

4-NITROSOPHENOL-2-SULFONSÄURE

J. PŘIDAL, J. LATINÁK und V. KOMÁRKOVÁ

*Východočeské chemické závody,
Synthesia, 53217 Pardubice Semtín*

Eingegangen am 9. November 1973

Bei der Herstellung von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure durch Oxydation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure wurde als Produkt der bei Verwendung des Oxydationsmittels im Überschuß verlaufenden Reaktion 4-Nitrosophenol-2-sulfonsäure gefunden. Es wurde die Kinetik ihres Entstehens aus 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure untersucht.

Bei der Herstellung von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure durch alkalische Oxydation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure kommt es durch Überoxydation zu erheblichen Ausbeuteverlusten. Von den Oxydationsprodukten sind 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (I), 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure¹⁻⁴ und 4,4'-Dinitrostilbenoxid-2,2'-disulfonsäure⁴ bereits bekannt.

Nun wurde von uns der Nachweis erbracht, daß eines der Hauptoxydationsprodukte die bisher nicht beschriebene 4-Nitrosophenol-2-sulfonsäure(II) vorstellt. Bei der Oxydation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure mit überschüssigem Sauerstoff unter Druck bildete sich diese Substanz bis zu 30%; bezogen auf das Ausgangsprodukt 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure. Bei der Oxydation mit Hypochlorit wurde die Säure II nur in Spuren gefunden. Wir stellten jedoch fest, daß Alkalihypochlorit die Säure II sehr schnell bis zu anorganischen Produkten zersetzt, so daß sich im Hypochloritreaktionsgemisch die Säure II zwar nicht in namhaften Mengen befindet, jedoch an dem zu Ausbeuteverlusten führenden Vorgang teilnimmt.

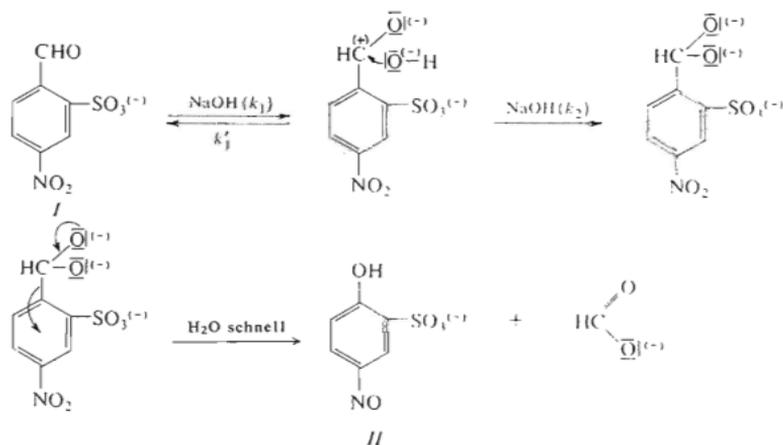
Desweiteren wurde von uns festgestellt, daß die Säure II gleichzeitig mit dem Äquivalent der Ameisensäure als praktisch einziges Produkt durch Erhitzen der Säure I mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung entsteht. Mittels ähnlicher Reaktion wurden die entsprechenden nichtsulfonylierten 4-Nitrosophenole aus 4-Nitrobenzaldehyd⁵ und 2,4-Dinitrobenzaldehyd⁶ durch Einwirkung einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung hergestellt.

Es wurde von uns der Versuch gemacht, die Kinetik des Entstehens der Säure II im stark alkalischen Medium unter der Erzeugungstechnik nahen Bedingungen zu untersuchen. Der augenblickliche Gehalt an der Hauptkomponente im Gemisch wurde spektrophotometrisch gemessen und die Ergebnisse mit Hilfe statistischer Teste verarbeitet. Da es uns weder bei der chromatographischen noch bei der spektrophotometrischen Untersuchung des Reaktionsverlaufs gelang die Zwischenprodukte

dieser Umsetzung zu erfassen, verwendeten wir bei den kinetischen Berechnungen die vereinfachten Beziehungen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sämtliche, fallweise entstehenden Zwischenprodukte unbeständig sind und ihr Verhalten sich nach den Regeln des pseudostationären Zustandes richtet⁷. Wie von uns festgestellt wurde, handelt es sich bei der Reaktion mit Rücksicht auf die organische Hauptkomponente um eine Reaktion erster Ordnung, mit Rücksicht auf das Hydroxid um eine Reaktion zweiter Ordnung. Das einfachste kinetische Modell, das auf Grund des statistischen Anpassungstestes nicht abgelehnt werden konnte, ist für die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$r = -k_1[1] \left(\frac{k_2/k'_1}{1 + (k_2/k'_1)[\text{NaOH}]} \right) [\text{NaOH}]^2 \quad (1)$$

beschrieben, wo k_1 , k_2 , k'_1 die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen bezeichnen (Schema 1). Zu ähnlichen Schlüssen gelangten Bunnett und Mitarbeiter⁸ bei der Untersuchung der Kinetik der alkalischen Eliminierung der aldehydischen Gruppe aus 2,6-Dihalogenbenzaldehyden. Die Reaktion führte zum Formiat und zum entsprechenden 1,3-Dihalogenbenzol. In unserem Fall der Umsetzung der Säure I erfolgt allerdings weiter die Oxydations-Reduktionsumsetzung des restlichen Teils des Moleküls (Schema 1). Auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Messungen



SCHEMA 1

ist die eigentliche Reduktion der Nitrogruppe offensichtlich als schnelle Reaktion aufzufassen. Der angedeutete intramolekulare Mechanismus ist vorläufig als der wahrscheinliche zu verstehen, und zwar mit Rücksicht darauf, daß selbst in großer Verdünnung ($10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) hinsichtlich der organischen Hauptkomponente eine Reaktion erster Ordnung festgestellt wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangssubstanzen

Die 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure wurde nach⁹ hergestellt. Das gewonnene Dinatriumsalz wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und bei 80°C getrocknet. Der Wirkstoffgehalt wurde auf Grund der titanometrischen Bestimmung der Nitrogruppe berechnet.

Die 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (I) wurde durch Oxydation von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mittels Kaliumpermanganats nach¹ hergestellt. Das Natriumsalz der Säure I wurde fünfmal aus Wasser umkristallisiert und bei 80°C getrocknet. Der Wirkstoffgehalt wurde auf Grund der titanometrischen Bestimmung der Nitrogruppe berechnet.

4-Nitrosophenol-2-sulfonsäure (II). 5 g (0,02 mol) Säure I wurden mit 20 ml 5%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung vermischt. Die Reaktion, die sich durch Farbänderung des Reaktionsgemisches äußert, verläuft bereits bei Raumtemperatur und ist durch Erwärmen des Gemisches zur Siedehitze praktisch beendet. Nach Erreichung des nach etwa 15 Minuten vom Erhitzungsbeginn auftretenden Siedepunktes wurde das Gemisch auf 40–50°C abgekühlt und mittels Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 3–4 angesäuert, worauf das Produkt mit einem Überschuß an Natriumchlorid ausgesalzen wurde. Die Suspension wurde auf 10°C abgekühlt, das kristallische Produkt abfiltriert und fünfmal aus einer minimalen Wassermenge bei einer 70°C nicht übersteigenden Temperatur umkristallisiert. Die Zugabe von Aktivkohle hatte auf die Farbtonung der Substanz keinen bemerkbaren Einfluß. Es wurden grüne Nadeln des Mononatriumsalzes gewonnen. Für $C_6H_4NaO_5S$ (225,2) berechnet: 32,00% C, 1,79% H, 6,22% N, 14,24% S; gefunden: 31,85% C, 2,09% H, 6,31% N, 13,92% S.

Identifizierung der Säure II. Die Gegenwart dieser Substanz wurde bei der Papierchromatographie des Reaktionsgemisches aus der Oxydation der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure zu 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure festgestellt. Zur Anwendung gelangten die Systeme 1-Propanol–5%iges $NaHCO_3$ 2 : 1 (S_1) und 1-Butanol–Essigsäure–Wasser 4 : 1 : 5 (S_2). Im System S_1 entwickelte sich die Substanz als gelber Fleck. Seine Tönung verschwand im sauren Medium und konnte von neuem durch Alkalisieren des Chromatogramms hervorgerufen werden. Durch Besprühen mit einer Lösung von 4-Dimethylaminobenzaldehyd und Zinn(II)-chlorid wurde die Substanz gelb detegiert. Im System S_2 erfolgte markante Erhöhung des R_F -Wertes gegenüber den übrigen Nitrosulfonsäuren aus dem Reaktionsgemisch, was darauf hinweist, daß die Substanz neben der Sulfogruppe noch einen weiteren Substituenten mit unterschiedlicher Azidität enthält. Aus dem Verhalten bei der Detektion kann noch eine, zur Reduktion zu einer Aminosubstanz fähige stickstoffhaltige Gruppe vorausgesetzt werden. Da die Eigenschaften der Substanz denen der 4-Nitrophenol-2-sulfonsäure sehr ähnlich waren, wurde die Reduktion dieser beiden Substanzen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure durchgeführt. Als Reduktionsprodukt ergab sich in beiden Fällen 4-Aminophenol-2-sulfonsäure, deren Identität mittels Chromatographie zusammen mit der Standardsubstanz nachgewiesen wurde.

Die Titrationsäquivalente der Substanz II wurden durch direkte azidimetrische Titration (221,1; 225,8), durch azidimetrische Titration nach Austausch an der Kationenaustauschersäule „Merck I“ (111,6; 114,9), mittels Titanometrie im Zitratmedium (55,6; 56,7) und mittels Diazotierung nach vorausgegangener Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoffsäure (225,7; 229,9) bestimmt. Die Bestimmungen wurden stets aus zwei durch selbständige Versuche hergestellten Proben der Säure II durchgeführt. Das Verhältnis der Titrationsäquivalente der direkten Azidimetrie: Azidimetrie nach dem Austausch: Titanometrie: Diazotierung 1 : 2 : 4 : 1 deutet auf die Oxydationsstufe der Nitrososubstanz hin; für die 4-Nitrophenol-2-sulfonsäure (III) wurde das Ver-

hältnis 1 : 2 : 6 : 1 gefunden. Aus den Titrationsäquivalenten wurde das Molekulargewicht 225,6 (für das Mononatriumsalz der Säure *II*) berechnet. Die qualitativen Proben auf die Gegenwart von Nitrosoverbindungen mit Hilfe der Liebermannsche Reaktion und des Diphenylamins in Schwefelsäure waren positiv.

Die beim Natriumsalz der Säure *II* beobachteten Infrarot- und NMR-Spektren wurden mit denen des Natriumsalzes der Säure *III* verglichen. Das NMR-Spektrum beider Substanzen im schweren Wasser haben eine Form, die für die 1,2,4-Substitution mit einem starken Donorsubstituenten in der Stellung 1 und einem starken Akzeptorsubstituenten in den Stellungen 2 und 4 charakteristisch ist. Die Akzeptorwirkung des Substituenten in Stellung 4 ist bei der Substanz *II* wesentlich niedriger als bei der Substanz *III*. Diese verminderte Akzeptorwirkung äußert sich sowohl in der Erhöhung von τ der Orthoprotone in Stellung 3 und 5, als auch in der Verminderung der Beeinflussung der Hydroxylgruppe in der *para*-Stellung. Die chemische Verlagerung der Protonen τ (Substanz *II*; Substanz *III*): in der Stellung 3 2,00; 1,56 (Singlet mit *meta*-Spaltung), in der Stellung 5 2,36; 1,87 (*ortho*-Dublet mit *meta*-Spaltung), in der Stellung 6 3,40; 2,98 (*ortho*-Dublet). Die Infrarotspektren beider Substanzen im Nujol weisen charakteristische Banden der Sulfogruppen auf $\nu(\text{S}=\text{O})$ Substanz *II* 1070 cm^{-1} (1034 cm^{-1}), Substanz *III* 1075 cm^{-1} (1034 cm^{-1}) und $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as}}$ Substanz *II* 1193 cm^{-1} , Substanz *III* 1195 cm^{-1} . Nitrogruppe der Substanz *III* $\nu(\text{NO}_2)_s$ 1346 cm^{-1} und ν_{as} 1518 cm^{-1} , während die Säure *II* nur eine einzige Bande $\nu(\text{N}=\text{O})$ 1330 cm^{-1} und eine Bande bei 1638 cm^{-1} aufweist, die der Chinonoxim-Form der Substanz *II* entspricht. Durch die erreichten Ergebnisse wird die Struktur der Substanz *II* bestätigt.

Formiatbestimmung im Reaktionsgemisch. Die im Verlauf der Reaktion der Säure *I* mit Natriumhydroxid entnommenen Proben wurden gemeinsam mit dem Ameisensäurestandard im System 1-Propanol-25%iger wäßriger Ammoniak (2 : 1) chromatographiert. An Papier-Whatman Nr. 3 wurden 5 μl Reaktionsgemisch aufgetragen und durch Besprühen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung und Erhitzen auf 105°C detegiert. Ameisensäure, die als gelbbrauner Fleck detegiert wird, wurde in sämtlichen Proben, in denen sich die Säure *II* befand, nachgewiesen.

Kinetische Messungen

Der Verlauf der Ultraviolettabsorptionsspektren der reagierenden Substanzen wurden mit Hilfe des Spektrophotometers Unicam SP-800 untersucht. Die 4-Nitrosophenol-2-sulfonsäure (*II*) weist im alkalischen Medium bei einer Konzentration von 0,25M-NaOH und darüber das Absorptionsmaximum bei 398 nm, den Molextinktionskoeffizienten $\epsilon = 28550$ auf. Im sauren Medium (0,005M- H_2SO_4) zeigt sich das Absorptionsmaximum bei 305 nm, der isosbestische Punkt bei 346–348 nm. Die 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (*I*) hat das Absorptionsmaximum bei 269 nm, bei 398 nm absorbiert sie nicht. Die kinetischen Messungen wurden bei 269 und 398 nm durchgeführt, für die eigentlichen Berechnungen dienten die Werte bei 398 nm. Die Extinktionen bei 269 nm wurden von der Absorption der Produkte beeinflusst, verlangten zahlreiche Korrekturen und wurden zufolge der geringeren Verlässlichkeit lediglich zu Vergleichszwecken herangezogen. Die Reaktion der Säure *I* mit Natriumhydroxid wurde direkt in Küvetten durchgeführt. Die Reaktion wurde durch Mischen der temperierten Lösungen beider Reaktionskomponenten eingeleitet. Die Anfangskonzentration der Säure *I* betrug $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Das Natriumhydroxid in Konzentrationen von 0,47–0,90 mol l^{-1} befand sich im Verlauf der Reaktion im Größenordnungsmäßigen Überschuß, seine Konzentration änderte sich während der Reaktion nicht und wurde daher bei den Berechnungen als konstant angenommen. Die Ionenstärke der Lösungen wurde mittels Natriumchlorid auf den gleichen Wert eingestellt. Die Messung wurde gleichzeitig in drei auf die gegebene Temperatur temperierten Küvetten durchgeführt. In Zeitintervallen von 100 Sekunden wurde die Extinktion bei den Wellenlängen von 269 und

398 nm bis zur Stabilisierung der Extinktionswerte (in der Regel innerhalb 4–6 Stunden) verzeichnet.

ERGEBNISSE

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung mit Rücksicht auf die Säure I und das Hydroxid wurden die ersten Wiederholungen der Versuche bei 60, 65 und 70°C herangezogen und in die Berechnung wurden aus jeder Messung 30–35 Extinktionswerte einbezogen. Die Berechnung wurde mittels des Rechners "Hewlett-Packard 9820" durchgeführt. Aus der Extinktionsabhängigkeit von der Zeit bei der gegebenen Hydroxidkonzentration wurde die Reaktionsordnung (n) in der vereinfachten kinetischen Gleichung $r = -k[I]^n$ berechnet, wo $k [s^{-1}]$ die die konstante Hydroxidkonzentration einschließende Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Die Reaktionsordnung näherte sich sehr dem Wert eins (Tab. I). Die Streuungen der Versuchsergebnisse um die Verläufe, die einerseits für die beste allgemeine Reaktionsordnung, andererseits unter der Voraussetzung, daß $n = 1$ berechnet waren, zeigten statistisch keinen bedeutsamen Unterschied. Es konnte daher die Voraussetzung angenommen werden, daß es sich um eine Reaktion erster Ordnung zur organischen Komponente handelt. Demgegenüber konnte das einfache Modell für die Ordnung mit Bezug auf das Hydroxid nicht akzeptiert werden. Wie sich zeigte, nimmt die Ordnung im untersuchten Temperaturbereich Werte von 1,35–1,65 an und ist von der Temperatur abhängig. Es

TABELLE I
Ergebnisse der kinetischen Messungen

Temperatur °C	NaOH mol/l	$k \cdot 10^3, s^{-1}$		n
		Mittelwert aus den Wiederholungen	aus den Regressionsdaten	
55	0,90	0,510	0,498	—
	0,66	0,328	0,330	—
	0,47	0,194	0,191	—
60	0,90	0,713	0,742	0,942
	0,66	0,474	0,488	0,998
	0,47	0,294	0,308	0,992
65	0,90	1,054	1,052	1,023
	0,66	0,705	0,709	0,996
	0,47	0,439	0,450	1,068
70	0,90	1,440	1,452	1,030
	0,66	1,055	1,000	1,005
	0,47	0,639	0,653	1,048

wurde daher die Anpassung der Gleichung (I), die dem Reaktionsschema 1 entspricht, getestet, in dem die erste Stufe im Gleichgewicht ist, die zweite die Geschwindigkeit lenkt und die dritte sehr schnell ist. Für dieses Modell wurde die Konstante k_1 sowie das Verhältnis k_2/k_1' berechnet und die Gültigkeit der Arrhenius-Beziehung für die Temperaturabhängigkeit beglaubigt (Aktivierungsenergie $E_1 = 11,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $E_2 - E_1 = 16,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Aus den Regressionsdaten wurden die neuen Geschwindigkeitsdaten k berechnet und mit den aus den Versuchsergebnissen (Tab. I) gewonnenen Konstanten verglichen. Als Kriterium der Angemessenheit des vorgeschlagenen Modells wurde die Bedeutsamkeit des Unterschiedes zwischen der Streuung der Versuchskonstanten bei den wiederholten Messungen und der Streuung der Versuchskonstanten in der Nähe der aus der Regressionsfunktion berechneten Werte gewählt. Da ein statistisch bedeutungsvoller Unterschied nicht festgestellt wurde (statistische Sicherheit 0,05), wurde das Modell angenommen.

Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. M. Čepický, Gruppenleiter für technische Berechnungen der technischen Entwicklung des Betriebs Východočeské závody Synthésia, Pardubice Semtín, für die Durchführung einiger Berechnungen für diese Arbeit unseren Dank aus. Für die Aufzeichnungen und Interpretierung der Infrarot- und NMR-Spektren sind wir Dr. D. Šnobl und Dipl.-Ing. J. Knížek, Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice Rybitví, verbunden.

LITERATUR

1. Green G. A., Wahl A. R.: Ber. 30, 3097 (1897).
2. Carleton A. J., Rennie J., Valentin F. H. H.: Chem. Ind., Genie chimique 101, 1439 (1969).
3. Aragonès - Apodaca R.: Chim. Anal. 50, 251 (1968).
4. Latinák J., Komárková V.: Sborník přednášek *Pokroky v chemii barviv*, S. 245. Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví 1968.
5. Kislina I.S., Vinnik M. I.: Dokl. Akad. Nauk UdSSR 206, 1118 1972.
6. Forbes E. J., Gregory M. J.: J. Chem. Soc. B 1968, 207.
7. Jungers J. C.: *Chemická kinetika*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1963.
8. Bunnett J. F., Miles J. H., Nahabedian K. V.: J. Am. Chem. Soc. 83, 2512 (1961).
9. Přidal J., Latinák J.: Tschechoslov. Pat. 136 190, 15. IV. 1970.

Übersetzt von K. Grundfest.