

HANS MEERWEIN, GERHARD DITTMAR¹⁾, GÜNTER KAUFMANN²⁾
und RODERICH RAUE³⁾

Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, III⁴⁾

ÜBER DIE ISOMERIE ZWISCHEN DIAZOSULFONEN
UND DIAZONIUM-SULFINATEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 23. August 1956)

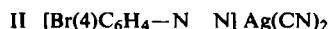
Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Die in der Literatur beschriebene Isomerie zwischen dem stabilen, kovalenten 2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon und dem labilen 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-nitrobenzolsulfonat existiert nicht. Die Verbindung tritt nur in Form des stark polarisierten Diazosulfons auf. Dagegen lassen sich durch Umsetzung der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure bzw. deren Salze mit geeigneten Diazoniumchloriden oder -hydrogensulfaten echte, wasserlösliche Diazonium-sulfinate in fester Form gewinnen. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie durchweg ein Mol. „überschüssige“ 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure enthalten. Eine neue Bildungsweise der Diazosulfone wird beschrieben.

Die aromatischen Diazoverbindungen treten bekanntlich in den beiden Extremformen auf: den rein heteropolaren Diazoniumsalzen (a) und den kovalenten Diazoverbindungen (b),



zwischen denen es, je nach der Polarisierbarkeit des Anions und der Natur der im aromatischen Kern befindlichen Substituenten alle Übergänge gibt. Während in Lösung Gleichgewichte zwischen den nicht dissoziierten, kovalenten Diazoverbindungen und den isomeren Diazoniumsalzen bzw. deren Ionen bestehen, kann im festen Zustande, da es sich um mesomere Grenzzustände handelt, keine echte Isomerie zwischen den beiden Formen der Diazoverbindungen existieren^{*)}. So gibt es auch keine mit den Azocyaniden isomeren festen Diazoniumcyanide, deren Existenz angesichts der leichten Polarisierbarkeit des Cyanions von vornherein unwahrscheinlich erscheint, sondern nur solche, bei denen das Cyanion entweder durch ein überschüssiges Molekül Blausäure (I) oder durch Komplexbildung mit Silbercyanid (II) stabilisiert ist⁵⁾.



¹⁾ Dissertat. Marburg 1949. ²⁾ Dissertat. Marburg 1951. ³⁾ Dissertat. Marburg 1952.

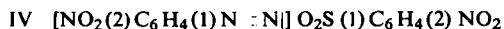
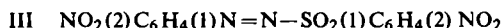
⁴⁾ II. Mitteil.: H. MEERWEIN und Mitarbb., Chem. Ber. **90**, 841 [1957], vorstehend.

^{*)} Zu der Zeit, als der Begriff der Mesomerie noch unbekannt war, versuchte A. HANTZSCH (Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2180 [1900]) die Eigenschaften stark polarisierter Diazoniumsalze durch die Annahme eines Gleichgewichts zwischen den Diazoniumsalzen und den kovalenten Diazoverbindungen in festem Zustand zu erklären.

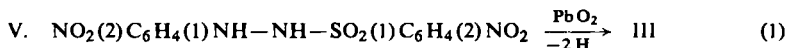
⁵⁾ H. EULER und A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 4166 [1901]; A. HANTZSCH und K. DANZIGER, ebenda **30**, 2547 [1897].

Neutralisiert man in I die überschüssige Blausäure mit Lauge, so geht das entstehende farblose Diazoniumcyanid sofort in das gelbe Azocyanid über.

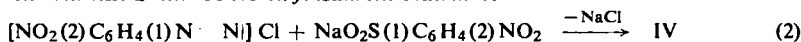
Der einzige in der Literatur beschriebene Fall einer wirklichen Isomerie zwischen einem Diazoniumsalz und der entsprechenden Azoverbindung ist die von M. CLAASZ⁶⁾ aufgefundene Isomerie zwischen dem stabilen 2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon (III) und dem labilen 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-nitrobenzolsulfinat (IV).



Das stabile Diazosulfon (III) erhielt CLAASZ durch Oxydation des 2-Nitrobenzolsulfonsäure-2'-nitrophenylhydrazids (V) durch Kochen mit Bleidioxyd in Aceton:

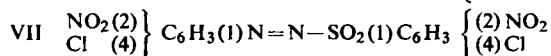
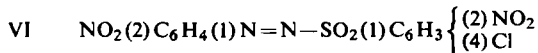


Das labile Diazoniumsulfinat (IV) entstand bei der Umsetzung von 2-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit 2-nitrobenzolsulfinsaurem Natrium:



Da uns die Angaben von CLAASZ aus den oben angeführten Gründen unwahrscheinlich erschienen, haben wir sie nachgeprüft und erwartungsgemäß festgestellt, daß sie auf einem Irrtum beruhen. Die nach den beiden, oben skizzierten Methoden hergestellten Verbindungen sind identisch und stellen auf Grund der Unlöslichkeit in Wasser und der geringen Leitfähigkeit in Acetonitril ($\Lambda = 1.529 \Omega^{-1} \text{cm}^2$) das allerdings stark polarisierte 2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon (III) dar. Das sog. stabile Diazosulfon von M. CLAASZ existiert nicht⁷⁾.

Um unbedingt sicher zu gehen, haben wir auch das 4'-Monochlor- und das 4,4'-Dichlorderivat des CLAASZschen Diazosulfons (VI und VII)



auf den beiden, von CLAASZ eingeschlagenen Wegen hergestellt. In keinem der beiden Fälle haben sich Andeutungen für das Bestehen einer Isomerie ergeben. Die auf den beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Diazosulfone sind identisch.

Wenn damit auch wohl mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß keine isomeren Diazosulfone und Diazoniumsulfinate in festem Zustande existieren, so ist damit nicht gesagt, daß es unmöglich ist, feste Diazoniumsulfinate herzustellen, wenn man nur durch geeignete Substitution die Bildung des heteropolaren Diazoniumsalzes be-

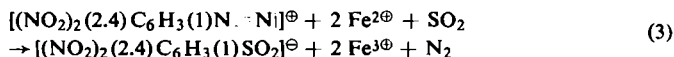
⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1415 [1911].

⁷⁾ Das Diazosulfon (III) unterliegt in Acetonitrillösung an der Luft einer außerordentlich schnellen Autoxydation zu dem entsprechenden Diazoniumsulfonat, wobei die Leitfähigkeit innerhalb von 25 Min. auf den achtfachen Wert ansteigt und die zunächst gelbe Lösung fast farblos wird. Das gleichzeitig oder nach einiger Zeit auskristallisierende 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-nitrobenzolsulfonat ist sehr beständig, Schmp. 163—164° u. Zers., und erinnert in dieser Beziehung an die Diazoniumsalze der Naphthalinsulfonsäuren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das sog. stabile Diazosulfon von M. CLAASZ (Schmp. 145°) in Wirklichkeit dieses Diazoniumsulfonat darstellt.

günstigt. Dies kann einerseits durch Vergrößerung der Acidität der Arylsulfinsäure, andererseits durch Steigerung der Basizität der Diazoniumbase geschehen.

Andeutungen für die Existenz von Diazoniumsulfinate in *Lösung* ergaben sich bereits bei der Neutralisation der wäßrigen Lösungen von Benzol-, *p*-Toluol- und Anisol-diazoniumhydroxyd mit 2-Nitro-benzolsulfinsäure. Es erfolgt keine Abscheidung eines Diazosulfons, wie bei der Verwendung nicht negativ substituierter Arylsulfinsäuren⁸⁾, vielmehr erhält man gelbe Lösungen, die sich bei 0° tagelang unverändert halten. Beim vorsichtigen Einengen im Vakuum erhält man jedoch keine Diazoniumsulfinate, sondern Diazosulfone, die sich besser durch Umsetzung der betreffenden Diazonium-fluoroborate mit dem Ammoniumsalz der 2-Nitro-benzolsulfinsäure in Acetonitrillösung gewinnen lassen. Sie besitzen keinen Salzcharakter, sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Allerdings zeichnen sie sich, im Gegensatz zu den Diazosulfonen aus nicht negativ substituierten Arylsulfinsäuren, durch eine mit zunehmender Polarisierung der N—SO₂-Bindung wachsende Unbeständigkeit aus und zersetzen sich beim Aufbewahren innerhalb weniger Tage.

Zur Gewinnung echter fester Diazonium-sulfinate wandten wir uns dann der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure zu. Sie ist eine starke Säure, Äquivalentleitfähigkeit = 332.1 Ω⁻¹ cm², und wird aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Mineralsäuren nicht gefällt. Die 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure war bisher unbekannt⁹⁾, da sie sich nach den üblichen Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren nicht oder doch nur sehr umständlich und mit mangelhaften Ausbeuten gewinnen läßt. Wir fanden in der *Einwirkung von Eisen(II)-sulfat auf die mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 2,4-Dinitro-benzol-diazoniumsulfat in 80-proz. Schwefelsäure* eine bequeme und ergiebige Darstellungsmethode:



Die 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure bzw. deren Ammoniumsalz haben wir mit einer Reihe von Diazoniumchloriden von wachsender Basizität der zugehörigen Diazoniumbase umgesetzt. Zur Anwendung kamen die Diazoniumchloride aus folgenden Aminen:

- | | | |
|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| 1. 2-Nitro-4-chlor-anilin | 4. 2-Chlor-anilin | 7. 4-Brom-anilin |
| 2. 2-Nitranilin | 5. 3-Brom-anilin | 8. 4-Chlor-anilin |
| 3. 2,4-Dichlor-anilin | 6. 3-Chlor-anilin | 9. <i>p</i> -Toluidin |

Die aus den Aminen 1—4 dargestellten Diazoniumchloride setzen sich mit der freien 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure zu den entsprechenden Diazosulfonen um, wobei es charakteristisch ist, daß die Diazosulfone, ausgehend von den Aminen 1—3, sofort ausfallen, während sich das Diazosulfon aus dem 2-Chlor-benzol-diazoniumchlorid und der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure erst nach längerer Zeit abscheidet,

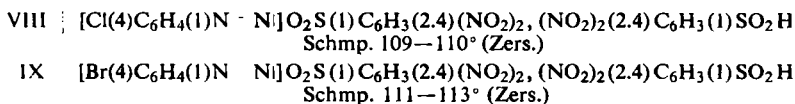
⁸⁾ Bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen tritt auch in diesem Falle keine Abscheidung eines Diazosulfons ein (A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 640 [1898]).

⁹⁾ Daß die Angaben von W. DAVIES und Mitarbb. (J. chem. Soc. [London] 1931, 624) über die Herstellung der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure durch Erhitzen des 2,4-Dinitro-benzolsulfon-säure-hydrazids mit Salzsäure auf einem Irrtum beruhen, haben wir unabhängig und gleichzeitig mit H. BRADBURY und F. J. SMITH (J. chem. Soc. [London] 1952, 2943) festgestellt.

ein Zeichen dafür, daß das in Lösung befindliche Diazoniumion erst nach hinreichender Polarisierung durch das sich nähernde Sulfination mit diesem zu dem unlöslichen Diazosulfon zusammentritt¹⁰⁾.

3-Brom- und 3-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (Nr. 5 und 6) setzen sich nicht mit der freien 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure, wohl aber mit deren Ammoniumsalz zu den Diazosulfonen um, doch erfolgt auch hier die Abscheidung erst nach einiger Zeit.

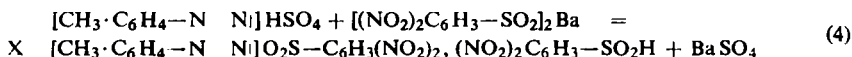
Aus dem 4-Brom- und 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (Nr. 7 und 8) entstehen auch mit dem Ammoniumsalz der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure keine Diazosulfone mehr. Vielmehr erhält man, und zwar auch erst nach einiger Zeit, Niederschläge, die auf 1 Mol. Diazoniumsulfinat 1 Mol. freie 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure enthalten:



Die Verbindungen verhalten sich wie echte Diazoniumsalze. Sie lösen sich, im Gegensatz zu den Diazosulfonen, mäßig in kaltem, reichlicher in warmem Wasser mit gelber Farbe und kongosaurer Reaktion. Die Löslichkeit des sauren 4-Chlor-benzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzol-sulfinats (VIII) beträgt 1,85 g in 100 ccm Wasser bei 20°. Die wäßrigen Lösungen kuppeln momentan mit β -Naphthol zu einem dunkelroten Azofarbstoff und geben mit Silbernitrat eine Fällung von 2,4-dinitro-benzolsulfinsäurem Silber.

Von dem sauren 4-Chlor-benzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzol-sulfinat (VIII) wurde die Äquivalentleitfähigkeit in wäßriger Lösung bestimmt. Zieht man von dem gefundenen Wert, $\Lambda = 419,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, die Äquivalentleitfähigkeit der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure, $\Lambda = 332,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, ab, so bleibt für die Äquivalentleitfähigkeit des Diazonium-sulfinats der Wert $\Lambda = 87,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, der gut mit den von HANTZSCH¹¹⁾ an verschiedenen Diazoniumsalzen gefundenen Werten übereinstimmt.

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen des *p*-Toluoldiazoniumchlorids mit derjenigen des 2,4-dinitro-benzolsulfinsäuren Ammoniums entsteht auch nach längerer Zeit keinerlei Fällung. Zur Gewinnung des entsprechenden Diazonium-sulfinats haben wir daher das *p*-Toluoldiazonium-hydrogensulfat mit dem Bariumsalz der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure umgesetzt:



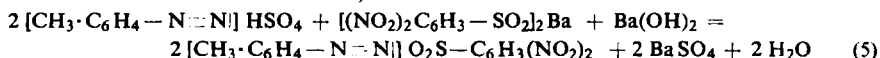
Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats erhält man, ohne jede Stickstoffabspaltung, eine beständige klare, gelb gefärbte Lösung. Beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuum scheidet sich ein mikrokristallines, gelbes Produkt vom Schmp. 89—91° (Zers.) ab, ebenso wie die Verbindungen VIII und IX, auf 1 Mol. des zu erwartenden 4-Methylbenzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzolsulfinats 1 Mol. freie 2,4-

¹⁰⁾ Vgl. die langsame Umwandlung der Diazoniumhydroxyde in die Diazohydrate, der cyclischen Ammoniumbasen der *N*-Alkyl-chinoline, -isochinoline, -acridine usw. in die Pseudobasen (s. die Zusammenstellung bei C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in organic Chemistry, Cornell University Press, New York 1953, S. 575 ff.).

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1612 [1898].

Dinitrobenzolsulfinsäure enthält (X). Die Verbindung hat typischen Salzcharakter. Sie ist löslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Das entsprechende *neutrale* 4-Methylbenzoldiazonium-2'.4'-dinitrobenzolsulfinat scheint nicht beständig zu sein. Führt man die Umsetzung zwischen dem *p*-Toluoldiazoniumhydrogensulfat und dem Bariumsalz der 2.4-Dinitrobenzolsulfinsäure unter Zusatz von soviel Bariumhydroxyd durch, daß die Entstehung des neutralen Diazoniumsulfinate zu erwarten ist,



so erhält man nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats eine gelbe Lösung, die beim Eindampfen im Vakuum bei 25° unter Abscheidung eines amorphen, orangegelb gefärbten Harzes sauer wird. Schließlich, wenn das Verhältnis Diazoniumbase zu 2.4-Dinitrobenzolsulfinsäure 1:2 geworden ist, bleibt die Lösung klar, und beim weiteren Einengen erhält man in einer Ausbeute von 53.3% das bereits oben beschriebene saure Salz, gebildet aus 1 Mol. 4-Methylbenzoldiazonium-2'.4'-dinitrobenzolsulfinat und 1 Mol. überschüssiger 2.4-Dinitrobenzolsulfinsäure (X).

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß diese sauren Diazoniumsulfinate von den von A. HANTZSCH und R. GLOGAUER¹²⁾ dargestellten Anlagerungsverbindungen der Arylsulfinsäuren an Diazosulfone und andere Azoverbindungen vollkommen verschieden sind. Diese Anlagerungsverbindungen besitzen keinen Salzcharakter, sind in Wasser vollkommen unlöslich und sind nicht sauer. Wir haben eine Reihe derartiger Anlagerungsverbindungen hergestellt und bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß die in 2-Stellung substituierten Arylsulfinsäuren, also auch die 2.4-Dinitrobenzolsulfinsäure, keine derartigen Anlagerungsverbindungen geben.

Saure Diazoniumsalze, wenn auch von verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlicher Stabilität, sind in großer Zahl bekannt¹³⁾. Eine besonders weitgehende Analogie besteht zwischen den sauren Diazoniumsulfinate und den bereits eingangs erwähnten sauren Diazoniumcyaniden. Auch in diesem Falle sind die neutralen Diazoniumcyanide unbeständig und gehen spontan in die kovalenten Azocyanide über. Auch die von R. HUISGEN¹⁴⁾ aufgefundene Überführung der kovalenten Diazoacetate in die ionisierten Diazoniumacetate beim Auflösen derselben in Eisessig gehört hierher, wenn auch in diesem Falle die sauren Diazoniumacetate nicht in fester Form gefaßt werden konnten. Bei der Neutralisation der freien Essigsäure durch Pyridin verschwindet auch hier der Salzcharakter. Eine Zunahme des heteropolaren Charakters durch Angliederung eines zweiten Säuremoleküls ist auch bei den Oxonium- und Carbonium-Salzen bekannt¹⁵⁾.

Bezüglich der Konstitution der sauren Diazoniumsulfinate halten wir angesichts der Neigung der Sulfinsäuren zur Assoziation¹⁶⁾ eine Bindung des zweiten Säuremoleküls durch eine Wasserstoffbrücke für wahrscheinlicher als eine Anlagerung an

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2548 [1897].

¹³⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1153 [1897].

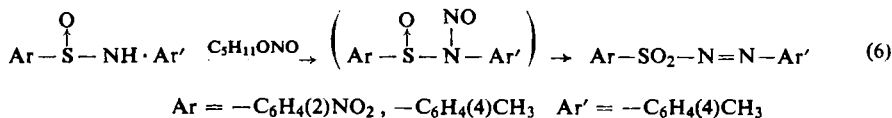
¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 574, 190 [1951].

¹⁵⁾ Fr. STRAUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3277 [1904]; M. GOMBERG und L. H. CONE, Liebigs Ann. Chem. 370, 147 [1909].

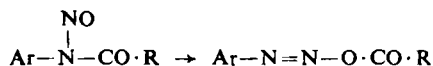
¹⁶⁾ W. G. WRIGHT, J. chem. Soc. [London] 1949, 687.

das Diazoniumion, wie sie von A. HANTZSCH¹⁷⁾ für die sauren Diazoniumsalze vorgeschlagen wurde.

Zum Schluß sei noch eine neuartige Bildungsweise der Diazosulfone mitgeteilt, die wir im Verlaufe unserer Versuche zur Darstellung der Diazoniumsulfinate aufgefunden haben, und die ein gewisses theoretisches Interesse besitzt. *Arylsulfinsäure-arylide* liefern bei der Behandlung mit *Amylnitrit* Diazosulfone in guten Ausbeuten:



Die primär entstehenden Nitrosoverbindungen können nicht isoliert werden. Die Reaktion erinnert an die von R. HUISGEN und Mitarbb.¹⁸⁾ eingehend untersuchte Umlagerung der Nitrosoacetyl-anilide in die Benzoldiazoester:



Den FARBENFABRIKEN BAYER und der CHEMISCHEN FABRIK SCHERING AG., Berlin, danken wir aufrichtig für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Der Anteil der in der Überschrift genannten Mitarbeiter bei der Durchführung der Versuche ist durch die in Klammern beigefügten Anfangsbuchstaben gekennzeichnet.

2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon (III) (D.)

1. Durch Oxydation des 2-Nitro-benzolsulfonsäure-2'-nitro-phenylhydrazids (Gl. 1): Das Phenylhydrazid (V) gewinnt man am besten durch Eingießen einer aus 13.8 g *o*-Nitranilin, 150ccm konz. Salzsäure und 7.6 g Natriumnitrit in 30ccm Wasser hergestellten Lösung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in 200ccm mit Schwefeldioxyd gesättigten Eisessig. Ausb. 12 g (71% d. Th.). Zitronengelbe Prismen, Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Dioxan 149–150° (Zers.)¹⁹⁾. Daneben entstehen 2.6 g (11.73%) *o*-Nitro-benzolsulfochlorid (vgl. die II. Mitteil. 4)).

3.38 g ($1/100$ Mol) 2-Nitro-benzolsulfonsäure-2'-nitro-phenylhydrazid werden bei 0° in 100ccm 1*n* NaOH gelöst und unter Umschütteln und Ausschluß des Tageslichts aus einer Bürette tropfenweise mit einer Auflösung von 6.59 g ($2/100$ Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 50ccm Wasser versetzt. Die tiefrote Farbe der Lösung verschwindet allmählich und schlägt am Ende der Zugabe in Orange gelb um. Das ausgefallene 2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon (III) wird abgesaugt, mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und unter Lichtausschluß über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 2.5 g (74% d. Th.); Schmp. 100–102° unter Verpuffung. Durch vorsichtiges Auflösen in der fünffachen Menge Acetonitril bei 60° und rasches Abkühlen auf –15° kann es unter Verlust umkristallisiert werden. Der Zers.-P. steigt hierdurch auf 104°. *Sorgfältig getrocknete Präparate neigen zur Explosion*. Das Diazosulfon ist namentlich in feuchtem Zustande lichtempfindlich.



¹⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1158 [1897].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 562, 137 [1949]; 573, 163, 181 [1951]; 574, 157, 171, 184 [1951]; 575, 197 [1952].

¹⁹⁾ H. LIMPRICHT, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1241 [1887].

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Diazosulfon in Stickstoff und 2,2'-Dinitro-diphenylsulfon, Schmp. 183° (38.5%). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Nitrobenzol (32.4%) und 2,2'-Dinitro-diphenyl, Schmp. 125° (20.4%).

Die von M. CLAASZ²⁰⁾ angegebene Oxydation des Phenylhydrazids durch Erwärmen der acetonischen Lösung mit Bleidioxid führt nicht zum Diazosulfon. Vielmehr zerfällt das Phenylhydrazid hierbei, ähnlich wie beim Erwärmen mit Laugen, unter Abspaltung von Stickstoff.

2. Durch Umsetzung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit 2-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium (Gl. 2): Die aus 5.5 g *o*-Nitranilin ($\frac{1}{25}$ Mol), 40ccm konz. Salzsäure, 3.1 g Natriumnitrit in 20ccm Wasser bereitete Lösung von *o*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid versetzt man zur Entfernung der Salpetrigen Säure mit etwas Amidosulfonsäure, filtriert durch eine Glasfritte und verdünnt mit Wasser auf 200ccm. Dann gibt man 100ccm 2*n* Natriumacetat hinzu und läßt bei -5° unter Lichtausschluß und Rühren innerhalb von 1 Min. eine Lösung von 7.5 g 2-Nitro-benzolsulfinsäure¹⁾ und 1.6 g Natriumhydroxyd in 100ccm Wasser einlaufen. Nach 10 Stdn. wird das Diazosulfon abgesaugt, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und getrocknet. Ausb. 11.2 g (83% d. Th.); Schmp. 104° u. Verpuffung.

Autoxydation des 2-Nitrobenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfons zum 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-nitrobenzolsulfonat (K.): 350 mg des Diazosulfons werden in 20ccm Acetonitril gelöst und die Lösung über Nacht unverschlossen stehengelassen. Aus der inzwischen hellgelb gewordenen Lösung hat sich das 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-nitrobenzolsulfonat in farblosen Nadeln abgeschieden. Man saugt ab und wäscht mit wenig Acetonitril nach. Erhalten werden 300 mg (86% d. Th.); Schmp. 163—164° (Zers.).

$C_{12}H_8O_7N_4S$ (352.3) Ber. S 9.10 Diazo-N 7.9 Gef. S 9.15 Diazo-N 7.8

Der Diazostickstoff wurde durch Zugabe von Kupfer(I)-chlorid zur salzsauren Lösung des Diazoniumsulfonats bestimmt.

Das Salz ist identisch mit dem durch Umsetzung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit 2-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium unter Zusatz von Natriumacetat hergestellten Präparat.

In ganz gleicher Weise wurden auf den beiden unter 1. und 2. beschriebenen Wegen die beiden folgenden Diazosulfone hergestellt (R):

2-Nitro-benzoldiazo-2'-nitro-4'-chlorphenylsulfon (VI), Schmp. 108° unter Verpuffung.

$C_{12}H_7O_6N_4ClS$ (370.7) Ber. S 8.65 Gef. S 8.40

2-Nitro-4-chlor-benzoldiazo-2'-nitro-4'-chlorphenylsulfon (VII), Schmp. 104—105° unter Verpuffung.

$C_{12}H_6O_6N_4Cl_2S$ (405.2) Ber. S 7.91 Gef. S 8.17

Beide Diazosulfone unterliegen in Acetonitrillösung sehr leicht der Autoxydation zu den entsprechenden Diazoniumsulfonaten.

*Von der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure
abgeleitete Diazoniumsulfinate und Diazosulfone (R.)*

2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure: 44 g 2,4-Dinitranilin (Schmp. 179°) werden in 250 g Eisessig gelöst und auf 100 g zerhacktes Eis gegossen. Der hellgelbe, sehr fein verteilte Niederschlag wird abgesaugt und feucht in eine Mischung von 360 g konz. Schwefelsäure und 90ccm Wasser eingetragen. Nach dem Abkühlen auf -2° bis -5° wird mit einer Auflösung von 18 g Natriumnitrit in 40ccm Wasser diazotiert. Die Diazotierung muß sehr langsam erfolgen, wobei das

²⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1418 [1911].

Einleitungsrohr des Tropftrichters mit der Nitritlösung bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes reicht. Nach Beendigung der Diazotierung wird die überschüssige Salpetrige Säure durch Zugabe von etwas Amidosulfonsäure zerstört. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird in einem 2-l-Stutzen mit Schwefeldioxyd gesättigt, von dem 42 g aufgenommen werden. In die Lösung läßt man, ohne zu kühlen, unter Rühren und weiterem Einleiten von SO₂ eine Auflösung von 134 g krist. Eisen(II)-sulfat in 160ccm Wasser eintropfen. Um das Schäumen zu verhindern, gibt man 1 Tropfen Siliconentschäumer hinzu. Im Laufe der Reaktion scheidet sich ein Gemisch von 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure und Eisen(III)-sulfat ab. Am folgenden Tag wird abgesaugt und die anhaftende Schwefelsäure, soweit als irgend möglich, durch Abpressen auf Ton entfernt. Durch mehrmalige Extraktion mit Aceton wird die 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure vom Eisen(III)-sulfat getrennt und die Acetonlösung sofort unter vermindertem Druck abdestilliert (Badtemperatur nicht über 25°). Es hinterbleiben 37,8 g 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure (67,7% d. Th.). Aus dem schwefelsauren Filtrat lassen sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Essigester noch 3,6 g 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 74,1% d. Th. beträgt. Aus Acetonitril umkristallisiert, bildet sie ein hellgelbes, mikrokrist. Pulver vom Schmp. 123—124°.

C₆H₄O₆N₂S (232.2) Ber. C 31.04 H 1.74 N 12.07 S 13.81 Äquiv.-Gew. 232.2
Gef. C 31.15 H 1.90 N 11.93 S 13.90 Äquiv.-Gew. 228.0

Da die rohe 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure beim Erhitzen verpufft, darf die Badtemperatur beim Abdestillieren der Aceton- und Essigesterlösung 25° nicht übersteigen. Auf alle Fälle ist beim Arbeiten mit diesem Stoff Vorsicht geboten.

Bariumsulfat, durch Eintragen von Bariumcarbonat in die wäßrige Lösung der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure. Gelbes Pulver, zersetzt sich oberhalb von 250°.

BaC₁₂H₆O₁₂N₄S₂ (599.7) Ber. Ba 22.90 Gef. Ba 22.66, 22.83

Ammoniumsulfat, durch Neutralisieren der Säure mit methanolischem Ammoniak, gelbe Kristalle, Zers.-P. 158—159°.

Saure Diazoniumsulfinate der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure

Saures 4-Chlorbenzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzolsulfinat (VIII): Die aus 1,7 g 4-Chloranilin, 5ccm konz. Salzsäure, 30ccm Wasser und 1,1 g Natriumnitrit in 5ccm Wasser hergestellte Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid gibt man tropfenweise unter Eiskühlung zu einer Lösung von 6,7 g Ammonium-2,4-dinitro-benzolsulfinat in 50ccm Wasser. Alsbald scheidet sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 6,8 g saures 4-Chlorbenzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzolsulfinat (83,9% d. Th.); Schmp. 109—111° (Zers.).

C₁₂H₇O₆N₄ClS · C₆H₄O₆N₂S (602.9) Ber. Cl 5.88 S 10.64 Gef. Cl 5.91 S 10.51

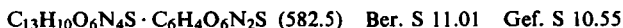
Die wäßr. Lösung reagiert kongosauer und gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silber-2,4-dinitro-benzolsulfinat. Mit alkalischer β-Naphthollösung kuppelt die wäßrige Lösung momentan.

Saures 4-Brombenzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzolsulfinat (IX): Darst. wie die 4-Chlorverbindung, hellgelbes, mikrokrist. Pulver (aus Acetonitril), Schmp. 111—113° (Zers.). Ausb. 72,5% d. Th.

C₁₂H₇O₆N₄BrS · C₆H₄O₆N₂S (647.3) Ber. Br 12.34 S 9.91 Gef. Br 12.38 S 9.76

Saures 4-Methylbenzoldiazonium-2',4'-dinitrobenzolsulfinat (X): In eine Lösung von 3 g Barium-2,4-dinitro-benzolsulfinat (1 Mol.) in 50ccm Wasser läßt man bei 2° unter Rühren eine Lösung von 1,08 g *p*-Toluoldiazonium-hydrogensulfat (1 Mol.) in 10ccm Wasser ein-

trophen. Das ausfallende Bariumsulfat wird am nächsten Tag abfiltriert und das Filtrat bei 25° unter 6 Torr eingedampft. Hierbei scheidet sich das saure 4-Methylbenzoldiazonium-2'-4'-dinitrobenzolsulfinat in hellgelben Kristallen ab, die abgesaugt, mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 1.8 g (61.9% d. Th.); Schmp. 89–91° (Zers.). Das Sulfinat ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Dioxan.



Von der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure abgeleitete Diazosulfone

Im Verlaufe der Untersuchung wurden durch Kuppelung verschiedener Diazoniumchloride mit 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure (Nr. 1–4) bzw. deren Ammoniumsalz (Nr. 5 und 6) eine Reihe von Diazosulfonen dargestellt (siehe die folgende Tabelle).

Von der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure abgeleitete Diazosulfone, $\text{Ar} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(2,4)(\text{NO}_2)_2$

Nr.	Ar	Schmp. (Zers.)	Ausb. in %	Summen- formel	Analysen			
					Cl		S	
					ber.	gef.	ber.	gef.
1	$\text{NO}_2(2)\text{C}_6\text{H}_4$	108–109°	71.4	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_5\text{S}$	—	—	8.41	8.45
2	$\text{Cl}(4)\text{NO}_2(2)\text{C}_6\text{H}_3$	95–96°	76.3	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_5\text{ClS}$	8.53	8.45	7.71	7.70
3	$\text{Cl}_2(2,4)\text{C}_6\text{H}_3$	96–97°	63.0	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}$	17.5	17.0	—	—
4	$\text{Cl}(2)\text{C}_6\text{H}_4$	103°	54.9	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{ClS}$	9.56	10.02	8.65	8.78
5	$\text{Cl}(3)\text{C}_6\text{H}_4$	98–99°	38.7	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{ClS}$	—	—	8.65	8.41
6	$\text{Br}(3)\text{C}_6\text{H}_4$	95–96°	54.9	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{BrS}$	19.24 (Br)	18.93 (Br)	7.72	7.88

Das 2-Nitrobenzoldiazo-2'-4'-dinitrophenylsulfon (Nr. 1) zeigt ebenso wie das entsprechende Diazosulfon der 2-Nitro-benzolsulfinsäure in Acetonitrillösung die außerordentlich rasche Autoxydation zu dem entsprechenden 2-Nitrobenzoldiazonium-2'-4'-dinitrobenzolsulfonat, Schmp. 163–165° (Zers.). Die übrigen oben aufgeführten Diazosulfone sind nicht oder nur sehr schwach autoxydabel.

Darstellung einiger von der o-Nitro-benzolsulfinsäure abgeleiteter Diazosulfone, $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(2)\text{NO}_2$ (K.)

Die Diazosulfone aus der 2-Nitro-benzolsulfinsäure und Benzoldiazoniumchlorid sowie den positiv substituierten Benzoldiazoniumchloriden lassen sich in wäßr. Lösung nicht oder nur sehr schlecht herstellen, da beim Zusammengeben der Komponenten sich kein Diazosulfon abscheidet. Ihre Darstellung gelingt leicht durch Umsetzung der Diazonium-fluoroborate mit dem 2-nitro-benzolsulfinsauren Ammonium in Acetonitrillösung.

Benzoldiazo-2-nitrophenylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(2)\text{NO}_2$: 4.8 g ($1/40$ Mol) Benzoldiazonium-fluoroborat werden in 25 ccm Acetonitril gelöst, 5.18 g ($1/40$ Mol) fein pulverisiertes 2-nitro-benzolsulfinsaures Ammonium hinzugegeben und unter Stickstoff 1 Stde. kräftig geschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Acetonitrils i. Vak. verbleibende Rückstand wird gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.5 g (47.5% d. Th.). Benzoldiazo-2-nitrophenylsulfon; aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert: Schmp. 76° (Zers.).



Das Diazosulfon ist sehr autoxydabel, kuppelt sehr leicht mit β -Naphthol und ist das unbeständigste der von uns dargestellten Diazosulfone. Es zersetzt sich beim Aufbewahren vollständig innerhalb weniger Tage.

In gleicher Weise wurden dargestellt: *4-Methylbenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon*, Schmp. 85° (Zers.), und *4-Methoxybenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon*, Schmp. 125° (Zers.). Auch sie sind sehr zersetzlich und oxydieren sich in Acetonitrillösung leicht zu den entsprechenden Diazoniumsulfonaten.

Darstellung von Diazosulfonen durch Einwirkung von Amylnitrit auf Arylsulfinsäurearylide (Gl. 6) (K.)

2-Nitro-benzolsulfinsäure-p-toluidid: 5.1 g *2-Nitro-benzolsulfinsäure-chlorid*²¹⁾ ($1/40$ Mol) werden in 20 ccm Äther suspendiert und bei 0° mit einer Auflösung von 5.35 g ($1/20$ Mol) *p-Toluidin* in 15 ccm Äther versetzt. Der Äther wird nach kurzem Schütteln abgesaugt, der Rückstand mit Eiswasser nachgewaschen und aus 25 ccm Acetonitril umkristallisiert. Erhalten 1.5 g *2-Nitro-benzolsulfinsäure-p-toluidid* vom Schmp. 127—130° (Zers.).

$C_{13}H_{12}O_3N_2S$ (276.3) Ber. S 11.6 Gef. S 11.3

4-Methylbenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon: 2.8 g ($1/100$ Mol) *2-Nitro-benzolsulfinsäure-p-toluidid* werden in 10 ccm Äther suspendiert, mit 10 ccm Amylnitrit in 5 ccm Äther versetzt und unter Stickstoff $1/2$ Stde. geschüttelt. Dann wird der Äther abgesaugt, die zurückbleibende Kristallmasse mit wenig Äther und hierauf gründlich mit Wasser nachgewaschen. Ausbeute 2 g (64.3% d. Th.) *4-Methylbenzoldiazo-2'-nitrophenylsulfon* vom Schmp. 85° (Zers.).

$C_{13}H_{11}O_4N_3S$ (305.3) Ber. S 10.5 Gef. S 10.5

Das Diazosulfon ist identisch mit dem Umsetzungsprodukt von *p*-Toluoldiazonium-fluoroborat mit *o*-nitrobenzolsulfinsäurem Ammonium in Acetonitrillösung (s. oben).

In ganz analoger Weise erhält man das *4-Methylbenzoldiazo-2'-methylphenylsulfon*²²⁾, Schmp. 98° (Zers.), durch Einwirkung von Amylnitrit auf das *p*-Toluolsulfinsäure-*p*-toluidid²³⁾.

²¹⁾ Franz. Pat. 843073 [1938], SCHERING A. G.; C. 1939 II, 2713.

²²⁾ P. K. DUTT und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 119, 2092 [1921].

²³⁾ Darstellung nach J. v. BRAUN und W. KAISER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 553 [1923].