

EDWARD S. LEWIS und HARALD SUHR

Untersuchungen über die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Sulfit^{*)}

Aus dem Department of Chemistry, The Rice Institute, Houston, Texas

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion des Diazoniumions zum *syn*-Sulfonat wurden an 8 Diazoniumsalzen gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die HAMMETT-Beziehung. Für 3 Diazoniumsalze wurde die Isomerisierung und die Reduktion des *syn*- und *anti*-Sulfonats gemessen.

Die Bildung von Diazosulfonaten aus Diazoniumsalz und Sulfit ist eine der allgemein gültigen Reaktionen der Diazoniumsalze. Die Reaktion ist seit langem bekannt¹⁻³⁾ und ist wegen ihrer praktischen Bedeutung vielfach untersucht worden. Die meisten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Struktur der Endprodukte⁴⁻¹⁴⁾, während nur spärliche Angaben über den Ablauf der Reaktion vorliegen¹⁵⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, die bei der Reaktion auftretenden Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten zu untersuchen.

Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Sulfit führt je nach Versuchsbedingungen zu *syn*- oder *anti*-Diazosulfonaten oder deren Reduktionsprodukten. Wenig Aufmerksamkeit ist der Frage gewidmet worden, welche Formen der schwefligen Säure und des Diazoniumsalzes an der Reaktion teilnehmen. Die früheren Untersuchungen wurden meistens in alkalischer Lösung durchgeführt, d. h. unter Bedingungen, in denen die schweflige Säure als Sulfition und das Diazoniumsalz als Diazoniumion oder als *syn*-Diazotat oder als Gemisch von beiden vorlag. Es läßt sich spektroskopisch leicht zeigen, in welcher Form die schweflige Säure reagiert. Gibt man zu einer Lösung von Benzoldiazoniumsalz einen hundertfachen Überschuß an schwefliger Säure oder an Hydrogensulfit, so zeigen die Gemische noch nach einer Stunde das unveränderte

^{*)} Veröffentlichung Nr. III der Folge „The reactions of diazonium ions with nucleophiles.“ (Für die Arbeiten Nr. I und II s. die Literaturzitate 23 und 17.)

¹⁾ R. SCHMIDT, und L. LUTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 2, 51 [1869].

²⁾ A. STRECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 784 [1871].

³⁾ P. GRIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1653 [1876].

⁴⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1715 [1895].

⁵⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2099 [1895].

⁶⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3527 [1895].

⁷⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 339 [1897].

⁸⁾ A. HANTZSCH und H. BORGHHAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 89 [1897].

⁹⁾ E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2582 [1895].

¹⁰⁾ E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2930 [1895].

¹¹⁾ E. BAMBERGER und E. KRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1829 [1896].

¹²⁾ H. HODGSON und E. MARSDEN, J. chem. Soc. [London] 1943, 470.

¹³⁾ H. HODGSON, D. NICHOLSON und G. TURNER, J. chem. Soc. [London] 1944, 15.

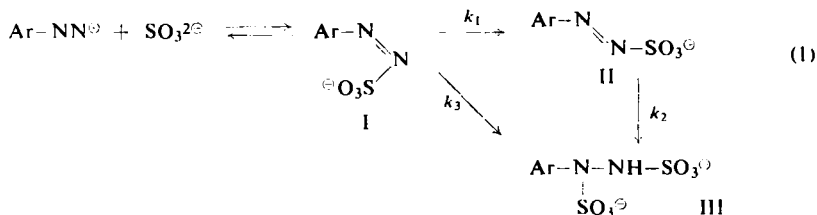
¹⁴⁾ H. HODGSON und D. BAILEY, J. chem. Soc. 1948, 1183.

¹⁵⁾ A. HANTZSCH und M. SCHMIEDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 71 [1897].

Spektrum des Diazoniumsalzes; setzt man jedoch geringe Mengen von Sulfitionen zu, so ändert sich das Spektrum augenblicklich. Wenn eine Reaktion mit Hydrolgensulfid oder schwefliger Säure überhaupt stattfindet, läuft sie mindestens hunderttausendmal langsamer als die mit Sulfitionen.

Das Diazoniumsalz reagiert vermutlich als Diazoniumion. In den Fällen, in denen die Sulfonate in stark alkalischer Lösung dargestellt wurden, könnte man eine Reaktion des *syn*-Diazotates vermuten. Da aber Diazoniumionen und *syn*-Diazotat immer im Gleichgewicht miteinander vorliegen, ist eine solche Annahme nicht nötig. Das Gleichgewicht zwischen Diazoniumionen und *syn*-Diazotat ist vom p_H -Wert abhängig; man sollte für den Fall, daß das *syn*-Diazotat mit Sulfid reagiert, ebenfalls eine p_H -Abhängigkeit des Diazoniumion/*syn*-Sulfonat-Gleichgewichtes erwarten. Eine solche wurde aber in keinem Falle beobachtet.

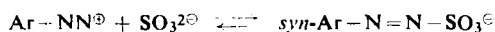
Die Änderung des Spektrums von Diazoniumsalzlösungen beim Zusatz von Sulfid erfolgt für die meisten Salze so schnell, daß der Endzustand der Reaktion bereits beim ersten Meßpunkt (etwa 5 Sek. nach dem Mischen) erreicht ist. Dieser schnellen Änderung folgt eine langsame und meßbare Änderung des Spektrums. Das Produkt der schnellen Reaktion werden wir im folgenden im Sinne von HANTZSCH als das *syn*-Sulfonat bezeichnen. Diese Verbindung (I) liegt in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit Diazoniumionen vor und kann nach folgendem Schema weiterreagieren



zum *anti*-Sulfonat II oder zum Hydrazinderivat III. Die Hydrazindisulfonsäure kann ebenso durch Reduktion des *anti*-Sulfonates gebildet werden. Wir werden das Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und *syn*-Sulfonat sowie die verschiedenen Folgereaktionen getrennt behandeln.

DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN DIAZONIUMSALZ UND *syn*-SULFONAT

Läßt man Diazoniumsalzlösungen bei niedriger Temperatur mit einer etwa äquimolaren Menge Sulfid reagieren, so bekommt man im allgemeinen die gelben und sehr zersetzlichen *syn*-Sulfonate der Diazoniumsalze. In den früheren Veröffentlichungen wird berichtet, daß Lösungen dieser Verbindungen sowohl die Reaktionen des Diazoniumsalzes (Kupplungsreaktion mit Phenol) als auch die Reaktionen des Sulfits (Entfärbung von Jodlösung) geben. Die Möglichkeit, daß in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht



vorliegt, ist bisher noch nicht in Betracht gezogen worden, obwohl dies die Reaktionsfähigkeit der *syn*-Sulfonate in einfacher Weise erklären würde. Nachdem ein solches Gleichgewicht für die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Hydroxylionen gefunden

wurde^{16, 17)}, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Bildung der *syn*-Sulfonate um einen ähnlichen Vorgang handelt. Wir haben an acht Diazoniumsalzen die schnelle Änderung des Spektrums bei Zugabe von Sulfit gemessen und haben gefunden, daß für alle untersuchten Verbindungen ein solches Gleichgewicht besteht.

Bei der Messung der Gleichgewichte muß man gewisse Vorsichtsmaßnahmen beachten. Es sind drei verschiedene Folgereaktionen bekannt, die die Ergebnisse verfälschen können: die Isomerisierung zur *anti*-Verbindung, die Reduktion zum Hydrazinderivat und die Kupplungsreaktion von Diazoniumsalz mit Sulfonat¹²⁾. Die beiden letzten Reaktionen sind zweiter Ordnung und lassen sich durch Verdünnen teilweise unterdrücken. Da stark verdünnte Sulfitlösungen gegen Sauerstoff sehr empfindlich sind, arbeitet man am besten mit Pufferlösungen von niedrigem p_H -Wert, in denen sich eine geringe Sulfitkonzentration einstellt. Wir haben für die Gleichgewichtsmessungen die Extinktion bei der Wellenlänge des Diazonium-Absorptionsmaximums über eine längere Zeit gemessen und auf den Zeitpunkt des Mischens extrapoliert. Auf diese Weise ist der Einfluß der Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet. Aus den so gewonnenen Werten und der Absorption von reinem Diazoniumsalz bzw. *syn*-Sulfonat kann man die Konzentrationen der beiden Komponenten im Gleichgewicht berechnen. Solche Messungen wurden für verschiedene Sulfitkonzentrationen ausgeführt. Trägt man den Logarithmus des Verhältnisses [Sulfonat]/[Diazoniumion] gegen den Logarithmus der Sulfitkonzentration auf, so bekommt man eine Reihe von Punkten, die innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Geraden mit der Steigung 1 liegen. Aus den Meßwerten wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die günstigste Gerade berechnet und daraus die jeweilige Gleichgewichtskonstante ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 mit den σ -Werten der Hammett-Beziehung zusammengestellt. Für die Verbindungen 2 und 3 wurden die von JAFFÉ¹⁸⁾ angegebenen Werte für σ , für alle anderen die ursprünglichen, von HAMMETT¹⁹⁾ veröffentlichten Werte eingesetzt.

Tab. 1. Konstanten K für das Gleichgewicht $(syn-ArN_2SO_3^{\ominus})/(ArN_2^{\oplus})(SO_3^{2\ominus})$ von substituierten Diazoniumsalzen

Lfd. Nr.	Ar =	σ (HAMMETT)	$K \cdot 10^{-4}$	Meßwellenlänge (m μ)
1	(<i>p</i>)O ₂ N-C ₆ H ₄ -	0.778	32000	260
2	(<i>p</i>)NC-C ₆ H ₄ -	0.628	11000	268
3	(<i>m</i>)F ₃ C-C ₆ H ₄ -	0.415	900	256
4	(<i>m</i>)Cl-C ₆ H ₄ -	0.373	210	265
5	(<i>p</i>)Cl-C ₆ H ₄ -	0.227	27	260
6	C ₆ H ₅ -	0.000	3.6	263
7	(<i>p</i>)H ₃ C-C ₆ H ₄ -	-0.170	0.14	278
8	(<i>p</i>)H ₃ CO-C ₆ H ₄ -	-0.268	0.013	313

Alle Gleichgewichtsmessungen wurden bei konstanter Ionenstärke bei Raumtemperatur (etwa 25°) ausgeführt. Die Genauigkeit, mit der die Gleichgewichtskonstante ermittelt

¹⁶⁾ C. WITTWER und H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **38**, 1954 [1954].

¹⁷⁾ E. S. LEWIS und H. SUHR, Chem. Ber. **91**, 2350 [1958].

¹⁸⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **1953**, 191.

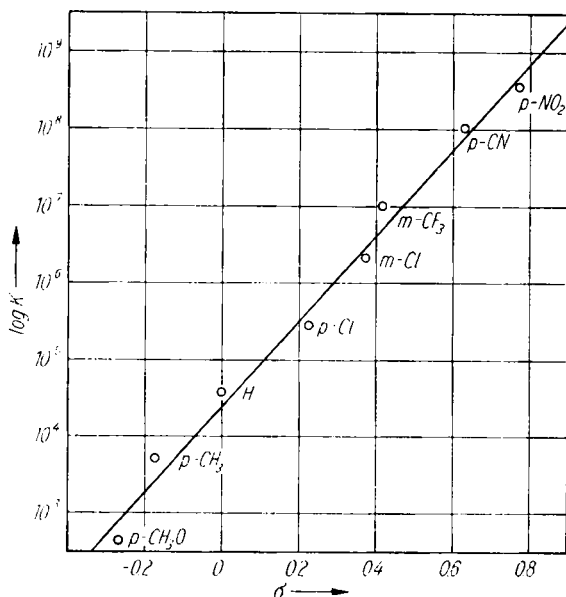
¹⁹⁾ L. P. HAMMETT, Physical organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1940, S. 188.

werden kann, ist für die einzelnen Diazoniumsalze verschieden. Die beiden ersten und die letzte Verbindung lassen sich am schwersten messen. Die Fehlergrenze ist bei diesen drei Verbindungen etwa 20%, bei allen anderen etwa 10%.

Die Abbild. 1 lehrt, daß die gefundenen Gleichgewichtskonstanten die Hammett-Beziehung¹⁹⁾

$$\log K - \log K^0 = \rho \sigma$$

befolgen. In Abbild. 1 sind die Gleichgewichtskonstanten logarithmisch gegen die zugehörigen σ -Werte aufgetragen, wobei die günstigste Gerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wurde. Die Steigung der Geraden gibt einen Wert für ρ von 5.5.



Abbild. 1. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von den Substituentenkonstanten der Hammett-Beziehung

Die Fehlerbetrachtung wurde in der von JAFFÉ vorgeschlagenen Weise ausgeführt. Der Korrelationskoeffizient hat einen Wert von 0.997 und die Standardabweichung ist 0.238. Die von Jaffé zusammengestellten Werte zeigen, daß Fehler dieser Größe für große ρ -Werte üblich sind.

Die von uns untersuchten Diazoniumsalze liegen zwischen den σ -Werten -0.268 und $+0.778$. In diesem Bereich ist die Hammett-Beziehung für alle acht untersuchten Verbindungen zufriedenstellend erfüllt. Man darf annehmen, daß man mit dem gefundenen Wert von ρ die Gleichgewichtslage anderer Diazoniumsalze vorhersagen kann. Verbindungen mit noch stärker negativem σ -Wert lassen sich mit der von uns benutzten Methode nicht messen. Für Gleichgewichtsstudien solcher Diazoniumsalze müßte man zu höheren Sulfitkonzentrationen übergehen. Dadurch wird die als Folgereaktion auftretende Reduktion so stark beschleunigt, daß eine Messung unmöglich wird. Obwohl unsere Messungen aus diesen Gründen auf Verbindungen mit

σ -Werten zwischen -0.268 und $+0.778$ beschränkt sind, halten wir es doch für möglich, daß die Hammett-Beziehung über einen noch größeren Bereich Gültigkeit hat*).

ISOMERISIERUNG DER *syn*-SULFONATE

Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Sulfit führt zu den unbeständigen *syn*-Sulfonaten, die je nach Versuchsbedingungen zum *anti*-Sulfonat oder zu Hydrazinderivaten weiterreagieren können. Durch Reaktion in konzentrierten Lösungen und bei tiefer Temperatur ist es in verschiedenen Fällen gelungen, die *syn*-Sulfonate zu isolieren^{5-8, 11, 13-15}. Die *syn*-Sulfonate lassen sich nicht umkristallisieren, und die Analysen geben nur ein ungenaues Bild über die Einheitlichkeit der so gewonnenen Stoffe. Die *syn*-Sulfonate sind auch bei tiefer Temperatur nur kurze Zeit haltbar und gehen in die stabilen *anti*-Verbindungen über. Hierbei hellt sich die Substanz im allgemeinen auf und verliert die Fähigkeit, in wäßriger Lösung mit Phenolen oder Jod zu reagieren^{4, 5}. Den Übergang in die *anti*-Verbindung kann man spektroskopisch oder durch die Reaktion mit Jod bzw. Phenol verfolgen. Um einen Vergleich mit früheren Ergebnissen zu ermöglichen, haben wir die Titration mit Jodlösung benutzt. Unsere Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. *RG*-Konstanten für die Isomerisierung der *syn*-Sulfonate, berechnet für ein Zeitgesetz erster Ordnung

Ar =	$k \cdot 10^{-3}$ in sec^{-1}	
	0°	15°
C_6H_5-	1.9 ± 0.2	7.8 ± 1.6
$(p)\text{Cl-C}_6\text{H}_4-$	0.5 ± 0.1	2 ± 0.5
$(p)\text{Br-C}_6\text{H}_4-$	0.8 ± 0.2	2.6 ± 0.2
$(p)\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4-$	1.8 ± 0.4	

Die beobachtete Abnahme der Sulfitkonzentration wird durch drei verschiedene Reaktionen bedingt: Die Isomerisierung, die Reduktion der *syn*- sowie die der *anti*-Verbindung (siehe Schema 1). Die Reduktion ist erster Ordnung in bezug auf die Sulfitkonzentration und nimmt daher mit abnehmender Sulfitkonzentration stark ab. Um die Sulfitkonzentration gering zu halten, haben wir unsere Messungen mit einem Überschuß an Diazoniumsalz ausgeführt. Die Isomerisierung verläuft besonders bei höherer Temperatur so schnell, daß es nicht möglich ist, genaue Werte für die *RG*-Konstanten zu bekommen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die Reaktion unabhängig von der Konzentration und verläuft über einen größeren p_{H} -Bereich mit gleicher Geschwindigkeit. Der Bereich ist nach unten durch die Abnahme der Sulfitkonzentration und damit durch die Verschiebung des Diazoniumsalz/Sulfonat-Gleichgewichtes, auf der Seite der hohen p_{H} -Werte durch die Reaktion von Diazoniumsalz

*) In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben R. DIJKSTRA und J. DE JONGE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 538 [1958], die Kinetik der Reaktion von *p*-Methoxy-benzoldiazoniumsalz mit Sulfit gemessen. Sie bezweifeln auf Grund ihrer Ergebnisse das Auftreten eines *syn*-Sulfonates. Ihrer Schätzung nach konnte es in den von ihnen durchgeführten Experimenten zu höchstens 2% der Diazoniumkonzentration vorgelegen haben. Für die von Dijkstra und de Jonge benutzten Konzentrationen von etwa 10^{-3} Mol/l liegen nach der obigen Gleichgewichtskonstante nur etwa 10^{-3} Prozent als *syn*-Sulfonat vor. Diese Menge läßt sich neben einem großen Überschuß an Diazoniumsalz oder an Azoverbindung spektroskopisch nicht nachweisen.

mit Hydroxyl begrenzt. Die aus den Meßergebnissen berechneten *RG*-Konstanten für ein Zeitgesetz erster Ordnung streuen stark, zeigen aber keinen merklichen Gang.

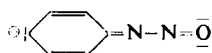
Unsere Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen von HANTZSCH überein. Seine *RG*-Konstanten liegen höher als unsere, und sie zeigen eine starke Abnahme während der Reaktion. Hantzsch gibt die Konzentrationen der Sulfonate nicht an, sondern erwähnt nur, daß äquimolare Mengen Sulfit und Diazoniumsalz zur Reaktion gebracht wurden. Es ist anzunehmen, daß seine Versuche mit höherer Konzentration ausgeführt wurden und daß die Ergebnisse dann wegen der in verstärktem Maße stattfindenden Reduktion höher sind.

Tab. 2 zeigt, daß sich alle untersuchten *syn*-Diazosulfonate mit etwa gleich großer Geschwindigkeit isomerisieren. Dieses Ergebnis weicht von den Resultaten der Isomerisierung der Diazotate und der Diazocyanide ab. In Tab. 3 sind vergleichbare *RG*-Konstanten aus den drei Gruppen zusammengestellt:

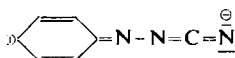
Tab. 3. *RG*-Konstanten für die Isomerisierung von *syn*-Diazoverbindungen in sec^{-1} , berechnet für ein Zeitgesetz erster Ordnung

	Diazotate bei 25° in Wasser ^{17,20)}	Diazocyanide bei 25° in Benzol ²¹⁾	Diazosulfonate 0° in Wasser
Phenyl-	$2 \cdot 10^{-6}$	$1540 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Chlorphenyl-	$5 \cdot 10^{-6}$	$18.1 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Nitrophenyl-	$54000 \cdot 10^{-6}$	$7.22 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$

Für die Isomerisierung der Diazotate wurde eine Beschleunigung durch elektronenanziehende Substituenten gefunden. Dies macht es wahrscheinlich, daß mesomere Strukturen wie



eine wesentliche Rolle spielen und die Stickstoffdoppelbindung schwächen. Im Falle der Diazocyanide wirken die Kräfte solcher Substituenten den elektronenanziehenden Kräften der Cyanidgruppe entgegen. Strukturen der Art



tragen hier vermutlich wesentlich zur Reaktion bei. Substituenten wie die Nitrogruppe vermindern die Bedeutung solcher Grenzformeln, während eine Methylgruppe stabilisierend wirkt. Die Ergebnisse von LEFÈVRE und NORTHCOTT²¹⁾ zeigen, daß elektronenanziehende Substituenten die Isomerisierung der Diazocyanide erheblich verlangsamen.

Die Sulfonatgruppe ist elektronenanziehend, aber in geringerem Maße als die Cyanidgruppe. Man sollte daher erwarten, daß die Diazosulfonate in ihrem Verhalten zwischen den Diazotaten und den Diazocyaniden liegen. Für die Diazotate wurde

²⁰⁾ Diese Werte wurden aus den Ergebnissen für 80 und 90° extrapoliert. In der Wiedergabe der *RG*-Konstanten für die Isomerisierung der Diazotate (Chem. Ber. **91**, 2350 [1958]) ist uns ein Fehler unterlaufen. Die ersten beiden Konstanten der Tab. 3 und alle Konstanten der Tab. 4 sind in min^{-1} und nicht sec^{-1} zu verstehen.

²¹⁾ R. J. W. LEFÈVRE und J. NORTHCOTT, J. chem. Soc. [London] **1949**, 944.

Beschleunigung, für die Diazocyanide Verlangsamung durch elektronenanziehende Substituenten gefunden; so ist es nicht sehr verwunderlich, daß bei den Diazosulfonaten kein nennenswerter Effekt des Substituenten auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung gefunden wurde.

Man kann die Gleichartigkeit der *RG*-Konstanten für die Isomerisierung der Diazosulfonate auch erklären, wenn man annimmt, daß die *anti*-Verbindung direkt aus Diazoniumsalz und Sulfit entstehen kann. Der Ausdruck für die Bildung der *anti*-Verbindung ist

$$\frac{d[\text{anti-Sulf.}]}{dt} = k_1[\text{syn-Sulf.}] + k_a[\text{Ar-NN}^{\oplus}][\text{SO}_3^{2\ominus}]$$

Nimmt man an, daß für die Bildung der *anti*-Verbindung das zweite Glied die wesentliche Rolle spielt, und setzt man in die Gleichung die Konstante *K* für das Diazonium/*syn*-Diazosulfonat-Gleichgewicht ein, so bekommt man

$$\frac{d[\text{anti-Sulf.}]}{dt} = k_a[\text{Ar-NN}^{\oplus}][\text{SO}_3^{2\ominus}] = \frac{k_a}{K}[\text{syn-Sulf.}]$$

Die Hammett-Beziehung für eine solche Reaktion hat die Form

$$\log k - \log k^0 = [\rho_{(k_a)} - \rho_{(K)}]\sigma$$

wobei *k* die *RG*-Konstante für die beobachtete Reaktion ist. Da kein merklicher Effekt von Substituenten auf die *RG*-Konstante gefunden wurde, ist die Differenz $\rho_{(k_a)} - \rho_{(K)}$ verschwindend klein. Der ρ -Wert für die Gleichgewichtskonstante wurde zu 5.5 gefunden, für die *RG*-Konstante *k_a* ergibt sich somit ein etwa gleich großer Wert. Ein solches Ergebnis erscheint durchaus vernünftig und ist ähnlich den von H. ZOLLINGER²²⁾ für Kupplungsreaktionen gefundenen ρ -Werten.

Die direkte Bildung von *anti*-Diazosulfonaten, -Diazocyaniden und -Diazotaten ist bisher noch nicht beobachtet worden; es liegt aber kein Grund vor anzunehmen, daß eine solche Reaktion unmöglich ist. Spektren des *syn-p*-Nitro-benzoldiazotates, die sehr schnell gemessen und auf die Zeit des Beginns der Reaktion extrapoliert wurden, zeigten Beimengungen an *anti*-Diazotat von etwa 20 Prozent²³⁾. Die vorliegenden Messungen, deren Ziel die Abschätzung der Nebenreaktion des Diazonium/Diazosulfonat-Gleichgewichtes war, sind nicht ausreichend, um zwischen den beiden möglichen Mechanismen zu entscheiden.

REDUKTION DER *anti*-SULFONATE

Die präparative Darstellung der Hydrazine erfolgt im allgemeinen durch Reduktion der *syn*-Sulfonate^{24,25)}. Man kann jedoch auch durch Reduktion der *anti*-Sulfonate zu diesen Produkten gelangen²⁶⁻²⁸⁾. Die Reduktion des *anti*-Sulfonates führt zu Hydrazinsulfonsäuren, die sich durch Säure spalten lassen. In verschiedenen Fällen

²²⁾ Helv. chim. Acta **36**, 1730 [1953].

²³⁾ E. S. LEWIS und H. SUHR, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1367 [1958].

²⁴⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 [1877].

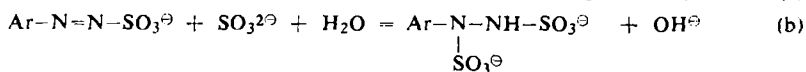
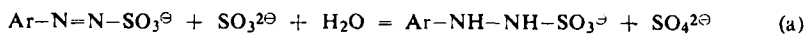
²⁵⁾ A. PURGOTTI, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 119 [1892].

²⁶⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 339 [1897].

²⁷⁾ H. v. PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 867 [1895].

²⁸⁾ W. DAVIES, J. chem. Soc. [London] **121**, 715 [1922].

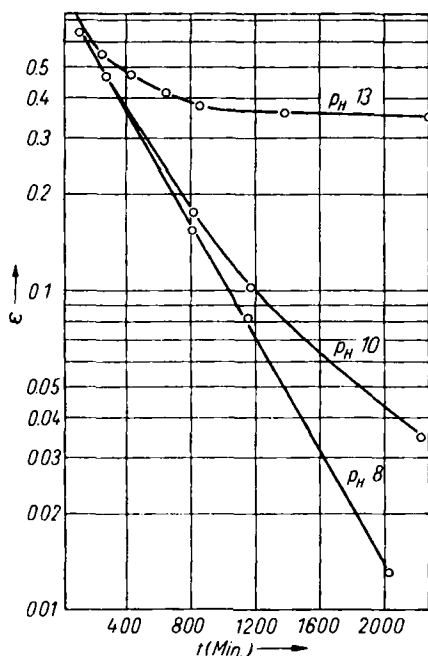
sind Mono-, Di- und Trisulfonsäuren isoliert worden. Für die Reduktion sind zwei verschiedene Wege möglich:



Eine Reduktion des Sulfonates durch Hydrogensulfit oder schweflige Säure ist unwahrscheinlich, weil in Lösungen mit niedrigem p_H -Wert keine Reduktion stattfindet. Die beiden angegebenen Wege unterscheiden sich durch ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. Im ersten Falle sollte man oberhalb eines p_H -Wertes, bei dem alles Sulfit in Form von Sulfitonen vorliegt, eine vom p_H -Wert unabhängige RG -Konstante erwarten. Im zweiten Falle ist die Hinreaktion ebenfalls p_H -unabhängig oberhalb von etwa p_H 8; die Rückreaktion ist jedoch erster Ordnung bezüglich des Hydroxylions. Falls die Hin- und Rückreaktion mit vergleichbaren Geschwindigkeiten verlaufen, sollte man ein Gleichgewicht

$$\frac{[\text{Ar-N}(\text{SO}_3^\ominus)\text{-NH-SO}_3^\ominus][\text{OH}^\ominus]}{[\text{Ar-N=N-SO}_3^\ominus][\text{SO}_3^{2\ominus}]} = K$$

erwarten. Die Versuche zeigten ein solches Gleichgewicht im Falle des unsubstituierten und des p -Chlor-benzoldiazoniumsulfonates. Bei der p -Nitroverbindung läßt



Abbild. 2. Zeitliche Änderung der Lichtabsorption von Gemischen aus Benzoldiazosulfonat und Sulfit ($\lambda = 415\text{m}\mu$; $c = 0.32 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$)

sich mit der von uns benutzten Methode ein solches Gleichgewicht nicht nachweisen. Auf anderem Wege fand DAVIES, daß bei der Reduktion der p -Nitroverbindung

pro Mol. Diazosulfonat ein Mol. Hydroxyl gebildet wird. Da außerdem die Disulfonsäure das normale Reaktionsprodukt ist, wenn etwa äquimolare Mengen Sulfonat und Sulfit reagieren, liegt, zumindest in allen von uns untersuchten Fällen, der zweite Weg (b) vor. Dies steht im Widerspruch zu FISCHERS Ansicht, der annahm, die Reduktion verlaufe entsprechend der Gleichung (a). Die Monosulfonsäure, die er isolierte, ist vermutlich durch Spaltung der Disulfonsäure entstanden.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit führten wir mit einem hundertfachen Überschuß an Sulfit in gepufferten Lösungen aus und verfolgten den Ablauf der Reaktion spektroskopisch. Die Absorption der Lösungen erreicht nach einiger Zeit einen Gleichgewichtswert, wie Abbild. 2 zeigt. Die Annäherung an den Gleichgewichtswert folgt einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung. Die Ergebnisse der Messungen enthält Tab. 3. In den ersten drei Spalten sind die bei verschiedenen p_H -Werten gemessenen Geschwindigkeiten angegeben. In den letzten Spalten sind die RG -Konstanten für die Hin- und Rückreaktion angegeben, die sich aus den Meßwerten berechnen lassen. Hierbei wurde angenommen, daß bei p_H 8 keine nennenswerte Rückreaktion stattfindet. Aus den RG -Konstanten für die Hin- und Rückreaktion läßt sich die Gleichgewichtskonstante gewinnen. Sie ist bei 15° 0.15 für die unsubstituierte Verbindung und 0.29 für die p -Chlorverbindung. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man auch, wenn man die Gemische aus Diazosulfonat und Sulfit sich selbst überläßt und die Absorption nach etwa 10 Halbwertszeiten mißt.

Die nach dieser Methode gefundenen Werte sind 0.14 und 0.17 für die beiden Verbindungen.

Tab. 3. Reduktion der *anti*-Sulfonate.

In den ersten Spalten sind die beobachteten RG -Konstanten angegeben, in den letzten die sich daraus ergebenden Konstanten für die Hin- und Rückreaktion

Ar =	p_H	gemessene Annäherung an das Gleichgewicht alle k in $\text{sec}^{-1} \text{ mol}^{-1} l \cdot 10^5$			berechnet		k_h/k_r
		15°	50°		hin	rückw.	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	8	3.5	45	15°	3.5	25	0.15
	10	3.8	62	50°	45	660	0.1
	13	5.8	110				
$(p)\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	8	7.5	150	15°	7.5	43	0.17
	10	9.8	190	50°	150	1100	0.14
	13	12	260				
$(p)\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	11	2600	22000				
	12	2000	22000				
	13	2200	21000				

Die Reduktion der p -Nitroverbindung läßt sich spektroskopisch nur schwer verfolgen. In starkem Alkali löst sich das Sulfonat mit roter Farbe¹¹⁾, und es ist nicht möglich, diese Färbung von der durch die Reduktion verursachten zu unterscheiden. Durch diese Reaktion ist der p_H -Bereich für die Messung begrenzt. Für p_H -Werte von 10–11 liegt das Gleichgewicht so weit auf der Seite der reduzierten Verbindung, daß sich die Rückreaktion aus kinetischen Daten nicht ermitteln läßt. Aus der Lage des Gleichgewichts kann man abschätzen,

daß bei 15° die Hinreaktion etwa 100- bis 150mal so rasch abläuft wie die Rückreaktion, bei 50° ist das Verhältnis etwa 50:1. Die auf diese Weise gefundenen Werte sind sehr ungenau und geben nur die Größenordnung der Konstanten.

REDUKTION DER *syn*-SULFONATE

Die Reduktion der *syn*-Sulfonate ist präparativ von großer Bedeutung. Es ist jedoch schwer, diese Reaktion zu beobachten, weil sie immer von Nebenreaktionen begleitet ist. Dies macht es verständlich, daß diese Reaktion bisher recht wenig untersucht worden ist.

In dem System Diazoniumsalz/Sulfit (siehe Schema 1) ist die Reduktion der *syn*-Verbindung (k_3) immer begleitet von der Isomerisierung (k_1) und der Reduktion der *anti*-Verbindung (k_2). Bei den für die Reduktion notwendigen Sulfitkonzentrationen verlaufen alle drei Reaktionen mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die für die Ermittlung von k_3 notwendige Messung der Änderung der *syn*-Sulfonatkonzentration läßt sich spektroskopisch nicht direkt vornehmen, weil die Absorption des *syn*-Sulfonates im allgemeinen zwischen derjenigen des *anti*-Sulfonates und der der reduzierten Verbindung liegt. Es läßt sich jedoch die Zunahme der reduzierten Verbindung messen. Diese Zunahme ist abhängig von der Konzentration von *syn*- und *anti*-Sulfonat.

$$\frac{d[\text{Ar}-\text{NNH}(\text{SO}_3^-)_2]}{dt} = k_2[\text{anti-Ar}-\text{NN}-\text{SO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}] + k_3[\text{syn-Ar}-\text{NN}-\text{SO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]$$

Bei Beginn der Reaktion ist die Konzentration der *anti*-Verbindung gering und der Ausdruck geht über in

$$\frac{d[\text{Ar}-\text{NNH}(\text{SO}_3^-)_2]}{dt} = k_3[\text{syn-Ar}-\text{NN}-\text{SO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]$$

Mißt man die Zunahme der Hydrazinverbindung während einer längeren Zeit und extrapoliert auf den Zeitpunkt des Beginns der Reaktion, so bekommt man k_3 . Die Bildung der Hydrazindisulfonsäure läßt sich nur an den Stellen des Spektrums messen, an denen es möglich ist, die Spektren der Gemische eindeutig zu interpretieren. Dies ist nur für wenige Wellenlängen möglich, und es gibt daher kein allgemein gültiges Verfahren für die Messung der Reduktion von *syn*-Sulfonaten. Die drei von uns untersuchten Sulfonate wurden auf drei verschiedenen Wegen gemessen.

Am einfachsten läßt sich die Reduktion der *p*-Nitroverbindung verfolgen. Die Hydrazindisulfonsäure hat ein Absorptionsmaximum bei 370 μ , während die Absorption der beiden Sulfonate vernachlässigbar gering ist. Die *p*-Chlorverbindung läßt sich bei 260 μ direkt messen. Bei dieser Wellenlänge liegt ein isosbestischer Punkt der Spektren von *syn*- und *anti*-Sulfonat. Die Änderung der Absorption bei dieser Wellenlänge ist daher nur durch die Bildung der reduzierten Verbindung bedingt. Die *RG*-Konstante für die Reduktion der unsubstituierten Verbindung läßt sich nur indirekt messen. Bei einer Wellenlänge, bei der die Absorption der reduzierten Verbindung vernachlässigbar klein ist und die Spektren der *syn*- und *anti*-Sulfonate sich genügend unterscheiden, kann man spektroskopisch die Isomerisierung verfolgen. Für geringe Sulfitkonzentrationen bekommt man Ergebnisse, die

von der Sulfidkonzentration unabhängig sind und mit den durch Titration gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen. Geht man zu höheren Sulfidkonzentrationen über, so zeigt sich, daß die *RG*-Konstanten mit zunehmender Sulfidkonzentration kleiner werden. Die Abnahme ist verursacht durch die Reduktion der *syn*-Verbindung. Die Differenz zwischen den *RG*-Konstanten bei niedriger und bei hoher Sulfidkonzentration gibt die *RG*-Konstante für die Reduktion. Die auf diese Weise gewonnenen *RG*-Konstanten sind für 15°

	$k \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1} /$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-SO}_3^\ominus$	0.01 ± 0.005
$(p) \text{ Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NN-SO}_3^\ominus$	0.022 ± 0.008
$(p) \text{ NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NN-SO}_3^\ominus$	0.11 ± 0.005

Die Konstanten sind Mittelwerte von mindestens 6 Messungen. Die Messungen wurden mit einem Überschuß an Sulfid ausgeführt; die Ergebnisse erfüllen ein Zeitgesetz pseudoerster Ordnung. Wegen der Nebenreaktionen ist es nicht möglich, die Reaktion während längerer Zeit zu verfolgen. Es läßt sich daher aus den Meßergebnissen nicht ablesen, ob die Reduktion ebenso wie die der *anti*-Verbindung zu einem Gleichgewicht führt.

Wir sind der ROBERT E. WELSH FOUNDATION für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Untersuchungen wurden wegen der größeren Beständigkeit die *Fluoroborate der Diazoniumsalze* benutzt. Die Salze wurden durch Umkristallisieren aus Äthanol/Äther-Gemischen gereinigt. Zur *Messung des Diazonium/Sulfonat-Gleichgewichtes* wurden von den Diazoniumsalzen Stammlösungen von 0.01 Mol/l hergestellt und auf Eis aufbewahrt. Von diesen Stammlösungen wurden 0.1 ccm mit einer Mikropipette zu 10 ccm Pufferlösung gegeben, der vorher Sulfidlösung, ebenfalls mit einer Mikropipette, zugesetzt worden war. Der Zeitpunkt der Zugabe der Diazoniumsalzlösung wurde als Beginn der Reaktion angesehen. Die Absorption bei der Wellenlänge des Diazoniummaximums wurde dann mehrere Minuten lang mit einem Spektrographen Modell Cary 14 gemessen. Aus der Änderung der Absorption wurde auf die Absorption bei Beginn der Reaktion extrapoliert. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurden diese extrapolierten Werte benutzt. Die Zeitspanne zwischen der Zugabe der Diazoniumsalzlösung und der ersten Ablesung betrug etwa 5 Sek. Als Puffer wurden Phosphate, Citrate und Chloride benutzt. Die Konzentration der Puffer-substanzen war 0.1 *n*. Alle Lösungen waren außerdem 1 *n* an KCl. Der *pH*-Wert der Lösungen wurde mit einem Beckman-Instrument H 2 gemessen. Als Vergleichslösung wurde Harleco *pH*-Reference-Solution (*pH* 7) benutzt. Die Gesamtsulfidkonzentration war etwa 10^{-2} Mol/l.

Die *Absorption der syn-Sulfonate* wurde in folgender Weise bestimmt. Der Spektrograph wurde auf die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Diazoniumverbindung eingestellt, wonach in der beschriebenen Weise die Absorptionen von Gemischen mit steigender Sulfidkonzentration gemessen wurden. Wenn sich die Absorption bei Erhöhung der Sulfidkonzentration nicht mehr änderte, nahmen wir 100-proz. Reaktion an und benutzten diesen Wert für die Berechnung der Gleichgewichtsmischungen. Bei drei Diazoniumsalzen bestimmten wir die Absorption des *syn*-Sulfonates für etwa 10 verschiedene Wellenlängen und gewannen daraus näherungsweise die Spektren. Die so erhaltenen Spektren zeigen

eine sehr flache Bande, die unsubstituierte Verbindung bei 250 m μ , die *p*-Chlorverbindung bei 300 m μ und die *p*-Nitroverbindung bei 290 m μ .

Für die *Berechnung der Sulfitkonzentrationen* wurden die Dissoziationskonstanten $K_1 = 1.7 \cdot 10^{-2}$ und $K_2 = 2.0 \cdot 10^{-7}$ zugrundegelegt. Der Wert für K_2 wurde durch Titration von schwefliger Säure in 1 *n* KCl ermittelt. Der bekannte Wert für unendliche Verdünnung ist nur etwa halb so groß. Bei höherer Salzkonzentration ist eine Erhöhung der Dissoziationskonstanten zu erwarten, und die gefundene Verdoppelung ist in gutem Einklang mit den Ergebnissen für Essigsäure und Kohlensäure, bei denen ebenso eine Verdoppelung beim Übergang zu 1 *n* Salzlösungen gefunden wurde²⁹⁾.

Zur *Messung der RG-Konstanten für die Isomerisierung* wurde festes Diazoniumsalz in einer Pufferlösung gelöst und im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht. Durch die Pufferlösungen wurde die Sulfitkonzentration konstant gehalten und eine Reaktion der Diazoniumsalze mit Hydroxyl vermieden. Für die *p*-Nitroverbindung wurde eine Lösung von p_H 4 verwendet, für alle anderen Verbindungen Pufferlösungen von p_H 6.5. Zu diesen Lösungen wurde eine Lösung von Natriumsulfit gegeben. Die Konzentrationen waren 10^{-2} bis 10^{-3} Mol/l an Diazoniumsalz. Die Konzentrationen an Sulfit waren etwa 20 bis 50% niedriger. Zur Messung wurden Proben entnommen und angesäuert. Der Zeitpunkt des Ansäuerns wurde als Ende der Reaktion angesehen. Die freie schweflige Säure wurde dann mit Jodlösung titriert. Die in Tab. 2 angegebenen RG-Konstanten sind Mittelwerte von mindestens 5 verschiedenen Messungen. Bei der Messung der *p*-Bromverbindung wurde in mehreren Fällen beobachtet, daß die RG-Konstanten in den ersten 2 Minuten stark abfielen und dann einen konstanten Wert annahmen. Dieser konstante Wert wurde in die Tabelle aufgenommen. Aus den von HANTZSCH veröffentlichten Titrationsergebnissen lassen sich die folgenden stark fallenden RG-Konstanten berechnen: unsubst. $15 - 1.5 \cdot 10^{-3}$, *p*-Chlor $3.1 - 1 \cdot 10^{-3}$ und *p*-Brom $0.9 - 0.4 \cdot 10^{-3}$.

Die *Reduktion der anti-Sulfonate* wurde spektroskopisch verfolgt. Schnell verlaufende Reaktionen wurden direkt im Spektrographen in einem wasserdurchflossenen Küvettenhalter gemessen. Das Wasser wurde von einem Thermostaten durch die Küvetten gepumpt und das Mittel der Temperatur des ein- und ausfließenden Wassers als die Reaktionstemperatur angesehen. Der Unterschied betrug bei 15° etwa 0.2°, bei 50° etwa 2°. Langsamere Reaktionen wurden direkt im Thermostaten ausgeführt; Proben des Gemisches wurden in bestimmten Zeitabständen gemessen. Die verwendeten Konzentrationen waren 10^{-2} Mol/l an Sulfonat und 1 *n* an Sulfit. Die Sulfitlösungen wurden durch Zusatz von Lauge auf den gewünschten p_H -Wert gebracht. Die *p*-Nitroverbindung wurde in größerer Verdünnung gemessen. Die Konz. an Sulfonat war 10^{-4} und an Sulfit 10^{-2} . Die unsubstituierte und die *p*-Chlorverbindung wurden bei 415 m μ gemessen. Bei dieser Wellenlänge absorbieren die reduzierten Produkte praktisch nicht. Das *p*-Nitrosulfonat wurde bei 400 m μ gemessen. Die reduzierte Verbindung absorbiert hier wesentlich stärker als das Sulfonat, und die Zunahme der Absorption kann zur Messung der RG-Konstanten benutzt werden.

Zur *Messung der Reduktion des syn-Sulfonates der p-Nitroverbindung* wurden 10^{-3} bis 10^{-4} Mol Diazoniumsalz in einem Liter Pufferlösung von p_H 7.8 gelöst und mit 10^{-1} bis 10^{-2} Mol Sulfit versetzt. Die Absorption wurde dann bei 370 m μ gemessen. Da *syn*- und *anti*-Sulfonat bei dieser Wellenlänge praktisch nicht absorbieren, ist die Zunahme der Absorption ein direktes Maß für das Entstehen der reduzierten Verbindung.

Die *Reduktion des p-Chlor-benzoldiazoniumsulfonates* wurde in ähnlicher Weise bei 260 m μ gemessen. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption von *syn*- und *anti*-Sulfonat gleich

²⁹⁾ H. S. HARNED und B. B. OWEN, The physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Publ., New York 1950, S. 523.

(isosbestischer Punkt), während die Absorption der reduzierten Verbindung vernachlässigbar klein ist. Die Änderung der Absorption zu Beginn der Reaktion gibt die Reduktion des *syn*-Sulfonates.

Für die Berechnung der Reduktion des *syn*-Benzoldiazoniumsulfonates war es nötig, die Isomerisierung spektroskopisch zu ermitteln. Bei 310 m μ ist die Absorption von *syn*- und *anti*-Sulfonat genügend verschieden, so daß eine Messung der Isomerisierung möglich ist.

Für die Messung der Reduktion der *p*-Chlor- und der unsubstituierten Verbindungen wurden Sulfitkonzentrationen bis zu 1 *n* benutzt. Versuche mit geringerer Konzentration wurden durch Zusatz von NaCl auf die gleiche Ionenstärke gebracht. Die Reaktionen wurden bis zu einem Umsatz von etwa 50 % gemessen. Wenn die *RG*-Konstanten einen Gang zeigten, wurden die Anfangswerte für die Berechnungen verwendet.

Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen sind λ_{\max} m μ (log ϵ): C₆H₅N₂SO₃K *anti*: 218 (3.971), 290 (4.079), 410 (2.398); *syn*: 243 (3.763), 300 (2.324).

(*p*)Cl-C₆H₄N₂SO₃K *anti*: 225 (3.991), 300 (4.173), 438 (2.447); *syn*: 290 (3.477).

(*p*)NO₂-C₆H₄N₂SO₃K *anti*: 288 (4.212), 420 (Schulter); *syn*: 300 (3.924).

(*p*)NO₂-C₆H₄N₂H(SO₃K)₂ 223 (3.909), 370 (4.176).

EDWARD S. LEWIS und HARALD SUHR

Untersuchungen über die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cyanid*)

Aus dem Department of Chemistry, The Rice Institute, Houston, Texas

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Das Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und *syn*-Diazocyanid wurde für 8 verschiedene Verbindungen gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die HAMMETT-Beziehung.

Die Reaktion von aromatischen Diazoniumsalzen mit Cyanid führt zu verschiedenen Produkten. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, welche Verbindung hauptsächlich gebildet wird. Wird die Reaktion in saurer Lösung mit einem Überschuß an Cyanid ausgeführt, so entstehen Doppelcyanide der Formel Ar-NH-CN·HCN¹⁻⁵). Läßt man dagegen eine Cyanidlösung in die Diazoniumsalzlösung eintropfen und sorgt dafür, daß immer ein Überschuß an Diazoniumsalz und an Säure vorhanden ist, so bekommt man die Diazocyanide, die in zwei verschiedenen Formen existieren. Wird die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von -5° und in konzentrierter Lösung ausgeführt, so kristallisieren zersetzliche Produkte aus, die sich in

*) Veröffentlichung Nr. IV der Folge „The reactions of diazonium ions with nucleophiles“; Veröffentlichung Nr. III: E. S. LEWIS und H. SUHR, Chem. Ber. **92**, 3031 [1959], vorstehend.

¹⁾ S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1637 [1879].

²⁾ A. HANTZSCH und O. W. SCHULZE, Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 671 [1895].

³⁾ A. HANTZSCH und K. DANZIGER, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 2529 [1897].

⁴⁾ A. HANTZSCH Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 636 [1898].

⁵⁾ T. BUCHERER und G. v. d. RECKE, J. prakt. Chem. [2] **132**, 123 [1931].