

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 62¹ HERSTELLUNG UND ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG EINIGER ARYLDISULFONSÄUREDERIVATE

Leopold Horner^a; Rolf-Erhard Schmitt^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Schmitt, Rolf-Erhard(1982) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 62¹ HERSTELLUNG UND ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG EINIGER ARYLDISULFONSÄUREDERIVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 2, 169 — 178

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081175

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081175>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 62^1 HERSTELLUNG UND ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG EINIGER ARYLDISULFONSÄUREDERIVATE

LEOPOLD HORNER* und ROLF-ERHARD SCHMITT²

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg
18-20, 6500 Mainz*

(Received February 8, 1982)

Benzene-disulfonylchlorides were converted to the corresponding dialkyl- and diphenylesters, *N*-alkyl- and *N*-aryl disulfonamides. The half-wave-potentials $E_{1/2}^I$ and $E_{1/2}^{II}$ were measured and the products obtained on potentiostatic fission at $E_{1/2}^I$ were isolated and characterized.

The electroreduction of benzene-1,4-disulfonic acid-diphenylester in methanol yields phenol in a quantity approximately corresponding to the current passed, but no corresponding quantity of sulfinic acid. In dry acetonitrile, benzene-1,4-disulfonic acid diesters and diamides undergo potentiostatic fission (at $E_{1/2}^I$) in good chemical and current yields, giving the corresponding monosulfonate-sulfinic acid or monosulfonamide-sulfinic acid and alcohol or amine. The passage of further electrical current reduces the sulfinic acids to other, as yet undetermined, products.

Ausgehend von den Benzoldisulfonsäuredichloriden werden die entsprechenden Dialkyl- und Diphenylester sowie Alkyl- und Aryldisulfonsäurediamide hergestellt. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^I$ und $E_{1/2}^{II}$ werden ermittelt und die potentiostatisch bei $E_{1/2}^I$ entstehenden Reaktionsprodukte präparativ bestimmt.

Bei der Elektroreduktion von Benzol-1,4-disulfonsäurediphenylester in Methanol wird die dem Stromverbrauch annähernd entsprechende Menge an Phenol gefunden, nicht jedoch eine dem Phenol vergleichbare Menge an Sulfinsäure. In trockenem Acetonitril werden Benzol-1,4-disulfonsäurediester und Benzol-1,4-disulfonsäurediamide bei $E_{1/2}^I$ potentiostatisch halbseitig mit guten Strom- und Produktausbeuten in die Alkohole bzw. Amine und die entsprechenden Sulfinsäuren gespalten; letztere werden jedoch bei weiterem Stromdurchgang zu noch unbekannten Verbindungen elektroreduziert.

In einer vorausgehenden Veröffentlichung haben wir die Frage untersucht, ob zwischen Halbstufenpotential und chemischer Reaktivität eine Analogie besteht. In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von mono-Arylsulfonsäure-chloriden und -fluoriden sowie Monoarylsulfonsäure-estern und -amiden elektrochemisch und chemisch untersucht. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der bei den substituentenbedingten, potentialgesteuerten Elektroreduktionen beobachtete hohe Selektivitätsgrad bei chemischen Umsetzungen (Veresterungen, Amidbildungen, Hydrolysen und Finkelstein-Reaktion) nicht erreicht wird.

Die vorliegende Untersuchung beschreibt die Synthese und das chemische Verhalten einiger Aryldisulfonsäure-Verbindungen $C_6H_4(SO_2R)_2$ ($R = \text{Halogen, O-Alkyl, O-Aryl, NHR' und Ar}$).

BENZOLDISULFONSÄUREDICHLORIDE $C_6H_4(SO_2Cl)_2$

Schlüsselverbindungen für die Herstellung der Aryldisulfonsäurederivate sind die Aryldisulfonsäuredichloride, die sich durch sehr positive Halbstufenpotentiale aus-

* Erich Ziegler, Universität Graz, in freundschaftlicher Verbundenheit zum 70. Geburtstag zugeeignet.

zeichnen. Unter Standardbedingungen³ wurden für $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ folgende $E_{1/2}$ -Werte gefunden (mV vs SCE): ortho: +0.092; para: +0.068; meta: +0.044 ($C_6H_5SO_2Cl$: -0.016). Die Potentialunterschiede der drei Isomeren sind so gering, daß keine selektive, potentialgesteuerte elektroreduktive Spaltung zu erwarten ist. Die Elektrophilie der SO_2Cl -Gruppe bestimmt das Reaktionsgeschehen, und Substituenteneffekte kommen nur sehr abgeschwächt zur Wirkung.

BENZOLDISULFONSÄUREDIALKYL- BZW. DIARYLESTER $C_6H_4(SO_2OR)_2$ (R = ALKYL- BZW. PHENYL)

Entsprechend der Bifunktionalität dieser Vertreter werden zwei Halbstufenpotentiale beobachtet.

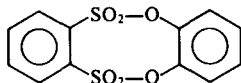
Für das vom Brenzcatechin sich ableitende Disulton $1,2-C_6H_4(SO_2O)_2C_6H_4$, wurden in DMF für $E_{1/2}$ die Werte -1.14 und -2.50 V (v. SCE) gefunden. Wie bereits früher bei Arylmonosulfonsäureestern beobachtet, liegen auch bei den Benzoldisulfonsäurediphenylestern die Potentiale der ersten Reduktionsstufe positiver als die der Alkylester.

Bei den Benzoldisulfonsäuredialkylestern werden die Potentialunterschiede ($\Delta E_{1/2}$ (max) = 290 mV) überwiegend durch die relative Stellung der beiden Sulfonsäureestergruppen zueinander und abgeschwächt auch durch die Art der Alkylgruppe bestimmt. Das erste Halbstufenpotential des eben gebauten Disultons aus Benzol-1,2-disulfonsäure und Brenzcatechin liegt mit -1.14 V am positivsten, die zweite Halbstufe mit -2.50 V dagegen sehr negativ. Es muß damit gerechnet werden, daß diese Verbindungen, wie z.B. Benzol-1,4-disulfonsäuredihexylester, nach einem anderen Mechanismus als Arylmonosulfonsäurederivate gespalten werden.

TABELLE I

Bestimmung der Lage und Anzahl der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (V) von Aryldisulfonsäure-dialkyl- und -diphenylestern in DMF. Depolarisatorkonzentration: 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ m/l; Grundelektrolyt: 0.1 m TBAPF₆/DMF-Lösung; T = $25^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$; E(V) vs. SCE.
(TBA = Tetrabutylammonium)

Depolarisator	$-E_{1/2}(\text{V}) \pm 0.02 \text{ V}$	
	1.Stufe	2.Stufe
1. <i>o</i> -(CH ₃ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.47	2.26
2. <i>o</i> -(C ₆ H ₁₃ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.57	2.22
3. <i>p</i> -(CH ₃ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.42	2.08
4. <i>p</i> -(C ₆ H ₁₃ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.54	2.17
5. <i>m</i> -(C ₂ H ₅ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.70	2.18
6. <i>m</i> -(C ₆ H ₁₃ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.71	2.16
7. <i>o</i> -(C ₆ H ₅ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.26	2.14
8. <i>p</i> -(C ₆ H ₅ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.24	2.08
9. <i>p</i> -(C ₆ H ₅ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.27	1.77 ^a
10. <i>p</i> -(C ₆ H ₅ OSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.32	— ^b
11. 1,2-C ₆ H ₄ (SO ₂ O) ₂ C ₆ H ₄	1.14	2.50



^a in 0.1 m/l TBAPF₆/Methanol.

^b in 0.1 m/l TBAPF₆/Aceton.

BENZOLDISULFONSÄURE-ALKYL- UND -ARYLAMIDE
 $C_6H_4(SO_2NHR)_2$ (R = ALKYL BZW. ARYL)

Über die Lage der Halbstufenpotentiale einiger Aryldisulfonsäurediamide unterrichtet Tabelle II.

Das im Vergleich zum Benzol-1,2-disulfonsäure-di-*n*-butylamid (Beispiel 1 der Tabelle II) negativere Halbstufenpotential des analogen Dianilids (Beispiel 3 der Tabelle II) läßt vermuten, daß der Elektronenübergang durch sterische Faktoren erschwert ist. Die Potentialwerte der Benzol-1,4-disulfonsäurediamide (Beispiele 2 und 5 der Tabelle II) entsprechen der Erwartung. Daß die Planarität den Elektronenübergang begünstigt, demonstrieren die Meßwerte 6 und 7 der Tabelle II.

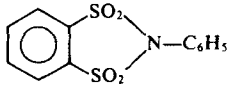
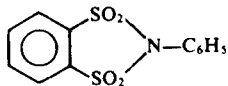
PRÄPARATIVE ERGEBNISSE DER ELEKTROREDUKTIVEN
 SPALTUNG VON BENZOL-1,4-DISULFONSÄUREDIPHENYLESTER IN
 PROTISCHEN MEDIEN

Wie an anderer Stelle beschrieben werden soll, zeigt Benzol-1,4-disulfonsäure-di-*n*-hexylester einen reversiblen Einelektronenübergang, der cyclovoltammetrisch nachgewiesen werden kann. Diese Reversibilität fehlt dem Benzol-1,4-disulfonsäurediphenylester und dem Benzol-1,4-disulfonsäuredianilid. Aus dem Cyclovoltammogramm dieser Verbindungen darf der Schluß gezogen werden, daß die beim ersten Reduktionspotential irreversibel gebildeten Reaktionsprodukte stark an der Hg-Kathode adsorbiert sind und wahrscheinlich die Sulfinsäuregruppierung elektroreduktiv verändert wird.

Die präparative Elektroreduktion des Benzol-1,4-disulfonsäurediphenylesters wird durch seine Schwerlöslichkeit in protischen Lösungsmitteln erschwert. Wenn man den Diester als Suspension in Methanol bzw. Methanol/Aceton 4:1 beim Potential der positivsten polarographischen Stufe elektroreduziert, dann beträgt die

TABELLE II

Bestimmung der Lage und Anzahl der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (V) von Aryldisulfonsäure-alkyl- und -arylamiden in DMF. Depolarisatorkonzentration: 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ m/l; Grundelektrolyt: 0.1 m TBABF₄/DMF-Lösung; T = $25^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$; E(V) vs. SCE

Depolarisator	$-E_{1/2}(\text{V}) \pm 0.02 \text{ V}$	
	1. Stufe	2. Stufe
1. <i>o</i> -(C ₄ H ₉ NHSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.76	2.45
2. <i>p</i> -(C ₄ H ₉ NHSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.87	2.45
3. <i>o</i> -(C ₆ H ₅ NHSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.79	2.13
4. <i>o</i> -(C ₆ H ₅ NHSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.87	— ^a
5. <i>p</i> -(C ₆ H ₅ NHSO ₂) ₂ C ₆ H ₄	1.67	2.13
6. 	1.29	—
7. 	1.48	— ^b

^a in 0.1 m TBABF₄/Aceton.

^b in 0.1 m TBAPF₆/DMF:H₂O (10:1) (TBA = Tetrabutylammonium).

TABELLE III

Elektroreduktion der Suspension des Benzol-1,4-disulfonsäure-diphenylesters in verschiedenen protischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen bei konstantem Potential an der Hg-Kathode. Depolarisatorkonzentration: 0.05–0.15 m/l; Leitsalzkonzentration: 0.2 m/l TBABr; T = 16–20°C; $-E_{\text{Redox}}$ (V) = $-E_{1/2}$ (V) – (0.08–0.15) V; $-E_{1/2}$ (V) = 1.27 V, gemessen in 0.1 m TBABr/MeOH vs. SCE

Ester (M/l)	$-E_{\text{Redox}}$ (V)	Lösungsmittel (ml)	Strommenge Q in (F) berechnet/verbraucht	Stromstärke (A)	PhOH ^a	Ausbeute in (%) Sulfinsäure ^b	Ester ^c (%)	S.A. ^d (%)
1. 0.071	1.42	140 ml MeOH/Aceton(4:1)	0.020	0.0228	79	qual. N.	8	69
2. 0.091	1.40	110 ml MeOH	0.020	0.0297	57	qual. N.	15	38
3. 0.100	1.37	100 ml Aceton	0.020	0.0250	89	qual. N.	5	71
4. 0.0625	1.40	80 ml Aceton/H ₂ O(40:1)	0.010	0.0115	75	qual. N.	8	65
5. 0.150	1.42	100 ml Aceton	0.030	0.0310	81	qual. N.	5	78
6. 0.100	1.32	100 ml MeOH/Dioxan(1:1)	0.020	0.0237	54 ^e	35	—	46 ^e
7. 0.100	1.38	100 ml MeOH	0.020	0.0496	67 ^e	30	—	54 ^e

^a PhOH = Phenol; gaschromatographisch bestimmt ($\pm 5\%$).

^b Sulfinsäure: qualitativer Nachweis (qual. N.) durch "Smiles-Test"; quantitative Bestimmung durch jodometrische Titration ($\pm 3\%$).

^c Nicht umgesetzter Diester wird polarographisch nach der Aufstockmethode bestimmt ($\pm 4\%$).

^d S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Phenol-Ausbeute bei der Spaltung nur einer Estergruppe.

^e Die Phenol-Ausbeute ist größer als der Spaltung nur einer Estergruppe entspricht, und daher werden Ausbeute und Stromausbeute auf die Spaltung beider Estergruppen bezogen.

Stromstärke wegen der geringen Löslichkeit des Diesters nur 30 ~ 320 mA. Nach Beendigung des Versuches wird die Menge an nicht umgesetztem Diester beim Potential der ersten polarographischen Stufe nach dem Aufstockverfahren bestimmt.

Die bei der Elektroreduktion freigesetzte Menge an Phenol wird gaschromatographisch bestimmt und die gefundene Menge auf die Spaltung *einer* Phenylestergruppe bezogen.

Die Spaltungsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse können der Tabelle III entnommen werden.

Weitere Information vermitteln die Umsatz-Strom-Kurven (C,Q-Kurven), die in Methanol und in Methanol/Aceton 4:1 aufgenommen wurden. Die Phenolmenge zur Zeit t wird jeweils gaschromatographisch bestimmt, in $C_{\text{PhOH}} = M/l$ umgerechnet und mit der zur jeweiligen Zeit t durch elektronische Integration bestimmten Strommenge Q (in F) korreliert. Die Meßwerte, auf welche sich die in Abbildung 1 angegebenen Kurven stützen, können den Tabellen 31 und 32 der Dissertation von R.-E. Schmitt entnommen werden.²

Die elektroreduktive Spaltung des Diesters unterscheidet sich insofern von der Spaltung des analogen Monoesters, als wohl Phenol gefunden wird, nicht aber, wie üblich, eine vergleichbare Menge an Sulfinsäure. Dies gilt besonders für die Elektroreduktion des Diesters in Aceton, bei der die Sulfinsäure nur noch qualitativ nachgewiesen werden kann,⁴ obwohl der Diester bis auf wenige Prozent abreagiert hat. Der Einfluß des Lösungsmittels auf Produkt- und Stromausbeute kann Tabelle III und Abbildung 1 entnommen werden.

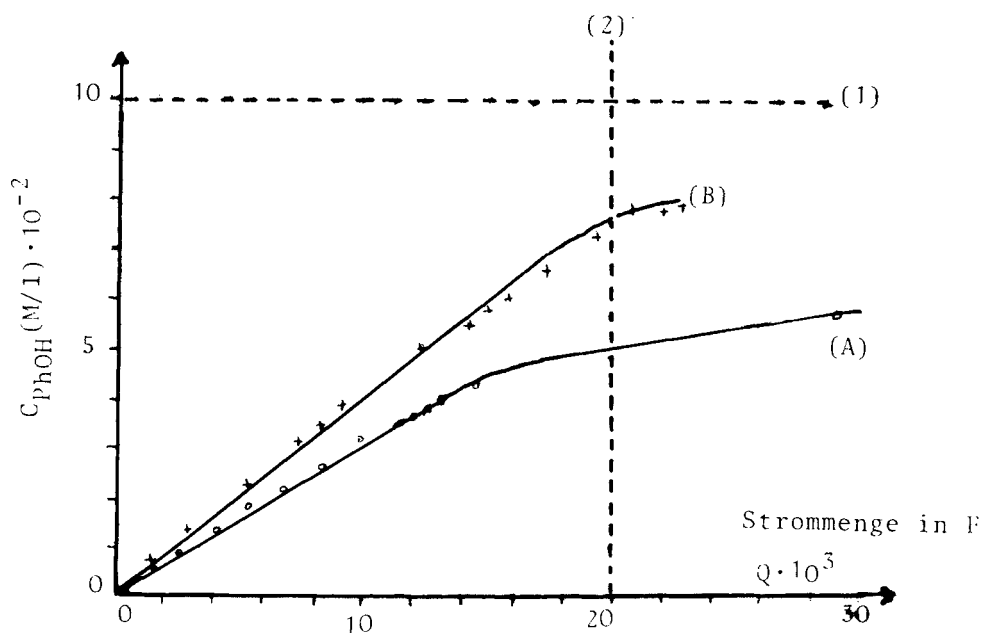
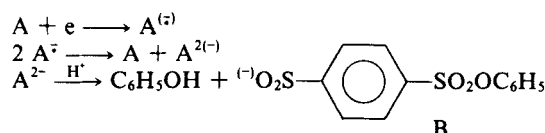


ABBILDUNG 1 C,Q-Diagramm der Abhängigkeit der Phenolbildung von der Strommenge Q (in F) bei der Elektroreduktion der Suspension des Benzol-1,4-disulfonsäure-diphenylesters an der Hg-Kathode bei konstantem Potential in (A) MeOH und (B) MeOH/Aceton (4:1); (1) 100% Phenol bei Spaltung nur einer Estergruppe; (2) theoretische Strommenge für die Spaltung nur einer Estergruppe bei 100%-igem Stromumsatz.

Elektrolysiert man beim konstant gehaltenen Potential der ersten Reduktionsstufe mit der ca. 2.5 fachen Strommenge, so findet man 17% mehr Phenol, als der Spaltung *einer* Estergruppe entspricht. Gleichzeitig werden aber nur ca. 30% an Sulfinsäure gefunden.

Abbildung 1 zeigt, daß bei der für die Spaltung *einer* Estergruppe theoretisch benötigten Strommenge bei 100% Stromumsatz in Methanol 50%, in Methanol/Aceton (4:1) dagegen 79% der zu erwartenden Phenolmenge gebildet wird. Nach Durchleiten dieser Strommenge flachen die C/Q-Kurven deutlich ab. Die Beobachtung, daß beim Potential der positivsten Halbstufe mehr als 100% an Phenol bezogen auf eine Estergruppe abgespalten werden, legt die Annahme einer Disproportionierungsreaktion nahe, bei welcher das primär gebildete Radikalanion des Diesters $A^{\cdot-}$ disproportioniert und den Diester A und das Dianion A^{2-} liefert; das Dianion zerfällt unter Verbrauch von Protonen in das Monosulfinat anion B und Phenol.



ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG EINIGER BENZOL-DISULFONSÄUREDERIVATE BEI KONSTANTEM POTENTIAL AN DER QUECKSILBERKATHODE IN ACETONITRIL

Über das Ergebnis der Elektroreduktion einer Reihe von Benzoldisulfonsäurederivaten in Acetonitril als aprotischem Medium orientiert Tabelle IV.

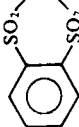
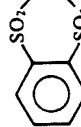
Der Benzol-1,4-disulfonsäure-*n*-hexylester mit einer reversiblen Reduktionsstufe wird unter Verbrauch von etwas mehr als der theoretischen Strommenge Q in Hexanol und Sulfinsäure gespalten. Die Produktausbeuten an beiden Spaltkomponenten steigen in Übereinstimmung mit dem Disproportionierungskonzept mit wachsender Konzentration an. Die weitere Elektroreduktion bei negativerem Potential als der zweiten Halbstufe ($E_{1/2}^2 = -2.17$ V) führt aber nicht, wie erwartet, zu einer vermehrten Bildung von Hexanol und Sulfinsäure. Letztere fällt sogar auf etwa 50% des ursprünglichen Wertes ab. Im Gaschromatogramm treten einige neue Peaks auf, die aber nicht zugeordnet wurden. Dieses Verhalten zeigt, daß bei negativeren Potentialen die Sulfinsäure in noch unbekannter Weise reduktiv verändert wird.

Die Benzoldisulfonsäurediamide ergeben in guten Strom- und Produktausbeuten die auf Grund des Stromverbrauches Q erwartete Menge an Amin und Sulfinsäure. Bei einem Mehrangebot von 10 bis 20% über den für die Aufnahme von zwei Elektronen berechneten Wert hinaus ist die Reaktion beendet, d.h. die Stromstärke sinkt auf ca. 10 mA ab.

In Acetonitril als aprotischem Lösungsmittel werden im Gegensatz zur Umsetzung in Methanol die durch Elektroreduktion gebildeten Anionen nicht protoniert. Die nach Aufnahme von zwei Elektronen gebildeten Amidanionen I deprotonieren

TABELLE IV

Elektroreduktionen von Benzol-1,4- bzw. 1,2-disulfonsäurederivaten bei konstantem Potential an der Hg-Kathode in 100 ml 0.2 m TBABr/ACN-Lösung. Depolarisatorkonzentration: 0.025–0.1 m/l; T = 18–20°C; mit N₂-Spülung des Katholyten; E(V) vs. SCE

Substrat: C ₆ H ₄ (SO ₂ —X) ₂ —X	C _{Substrat} (M/l)	—E _{1/2} ^a (V)	—E _{Reakt} (V)	Strommenge Q in (F) berechnet/verbraucht	Stromstärke (A)	Produktausbeute X—H ^b (%)	Produktausbeute (%) Sulfinsäure ^c	Substrat ^d	S.A. ^e (%)
1. 1,4-(—OC ₆ H ₁₃) ₂	0.0250	1.54	1.76	0.0050	0.15–0.015	72	30	23	72
2. 1,4-(—OC ₆ H ₁₃) ₂	0.0625	1.54	1.64	0.0125	0.15–0.050	81	72	21	78
3. 1,4-(—OC ₆ H ₁₃) ₂	0.0711	1.54	1.60	0.0142	0.20–0.016	88	76	5	86
4. 1,4-(—NHC ₆ H ₅) ₂	0.0500	1.67	1.76	0.010	0.90–0.010	96	94	—	80
5. 1,2-(—NHC ₆ H ₅) ₂	0.1000	1.79	1.85	0.0220	0.42–0.010	93	92	—	84
6. 	0.1000	1.29	1.40	0.020	1.20–0.008	—	91	—	87
7. 	0.0500	1.29	1.32	0.010	1.00–0.012	—	96	—	87

^a gemessen in DMF.

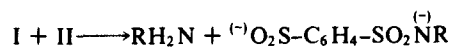
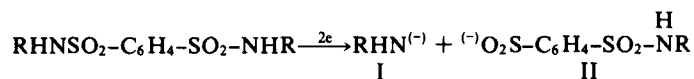
^b Alkohol bzw. Amin werden gaschromatographisch bestimmt.

^c iodometrisch bestimmt.

^d nicht umgesetztes Substrat wird polarographisch bestimmt (Aufstockmethode).

^e S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Alkohol-bzw. Amin-Ausbeute; bei 6. und 7. bezogen auf die Sulfinsäure-Ausbeute.

die zweite SO₂-NHR-Gruppe, wodurch das Potential zusätzlich zu negativeren Werten verschoben wird.⁵



EXPERIMENTELLER TEIL

Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid,⁶ Benzol-1,3-disulfonsäure-dichlorid,⁷ Benzol-1,4-disulfonsäure-dichlorid,⁸ Benzol-1,3-disulfonsäuredichlorid erhält man durch Umsetzung von Benzol mit Chlorsulfonsäure.⁷ Die Benzol-1,2- und 1,4-disulfonsäuredichloride sind durch Umsetzung der Kaliumsalze der entsprechenden Benzoldisulfonsäuren mit PCl₅ zugänglich.

Die Benzol-dikalium-disulfonate⁹ werden nach folgender verbesserter Vorschrift hergestellt:

A. 100 g Aminobenzolsulfonsäure werden in einer Lösung von 50 g KOH in 500 ml Wasser bei 0°C gelöst und unter Rühren und Kühlung mit 400 ml einer eiskalten 10% igen NaNO₂-Lösung versetzt. Nach Zugabe einer kalten Lösung aus 160 ml konz. HCl und 80 ml Wasser bei 0° bis 5°C scheidet sich das Diazoniumsalz aus. Man rührt noch 10 min bei 0°C, saugt ab und wäscht mit viel Eiswasser solange nach, bis das Waschwasser fast farblos bleibt.

B. Die Lösung des Diazoniumsalzes in einer ausreichenden Menge kalter konz. HCl wird vereinigt mit einer Lösung von 400 ml kaltem, mit SO₂ gesättigtem und mit 12 g CuCl versetztem Eisessig. Man leitet bei Raumtemperatur einen schwachen SO₂-Strom solange durch die Lösung, bis sich alles CuCl gelöst hat. Man läßt über Nacht stehen und erwärmt dann innerhalb von 3 h auf ca. 45°C. Die klare, grüne Reaktionslösung wird bei maximal 50°C zur Trockne eingengt. Zum Rückstand gibt man unter Rühren eine Lösung von 120 g K-Acetat in 100 ml H₂O. Nach 30 min erwärmt man auf ca. 45°C und gibt soviel einer Lösung von 20 g KOH/200 ml H₂O hinzu, bis sich gerade alles gelöst hat und filtriert ab. Das Filtrat wird mit ca. 1 l Methanol versetzt und abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen. Noch gefärbtes Salz wird durch Umfällen gereinigt.

Ausb.: (bezogen auf die Aminobenzolsulfonsäuren)

Benzol-1,2-dikalium-disulfonat: 54–60%

Benzol-1,4-dikalium-disulfonat: 66–70%.

Benzoldisulfonsäurediester

Die Dihexylester werden in Analogie zu einer Vorschrift von Klamann hergestellt.¹⁰ Die Diphenylester erhält man nach einer Vorschrift von Slagh und Britton.¹¹

Benzol-1,4-disulfonsäuredimethylester¹²

Aus Benzol-1,4-disulfonsäuredichlorid und Natriummethylat.

Benzol-1,4-disulfonsäuredihexylester

Aus Benzol-1,4-disulfonsäuredichlorid und Hexanol analog¹⁰

Ausb. 78%, Schmp. 57–58°C (Methanol) C₁₈H₃₀O₆S₂ (406.6) Ber. C 53.10 H 7.38

IR (KBr): 1390(s), 1360(s), 1180(s) —SO₂—OR Gef. C 53.31 H 7.38

weitere Banden: 3080(w), 2920(s), 2910(s), 2845(m), 1470(m), 1290(m), 1095(s), 945(s)

Benzol-1,4-disulfonsäurediphenylester analog¹¹

Ausb. 82%, Schmp. 164–166°C (Benzol/Methanol 5:7) C₁₈H₁₄O₆S₂ (390.4) Ber. C 55.32 H 3.61

IR (KBr): 1390(s), 1380(s), 1195(s), 1145(s) —SO₂—OAr Gef. C 53.37 H 3.09

weitere Banden: 3095(w), 1595(w), 1580(m), 1480(s), 1460(m), 1290(m), 990(s)

Benzol-1,2-disulfonsäuredimethylester analog¹⁰

Ausb. 35%, Schmp. 130–132°C (Methanol/Aceton) $C_8H_{10}O_6S_2$ (266.3) Ber. C 36.08 H 3.78
 IR (KBr): 1385(m), 1355(s), 1175(s) —SO₂—OR Gef. C 36.59 H 3.86
 weitere Banden: 3080(w), 2950(w), 1445(w), 1280(m), 1090(s), 985(s), 970(s)

Benzol-1,2-disulfonsäuredihexylester analog¹⁰

Ausb. 53%, $n_D^{25} = 1.5205$ (leicht zersetzliches Öl) $C_{18}H_{30}O_6S_2$ (406.6) Ber. C 53.17 H 7.44
 IR (flüssig): 1360(s), 1180(s) —SO₂—OR Gef. C 53.56 H 7.61
 weitere Banden: 3090(m), 1045(m), 925(s)

Benzol-1,2-disulfonsäurediphenylester analog¹¹

Ausb. 75%, Schmp. 161–163°C (Acetonitril) $C_{18}H_{14}O_6S_2$ (390.4) Ber. C 55.38 H 3.61
 IR (KBr): 1380(s), 1370(s), —SO₂—OAr Gef. C 55.04 H 3.70
 1195(s), 1165(s),
 weitere Banden: 3060(w), 1580(w), 1480(m), 1435(m), 1290(m), 1145(s), 920(s)

Benzol-1,2-phenyl-1,2-disulton

Analog¹⁰ aus Benzol-1,2-disulfonsäuredichlorid und Brenzcatechin. Ausb. 88%; Schmp. 197–199°C
 (Aceton/Wasser) $C_{12}H_8O_6S_2$ (312.3) Ber. C 46.15 H 2.58
 IR (KBr): 1390(s), 1375(s), —SO₂—OAr Gef. C 46.63 H 2.59
 1195(s), 1150(m),
 weitere Banden: 3095(w), 1485(s), 1455(w), 1435(m), 1290(s), 1235(s), 1110(s), 1090(s), 860(s)

Benzol-1,3-disulfonsäurediethylester analog¹⁰

Ausb. 40%, Schmp. 32–33°C. $C_{10}H_{14}O_6S_2$ (294.4) Ber. C 40.80 H 4.79
 IR (KBr): 1360(s), 1195(s), 1175(s) —SO₂—OR Gef. C 41.12 H 4.86
 weitere Banden: 3070(w), 2995(w), 2900(w), 1410(w), 1300(m), 1080(m), 1000(s), 920(s)

Benzol-1,3-disulfonsäuredihexylester analog¹⁰

Ausb. 65%, $n_D^{25} = 1.5198$ $C_{18}H_{30}O_6S_2$ (406.6) Ber. C 53.17 H 7.44
 IR (flüssig): 1365(s), 1195(s), 1175(s) —SO₂—OR Gef. C 52.71 H 7.29
 weitere Banden: 3070(w), 2970(s), 2920(s), 2880(m), 1460(m), 1410(w), 1300(m), 1085(m), 930(s)

*Benzol-disulfonsäurediamide nach¹³**Benzol-1,4-disulfonsäuredibutylamid*

Ausb. 80%, Schmp. 192–194°C $C_{14}H_{24}N_2O_4S_2$ (348.5) Ber. C 48.25 C 6.94 N 8.04
 IR (KBr): 1320(s), 1160(s) —SO₂—N Gef. C 48.43 C 6.85 N 7.76
 weitere Banden: 3260(s), 2950(m), 1450(m), 1435(m), 1280(m), 1090(s)

Benzol-1,4-disulfonsäuredianilid

Ausb. 90%, Schmp. 248–250°C (Zers.) $C_{18}H_{16}N_2O_4S_2$ (388.5) Ber. C 55.65 H 4.15 N 7.21
 IR (KBr): 1340(s), 1160(s) —SO₂—N Gef. C 55.93 H 4.22 N 6.98
 weitere Banden: 3260(s), 3100(w), 1590(m), 1490(s), 1470(m), 1405(s), 1280(m), 1090(s)

Benzol-1,2-disulfonsäuredibutylamid

Ausb. 77%, Schmp. 96–98°C (Ethanol/Wasser) $C_{14}H_{24}N_2O_4S_2$ (348.5) Ber. C 48.25 H 6.94 N 8.04
 IR (KBr): 1325(s), 1160(s) —SO₂—N Gef. C 48.34 H 6.82 N 8.11
 weitere Banden: 3280(s), 2980(m), 2920(m), 2860(m), 1425(m), 1400(s), 1130(s), 1070(m)

Benzol-1,2-disulfonsäuredianilid

Ausb. 84%; Schmp. 244–247°C (Aceton) $C_{18}H_{16}N_2O_4S_2$ (388.5) Ber. C 55.65 H 4.15 N 7.21
IR (KBr): 1380(s), 1340(s), 1170(s) —SO₂—N Gef. C 55.85 H 4.22 N 7.03
weitere Banden: 3250(s), 1490(m), 1460(m), 1435(m), 1275(w), 1140(w)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

LITERATUR

1. 61. Mitteilung L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
2. R.-E. Schmitt, Auszug aus der Dissertation, Univ. Mainz 1981.
3. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, **1978**, 223.
4. "Smiles Test" A. J. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3rd ed., S.1078, John Wiley & Sons Inc., New York 1962.
5. Organic Electrochemistry, edited by M. M. Baizer, Marcel Dekker, INC, New York, Seite 755.
6. W. R. Hurtley und S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1823.
7. Ger.-Pat. 892,750 (Dehydag, Deutsche Hydrierwerke GmbH) C.A., **50**, 9446a (1956); Ger.-Pat. 757,503 (Dehydag Deutsche Hydrierwerke GmbH) C.A., **49**, 15972e (1955).
8. J. J. Polak, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **29**, 427 (1908).
9. H. Meerwein und G. Dittmar, *Chem. Ber.*, **90**, 841 (1957).
10. F. Drahowzal und D. Klamann, *Monats. Chem.*, **82 B**, 460 (1951).
11. H. R. Slagh und E. C. Britton, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2808 (1950).
12. A. V. Kirsanov und N. A. Kirsanova, *Zhur. Obshchei Khim*, **29**, 1802 (1959); C.A., **54**, 8693f (1960).
13. M. Raghaven, B. H. Lyer und P. C. Guha, *J. Indian Inst. Sci.*, **34**, 87 (1952); C.A., **47**, 6889f (1953).
14. W. R. H. Hurtley und S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1823.