

ließe sich noch vieles sagen von seiner Abneigung gegen Polemiken, von seiner Liebenswürdigkeit, von seinen anregenden Gesprächen, aber er mußte zu diesen aus seinem Sinn herausgerissen werden. Daher seine Freude in Berlin an wissenschaftlichen Tagungen, an gelehrten Sitzungen, an Reisen. Wenn er an Sonntagen abends offenes Haus und Gäste hatte, da konnte man ihn in Gedanken vertieft mitunter auf dem Flur auf und ab gehen sehen, bis ihn eine der Töchter holte und er mit seinem so viel Geist ausstrahlenden Gesicht als liebenswürdigster Gastherr zu der schon versammelten Gesellschaft trat. So möge er uns immer erscheinen.

Die Zeit läßt Grundmauern immer tiefer und tiefer sinken, sie drohen unter den auf ihnen errichteten, mit der Zeit immer höher, größer und prächtiger geführten Bauten

der Vergessenheit anheimzufallen. Der Bau kann zum Teil einstürzen, waren die alten Grundmauern aber fest und wohlgefügt, so wird auf ihnen ein neuer Bau wieder emporgerichtet. Wir haben die Pflicht, an diese tragenden Grundmauern zu denken, nicht aus Freude an Antiquitäten, sondern weil wir nur aus ihnen erkennen können, wieso und warum der ganze Bau steht, und weil wir auch die Pflicht haben, mit dankbarem Sinn der genialen Baumeister zu denken, die sie entworfen und so unerschütterlich begründet haben. So mögen diese bescheidenen Worte der Huldigung für *van't Hoff* zu seinem 100. Geburtstage aufgefaßt werden, der der Chemie und Physik vier fundamentale Gedanken geschenkt hat, die heute noch Grundlagen unseres Wissens sind und in weiter, weiter Zukunft es noch bleiben werden.

[A 484]

Theorie und Praxis der Sandmeyerschen Reaktion

Von Doz. Dr. EMANUEL PFEIL

Chemisches Institut der Universität Marburg

Englische und deutsche Arbeiten haben den Mechanismus der präparativ wichtigen Sandmeyerschen Reaktion weitgehend aufgeklärt. Danach beginnt die Umsetzung mit der Bildung eines Primärkomplexes aus Diazonium-Ion und Kupfer(I)-halogenid. Die Abspaltung des molekularen Stickstoffs wird durch das lockere Elektron des Kupfersalzes eingeleitet. Obwohl die Reaktion in radikalischen Stufen abläuft, kommt es doch in keiner Phase zur Abspaltung von freien Radikalen, welche nach der älteren Auffassung die Ursache der nebenher gebildeten Azo-Substanz und Diphenyl-Derivate sein sollten.

Vor nunmehr beinahe 70 Jahren entdeckte *T. Sandmeyer*¹⁾ bei dem Versuch, Kupferacetylid mit Diazoniumsalzen umzusetzen, die nach ihm benannte Reaktion. Als „Sandmeyersche Reaktion“ soll dabei hier nur der unter der katalytischen Mitwirkung von Metallsalzen, speziell Kupfer(I)-Verbindungen, eintretende Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Halogen oder Pseudohalogen verstanden werden. Die nicht katalysierte Umsetzung, die bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Diazonium-Lösungen ebenfalls zu Halogenarylen führt, gehorcht einem anderen Mechanismus und wird daher zweckmäßig nicht als „Sandmeyersche“ Reaktion bezeichnet.

Bei dem steigenden Interesse an den Mechanismen organischer Reaktionen konnte es nicht ausbleiben, daß die Sandmeyersche Reaktion an mehreren Stellen gleichzeitig bearbeitet wurde. So ist diese von *W. Waters*, von *H. Hodgson* und seiner Schule, von *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies*⁴⁾ und von unserem Arbeitskreis untersucht worden; ihr Verlauf darf in allen wesentlichen Teilen als gesichert angesehen werden.

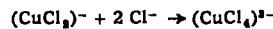
Der Katalysator

Bei älteren kinetischen Untersuchungen²⁾ hatte es sich schon herausgestellt, daß es sehr schwer ist, Bedingungen zu finden, unter denen die Sandmeyersche Reaktion einigermaßen einheitlich abläuft. Immerhin steht seit den Untersuchungen von *P. Waentig* und *J. Thomas*³⁾ fest, daß es sich um eine katalysierte Reaktion handelt, die unter günstigen Bedingungen dem Zeitgesetz der Reaktionen erster Ordnung gehorcht. Der reguläre Ablauf der Um-

setzung wird jedoch durch Nebenreaktionen stark beeinflußt. Dieses Ergebnis wurde in neuerer Zeit mehrfach bestätigt^{4,5)}.

Ganz besonders auffällig ist der ebenfalls schon von *P. Waentig* und *J. Thomas* beobachtete Einfluß der Salzsäure-Konzentration, mit deren Ansteigen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark abfällt. *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies*⁴⁾ und unabhängig davon *E. Pfeil* und *O. Velten*⁵⁾ zeigten, daß die Chlor-Ionen der Salzsäure das wirksame Agens sind. Die Wasserstoff-Ionen bleiben in weiten Grenzen ohne Einfluß. Der Zusatz von Halogen-Ionen macht offenbar den Katalysator unwirksam; da die Geschwindigkeit der Reaktion etwa umgekehrt proportional dem Quadrat der Halogenionen-Konzentration ist, müssen an der Hemmung des Katalysators zwei Ionen beteiligt sein.

W. A. Cowdrey und *D. S. Davies* nehmen auf Grund von Löslichkeitmessungen an, daß bei der Auflösung von Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure das komplexe Anion $(\text{CuCl}_4)^{3-}$ gebildet wird. Da in dem von ihnen untersuchten Konzentrationsbereich vorwiegend quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Chlorionen-Konzentration herrscht, schließen sie, daß der Komplex $(\text{CuCl}_4)^{3-}$ der eigentliche Katalysator der Sandmeyerschen Reaktion sein müsse, und formulieren die Hemmungsreaktion:



Allerdings stehen die Ergebnisse von *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies* in direktem Gegensatz zu allen anderen Angaben in der Literatur, welche darin übereinstimmen, daß in salzauren Lösungen des Kupfer(I)-chlorids, zum mindesten in den von den genannten Autoren untersuchten

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1633, 2650 [1884].

²⁾ G. Heller u. W. Tischner, diese Ztschr. 23, 389 [1910]; G. Heller, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 250 [1911].

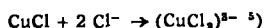
³⁾ Ebenda 46, 3923 [1913].

⁴⁾ W. A. Cowdrey u. D. S. Davies, J. Chem. Soc. [London] Suppl. Issue I, 1949, 48.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 562, 163 [1949]; 565, 183 [1949].

Konzentrationsbereichen, nur die Komplexe $(CuCl_2)^-$ und $(CuCl_3)^{2-}$ existieren⁶.

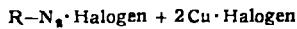
Somit ist wahrscheinlicher, daß nicht $(CuCl_2)^-$ sondern das unverbundene Kupfer(I)-chlorid selbst der Katalysator ist. Die Hemmungsreaktion muß also formuliert werden:



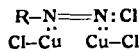
Die Konzentration an freiem Kupfer(I)-chlorid reguliert die Geschwindigkeit der Sandmeyerschen Reaktion. Diese hängt wiederum von dem Verhältnis Chlor-Ionen : Kupfer(I)-chlorid ab. Je mehr Chlor-Ionen vorhanden sind, umso geringer die Menge des frei in Lösung befindlichen Kupfersalzes, und umso kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Ablauf wird also schon auf einer Reaktionsstufe entschieden, die in der bisherigen Formulierung der Umsetzung überhaupt nicht erscheint.

Die Struktur des Zwischenproduktes aus Diazoniumion und Kupfer(I)-halogenid

Seit T. Sandmeyer¹⁾ nimmt man an, daß Additionsverbindungen des Kupfersalzes an das Diazoniumsalz Zwischenprodukte der Sandmeyer-Reaktion sein müssen. Eine starke Stütze erhielt diese Auffassung durch die Isolierung von Additionskomplexen aus beiden Verbindungen^{7,8)}. Diese besitzen allerdings die Zusammensetzung:



A. Hantzsch⁸⁾ hatte sie als Derivate der kovalenten Form des Diazoniumsalzes betrachtet; ihm schließen sich auch Diels und Koll⁹⁾ an, die den rot gefärbten Additionsprodukten von Kupfer(I)-chlorid an Diazoniumchlorid die Formel:



zuerteilen. H. Hodgson¹⁰⁾ glaubt, daß es sich dabei um echte Diazoniumsalze komplexer Kupfer(I)-chlorwasserstoffsäuren handelt. Diese Ansicht wird jedoch von E. Pfeil und O. Velten⁶⁾ abgelehnt, da die ausgeprägte Farbigkeit der Verbindungen eine Formulierung als echtes Salz im Sinne Hodgsons offenbar nicht zuläßt. Sie weisen gleichzeitig darauf hin, daß die roten Komplexe bei Ausschluß von Feuchtigkeit recht stabil sind. Es ist also sicher auszuschließen, daß sie Zwischenprodukte der Reaktion sind, da ihr Zerfall in Stickstoff, Halogenaryl und Kupfer(I)-chlorid langsamer abläuft als die Sandmeyersche Reaktion selbst. Nach ihrer Ansicht handelt es sich nur um Nebenprodukte, die vor dem weiteren Umsatz in Diazoniumsalz und Kupfer(I)-halogenid zurückgespalten werden müssen. Dafür spricht auch, daß die Sandmeyersche Reaktion immer dann, wenn die gefärbten Komplexe auftreten, besonders langsam abläuft (Näheres s. ⁶). Schließlich machen die kinetischen Messungen, welche die Beteiligung von nur einer Molekül Kupfer(I)-salz erkennen lassen, ein Zwischenprodukt mit zwei Molekülen Katalysator unwahrscheinlich.

Nachdem das von W. A. Cowdrey und D. S. Davies vorgeschlagene $(CuCl_2)^-$ als Katalysator unwahrscheinlich sein dürfte, kommt als Formel für den Primärkomplex nur das Addukt von Kupfer(I)-halogenid an das Diazonium-Ion in Frage:



Dabei lagert sich das elektrophile Kupfer-Ion ebenso an das einsame Elektronenpaar des Diazonium-Ions an, wie an andere nukleophile Reagentien, z. B. NH_3 .

⁶⁾ Literatur s. ⁴). ⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 810 [1886].

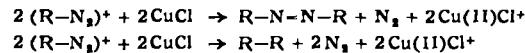
⁸⁾ Ebenda 23, 1751 [1895].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 443, 262 [1925].

¹⁰⁾ J. Chem. Soc. [London] 1941, 770.

Die Bildung der Nebenprodukte

In der Praxis gelingt es nur schwer, einen einigermaßen konstanten Ablauf der Sandmeyerschen Reaktion zu erzielen. Grund dieser ständigen Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Nebenreaktion, welche unter Verbrauch von Kupfer(I)-salz zu Azo-Verbindungen und Diphenyl-Derivaten führt. Sie begleitet die Reaktion untrennbar.



Der Verbrauch an Katalysator läßt die Geschwindigkeit der Reaktion abfallen. Bei geringer Anfangs-Konzentration an Halogen-Ionen steigt andererseits, da diese im Verlauf der Umsetzung teilweise verbraucht werden, die Reaktionsgeschwindigkeit wieder an. Durch geeignete Kombination beider Effekte gelingt es, die Geschwindigkeitskonstante der Sandmeyerschen Reaktion über einen längeren Zeitraum hinweg einigermaßen auf dem gleichen Wert zu halten. Derartige Versuchsbedingungen sind offenbar von P. Waentig und J. Thomas angewandt worden.

Nach E. Pfeil und O. Velten⁶⁾ hängt die Geschwindigkeit der Sandmeyer-Reaktion etwa linear von der Konzentration des Kupfersalzes ab, die Bildung der Nebenprodukte benötigt aber zwei Moleküle Katalysator. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist abhängig vom Quadrat der Katalysatorkonzentration bzw. von der vierten Potenz der Chlorionen-Konzentration. Die Nebenreaktion tritt also umso stärker hervor, je größer die Konzentration an freiem Kupfer(I)-salz ist. Alle Einflüsse, welche den Komplex der Kupfer(I)-halogenwasserstoffsäure zerstören, begünstigen zugleich die Bildung der Nebenprodukte. Neben dem Mangel an Halogen-Ionen wirkt Wasser stark dissoziierend auf den Komplex, daher wird die Umsetzung umso mehr Azo-Verbindung und Diphenyl-Derivate liefern, je verdünnter man die Ansätze führt, und je weniger Halogen-Ionen diese enthalten. In dem durch Verdünnen verstärkten Zerfall der Kupfer(I)-halogenwasserstoffsäure liegt die Ursache dafür, daß unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen bevorzugt die Dimerisationsprodukte entstehen, wenn man, abweichend von der üblichen Arbeitsweise, den Katalysator in die Diazonium-Lösung einfließen läßt.

a) Einfluß der Chlorionenkonzentration

Diazonium- ionenkonz.	Cl ⁻ -Konz.	Cu ⁺ -Konz.	Wasser- Konz.	%
0,715	11	1	473	58
0,715	19	1	413	45
0,715	29	1	425	30
0,715	35	1	424	23
b) Einfluß der Cu ⁺ -Konzentration				
0,715	19	1	413	45
0,715	19	2	426	63
c) Einfluß der Verdünnung				
0,715	23,5	1	698	51
0,715	23,5	1	97	22

Tabelle 1

(nach E. Pfeil und O. Velten⁶⁾)

Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Ausbeuten an Nebenprodukten bei der Einwirkung von Kupfer(I)-chlorid auf p-Toluoldiazoniumchlorid. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die rechnerische Kupfer(I)-Ionen-Konz. - 1

Tabelle 1 zeigt, daß trotz starker Hemmung der Umsetzungsgeschwindigkeit die Ausbeuten an Halogenaryl bei Steigerung der Halogenionen-Konzentration zunehmen, weil die Nebenreaktion noch stärker gehemmt wird als die Sandmeyersche Reaktion selbst.

Im Grunde ist die Bildung der Azo-Verbindungen und Diphenyl-Derivate die Hauptreaktion bei der Einwirkung von Kupfer(I)-chlorid auf Diazoniumsalze. Lediglich dem genannten Zusammenhang zwischen Halogenionen-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit ist es zu verdanken, daß es durch Verkleinerung der Katalysatorkonzentration gelingen kann, die *Sandmeyersche* Reaktion zur Hauptreaktion zu machen.

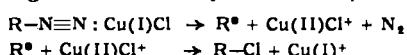
Die Übereinstimmung mit dem *Zieglerschen „Verdünnungsprinzip“* ist deutlich zu erkennen, auch bei der *Sandmeyerschen* Reaktion wird durch Verminderung der Konzentration an Primärkomplexen eine monomolekulare Reaktion auf Kosten der bimolekularen begünstigt.

Reaktionsverlauf nach der Bildung des Primärkomplexes¹¹⁾

Nach *H. Hodgson*, der den Primärkomplex allerdings als echtes Salz der Kupfer(I)-halogenwasserstoffsäure betrachtet, soll das durch Komplexbildung aktivierte Halogen-Ion direkt mit dem Diazonium-Ion reagieren:



Der verbrauchte Katalysator ergänzt sich dann durch Aufnahme eines Halogen-Ions. *W. Waters* betont dagegen mit Recht, daß durchaus nicht alle Diazoniumsalze komplexer Halogenosäuren mit der gleichen Leichtigkeit zerfallen wie die Kupfer(I)-Verbindungen, ja daß im allgemeinen die Salze dieser Säuren stabiler sind als die einfachen Diazoniumsalze. Er sieht den besonderen Vorteil der Kupfer(I)-halogenide in dem lockeren Valenzelektron des Metall-Ions, welches nach der Bildung des Primärkomplexes mit dem Diazonium-Ion reagieren soll, wobei unter Abspaltung von Stickstoff ein Arylradikal gebildet wird. Formulierung des Primärkomplexes nach⁵⁾.



H. Hodgson konnte jedoch in einer Reihe von Arbeiten zeigen, daß anscheinend neben den Metallsalzen mit freien Valenzelektronen auch solche in der höchsten Wertigkeitsstufe die Ausbeuten an Arylhalogenid bei der Verkochung

Zusatz	p-Chlornitrob.	m-Chlornitrob.
	%	%
ohne	54,4	47,3
AlCl_3 (10,7 g)	60,7	54,4
SbCl_5 (9 g)	37,1	31,6
CaCl_2 (4, bzw. 20 g)	54,4	47,3
CrCl_3	54,4	
CoCl_2 (6 g)	70,9	60,7
CoCl_2 stark verdünnt	10,2	
Ansatz ohne CoCl_2 ebenso stark verdünnt ...	10,2	
CuCl (4 g)	77,6	67,5
CuCl_2 (6,9 g)	77,6	67,5
FeCl_3 (6,5 g)	77,6	67,5
HgCl_2 (10,0 g)	54,4	—
NiCl_2 (6,0 g)	60,7	—
SnCl_4 (14 g)	60,7	—
ZnCl_2 (5,5 g)	54,4	47,3

Tabelle 2

(nach *H. Hodgson*¹²⁾)

Ausbeuten an m- und p-Chlor-nitrobenzol bei der Zersetzung von diaziertem m- und p-Nitranilin in siedender Salzsäure unter Zusatz von Metallchloriden

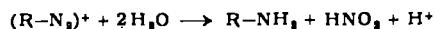
¹¹⁾ Eine Übersicht über die Literatur bis 1946 gibt *K. Holzach*: Die aromatischen Diazoverbindungen; Seite 209ff. 1947.

¹²⁾ J. Chem. Soc. [London] 1944, 18.

von Diazonium-Lösungen steigern können. Der *Watersche* Mechanismus mußte durch diese Feststellung sehr an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen lassen sich nach *E. Pfeil* und *O. Velten* mit CuCl_2 noch höhere Ausbeuten an Halogenarylen erzielen. In Gegenwart eines Oxydationsmittels, z. B. Bichromat, sinken diese allerdings sehr stark ab, so daß nicht mehr Arylhalogenid gefunden wird, als durch die unkatalysierte Reaktion zwischen Diazonium-Ion und Halogen-Ion selbst gebildet wird.

Schon vorher hatten *H. Meerwein* und *G. Dittmar*¹³⁾ bewiesen, daß reines Kupfer(II)-chlorid in Abwesenheit von salpetriger Säure Diazoniumsalze nicht zu zersetzen vermag. Daraus folgt, daß die Metallsalze in der höchsten Wertigkeitsstufe nicht in der Lage sind, als Katalysatoren der *Sandmeyer*-Reaktion zu fungieren. Offenbar ist, so wie es die Theorie von *W. Waters* vorsieht, das freie Valenzelektron im Metall-Ion Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit. *E. Pfeil* und *O. Velten* konnten zeigen, daß die scheinbare Aktivität der von *Hodgson* untersuchten Salze auf die intermediäre Bildung der niedrigeren Oxydationsstufen zurückgeht. Das Reduktionsmittel entsteht dabei aus dem Diazoniumsalz selbst. Da schon geringe Mengen von aromatischen Aminen die Zersetzung von Diazoniumsalz durch Kupfer(II)-chlorid in Gang bringen vermuten sie, daß nach der von *Bucherer*¹⁴⁾ gefundenen Umkehrung der Diazotierungsreaktion während der *Sandmeyer*-Reaktion selbst Amin entsteht:

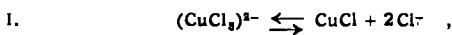


Auch die salpetrige Säure beschleunigt, wie *Meerwein* und *Dittmar* fanden¹⁵⁾, die Zersetzung von Diazoniumsalzen durch Kupfer(II)-chlorid.

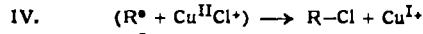
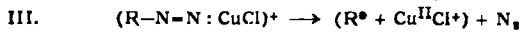
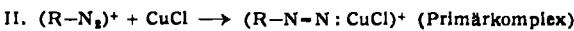
Bei der Umsetzung von Kupfer(II)-chlorid mit Aminen oder salpetriger Säure entsteht zwar nachweislich Kupfer(I)-chlorid, jedoch ist dessen Menge nur sehr gering. Sie reicht aber, besonders wenn es sich um reaktionsfähige Verbindungen handelt, zum völligen Umsatz des Diazoniumsalzes aus, da sich aus Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure ein tief gefärbter Komplex bildet. Dadurch wird die Konzentration an freiem Kupfer(I)-chlorid wesentlich stärker vermindert, als dies mit Salzsäure allein möglich wäre. Das Ausmaß an Nebenreaktionen bleibt sehr gering und der Verbrauch an Katalysator so niedrig, daß selbst sehr kleine Mengen zum vollständigen Umsatz ausreichen. *W. Leonhards*¹⁶⁾ konnte zeigen, daß in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid ein Mol Diazoniumsalz noch durch $1/100$ Mol Kupfer(I)-chlorid praktisch vollständig zersetzt wird, während sonst $1/8$ bis $1/10$ Mol benötigt werden.

Nach diesen Feststellungen kann die *Hodgsonsche* Theorie nicht mehr aufrechterhalten werden. Offenbar ist zur Auslösung der *Sandmeyer*-Reaktion tatsächlich ein freies Elektron notwendig, welches zunächst vom Metall-Ion zur Verfügung gestellt wird.

Das Reaktionsschema läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen:



diese Stufe reguliert die Konzentration an Katalysator und damit Geschwindigkeit und Ausbeute.



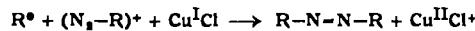
¹³⁾ *G. Dittmar*, Dissert. Marburg 1949.

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 882 [1909].

¹⁵⁾ Dissert. Marburg 1952.

Freie Radikale bei der Sandmeyerschen Reaktion

Die Bildung der Azokörper und Diphenyl-Derivate war von W. Waters als Reaktion freier Radikale gedeutet worden, die aus dem Reaktionsknäuel der Sandmeyer-Reaktion entweichen sollten. Nach einer Zeit freier Existenz in Lösung sollten sie sich mit einem zweiten Radikal oder einem Diazonium-Ion vereinigen.



E. Pfeil und O. Veltén weisen darauf hin, daß freie Radikale in Lösung keine Neigung zur Dimerisation besitzen¹⁶⁾. Sie führen die Sandmeyer-Reaktion in Gegenwart von Methanol aus, welches von freien Radikalen angegriffen werden müßte. Obwohl dabei 15% Azo-Verbindung gebildet wurden, finden sich keinerlei Anzeichen für eine Umsetzung freier Radikale mit dem Lösungsmittel. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Bildung der Nebenprodukte auf freie Radikale zurückgeht; die Vereinigung der beiden Phenyl-Reste muß also in einem früheren Stadium der Reaktion eintreten. Wahrscheinlich ist, daß die Primärkomplexe eine genügend große Lebensdauer besitzen, um den Zusammentritt zweier Moleküle zu ermöglichen, aus deren gemeinsamem Zerfall dann die Nebenprodukte entstehen können:



Dabei liefern positivierend substituierte Diazoniumsalze praktisch nur Azo-Verbindungen, während bei negativierend substituierten überwiegend Diphenyl-Derivate entstehen. Aus diesem Grund ist die Messung der bei der Einwirkung von Kupfer(I)-chlorid abgespaltenen Stickstoff-Menge nur bei letzteren als analytische Methode zu verwenden. Bei ersteren ergibt sie völlig unbrauchbare Resultate.

Die Gattermannsche Reaktion ist nach der einleuchtenden Erklärung von W. Waters nur eine Variante der Sandmeyerschen. Er konnte zeigen, daß ganz allgemein Metalle durch Diazoniumsalze ionisiert werden. Aus Kupfer entsteht also Kupfer(I)-salz, unter dessen Wirkung der oben erläuterte Mechanismus ablaufen kann.

Die günstigsten Reaktionsbedingungen

Die kinetischen Untersuchungen zeigen, daß zur Erzielung hoher Ausbeuten an Arylhalogeniden die Nebenreaktion der Sandmeyer-Reaktion durch Zugabe von Komplexbildnern, entweder Salzsäure oder Kupfer(II)-halogeniden, möglichst unterdrückt werden muß. Wie W. Leonhards¹⁵⁾ gefunden hat, ist dabei allerdings zu beachten, daß durch die Steigerung der Halogenionen-Konzentration zugleich die Geschwindigkeit der Umsetzung gesenkt wird. Unter Umständen tritt dann überhaupt kein Umsatz ein. Man ist daher gezwungen, bei weniger reaktionsfähigen Diazoniumsalzen, das sind vor allem die positivierend substituierten, die Umsetzung bei erhöhter Temperatur auszuführen. Dadurch gewinnt aber wieder die Phenol-Spaltung der Diazoniumsalze an Umfang, die ja gerade bei den genannten Verbindungen besonders leicht verläuft.

¹⁶⁾ H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 446, 31 [1926]; 452, 1 [1927].

Wenn man hohe Ausbeuten an Arylhalogeniden erhalten will, so muß man Halogenionen-Konzentration, Kupfer(I)-salz-Konzentration und Temperatur richtig aufeinander abstimmen. So erhielt W. Leonhards bei negativierend substituierten Diazoniumsalzen praktisch 100% Ausbeuten an Halogenarylen. Bei p-Toluol-diazoniumchlorid dagegen durchläuft die Ausbeutekurve mit steigender Halogenionen-Konzentration ein Maximum mit 85% und sinkt dann wegen der Konkurrenz der Phenol-Spaltung wieder unter 40% ab. Der Zusatz von Kupfer(II)-chlorid bringt hier keinen Vorteil.

W. Leonhards hat auch die technisch bedeutsamere Nitrit-Synthese nach Sandmeyer untersucht und festgestellt, daß sie durchaus den gleichen Gesetzmäßigkeiten gehorcht wie die Halogenid-Synthese. Die Zahl der Nebenreaktionen ist hier jedoch wesentlich größer. So wurden beobachtet und untersucht:

- 1) Bildung von Azo-Verbindungen und Diphenyl-Derivaten,
- 2) Bildung von nicht mehr reagierenden Diazotaten,
- 3) Bildung von Diazocyaniden,
- 4) Umkehrung der Diazotierungsreaktion und Bildung von Diazoamino-Verbindungen,
- 5) Phenol-Spaltung.

Reaktion 2) läßt sich verhindern, wenn man möglichst am Neutralpunkt arbeitet. H. Hodgson¹⁷⁾ schlägt vor, die Diazonium-Lösung mit Soda zu neutralisieren, wodurch er allerdings Reaktion 4) begünstigt. W. Leonhards setzt der Katalysatorlösung überschüssiges Bicarbonat zu und läßt die saure Diazonium-Lösung unter starkem Röhren zulaufen. p_{H_2} 7 dürfte dabei die unterste Grenze sein, bei der noch einigermaßen gutes Arbeiten möglich ist, bei weiterer Senkung der Alkalität zerfällt das im Sauren unbeständige Ion der Kupfer(I)-cyanwasserstoffsäure. Die Konzentration an freiem Kupfer(I)-cyanid wird dann derart hoch, daß die Umsetzung fast nur noch Azo-Verbindungen und Diphenyl-Derivate liefert.

Leider läßt sich wegen Reaktion 3) die Konzentration der Cyan-Ionen im Katalysator nicht so weit steigern, wie es zur völligen Unterdrückung von Nebenreaktion 1) wünschenswert wäre. Etwas günstigere Ergebnisse lassen sich aber erzielen, wenn man einen Teil der freien Cyan-Ionen in einen Kupfer(II)-Kupfer(I)-cyanid-Komplex festlegt. In dieser Form bilden die Cyan-Ionen nicht mehr so leicht Diazocyanid mit den Diazonium-Ionen. Die wirksame Konzentration an Kupfer(I)-salz bleibt gering. W. Leonhards verwendete eine Mischung von Kupfer(II)-sulfat mit Cyanid-Lösung, ohne sie, wie bisher üblich, durch Erwärmen in den Kupfer(I)-Komplex zu überführen. Schon in der Kälte bildet sich dabei genügend Kupfer(I)-salz.

Kritisch ist auch hier die Reaktionstemperatur; dazu kommt, daß beide Lösungen beim Zusammengießen gründlich durchmischt werden müssen. Versäumt man dies, so kann örtliche Übersäuerung der Katalysatorlösung eintreten und die Reaktion durch die erhöhte Konzentration an freiem Kupfer(I)-cyanid überwiegend Azo-Verbindungen oder Diphenyl-Derivate liefern.

Wenn man das Letzte aus der Reaktion herausholen will, ist genauste Einstellung der günstigsten Reaktionsbedingungen erforderlich. Es gelang W. Leonhards, in allen untersuchten Fällen die Ausbeuten gegenüber den Angaben der Literatur zu steigern. Negativierend substituierte Diazoniumsalze gaben über 90% Nitrit, p-Tolunitril dagegen konnte nur in 75% Ausbeute gewonnen werden.

Eintrag am 22. September 1952 [A 472]

¹⁷⁾ J. Chem. Soc. [London] 1949, 1131.