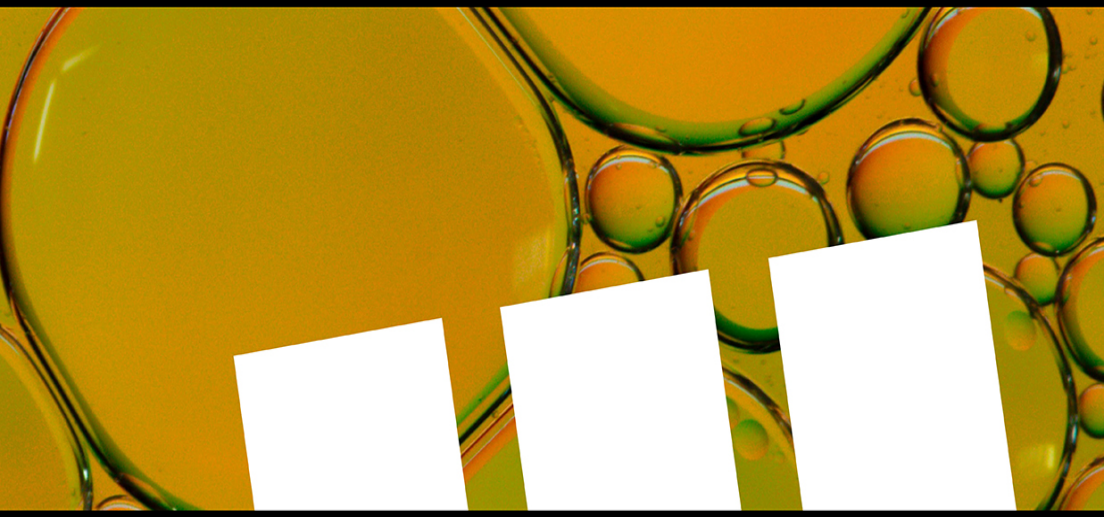
WILEY-VCH

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

What if your Chemistry research received 2x the citations and 3x the amount of downloads?



The benefits for you as an author publishing open access are clear: Articles published open access have wider readership and are cited more often than comparable subscription-based articles.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 6 S. 841–1178

HANS MEERWEIN, GERHARD DITTMAR[1], RUDOLF GÖLLNER[2], KLAUS HAFNER[3], FRITZ MENSCH[4] und OTTO STEINFORT[5]

Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, II[6]

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AROMATISCHER SULFONSÄURECHLORIDE, EINE NEUE MODIFIKATION DER SANDMEYERSCHEN REAKTION

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
(Eingegangen am 23. August 1956)

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

Es wird eine neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion beschrieben, die auf dem Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfochloridgruppe beruht. Die Reaktion verläuft im allgemeinen nur in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid. Nur die stark negativ substituierten Diazoniumchloride, wie die Dinitrobenzoldiazoniumchloride, reagieren mit Schwefeldioxyd auch bei Abwesenheit eines Katalysators. Diazobenzol- und Diazonaphthalin-sulfonsäuren liefern auch in Gegenwart von Chlorionen an Stelle der Sulfochlorid-sulfonsäuren Disulfonsäuren. Analog verhält sich die Diazoarsanilsäure.

Vor längerer Zeit teilte der eine von uns mit K. VAN EMSTER[6] mit, daß bei Zusatz von Kupfer(I)-chlorid zu einer Auflösung von *p*-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd *p*-Chlor-benzolsulfochlorid in einer Ausbeute von etwa 80% entsteht. Die nach Schema

$$Ar{-}N_2Cl + SO_2 = Ar{-}SO_2Cl + N_2$$

verlaufende Reaktion hat sich zu einer *allgemeinen Methode zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride* ausarbeiten lassen und stellt eine neue, überraschend glatt verlaufende Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion dar.

An Stelle des flüssigen Schwefeldioxyds verwendet man zweckmäßiger und bequemer eine gesättigte (etwa 30-proz.) Lösung desselben in Eisessig, an Stelle der festen Diazoniumchloride deren möglichst konzentrierte salzsaure Lösung. Als Katalysator verwandten wir anfangs das Kupfer(I)-chlorid, später das Kupfer-

[1] Dissertat. Marburg 1949. [2] Dissertat. Marburg 1947. [3] Dissertat. Marburg 1951. [4] Dissertat. Marburg 1949. [5] Dissertat. Marburg 1952.
[6] H. MEERWEIN und Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] **152**, 251 [1939], gilt als I. Mitteil. der Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen.

Hafner, Klaus: Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, II.
Verfahren zur Herstellung Aromatischer Sulfonsäurechloride, Eine Neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion
aus Chemische Berichte 90, Jahrgang 1957, Nr. 6
Copyright © 1957 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

(II)-chlorid-dihydrat. Es ist anzunehmen, daß letzteres durch die Schweflige Säure reduziert wird und daß das Kupfer(I)-chlorid den eigentlichen Katalysator darstellt. Trotzdem wirkt es besser als fertiges Kupfer(I)-chlorid, wahrscheinlich, weil ein Teil des Kupfer(I)-chlorids bei der Reduktion in Lösung bleibt und, soweit es sich ausscheidet, in besonders fein verteilter Form anfällt. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man eine möglichst konz. salzsaure Lösung des Diazoniumchlorids unter Rühren in eine mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat versetzte gesättigte Eisessig-Schwefeldioxyd-Lösung einfließen läßt[7]. Auf 0.25 Mol Diazoniumchlorid verwendet man im allgemeinen 200 ccm Eisessig-Schwefeldioxyd-Lösung und 0.06–0.1 Mol Kupfer(II)-chlorid-dihydrat. Bei den negativ substituierten Diazoniumchloriden setzt die Reaktion sofort unter lebhafter Erwärmung ein, so daß vorübergehend gekühlt werden muß. Bei den positiv substituierten Diazoniumchloriden muß die Reaktion durch gelindes Erwärmen in Gang gebracht werden. Die Temperatur muß so geregelt werden, daß eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt. Die Reaktionsdauer schwankt bei einem Ansatz von 0.25 Mol Diazoniumchlorid zwischen 5 Min. und mehreren Stunden. Je rascher die Reaktion verläuft, um so weniger treten Nebenreaktionen in Erscheinung, um so besser ist demgemäß die Ausbeute. Die Sulfochloride scheiden sich z. T. schon während der Reaktion in fester oder flüssiger Form aus, sonst werden sie nach beendeter Stickstoffentwicklung durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser gefällt und in üblicher Weise gereinigt.

Wir geben zunächst eine Übersicht über die von uns auf die angegebene Weise hergestellten Sulfochloride nebst den erzielten Ausbeuten. Der Ansatz betrug im allgemeinen 0.25 Mol (s. Tab. 1).

Wie man sieht, sind die Ausbeuten an Sulfochloriden bei Verwendung negativ substituierter Diazoniumchloride recht gut, dagegen lassen sie bei Verwendung positiv substituierter Diazoniumchloride zu wünschen übrig. In diesen Fällen entstehen außer Chlorarylen als Nebenprodukte Arylsulfinsäuren, die bei zu geringer Salzsäurekonzentration mit noch unverändertem Diazoniumsalz zu Diazosulfonen kuppeln. Letztere werden dann durch die Schweflige Säure zu Arylsulfonsäure-arylhydraziden reduziert.

Wählt man die Salzsäurekonzentration so hoch, daß keine Kuppelung zwischen Diazoniumsalz und der entstandenen Sulfinsäure eintritt, so wird einerseits das Diazoniumchlorid stabilisiert und andererseits die katalytische Wirksamkeit des Kupfer(I)-chlorids durch Komplexbildung abgeschwächt. Infolgedessen ist die für das Eintreten der Reaktion erforderliche Temperatur so hoch, daß das Schwefeldioxyd entweicht, bevor es in Reaktion tritt. Für jedes Diazoniumchlorid existiert daher eine optimale Salzsäurekonzentration, die durch einen Vorversuch zu ermitteln ist.

Eine Erhöhung der Chlorionenkonzentration durch Zusatz von Metallchloriden, speziell Magnesiumchlorid, führt in manchen Fällen zu einer erheblichen Beschleunigung der Reaktion und damit zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Überraschenderweise erzielt man annähernd den gleichen Effekt durch Zugabe eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels von kleiner DK (Tetrachlor-

[7] Dtsch. Reichs-Pat. 859461 [1942], FARBENFABRIKEN BAYER, Erf. H. MEERWEIN; C. 1953, 7932.

kohlenstoff, Benzol) in einer Menge, daß das Reaktionsgemisch zweiphasig wird (s. Tab. 1).

Tab. 1. Übersicht über die nach vorliegendem Verfahren hergestellten Sulfochloride

Nr.	Diazoniumchlorid aus	Reaktionstemp.	Reaktionsdauer (Min.)	Sulfochlorid	Sdp./Torr	Schmp.	Ausbeute in %
1	Anilin	30–42°	45	Benzolsulfochlorid	119–121°/15	14.5°	53.0 68.2 [a]
2	*m*-Toluidin	30–47°	10	*m*-Toluolsulfochlorid	146°/22	—	71.2
3	*p*-Toluidin	35–47°	30	*p*-Toluolsulfochlorid	124°/21	69°	39.3 80.3 [a]
4	β-Naphthylamin	20–35°	150	β-Naphthalin-sulfochlorid	151–154°/0.3	76°	40.3 [b]
5	Benzidin	30–35°	50	Diphenyl-*p,p'*-disulfochlorid	—	201°	89
6	*o*-Chlor-anilin	10–19°	30	*o*-Chlor-benzol-sulfochlorid	144–146°/12	—	73.2
7	*m*-Chlor-anilin	12–26°	12	*m*-Chlor-benzol-sulfochlorid	134°/12	—	73
8	*p*-Chlor-anilin	14–30°	40	*p*-Chlor-benzol-sulfochlorid	141–142°/15	53°	90
9	*p*-Brom-anilin	12–35°	4	*p*-Brom-benzol-sulfochlorid	153°/15	76.4°	92
10	*o*-Nitranilin	16–29°	35	*o*-Nitro-benzol-sulfochlorid	—	66°	78
11	*m*-Nitranilin	16–21°	30	*m*-Nitro-benzol-sulfochlorid	—	64°	86.5
12	*p*-Nitranilin	10–22°	20	*p*-Nitro-benzol-sulfochlorid	180–181°/17	80°	87
13	*o*-Anisidin	40–60°	240	*o*-Methoxy-benzol-sulfochlorid	126–129°/0.3	—	37.4
14	*p*-Anisidin	37–45°	60	*p*-Methoxy-benzol-sulfochlorid	119–122°/0.4	42–43°	26.9 40.1 [b]
15	*m*-Amino-benzoesäure	30°	20	Benzoesäure-sulfochlorid-(3)	—	133°	71.2 [a]
16	*p*-Amino-benzoesäure	4–22°	45	Benzoesäure-sulfochlorid-(4)	—	233°	78.6
17.	2-Amino-naphthalin-carbonsäure-(6)	40°	60	Naphthoesäure-(6)-sulfochlorid-(2)	—	256–258° (Zers.)	79.8
18	Anthranilsäure-methylester	10–30°	60	Benzoesäure-methyl-ester-sulfochlorid-(2)	—	64–65°	75–80
19	*p*-Amino-benzoesäure-methylester	10–35°	3	Benzoesäure-methyl-ester-sulfochlorid-(4)	126°/0.05	72–73°	87–92
20	2-Nitro-4-chlor-anilin	10–30°	30	2-Nitro-4-chlor-benzol-sulfochlorid	—	77°	83.3

a) Unter Zusatz von Magnesiumchlorid.
b) Unter Zusatz von Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff.

Der günstige Einfluß elektronenanziehender Gruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Sulfochloriden (s. Tab. 1) läßt erkennen, daß die Reaktion um so glatter verläuft, je mehr sich die Elektronenverteilung in den beiden hier in Betracht kommenden mesomeren Grenzstrukturen des Diazoniumions

$$Ar-\overset{\oplus}{N}\vdots\vdots N| \leftrightarrow Ar-\overset{-}{N}=\overset{\oplus}{N}$$

der labilen Grenzform mit dem Elektronensextett am zweiten Stickstoffatom nähert.

Ist diese Grenzform besonders stark vorgebildet, so bedarf es für den Eintritt der Reaktion nicht mehr der Mitwirkung des Kupfer(I)-chlorids. Schon aus dem *o*-Nitro-

benzoldiazoniumchlorid, nicht aber aus der *m*- und *p*-Verbindung, erhält man mit Schwefeldioxyd-Eisessig ohne Zusatz von Kupfer(I)-chlorid das *o-Nitro-benzolsulfochlorid*, allerdings nur in der bescheidenen Ausbeute von 15%. Besser ist schon die Ausbeute an *2.4.6-Trichlor-benzolsulfochlorid* aus dem 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid unter Zusatz von Magnesiumchlorid (59.3%).

Sehr glatt verläuft dagegen die *katalysatorfreie Bildung der Sulfochloride* aus den Dinitrobenzol-diazoniumchloriden. Die Ausbeuten sind, wie die Tab. 2 zeigt, nicht viel geringer als die unter Mitwirkung von Kupfer(I)-chlorid erzielten. Allerdings verläuft die Reaktion erheblich langsamer.

Tab. 2. Katalysatorfreie Bildung der Sulfochloride

Diazoniumchlorid aus	Ausbeute an Dinitrobenzolsulfochlorid in % ohne Kupfer(I)-chlorid	mit Kupfer(I)-chlorid
2.4-Dinitranilin	67.4	82.2
3.5-Dinitranilin	63	81
2.6-Dinitranilin	77	85
2.3-Dinitranilin	74.5	82

Das 2.6- und 2.3-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid läßt sich in üblicher Weise nicht herstellen, da bei der Diazotierung der beiden Dinitraniline in salzsaurer Lösung die in 2-Stellung befindliche Nitrogruppe gegen Chlor ausgetauscht wird. Wohl aber gelingt bei geeigneter Arbeitsweise die Darstellung des *2.6- und 2.3-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborats*. Zwecks Überführung derselben in die Sulfochloride trägt man die festen Diazoniumfluoroborate in eine Suspension von überschüssigem Magnesiumchlorid oder Kupfer(II)-chlorid in *Schwefeldioxyd*-Eisessig ein. Hierbei wirkt das Kupfer(II)-chlorid gleichzeitig als Katalysator und als Chlorionenlieferant.

Die bei Abwesenheit von Kupfer(I)-chlorid durchgeführte Darstellung von Sulfochloriden beweist überzeugend die *aktive Mitwirkung des Schwefeldioxyds* bei der Auslösung der Spaltung der Diazoniumchloride. Das in starker Salzsäure selbst beim Erwärmen sehr beständige 3.5-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid[8] zerfällt beim Eingießen in die Eisessig-Schwefeldioxyd-Lösung sehr lebhaft schon bei Zimmertemperatur[9].

Für diese ohne Mitwirkung von Kupfer(I)-chlorid verlaufende Sulfochloridbildung halten wir den folgenden Mechanismus für sehr wahrscheinlich:

Das Schwefeldioxyd verschiebt bei der Annäherung an das Diazoniumion dessen Elektronenverteilung zu Gunsten der bereits stark vorgebildeten labilen Grenzform mit dem Elektronensextett am zweiten Stickstoffatom. In dieser Grenzform reagiert

[8] Halbwertszeit des Zerfalls bei 100° in 0.225 *m* Lösung: 20 Min.

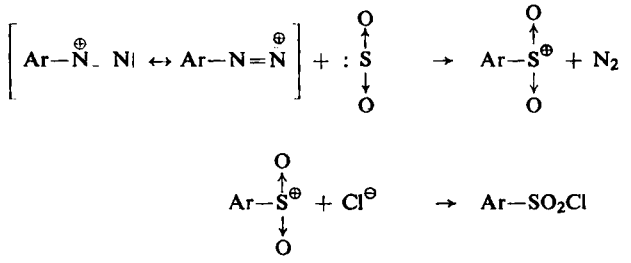
[9] Die katalysatorfreie Bildung der Sulfochloride schließt die Möglichkeit ihrer Entstehung über die Zwischenstufe der Sulfinsäuren nach folgendem Schema

$$ArN_2Cl + SO_2 + 2\,CuCl + HCl \rightarrow Ar{-}SO_2H + N_2 + 2\,CuCl_2$$

$$Ar{-}SO_2H + CuCl_2 \rightarrow Ar{-}SO_2Cl + CuCl + H^{\oplus}$$

aus.

das Diazoniumion mit dem nucleophilen Schwefeldioxyd unter Bildung des $Ar \cdot SO_2$-Kations, das sich sofort mit dem Chlorion zum Sulfochlorid vereinigt:



Ob es dabei zwischendurch zur Bildung einer unbeständigen kovalenten Azoverbindung kommt, bleibt unentschieden, ist aber auch unwesentlich. Wir haben im Verlaufe unserer Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen eine Reihe ähnlicher Reaktionen der Diazoniumionen mit nucleophilen Verbindungen beobachtet, die den für die katalysatorfreie Sulfochloridbildung angenommenen Reaktionsverlauf stützen.

Tab. 3. Umsetzungen von Diazonium-fluoroboraten mit nucleophilen Verbindungen

$$[(CH_3)_2C_6H_3-N{\equiv}N]\ BF_4 + :N\,.\,C-R \rightarrow [(CH_3)_2C_6H_3-N\,.\,C-R]\ BF_4 + N_2 \quad 10)$$

$$[Cl_3(2.4.6)C_6H_2-\bar{N}{\equiv}\bar{N}]\ BF_4 + :N(CH_3)_3 \rightarrow [Cl_3(2.4.6)C_6H_2-N(CH_3)_3]\ BF_4 + N_2 \quad 11)$$

$$[NO_2(4)C_6H_4-\bar{N}{\equiv}\bar{N}]\ BF_4 + :S{=}C\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix} \rightarrow \left|NO_2(4)C_6H_4-S{=}C\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right|\ BF_4 + N_2 \quad 12)$$

Zweifellos gehört auch die unter Zwischenbildung von Oxoniumsalzen verlaufende Bildung von Phenolen und Phenoläthern bei der Umsetzung der Diazoniumsalze mit Wasser oder Alkoholen zu dem gleichen Reaktionstyp.

Die katalytische Wirkung des Kupfer(I)-chlorids führen wir in Übereinstimmung mit den von W. A. WATERS[13] entwickelten Vorstellungen auf die Funktion des Kupfer(I)-Ions als Elektronendonator zurück, wodurch auch der Zerfall des nicht so weitgehend polarisierten Diazoniumions ermöglicht wird:

$$[Ar-N\,:N]\,Cl + e \rightarrow Ar^{\bullet} + N_2 + Cl^{\ominus} \qquad Ar^{\bullet} + SO_2 \rightarrow Ar-SO_2^{\bullet}$$

$$Ar-SO_2^{\bullet} + Cl^{\ominus} \rightarrow Ar-SO_2Cl + e$$

Im Gegensatz zur katalysatorfreien Sulfochloridbildung verläuft also die kupfer(I)-katalysierte Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus. Dabei ist anzunehmen, daß das Arylradikal nicht frei auftritt, sondern daß sich die oben wiedergegebenen Einzelvorgänge nicht nacheinander, sondern in einem aus dem

10) H. MEERWEIN und Mitarbb., Chem. Ber. **89**, 213 [1956].
11) W. GROT, Dissertat. Marburg 1955. 12) R. MERSCH, Dissertat. Marburg 1951.
13) J. chem. Soc. [London] **1942**, 266; vgl. auch R. HUISGEN und G. HORELD, Liebigs Ann. Chem. **562**, 151 [1949].

Diazoniumchlorid, Kupfer(I)-chlorid und Schwefeldioxyd gebildeten Komplex nahezu gleichzeitig abspielen.

Da sich die Sulfochloride leicht durch Kochen mit Wasser oder Wasser-Alkoholmischungen zu den Sulfonsäuren verseifen lassen, ist auf diesem Umwege auch der Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfogruppe möglich, was gelegentlich von präparativem Interesse sein kann. Dagegen ist uns der direkte Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfogruppe durch Erwärmen einer *schwefelsauren* Diazonium*sulfat*lösung mit Schwefeldioxyd-Eisessig in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat oder Kupfer(I, II)-sulfit bei den einfachen Diazoniumsalzen nicht gelungen. Als einzige Reaktionsprodukte entstanden in fast quantitativer Ausbeute Diazosulfone und Arylsulfonsäure-arylhydrazide[14].

Überraschenderweise erfolgt jedoch der *Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfogruppe ganz glatt bei den aus den Aminosulfonsäuren entstehenden Diazosulfonsäuren.* Sie liefern in salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd-Eisessig in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid keine Sulfochloride, sondern Disulfonsäuren [15]. Die Reaktion verläuft verhältnismäßig träge und erfordert mehrstündiges Erwärmen auf 35—40°. Die Ausbeuten an Disulfonsäuren sind, wie Tab. 4 zeigt, gut und sind in erster Linie durch die Leichtigkeit ihrer Isolierung bestimmt. Wie die Aminosulfosäuren verhält sich auch die Arsanilsäure.

Tab. 4. Herstellung von Disulfonsäuren aus Diazosulfonsäuren

Diazoniumsalz aus	Reaktionsprodukt	Isoliert als	Ausb. in %
Orthanilsäure	Benzol-disulfonsäure-(1.2)	Na-Salz	67.7
Metanilsäure	Benzol-disulfonsäure-(1.3)	K-Salz	65.5
Sulfanilsäure	Benzol-disulfonsäure-(1.4)	Na-Salz	76.3
Naphthionsäure	Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)	Na-Salz	66.6
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(6)	Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	NH_4-Salz	83.3
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(5)	Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	NH_4-Salz	81.2
Arsanilsäure	Benzol-sulfonsäure-(1)-arsonsäure-(4)	Na-Salz bzw. freie Säure	76.2 bis 91.7

Im Gegensatz zu den langsam reagierenden Diazosulfonsäuren setzt sich die diazotierte Arsanilsäure in salzsauerer Lösung mit Schwefeldioxyd-Eisessig und Kupfer(I)-chlorid praktisch momentan um. Auch bei Abwesenheit von Kupfer(I)-chlorid ist die Umwandlung von 0.15 Mol der Diazophenyl-arsonsäure in die Benzolsulfonsäure-(1)-arsonsäure-(4) in $2^1/_2$ Stdn. beendet. Die in diesem Falle besonders

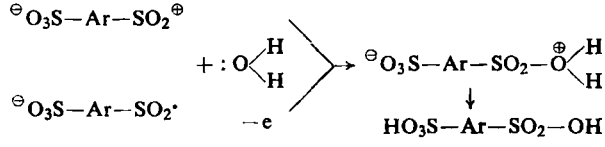
[14] L. LANDSBERG (Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1454 [1890]) beschreibt die Darstellung der Benzolsulfonsäure durch Eintragen einer Lösung von Benzoldiazonium-sulfat in eine Suspension von Kupfer(I)-hydroxyd in viel Schwefliger Säure. Die Ausbeute beträgt nur etwa $^1/_5$ des angewandten Anilins, wobei es noch zweifelhaft ist, ob die Sulfonsäure nicht erst sekundär aus der Benzolsulfinsäure bei der Aufarbeitung entstanden ist.

[15] Eine gewisse Ähnlichkeit besitzt diese Reaktion mit der im Dtsch. Reichs-Pat. 677845 [1936] der Fa. J. R. GEIGY AG. beschriebenen Umwandlung der 1-Diazo-2-hydroxy-naphthalin-monosulfonsäure in 2-Hydroxy-naphthalin-disulfonsäuren beim Kochen ihrer Natriumsalze mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfit in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat und Kupfer (vgl. C. 1938 II, 185).

einfache Aufarbeitung bedingt die hohe Ausbeute von 91.7% d. Th. Auch die Diazosulfonsäuren liefern mit Schwefeldioxyd-Eisessig bei Abwesenheit eines Katalysators die Disulfonsäuren, allerdings in sehr langsam verlaufender Reaktion. So erfordert die Umwandlung von 0.1 Mol der Diazoanthranilsäure in die Benzol-disulfonsäure-(1.2) 30 stdg. Erwärmen auf 35° (Ausbeute 90.5% d. Th.).

Da sich die Diazobenzol- und Diazonaphthalin-sulfonsäuren mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion sehr glatt in die Chlorbenzol- bzw. Chlornaphthalin-sulfonsäuren überführen lassen[16], spricht das Ausbleiben der Bildung der Sulfochlorid-sulfonsäuren für deren Unbeständigkeit in wäßriger Lösung. Jedenfalls sind bisher keine Sulfochlorid-sulfonsäuren bekannt geworden, und unsere eigenen Versuche zu ihrer Herstellung nach verschiedenen Methoden sind ohne Erfolg geblieben.

Die Unbeständigkeit der Sulfochlorid-sulfonsäuren in wäßriger Lösung bedingt es, daß sich das aus dem Diazoniumion und Schwefeldioxyd entstandene $Ar \cdot SO_2$-Kation bzw. bei der durch Kupfer(I)-chlorid katalysierten Reaktion, das $Ar \cdot SO_2$-Radikal, nicht mit dem Chlorion, sondern mit dem Wasser umsetzt, unter Bildung eines inneren Oxoniumsalzes, das sich zur Disulfonsäure stabilisiert:



Eine gewisse Ausnahmestellung nehmen auch die *Diazoverbindungen aus den aromatischen o-Amino-carbonsäuren* ein. Während die Darstellung der Sulfochlorid-carbonsäuren aus den Diazobenzol- und Diazonaphthalin-carbonsäuren mit entfernter stehenden Substituenten keine Schwierigkeiten bereitet (vgl. Tab. 1), verläuft die Reaktion bei den Diazoverbindungen der *o*-Amino-carbonsäuren in ganz anderer Richtung. *Diazoanthranilsäure* liefert mit Schwefeldioxyd-Eisessig und Kupfer(I)-chlorid 51% *Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')*, die *2-Diazonaphthalin-carbonsäure-(3)* 68.5% *Naphthoesäure-(3)-sulfinsäure-(2)*[17].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE[18]

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

Herstellung der Sulfonsäurechloride

Wir geben nachstehend einige Beispiele für die normale Ausführungsform sowie je ein Beispiel für die unter Zusatz von Magnesiumchlorid oder einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel durchgeführten Versuche.

---

16) G. Tobias, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1628 [1890].

17) Wegen der experimentellen Einzelheiten dieser anomalen Reaktionen sei auf die Dissertat. von O. Steinfort, Marburg 1952, verwiesen.

18) Einige Beispiele, die den in den Anm. 2 bis 5 aufgeführten Dissertationen entnommen sind, sind bereits im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 9, S. 525 und 579 mitgeteilt.

Bei der Herstellung der Dinitrobenzol-sulfonsäurechloride beruht die Hauptschwierigkeit auf der Herstellung der Diazoniumchloride bzw. Diazonium-fluoroborate, für die wir neuartige Methoden ausgearbeitet haben.

4-Brom-benzolsulfochlorid (G.) *(normale Ausführungsform):* Eine aus 43 g (0.25 Mol) 4-Brom-anilin, 85 ccm 36-proz. Salzsäure und 19 g (0.275 Mol) Natriumnitrit in 30 ccm Wasser bereitete Lösung von *4-Brom-benzol-diazoniumchlorid*, die 9.5% freie Salzsäure enthält, läßt man in 200 ccm einer 30-proz. Lösung von *Schwefeldioxyd* in Eisessig, die mit einer konz. wäßrigen Lösung von 10 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat versetzt ist, einfließen. Die Temperatur steigt unter lebhafter Stickstoffentwicklung von 12 bis auf 35°. Durch Kühlung mit Eiswasser wird ein weiteres Ansteigen der Temperatur verhindert. Nach 3—4 Min. ist die Reaktion beendet, und ein Teil des 4-Brom-benzolsulfochlorids hat sich abgeschieden. Man versetzt mit der 3fachen Menge Eiswasser, saugt nach 15 Min. ab, wäscht aus und trocknet. Ausb. 58.6 g (92%) *4-Brom-benzolsulfochlorid* vom Schmp. 75.6°. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhöht sich der Schmp. auf 76.3—76.5°. $Sdp._{15}$ 153°.

Benzoesäure-sulfochlorid-(4) (St.): 20.6 g (0.15 Mol) *p-Amino-benzoesäure* werden in 100 ccm konz. Salzsäure suspendiert und bei 6° mit einer Lösung von 11.4 g *Natriumnitrit* in 60 ccm Wasser diazotiert. Das erhaltene Reaktionsgemisch mit dem z. T. ausgeschiedenen Diazoniumsalz gießt man in 150 ccm gesätt. *Schwefeldioxyd*-Eisessiglösung, in der 2 g Kupfer(I)-chlorid suspendiert sind. Die Stickstoffentwicklung setzt sofort lebhaft ein, und die Temperatur steigt von 4° bis auf 22°. Gleichzeitig scheidet sich der größte Teil des *Benzoesäure-sulfochlorids-(4)* als kristalliner Niederschlag ab. Man verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Benzol um. Schmp. 233° [19]. Ausb. 24.9 g (78.6% d. Th.). Ganz analog werden *Benzoesäure-sulfochlorid-(3)* (Ausb. 71.2%) und *Naphthoesäure-(6)-sulfochlorid-(2)* (Ausb. 79.8%) dargestellt.

Benzoesäure-methylester-sulfochlorid-(2) (G.): In 85 ccm 36—38-proz. eisenfreie Salzsäure läßt man unter Kühlung und gutem Rühren abwechselnd 37.8 g (0.25 Mol) *Anthranilsäure-methylester* und eine Lösung von 18—19 g *Natriumnitrit* in 30 ccm Wasser einfließen. Die Mündung des mit der Natriumnitritlösung gefüllten Tropftrichters läßt man zweckmäßig bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes reichen. Man fügt zunächst soviel Anthranilsäureester zu der Salzsäure, bis ein dicker, aber noch gut rührbarer Brei entsteht, gibt dann Natriumnitritlösung hinzu, bis das Hydrochlorid des Anthranilsäureesters beinahe verschwunden ist, und wiederholt diese abwechselnde Zugabe von Ester und Nitrit, bis die Diazotierung vollendet ist. Die Temperatur hält man zwischen 10 und 12°. An der Eintropfstelle des Esters entsteht eine tiefrote Färbung, die jedoch sofort wieder verschwindet. Das Ende der Diazotierung erkennt man an dem Farbenumschlag von Orangerot nach Gelb.

Die durch eine Glassinternutsche filtrierte Diazoniumsalzlösung, die 10.8—11% freie Salzsäure enthält, gießt man in eine auf etwa 10° abgekühlte Mischung von 200 ccm einer gesätt. *Schwefeldioxyd*-Eisessiglösung und einer möglichst konz. wäßrigen Auflösung von 10 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat. Es setzt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt innerhalb $^1/_2$ Stde. von 10 auf 30°. Nach 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Man gießt in 1 *l* kaltes Wasser, rührt nach, bis alles gut durchkristallisiert ist, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Ausb. an *Benzoesäure-methylester-sulfochlorid-(2)* 44—47 g (75—80% d. Th.); Schmp. 64—65° [20].

2-Nitro-4-chlor-benzolsulfochlorid: Die aus 93 g *2-Nitro-4-chlor-anilin* (Schmp. 116—117°), 950 ccm konz. Salzsäure und 45 g *Natriumnitrit* in 160 ccm Wasser hergestellte Diazoniumchloridlösung wird, nach Zerstörung der überschüss. Salpetrigen Säure mit Amidosulfon-

[19] S. SMILES und D. C. HARRISON, J. chem. Soc. [London] **1922**, 2024.
[20] Dtsch. Reichs-Pat. 124407, BASLER CHEMISCHE FABRIK; Frdl. **6**, 1208.

säure, in 1100 ccm einer gesätt. *Schwefeldioxyd*-Eisessiglösung eingegossen, die zuvor mit einer Auflösung von 15 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 36 ccm Wasser versetzt ist. Unter heftiger Stickstoffentwicklung und starkem Aufschäumen scheidet sich das *2-Nitro-4-chlorbenzolsulfochlorid* ab. Man verdünnt mit 3 *l* Wasser, saugt ab und kristallisiert aus 90-proz. Essigsäure um. Ausb. 114.9 g (83.3% d. Th.); Schmp. 77° [21].

Unter Zusatz von Magnesiumchlorid

m-Toluolsulfochlorid (St.): Die aus 21.4 g (0.2 Mol) *m*-Toluidin, 42 ccm konz. Salzsäure und 15.2 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser bereitete Lösung von *m-Toluoldiazoniumchlorid* wird portionsweise mit 15 g wasserfreiem Magnesiumchlorid versetzt, rasch auf 30° angewärmt und in 200 ccm einer auf 30° vorgewärmten *Schwefeldioxyd*-Eisessiglösung eingegossen, in der 11 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat suspendiert sind. Es setzt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt bis auf 47°. Nach 10 Min. ist die Reaktion beendet. Man versetzt mit der doppelten Menge Wasser, nimmt das abgeschiedene *m*-Toluolsulfochlorid mit Äther auf, wäscht die äther. Lösung nacheinander mit Wasser und Natriumcarbonatlösung, trocknet, verjagt den Äther und destilliert. Erhalten 27.1 g (71.2%) *m-Toluolsulfochlorid* vom Sdp.$_{22}$ 146° neben 2.1 g (7.9%) *m-Chlor-toluol* vom Sdp.$_{22}$ 85°.

Unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels

4-Methoxy-benzolsulfochlorid (St.): 30.8 g (0.25 Mol) *p-Anisidin* werden in 25 ccm Eisessig warm gelöst und mit 55 ccm konz. Salzsäure versetzt. Der erhaltene Brei des Hydrochlorids wird bei −5 bis 0° mit einer Auflösung von 19 g *Natriumnitrit* in 45 ccm Wasser diazotiert. Die schwach gelb gefärbte Diazoniumsalzlösung gießt man in eine Mischung von 150 ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig und 150 ccm Benzol, in der 12 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat suspendiert sind. Unter kräftigem Rühren wird rasch auf 38° erwärmt. Die Stickstoffabspaltung verläuft lebhaft und flaut erst gegen Schluß der Reaktion merklich ab. Versuchsdauer 2½ Stdn. Nach Zusatz der dreifachen Menge Wasser wird das sich abscheidende Öl in der üblichen Weise isoliert. Die Destillation des erhaltenen Öls (40.5 g) ergab 20.7 g (40.1%) *4-Methoxy-benzolsulfochlorid* vom Sdp.$_{0.4}$ 119—122° und dem Schmp. 42° [22] neben 6.6 g (16.9%) *p-Chlor-anisol* vom Sdp.$_{0.4}$ 58—60°. Bei einem analog unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff durchgeführten Versuch (G.) betrug die Ausbeute an 4-Methoxy-benzolsulfochlorid 37.5% d. Th. Ohne Zusatz eines Lösungsmittels verläuft die Reaktion äußerst langsam (Ausb. 26.9% d. Th.).

Dinitrobenzolsulfochloride

2.4-Dinitro-benzolsulfochlorid (D.): 21.1 g fein pulverisiertes 2.4-Dinitranilin werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst und die braungelbe Lösung auf 500 g zerhacktes Eis gegossen. Das ausfallende 2.4-Dinitranilin wird scharf abgesaugt, in 150 ccm einer mit HCl gesättigten 50-proz. Essigsäure suspendiert und auf −15° abgekühlt. Durch einen Tropftrichter, dessen Ausflußrohr in die Suspension eintaucht, läßt man unter kräftigem Rühren und guter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine Lösung von 9.3 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser in drei Portionen schnell einfließen. Die Temperatur soll dabei nicht über 0° ansteigen. Man kühlt auf −10° ab, zerstört die überschüss. Salpetrige Säure durch Zugabe von Amidosulfonsäure und saugt durch eine Glasfritte ab. Man erhält 200 ccm einer Diazoniumchloridlösung, die auf Grund der bei der Zugabe von Kupfer(I)-chlorid entwickelten Stickstoffmenge 0.1 Mol *2.4-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid* (entspr. 18.2 g 2.4-Dinitranilin) enthält. Da die Diazoniumsalzlösung sehr

[21] M. J. Blanksma, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 131 [1901]; E. Riess, Mh. Chem. **50**, 163 [1928].
[22] Fr. Fichter und W. Tamm, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3036 [1910].

zersetzlich ist[23], muß sie sofort weiter verarbeitet werden. Man gießt die Lösung unter Rühren in 100ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig, die vorher mit einer Auflösung von 4.25g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 20ccm Wasser versetzt ist. Es tritt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt bis auf 25°. Die Reaktion ist nach $^1/_2$ Min. beendet. Das in farblosen Kristallen abgeschiedene *2.4-Dinitro-benzolsulfochlorid* wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausb. 19.3g (76.7% d. Th.), Schmp. 102°[24]. Das Produkt ist sofort schmelzpunkts- und analysenrein.

Ganz analog erhält man das *3.5-Dinitro-benzolsulfochlorid* (H.) in einer Ausbeute von 81% d. Th.; Schmp. 98.5°[25]. Im Gegensatz zu der Lösung des 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumchlorids ist diejenige des 3.5-Dinitro-benzoldiazoniumchlorids in stark salzsaurer Lösung sehr beständig.

2.3-Dinitro-benzolsulfochlorid (H): 18.3g (0.1 Mol) *2.3-Dinitranilin* werden in 120ccm Eisessig-*Borfluorwasserstoffsäure*, hergestellt durch Zugabe der äquivalenten Menge Fluorwasserstoff zu Borfluorid-diessigsäure, suspendiert und die Suspension auf −15° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren läßt man mit einem unter die Oberfläche reichenden Trichterrohr in zwei Portionen eine konz. wäßrige Lösung von 9.35g *Natriumnitrit* (90-proz.) einlaufen. Dabei darf die Temperatur nicht über −5° ansteigen. Nach beendeter Reaktion wird das enstandene *2.3-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat* auf einer Fritte abgesaugt und zur Entfernung einer geringen Menge Natriumfluoroborat mit wenig Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure + 5% Wasser gewaschen. Der fast farblose, scharf abgesaugte Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Man erhält rein weiße Kristalle, die sich oberhalb von 170° zersetzen. Ausb. 21g (75% d. Th.).

$C_6H_3O_4N_4 \cdot BF_4$ (282.0) Ber. Gesamt-N 19.87 Diazo-N 9.93
Gef. Gesamt-N 19.92 Diazo-N 9.89

Die Bestimmung des Diazostickstoffs erfolgte durch Zerlegen des Diazoniumsalzes mit einer salzsauren Kupfer(I)-chloridlösung.

7g ($^1/_{40}$ Mol) *2.3-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat* werden fein gepulvert in eine Suspension von 8.4g ($^1/_{20}$ Mol) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 50ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig unter Rühren eingetragen. Sofort setzt eine starke Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt bis auf 35°. Die Reaktion ist nach 30 Min. beendet. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab, trocknet und reinigt das Sulfochlorid durch Auflösen in Chloroform und vorsichtiges Ausfällen mit Cyclohexan. Das *2.3-Dinitro-benzolsulfochlorid* bildet schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 118°. Ausb. 5.4g (82% d. Th.).

$C_6H_3O_6N_2ClS$ (266.6) Ber. Cl 13.30 Gef. Cl 13.43

2.6-Dinitro-benzolsulfochlorid (H.): Das für die Darstellung des Sulfochlorids erforderliche *2.6-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat* wurde in der im vorhergehenden Versuch beschriebenen Weise hergestellt. Es ist leichter löslich als das 2.3-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat und fällt daher nach beendeter Diazotierung nicht mit dem Natriumfluoroborat zusammen aus. Man filtriert daher von letzterem durch eine Sinternutsche ab und kühlt das Filtrat auf −40° ab. Das sich in gelblichen Nadeln abscheidende *2.6-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat* wird abgesaugt und getrocknet. Schmp. 95−98° (Zers.). Es verpufft in der Flamme.

$C_6H_3O_4N_4 \cdot BF_4$ (282.0) Ber. Gesamt-N 19.87 Gef. Gesamt-N 19.55

7g ($^1/_{40}$ Mol) *2.6-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat* werden fein gepulvert in eine Suspension von 8.4g ($^1/_{12}$ Mol) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 50ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig ein-

[23] Sie zersetzt sich langsam bereits bei 0°, rasch bei 8° unter Bildung von 40−50% 2.4-Dinitro-chlorbenzol und dem sehr beständigen 2-Chlor-4-nitro-benzoldiazoniumchlorid.
[24] O. WILLGERODT und P. MOHR, J. prakt. Chem. [2] **34**, 123 [1886].
[25] C. L. JACKSON und R. B. EARLE, J. Amer. chem. Soc. **29**, 219 [1908].

getragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung steigt die Temperatur bis auf 30°. Nach 1 Stde. wird mit Wasser verdünnt, das Sulfochlorid abgesaugt, getrocknet und durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Cyclohexan gereinigt. Das erhaltene *2.6-Dinitro-benzolsulfochlorid* bildet schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 136°. Ausb. 5.6 g (85% d. Th.).

$C_6H_3O_6N_2ClS$ (266.6) Ber. Cl 13.30 Gef. Cl 13.14

Benzol- und Naphthalin-disulfonsäuren (Tab. 4) (St.)

Benzol-disulfonsäure-(1.4): 18.4 g (0.1 Mol) *Diazosulfanilsäure* werden in 100 ccm konz. Salzsäure gelöst und in eine Suspension von 2 g Kupfer(I)-chlorid in 150 ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig eingegossen. Die Temperatur steigt von 18 bis auf 23° und wird durch Erwärmen allmählich bis auf 42° gesteigert. Die Stickstoffentwicklung erfolgt langsam aber stetig. Nach 4 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung beendet (2.3 *l*, red.). Das klare, grün gefärbte Reaktionsgemisch wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Auf Zusatz gesätt. Natriumchloridlösung erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Brei von benzol-1.4-disulfonsaurem Natrium. Man saugt ab und wäscht mehrmals mit Methanol aus. Das Salz wird aus gesättigter Natriumchloridlösung umkristallisiert und zur Entfernung des anhaftenden Natriumchlorids gründlich mit Methanol ausgewaschen. Ausb. 21.5 g (76.3% d. Th.).

$Na_2C_6H_4O_6S_2$ (282.2) Ber. Na 16.3 Gef. Na 15.9

Benzol-disulfonsäure-(1.2): Darstellung wie die Benzol-disulfonsäure-(1.4). Ausb. 67.7% d. Th.

$Na_2C_6H_4O_6S_2$ (282.2) Ber. S 22.72 Gef. S 22.60

Benzol-disulfonsäure-(1.3): Die Umsetzung der *Diazometanilsäure* mit *Schwefeldioxyd*-Eisessig erfolgt in der in den vorhergehenden Versuchen beschriebenen Weise. Die Benzoldisulfonsäure-(1.3) wird als Kaliumsalz isoliert. Zu diesem Zwecke wird der nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches verbleibende Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst, das Kupfer bei 50° mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtriert und wieder i. Vak. zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende, mit Kristallen durchsetzte Öl wird bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung mit einer gesätt. Kaliumcarbonatlösung versetzt. Auf Zusatz von Äthanol scheidet sich das *Kaliumsalz der Benzol-disulfonsäure-(1.3)* in farblosen Kristallen ab. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Das Salz enthält $1^1/_2$ Moll. Kristallwasser [26]. Ausb. 65.5% d. Th.

$K_2C_6H_4O_6S_2 + 1^1/_2 H_2O$ (314.3) Ber. S 18.78 K 22.9 Gef. S 18.8 K 23.2

Benzol-sulfonsäure-(1)-arsonsäure-(4)

40 g (0.15 Mol) feste *Diazoarsanilsäure* werden mit 65 ccm konz. Salzsäure, 30 ccm Wasser und 200 ccm *Schwefeldioxyd*-Eisessig gelinde erwärmt. Die Stickstoffentwicklung erfolgt langsam und ist erst nach $2^1/_2$ Stdn. beendet. Durch Eindampfen und Trocknen i. Vak. bei 100° erhält man 38.6 g (91.7%) *Benzol-sulfonsäure-(1)-arsonsäure-(4)* [27] in Form eines ganz schwach gelblichen, mehligen Produkts, sehr leicht löslich in Wasser. Die konz. wäßrige Lösung liefert auf Zusatz einer gesätt. Natriumchloridlösung das *saure Natriumsalz* in Form farbloser Nädelchen. Das Salz titriert sich mit Natronlauge einbasisch gegen Methylorange.

$NaC_6H_6O_6SAs$ (304.1) Ber. S 10.54 Äquiv.-Gew. 304 Gef. S 10.8 Äquiv.-Gew. 310

Umsetzung von Aryldiazonium-fluoroboraten mit Tetramethyl-thioharnstoff und Trimethylamin (Formeln s. Tab. 3)

p-Nitrophenyl-tetramethyl-thiuronium-fluoroborat [28]: 4 g (0.03 Mol) *Tetramethyl-thioharnstoff* werden in 10 ccm Acetonitril gelöst und 7.1 g (0.03 Mol) *p-Nitro-benzoldiazonium-fluorobo-*

[26] H. v. Reiche, Liebigs Ann. Chem. **203**, 69 [1880].
[27] H. L. Hewitt, H. King und W. O. Murch, J. chem. Soc. [London] **1926**, 1369.
[28] Die Versuche wurden von R. Mersch, Dissertat. Marburg 1951, ausgeführt.

rat in kleinen Portionen hinzugegeben. Bei jeder Zugabe färbt sich die Lösung vorübergehend gelb, dann erfolgt eine stürmische Stickstoffentwicklung und die Lösung erwärmt sich. Mit Beendigung der Stickstoffentwicklung wird die Lösung wieder farblos. Durch Außenkühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 50ccm Wasser versetzt. Das sich abscheidende Öl erstarrt bald, wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Das erhaltene *p-Nitrophenyl-tetramethyl-thiuronium-fluoroborat* bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 209—210°. Ausb. 9.2g (90% d. Th.).

$C_{11}H_{16}O_2N_3S \cdot BF_4$ (341.2) Ber. C 38.74 H 4.73 N 12.32 S 9.40
Gef. C 38.90 H 4.75 N 11.88 S 9.45

Das Salz ist gegen Wasser und Säuren beständig, wird aber durch Natronlauge unter Bildung von *p*-Nitrothiophenol-natrium und Tetramethylharnstoff gespalten:

$$\left|O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S : C\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}\right| BF_4 + 2\,NaOH \rightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SNa + OC\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix} + NaBF_4 + H_2O$$

p-Chlorphenyl-tetramethyl-thiuronium-fluoroborat entsteht ganz analog, nur erfolgt die Stickstoffentwicklung langsamer und muß durch Erwärmen auf 50° zu Ende geführt werden. Farblose Kristalle aus Alkohol vom Schmp. 230—232°, Ausb. 67.5% d. Th.

$C_{11}H_{16}N_2ClS \cdot BF_4$ (330.6) Ber. N 8.47 Cl 10.73 S 9.70 Gef. N 8.68 Cl 11.0 S 10.3

Bei der von M. BUSCH und K. SCHULZ[29] untersuchten Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Thioharnstoff handelt es sich wahrscheinlich um eine einfache Kuppelung der Diazoniumsalze mit dem Isothioharnstoff. Bei Verwendung von 2.4-Dichlor-benzol-diazonium-fluoroborat gelingt es leicht, die gelb gefärbte, längere Zeit haltbare Azoverbindung

$$[Cl_2(2.4)C_6H_3N : N \cdot S : C(NH_2)_2]\,BF_4$$

zu isolieren.

Die *Umsetzung des 2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborats mit Trimethylamin* verläuft nicht einheitlich. Neben der Bildung des quartären Ammoniumsalzes erfolgt eine Reduktion des Fluoroborats durch das Trimethylamin zum Trichlorbenzol unter gleichzeitiger Bildung des Methylen-dimethyliminium-fluoroborats. Über diese Reaktion wird später im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reduktion aromatischer Diazoverbindungen durch Äther und tertiäre Amine berichtet[30]. An dieser Stelle interessiert nur die Bildung des *[2.4.6-Trichlor-phenyl]-trimethylammonium-fluoroborats.*

In 30ccm einer 35-proz. Lösung von *Trimethylamin* in Acetonitril läßt man langsam unter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine Lösung von 29g *2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat* (0.1 Mol) in 300ccm Acetonitril eintropfen. Die Temperatur wird dauernd unter —5° gehalten. Es erfolgt eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung des Eintropfens läßt man das Gemisch noch 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Dann ist mit β-Naphthol keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen. Aus der orangeroten Lösung scheidet sich im Verlaufe der Reaktion ein krist. Niederschlag ab, der abgesaugt und nacheinander mit Acetonitril, Methylenchlorid und Äther gewaschen wird. Erhalten 8g. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril schmilzt das *[2.4.6-Trichlor-phenyl]-trimethylammonium-fluoroborat* bei 211°. Ausb. an reinem Salz 21% d. Th.

$C_9H_{11}NCl_3 \cdot BF_4$ (326.4) Ber. Cl 32.59 Gef. Cl 32.5

---

29) J. prakt. Chem. [2] **150**, 175 [1938].

30) Vgl. die Dissertationen: P. BEEKMANN, Marburg 1947, H. ALLENDÖRFER, Marburg 1950, K. HEIDE, Marburg 1955, W. GROT, Marburg 1956.