

FRIEDRICH KLAGES und KASPAR BOTT¹⁾

Über die Bestimmung der Acidität starker Säuren
mit Hilfe aliphatischer Diazoverbindungen, I

**Synthesen und Infrarotspektren
weitgehend säurestabiler aliphatischer Diazoverbindungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Oktober 1963)

Einige aliphatische Diazoverbindungen — hauptsächlich aus der Reihe des Diazocyclopentadiens und der Bis-alkyl- bzw. Bis-arylsulfon-diazomethane — mit zum Teil recht hoher Säurestabilität werden dargestellt. Die der NN-Schwingung zuzuordnende Infrarotabsorption im Wellenzahlenbereich um 2100/cm verschiebt sich mit zunehmender Säurestabilität nach höheren Frequenzen.

Aciditätsmessungen mit Hilfe der Säurezersetzung aliphatischer Diazoverbindungen sind schon lange bekannt²⁾; jedoch beschränkten sie sich bisher auf schwache bis mittelstarke Säuren, weil die meisten Diazoverbindungen zu säureempfindlich sind. Um auch die Acidität starker Säuren nach diesem Verfahren bestimmen zu können, benötigten wir daher eine Reihe von Diazoverbindungen, die einerseits eine abgestufte hohe Säurestabilität aufweisen, andererseits außer der Diazogruppe keine weiteren basischen Zentren im Molekül enthalten, welche ihrerseits mit Säuren in Reaktion treten können (z. B. unter Bildung von Oxoniumsalzen oder auch nur von H-Brücken). Insbesondere der an sich bereits recht säurebeständige Diazomalonestere kam aus diesem Grunde nicht in Betracht³⁾.

Eine erste Klasse von Diazoverbindungen, für die die genannten Voraussetzungen erfüllt sind, fanden wir in zwei Derivaten des Diazocyclopentadiens. Schon das Diazocyclopentadien (II) selbst reagiert wegen der Beteiligung der Grenzformel I mit aromatischem Fünfring relativ langsam mit Säuren⁴⁾, ist jedoch als leicht zersetzliche Flüssigkeit experimentell nur schwer handzuhaben. Wir verwandten deshalb an seiner Stelle das gut kristallisierende, ihm hinsichtlich der Säurestabilität nahestehende Tetraphenyl-diazocyclopentadien (III) und das infolge des elektrostatischen Effekts der vier Chloratome noch etwas säurebeständigere Tetrachlor-diazocyclopentadien (IV). III und IV gestatteten die Aciditätsbestimmung der Trifluoressigsäure in indifferenten Medien.

In einer zweiten Versuchsreihe strebten wir die bisher unbekanntenen Bis-sulfon-diazomethane und die ihnen strukturell nahestehenden Diazomethionsäure-Derivate an, deren Säurestabilität wohl hauptsächlich durch den starken elektrostatischen Effekt der beiden Sulfonyl- (bzw. SO₂X-) Gruppen hervorgerufen wird. Hier konnten die Verbindungen Bis-benzolsulfon-diazomethan (V), Bis-[*p*-toluolsulfon]-diazomethan

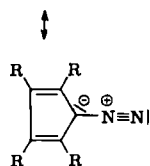
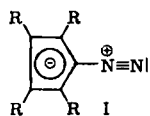
¹⁾ Teil der Dissertat. K. BOTT, Univ. München 1962.

²⁾ A. HANTZSCH, Z. physik. Chem., Abt. A **125**, 251 [1927]; J. N. BRÖNSTED, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2478 [1931]; J. F. NORRIS und W. H. STRAIN, ebenda **57**, 187 [1935].

³⁾ Vgl. 2. Mitteil. (in Vorbereitung).

⁴⁾ W. v. E. DOERING und C. H. DEPUY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 [1953].

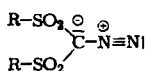
(VI), Bis-[2.4-dimethyl-benzolsulfon]-diazomethan (VII), Bis-[2.4-difluor-benzolsulfon]-diazomethan (VIII), Bis-äthansulfon-diazomethan (IX) und Diazomethionsäure-bis-äthylanilid (X) synthetisiert werden. Schließlich gelang im Falle des Diazo-thioxanthen-*S*-dioxids (XI) auch die Synthese einer Diazoverbindung mit nur *einer* Sulfon-*gruppe* im Molekül.



II: R = H

III: R = C₆H₅

IV: R = Cl



V: R = C₆H₅

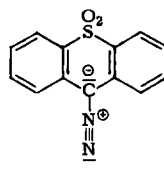
VI: R = C₆H₄ · CH₃ (*p*)

VII: R = C₆H₃(CH₃)₂-(2,4)

VIII: R = C₆H₃F₂-(2,4)

IX: R = C₂H₅

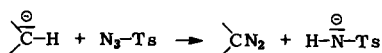
X: R = N(C₂H₅)-C₆H₅



XI

Mit Ausnahme von XI sind alle Verbindungen dieser Reihe säurestabiler als IV und zeigen eine starke Abstufung ihrer Reaktivität bei der Säurezersetzung, so daß die stabilsten von ihnen (VIII und IX) in inerten Lösungsmitteln sogar mit Chlorsulfonsäure und wasserfreier Perchlorsäure noch meßbar rasch reagieren.

Abgesehen von IV, in bekannter Weise durch Dehydrierung von Tetrachlor-cyclopentadienon-hydraxon mit Quecksilberoxid gewonnen, haben wir alle anderen Diazoverbindungen durch Umsetzung der Alkalimetallerivate der stickstofffreien Grundverbindungen mit Tosylazid dargestellt:



Diese bisher nur zur Synthese von Diazo-cyclopentadien⁴⁾ oder zur Gewinnung von Chinon-diaziden aus Phenolen⁵⁾ eingesetzte Methode zur Einführung einer Diazo-*gruppe* in eine aktive Methylenverbindung besitzt demnach ein ziemlich breites Anwendungsgebiet; bei den stark CH-aciden Bis-sulfonyl-methanen kann die Reaktion dadurch wesentlich vereinfacht werden, daß sich diese schon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Tosylazid umsetzen lassen. Nur III, X und XI mit relativ schwach aciden Methylengruppen mußten in ätherischer Lösung über die Lithiumverbindung mit Tosylazid umgesetzt werden.

Versuche, die Methode auch auf die Darstellung der kürzlich beschriebenen⁶⁾ α -Diazo-monosulfone auszudehnen, scheiterten. Ebenso gelang es nicht, die besonders stark CH-aciden Methionsäure-arylester auf diesem Wege in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen.

⁵⁾ J. M. TEDDER und B. WEBSTER, J. chem. Soc. [London] 1960, 4417.

⁶⁾ J. STRATING und A. M. VAN LEUSEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 966 [1962].

Aliphatische Diazoverbindungen besitzen im Wellenzahlenbereich um 2100/cm eine auf die NN-Schwingungen zurückzuführende starke Absorptionsbande, die eine Verschiebung nach höheren Frequenzen erfährt, wenn sich der Bindungsgrad der NN-Bindung dem einer echten Dreifachbindung nähert⁷⁾. Diese Annäherung wird um so stärker sein, je größer der Anteil von Strukturen mit einer echten Dreifachbindung an der Diazomethan-Mesomerie der Verbindungen I bis XI ist. Da andererseits Substituenten, die durch ihren mesomeren und elektrostatischen Effekt diesen Anteil erhöhen, eine Stabilisierung des Moleküls gegen elektrophile Reagentien bewirken, sollte man eine gewisse Parallelität von kurzweiliger Verschiebung der erwähnten Infrarotbande und Säurestabilität erwarten⁸⁾. Wie die Tab. zeigt, war anhand der von uns synthetisierten Diazoverbindungen ein derartiger Vergleich erstmals auf breiterer Basis möglich.

Lage der Infrarotbanden einiger Diazoverbindungen ($\bar{\nu}$)
in Abhängigkeit von der Säurestabilität (a)

Diazo- verbindung	a ⁹⁾	$\bar{\nu}$ ¹⁰⁾ (in cm^{-1})	Farbe
IX	~14	2135	fast farblos
VIII	~14	2145	fast farblos
V	~12	2130	hellgelb
VI	~11	2117	gelbgrün
VII	~10	2109	gelbgrün
X	~ 9	2118	gelbgrün
IV	~ 6	2113	goldgelb
III	~ 3	2082	10tbraun
XI	~ 3	2078	rubinrot

Danach ist die erwartete Parallelität beider Effekte innerhalb der Gruppe der Diazodisulfone und innerhalb der Gruppe der Cyclopentadienderivate gut erfüllt, nicht aber, wenn man von einer Verbindungsgruppe zur anderen übergeht. Noch größer werden die Diskrepanzen bei den säurelabileren Verbindungen Diazomethan, Phenyldiazomethan und Diphenyldiazomethan, deren in CCl_4 bestimmte $\bar{\nu}$ -Werte¹¹⁾ (2128, 2035 und 2020/cm) mit wachsender Säurestabilität sogar abnehmen.

Wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, erfährt die sichtbare Farbe der Diazoverbindungen ebenfalls mit zunehmender Säurestabilität eine hypsochrome Verschiebung.

Über die Kinetik der Säurezersetzung der beschriebenen Diazoverbindungen und ihre Auswertung zu Aciditätsmessungen wird in der 2. Mitteil. dieser Reihe berichtet werden.

7) P. YATES, B. SHAPIRO, N. YODA und J. FUGGER, J. Amer. chem. Soc. 79, 5756 [1957]; E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. 617, 11 [1958], 638, 1 [1960].

8) E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. 638, 1 [1960].

9) Als Maßzahl a für die Säurestabilität wurde der negative Logarithmus des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten k der Zersetzungsreaktion der betreffenden Diazoverbindung zur Konstanten k_0 für die Zersetzung des Diazofluorens durch die gleiche Säure gewählt. Bez. der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und ihrer endgültigen Zahlenwerte vgl. die in Vorbereitung befindliche 2. Mitteil. dieser Reihe.

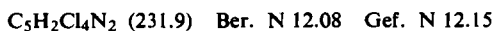
10) Als KBr-Preßlinge vermessen.

11) P. YATES und Mitarbb., s. I. c.⁷⁾.

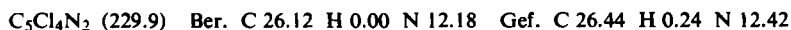
Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Bewilligung von Sachmitteln zu großem Dank verpflichtet. Ferner dankt der eine von uns dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung einer Studienbeihilfe und eines Liebig-Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

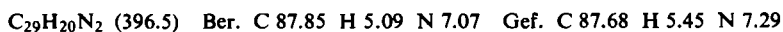
1. *Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon*: Eine Lösung von 27.0 g *Hexachlor-cyclopentadien* in 340 ccm Methanol wird mit 35 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Zur Aufarbeitung fällt man die organischen Reaktionsprodukte mit 1.5 l Wasser aus und extrahiert diese Fällung nach dem Trocknen auf dem Tonteller mit 150 ccm Essigester. Als Eindampfrückstand der Essigesterlösung hinterbleibt das *Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon* in bereits ziemlich reinen, tiefroten Nadeln (Ausb. 14.1 g = 61%), die schon vor Erreichen des Schmelzpunktes verkohlen und sich aus Cyclohexan umkristallisieren lassen.



2. *Tetrachlor-diazocyclopentadien (IV)*: Man rührt eine Suspension von 14.0 g *Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon*, 30 g gelbem *Quecksilberoxid* und 25 g entwässertem Natriumsulfat in 500 ccm Petroläther nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Kalilauge 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren des Bodenkörpers hinterbleiben als Eindampfrückstand der Petrolätherlösung (i. Vak.) 12.8 g (92%) *IV* in goldgelben Nadeln. Schmp. aus Methanol 108°.



3. *Tetraphenyl-diazocyclopentadien (III)*: Einer Lösung von 20 mMol *Phenyllithium* in 20 ccm Äther werden unter Rühren 5.0 g (16 mMol) *2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadien*¹²⁾ zugesetzt. Nach 1 stdg. Einwirkung tropft man zu der entstandenen Lithiumverbindung eine Mischung von 4.6 g *Tosylazid* und 5 ccm Äther und rührt zur Vervollständigung der Reaktion 1/2 Stde. Der Eindampfrückstand der Reaktionsmischung hinterläßt beim Aufnehmen mit 100 ccm Methanol das rohe *III* als unlöslichen Rückstand. Die rotbraune Substanz schmilzt nach Umkristallisieren aus Nitromethan bei 149° (Zers.). Ausb. 3.4 g (64%).



4. *2.4-Difluor-phenylmercaptan*: In eine Mischung von 23.0 g *2.4-Difluor-anilin*¹³⁾ und 26 ccm konz. Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit 300 ccm Wasser bei 0° eine Lösung von 14.0 g *Natriumnitrit* in 80 ccm Wasser eingetropft. Diese Diazoniumsalzlösung gießt man kalt in mehreren Portionen in eine auf 70° erwärmte Lösung von 52 g *Kalium-äthylxanthogenat* und 200 g Borax in 2.5 l Wasser, worauf sich der entstehende Xanthogensäureester als braunes Öl abscheidet. Er wird mit Äther aufgenommen und nach dessen Verdampfung durch 1 stdg. Kochen mit einer Lösung von 23 g Kaliumhydroxid in 150 ccm Äthanol zersetzt. Nach Verdünnen mit 350 ccm Wasser setzt man das *2.4-Difluor-phenylmercaptan* durch wenig konz. Salzsäure frei. Rohausb. 18.3 g (70%). Das Produkt wird direkt weiterverarbeitet.

5. *Bis-[2.4-difluor-benzolsulfon]-methan*: Eine aus 18.0 g rohem *2.4-Difluor-thiophenol*, 5.0 g Natriumhydroxid und 60 ccm Äthanol bereitete Difluor-thiophenolatlösung wird nach Zugabe von 10 g *Methylenchlorid* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Formaldehyd-bis-[2.4-difluor-phenylmercaptan] fällt man mit 200 ccm Wasser (15.6 g = 83%) und oxydiert es

¹²⁾ J. WISLICENUS und H. CARPENTER, Liebigs Ann. Chem. **302**, 223 [1898].

¹³⁾ G. C. FINGER und C. W. KRUSE, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6034 [1956].

ohne weitere Reinigung mit einer Mischung von 100 ccm Eisessig, 60 ccm Acetanhydrid und 40 ccm *Perhydrol*. Nach Beendigung der anfangs heftigen Reaktion durch 2stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad fallen über Nacht 12.4 g (66%) *Bis-[2.4-difluor-benzolsulfon]-methan* in farblosen Kristallen aus, die aus Äthanol bei 182–183° schmelzen.

$C_{13}H_8F_4O_4S_2$ (368.3) Ber. C 42.40 H 2.20 Gef. C 42.78 H 2.15

6. *Bis-[2.4-dimethyl-benzolsulfon]-methan*: 35.0 g *2.4-Dimethyl-thiophenol*¹⁴⁾ werden nach Zusatz einer Lösung von 14.5 g Kaliumhydroxid in 70 ccm Äthanol sowie von 20 ccm *Methylenchlorid* unter den in Versuch 5 angegebenen Bedingungen in das *Formaldehyd-bis-[2.4-dimethylphenylmercaptal]* übergeführt (35.3 g = 96%) und mit der doppelten Menge des dort angegebenen Oxydationsgemisches zum *Bis-sulfon* oxydiert. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt kristallisiert nach Umlösen aus Äthanol/Eisessig (6:1) in farblosen Spießchen vom Schmp. 157 bis 158°. Ausb. 28.3 g (66%).

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ (352.4) Ber. C 57.93 H 5.72 Gef. C 57.71 H 5.48

7. *α-Diazo-β-disulfone (allgemeine Darstellungsvorschrift)*: Man löst jeweils 10 g des *Disulfons* zusammen mit der zur Neutralisation eines H-Atoms erforderlichen Menge Natriumhydroxid in 70 ccm 60-proz. Äthanol auf und gießt unter Rühren rasch die Lösung der äquiv. Menge *Tosylazid* in 10 ccm Äthanol hinzu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach halbstdg. Stehenlassen bei den angegebenen Reaktionstemperaturen kristallin ab und wird mit wenig Methanol (bei IX mit wenig Wasser) nachgewaschen.

Bis-äthansulfon-diazomethan (IX): Reakt.-Temperatur –5 bis 0°; Rohausb. 5.2 g (46%). Die Substanz kristallisiert nach Umlösen aus Wasser in nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 88–90° (Zers.).

$C_5H_{10}N_2O_4S_2$ (226.3) Ber. C 26.54 H 4.45 N 12.39 Gef. C 26.77 H 4.54 N 12.62

Bis-benzolsulfon-diazomethan (V): Reakt.-Temperatur 0 bis 5°; Rohausb. 7.6 g (70%). Die Substanz kristallisiert nach Umlösen aus Äthanol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 99° (Zers.).

$C_{13}H_{10}N_2O_4S_2$ (322.3) Ber. C 48.43 H 3.13 N 8.69 Gef. C 48.47 H 3.27 N 9.05

Bis-[p-toluolsulfon]-diazomethan (VI): Reakt.-Temperatur 0 bis 5°; Rohausb. 8.1 g (75%). Die beim Umkristallisieren aus Äthanol anfallenden gelbgrünen Blättchen schmelzen bei 121 bis 122° (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2O_4S_2$ (350.4) Ber. C 51.41 H 4.03 N 8.00 Gef. C 51.22 H 4.10 N 8.33

Bis-[2.4-dimethyl-benzolsulfon]-diazomethan (VII): Reakt.-Temperatur 0 bis 5°; Rohausb. 9.1 g (85%). Die nach Umlösen aus Äthanol anfallenden gelbgrünen rautenförmigen Kristalle schmelzen bei 135–136° (Zers.).

$C_{17}H_{18}N_2O_4S_2$ (378.4) Ber. C 53.95 H 4.79 N 7.40 Gef. C 53.85 H 4.76 N 7.49

Bis-[2.4-difluor-benzolsulfon]-diazomethan (VIII): Reakt.-Temperatur 25–30°; Rohausb. 9.0 g (84%). Die Substanz kristallisiert aus Benzol in feinen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 164° (Zers.).

$C_{13}H_6F_4N_2O_4S_2$ (394.3) Ber. C 39.60 H 1.53 N 7.11 Gef. C 39.70 H 1.60 N 7.30

8. *Diazomethionsäure-bis-äthylanilid (X)*: Zu einer Suspension von 3.0 g *Methionsäure-bis-äthylanilid*¹⁵⁾ in 25 ccm Äther wird unter Rühren eine Lösung von 0.27 g *Methylithium* in 7.0 ccm Äther getropft. Nach Beendigung der Methanentwicklung (ca. 1/4 Stde.) läßt man eine Mischung von 1.7 g *Tosylazid* und 5.0 ccm Äther einfließen, worauf innerhalb weniger Minuten

¹⁴⁾ R. LEUCKART und O. RUHNAU, J. prakt. Chem. [2] 41, 192 [1890].

¹⁵⁾ G. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 418, 220 [1919].

die Abscheidung von Lithium-tosylamidat beginnt. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 1 Stde.) hinterläßt die Ätherphase beim Eindampfen das gebildete *X* in Form eines kristallisierenden Öls, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol in gelbgrünen Spießeln anfällt. Ausb. 1.6 g (50%); Schmp. 97° (Zers.).

$C_{17}H_{20}N_4O_4S_2$ (408.5) Ber. C 49.98 H 4.93 N 13.73 Gef. C 50.10 H 4.93 N 13.66

9. *Diazo-thioxanthen-S-dioxid (XI)*: 6.0 g *Thioxanthen-S-dioxid*¹⁶⁾ werden, in 60 ccm Tetrahydrofuran gelöst, bei 0° durch Eintropfen von 30 ccm äther. *n-Phenyllithiumlösung* unter Rühren metalliert (ca. 1/4 Stde.). Anschließend tropft man die braunrote Lithiumsalzlösung in eine eisgekühlte Mischung von 8.0 g *Tosylazid* und 40 ccm wasserfreiem Äther und rührt eine weitere halbe Stde. Zur Aufarbeitung fällt man das gebildete *XI* aus der etwa auf die Hälfte eingedampften Reaktionsmischung mit 300 ccm Methanol aus. Die aus Nitromethan in feinen roten Nadeln kristallisierende Substanz zersetzt sich bei 158° ohne zu schmelzen. Ausb. 3.0 g (45%).

$C_{13}H_8N_2O_2S$ (256.3) Ber. C 60.92 H 3.14 N 10.93 Gef. C 60.98 H 3.48 N 11.14

¹⁶⁾ C. GRAEBE und O. SCHULTESS, Liebigs Ann. Chem. 263, 1 [1891].