

498. P. Waentig und Johanna Thomas: Zur Kinetik der Sandmeyerschen Reaktion.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

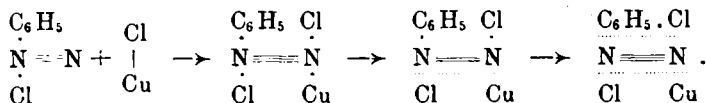
(Eingegangen am 11. November 1913.)

In Band 44, S. 250 dieser Berichte hat G. Heller im Anschluß an seine quantitative Ausgestaltung der Sandmeyerschen Reaktion¹⁾ eine weitere Mitteilung mit W. Tischner veröffentlicht, in der er auf Grund eigener vorläufiger Versuche der Ansicht Ausdruck gibt, daß die Sandmeyersche Reaktion, soweit sie die Bildung von Chlor-benzol und Chlor-toluol aus den entsprechenden Diazoniumchloriden unter der Einwirkung von Kupferchlorür betrifft, unter Reaktionsbedingungen, welche einen vollständigen Verlauf der Reaktion garantieren, dem Reaktionsschema I. Ordnung folge, daß aber der einfache Reaktionsmechanismus durch gewisse katalytische Einflüsse gestört werden könne. Im Nachstehenden soll über ausführliche Versuche, welche schon vor längerer Zeit zur Klärung dieser Frage ausgeführt wurden, deren Veröffentlichung aber durch äußere Umstände verzögert wurde, kurz berichtet werden.

Die Vermutung eines so einfachen Reaktionsmechanismus gründete sich auf die Annahme, daß aus dem Diazoniumsalz und dem Kupferchlorür eine momentan sich bildende, lösliche Additionsverbindung entstünde, deren allmählicher Zerfall in Chloraryl und Stickstoff unter Regeneration von Kupferchlorür die eigentliche, meßbar zu verfolgende Reaktion darstelle. Die Isolierung solcher Additionsverbindungen, deren Bestehen schon Sandmeyer vermutete, ist schon von Hantzsch²⁾ angestrebt worden, doch war es nur gelungen, eine Verbindung mit Kupferbromür von der Zusammensetzung



zu gewinnen. Später hat dann allerdings Hantzsch³⁾, um die Tatsache zu erklären, daß das Halogen des Kupferhalogenides in den Kern eintritt, für den Mechanismus der Sandmeyerschen Reaktion ein Schema aufgestellt, in dem die Formel der intermediären Additionsverbindung nur das einfache Kupferchlorür-Molekül enthält.



¹⁾ Z. Ang. 23, 389 [1910].

²⁾ B. 28, 1734 [1895].

³⁾ B. 33, 2544 [1900].

Daß die hier angenommene intermediäre *syn*-Diazo-Verbindung unter den von Heller ermittelten Bedingungen nicht das Zwischenprodukt bei der Sandmeyerschen Reaktion bilden könne, darauf hat schon dieser selbst hingewiesen. Denn es kommt hier, wie mau bei Entstehung einer *syn*-Diazo-Verbindung erwarten müßte, nicht zur Ausfällung einer farbigen schwer-löslichen Verbindung mit den typischen Eigenschaften der *syn*-Diazo-Verbindung, sondern die Reaktion verläuft, abgesehen von der Bildung des unlöslichen Halogenaryls, im homogenen System. Hellers Vermutung aber, daß es sich hier um Diazonium-Verbindungen komplexer Cuprochlorwasserstoffsäuren handeln könnte, wie sie Galleh in Verbindung mit einigen organischen Basen isolieren zu können glaubte, hat jedoch an Wahrscheinlichkeit verloren, da diese von Galleh¹⁾ isolierten Doppelverbindungen sich später als Cupri-Verbindungen erwiesen haben²⁾.

Es sprechen nun aber zweifellos mehrere Tatsachen dafür, daß die fragliche Zwischenstufe bei der Chloraryl-Bildung aus Diazoniumsalz unter der Einwirkung von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung tatsächlich das Doppelmolekül Cu_2Cl_2 enthält.

Zunächst geht schon aus den Untersuchungen von Abel³⁾, sowie von Le Blanc und Noyes⁴⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in konzentrierter Salzsäure-Lösung von Kupferchlorür zum mindesten ein großer Teil des vorhandenen Kupferchlorürs in Form eines Doppelmoleküls bzw. in Form einer das Doppelmolekül enthaltenden komplexen Säure vorhanden ist. Eigene, in dieser Richtung angestellte kryoskopische Versuche an 1.5-n. salzsaurer Lösung haben dies durchaus bestätigt. So fanden wir durch Zusatz von 0.056 Mol. Kupferchlorür pro Liter in zwei Fällen Gefrierpunkterhöhungen von 0.079° bzw. 0.078° , während für die Bildung eines komplexen Ions von der Zusammensetzung Cu_2Cl_4 0.066° zu erwarten gewesen wäre, vorausgesetzt, daß die Dissoziation der komplexen Säure in der Lösung dieselbe wäre, als diejenige der einfachen Säure.

Auch ist es gelungen, bei sehr hohen Konzentrationen von Diazoniumsalz und bei sehr tiefen Temperaturen eine Additions-Verbindung von Kupferchlorür an Diazoniumsalz tatsächlich zu isolieren, welche eine der von Hantzsch isolierten Brom-Verbindung analoge Zusammensetzung zu haben scheint.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Leipzig 1909.

²⁾ Privat-Mitteilung von Hrn. G. Heller.

³⁾ Z. a. Ch. **26**, 401 [1901].

⁴⁾ Ph. Ch. **6**, 396 [1890]. Für die Lösungen von CuCl in Kalium- und Natriumchlorid-Lösungen scheinen andre Komplexe existenzfähig zu sein (vergl. Bodländer und Storbeck, Ph. Ch. **31**, 1 [1902]).

Stellt man nämlich aus 25-proz. Salzsäure und reinem Kupferchlorür eine bei -60° gesättigte Lösung her und setzt hierzu tropfenweise eine konzentrierte, auf ihren Gefrierpunkt (-17°) abgekühlte Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Umrühren zu, so entsteht fast augenblicklich ein zunächst voluminöser, roter Niederschlag, der, sofort abgesaugt, auf dem Tonteller abgepreßt und wiederholt mit stark gekühltem, völlig wasser- und alkoholfreiem Äther gewaschen, aus roten, prismatischen Krystallen besteht, die sich beim Liegen an der Luft bei Zimmertemperatur sehr schnell mit Öltröpfchen durchsetzen. Mit Wasser oder Alkohol zusammengebracht, zerfällt die Verbindung sehr schnell unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung.

Die sehr große Zersetzlichkeit des Produktes ließ nicht erwarten, daß sich eine genaue Analyse ausführen lassen würde, und auch die entsprechende Verbindung des *p*-Toluols zeigte keine größere Beständigkeit. Trotzdem ergibt die im Folgenden angeführte Tabelle der Analysenresultate, die mit fünf verschiedenen Präparaten erhalten wurden, daß die Zusammensetzung der Verbindung bezgl. ihres Chlor- und Kupfergehaltes relativ konstant ist und der von Hantzsch isolierten Bromverbindung entspricht, wenn auch der Kupfergehalt meist etwas zu niedrig, der Chlorgehalt in mehreren Analysen erheblich zu hoch gefunden wurde. In der folgenden Tabelle ist schließlich der bei der Zersetzung mit Wasser entwickelbare Stickstoff angegeben. Aus den zu niedrigen Werten läßt sich schließen, daß das Analysenmaterial nicht mehr völlig unzersetzt sein konnte.

$C_6H_5N_2Cl, Cu_2Cl_2$. Ber. Cu 37.5,		
Gef. » 35.0, 33.15, 34.2, 33.3, 31.9.		
Ber. Cl 31.4,	N 8.3,	
Gef. » 30.8, 30.2, 33.5, 32.6, 34.1,	» 7.3, 6.4, 7.3.	

Da die Additionsverbindung unter Bedingungen hergestellt war, die in Bezug auf Konzentration und Temperatur von denen bei der Reaktion abweichen, so wäre es wünschenswert gewesen, auf irgend eine Weise Anhaltspunkte über das tatsächliche Zusammentreten von Kupferchlorür und Diazoniumsalz auch unter diesen Bedingungen zu gewinnen. Doch erlaubt die große Zersetzlichkeit der Additionsverbindung, ferner auch die hohe, bei der Reaktion notwendige Salzsäure-Konzentration nicht, wie üblich, hier zur Klärung dieser Frage kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen heranzuziehen.

Nimmt man an, daß die isolierte Anlagerungsverbindung die Zwischenstufe auch unter den Bedingungen von Konzentration und Temperatur bei der Reaktion darstellt — wobei die Frage nach der Konstitution dieser Doppelverbindung offen bleiben soll und kann —, so ist der einfachste Fall, den auch Heller im Auge hatte, der, daß

sich das Kupferchlorür mit dem Diazoniumsalz momentan und vollständig vereinigt und der Zerfall der gebildeten Anlagerungsverbindung nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}, \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl} + \text{N}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ die meßbare Reaktion darstellt. Es ist klar, daß, wenn dieses Schema zuträfe, der Zerfall des Diazoniumsalzes bzw. der Doppelverbindung nach der Reaktion I. Ordnung verlaufen müßte: $\frac{dx}{dt} = k$. ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}, \text{Cu}_2\text{Cl}_2$), vorausgesetzt, daß die Reaktion vollständig zu Ende ginge, daß genügend Kupferchlorür da wäre, um alles Diazoniumsalz in die labile Additionsverbindung überzuführen, daß die entstehenden Reaktionsprodukte die Reaktion nicht in irgendeiner Weise katalytisch beeinflussen, und daß keine Nebenreaktion merklich in Betracht käme. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermutung würde zu beweisen gewesen sein 1. die Konstanz der in der üblichen Weise berechneten K-Werte während des ganzen Reaktionsverlaufs; 2. die Unabhängigkeit der Größe von K von der Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes. Die Gültigkeit der obigen kinetischen Gleichung konnte, wie sich aus der Reaktionsgleichung ergibt, leicht durch Messung der Bildungsgeschwindigkeit eines der Reaktionsprodukte geprüft werden, von denen der sich abscheidende Stickstoff am ehesten in Betracht kam. Die im Folgenden beschriebenen kinetischen Messungen werden zeigen, daß, auch wenn die obigen Voraussetzungen erfüllt sind, ein so einfacher Reaktionsmechanismus, wie er angenommen wurde, nicht vorliegen kann.

Apparat und Versuchsanordnung.

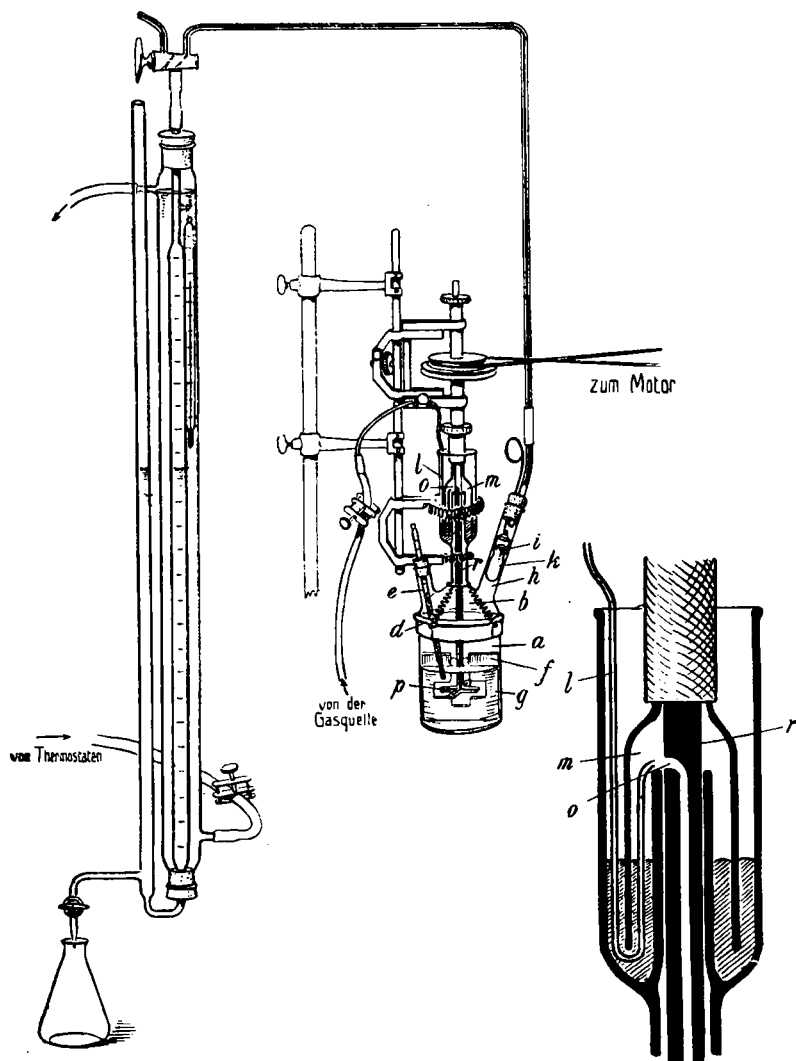
Da bei der Ausführung der Versuche einige experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, so soll in Kürze auf die zur Untersuchung der Reaktion verwendete Apparatur eingegangen werden.

Um das Fortschreiten der Reaktion durch die Messung des sich in der Zeiteinheit entwickelnden Stickstoffes genau zu verfolgen, mußte zunächst von der aus verschiedenen Gründen unzureichenden Methode abgegangen werden, die Heller für seine vorläufigen Messungen eingeschlagen hatte. Außer den Schwierigkeiten¹⁾, die sonst bei Messungen von aus Flüssigkeiten sich entwickelnden Gasen zu berücksichtigen sind, und auf die unlängst Lamplough²⁾ eingehend hingewiesen hat, war hier zu bedenken, daß zur Vermeidung einer Oxydation des Kupferchlorürs Sauerstoff völlig auszuschließen war, daß die Durchrührung der Flüssigkeit wegen der infolge der Chloraryl-

¹⁾ Bzgl. dieser sei auf die ausführlichen Betrachtungen in der Dissertation von Joh. Thomas, Leipzig hingewiesen.

²⁾ P. Ch. S. 22, 280 [1906].

Bildung auftretenden Inhomogenität des Reaktionsgemisches zur Vermeidung jeglicher Gasübersättigung besonders sorgfältig vorzunehmen



war¹⁾, und endlich, daß die Messung der Reaktion unter Eiskühlung erfolgen mußte. Diese Erfordernisse machten es nötig, unter Be-

¹⁾ Die Neigung disperser Flüssigkeitsphasen zur Bildung von übersättigten Lösungen der in den Flüssigkeiten sich entwickelnden Gase ist kürzlich von Waentig und Steche dargetan worden (vergl. H. 70, 483 [1912]).

nutzung der bisherigen Erfahrungen, insbesondere der vorzüglichen Apparaturen, die für derartige kinetische Messungen aus dem Laboratorium Bredigs hervorgegangen sind, einen neuen Apparat zu konstruieren, der den genannten Forderungen genüge. Seine Konstruktion ergibt sich aus der beigegebenen Skizze.

Die Öffnung für den Rührer ist durch einen Quecksilber-Verschluß gegen die Außenluft abgeschlossen. Der Rührer besteht aus einem Glasrohr, das, wie aus der Figur im vergrößerten Maßstabe zu ersehen ist, in dem Hohlraum, welchen die Glocke des Quecksilber-Verschlusses bildet, mit einer seitlichen Öffnung versehen ist. Bei schneller Rotation des Rührers wird Luft von da aus in den Rührer eingesogen und gelangt in feiner Verteilung in die bewegte Flüssigkeit. Eine, das zylindrische Reaktionsgefäß in seiner ganzen Breite durchsetzende Glasscheidewand, welche nur für den Rührer einen entsprechenden Ausschnitt besitzt, verhindert die Bildung eines Trichterstrudels in der Flüssigkeit und bewirkt, daß die austretenden Gasbläschen in außerordentlich feine Verteilung gebracht werden. Leitet man nun durch die Eisencapillare, die durch das Rohr *l* in dem vergrößerten Teil der Figur angedeutet ist, langsam reinen Stickstoff unter den Hohlraum der Glocke, so wäscht bei Rotation des Rührers dieser die Flüssigkeit und darauf den Raum über der Flüssigkeit völlig aus, um schließlich durch *h* und die Gasbürette zu entweichen. Das Ingangbringen der Reaktion geschieht durch Zertrümmerung des die Kupferchlorür-Lösung enthaltenden, sehr dünnwandigen Glasgefäßes *i* an dem bewegten Rührer, der weiterhin die Flüssigkeit immer mit unzähligen feinen Gasbläschen durchsetzt erhält, wodurch eine Gasübersättigung auch in den ersten Phasen der Reaktion völlig ausgeschlossen ist. Das ganze Gefäß steht bis über den Quecksilberbehälter in Eis. Die Gasmessung erfolgt mit einer auf konstante Temperatur erhaltenen Gasbürette.

Die Brauchbarkeit des Apparates wurde mit Hilfe einer gut untersuchten Reaktion, der Wasserstoffperoxyd-Katalyse durch Jodion, geprüft. Wir fanden für eine bestimmte Jodionen-Konzentration den Wert für $K = 406$ bzw. 408 , während sich nach Bredig und Walton¹⁾ 411 ergibt.

Was nun die eigentliche Messung anlangt, so wurde nur die Umsetzung von Benzol- und *p*-Toluol-diazoniumchlorid in den Kreis der Betrachtung gezogen. Um eine mit dem obigen Apparat bequem meßbare Stickstoff-Entwicklung zu erhalten, wurde die Verdünnung des Benzoldiazoniumchlorids zu 112 , die des sich langsamer umsetzenden Toluolsalzes zu 28 gewählt. Zur Einleitung der Reaktionen wurden zu der etwas konzentrierteren Lösung in Salzsäure eine den vorhandenen Diazoniumsalzmengen etwa äquimolekulare²⁾ Menge

¹⁾ Ph. Ch. **47**, 185 (1905).

²⁾ Tatsächlich wurde immer ein kleiner Überschuß von Cu_2Cl_2 angewandt, weil beim Abmessen der für jeden Versuch erforderlichen Menge von letzterem eine geringe Oxydation nicht ausgeschlossen war.

Kupferchlorür zugegeben, die in soviel Salzsäure gelöst war, daß die Verdünnung des Reaktionsgemisches schließlich die oben angegebene Höhe, die Verdünnung der Salzsäure 0.295 bzw. 0.314 (entsprechend 3.4 bzw. 3.23-n.) besaß. Die Reaktionstemperatur betrug 0°¹⁾.

Unter diesen Bedingungen treten die sonst häufig bei den Sandmeyer'schen Reaktionen beobachteten Nebenreaktionen, wie die Bildung von Azoverbindungen und Phenol, nicht ein, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde²⁾, so daß der mit der berechneten Menge übereinstimmend gefundene Stickstoff wirklich auf Kosten der entstandenen Chloraryl-Verbindung gesetzt werden konnte.

Übereinstimmende Reaktionsergebnisse bei Parallelversuchen waren jedoch nur zu erhalten, wenn auf die Herstellung der Reagenzien peinlichste Sorgfalt verwendet wurde.

Die für die Versuche erforderliche Kupferchlorür-Lösung wurde aus mittels Umfällen gereinigtem Kupferchlorür durch Lösen in einer Wasserstoff-Atmosphäre hergestellt und über Wasserstoff im Dunkeln aufbewahrt. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde bei den meisten Versuchen stets frisch bereitet, wobei Vollständigkeit der Diazotierung stets mit Jodkalium-Stärke-Papier und Natriumacetat festgestellt wurde. Das zur Diazotierung verwendete, reinste Kahlbaumsche Natriumnitrit erwies sich bei der Titration mit Kaliumpermanganat als vollwertig³⁾. Das Anilin mußte aus dem Kahlbaumschen bzw. Merckschen Präparat »Anilin aus Sulfat« stets frisch destilliert werden, da sonst ganz erhebliche Störungen bei der Zersetzung des Diazoniumsalzes beobachtet wurden, die jedenfalls dem katalytischen Einfluß irgend welchen Oxydationsproduktes des Anilins zugeschrieben werden müssen⁴⁾. Die Verwendung der festen Diazoniumsalze, wie sie von Hantzsch und Euler für ihre kinetischen Untersuchungen über die Phenolbildung angewandt wurden, empfahl sich nicht, da sie nach einiger Zeit stets zu wenig Stickstoff lieferten. Doch wurde anderseits festgestellt, daß die Lösungen ganz frisch bereiteter, fester Salze sich durchaus gleich verhielten wie die frisch bereiteten Lösungen selbst.

¹⁾ Ohne Cu_2Cl_2 geben die Lösungen auch bei stundenlangem Durchrühren keine merklichen Mengen Stickstoff ab.

²⁾ Näheres vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von Joh. Thomas, Leipzig.

³⁾ Freie salpetrige Säure muß natürlich sorgfältig im Reaktionsgemisch vermieden werden, da sonst Oxydation des Cu_2Cl_2 und Stickstoffbildung eintritt. Einen positiv katalytischen Einfluß, wie Heller annimmt, besitzt die salpetrige Säure nicht.

⁴⁾ Vergl. hierzu die Schwierigkeiten, welche J. Thompson (Inaug.-Diss., Leipzig 1906) zur Erzielung übereinstimmender Resultate bei der Untersuchung der Phenolbildung aus Diazoniumsalz hatte.

Kinetische Messungen.

Die Messungen, die nun unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen angestellt wurden, schienen zunächst die oben ausgeführte Vermutung über den möglichen Ablauf der Reaktion zu bestätigen, indem sich zeigte, daß der Wert $K = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}$ worin C die aus der entwickelten Stickstoffmenge berechnete, jeweilige Diazoniumsalz-Konzentration darstellt, innerhalb des ganzen Ablaufs der Reaktion konstant bleibt. In den angeführten Tabellen bedeutet v die Verdünnung des Diazoniumsalzes, φ diejenige der Salzsäure, A ist das Gasvolumen, das bei der Reaktion unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur entwickelt werden mußte. Die vertikalen Reihen enthalten wie üblich die Angaben der Ablesungszeiten, gerechnet von dem Beginn der Reaktion ab, die gefundenen Stickstoffvolumina und die Beträge der mit 4343 multiplizierten K-Werte, die aus der Gleichung $\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{A - a_1}{A - a_2}$ berechnet wurden, wobei a_1 und a_2 die zu den Ablesungszeiten t_1 und t_2 entwickelten Gasvolumina bedeuten. Wie ein Vergleich von Tabelle 1 und 2 lehrt, zeigt sich ferner, daß die Zersetzung des Toluolsalzes wesentlich langsamer und zwar, wie besondere Versuche ergaben, etwa 17-mal so langsam erfolgt wie die des Benzolsalzes, was durchaus mit den Erfahrungen übereinstimmt, die hinsichtlich der Zersetzung der Diazoniumsalze bei der Phenolbildung gemacht wurden¹⁾, vorausgesetzt, daß man die nach der I. Ordnung berechneten K-Werte als ein Maß für die Geschwindigkeit der Chloraryl-Bildung betrachtet.

Tabelle 1.

Versuche mit Benzol-diazoniumchlorid.
v = 112, φ = 0.295, 0°.

I A = 57.3			II A = 57.1			III A = 57.4			IV A = 57.3		
2'	1.0	140	2'	3.4	134	3'	2.0	130	2'	1.0	133
7'	9.0	137	7'	11.1	132	7'	8.5	132	7'	8.9	140
13'	17.5	137	13'	18.8	123	12'	15.5	132	13'	17.5	137
22'	27.5	136	22'	27.4	132	25'	29.2	131	22'	27.3	137
37'	38.6	135	34'	36.5	126	47'	43.3	128	38'	39.1	136
56'	46.9	136	47'	54.3	132	66'	49.9	133	50'	44.9	136
88'	53.5		78'	51.5		95'	54.8		65'	49.6	

¹⁾ Vergl. hierzu die erwähnten Arbeiten von A. Hantzsch und seinen Mitarbeitern, ferner H. Euler, A. 325, 392 [1902]; A. Hantzsch und J. Thompson, B. 41, 3519 [1908].

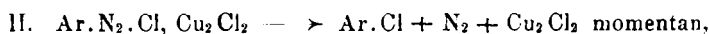
Tabelle 2.

Versuche mit *p*-Toluol-diazoniumchlorid. $v = 28$, $\varphi = 0.314$, 0° .

I A = 235.3			II A = 232.4		
2'	3.4	88	2'	1.2	87
11'	41.0	91	11'	39.1	88
20'	75.4	92	35'	112.7	83
39'	109.4	87	55'	150.8	87
45'	140.2	88	88'	190.3	89
65'	175.4	97	158'	222.4	
116'	215.6				
Mittel 92			Mittel 87		

Es war nun die zweite Forderung für die Berechtigung obiger Annahmen über den Reaktionsverlauf, nämlich die Forderung der Unabhängigkeit der K-Werte von der Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes zu prüfen. Wie Tabelle 3 und 4 ergibt, scheint sie ganz und gar nicht erfüllt, sondern es gilt, wie dies sowohl aus den ausführlich mitgeteilten Versuchen über die Benzol-Diazoniumsalz-Zersetzung als aus den übrigen hervorgeht, von denen nur der Wert für die Verdünnung des Diazoniumsalzes und die K-Werte angegeben sind, Folgendes. Je höher die Konzentration des Diazoniumsalzes und des Kupferchlorürs zu Anfang in der Lösung gewählt wird, um so größer sind die mit Hilfe der Stickstoff-Entwicklung berechneten K-Werte. Ja es läßt sich sogar aus den angestellten Versuchen eine allerdings nur angenäherte Proportionalität zwischen Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes in der Lösung und dem Betrag der K-Werte feststellen (vgl. Tab. 3 u. 4). Dieser Befund steht in einem auffallenden Gegensatz zu dem Verhalten der Diazoniumsalze beim Zerfall zu Phenolen in wäßriger Lösung, wobei eine sehr weitgehende, wenn auch nicht völlige Unabhängigkeit des K-Wertes von der Anfangskonzentration der Diazoniumsalze festgestellt wurde. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß diese Geschwindigkeitszunahme nichts mit der Konzentrationsänderung des Diazoniumsalzes selbst zu tun haben kann, da sonst die Konstanz des K-Wertes innerhalb des Versuchs durchaus unerklärlich wäre, zumal eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch das normale Reaktionsprodukt (Chloraryl) sowie durch in Spuren vorhandene Nebenprodukte (Phenol usw.) nicht festzustellen ist. Nicht die Änderung der Diazoniumsalz-Konzentration, sondern die gleichzeitig erfolgte Änderung der Konzentration des Kupferchlorürs muß die entsprechende Änderung des

K-Wertes veranlaßt haben. Dies ist durchaus erklärbar. Ändert man nämlich die Auffassung über das Geschwindigkeits-Verhältnis von Vor- und Folgereaktion dahin ab, daß man schreibt:



so ergibt sich in Analogie z. B. mit der Auffassung Bredigs und Waltons¹⁾ über die Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds als die gemessene Reaktion die unter I bezeichnete. Für diese würde aber dann die Geschwindigkeits-Gleichung gelten:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot (\text{Ar.N}_2.\text{Cl}), (\text{Cu}_2\text{Cl}_2),$$

d. h. es müßte zwar die Reaktion innerhalb des Versuches der I. Ordnung folgen, da das Cu_2Cl_2 praktisch seine Konzentration nicht ändert, aber es müßte K proportional der jeweilig angewandten Cu_2Cl_2 -Konzentration sein. Die obige Annahme und die daraus gezogenen Folgerungen stehen nun mit den bisherigen Versuchsergebnissen nicht in Widerspruch, denn einmal ist es nicht nötig anzunehmen, daß die Vereinigung von Diazoniumsalz und Cu_2Cl_2 momentan vor sich geht und daß der Zerfall des Zwischenproduktes nur kurze Zeit erfordert, andererseits ergibt sich ja aus den zuletzt mitgeteilten Versuchen gerade, wie zu erwarten wäre, eine angenäherte Proportionalität zwischen Cu_2Cl_2 -Konzentration und Betrag der K-Werte.

Tabelle 3.

Einfluß der gleichzeitigen Änderung der Konzentration des Kupferchlorürs und Diazoniumsalzes.

$$q = 0.295.$$

I $v = 112, A = 57.4$			II $v = 56, A = 115.2$		
3'	2.0	130	1'	3.0	265
7'	8.5	132	7'	29.3	253
12'	15.5	132	12'	44.3	256
25'	29.2	131	27'	70.1	256
47'	43.3	128	48'	83.3	
66'	49.9	133			
95'	54.8				
Mittel		131	Mittel		258

¹⁾ loc. cit.

Tabelle 4.

Einfluß der gleichzeitigen Änderung der Konzentration des Kupferchlorürs und Diazoniumsalzes.

1. Benzoldiazonium-chlorid		2. <i>p</i> -Toluol-diazonium-chlorid	
v	K	v	K
14	2068	56	68
42	695	28	141
56	288?	56	68
74	204	28	134
112	136	—	—

Da nun aber das Kupferchlorür und Diazoniumsalz bei den bisherigen Versuchen, wie es die zuerst angewandte Arbeitshypothese fordert, in etwa äquimolekularen Verhältnissen angewandt wurden, war es nun gerade notwendig, zur Prüfung der letzteren Annahme dieses Verhältnis zu variieren, um den Einfluß solcher Änderung auf den Reaktionsverlauf kennen zu lernen. Doch zeigt sich hier die Schwierigkeit, daß, sobald man sich von dem äquimolekularen Verhältnis von Kupferchlorür und Diazoniumsalz nur einigermaßen entfernte, keine übereinstimmenden Resultate mehr erhalten werden konnten, so daß es wertlos wäre, die zahlreichen, hierüber angestellten Versuche mitzuteilen und zu diskutieren. Vor allem wenn die Kupferchlorür-Konzentration unter das äquimolekulare Verhältnis herabsinkt, treten erhebliche Störungen ein. Als Grund hierfür konnte festgestellt werden, daß dann stets Nebenprodukte in wechselnder Menge in Form von Phenol oder roten, festen Azoverbindungen auftraten, die bewiesen, daß die Reaktion nicht mehr in einer Richtung verlief, was sich übrigens auch darin zeigte, daß die Stickstoff-Entwicklung nicht mehr mit der gleichen Regelmäßigkeit erfolgte: die nach der I. Ordnung berechneten K-Werte gaben einen absteigenden Gang, und die Reaktion hörte auf, bevor die gesamte zu erwartende Stickstoffmenge entwickelt war.

Das Ergebnis der sehr zahlreichen Versuche über diesen Punkt ist nur ein qualitatives. Bei weniger Kupferchlorür, als dem äquimolekularen Verhältnis entspricht, wird die Stickstoff-Entwicklung stets langsamer, bei Überschuß von Kupferchlorür war das Resultat ein wechselndes: meist nahm die Reaktionsgeschwindigkeit *ceteris paribus* um so stärker zu, je mehr Cu_2Cl_2 im Überschuß vorhanden war, gelegentlich blieben aber kleinere Überschüsse von Cu_2Cl_2 aus unerklärlichen Gründen ohne Wirkung. Danach scheint es also jedenfalls

doch, als sei das äquimolekulare Verhältnis von Cu_2Cl_2 und Diazoniumsalz ein besonders bevorzugtes, und wir sind bei unseren weiteren Versuchen wieder zu diesem Verhältnis zurückgekehrt, welches uns Reproduzierbarkeit der Versuche und einen normalen, von Nebenreaktionen nicht gestörten Verlauf garantierte, ohne daß es danach also bisher allerdings möglich ist, eine endgültige Entscheidung über die wahrscheinliche Form des Reaktionsmechanismus zu fällen.

Ein weiterer Beweis jedenfalls dafür, daß die Reaktion wahrscheinlich komplizierter ist, als den bisher diskutierten einfachen Annahmen entspricht, liegt in dem eigentümlichen Einfluß, den eine Veränderung der Salzsäure-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Relativ sehr kleine Änderungen in ihr bedingen nämlich eine Änderung der Reaktion in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit der Stickstoff-Entwicklung durch die Erhöhung der Salzsäure-Konzentration außerordentlich stark vermindert wird und umgekehrt, ohne daß jedoch die Regelmäßigkeit der Stickstoff-Entwicklung dabei beeinflußt wird. Wie Tabelle 5 lehrt, ist die Empfindlichkeit

Tabelle 5.

Einfluß der Salzsäure-Konzentration.

a) Benzol-diazoniumchlorid. $v = 112$, $v' = 100.8$.

I $\varphi = 0.233$ A = 57.4			II $\varphi = 0.250$ [A] = 58			III $\varphi = 0.289$ A = 57.5			IV $\varphi = 0.295$ A = 57.6			V $\varphi = 0.324$ A = 58.4		
2'	0.2	33	3'	1.3	58	2'	1.6	129	1'	1.6	154	2	3.3	297
18'	6.8	34	15'	9.7	59	13'	17.1	139	5'	9.0	154	5'	12.0	342
37'	13.9	36	30'	18.5	56	19'	24.2	130	10'	16.8	155	8	21.9	283
72'	25.0	25	47'	26.4	56	30	33.6	140	15'	23.5	152	11	28.5	332
113'	31.9	29	70'	34.5	58	44'	42.4	128	22'	30.9	153	16	38.3	316
160'	38.7	36	95'	41.2	60	69'	50.0		53'	48.8	152	23'	46.5	339
205'	44.6		155'	51.5		Mittel 132			89'	55.2		37'	54.8	
Mittel 32			Mittel 58						Mittel 154			Mittel 318		

b) *p*-Toluol-diazoniumchlorid. $v = 28$, $v' = 25.2$.

I $\varphi = 0.269$ A = 224.6			II $\varphi = 0.314$ A = 235.3			III $\varphi = 0.338$ A = 232.4		
2'	1.6	35	2'	3.4	88	1'	4.5	155
15'	24.5	35	11'	41.0	91	5'	34.8	153
31'	49.0	34	20'	75.4	92	10'	66.0	(173)
55'	80.0	33	32'	109.4	87	14'	90.6	158
83'	107.5	33	45'	140.2	98	22'	124.5	143
123'	138.6	33	66'	175.4	97	30'	151.2	
165'	160.5		116'	215.6		Mittel 152		
Mittel 34			Mittel 92					

der Reaktion gegen eine Änderung der Salzsäure-Konzentration so groß, daß es geradezu Schwierigkeiten macht, die Salzsäure-Konzentration im Reaktionsgemisch bei Parallelversuchen so konstant zu halten, daß nicht Veränderungen in der Geschwindigkeit der Stickstoff-Entwicklung dadurch eintreten. Eine Erhöhung der Salzsäure-Konzentration um noch nicht 10 % bedingt beim Benzol-Salz eine Abnahme des K-Wertes auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Betrages, beim Toluol-Salz ist die Wirkung eine ähnlich große.

Hier liegt jedenfalls ein prinzipieller Unterschied gegenüber dem Verhalten der Diazoniumsalze bei der Phenolbildung vor, bei der die Säure-Konzentration so gut wie keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, und es ist nicht möglich, diese großen Wirkungen mit einer Veränderung des Lösungszustandes des Cu_2Cl_2 durch die Veränderung der HCl-Konzentration in Zusammenhang zu bringen. Nebenreaktionen treten bei Veränderung der Salzsäure-Konzentration erst ein, wenn man sehr erheblich mit der Konzentration der Salzsäure heruntergeht und zwar ist da, wie zu erwarten, ein Anwachsen der in den Reaktionsprodukten auffindbaren Phenolmenge zu konstatieren.

Tabelle 6.

Einfluß der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzol-diazoniumchlorid.

a) $\eta = 0.295$. $v = 112$.

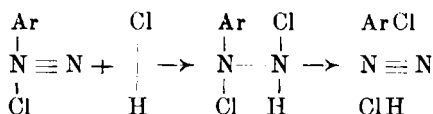
I 0° A = 57.3			II - 5° [A] = 59			III - 10° A = 57.1			IV - 18° A = 57.5		
2'	1.0	133	2'	0.6	84	2'	0.5	69	4'	0.5	41
7'	9.0	144	10'	19.4	93	13'	9.6	71	20'	8.5	37
13'	17.5	137	20'	18.9	106	27'	19.3	61	41'	16.5	39
22'	27.5	137	33'	29.8	93	46'	28.2	76	68'	25.3	43
37'	38.6	136	51'	39.1	107	64'	36.0	67	100'	34.0	36
50'	44.9	136	75'	48.0	104	90'	43.0	68	140'	40.7	39
65'	49.6	136	130'	56.0		140'	51.1		232'	49.5	
Mittel 136			Mittel 99			Mittel 68			Mittel 39		

b) $\eta = 0.324$.

I 0° A = 58.4			II - 10° A = 57.6		
2'	3.3	319	1'	0.7	131
8'	21.9	283	12'	16.8	134
11'	28.5	332	20'	25.7	134
16'	38.3	316	31'	34.9	134
23'	46.5	339	44'	42.5	129
37'	54.8		70'	50.5	
Mittel 318			Mittel 132		

Schließlich schien es noch von Interesse, den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Stickstoff-Entwicklung zu ermitteln. Es wurden Versuche bei -5 , -10 und -18° , und zwar bei verschiedener Salzsäure-Konzentration ausgeführt. Der Temperatur-Koeffizient für 10° Temperatur-Differenz ergibt in beiden Fällen den für chemische Reaktionen normalen Wert von ungefähr 2, ist jedoch für die höhere Salzsäure-Konzentration scheinbar etwas größer als für die niedrige (vergl. Tabelle 6), was dafür spricht, daß der scheinbar rein katalytische Einfluß der Salzsäure vielleicht nicht als solcher aufgefaßt werden kann. Da ferner der Temperatur-Koeffizient hier wesentlich geringer ist wie bei der Phenolbildung, bei der er nach Lamplough über 3.5 beträgt, so ergibt sich, daß in Fällen, wo beide Reaktionen konkurrieren, höhere Temperatur bessere Ausbeuten an Phenol, niedrigere bessere an Halogenaryl liefern werden.

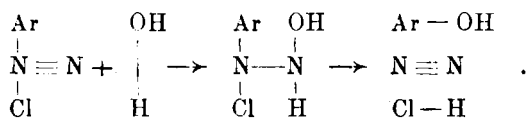
Aus allen diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Verhältnisse bei der Sandmeyerschen Reaktion nicht so einfach liegen können, als vermutet worden ist, und wie aus dem einfachen zeitlichen Verlauf der Stickstoff-Abgabe unter bestimmten Bedingungen hätte gefolgert werden können. Dies beweist vor allem der eigentümliche Einfluß der Salzsäure-Konzentration. Es scheint, als wenn die Reaktion, welche die Abgabe des Stickstoffs bedingt, nur einen Teilvorgang einer komplizierter gestalteten Gesamtreaktion darstellt, und es ist nur Aussicht vorhanden, näheren Einblick in den Reaktionsmechanismus durch kinetische Messungen zu gewinnen, wenn es gelingt, einen von der Stickstoff-Messung unabhängigen Weg zu seiner Verfolgung zu finden¹⁾. Aber selbst dann würde die Leichtigkeit, mit der Nebenreaktionen auftreten, sobald man Änderungen der Reaktionsbedingungen vornimmt, bindende Schlüsse sehr erschweren. Am aussichtsvollsten erscheint es noch, die Halogenaryl-Bildung aus Diazoniumsalzen unter geeigneten Versuchsbedingungen (großer Überschuß von Salzsäure!)²⁾ ohne die den Vorgang offenbar komplizierende Einwirkung von Cuprohalogeniden zu studieren, wobei vielleicht das einfache Reaktionsschema:



¹⁾ Vergl. hierzu Cain, B. 38, 2511 [1905].

²⁾ Vergl. hierzu K. Gasiorowski und A. F. Woyss, B. 18, 1936 [1885], die aus 100 Tln. der entsprechenden Amine in stark salzsauren Lösungen in der Wärme bis 60 Tle. Ausbeute an den entsprechenden Halogenverbindungen erhielten. Ferner A. Hantzsch und J. Thompson, l. c.

Geltung besitzt, so wie es nach Hantzsch für die Phenol-Bildung erwiesen erscheint, entsprechend der Gleichung:



499. R. Lesser und R. Weiss: Über halogen-substituierte Phthalsäuren und Anthranilsäuren.

(Eingegangen am 6. Dezember 1913.)

Die nachfolgenden Untersuchungen über halogen-substituierte Phthal- und Anthranilsäuren sind von uns schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführt worden. Wenn wir sie heute, obwohl wir sie nicht für abgeschlossen halten, veröffentlichen, so geschieht es mit Rücksicht darauf, daß wir, durch andre Arbeiten in Anspruch genommen, vorläufig nicht darauf zurückkommen können, und weil es uns immerhin gelungen ist, einige frühere Angaben zu erweitern und andre richtig zu stellen.

Unsere Versuche erstreckten sich in erster Linie auf die Darstellung brom-substituierter Anthranilsäuren. Die Nachprüfung der Arbeit von Dorsch¹⁾, der die Einwirkung von Brom auf Isatosäure studierte, bestätigt zwar seine Angaben über die Bildung der 3.5-Dibrom-anthranilsäure, dagegen nicht die über die gleichzeitige Entstehung einer Tribrom- und der Tetrabrom-anthranilsäure. Wir konnten zwar auch die Bildung einer Tribrom-anthranilsäure und sogar unter gewissen Bedingungen als Hauptprodukt beobachten, doch zeigte die von uns gefundene Säure durchaus andre Eigenschaften als die seine. Die Tetrabrom-anthranilsäure in dem Reaktionsgemisch nachzuweisen, gelang uns überhaupt nicht, und die Darstellung der Säure über die Tetrabrom-phthalsäure bzw. ihr Imid ergab die Unrichtigkeit der von Dorsch über sie gemachten Angaben.

Große Mühe haben wir auf die Trennung der bei der Bromierung von Phthalsäure nach Juvalta²⁾ entstehenden Dibrom-phthalsäuren verwendet, leider bisher ohne Erfolg. Als besonders gut charakterisierte Derivate der halogen-substituierten Anthranilsäuren erwiesen sich die durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entstehenden inneren Anhydride der Acetylierungsprodukte vom Typus $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$,

¹⁾ J. pr. [2] 33, 32 [1886]. ²⁾ J. pr. [2] 80, 522 [1910].