

b) Aus 2,6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4)¹⁰): Zu 1 g des Monoxims in 30 ccm Eisessig läßt man bei 50° 5 ccm konz. Salpetersäure zutropfen. Dabei geht noch ungelöstes Oxim in Lösung. Anschließend fügt man zu dem Reaktionsgemisch 150 ccm Wasser. Nach mehrmaligem Ausäthern wird von den vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszügen das Lösungsmittel abgedunstet. Es hinterbleiben gelbe Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 127–128° schmelzen und mit der nach a) hergestellten Verbindung keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausb. 0.7 g (68.5% d. Th.).

Weiternitrierung von VII zur Pikrinsäure: 0.5 g VII werden mit 5 ccm Nitriersäure langsam auf 80° und nach eingetretener Reaktion unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten fällt durch Verdünnen mit 20 ccm Wasser ein Niederschlag, der aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Schwach gelbliche Blättchen, Schmp. und Misch-Schmp. mit Pikrinsäure 121–122°. Ausb. 0.41 g (76% d. Th.).

203. Günter Kreße und Hubertus Manthey: Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Nitrosobenzolen mit Hydrogensulfit

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 23. Februar 1956)

Die Umsetzung von Nitrosobenzolen mit NaHSO_3 in homogener wäßrig-methanolischer Lösung ist mehrstufig und führt in der Hauptsache zu Phenylsulfaminsulfonsäuren. Aus der Kinetik des Primärschritts und den Eigenschaften von Zwischenprodukten lassen sich Aussagen über den Mechanismus machen, die auch einen Vergleich mit der Hydrogensulfitaddition an das isoelektronische Molekül, Benzaldehyd, gestatten.

Der Nitrosogruppe wird oft eine ähnliche Elektronenstruktur wie der Carbonylgruppe zugeschrieben, darüber hinaus wird auch auf ähnliche Reaktionsformen und damit auf einen gleichen Mechanismus bei den entsprechenden Umsetzungen beider Gruppen geschlossen¹). Eine Stütze dafür ist vor allem der analoge Verlauf von Kondensationsreaktionen mit Aminen und mit Verbindungen, die aktivierte Methylengruppen enthalten; störend wirken bei den Nitrosoverbindungen Oxydation bzw. Reduktion, die als Nebenreaktionen auftreten. Wir versuchen z. Zt., Hinweise für oder gegen die Richtigkeit der obigen Annahme zu sammeln, und wollen dazu die Übertragbarkeit typischer Carbonylreaktionen auf Nitrosoverbindungen untersuchen. Da die Carbonylreagenzien im allgemeinen zugleich Reduktionsmittel sind, sollten Ähnlichkeiten und Unterschiede im Verhalten von NO- und CO-Gruppe bei Umsetzungen mit solchen Reagenzien deutlich hervortreten. In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse beschrieben, die bei der Reaktion von Nitrosobenzol und einigen seiner Derivate mit Sulfit-Ion in wässrigem Methanol in gepuffelter Lösung erhalten wurden. Hier war die analoge Umsetzung bei Benzaldehyd schon quantitativ untersucht worden²), so daß ein Vergleich mit dem isoelektronischen Molekül möglich schien.

¹⁰) S. J. Metro, J. Amer. chem. Soc. 77, 2901 [1955].

¹) S. z. B. O. Wichterle, Allgemeine organische Chemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1955, S. 663. ²) T. D. Stewart u. L. H. Donnelly, J. Amer. chem. Soc. 54, 3559 [1932].

Nach der Literatur war von vornherein eine andersartige Bruttogleichung in beiden Fällen zu erwarten: die untersuchte Umsetzung gilt als Teilschritt der Piria-Reaktion, der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Sulfit. Diese Reaktion ist, nicht zuletzt ihrer früheren technischen Bedeutung wegen, öfter untersucht worden³⁾. Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit wässrigen Sulfitlösungen bilden sich Gemische aus Anilinsulfonsäuren und Phenylsulfaminsäuren, $\text{Ar} \cdot \text{NHSO}_3\text{H}$. F. Raschig⁴⁾, der die Umsetzung von *m*-Nitro- und *m*-Nitroso-benzolsulfonsäure titrimetrisch verfolgte, nahm für die Hauptreaktion eine Folge von „Kondensationen“ (Addition von NaHSO_3 an die $\text{N}=\text{O}$ -Bindung), Reduktionen und Substitutionen an. Bemerkenswert ist das Auftreten von Kernsulfonierung bei der Piria-Reaktion unter milden Bedingungen; wie Hunter und Sprung^{3b)} nachwiesen, ist diese nicht auf eine Umlagerung der Sulfaminsäuren zurückzuführen.

Für die vorliegende Untersuchung ergeben sich aus dem bisher Bekannten folgende Fragestellungen:

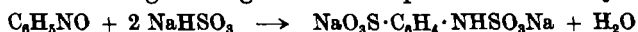
1. Zu welchen Produkten führt die Reaktion unter den angewandten milden Bedingungen in homogener Lösung?
2. Ist der Primärschritt als Addition von „ NaHSO_3 “ vergleichbar mit der Umsetzung von Carbonylverbindungen?
3. Welcher Art sind die Folgereaktionen und wie sind sie zu deuten?

Ergebnisse

1. Stöchiometrie und Produkte

Die Umsetzung zwischen Nitrosobenzol (0.01–0.04 *m*) und NaHSO_3 (0.04–0.12 *m*) in 50-proz. wässrigem Methanol erfolgt bei mittlerem p_{H} (Na-Acetat bzw. Na_2HPO_4 -Puffer) und bei Zimmertemperatur verhältnismäßig rasch; verbraucht werden bei p_{H} 5 innerhalb von 220 Min. 2 Moll. Sulfit auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$; die Sulfitkonzentration im Blindversuch zeigt unter gleichen Bedingungen während 24 Stdn. keine Änderungen. Aus der Reaktionslösung (bei Verwendung von Phosphatpuffer) erhielten wir durch Eindampfen i. Vak., Ausziehen des zurückbleibenden Salzgemisches mit siedendem Alkohol und Abdampfen der alkoholischen Lösung ein weißes, feinkristallines, nach Hefe riechendes Produkt. Die Analyse ergab ein ungefähres Äquiv.-Verhältnis $\text{N}:\text{S}:\text{Na}$ wie 1:2:2; die Hälfte des Schwefels war durch Kochen mit Säure hydrolytisch als SO_4^{2-} abspaltbar (Nachweis für *N*-Sulfonsäuren). Das Hydrolysenprodukt wurde der Papierchromatographie unterworfen; nach Entwickeln mit Nitrit/ α -Naphthylamin konnte als Hauptprodukt Orthanilsäure, daneben etwas Sulfanilsäure nachgewiesen werden. In geringen Mengen wurde schließlich Aminobenzol-disulfonsäure-(2.4) gefunden, Spuren Azokörper und Indamine waren während der Hydrolyse entstanden.

Die Umsetzung verläuft also auch unter unseren Bedingungen nicht völlig einheitlich. Als Bruttogleichung für die Hauptreaktion sollte jedoch gelten:



³⁾ a) H. Weil u. E. Moser, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 732 [1922]; b) M. M. Sprung u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 53, 1432, 1443 [1931], 58, 225 [1936]; c) Weiler-ter Meer, Dtsch. Reichs-Pat. 264927; C. 1913 II, 1440; Friedländer 11, 165; d) F. B. Goldblum u. R. E. Montonna, J. org. Chemistry 13, 179 [1948].

⁴⁾ Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 255.

2. Primärschritt der Umsetzung

Die Kinetik des ersten Schrittes der Reaktionsfolge konnte gut durch colorimetrische Bestimmung der Nitrosobenzol-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt werden, die auch bei den schnell verlaufenden Ansätzen befriedigend reproduzierbare Werte lieferte. Die Messungen wurden in Acetatpufferlösungen, p_H 4.9–6.1, durchgeführt, die Ionenstärke betrug in den meisten Fällen $\mu = 0.6$. Aus der Anfangsgeschwindigkeit bei Variation der Anfangskonzentration der Komponenten folgt, daß der Primärschritt erster Ordnung in Bezug auf $[C_6H_5NO]$ und in Bezug auf [Sulfit] ist. Die danach berechneten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten k_2 [l/Mol·Min.] zeigen, besonders bei höheren Temperaturen, einen leichten Anstieg während der Umsetzung als Folge der Weiterreaktionen (Beispiel Tafel 1), dieser Anstieg blieb unberücksichtigt. Anzeichen für eine an sich mögliche Assoziation des Nitrosobenzols waren nach Absorptionsmessungen nicht vorhanden.

Tafel 1. Primärreaktion von Nitrosobenzol (0.02 *m*) mit $NaHSO_3$ (0.038 *m*) in 50-proz. wässrigen Methanol bei p_H 5.3 (Acetatpuffer, Gesamtkonzentration 0.6 *m*), Ionenstärke 0.6

bei 15°		bei 25°	
Reaktionsdauer [Min.]	k_2 [l/Mol·Min.]	Reaktionsdauer [Min.]	k_2 [l/Mol·Min.]
0.74	12.4	0.44	22.8
1.07	12.3	0.61	22.6
1.42	12.2	0.79	22.4
1.80	12.1	0.97	22.6
2.19	12.2	1.17	22.6
2.63	12.2	1.37	23.0
3.11	12.3	1.60	22.4
3.65	12.6	1.85	23.3
4.24	13.5	2.10	24.0
	k_2 12.4	2.42	24.4
		2.78	24.7
		k_2 23.3	

Die k_2 -Werte sind außerordentlich stark vom p_H der Lösung abhängig, das Produkt $[H^\oplus] \cdot k_2$ ist dagegen befriedigend konstant (vergl. Tafel 2). Die Aktivierungsenergie E_A , 10.65 kcal/Mol, ist im untersuchten p_H -Bereich ebenfalls

Tafel 2. Spezif. Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Primärreaktion von Nitrosobenzol mit $NaHSO_3$ bei 20°, Ionenstärke 0.6, in Abhängigkeit vom p_H

p_H	k_2	$k_2 \cdot [H^\oplus] \cdot 10^6$	E_A
6.1	111.2	88	10.9
5.7	40.3	90	10.4
5.3	17.4	82	10.6
4.9	6.3	82	10.7

konstant, wir werten das als Beweis dafür, daß in diesem Bereich keine Änderung des Reaktionsmechanismus eintritt. Mit wachsender Ionenstärke nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion schwach zu.

Die gefundenen k_2 -Werte sind in Tafel 3 zusammengestellt, sie bilden die Grundlage der Diskussion.

Tafel 3. Spezif. Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Primärreaktion von Nitrosobenzol mit NaHSO_3

p_H	Temperatur	Anfangskonzentration an $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	Anfangskonzentration an NaHSO_3	Ionenstärke	k_2 [l/Mol·Min.]
5.1	20°	0.02	0.01	0.6	10.5
5.1	20°	0.02	0.02	0.6	10.9
5.1	20°	0.02	0.04	0.6	11.0
5.1	20°	0.02	0.06	0.6	12.0
5.3	20°	0.01	0.02	0.6	18.3
5.3	20°	0.01	0.03	0.6	18.7
5.3	20°	0.01	0.04	0.6	20.7
5.3	20°	0.02	0.04	0.6	17.6
5.3	20°	0.02	0.04	0.28	10.3
5.3	20°	0.02	0.04	0.5	15.4
5.3	20°	0.02	0.04	0.8	22.7
4.9	15°	0.02	0.038	0.6	4.9
4.9	20°	0.02	0.038	0.6	6.3
4.9	25°	0.02	0.038	0.6	9.4
5.3	15°	0.02	0.038	0.6	12.5
5.3	20°	0.02	0.038	0.6	17.4
5.3	25°	0.02	0.038	0.6	23.2
5.7	15°	0.02	0.019	0.6	29.2
5.7	20°	0.02	0.019	0.6	40.3
5.7	25°	0.02	0.019	0.6	53.6
6.1	15°	0.02	0.019	0.6	80.8
6.1	20°	0.02	0.019	0.6	111.2
6.1	25°	0.02	0.019	0.6	160.0

Die Primärreaktion bei substituierten Nitrosobenzolen wurde analog, jedoch wegen der geringeren Löslichkeit der Verbindungen im Methanol-Wasser-Gemisch Vol.-Verhältnis 7:3 verfolgt, bei Nitrosobenzol selbst war in diesem Lösungsmittel die Aktivierungsenergie (10.5 kcal/Mol) die gleiche wie im 1:1-Gemisch und damit wahrscheinlich auch der Mechanismus analog; die Geschwindigkeit der Umsetzung unter vergleichbaren Bedingungen andererseits war geringer. Aus Messungen bei p_H 5.3 (vergl. Tafel 4) ergibt sich als Folge der Reaktivität $m\text{-NO}_2 > p\text{-Cl} > \text{H} > p\text{-CH}_3 > p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ -Nitrosobenzol; diese Folge ist zumindest für die p -Chlor- und p -Methylverbindung auf einen Anstieg der Aktivierungsenergie zurückzuführen (9.5 bzw. 10.9 kcal/Mol), der Stoßzahlfaktor ($\log A$ 8.5 bzw. 8.4) ist gleich und auch gleich groß wie beim Nitrosobenzol selbst (8.7). m -Nitro-nitrosobenzol reagiert zu schnell und konnte nur bei 15° untersucht werden. Für die ersten 4 Verbindungen der obigen Folge gilt die Hammettsche Gleichung, unter Benutzung der σ -Werte von H. H. Jaffé⁵⁾ ergibt sich eine Reaktionskonstante $\rho = 2.65$. p -

⁵⁾ Chem. Reviews **53**, 191 [1953].

Nitroso-dimethylanilin folgt der Gleichung nicht, hier liegen auch $\log A$ ($= 4.5$) und E_A ($= 6.3$ kcal/Mol) außerordentlich niedrig, ein Hinweis auf eine andere Struktur von Ausgangs- und Übergangszustand in diesem Falle.

Tafel 4. Spezif. Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Primärreaktion substituierter Nitrosobenzole mit NaHSO_3 in Methanol-Wasser-Gemisch 7:3, Ionenstärke 0,4. Pufferverhältnis Säure:Acetat = 3:2

Temperatur	Anfangskonzentration an RNO	Anfangskonzentration an NaHSO_3	k_2 [l./Mol·Min.]	Substituent
25°	0.00769	0.017	0.73	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂
30°	0.00769	0.017	0.89	
35°	0.00769	0.017	1.03	
15°	0.00462	0.017	1.51	<i>p</i> -CH ₃
20°	0.00462	0.017	1.75	
25°	0.00462	0.017	2.60	
15°	0.00462	0.017	4.98	unsubstituiert
20°	0.00462	0.017	6.93	
25°	0.00462	0.017	9.20	
15°	0.00462	0.017	18.7	<i>p</i> -Cl
20°	0.00462	0.017	25.4	
25°	0.00462	0.017	32.6	
15°	0.00385	0.0143	ca. 300	<i>m</i> -NO ₂

3. Folgereaktionen

Die eben geschilderten kinetischen Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß im Primärschritt eine 1:1-Additionsverbindung gebildet wird. Beweisend für das Mol.-Verhältnis ist, daß 20 Min. nach Reaktionsbeginn in der dann farblosen Lösung jodometrisch ein Verbrauch von nur 1.2 Moll. Sulfid pro Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ nachzuweisen ist. Die Versuche über die Reaktionsschritte, die der Primärumsetzung folgen, müssen daher folgende Fragen behandeln: a) Konstitution des 1:1-Adduktes und b) seine Weiterreaktion.

Aussagen zur ersten Frage liefert vor allem die Lichtabsorption der Lösungen: Nach Beendigung des Primärschrittes ist das Reaktionsgemisch für rotes Licht (Filter RG 2) optisch leer (Kurve 1 in Abbild. 1), für grünes Licht (Filter VG 9) ergibt sich dagegen im Verlauf der Reaktion der in Kurve 2, Abbild. 1, gezeigte Verlauf. Korrigiert man diese Kurve, indem man die Absorption des Nitrosobenzols im Filterbereich jeweils von der Gesamtaborption der Lösung abzieht, so erhält man Kurve 3, Abbild. 1, eine typische Kurve für Bildung und Zerfall eines absorbierenden Zwischenproduktes. Visuell beobachtet man beim Verblässen der grünen Nitrosobenzolfärbung immer stärkeres Hervortreten einer klaren Gelbfärbung, die im weiteren Verlauf der Umsetzung wieder verschwindet. Das UV-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt neben den Absorptionsmaxima des unumgesetzten Nitrosobenzols bei 285 und 305 m μ Banden (eine davon oberhalb von 300 m μ), die dem 1:1-Addukt zugeschrieben werden müssen (Abbild. 2).

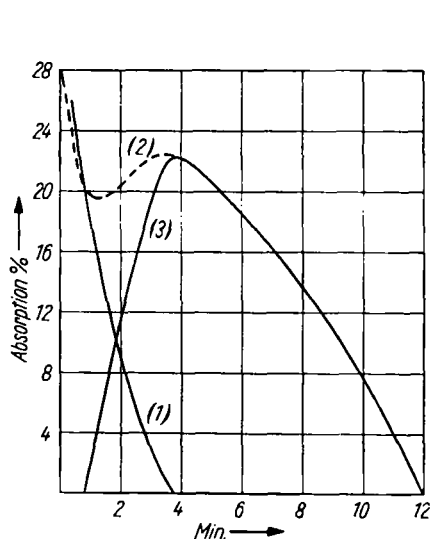


Abbildung 1. Zeitabhängigkeit der Absorption einer Reaktionslösung aus Nitrosobenzol und Sulfit (20° , p_H 5.3). (1) Filter RG 2, (2) Filter VG 9, (3) korrigierte Kurve

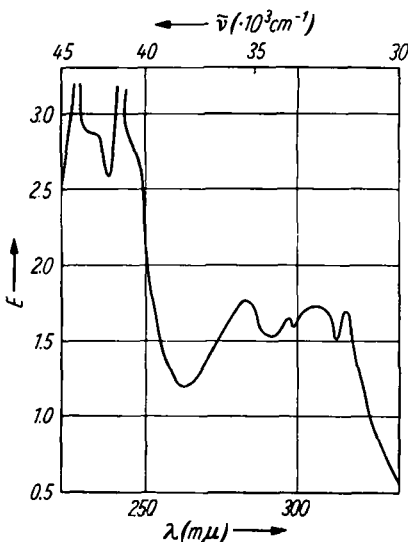


Abbildung 2. UV-Spektrum der gelben Reaktionslösung aus Nitrosobenzol und Sulfit (20° , p_H 4.9, nach 11 Min. Reaktionsdauer verdünnt 1:25). Aufnahme spektrophotometrisch im Beckman DU sowie spektrophotographisch im Fuess 110

Das so nachgewiesene „gelbe Produkt“ konnte mit organischen Lösungsmitteln nicht aus der wäßrigen Schicht extrahiert werden; eine langwierige Isolierung durch Eindampfen usw. verbot sich wegen der spontanen Weiterreaktion.

Über diese Weiterreaktion des „gelben Produkts“ – unter Verblässen seiner Lösung –, den zweiten Reaktionsschritt, geben folgende Ergebnisse Auskunft:

a) Die Reaktion ist – in der Hauptsache – keine Hydrolyse unter Bildung von SO_4^{2-} (in der farblosen Reaktionslösung lassen sich mit Benzidin höchstens 0.19 Mol. SO_4^{2-} /Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ nachweisen).

b) Die Weiterreaktion ist keine Umsetzung mit Sulfit (nach dem Farbloswerden der Lösung sind erst 1.2 Moll. Sulfit/Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ verbraucht).

c) Das Produkt beim zweiten Reaktionsschritt ist in der Hauptsache eine *N*-Sulfonsäure (nach Oxydation des überschüssigen Sulfits mit J_2 , Ausfällen des gesamten SO_4^{2-} als Benzidinsalz und nachfolgender saurer Hydrolyse lassen sich in der farblosen Lösung 0.72 Mol. SO_4^{2-} (= N-SO_3^-)/Mol. eingesetztes $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ nachweisen).

Daß dieses Produkt das Analogon zum Aldehyd-Hydrogensulfit-Addukt, die Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$, ist, konnten wir indirekt wahrscheinlich machen: nach Zerstörung des unverbrauchten Sulfits durch J_2 wurde die Reaktionslösung sauer hydrolysiert. Das neutralisierte Hydrolysat gab bei Zusatz von Nitrosobenzol neben Harzen und (Indamin-) Farbstoffen, deren Bildung bei der Hydrolyse nicht vermeidbar scheint,

Azoxybenzol, das nach chromatographischer Reinigung durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert wurde. Dies kann nur aus Phenylhydroxylamin im Hydrolysat gebildet worden sein.

Nach diesen Ergebnissen scheint die Weiterreaktion in der Hauptsache in einer Folge 1:1-Addukt („gelbes Produkt“) \rightarrow Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure (+ Sulfit) \rightarrow kernsulfonylierte Phenylsulfaminsäuren zu bestehen. Auch bei den letzten Reaktionsstufen erfolgt SO_4^{2-} -Bildung nur als Nebenreaktion: maximal werden 0.35 Mol. SO_4^{2-} /Mol. eingesetztes Nitrosobenzol gefunden.

Diskussion

In der wässrig-methanolischen Lösung von NaHSO_3 liegen im untersuchten p_{H} -Bereich HSO_3^- als häufigste Ionenform und daneben wenig SO_3^{2-} vor; die Gegenwart undissoziierter H_2SO_3 ist in Analogie zu den Verhältnissen in rein wässriger Lösung zu vernachlässigen. Die Geschwindigkeitsgleichung der Primärreaktion müßte dann vollständig lauten

$$-d \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]}{dt} = k_1' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}] [\text{HSO}_3^-] + k_2' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}] [\text{SO}_3^{2-}]$$

bzw. bei Benutzung der 2. Dissoziationskonstante der Schweflige Säure,

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}, \text{ und der Beziehung } [\text{NaHSO}_3] = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-]$$

$$\frac{-d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]}{dt} = \frac{k_1' [\text{H}^+] + k_2' K_{\text{II}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{II}}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}] [\text{NaHSO}_3],$$

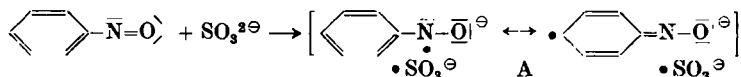
wobei unter $[\text{NaHSO}_3]$ die Gesamtkonzentration an Sulfit verstanden werden soll. Damit die gefundene p_{H} -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, $v = k_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}] [\text{NaHSO}_3]$, mit $k_2 \sim 1/[\text{H}^+]$ herauskommt, muß gelten 1. $K_{\text{II}} \ll [\text{H}^+]$ und 2. $k_1' [\text{H}^+] \ll k_2' \cdot K_{\text{II}}$ bzw. $k_1' \ll k_2'$. Daß die Schweflige Säure im untersuchten p_{H} -Bereich in wässrigem Methanol weitgehend als HSO_3^- vorliegt, ist anzunehmen (K_{II} in Wasser $5 \cdot 10^{-8}$). Dann bedeutet 2., daß das SO_3^{2-} -Ion Reagens im Primärschritt ist. Dies steht in Analogie zur Reaktion von Benzaldehyd mit Sulfit²⁾, — Geschwindigkeitskonstanten für SO_3^{2-} , HSO_3^- und H_2SO_3 bei 21° $7.35 \cdot 10^5$, 26 und 5.8° !

Die Art der p_{H} -Abhängigkeit schließt auf der anderen Seite jede Säurekatalyse aus, wie sie bei Carbonylverbindungen auftritt; Reaktionspartner des SO_3^{2-} im Primärschritt ist also das $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ -Molekül.

Nach Beantwortung der Frage, in welcher Molekülform die Reaktionspartner reagieren, ist als nächstes für den Mechanismus wesentlich, wie der Elementarprozeß ihrer Umsetzung verläuft; dazu kommt im vorliegenden Falle das Problem, welche Struktur dem Primärprodukt zukommt. Nach der Art des Einflusses von Kernsubstituenten — Elektronenacceptorgruppen begünstigen die Reaktion, Elektronendonorguppen hindern sie — sollte man a priori annehmen, daß die Umsetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + \text{SO}_3^{2-}$ eine nucleophile Addition am N-Atom unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O}^-)\text{SO}_3^-$, dem Dianion der Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure, darstellt. Wir glauben jedoch nachgewiesen zu haben, daß die letzte Verbindung erst im zweiten Reaktionsschritt

gebildet wird. Für diesen zweiten Reaktionsschritt können Umsetzung des Primärproduktes mit „NaHSO₃“ sowie Hydrolyse ausgeschlossen werden, am wahrscheinlichsten dafür erscheint uns eine Art innermolekularer Umlagerung. Danach müßte im Primärprodukt ein Isomeres der Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure vorliegen, jedoch nicht diese selbst.

Einen Hinweis auf die Struktur des Primärproduktes gibt seine Absorption: Das Produkt enthält keine intakte N=O-Gruppe, jedoch – der langwelligen Absorption nach – ein über den Benzolkern hinausreichendes konjugiertes System. Uns scheinen die Ergebnisse am besten durch die Annahme deutbar, daß im Primärschritt ein Einelektronenübergang vom SO₃²⁻ zum Nitrosobenzol erfolgt:



Die relative Stabilität des „Diradikations“ A kann durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden negativen Ladungen der Komponenten im Komplex sowie durch die Mesomeriemöglichkeit in der organischen Komponente erklärt werden, diese bestimmt auch die Lage der Absorption. Folgende Beobachtungen sprechen für obige, etwas ungewöhnliche Annahme:

1. Das System Nitrosobenzol/Phenylhydroxylamin besitzt ein reversibles Redoxpotential⁶⁾, ähnlich wie das System Chinon/Hydrochinon. Nach Michaelis⁷⁾ ist für die Reversibilität des Redoxsystems Voraussetzung ein geringer Energieinhalt der Semichinonstufe, also eine gewisse Stabilität des Radikalions.

2. Bei der Einwirkung von Chinon auf Sulfit entsteht als Primärprodukt nach J. E. Lu Valle⁸⁾ eine rotorangefarbene Verbindung, deren Lösung langsam verblaßt. Lu Valle sieht in dieser Verbindung ein Heterodimeres aus dem Semichinon und Sulfit. Diese Formulierung ist analog der für unseren Primärkomplex.

3. Einen radikalischen Mechanismus – Einelektronenübergang zum ArNOOH⁹⁾ – nimmt Hinshelwood⁹⁾ für die TiCl₃-Reduktion von Nitrosobenzolen an. Nach seinen Ergebnissen und denen von K. Kindler¹⁰⁾ errechnet sich für diese Umsetzung eine ähnlich hohe Reaktionskonstante (ρ = 2.06) wie für die hier untersuchte Reaktion, ein Hinweis auf einen ähnlichen Mechanismus.

Für die angenommene Struktur von A sprechen weiter an eigenen Beobachtungen:

4. Säuert man die gelben Lösungen des Primärkomplexes mit Mineralsäure an, so verschwindet die Färbung momentan – durch die Protonenanlagerung wird die elektrostatische Abstoßung im Komplex beseitigt und dadurch ein „Zusammenfallen“ zur homöopolar gebundenen *N*-Sulfonsäure erleichtert.

⁶⁾ R. E. Lutz u. M. R. Lytton, *J. org. Chemistry* **2**, 68 [1937].

⁷⁾ L. Michaelis u. M. P. Schubert, *Chem. Reviews* **16**, 243 [1935].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 2970 [1952].

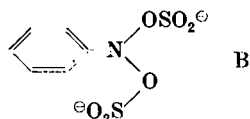
⁹⁾ S. A. Newton jun., F. J. Stubbs u. Sir C. Hinshelwood, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 3384.

¹⁰⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 2792 [1936].

5. Zugabe von Hydrochinon als Radikalfänger zur gelben Lösung bewirkt ebenfalls Entfärbung.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich auch aus Grignard-Verbindungen und Nitrosobenzol im Mol.-Verhältnis 1:1 gelbe Komplexe bilden¹¹⁾.

Der zweite Reaktionsschritt ist als Umwandlung des Radikals A (nach Protonenanlagerung?) in die Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure oder ihre Ionen anzusehen. Dies Produkt, das den Hydrogensulfitaddukten der Aldehyde analog gebaut ist, reagiert im untersuchten Falle weiter mit einem 2. Molekül „NaHSO₃“; in anderen Fällen – so bei den von H. Beyer und H. Drews¹²⁾ untersuchten Additionsverbindungen aus 4-substituierten 2-Amino-5-nitroso-thiazolen und Hydrogensulfit – können diese 1:1-Addukte auch stabil sein. Endprodukt ihrer Umsetzung sind die kernsulfonierten Phenylsulfaminsäuren; als Zwischenstufe ist dabei wahrscheinlich eine *N,N*-

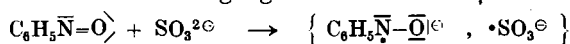


Disulfonsäure anzunehmen, die sich leicht umlagert. K. H. Engel¹³⁾ nahm für seine, aus der Spaltung von Azoverbindungen stammenden *N,N*-Disulfonsäuren, die sich analog den hier gefundenen verhalten, eine Struktur B an mit N–O–S-Bindungen, die zur Umlagerung neigen, während die

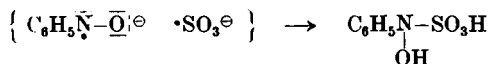
Phenylsulfaminsäure eine zur Hydrolyse neigende N–S–O-Bindung enthält. Die Umlagerung sollte bei der NOSO₂H-Gruppe unter Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes bevorzugt in die *o*-Stellung erfolgen, wie gefunden; welcher Mechanismus ihr zugrunde liegt, kann durch die vorliegenden Messungen nicht geklärt werden.

Der Gesamtmechanismus der Hauptreaktion, wie wir ihn nach unseren Ergebnissen annehmen, sei noch einmal zusammengefaßt:

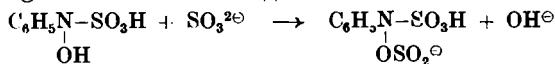
1. Einelektronenübergang



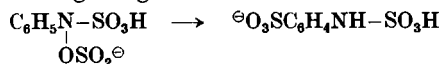
2. „Zusammenklappen“ des Primäraddukts



3. Nucleophile Substitution am N (hier mit SO₃²⁻ formuliert, Art des Reagens nicht bekannt¹⁴⁾)



4. Umlagerung



¹¹⁾ H. Wieland u. St. Gambarjan, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1499 [1906].

¹²⁾ Chem. Ber. **87**, 1500 [1954]. ¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **51**, 2986, 3484 [1929].

¹⁴⁾ Vergl. hierzu die Reaktion von NH₂OH mit Sulfit, D. S. Brackman u. W. C. E. Higginson, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3896.

Die Stufen (1 + 2) und 3 entsprechen dabei den von Raschig⁴⁾ angenommenen Kondensationen. Es sei betont, daß die angegebene Reaktionsfolge nur die Hauptumsetzung wiedergibt; schon auf Stufe 2 kann Spaltung der Reaktionswege eintreten, die ja auch nachgewiesen wurde (SO_4^{2-} -Bestimmung). Ferner folgt die Konstitution der Zwischenprodukte, vor allem des Radikations und der *N,N*-Disulfonsäure, nicht aus einem strengen Beweis, sondern aus Plausibilitätsgründen. Die Tatsache jedoch, daß die Hauptreaktion in 4, den obigen analoge Teilreaktionen zerlegt werden kann, scheint uns durch die Ergebnisse gesichert.

Vergleicht man die Hydrosulfidaddition an Benzaldehyd und an Nitrosobenzol, so fallen als Analogien auf

- a) Reagens ist in beiden Fällen vorzugsweise das SO_3^{2-} -Ion,
- b) Endprodukt im einen, Zwischenprodukt im anderen Falle ist das „normale“ Additionsprodukt.

Unterschiedlich ist dagegen

- c) Bei der CO-Verbindung wird das Additionsprodukt anscheinend durch nucleophilen Angriff „in einem Zug“ gebildet, bei der NO-Verbindung in 2 Stufen, deren erste wahrscheinlich einen Einelektronenübergang darstellt.

- d) Die Phenylhydroxylamin-*N*-sulfonsäure steht nicht, wie die Benzaldehydhydrosulfidverbindung, im Gleichgewicht mit den Komponenten, sondern reagiert unter Substitution des OH weiter.

Es scheint uns zu verfrüht, diese Unterschiede auf Grund der bisherigen Ergebnisse auf Struktureigentümlichkeiten zurückzuführen. So viel aber kann wohl gesagt werden: Die ähnliche Größe der Dipolmomente von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (2.85 *D*) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (3.14 *D*) weist auf ähnliche Polarität in beiden Gruppen, das IR-Spektrum¹⁵⁾ auf Doppelbindungscharakter auch der N=O-Bindung hin; starke Verschiedenheiten der Elektronenstruktur im Grundzustand dürften also nicht Grund für die beobachteten Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit sein. Vielmehr scheinen bei der Nitrosogruppe andere Übergangszustände bei den Reaktionen – genau wie andere Anregungszustände bei der Absorption – im Vergleich zur Carbonylgruppe energetisch begünstigt zu sein. Der Grund dürfte in einer verschiedenen Stabilität der möglichen Elektronenkonfigurationen am N bzw. am C in diesen Zuständen zu suchen sein. Wir werden versuchen, diese Arbeitshypothese an anderen Reaktionen von Nitrosoverbindungen zu prüfen.

Beschreibung der Versuche

Die einzelnen Verbindungen und Vergleichspräparate wurden nach Literaturangaben dargestellt und durch Wasserdampfdestillation und mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther bzw. Alkohol gereinigt.

Die colorimetrischen Messungen erfolgten im lichtelektrischen Colorimeter von Dr. B. Lange (Modell IV); der Lampenstrom wurde konstant auf 2.4 Amp. gehalten.

Durchführung der Messungen: Je 5 ccm einer Nitrosobenzollösung in Methanol und einer Sulfid-Puffer-Salz(NaBr)-Lösung in Wasser wurden in die Schenkel eines

¹⁵⁾ Vergl. W. Lüttke, J. Physique Radium 15, 633 [1954].

l-förmigen Gefäßes pipettiert und im Thermostaten auf Reaktionstemperatur gebracht. Zum Reaktionsstart erfolgte Mischen der Lösungen und gleichzeitig Zeitnahme mit der Stoppuhr. Unmittelbar nach dem Mischen wurde die Reaktionslösung in eine wasserumspülte Küvette übergeführt, die sich im Colorimeter befand; eine Haltevorrichtung garantierte stets gleiche Lage der Küvette zum durchtretenden Lichtstrahl. Gestoppt wurden die Zeiten, zu denen am Multiflexgalvanometer bestimmte Extinktionen abgelesen wurden. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit Hilfe von Eichkurven, die mit Nitrosobenzollösungen jeweils unter den Reaktionsbedingungen, aber ohne Zusatz von Sulfid, aufgestellt worden waren. Die Nitrosobenzolabsorption war etwas von den Bedingungen abhängig.

Isolierung der Anilindisulfonsäuren aus dem Reaktionsgemisch: 14 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und 5 g NaHSO_3 wurden in 200 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 100 ccm Methanol verdünnt und anschließend unter Umschütteln die Lösung von 1.7 g Nitrosobenzol in 100 ccm Methanol zugegeben. Beim Eingießen der Nitrosobenzol-lösung entstand sofort eine intensive Gelbfärbung, die im Laufe von 30 Min. wieder verschwand. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung von den auskristallisierten Salzen abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Das Salzgemisch (Niederschlag + Rückstand) wurde sorgfältig getrocknet, gepulvert und 5 mal mit je 100 ccm absol. Alkohol ausgekocht. Nach Abdampfen des Alkohols blieb ein weißes, nach Hefe riechendes Pulver zurück; Ausb. 2.3 g. In 100 g dieses Produktes sind enthalten:

Hydrolysierbares S (als SO_4^{2-}) 9.0 g = 0.28 Äquivv.; Gesamt-S (Carius) 18.2 g = 0.57 Äquivv.; N (volumetrisch) 3.8 g = 0.27 Äquivv.; Na als Na_2SO_4 11.3 g = 0.49 Äquivv.

Papierchromatographie der Hydrolysenprodukte: 500 mg „Anilindisulfonsäure“, wie oben gewonnen, wurden in 20 ccm 1 n HCl gelöst und 20 Min. bei 80° hydrolysiert. Vom Hydrolysat wurde ein aufsteigendes Chromatogramm auf Schleicher & Schüll-Papier angefertigt. Lösungsmittel: 35% Methanol, 17.5% Amylalkohol, 35% Benzol, 12.5% Wasser, 12.5% 25-proz. wässriges NH_3 (alles Vol.-%). Steighöhe ca. 25 cm. Es entstanden ein schwacher violetter und gelber Fleck sowie, nach Entwickeln mit Nitrit/ α -Naphthylamin, drei rote Flecke. Diese wurden durch Mitlaufenlassen der authentischen Verbindungen (Konzentration 200 mg/50 ccm, 1 n HCl) als Orthanilsäure (R_f 0.47), Sulfanilsäure (R_f 0.33) und Anilin-disulfonsäure-(2.4) (R_f 0.09) identifiziert.