

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Neue Methode zur Phasentransfer-katalysierten Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol^[**]

Von Markus Gisler und Heinrich Zollinger^[*]

Professor Robert Schwyzer zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Austausch von Chlor gegen den Sulfonsäure-Rest in durch *m*-Substituenten aktivierten Arenen ist eine wichtige technische Reaktion. Als nucleophiles Reagens dient dabei Sulfid. Ist das Aren-Derivat in Wasser unlöslich, so läuft die Sulfodehalogenierung als Zweiphasenreaktion nur an der Phasengrenze zwischen dem meist als Schmelze verwendeten Aren und dem in wäßriger Lösung befindlichen Na₂SO₃ ab. Die Umsetzungen sind deshalb langsam und erfordern ziemlich drastische Bedingungen; unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. Reduktion von Nitrogruppen durch Sulfid, erniedrigen die Ausbeute. In siedendem wäßrigen Alkohol läßt sich die Ausbeute verbessern; so erreichte Lunt^[2] bei der Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 81%.

Unter den üblichen Phasentransfer-Bedingungen (Reagentien: Tetra-*n*-butylammoniumsulfat und K₂SO₃; CH₂Cl₂/H₂O-Zweiphasensystem) erhielten wir keine größere Ausbeute als mit der konventionellen Methode^[2-4].

Wir berichten hier über die Verwendung protonierter *tertiärer* Amine als Phasentransfer-Katalysatoren für die Sulfodechlorierung. Mit einigen Tri-*n*-alkylaminen wurden bei

Tabelle 1. Ausbeute und Reinheit von 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure bei der Phasentransfer-katalysierten Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Kaliumdisulfid in Gegenwart tertiärer Amine (3 h, 0–8 °C).

Amin	Ausb. [%] [a]	Reinheit [%] [a]
Tri- <i>n</i> -propylamin	81	96
Tri- <i>n</i> -butylamin	97	96
Tri- <i>n</i> -pentylamin	95	99
Tri- <i>n</i> -hexylamin	85	78
Tri- <i>n</i> -octylamin	76	87

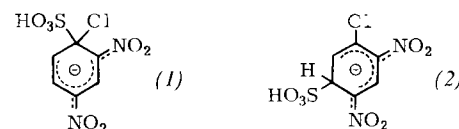
[a] Ausbeute und Reinheit wurden UV-spektroskopisch bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. Zollinger, Dipl.-Chem. M. Gisler
Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Nucleophile aromatische Substitution. 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: [1].

der Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Kaliumdisulfid (K₂S₂O₃) zum Teil wesentlich höhere Ausbeuten und auch Reinheiten des Produktes erhalten (Tabelle 1).

Eine Reihe weiterer tertiärer Amine zeigte keinen Effekt^[5]. Offenbar spielt die Lipophilie der tertiären Amine eine Rolle: Bei Tri-*n*-butylamin und Tri-*n*-pentylamin ist sie unter den angewendeten Bedingungen optimal. Tri-*n*-butylamin hat außerdem den Vorteil, daß es sich leicht durch Flüssig/Flüssig-Extraktion regenerieren läßt. Tri-*n*-hexylamin und Tri-*n*-octylamin sind zu große Moleküle für die Sulfodechlorierung des 1-Chlor-2,4-dinitrobenzols; die Ausbeute nimmt mit zunehmender Länge der Alkylketten desamins wieder ab, und die Reinheit des Produktes wird durch noch anhaftendes Amin verringert. Während der Reaktion färbt sich die organische Phase rotviolett. Diese Färbung tritt auch bei Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen sowie von Kronenethern als Phasentransfer-Katalysatoren auf. Sie wird, wie ¹H-NMR-Untersuchungen zeigten, durch die Meisenheimer-Komplexe (1) oder (2) verursacht^[5].



Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2,27 g (0,01 mol) K₂S₂O₃ in 10 cm³ kaltem Wasser wird mit 10 cm³ CH₂Cl₂ und 4,9 cm³ (0,02 mol) Tri-*n*-butylamin versetzt. Bei 0 °C wird eine frisch zubereitete Lösung von 2,03 g (0,01 mol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in CH₂Cl₂ zugegeben, und dann wird 3 h gerührt; dabei färbt sich die organische Phase zunächst weinrot bis rotviolett und danach schwach gelb-orange. Nach Entfernung des Kühlbades werden 25 cm³ 0,8 M KOH zugegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 25 cm³ CH₂Cl₂ gewaschen und „trocken“ gesaugt. Die wäßrige Phase wird mit 25 cm³ Hexan ausgeschüttelt, mit 7 g KCl ausgesalzen und abfiltriert; Ausbeute an getrocknetem Produkt: 2,87 g (97%).

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 692]

- [1] H. Eggimann, P. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 58, 257 (1975).
- [2] E. Lunt, *J. Appl. Chem.* 7, 446 (1957).
- [3] H. E. Fierz-David, L. Blangy: *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*. 8. Aufl. Springer, Wien 1952, S. 99.
- [4] O. Lange: *Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation*. Verlag O. Spamer, Leipzig 1920, S. 137.
- [5] H. Zollinger et al., noch unveröffentlicht. Wir danken Prof. J. F. Bunnett, University of California, Santa Cruz, für den Hinweis auf das mögliche Auftreten von (2).

Permetalliertes Methylisocyanid^[**]

Von Wolf Peter Fehlhammer, Fritz Degel und Heribert Stolzenberg^[*]

α-Metallierte Isocyanide wie M–CX(H)–NC (X = H, CO₂R, SO₂Aryl; M = Li, Na, Cu) haben als vielseitige Synthone Eingang in die präparative organische Chemie gefunden.

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. F. Degel,
Dipl.-Chem. H. Stolzenberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Bayer AG für die Isocyanid-dichloride. – 4. Mitteilung: [7a].