

## Quantitative Ausgestaltung der Sandmeyerschen Reaktion.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.

Von Privatdozent Dr. G. HELLER.

(Eingeg. 21.1. 1910.)

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche ist es gelungen, die Einführung des Chlors durch die Sandmeyer'sche Reaktion für die einfachen aromatischen Basen, nämlich Anilin, p- und o-Toluidin so weit auszuarbeiten, daß Ausbeuten erhalten werden, die den theoretisch verlangten in wünschenswerter Weise nahe kommen. Da gleichzeitig auch für die theoretische Deutung des Vorganges ein neuer Gesichtspunkt ermittelt wurde, so dürfte damit die Frage nach dem Verlauf dieser Reaktion zu einem Abschluß gelangen, und es möge deshalb kurz die hierher gehörige Literatur besprochen werden.

Vor Sandmeyers Versuchen war der Ersatz der Amidogruppe durch Halogen nur in wenigen Fällen in leichter Weise möglich. Zwar geht die Darstellung von Jodbenzol aus Anilin ziemlich glatt von Statten<sup>1)</sup>, wenn man zu der Diazoniumlösung eine erwärmte Jodkaliumlösung zusetzt, aber Chlor läßt sich so nicht in befriedigender Weise in das Molekül einführen.

Im Jahre 1884 erhielt dann F. Sandmeyer<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid Chlorbenzol und fand im Anschluß daran, daß das bei der Reaktion gebildete Kupferchlorür die Bildung von Chlorbenzol vermittelte; denn er erhielt beim Zusammengießen einer Diazobenzolchloridlösung mit salzsaurer Kupferchlorürflüssigkeit unter lebhafter Stickstoffentwicklung Chlorbenzol. Er modifizierte den Versuch in der Weise, daß er zu einer fast bis zum Sieden erhitzen 10%igen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure die Diazoniumlösung langsam zufließen ließ und beobachtete an der Eintropfstelle die Bildung eines gelben Niederschlags<sup>3)</sup>, der sich sofort unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Öl zersetzte. Die Ausbeute betrug ca. 70% der Theorie. Das Kupferchlorür war durch Einwirkung von Kupferspänen auf eine Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium bei Gegenwart von Salzsäure in der Hitze hergestellt. Die neue Reaktion erwies sich als weitgehend anwendbar, wenn auch nicht in allen Fällen gleich gute Ausbeuten erhalten wurden. Sandmeyer gibt ferner an, daß der Prozeß bei zufriedenstellenden Resultaten sehr vereinfacht wird, wenn man zu der heißen salzsauren und mit Kupferchlorür versetzten Lösung der Base die Nitritlösung zufließen läßt. H. Erdmann<sup>4)</sup> hält es dagegen im allgemeinen für wenig

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 17, 1634; Liebigs Ann. 137, 76.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 17, 1633.

<sup>3)</sup> Man kann hier wohl kaum von einem Niederschlage reden; es ist vielmehr eine Emulsion von ausgeschiedenem Kupferchlorür, Wasser und Chlorbenzol, doch hat Sandmeyer Versuche, ein Zwischenprodukt zu isolieren, angestellt. Berl. Berichte 17, 2650.)

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 272, 142.

vorteilhaft, die Diazotierung in Gegenwart von Kupferchlorür und in der Hitze vorzunehmen.

Es sei ferner erwähnt, daß Sandmeyer<sup>5)</sup> damals schon den Ersatz der Amidogruppe durch Brom, sowie durch die Cyan- und Nitrogruppe ausführte. In letzteren Fällen wurde eine Lösung von Kaliumcuprocyanid oder -nitrit bei Gegenwart von Kupferoxydul angewandt.

Im Jahre 1890 fand dann L. Gattermann<sup>6)</sup> eine neue, der Sandmeyerschen ähnliche Methode zur Darstellung von Halogenkohlenwasserstoffen, die den Vorzug hatte, daß stets bei niedriger Temperatur gearbeitet werden konnte, und wobei einige bessere Ausbeuten erzielt wurden. Er stellte fest, daß fein verteiltes metallisches Kupfer dieselbe Wirkung wie Kupferoxydul und seine Salze ausüben, und er konnte nicht nur die beschriebenen Umsetzungen ausführen, sondern auch in Gemeinschaft mit W. Haubknecht<sup>7)</sup> die Rhodangruppe und mit A. Cantzler<sup>8)</sup> den Cyansäurerest auf diese Weise in den Benzolkern einführen. Für ersteren Fall erwies sich allerdings die Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion als die vorteilhaftere.

Es sei noch auf den Meinungsaustausch zwischen Sandmeyer<sup>9)</sup> und Gattermann<sup>10)</sup> über die Wirkungsweise von Kupferchlorür und Kupferpulver hingewiesen. Während ersterer der Ansicht war, daß bei den von Gattermann gewählten Versuchsbedingungen nicht das metallische Kupfer, sondern oberflächlich gebildetes Kupferoxydul das wirksame Agens sei, daß also die Reaktion im wesentlichen der von ihm gefundenen entspräche, weist letzterer darauf hin, daß die Ansicht nicht zutreffend sei, da er bei der Darstellung der Isocyanate die Umsetzung in schwefelsaurer Lösung ausgehre, worin doch Kupferoxydul nicht beständig sei.

Später hat Gattermann<sup>11)</sup> die Reaktion auch zur Darstellung von Sulfinsäuren verwandt, indem er die Lösung des Diazoniumsulfats mit schwefliger Säure sättigte und nun Kupferpulver eintrug. Auf die Einführung der Sulfogruppe durch L. Landesberg<sup>12)</sup> sei hier ferner hingewiesen.

Statt des leicht oxydierbaren Kupferpulverschluß F. Ullmann<sup>13)</sup> die Anwendung der im Handel erhältlichen und gut haltbaren Kupferbronze vor, welche ein fein verteiltes reines Kupfer darstellt, eine Modifikation, welche auch befriedigende Ausbeuten ergab.

Erwähnt sei auch die von Votoček und Zenisek<sup>14)</sup> gefundene und von Vesely<sup>15)</sup> erprobte und empfohlene Abänderung der Sandmeyerschen Reaktion, wobei die mit Kupferchlorid versetzte Diazoniumlösung mittels Kupferplatten elektrolysiert wird.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 17, 2650; 18, 1492, 1496.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 23, 1218.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 23, 738.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 23, 1223; 25, 1086.

<sup>9)</sup> Berl. Berichte 23, 1880.

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 25, 1091. Ann.

<sup>11)</sup> Berl. Berichte 32, 1136. D. R. P. 95 830.

<sup>12)</sup> Berl. Berichte 23, 1454.

<sup>13)</sup> Berl. Berichte 29, 1878. Liebigs Ann. 332, 38.

<sup>14)</sup> Z. f. Elektrochem. 5, 485 (1899). Votoček u. Saboř, Sitzb. böhm. Ges. d. Wiss. 1901.

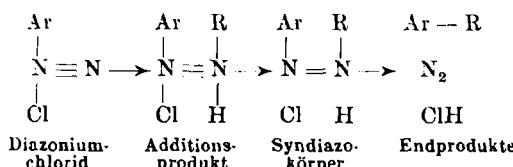
<sup>15)</sup> Berl. Berichte 38, 136.

Ferner hat A. Angeli<sup>16)</sup> gute Erfolge erzielt, als er die von A. Cazzigi gemachte Beobachtung, daß unterphosphorige Säure Kupferchlorid zu Chlorür reduziert, auf die Sandmeyer'sche Reaktion übertrug und Cuprolösung in der Weise herstellte, daß eine halogenwasserstoffsaure Kupfersulfatlösung mit Natriumhypophosphit versetzt wurde.

Die schon von Sandmeyer gemachte Beobachtung, daß beim Zusammengeben der Diazoniumlösung mit Kupferchlorür sich ein Zwischenprodukt bildete, welches alsbald wieder zerfällt, brachte G. Tobias<sup>17)</sup> auf die Vermutung, daß nur geringe Mengen Kupferchlorür zur Durchführung der Sandmeyer'schen Reaktion nötig seien, da eine Regenerierung stattfände, und er konnte diese Ansicht experimentell als richtig beweisen.

Eingehend studiert und mit größeren Mengen durchgeführt hat dann H. Erdmann<sup>18)</sup>, sowie sein Bruder Ernst die Umsetzung mit Kupferchlorür. Die bis dahin erzielten Resultate bei der Darstellung von o-Chlortoluol hatten immer verhältnismäßig geringe Ausbeuten geliefert, was Sandmeyer auf sterische Verhältnisse zurückzuführen suchte; Erdmann zeigte aber, daß bei günstig gewählten Versuchsbedingungen 70% der Theorie an reinem o-Chlortoluol erhalten werden konnten; für Chlorbenzol wurde die Ausbeute auf 74%, für p-Chlortoluol auf 81% der beobachteten gebracht. Erdmann nimmt ferner eine gewisse Wärme als notwendig für das günstige Gelingen der Reaktion an, so für Anilin 0°, o-Toluidin 27°, p-Toluidin 30 bis 40°; unterhalb dieser Temperatur verlaufe die Reaktion zu träge, und es trete die Bildung von Azokörpern ein.

Bis dahin hatten alle Versuche, über den eigentlichen Mechanismus der Sandmeyer'schen Reaktion ins klare zu kommen, noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt. Hantzsch und Blagden<sup>19)</sup> kommen auf Grund der von extrem ausgeführten Untersuchungen über Diazoniumverbindungen zu der Ansicht, daß die Zersetzung unter vorübergehender aktiver Beteiligung eines zweiten Stoffes derart erfolgt, daß zunächst ein Additionsprodukt entsteht, welches sich in einen sehr labilen Syndiazokörper umlagert, dessen Zerfall das Endprodukt liefert und sie formulierten den Vorgang in folgender Weise:



Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht der Nachweis, daß nicht die am Diazostickstoff haftende Gruppe, sondern der Säurerest des Überträgers in das neue Molekül eintritt. Zunächst finden sie, daß die Lösung von 1 Mol. festem Diazoniumhaloid mit suspendiertem Kupferchlorür, also bei Abwesenheit von freier Säure, lebhaft reagiert. Zur Erzie-

lung einer homogenen Lösung wurde dann Methylsulfid gewählt, welches Kupferchlorür aufnimmt, und so konnte bei der Einwirkung auf p-Bromdiazoniumbromid vorwiegend Chlorbenzol und nur wenig Dibrombenzol gewonnen werden und aus der Lösung von p-Bromdiazoniumchlorid und Kupferbromür in Methylsulfid wurde fast ausschließlich p-Dibrombenzol und nur wenig Chlorbenzol erhalten. Auch mit Kupferjodür konnte, obwohl es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Methylsulfid nur in Suspension anwenden ließ, die Bildung von Jodbenzol nachgewiesen werden.

Sehr lehrreich sind auch die Versuche über das Verhalten von Kupferyanür gegen Diazoniumhaloid einerseits und von Cuprohaloiden und Syndiazocyaniden andererseits. In ersterem Falle entstand, entsprechend dem Vorhergehenden, Halogenbenzol und Nitril, aber in letzterem Falle trat keine Reaktion ein. Das erklärt sich naturgemäß so, daß bei fertig gebildetem Syndiazokörper Cuprohaloid sich nicht mehr addieren kann, und daß infolgedessen die Umsetzung ausbleibt. Wurde nun bei dem Versuche statt des Kupferchlorürs das Gattermannsche Kupferpulver angewandt, so zeigte sich, daß jetzt die Bildung von Nitril erfolgt, woraus sich die verschiedene Wirksamkeit der beiden Agenzien ergibt. Letzteres wirkt rein katalytisch, während Kupferchlorür die Bildung eines realen Zwischenproduktes veranlaßt.

Hantzsch und Blagden konnten ferner den Ersatz der Amido- durch die Nitrogruppe wesentlich verbessern, indem sie eine Mischung von Kupferchlorür oder besser des Chevreulschen Cupro-Cuprisulfits mit Alkalinitrit zur Anwendung brachten, wodurch die Ausbeuten an den Nitrokörpern erhöht wurden.

Was nun die unbeständigen Zwischenprodukte der Sandmeyer'schen Reaktion anbetrifft, so ist schon darauf hingewiesen worden, daß Sandmeyer deren Bildung beobachtet hatte, aber es war vor Hantzsch nur in wenigen Fällen gelungen, ein derartiges Zwischenprodukt zu isolieren (Leillmann und Remeny<sup>20)</sup>). Hantzsch fand dann, daß die Diazoniumverbindungen zweierlei Doppelosalze zu liefern vermögen. Die eine Reihe, z. B. das Diazoniumquecksilberchloriddoppelosalz, leitet sich von den eigentlichen Diazoniumverbindungen ab; es sind farblose, beständige Verbindungen, die in ihrem Verhalten den Kalium- und Ammoniumsalzen analog sind; in wässriger Lösung zersetzen sie sich, wie alle Diazoniumsalze, unter Bildung von Phenol und kommen also für die Sandmeyer'sche Reaktion nicht in Betracht. Dagegen vermag das Gattermannsche Kupferpulver eine Zersetzung in der Art herbeizuführen, daß sich beispielsweise aus dem Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit Nitrobenzol bildet. Die zweite Reihe der Doppelverbindungen, die unbeständigen Zwischenprodukte, sind dagegen nach der Ansicht von Hantzsch Derivate der Syndiazohaloide, infolgedessen farbig, schwer löslich und zersetzen sich direkt unter Bildung von Halogenbenzolen.

Hantzsch<sup>21)</sup> gelang es, das Syndiazobenzol-

<sup>16)</sup> Gazz. chini. ital. **21**, 2, 285 (1891).  
<sup>17)</sup> Berl. Berichte **23**, 1628.  
<sup>18)</sup> Liebigs Ann. **272**, 141.  
<sup>19)</sup> Berl. Berichte **33**, 2544; ferner Hantzsch Berl. Berichte **28**, 1751.

<sup>20)</sup> Berl. Berichte **19**, 810; siehe ferner Mathis Berl. Berichte **21**, 1097 u. Erdmann, Liebigs Ann. **272**, 145.

<sup>21)</sup> Berl. Berichte **28**, 1752.

Kupferbromür, sowie die etwas beständigeren p-Bromverbindung zu analysieren, und er erhielt Werte, die in letzterem Falle der Formel



entsprechen.

Eigene Versuche zeigten dann, daß nicht unter allen Umständen die Bildung eines schwer löslichen Zwischenproduktes beobachtet werden konnte. So wurde zwar bei den von Erdmann angegebenen Bedingungen zur Darstellung von o-Chlortoluol die Bildung einer roten unbeständigen intermediären Verbindung beobachtet, indessen zeigte es sich, daß die Konzentration der Säure für das Entstehen dieses Niederschlages und auch für den Verlauf der Chlortoluolbildung maßgebend ist. Die Ausbeute wurde besser, wenn die Salzsäure etwas konzentrierter gewählt wurde, und als es gelungen war, die Reaktion so weit zu bearbeiten, daß die erzielte Chlortoluolmenge der theoretischen nahe kam, da ergab es sich, daß jetzt ein Zwischenprodukt überhaupt nicht mehr beobachtet werden konnte. War dagegen die Flüssigkeit wesentlich stärker salzsäurehaltig, so blieb ebenfalls die Bildung des Niederschlages aus, und die Reaktion verlief bei Zimmertemperatur nur sehr schwach, während sie beim Erwärmen ziemlich stürmisch eintrat, aber keine befriedigende Ausbeute, sondern hauptsächlich Phenol lieferte. Hier lagen also noch ungeklärte Verhältnisse vor.

Es wurde vermutet, daß die Doppelsalzbildung des Kupferchlorürs vielleicht in verschiedener Weise einsetzen konnte. Ein Anhalt für diese Anschauung ergab sich aus der Beobachtung von G. Neumann<sup>22)</sup>, daß Kupferchlorür sich mit Salzsäure zu einer komplexen Säure von der Formel  $\text{HCuCl}_2$  verbindet. Als er bei Ausschluß von Sauerstoff Kupferchlorür in Salzsäure löste und Chlorwasserstoffgas einleitete, erhielt er eine perlgraue, nadelförmig krystallisierte Substanz von der erwähnten Zusammensetzung, welche sich in Wasser klar auflöste. Verbindungen dieser Säure scheinen bisher nicht dargestellt zu sein; eigene Versuche, komplexe Substanzen mit Metallsalzen oder organischen Basen zu erhalten, schlugen fehl. Vielleicht ist aber die Leillmannsche Verbindung ein solches Komplexsalz. Als die Darstellung desselben in der Weise abgeändert wurde, daß die Diazoniumlösung (ca. 15%ig) mit dem gleichen Volumen Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) versetzt und dann in Kupferbromürbromwasserstofflösung eingetragen wurde, resultierte die Substanz in gut krystallisierten, schwärzlichroten Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br.Cu}_2\text{Br}_2$ ). Die Verbindung erwies sich nun in diesem ganz reinen Zustande als sehr beständig und löste sich zunächst klar ohne Stickstoffentwicklung in kaltem Wasser, ist also vielleicht ein Komplexsalz einer normalen Diazoniumverbindung. Daß die Substanz farbig ist, kann nicht auffallen, da diese Eigenschaft hierbei sehr häufig ist.

Diese Komplexsalze sind anscheinend sehr labil, und die Vermutung liegt nahe, daß in allen den Fällen solche vorhanden sind, wenn bei guter Ausbeute an Halogenkohlenwasserstoff die Konzentrationsverhältnisse derart sind, daß es nicht zur Ab-

scheidung eines Zwischenproduktes kommt. Die leichte Löslichkeit scheint das Charakteristische der Komplexsalze der Cuprohalogenüre, besonders des Kupferchlorürs, zu sein.

Da, wie erwähnt, bei den Versuchsbedingungen, welche die Halogenkohlenwasserstoffe in der besten Ausbeute lieferten, die Bildung der schwer löslichen Zwischenprodukte nicht mehr stattfindet, so ist wahrscheinlich die Sandmeyersche Reaktion nicht so einfach, wie man bisher angenommen hat. Aus den Untersuchungen von Hantzsch und Blagden geht ja schon hervor, daß die Gattermannsche Reaktion von der Sandmeyerischen verschieden ist, da Syndiazocyanide durch Kupferchlorür nicht verändert werden, während Kupferpulver noch die Bildung von Nitril bewirkt, und ferner kann das Metall Doppelverbindungen normaler Diazoniumverbindungen zerlegen, die für die Sandmeyersche Reaktion nicht in Frage kommen. Die Gattermannsche Reaktion ist also eine Umsetzung anderer Art, und zwar von weiterem Umfange.

Die dritte Methode der Umsetzung ist dann die, bei welcher leichtlösliche Komplexsalze als Zwischenprodukte auftreten. Da sie am glattesten verläuft, wird sie wohl als eigentliche Sandmeyersche Reaktion anzusehen sein. Ob nun allerdings diese Reaktion nicht doch nach dem Zerfall der Komplexsalze mit einer Umlagerung in die Syndiazoverbindung verbunden ist, bei der es nur nicht zur Isolierung des Zwischenproduktes kommt, muß dahingestellt bleiben. Tatsache ist jedenfalls, daß, wenn die Abscheidung des intermediären Körpers erfolgt, die Umsetzung nicht so glatt verläuft.

Sehr charakteristisch für diese dritte Bildungsart der Halogenkohlenwasserstoffe ist es, daß bei der allmählichen Zugabe der richtig konz. Diazoniumlösung zur Kupferchlorürlösigkeit zunächst keine sichtbare Reaktion stattfindet; die Lösungen mischen sich ohne Farbenerscheinung und Gasentwicklung, die vielmehr erst nach 1—2 Minuten merklich und dann bei weiterer Zugabe allmählich lebhafter wird.

Für diese Art der Umsetzung, die wohl als gesonderte Reaktion anzuführen ist, sind auch die von Erdmann angegebenen Minimaltemperaturen für die Erreichung einer günstigen Ausbeute nicht mehr maßgebend. Denn während es sich bei den anders konzentrierten Reaktionsmischungen in der Regel um Gemenge von löslichen Komplexsalzen und abgeschiedenen kupferhaltigen Zwischenprodukten handelt, die noch einen mehr oder minder hohen Grad von Beständigkeit zeigen und infolgedessen erst beim Erwärmen vollständig zerfallen, ist es bei den von mir angegebenen Bedingungen im Gegenteil vorteilhaft, kühler zu arbeiten. So wurden zum Beispiel bei der Darstellung des o-Chlortoluols 93% der Theorie Rohausbeute und 88% Reinausbeute erhalten, wenn man bei 20° die Lösungen des günstigsten Ansatzes zusammengab, dagegen 97 und 90%, wenn bei +5° gearbeitet wurde, während von Erdmann ca. 27° als Zersetzungstemperatur des rotbraunen o-Diazotoluolkupferchlorürs angegeben wurde.

Die erzielten Ausbeuten sind in folgender Tabelle enthalten:

	Sand- meyer <sup>23)</sup> %	Gatter- mann <sup>24)</sup> %	Ull- mann <sup>25)</sup> %	Erd- mann <sup>26)</sup> %	Eigene Arbeiten	
					roh	rein
Chlorbenzol	70	65	73	74	quant.	90
p-Chlortoluol	63,5	75,8	—	81	quant.	95
o-Chlortoluol	31,5	66,3	64	70	97	90

Für die Tatsache schließlich, daß durch die Anwesenheit eines großen Überschusses von Halogenwasserstoffsäure bei der Zersetzung der Diazoniumverbindungen der normale Zerfall unter Bildung von Halogenkohlenwasserstoff nur in geringem Maße erfolgt, ist die Erklärung die, daß die normale Diazoniumverbindung stabilisiert wird und infolgedessen die Umsetzung hauptsächlich unter Bildung von Phenol verläuft. Die Reaktionen zeigen in diesem Falle kaum einen Unterschied in Verlauf und Ausbeute gegenüber den von Gasiorowski und Weyß<sup>27)</sup> untersuchten Wechselwirkungen von Diazoniumlösungen mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure, also bei Abwesenheit von Kupferhalogenür, wobei die Reaktion erst beim Erwärmen und dann sehr stürmisch eintritt, und Phenole neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Halogenkohlenwasserstoffen entstehen.

Was nun die Übertragung der Reaktion auf technische Verhältnisse anbetrifft, so möge noch darauf hingewiesen werden, daß nicht ausprobiert wurde, inwieweit eine Verbilligung des Prozesses

durch Herabsetzung der angewandten Menge Kupferchlorür erfolgen kann. Daß dies möglich ist, wurde schon durch Tobias nachgewiesen, wie vorhin erwähnt ist.

#### Beste Darstellungsmethoden. (Ausgearbeitet mit Wilhelm E. Galleh.)

p-Chlortoluol. Die Kupferchlorürlösung wurde aus 50 g Salz, 500 g 23%iger Salzsäure und 200 g Wasser bereitet, welches man nach erfolgter Lösung zugibt, die Diazoniumlösung wurde aus 53,5 g p-Toluidin, 380 g Wasser, 170 g 23%iger Salzsäure und 150 g Eis dargestellt. Man läßt bei Zimmertemperatur letztere Lösung zu ersterer innerhalb 10 Minuten zufließen; bei der Reaktion findet eine Stalberwärzung von ca. 8° statt, die man zweckmäßig durch Außenkühlung vermeidet. Durch mehrstündigtes Stehen läßt man die Umsetzung sich vollenden, erhitzt dann unter Rückfluß auf dem Wasserbade und destilliert schließlich mit Dampf, dem ein nochmaliges Übertreiben nach dem Alkalisieren folgt. Die wässrige Schicht wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Reinausbeute beträgt 95% der Theorie.

Chlorbenzol. Gleches in bezug auf Ansatz und Reaktionsbedingungen gilt für Chlorbenzol, wobei nur 46,5 g Anilin einzusetzen sind. Reinausbeute mindestens 90% der Theorie.

o-Chlortoluol. Für o-Chlortoluol liegen die Verhältnisse etwas anders; einige der zur Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen aufgestellten Ansätze sind folgende:

Kupferchlorürlösung				Salzaure o-Toluidinlösung				Natriumnitritlösung		Ausbeute		Anfängliche Reaktionstemperatur	
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HCl	Gesamt- lösungsmittel		o-Toluidin	HCl	Gesamt- lösungsmittel		NaNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	roh	rein		
		HCl	+ H <sub>2</sub> O			HCl	Gehalt an o-Toluidin						
Mol.	Mol.	g	%	Mol.	Mol.	g	%	g	g	%	%		
50 g = 1/4	3,3	1020	4	53,5 g = 1/2	1,3	423	12,6	37	80	90	79	+	
50 g = 1/4	3,3	1020	4	53,5 g = 1/2	1,07	600	8,9	37	80	93	83	+	
50 g = 1/4	2,4	710	7	53,5 g = 1/2	1,07	700	7,6	37	80	97	90	+	
50 g = 1/4	3,2	710	7	53,5 g = 1/2	1,07	700	7,6	37	80	92	87	+	
50 g = 1/4	2,4	710	7	53,5 g = 1/2	1,07	800	6,7	37	80	93	83	+	
50 g = 1/4	2,4	710	7	53,5 g = 1/2	1,07	900	5,9	37	80	90	82	+	
37 g = 3/16	1,85	532	7	53,5 g = 1/2	1,07	700	7,6	37	80	90	84	+	
25 g = 1/4	1,2	355	7	53,5 g = 1/2	1,07	700	7,6	37	80	86	79	+	

Der beste Ansatz ist demnach dieser. 50 g Kupferchlorür werden in 380 g 23%iger Salzsäure gelöst und 330 g Wasser zugegeben. 53,5 g o-Toluidin werden mit 170 g 23%iger Salzsäure, 380 g Wasser und 150 g Eis versetzt und mit 37 g Natriumnitrit in 80 g Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wird in dünnem Strahle innerhalb 15 Minuten zu der auf 5° abgekühlten Kupferchloridlösung

zugegeben. Ohne Kühlung, die man zweckmäßig nicht ganz unterläßt, steigt die Temperatur um 20–22°. Nach mehreren Stunden wird auf dem Wasserbade nacherhitzt, wobei nur sehr geringe Gasentwicklung stattfindet. Ausbeute 97% der Theorie roh, 90% rein.

[A. 12.]

#### Wasserreinigungskontrolle in der Praxis.

Von Dr. E. RISTENPART.

(Eingeg. 14./12. 1909.)

Als oberstes, allgemein gültiges Prinzip für den Betrieb einer Wasserreinigungsanlage läßt sich der Satz aufstellen: Die Menge der einem Rohwasser

23) Berl. Berichte 17, 1633, 2650.

24) Berl. Berichte 23, 1218.

25) Berl. Berichte 29, 1879. Die in dem „Organisch chemischen Praktikum“ S. 190 enthaltene Vorschrift verspricht eine bessere Ausbeute, doch konnte dieselbe nicht ganz erreicht werden.

26) Liebigs Ann. 272, 141.

27) Berl. Berichte 18, 1936.