunigung der Reaktion während längerer Zeiträume eintrat. Freie salpetrige Säure beschleunigt also in katalytischer Weise den Zerfall der leicht löslichen komplexen Kupferchlorür-diazoniumsalze.

---

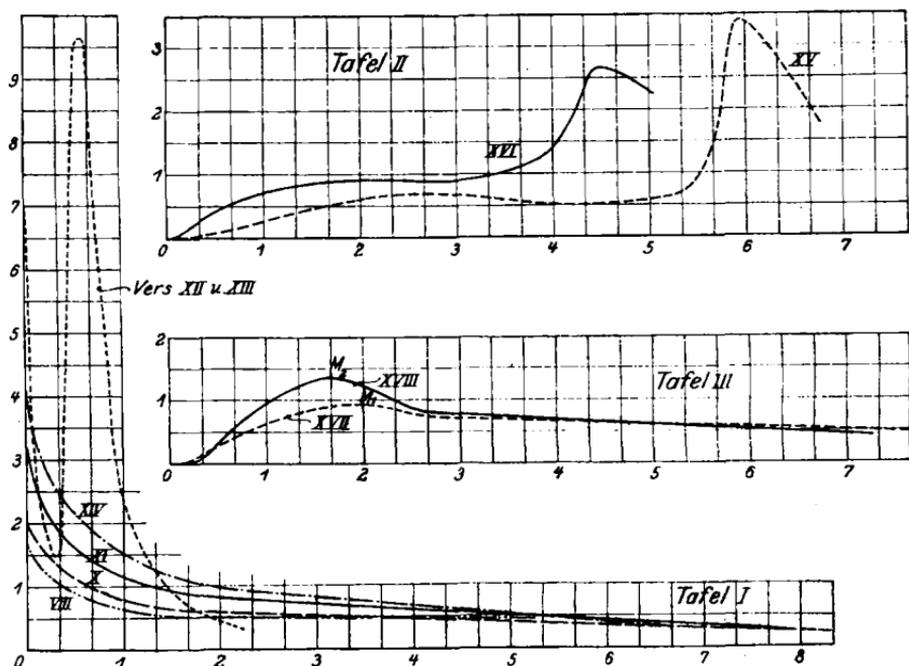
<sup>1)</sup> Die Angabe der Menge Nitrit ist in der ersten Abhandlung S. 392 versehentlich nur im letzten Ansatz erfolgt. Zeile 12 von oben rechts ist die gleiche Zahl einzusetzen.

Als Apparatur wurde folgende gewählt: Die Kupferchlorür-lösung befand sich in einem Erlenmeyer-Kolben von 350 ccm Inhalt, welcher mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen war. Durch einen Tropftrichter konnte die Diazoniumlösung eingelassen werden, nachdem dieselbe durch Außenkühlung mit Eis konstante Temperatur, ca. 3°, angenommen hatte. Die zweite Bohrung enthielt ein Gasentbindungsrohr von ca. 1 mm Lichte, welches in eine breite Glaswanne tauchte und unter ein Glasrohr gebracht werden konnte, das in ccm geteilt war. Der Kolben war auf konstante Temperatur gebracht und außen während der ganzen Versuchsdauer von Eis vollständig umgeben.

Es wurde zunächst die Zeit in Sekunden notiert, bei welcher die Diazoniumlösung bei ganz geöffnetem Hahn und unter Umschütteln der Kupferchlorürlösung zuzufließen begann, die zweite Ablesung wurde nach Einfließen der ganzen Menge beim Schließen des Hahnes gemacht, die dritte beim Einführen des Gasentbindungsrohres unter das Auffanggefäß. Durch diese Ablesungen konnte der Fehler eliminiert werden, welcher durch den Verlust von Stickstoff vor dem Auffangen entstand; als Beginn der Reaktion wurde die Zeit angenommen, welche in der Mitte zwischen der ersten und zweiten Ablesung lag. Die Versuche wurden morgens angesetzt und nun häufig die ccm Stickstoff abgelesen und später auf gleichen Innendruck umgerechnet. Die Ablesungen wurden nur bis zum Abend fortgesetzt, da die Reaktion dann sehr langsam fortschreitet; sie geht aber schließlich praktisch vollständig zu Ende. Es ergab sich, daß bei dieser Versuchsanordnung zwar nicht genau übereinstimmende, aber doch brauchbare Werte erhalten wurden. Störend wirkten nämlich Übersättigungserscheinungen, wodurch die Kurven besonders im Anfang zickzackförmig verzerrt erscheinen. Dieselben sind deshalb durch Berechnung der Mittelwerte aus den Schwankungen korrigiert worden. Tafel I auf S. 253 gibt eine Übersicht über einige der angestellten Versuche. Auf der Ordinate sind die in der Minute entwickelten ccm Stickstoff, auf der Abszisse ist die verflossene Zeit in Stunden aufgetragen. Das Resultat ist nicht ganz durchsichtig.

Wenn man die wohl zutreffende Annahme macht, daß die Bildung der Komplexsalze aus Diazoniumsalz und Kupferchlorür mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so sollte die Reaktion monomolekular verlaufen. Und da die Reaktionsprodukte, mit Ausnahme des regenerierten Kupferchlorürs, durch Bildung neuer Phasen (Stickstoff und Chloraryl) sich der weiteren Einwirkung entziehen, da ferner die Säurekonzentration praktisch ungeändert bleibt, so sollte man den typischen Verlauf einer einseitigen Reaktion erster Ordnung erwarten. Doch zeigte es sich, daß sich immer katalytische Prozesse überlagern

und so den normalen Verlauf trüben. Dementsprechend ergibt sich aus den Kurven, daß die Zersetzung im Anfang mit der größten Geschwindigkeit verläuft, um dann allmählich langsamer zu werden. Eine Vermehrung oder Verminderung des angewandten Kupferchlorürs hat eine entsprechende Beschleunigung oder Verlangsamung des Zerfalls zur Folge. Bei den weiteren Versuchen ist nur die Abänderung getroffen, daß bei VIII. 1 g, bei XI. 4 g, bei XIV. 5 g und bei XII. 6 g Kupferchlorür angewandt wurden. Versuch XIII. ist die Wiederholung von XII. und lieferte eine fast identische Kurve. Bei Anwendung von weniger als 1 g Kupferchlorür entsteht kein einheitliches Reaktionsprodukt.



Die Ablesungen bei Versuch X. waren auszugsweise folgende. (Tatsächlich sind weit mehr Notierungen gemacht worden.) Die drei ersten Zeiten: 9<sup>h</sup> 40' 06", 9<sup>h</sup> 41' 20", 9<sup>h</sup> 41' 25". Daraus berechnete mittlere Anfangszeit der Reaktion 9<sup>h</sup> 40' 43"; wahrscheinlicher Verlust 1.0 ccm. Die Zahlen außerhalb der Klammern bedeuten die abgelesene Zeit, die Zahlen innerhalb der Klammern den entwickelten Stickstoff in korrigierten ccm.

9<sup>h</sup> 42' 40" (3.8) — 9<sup>h</sup> 44' 40" (6.6) — 9<sup>h</sup> 49' 13" (13.3) — 9<sup>h</sup> 55' 0" (21.1)  
 — 10<sup>h</sup> 6' 55" (35.2) — 10<sup>h</sup> 46' 10" (67.0) — 11<sup>h</sup> 54' 50" (110.8) — 12<sup>h</sup> 38' 20" (137.4)  
 — 2<sup>h</sup> 54' (199.8) — 4<sup>h</sup> 10' (226.8) — 5<sup>h</sup> 25' (249.9) — 8<sup>h</sup> 15' (293.8).

Eine auffallende Erscheinung bieten die Kurven XII und XIII, denen zufolge von einer gewissen Menge überschüssigen Kupfer-

chlorürs ab ein neuer katalytischer Einfluß, vielleicht unter Mitwirkung des schon gebildeten Chlorbenzols, auftritt.

Am reinsten zeigt sich die Geschwindigkeitskurve einer Reaktion erster Ordnung beim Anilin, wenn man die Kupferchlorür-Konzentration nicht größer als  $2\frac{1}{2}$  Mol. CuCl hält. Dann ist, wenigstens im späteren Verlauf, die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit  $\frac{dG}{dt}$  in ausreichender Übereinstimmung der Konzentration des Komplexsalzes (gemessen durch die Differenz der gesamten zu entwickelnden Stickstoffmenge minus der bereits entwickelten) proportional.

## Versuch XI.

A (min)	Reaktions- geschwindigkeit ccm/min $R = \frac{dG}{dt}$	Konzentration 487 ccm (749 mm, 19° = 448 ccm normal) minus dem entwickelten Stickstoff	$K = \frac{R}{G}$
20	1.85	445	0.00416
40	1.40	414	0.00338
60	1.15	387	297
80	0.98	367	267
100	0.88	351	251
120	0.82	335	245
140	0.78	320	244
160	0.75	305	246
180	0.72	291	247
200	0.69	277	249
220	0.66	263	251
240	0.63	251	251
260	0.60	240	250
280	0.56	229	244
300	0.53	220	241

Normaler Verlauf

Wie man aus der Tabelle ersieht, stellt sich nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden der normale Reaktionsverlauf ein. Nur zu Anfang der Reaktion fällt die Geschwindigkeit abnorm rasch, wahrscheinlich infolge katalytischer Einflüsse.

II. *p*-Chlor-toluol. Die praktische Ausarbeitung der Reaktion hatte das Ergebnis geliefert, daß dieselben Versuchsbedingungen, welche für die Bildung des Chlorbenzols die günstigsten sind, auch für die homologe Substanz Gültigkeit haben, und also nur die äquivalente Menge *p*-Toluidin in den Ansatz eingestellt zu werden braucht.

Bemerkenswerterweise liefert die Untersuchung der Zersetzung der verdünnten Lösungen den Nachweis, daß jenes Resultat nur gewissermaßen ein zufälliges ist und durch eine Kompensierung der verschiedenen katalytischen Einflüsse erreicht wird. Es zeigte sich nämlich, daß bei der gleichen Versuchsanordnung und Einsetzung der äquivalenten Menge *p*-Toluidin (2.14 g) der Verlauf der Kurven (Tafel II auf S. 253)

ein geradezu direkt entgegengesetzter ist. Während der Zerfall der kupferchlorür-chlorwasserstoffsäuren Benzoldiazoniumlösung im Anfange mit der größten Geschwindigkeit verläuft und immer langsamer wird, zeigt das unter den gleichen Bedingungen stehende Reaktionsgemisch aus *p*-Toluidin zuerst die geringste Zerfallsbeschleunigung. Es dauert zunächst mehrere Minuten, bis die erste Gasblase kommt, die Entwicklung von Stickstoff nimmt dann in schwacher Autokatalyse langsam zu, klingt wieder ab, um dann nach ca. 6 Stunden, bei Anwendung von mehr Kupferchlorür etwas früher, einem sehr rasch eintretenden Maximum zuzustreben, worauf dann die Reaktion bald ihrem Ende zuläuft.

Versuch XV. 2 g Kupferchlorür, 100 g 23-proz. Salzsäure, 40 g Wasser. 2.14 g *p*-Toluidin, 106 g Wasser, 34 g Salzsäure; 1.48 g Natriumnitrit in 16 g Wasser.

Anfangszeit 10<sup>h</sup> 15'; Beginn der Gasentwicklung 10<sup>h</sup> 24'.

10<sup>h</sup> 36' 45" (3.8) — 10<sup>h</sup> 46' (6.6) — 11<sup>h</sup> 21' (17.1) — 11<sup>h</sup> 50' (28.5) — 12<sup>h</sup> 39' 30" (59.2) — 1<sup>h</sup> 8' 30" (81) — 2<sup>h</sup> 30' 30" (139.4) — 3<sup>h</sup> 47' (186.3) — 4<sup>h</sup> 4' 10" (207.5) — 4<sup>h</sup> 15' 30" (234.8) — 4<sup>h</sup> 19' 40" (244.9) — 4<sup>h</sup> 38' 15" (297.9) — 5<sup>h</sup> 3' (349).

Bei Versuch XVI. sind als einzige Abweichung 4 g Kupferchlorür angewandt.

III. *o*-Chlor-toluol. Der Verlauf der Kurven (Tafel III auf S. 253) ist denjenigen der *p*-Chlortoluol-Bildung ähnlich. Auch hier beginnt der Zerfall mit der Geschwindigkeit 0, steigt dann ziemlich rasch und regelmäßig an, erreicht in ca. 2 Stunden das Maximum und nimmt dann wieder allmählich ab. Die Kurven zeigen also den typischen Verlauf einer Autokatalyse. Versuch XVII. und XVIII. entsprechen genau XV. und XVI. bei Anwendung von *o*-Toluidin.

Zusammenfassend kann über den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion in der von G. Heller ermittelten Ausarbeitung gesagt werden, daß der Zerfall der kupferchlorür-chlorwasserstoffsäuren Diazoniumverbindungen in erster Linie von der Natur der zugrunde liegenden Base abhängt, wobei geringe Änderungen im Moleküle beträchtliche Verschiebungen in der Art des Zerfalles hervorrufen und daß ferner außer den nicht untersuchten Einflüssen von Temperatur, sowie Konzentration der Säure und der Diazoniumlösung verschiedene, nicht näher ermittelbare, katalytische Einflüsse eine Rolle spielen.

Der Gegenstand wird physikalisch-chemisch noch weiter von Hrn. Privatdozent Dr. Percy Waentig untersucht werden.