

2.00 g Addukt wurden in 70 ccm stabilem Aceton bei Raumtemp. mit 2.46 g gepulv. Kaliumpermanganat (in Anteilen zugesetzt) oxydiert. Nach Reduktion des Mangandioxyhydrats mit währ. schwefliger Säure wurde mit Essigester ausgezogen und dessen Rückstand mit 2 n NaOH verseift. Beim Ansäuern schieden sich 0.19 g farbl. Kristalle ab, die bei 101.5 bis 104.5° schmolzen und mit *Azelainsäure* keine Depression gaben (Ausb. 20% d. Th.). Offensichtlich besteht der größte Teil des ölichen Addukts aus *10-(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-decen-(8)-carbonsäure-(1)-äthylester*, dem Produkt der Doppelbindungsverschiebung.

ROLF HUISGEN und RUDHARD LUX¹⁾

Additionsreaktionen der NN-Doppelbindung, IV²⁾

**Zum Mechanismus der Phenylhydrazinsynthese nach
E. Fischer**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 28. Oktober 1959)

Die Reduktion des Benzol-diazosulfonats zu dem ebenfalls als Zwischenstufe bekannten Phenylhydrazin-*N*-sulfonat erfolgt vermutlich über eine Addition von Sulfit an die NN-Doppelbindung. Kinetische Messungen der Bildung des *p*-Nitrophenylhydrazin-disulfonats aus *p*-Nitrobenzol-*anti*-diazosulfonat sprechen gegen eine Radikalketten-Addition, sind aber mit einer nucleophilen Anlagerung des Sulfits vereinbar.

Während sich das Benzoldiazonium-Ion mit Alkalisulfit in der Kälte zum Benzoldiazosulfonat vereinigt^{3,4)}, führt die Umsetzung mit Sulfit bzw. Hydrogensulfit in der Wärme zum Salz der Phenylhydrazin-*N*-sulfonsäure^{4,5)}, deren salzaure Hydrolyse Phenylhydrazin-hydrochlorid gibt. Auf diese Reaktionsfolge gründete E. FISCHER⁶⁾ sein bekanntes „Eintopfverfahren“ zur Bereitung des Phenylhydrazins und seiner kernsubstituierten Abkömmlinge.

E. FISCHER⁶⁾ formulierte die Reduktion des Benzoldiazosulfonats als Wasserstoffübertragung:



H. v. PECHMANN⁷⁾ vermochte im Falle des Diazosulfonats aus Sulfanilsäure den Reduktionsprozeß in Stufen zu zerlegen; die Addition des Kaliumsulfits an die NN-Doppelbindung des Diazosulfonats führt zum Trikaliumsalz der Phenylhydrazin-*p,N,N'*-trisulfonsäure, die mit heißer Salzsäure Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure ergibt. Auch die

¹⁾ Aus der Dissertat. R. LUX, Univ. München 1954.

²⁾ III. Mitteil.: R. HUISGEN und H. POHL, Chem. Ber. **93**, 527 [1960], vorstehend.

³⁾ R. SCHMITT und L. GLUTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 51 [1869].

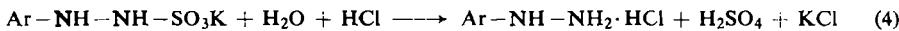
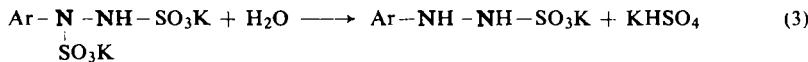
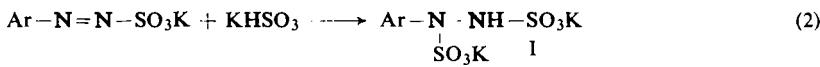
⁴⁾ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 589 [1875].

⁵⁾ A. STRECKER und P. RÖMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 784 [1871]; Z. Chemie **1871**, 483.

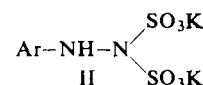
⁶⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 79 [1878].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 863 [1895].

syn- und *anti-p*-Nitrobenzol-diazosulfonate⁸⁾ sowie die Anthrachinon-1- und -2-diazosulfonate⁹⁾ erlauben die Isolierung der Sulfitaddukte. Das Anthrachinon-2-hydrazindisulfonat läßt sich stufenweise hydrolyseren, zunächst mit heißem Wasser zum Monosulfonat, dann mit Salzsäure zum Hydrazin-hydrochlorid⁹⁾.

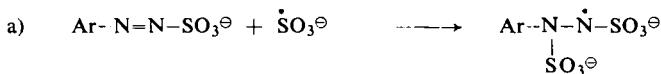


Während der Ort des Sulfonsäurerestes im Arylhydrazin-N-sulfonat — die Oxydation mit Quecksilberoxyd führt zum Diazosulfonat zurück⁴⁾ — eindeutig ist, kann man für das Disulfonat die Formel II nicht ausschließen. Daß *p*-Nitrophenylhydrazindisulfonat mit Kalilauge ein rotes Trikaliumsalz liefert⁸⁾, spricht sogar eher für II. Solange die Entscheidung noch aussteht, sei die herkömmliche Formel I benutzt.

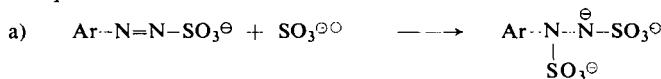


Es erscheint möglich, wenngleich bis heute unbewiesen, daß der Reduktion des *Benzol*-diazosulfonats nach (1) eine entsprechende Zweistufenfolge mit Sulfitaddition und Hydrolyse zugrundeliegt. Die Addition des Alkalisulfits an die NN-Doppelbindung nach (2) würde damit den Reduktionsschritt bieten, da im *N*-Sulfonat bereits ein Abkömmling der Schwefelsäure vorliegt. Für diese Addition (2), in die formal Alkalihydrogensulfit eingeht, lassen sich die 3 mechanistischen Möglichkeiten A–C diskutieren:

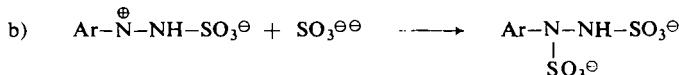
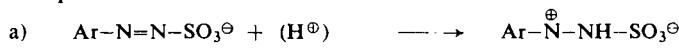
A. Radikalkettenaddition



B. Nucleophile Addition



C. Elektrophile Addition



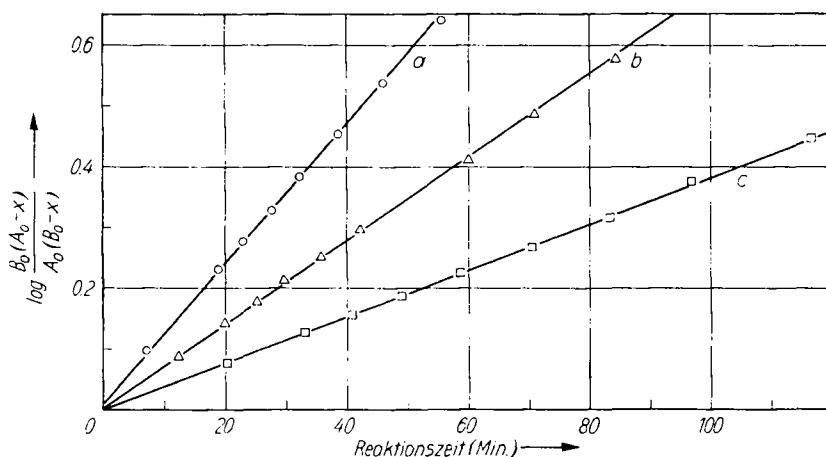
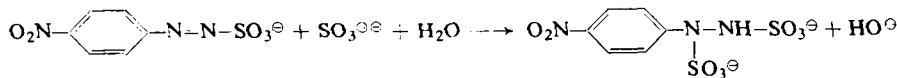
⁸⁾ E. BAMBERGER und E. KRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1829 [1896]. Vgl. A. HANTZSCH, ebenda **30**, 339 [1897].

⁹⁾ R. MÖHLAU, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2233 [1912].

Für die Anlagerung von Alkalihydrogensulfit an *Alkene* vermochten M. S. KHARASCH, E. M. MAY und F. R. MAYO¹⁰⁾ einen Kettenmechanismus unter Beteiligung des Radikions SO_3° zu sichern; das gleiche Radikalion tritt auch bei der Autoxydation des Sulfits auf¹¹⁾. Andererseits sind auch Radikalketten-Additionen an die NN-Doppelbindung bekannt; die Anlagerung der aromatischen Seitenkette, der Olefine, der Aldehyde oder des Ameisenesters an Azodicarbonsäureester folgen diesem Reaktionstyp^{12,13)}. Auch die Reduktion des Nitrosobenzols mit Natriumhydrogensulfit wurde über Radikale formuliert¹⁴⁾.

Neben Schema A kommt wohl nur die nucleophile Addition nach B in Frage, welche die Analogie mit der Hydrogensulfit-Addition der Carbonylverbindungen betont. Das Sulfit-Ion ist stark nucleophil; auch für die Anlagerung nucleophiler Agentien bietet der Azodicarbonester Beispiele¹⁵⁾. Gegen C spricht die geringe Basizität der Diazosulfonate sowie der glatte Ablauf auch in alkalischem Medium.

Als Modell für kinetische Messungen empfahl sich die Addition des Natriumsulfits an *p*-Nitrobenzol-*anti*-diazosulfonat, die nach W. DAVIES¹⁶⁾ mit der Freisetzung von 1 Äquiv. Lauge verbunden ist¹⁷⁾:



Kinetik der Reaktionen des *p*-Nitrobenzol-*anti*-diazosulfonats (12.1 mMol/l) mit Natrium-sulfit (a 74.0 mMol/l, b 54.1 mMol/l, c 37.0 mMol/l) in Wasser bei 0°

10) J. org. Chemistry 3, 175 [1938].

11) L. I. BÄCKSTRÖM, J. Amer. chem. Soc. 49, 1460 [1927]; J. FRANCK und F. HABER, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 1931, 250.

12) R. HUISGEN, F. JAKOB, W. SIEGEL und A. CADUS, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 [1954].

13) R. HUISGEN und F. JAKOB, Liebigs Ann. Chem. 590, 37 [1954].

14) G. KRESSE und H. MANTHEY, Chem. Ber. 89, 1412 [1956].

15) Übersicht: R. HUISGEN, Österr. Chemiker-Zig. 55, 237 [1954].

16) J. chem. Soc. [London] 121, 715 [1922].

17) Die Reaktion des *p*-Nitrobenzol-diazoniumchlorids mit Sulfit fanden wir weniger geeignet, da die Stereoisomerisierung zum *anti*-Diazosulfonat mit der Sulfitaddition an das *syn*-Diazosulfonat konkurriert.

Wir verfolgten die Umsetzung bei p_{H} 9–10, wobei wir zu definierten Zeiten den Ausgangs- p_{H} mit $n/10$ HCl wiederherstellten. Da die *RG* sicherlich selbst p_{H} -abhängig ist, kann man Präzisionswerte nicht erwarten. Das Gesetz der zweiten Reaktionsordnung findet sich jedoch gut erfüllt, wie die Linearität der Funktionen in der Abbild. bis zu Umsätzen von 80% zeigt.

Kalium-*p*-nitrobenzol-*anti*-diazosulfonat (0.0121 m) und Natriumsulfit in Wasser bei 0° unter Stickstoff: *RG*-Konstanten in Abhängigkeit von Konzentrationen und Zusätzen

Na_2SO_3 mMol/l	Zusätze/l	p_{H}	$100 k_2$ (l/Mol · Sek.)
74.0	ohne	10.1	7.0, 8.7
54.1	ohne	10.0	6.4
37.0	ohne	10.0	5.8
74.0	unter Luft	9.7	8.9
74.0	unter Sauerstoff	10.0	7.1
74.0	690 mMol NaCl	9.5	24.0
72.5	0.8 mMol CuSO_4 + 1.4 mMol Seignettesalz	9.0	9.0, 10.1
74.0	26 mMol Hydrochinon	9.2	7.7
53.9	2.92 g Trilon	8.7	5.7
53.9	2.92 g Gelatine	8.6	6.4

Das Sinken der *RG*-Konstante mit abnehmender Sulfitkonzentration geht zweifellos auf einen Salzeffekt zurück (Tab.). Der k_2 -Wert steigt nämlich auf das Dreifache, wenn man die Lösung 0.69 m an Natriumchlorid macht. Ein so großer Salzeffekt steht mit der Reaktion zwischen Ionen *gleichen Vorzeichens* im *RG*-bestimmenden Schritt in Übereinstimmung¹⁸⁾ und schließt Schema C aus.

In der zweiten Reaktionsordnung liegt noch kein Widerspruch zur Annahme einer Radikalkette, wenngleich die Abhängigkeit von der Ionenstärke schwer verständlich ist. Schwermetallspuren sind nicht beteiligt, da Gegenwart von Komplexbildnern (Trilon, Gelatine) die *RG*-Konstante nicht ändert. Die Anwesenheit von Kupfer(II)-Ion, das die Sulfit-Autoxydation wirksam initiiert¹¹⁾, hat nur geringen Einfluß auf die *RG*-Konstante. Hydrochinon, das die Hydrogensulfit-Anlagerung an Alkene völlig inhibiert¹⁰⁾, ist hier wirkungslos.

Alle diese Daten sprechen gegen die Radikalketten-Addition, sind aber mit Chemismus B vereinbar. Man findet auch den für die nucleophile Anlagerung des Sulfits erwarteten großen Substituenteneinfluß. Während die elektronenanziehende Nitrogruppe die Umsetzung erleichtert, wirkt Methoxyl erschwerend. *p*-Anisol-diazosulfonat ist nach 24stdg. Einwirkung von Sulfit bei Raumtemp. noch unverändert; auch bei 70–80° ist die Reaktion noch sehr langsam. Die Formel II für das Disulfonat trägt übrigens dem starken Substituenteneinfluß besser Rechnung.

¹⁸⁾ E. A. MOELWYN-HUGHES, Kinetics of Reactions in Solution, Clarendon Press Oxford 1947, S. 90; A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, J. Wiley and Sons, New York 1953, S. 138.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Kalium-p-nitrobenzol-anti-diazosulfonat*⁸⁾: Die orangeroten Kristalle wurden mehrfach aus Wasser umgelöst. *Natrium-p-methoxybenzol-diazosulfonat*¹⁹⁾. Der Lösung des Natriumsulfits p. a. wurde der titrierte Gehalt (90%) zugrundegelegt.

RG-Messung: Das Reaktionsgefäß — ein Becherglas (hohe Form) mit PVC-Platte — war ausgerüstet mit Glaselektroden-Meßkette, Rührer, Bürette, Gasein- und -auslaß. 0.250 g (0.93 mMol) Diazosulfonat wurden in frischem, 3fach-dest. Wasser im ausgedämpften Meßgefäß gelöst und unter Lampenstickstoff auf 0° gekühlt. Durch Zugabe der eiskalten *m* Natriumsulfitlösung ließen wir die Reaktion starten; Gesamtvolumen 75 ccm. Der *p*_H-Messung diente eine niederohmige Glaselektrode; das Potentiometer (PEHAVI, Hartmann & Braun) wurde zur Erhöhung der Genauigkeit mit der ballistischen Methode abgelesen. Die laufende Zugabe der *n*/10 HCl, deren Volumina die Umsatzvariable *x* bilden, wurde so gestaltet, daß leicht „übertitriert“ wurde; wir notierten die Reaktionszeit der Durchschreitung des Ausgangs-*p*_H. Der Endpunkt betrug 95—97% des eingesetzten Diazosulfonats. Wir wissen nicht, ob die 3—5% Fehlbetrag auf eine Parallelreaktion oder die Hydrolyse des Disulfonats als Folgereaktion zurückgehen. Bei der Auswertung gemäß

$$k_2 t = \frac{2.303}{A_0 - B_0} \log \frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)}$$

haben wir *B*₀ mit *x*_o gleichgesetzt. Die RG-Konstanten wurden graphisch ermittelt (vgl. Abbild.).

¹⁹⁾ J. ALTSCHUL, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1844 [1892].