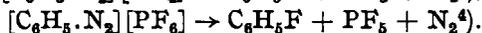


407. Willy Lange und Emil Müller: Über Aryl-fluorsulfonate, Ar.O.SO₂F.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. September 1930.)

Es ist eine größere Zahl von Aryl-diazoniumsalzen verschiedener Halogeno-säuren bekannt, die in Wasser schwer löslich sind, die in fester Form durchaus beständig und unempfindlich gegen Stoß und Schlag sind, und die sich beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur in ungefährlicher Weise zersetzen. Sind diese Halogeno-säuren komplex zusammengesetzt und in wasser-freiem Zustande nicht existenzfähig, so vollzieht sich der Zerfall der festen Diazoniumverbindungen in einer aus den folgenden Reaktions-Beispielen ersichtlichen Weise:



Das über die Wertigkeit des Anionen-Zentralatoms hinaus gebundene Halogen tritt also bei der Abgabe des Stickstoffs an den Arylrest, und das Halogenid des Anionen-Zentralatoms wird frei. Wir untersuchten nun den Zerfall von Diazoniumverbindungen, die sich von einer nicht-komplexen, auch in wasser-freiem Zustande beständigen Halogeno-säure, der Fluor-sulfonsäure, HSO₃F, ableiten. Die Gewinnung dieser Salze ist einfach und wurde schon früher beschrieben⁵⁾.

Werden trockne Aryl-diazoniumfluorsulfonate bis zur Zersetzung erhitzt, so bilden sich unter Abspaltung von Stickstoff nach dem Reaktionsschema $[\text{Ar} \cdot \text{N}_2]^+ [\text{SO}_3\text{F}]^- \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{F} + \text{N}_2$ Aryl-fluorsulfonate, die auch als Fluoride der Aryl-schwefelsäuren, Ar.O.SO₂.OH, aufgefaßt werden können. Die Zersetzung erfolgt sehr lebhaft. Die Reaktion verläuft dabei jedoch nicht nur in der angedeuteten Richtung, sondern es spielen sich auch noch Nebenreaktionen ab, welche die theoretisch zu erwartende Ausbeute auf die Hälfte oder weniger herabmindern, und die zum Teil vielleicht auf eine oxydierende Wirkung der SO₃F-Gruppe bei der lebhaften Umsetzung zurückzuführen sind. Da vor einigen Jahren festgestellt wurde⁶⁾, daß die Verbindungen der Fluor-sulfonsäure, H[SO₃F], und der Perchlorsäure, H[ClO₄], sich chemisch und krystallographisch vollkommen entsprechen, so erscheint die Annahme berechtigt, daß die außerordentliche Explosivität der Diazoniumperchlorate auf eine intermediäre Bildung von Aryl-perchloraten zurückzuführen ist, denn die Ester der Perchlorsäure sind ja durchweg sehr zersetzlich. Man könnte aber auch annehmen, daß die nach dem Austritt des Stickstoffs aus dem Diazoniumsalz zuerst vorliegenden Aryl- und ClO₄-Reste überhaupt nicht zur Ester-Bildung kommen, sondern daß vielmehr die Perchlorat-Gruppe sofort zerfällt, und daß durch diese Zerfallsprodukte die explosiv verlaufende Oxydation des Aryls verursacht wird.

¹⁾ P. Grieb, A. 187, 89 [1866].

²⁾ P. Grieb, B. 18, 965 [1885].

³⁾ G. Balz u. G. Schiemann, B. 60, 1186 [1927].

⁴⁾ W. Lange u. E. Müller, B. 63, 1067 [1930].

⁵⁾ W. Lange, B. 60, 962 [1927].

Das Phenyl-fluorsulfonat, $C_6H_5.O.SO_2F$, und die untersuchten Derivate sind aromatisch riechende Flüssigkeiten, welche beim Sieden Glas nicht angreifen; das Diphenylen-4.4'-difluorsulfonat ist bei Raumtemperatur krystallisiert. Die Verbindungen sind in Wasser unlöslich, dagegen löslich in vielen organischen Medien. Gegen siedendes Wasser sind sie so weitgehend beständig, daß sie mit dem Dampfstrom übergetrieben werden können, ohne daß eine Zersetzung bemerkbar wird. Auch saure Reaktion des Wassers ist hierbei ohne Einfluß. Dagegen bewirken wäßrige Alkalien eine langsame Spaltung der suspendierten Verbindung. Diese Zersetzung erfolgt momentan unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit, wenn die Aryl-fluorsulfonate in kalten alkoholischen Laugen gelöst werden. Dabei wird das Fluoratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt unter Bildung von Aryl-schwefelsaurem Alkali.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Phenyl-fluorsulfonats ergab, daß der Ester 20° über dem Siedepunkte monomolekular ist, während die freie Fluor-sulfonsäure wegen ihres gegen Chlor-sulfonsäure zu hohen Siedepunktes, wie der Fluorwasserstoff, als assoziiert angesehen werden muß. Für die Refraktion der Gruppe $O.SO_2F$ wurde aus drei Verbindungen im Natriumlicht ein Wert von 11.2 ± 0.1 gefunden. In größeren Mengen und während längerer Zeit eingeatmet, verursachen die kräftig aromatisch riechenden Dämpfe dieser Substanzen eine Reizung der Atmungsorgane. Bemerkenswert ist die ausgeprägte insecticide Wirkung, welche sowohl die flüssigen als auch die festen Aryl-fluorsulfonate ausüben.

Beschreibung der Versuche.

Die Methode zur Darstellung der Aryl-diazoniumfluorsulfonate wurde früher (loc. cit.) angegeben. Es empfiehlt sich jedoch, das Ammonium-fluorsulfonat in fester Form anzuwenden und es feingepulvert in die Diazoniumlösung einzurühren. Ein Umkrystallisieren des ausgefallenen Salzes ist überflüssig. Zur Zersetzung wird die scharf getrocknete Verbindung in kleinen Portionen in einen Rundkolben eingetragen, der auf einer bestimmten, zur Zersetzung hinreichenden Temperatur gehalten wird, und der mit einem Rückflußkühler versehen ist.

Phenyl-fluorsulfonat, $C_6H_5.O.SO_2F$.

Das Phenyl-diazoniumfluorsulfonat wurde in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. $90.0-94.6^\circ$, der von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist.

0.2970 g Subst.: 35.61 ccm N (22.3° , 741 mm). — $C_6H_5N_2SO_3F$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.51.

34 g Diazoniumsalz wurden bei 110° zersetzt. Die entstandene Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf abgetrieben und in Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wurde einige Male mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde durch Destillation fraktioniert. Die Ausbeute an Phenyl-fluorsulfonat betrug 12 g = 40% d. Th.

Farblose, anisol-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.⁷⁵⁶ 179.6° ; wie die folgenden Verbindungen unlöslich in Wasser und mischbar z. B. mit Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Ligroin, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol,

Xylol, Pyridin. Wird durch siedendes, auch durch angesäuertes Wasser nicht angegriffen. Wäßrige Alkalien bewirken langsame Hydrolyse des Fluoratoms; diese Reaktion verläuft schnell bei der Anwendung alkohol. Alkali-Lösungen, man bedient sich ihrer zur Analyse. Das Fluor wird dazu aus schwach alkalischer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, darauf wird nach dem Abfiltrieren des Niederschlages die Phenyl-schwefelsäure durch Kochen mit Salzsäure zersetzt und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

0.3285 g Subst.: 0.4912 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.3336 g Subst.: 0.4372 g BaSO₄. — 0.6734 g Subst.: 0.1486 g CaF₂.

C₆H₅SO₂F. Ber. C 40.89, H 2.86, S 18.21, F 10.79. Gef. C 40.78, H 3.11, S 18.00, F 10.74.

$d_4^{20.3} = 1.3361$, $d_4^{25.3} = 1.3298$, $d_4^{30.7} = 1.3231$; $n_D^{21.6} = 1.4640$; $M_D = 36.41$.

Dampfdichte-Bestimmung (nach V. Meyer, Siedeflüssigkeit Malonester): 0.2962 g Subst. verdrängten 39.2 ccm Luft (21°, 748 mm). Mol.-Gew. ber. 176.1, gef. 185.2.

o-Tolyl-fluorsulfonat, C₇H₇.O.SO₂F.

Die früher beschriebene Diazoniumverbindung wurde in einer Ausbeute von 55% d. Th. erhalten. 55 g des Salzes wurden bei 125° zersetzt und ergaben 20.6 g *o*-Tolyl-fluorsulfonat = 43% d. Th. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₇₆₄ 191.6—192.6°. Durch Lösen in alkohol. Kalilauge wurde die Verbindung in *o*-tolyl-schwefelsaures Kalium umgewandelt, aus welchem durch Kochen mit Salzsäure und darauffolgende Oxydation Salicylsäure gewonnen wurde.

0.2691 g Subst.: 0.4359 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.6386 g Subst.: 0.7708 g BaSO₄. — 0.3668 g Subst.: 0.0724 g CaF₂.

C₇H₇SO₂F. Ber. C 44.19, H 3.71, S 16.86, F 9.99. Gef. C 44.18, H 3.86, S 16.58, F 9.61.

$d_4^{21.7} = 1.2896$, $d_4^{24.7} = 1.2866$, $d_4^{29.8} = 1.2801$; $n_D^{21} = 1.4673$; $M_D = 40.91$.

Diphenylen-4.4'-difluorsulfonat, C₁₂H₈(O.SO₂F)₂.

Diphenylen-4.4'-bis-diazoniumfluorsulfonat wurde in einer Ausbeute von 45% erhalten. Aus warmem Wasser umkrystallisiert, gelbes Pulver, das sich bei 132.2—134.2° lebhaft zersetzt.

0.2030 g Subst.: 24.45 ccm N (21°, 742 mm). — C₁₂H₈N₄(SO₂F)₂. Ber. N 13.79. Gef. N 13.65.

19 g Diazoniumsalz wurden bei 145° zersetzt. Der Rückstand wurde mit 50 ccm siedendem Alkohol ausgezogen. Die Lösung wurde mit 250 ccm Wasser verdünnt, worauf sich ein Niederschlag bildete, und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde durch erneutes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit schwach alkalischem Wasser gereinigt. Ausbeute 0.8 g Diphenylen-difluorsulfonat; der größte Teil der Substanz blieb in der Flüssigkeit suspendiert. Farblose, kräftig aromatisch riechende Nadeln, welche unter vorhergehendem Sintern unzersetzt bei 94.8° schmelzen.

0.4549 g Subst.: 0.5919 g BaSO₄. — C₁₂H₈(SO₂F)₂. Ber. S 18.31. Gef. S 17.87.

p-Chlorphenyl-fluorsulfonat, C₆H₄Cl.O.SO₂F.

Ausbeute an *p*-Chlorphenyl-diazoniumfluorsulfonat 50%. Aus warmem Wasser umkrystallisiert, farblose derbe Prismen mit abgeschrägten

Endflächen, die sich bei 120.6° und darüber zersetzen. In Alkohol ziemlich löslich.

0.1354 g Sbst.: 14.00 ccm N (22.7°, 741 mm). — $C_6H_4ClN_2SO_3F$. Ber. N 11.74. Gef. N 11.64.

22 g Diazoniumsalz wurden bei 145° zersetzt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, diese Lösung wurde zuerst mit verd. Natronlauge und darauf mehrere Male mit Wasser geschüttelt und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers und Fraktionieren wurden 7.1 g *p*-Chlorphenyl-fluorsulfonat = 37% d. Th. erhalten. Farblose, stark aromatisch-orangenartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₇₅₃ 208–211°.

0.2447 g Sbst.: 0.2616 g BaSO₄. — $C_6H_4ClSO_3F$. Ber. S 15.23. Gef. S 14.68.
 $d_4^{21.3} = 1.4678$; $n_D^{21.3} = 1.4888$; $M_D = 41.38$.

o-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2).O.SO_2F$.

Das *o*-Nitrophenyl-diazoniumfluorsulfonat wurde in einer Ausbeute von 60% erhalten. Aus warmem Wasser umkrystallisiert, in dem es mäßig löslich ist, gelbe Nadeln, die von 146.2° an zur braunroten Flüssigkeit zusammenschmelzen, welche sich, weiter erhitzt, unter Abscheidung kohligter Stoffe zersetzt. Werden größere Mengen der Substanz an einer Stelle erhitzt, so erfolgt heftige Reaktion, die sich durch die ganze Masse unter Feuer-Erscheinung fortpflanzt. Beim Kochen des Diazoniumsalzes mit Wasser wird der Stickstoff nur langsam entwickelt.

0.2973 g Sbst.: 0.2807 g BaSO₄. — $C_6H_4(NO_2)N_2SO_3F$. Ber. S 12.87. Gef. S 12.97.

10 g des Diazoniumsalzes wurden in einem Verbrennungsrohr verteilt, und die Zersetzung wurde durch Erhitzen an einem Ende eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgezogen, der darauf mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Der Abdampfdruckstand des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Flüssigkeit stark schäumte und stieß, so daß, wie bei den folgenden Nitroverbindungen, noch kein befriedigender Reinheitsgrad erreicht werden konnte. Ausbeute 0.7 g *o*-Nitrophenyl-fluorsulfonat = 8% d. Th. Kräftig gelb gefärbte Flüssigkeit von angreifendem, aromatischem Geruch, Sdp.₂₈ 152°. Von den Nitro-Derivaten scheint die *o*-Verbindung physiologisch am stärksten zu wirken.

0.3296 g Sbst.: 0.3450 g BaSO₄. — $C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.38.

m-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2).O.SO_2F$.

Die Ausbeute an Diazoniumsalz betrug 62%. Nach dem Umkrystallisieren aus viel warmem Wasser fast farblose Nadeln, die sich bei 142.0 bis 144.3° unter Abscheidung einer kohligten Masse zersetzen.

0.3182 g Sbst.: 31.82 ccm N (23.5°, 734 mm).
 $C_6H_4(NO_2)N_2SO_3F$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.12.

16 g des Diazoniumsalzes, wie die *o*-Verbindung verarbeitet, gaben 1.7 g *m*-Nitrophenyl-fluorsulfonat = 12% d. Th. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von schwachem, würzig-nitrobenzol-ähnlichem Geruch. Sdp.₂₂ 154°.

0.5941 g Sbst.: 0.6132 g BaSO₄. — $C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.18.

p-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2).O.SO_2F$.

Das *p*-Nitrophenyl-diazoniumfluorsulfonat wurde in 50-proz. Ausbeute gewonnen. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich lebhaft bei 145.1–145.7° unter Verkohlung zersetzen.

0.3164 g Sbst.: 31.90 ccm N (23°, 738 mm).

$C_6H_4(NO_2)N_2SO_3F$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.29.

16.5 g der Diazoniumverbindung gaben, wie das *o*-Salz verarbeitet, 1.8 g *p*-Nitrophenyl-fluorsulfonat = 12% d. Th. Farbe und Geruch wie bei der *m*-Verbindung. Sdp.₁₉ 156°.

0.6381 g Sbst.: 0.6588 g $BaSO_4$. — $C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.17.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.

408. Hanns John: Chinolin-Derivate, VII. Mittel.: Zur Kenntnis der Chininsäure.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 18. August 1930.)

Die Notwendigkeit, größere Mengen Chininsäure (6-Methoxychinolin-4-carbonsäure) aus Chinin bzw. Conchinin durch Oxydation dieser Basen mit Chromsäure zu bereiten, gab Veranlassung, bei diesem von Zd. Skraup¹⁾ zuerst beschriebenen Verfahren, die Erlangung einer möglichst hohen Ausbeute in kürzester Zeit anzustreben. Diesbezüglich angestellte Versuche, welche unter immer vollkommen gleichen Bedingungen sowohl betreffs der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, der erforderlichen Reagenzien und der Art des Ansatzes als auch der Aufarbeitung durchgeführt wurden, ergaben:

Conchinin lieferte bei der Oxydation nach der Methode von Zd. Skraup²⁾ unter den angewandten Verhältnissen maximal 42% d. Th. Chininsäure (I). Zusatz von Eisen — als Ferrosulfat — zur Lösung des Conchinins erhöhte die Ausbeute auf 55% (II). Kobalt, Nickel und Vanadin waren ohne Einfluß (III). Mangan — als Braunstein, Mangansulfat oder Kaliumpermanganat zugefügt — ließ bei einer Konzentration des Metalls von 100 mmol/Liter im Mittel 75% an bereits sehr reiner Chininsäure erlangen (IV). Da bei jeder dieser Oxydationen bei Gegenwart von Mangan nach Beendigung des Erhitzens noch unverbrauchte Chromsäure vorhanden war, wurde deren Gewicht herabgesetzt und hierbei gefunden, daß für die Erreichung der bisher erzielten optimalen Ausbeute von 75% die Chromsäure mindest das Doppelte des Conchinins betragen muß (V). Bei Variation der bei den vorstehend erörterten Versuchen immer in Anwendung gebrachten Menge Schwefelsäure wurde eine Konzentration derselben von 8% als am günstigsten erkannt (VI). Ersatz des Mangans durch Magnesium, Aluminium, Kupfer, Silber, Cer und Blei steigerte die Ausbeute nicht über 48%, welches Ergebnis sich durch Quecksilber auf 28% erniedrigte. Chlor, Arsen und Kieselgur erwiesen sich gleich-

¹⁾ Monatsh. Chem. **2**, 592 [1881].

²⁾ Monatsh. Chem. **2**, 589 [1881]; Fr. Hirsch, Monatsh. Chem. **17**, 327 [1896].