

Sinteze u redu difeniletera. III.***O sulfoniranju 4-nitro- i 2,4-dinitrodifeniletera***V. Hahn, Z. Kochansky i V. Težak-Jenić**Zavod za organsku kemiju Tehničkog fakulteta, Zagreb*

Primitljeno 19. novembra 1954.

Sulfoniranje 4-nitrodifeniletera može se lako provesti s koncentriranom sumpornom kiselinom, pri čemu se stvara uglavnom 4'-nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [I], uz neznatne količine 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2) [II]. Kao produkt sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera izolirana je isključivo 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [III]. Radi identifikacije uspoređeni su produkti sulfoniranja I—III, kao i neki njihovi derivati, s uzorcima, koji su pripremljeni jednoznačnim sintetskim putem. Opisuje se sinteza kiseline III iz 4-klor-1,3-dinitrobenzena i dikalijeva p-fenolsulfonata.

U nastavku naših radova o pripravljanju i svojstvima (p-nitrodifenileter)-sulfonskih kiselina¹ bilo je od interesa ispitati uvjete kao i produkte sulfoniranja 4-nitrodifeniletera. Podaci iz literature, koji se odnose na to pitanje, nepotpuni su, a dijelom i protivurječni.

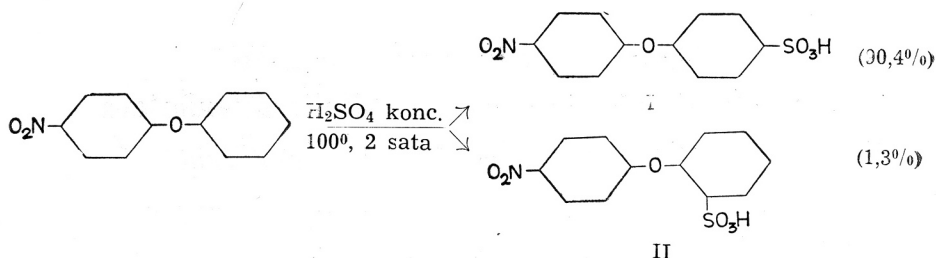
Prvi su reakciju sulfoniranja 4-nitrodifeniletera proučavali H. I. Jones i A. N. Cook². Ti su autori na temelju svojih pokusa došli do neočekivanog rezultata, da treba provoditi sulfoniranje 4-nitrodifeniletera pomoću dimljive (33%-tne) sumporne kiseline uz zagrijavanje, dok se 2-nitrodifenileter lako sulfonira već s koncentriranom sumpornom kiselinom u hladnom. Monosulfonska kiselina, koju su ti autori izolirali, mogla se prekrystalizirati iz vruće vode, i imala je talište 132°. Njena konstitucija nije bila utvrđena. Oko četvrt stoljeća poslije opisali su V. H. Dermer i O. C. Dermer³ sulfoniranje 4-nitrodifeniletera koncentriranom sumpornom kiselinom uz grijanje i miješanje. Stvorenu monosulfonsku kiselinu nisu izolirali u slobodnom stanju nego kao natrijevu sol, koju su preveli u klorid (T. t. 84—85°) i amid (T. t. 130—131°). Budući da su dobili iste produkte nitriranjem p-difenileter-sulfoklorida i obradom nastalog nitrodifenileter-sulfoklorida (T. t. 85,5—86,5°) s amonijakom (T. t. amida 130—131°), došli su do zaključka, da, kod sulfoniranja 4-nitrodifeniletera, sulfogrupa ulazi u nesupstituiranu jezgru u para-položaj, pa da je prema tome i kiselina, što su je opisali Jones i Cook², u stvari morala biti 4'-nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4).

Uz te pokuse sulfoniranja opisano je u novije vrijeme i klorosulfoniranje 4-nitrodifeniletera. Djelovanjem klorsulfonske kiseline na 4-nitrodifenileter kod 10° i obradom nastalog sulfoklorida (koji nije izoliran) s 15%-tnim amonijakom, dobiven je amid s talištem 129°, kome se pripisuje konstitucija 4'-nitrodifenileter-sulfonamida-(4)⁴.

Naši pokusi, izvedeni pod raznim uvjetima, pokazali su, da se sulfoniranje 4-nitrodifeniletera najbolje provodi s pomoću koncentrirane sumporne kiseline uz zagrijavanje na vodenoj kupelji za vrijeme od 2 sata. Pri tome kao glavni produkt reakcije nastaje 4'-nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [I] uz neznatne količine 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2) [II]. Konstituciju ovih

* Saopćenje II: *Arhiv kem.* 25 (1953) 253.

produkata, odnosno njihovih derivata, mogli smo sigurno utvrditi usporedbom s uzorcima, koji su dobiveni jednoznačnim sintetskim putem¹.



Primjenom tehnike rada, koju smo ranije opisali¹, priredili smo slobodnu kiselinu I (koja je u vodi vrlo lako topljiva) u obliku dihidrata s talištem 84—85°, zatim S-benzil-izotiuoronijevu sol (T. t. 194—195°), te klorid (T. t. 85—85,5°) i amid (T. t. 130—131°), dok smo kiselinu II izolirali u obliku amida s talištem 198—200°. Ustanovili smo, da se 4-nitrodifenileter može sulfonirati i kod sobne temperature, bilo sa 10—20%-tnom dimljivom sumpornom kiselinom (za 1—2 sata), bilo s koncentriranom sumpornom kiselinom (za 24—48 sati), pri čemu uvijek kao glavni produkt nastaje kiselina I. Pri radu s dimljivom sumpornom kiselinom u toplom, pod uvjetima koje navode Jones i Cook², nismo dobili monosulfonsku kiselinu I, kao ni produkt, koji su ti autori izolirali (a taj se prema opisu znatno razlikuje od kiseline II!), već su nastali, uz djelomično pougljenjivanje, tamni produkti, koje nismo dalje ispitivali. Na osnovu tih opažanja dolazimo nužno do zaključka, da navodni produkt sulfoniranja 4-nitrodifeniletera, što su ga opisali Jones i Cook², ne može biti istovjetan s 4'-nitrodifenileter-sulfonskom kiselinom-(4) [I]. Isti nam se zaključak nameće i na temelju pomnije analize originalne publikacije spomenutih autora*. S druge strane, rezultati naših pokusa uglavnom se dobro slažu s eksperimentalnim podacima, što ih iznose V. H. Dermer i O. C. Dermer u svom kratkom saopćenju³.

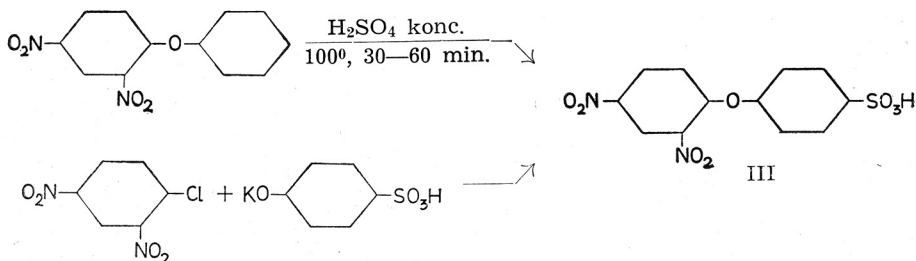
Rezultati pokusa sulfoniranja 4-nitrodifeniletera potakli su nas da ispitamo također reakciju sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera.

* Jones i Cook nastojeći, da za svoje pokuse sulfoniranja pripreve čisti 4-nitrodifenileter, zagrijavali su smjesu p-bromnitrobenzena i kalijeva fenolata 14 sati na vodenoj kupelji². Pri tom su se na stijenkama posude hvatali bezbojni kristali sublimirane tvari s talištem 123,5°, koji su i nakon višestruke prekrystalizacije iz alkohola pokazivali talište 123°. Tu su tvar Jones i Cook držali čistim 4-nitrodifenileterom, premda je ovaj bio opisan u literaturi s talištem 61°⁵, odnosno 56°⁶. Ako imamo u vidu, da se p-bromnitrobenzen prema Hollemannu i de Bruynu tali kod 123,2—123,4°⁷, dok prema drugim autorima ima samo za nekoliko stupanja više talište⁸, onda nam se činj vrlo vjerojatnim, da je sublimat u spomenutom pokusu bio u stvari neproreagirani p-bromnitrobenzen. Uz pretpostavku da su Jones i Cook za svoje pokuse sulfoniranja umjesto 4-nitrodifeniletera upotrebili p-bromnitrobenzen, posve je razumljivo, da su morali raditi s dimljivom sumpornom kiselinom, a produkt, koji su izolirali, vjerojatno je bila 6-brom-3-nitrobenzen-sulfonska kiselina-(1)⁹. Zbog relativno male razlike između molekularne težine nitrodifenileter-sulfonske kiseline (215,20) i bromnitrobenzen-sulfonske kiseline (202,02), nisu odstupanja u rezultatima nekih analiza (na pr. kod određivanja dušika, sumpora, ili kovina u kovinskim solima) dovoljno velika, da bi isključila zamjenu obaju spojeva.

Već je 1910. A. N. Cook¹⁰ opisao monosulfonsku kiselinu nepoznate konstitucije, vrlo lako topljivu u vodi, koja je dobivena sulfoniranjem 2,4-dinitrodifeniletera s koncentriranom sumpornom kiselinom. Novije podatke o tom spoju, kao i o sulfoniranju 2,4-dinitrodifeniletera, nismo mogli naći u literaturi.

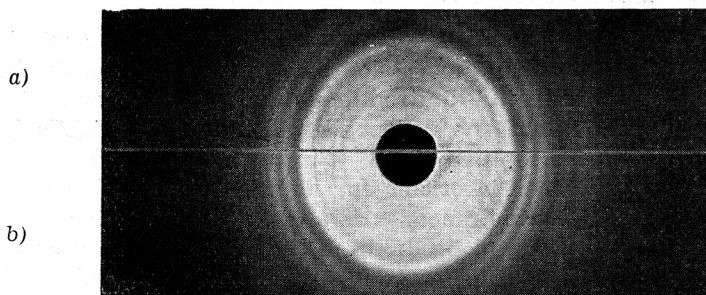
Na temelju većeg broja pokusa mogli smo ustanoviti, da se sulfoniranje 2,4-dinitrodifeniletera može lakše provesti od sulfoniranja 4-nitrodifeniletera. Dovoljno je zagrijavati 1 mol. 2,4-dinitrodifeniletera s 5 mol. koncentrirane sumporne kiseline 30—60 minuta na vodenoj kupelji, da bi se dobila homogena reakciona smjesa, posve topljiva u vodi, a iz koje se može izolirati monosulfonska kiselina s vrlo dobrim iskorištenjem, najbolje u obliku barijeve soli. Svi su pokušaji, da se frakcioniranom kristalizacijom sirove barijeve soli odijele eventualno nastali izmerni produkti, ostali bez uspjeha; u svim slučajevima mogli smo izolirati samo jedan — i to uvijek isti — produkt reakcije. Iz barijeve se soli, dodatkom proračunate količine sumporne kiseline, može prirediti slobodna kiselina, koja ne pokazuje oštro talište, već se sintruje nejasno kod ca. 60°. Prekristalizacijom sirova produkta iz mnogo benzena dobili smo bezbojne sedefaste kristale monohidrata dinitrodifenileter-sulfonske kiseline, koji se sintruju kod 65° i nejasno tale kod 108—110°. Iz slobodne kiseline pripravili smo kalijevu sol u obliku blijedo-žutih prizama i S-benzilzotiuronijevu sol u obliku bezbojnih plosnatih prizama s talištem 190—191°.

Što se tiče konstitucije dobivene monosulfonske kiseline, mogli smo, već na temelju rezultata sulfoniranja 4-nitrodifeniletera, pretpostaviti, da je sulfopkupina stupila u nesupstituiranu jezgru 2,4-dinitrodifeniletera i to u parapoložaj. Da bi to dokazali, nastojali smo pripraviti 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(4) [III] jednoznačnim sintetičkim putem, primjenjujući metodu, koja nam je ranije poslužila za sintezu nekih nitrodifenileter-sulfonskih kiselina.¹ Pokazalo se, da, kuhanjem koncentrirane vodene otopine dikalijeva p-fenolsulfonata s malim suviškom 4-klor-1,3-dinitrobenzena za vrijeme od 1—2 sata, nastaje kalijeva sol kiseline III s vrlo dobrim iskorištenjem. Iz te je, preko barijeve soli, pripravljena slobodna kiselina III u obliku kristaliziranog monohidrata, koji se pokazao istovjetan s produktom, dobivenim sulfoniranjem 2,4-dinitrodifeniletera.



Iz čistog monohidrata kiseline III priređena je kalijeva sol, koja se od kalijeve soli produkta sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera razlikovala po izrazito žutom obojenju, koje je zadržala i nakon višestruke prekristalizacije. Na

temelju Debye-Scherrerovih dijagrama, koji su za oba uzorka posve jednaki (vidi sl. 1.), može se zaključiti, da se radi o jednom te istom spoju*.



Slika 1. Debye-Scherrerovi dijagrami a) kalijeve soli 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III], pripravljene sulfoniranjem 2,4-dinitrodifeniletera; b) kalijeve soli kiseline III, pripravljene sintezom iz 4-kloro-1,3-dinitrobenzena i dikalijeva p-fenolsulfonata. — Uvjeti snimanja: cilindrična komora promjera $\frac{180}{\pi}$ (= 57,3) mm; X-zračenje Cu K α ($\lambda = 1,5393$ Å)

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of a) potassium salt of 2',4'-dinitrodiphenyl ether sulfonic acid-(4) [III], prepared by sulfonation of 2,4-dinitrodiphenyl ether; b) potassium salt of III, obtained by synthesis from 4-chloro-1,3-dinitrobenzene and dipotassium p-phenosulfonate. — Photographs taken on cylindrical camera, diameter $\frac{180}{\pi}$ (i. e. 57,3) mm, using Cu K α radiation ($\lambda = 1,5393$ Å).

Pripravljena je nadalje S-benzil-izotiuronijeva sol kiseline III, koja se po obliku kristala, talištu i talištu smjese pokazala istovjetnom sa solju dobivenom iz produkta sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera.

Prema tome, možemo smatrati za sigurno dokazano, da, kao produkt sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera, nastaje 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [III].

EKSPERIMENTALNI DIO

Tališta (T. t.) nisu korigirana. Mikroanalize su izvršile u našem laboratoriju ing. I. Guštak-Mašek i mr. ph. Z. Kochansky.

A) Sulfoniranje 4-nitrodifeniletera

Izvršili smo niz pokusa pod raznim uvjetima, varirajući sredstvo za sulfoniranje (koncentrirana sumporna kiselina, oleum), temperaturu i vrijeme reakcije, pri čemu je najbolje rezultate dao ovaj postupak:

Smjesa 5 g (0,023 mola) 4-nitrodifeniletera¹¹ (T. t. 58—59°) i 10 g (0,1 mol) konc. sumporne kiseline zagrijava se 2 sata na vodenoj kupelji. Nakon toga se bistra reakciona smjesa malo ohladi i istrese na 10 g leda. Stvorena se kristalna kaša dobro ohladi, a zatim se odsiše srebrno-sivi sedefasti listići hidrata nitrodifenileter-sulfonske kiseline. Sirovi produkt (oko 10 g), koji pokazuje nejasno talište između 65 i 75°, otopi se u ca. 6 ml vode, a zatim se polagano dodaje 50%-tne otopine kalijeve hidroksida tako dugo, dok se više ne opaža izlučivanje taloga, odnosno zamućenje tekućine (svega oko 10 ml). Nakon nekoliko sati hlađenja u ledenici, odijele se svijetlo-smeđi kristalji sirove kalijeve soli, koji se prekrizaliziraju iz ca. 40 ml vruće vode uz dodatak aktivnog ugljena. Na taj je način dobiveno 7 g (90,4%) čiste kalijeve soli 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [I] u obliku gotovo bezbojnih prizmatskih kristala. Matični lug smo uparili do suha i ostatak (1 g) zagrijavali s 2 g fosfor-pentaklorida 1/2 sata na vodenoj kupelji, a

* Žuta boja uzorka b potiče vjerojatno od tragova kalijeve 2,4-dinitrofenolata, koji se mogao stvoriti tokom sintetske pripreve kalijeve soli kiseline III.

zatim smo reakcionoj smjesi dodali 10 ml vode i ekstrahirali nekoliko puta eterom. Eterski ekstrakt smo osušili i eter otparili, pri čemu je zaostalo oko 0,12 g sulfoklorida s talištem 116—118°. Produkt smo, bez daljnjeg čišćenja, obradili s 2 ml vodenog amonijaka (oko 25%^o-tnog), smjesu kratko zakuhali i zatim je dobro ohladili. Izlučeni amid (0,1 g, t. j. 1,3%^o teor.) pokazivao je neoštro talište oko 160°, koje se međutim već nakon jedne prekrystalizacije iz razr. etanola popelo na 198—200°. Talište smjese s uzorkom čistog amida 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2) [II] (T. t. 203—204°)¹ nije pokazivalo depresije (T. t. smjese 200—201°).

Sulfoniranje 4-nitrodifeniletera mogli smo provesti i kod sobne temperature. Kad smo radili sa dimljivom (10—20%^o-tnom) sumpornom kiselinom, dobili smo već nakon 1—2 sata homogenu otopinu, topljivu bez ostatka u vodi, dok kod upotrebe koncentrirane sumporne kiseline proces teče mnogo sporije i treba 24—48 sati da se završi. I u tim je pokusima kao glavni produkt reakcije izolirana monosulfonska kiselina I, no iskorištenja nisu bila tako dobra, kao kod rada prema gornjem propisu.

Izoliranje 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [I]

Iz 2,2 g (0,0066 mola) kalijeve soli kiseline I (vidi gore) i 0,81 g (0,0033 mola) barijeva klorida priređena je barijeva sol (prinos 1,4 g) u obliku gotovo bezbojnih kristala, a iz te je djelovanjem 0,95 ml 20%^o-tne sumporne kiseline oslobođena kiselina I na prije opisani način¹. Nakon uparavanja vodene otopine zaostali su kristali s talištem 78—80° koji su nakon prekrystalizacije iz etera-petroletera pokazivali talište 84—85°. Po talištu, izgledu kristala (prozračne ploče) i talištu smjese, ovaj se produkt pokazao identičnim s monohidratom 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [I], dobivenim sintetskim putem¹.

Iz slobodne kiseline I priredili smo također kalijevu i S-benzil-izotiuronijevu sol, te klorid i amid, na prije opisani način¹.

S-benzil-izotiuronijeva sol dobivena je u obliku bezbojnih kristala sedefasta sjaja, koji se nakon prekrystalizacije iz razr. etanola tale kod 194—195°. Smjesa s uzorkom, dobivenim iz sintetički priređene kiseline I (T. t. 195,5—196°) nije pokazivala depresije tališta.

Klorid, gotovo bezbojni kristali iz etera-petroletera, T. t. 85—85,5° (lit. 84—85°, 85,5—86,5°³), u smjesi s uzorkom klorida kiseline I, priređene sintetičkim putem (T. t. 84—85°), ne pokazuje sniženja tališta.

Amid, koji je dobiven u obliku bezbojnih prizama iz razr. etanola, imao je talište 130—131° (lit. 129°⁴, 130—131°³). Talište smjese sa uzorkom amida, dobivenim iz sintetički pripremljene kiseline I (T. t. 128—129°), nije pokazivao depresije.

B) Sulfoniranje 2,4-dinitrodifeniletera

a) Na vrućoj vodenoj kupelji zagrijavali smo 30—60 minuta smjesu 5,2 g (0,02 mola) 2,4-dinitrodifeniletera¹² (T. t. 70—71°) i 5,4 ml (9,8 g, t. j. 0,1 mol) koncentrirane sumporne kiseline. Pošto smo se uvjerali, da je reakcija dovršena (kap se reakcione smjese posve bistro otapala u malo vode), dodali smo oko 5 g leđa, ostavili smjesu stajati nekoliko sati u ledenici, a zatim smo izlučene kristale dobro odsisali. Tako smo dobili higroskopne svijetlo-sive sedefaste listiće sirovog hidrata 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III], koji ne pokazuju karakteristično talište; sintruju se kod ca. 60° i tale neoštro između 98 i 105°.

b) U ostalim smo pokusima vršili sulfoniranje na isti način kao i pod a), ali smo nakon dovršene reakcije homogenu reakcionu smjesu otopili u 250 ml vode i u obrocima dodavali suvišak (22 g, t. j. oko 0,11 mola) barijeva karbonata. Nakon kratkog kuhanja odsisali smo nastali talog barijeva sulfata u vrućem i 3 puta ga isprali s po 20 ml vruće vode. Iz dobro ohlađena filtrata iskristalizirala se barijeva sol kiseline III, tu smo odsisali, a uparavanjem filtrata dobili smo još malu količinu produkta. Ukupno smo dobili 7—8 g (84—96%^o, računano na semihidrat¹⁰) sirove barijeve soli, koja se nakon prekrystalizacije iz vruće vode (oko 30 ml vode na 1 g produkta) izlučuje u obliku gotovo bezbojnih prizmatskih kristala sedefasta sjaja.

Izoliranje 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline (4) [III]

Iz barijeve soli oslobođena je kiselina III djelovanjem ekvivalentne količine sumporne kiseline na uobičajeni način. Nakon uparavanja vodene otopine zaostali su svijetlo-smeđi kristali, koji ne pokazuju oštrog tališta, a sintruju se kod ca. 60°. Mala količina (0,5 g) ovog produkta ekstrahirana je kuhanjem s nekoliko obroka po 50 ml benzena (ukupno 200—250 ml). Iz dobro ohlađene benzenske otopine izlučili su se gotovo bezbojni listići sedefasta sjaja (oko 0,3 g), a ti su nakon 2 dana stajanja na ledu odsisani. Uzorak za analizu ponovno je kristaliziran iz benzena i sušen u vakuumu (10—20 mm), nad P₂O₅, 8 sati kod sobne temperature. Sintruje se kod 65° i tali neoštro kod 108—110°.

Anal. 24,719 mg tvari: 36,1 mg CO₂, 6,0 mg H₂O
 5,992 mg tvari: 0,400 ml N₂ (21°, 766 mm)
 C₁₂H₅O₈N₂S · H₂O (358,28) rač.: C 40,22; H 2,81; N 7,82%
 nađ.: C 39,85; H 2,72; N 7,81%

Na temelju sastava kao i ostalih svojstava dobivena spoja, može se zaključiti, da je to monohidrat 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III]. Produkt je izvanredno lako topljiv u vodi.

Kalijeva sol priređena je iz slobodne kiseline dodatkom ekvivalentne količine kalijeva hidroksida. Nakon prekrystalizacije iz vruće vode (oko 1,5 ml vode na 1 g soli) dobivene su blijedo-žute prizme, koje su za analizu sušene u vakuumu, nad P₂O₅, 3 sata kod 100°.

Anal. 4,655 mg tvari: 0,296 ml N₂ (19°, 771 mm)
 C₁₂H₇O₈N₂SK (378,35) rač.: N 7,40%
 nađ.: N 7,54%

S-benzil-izotiuronijeva sol pripravljena je iz kalijeve soli dodatkom ekvivalentne količine S-benzil-izotiuronijeva klorida, ili iz barijeve soli dodatkom S-benzil-izotiuronijeva sulfata¹³. U oba je slučaja dobiven lijepo kristaliziran produkt, koji se iz razr. etanola (1 : 1) kristalizira u obliku bezbojnih plosnatih prizama, T. t. 190—191°. Uzorak za analizu sušen je u vakuumu, nad P₂O₅, 2 sata kod 100°.

Anal. 23,066 mg tvari: 40,3 mg CO₂, 7,4 mg H₂O
 5,008 mg tvari: 0,492 ml N₂ (19°, 747 mm)
 C₂₀H₁₈O₈N₄S₂ (506,50) rač.: C 47,42; H 3,58; N 11,06%
 nađ.: C 47,68; H 3,59; N 11,29%

Da bi provjerili, da li kod sulfoniranja 2,4-dinitrodifeniletera pod datim uvjetima nastaje samo jedna od izomernih monosulfokiseline (III), izvršili smo jedno sulfoniranje, kako je opisano pod b), te smo iz uzorka dobivene sirove barijeve soli djelovanjem S-benzil-izotiuronijevog sulfata (vidi gore) pripravili S-benzil-izotiuronijevu sol. Zatim smo ostatak sirove barijeve soli podvrgli frakcioniranoj kristalizaciji iz vode, priređujući svaki put tiuronijevu sol iz glavnog produkta, kao i iz produkta dobivena obradom matičnih lugova. U svim smo slučajevima dobili kristale, što su imali talište između 180 i 190° i koji, u smjesi sa uzorkom čiste tiuronijevе soli kiseline III (T. t. 190—191°), nisu pokazivali depresiju.

C) Sinteza 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III]

Otopinu, priređenu iz 7,5 g (0,03 mola) dikalijeva p-fenolsulfonata¹ i 10 ml vode, pomiješali smo sa 6,7 g (0,033 mola) 4-klor-1,3-dinitrobenzena (T. t. 51—52°) i zagrijavali 2 sata pod povratnim hladilom do vrenja. Nakon toga smo reakcionu smjesu dobro ohladili na ledu i izlučene žuto-smeđe kritale odsisali. Sirovi smo produkt otopili u 35 ml vode i ostavili da stoji preko noći u ledenici, da bi se neproreagirani klor-dinitrobenzen što potpunije izlučio. Nakon filtriranja bistru smo otopinu uparili na vodenoj kupelji do suha, pri čemu je zaostalo 11,2 g (99% teor.) sirove kalijeve soli 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III] u obliku žuto-smeđih kristala.

Kalijeva sol prevedena je s barijevim kloridom na uobičajeni način u barijevu sol, što se izlučila kao crvenkasto-žuta mikrokristalinična tvar (9,8 g, t. j. 78%, računano na semihidrat). Prekristalizacijom iz vruće vode (oko 250 ml vode na 10 g soli) uz dodatak aktivnog ugljena, dobiveni su narančasto-žuti kristali barijeve soli, a iz te je oslobođena kiselina III djelovanjem ekvivalentne količine sumporne kiseline. Nakon uparavanja vodene otopine zaostala je žuto-smeđa kristalna masa, koja, niti nakon sušenja u vakuumu, nije imala oštrog tališta, a sintrovala se kod 60—65°. Prekristalizacijom iz mnogo benzena (vidi pod B) dobiveni su svijetli žuto-smeđe obojeni listići monohidrata 2',4'-dinitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) [III], koji su nakon 8-satnog sušenja u vakuumu, nad P₂O₅, kod sobne temperature, pokazivali neoštro talište 110—112° (sintrovanje kod 65°). Na temelju analize, oblika kristala, tališta i tališta smjese pokazuje se, da je dobiveni produkt istovjetan s monohidratom kiseline III, što je dobivena sulfoniranjem 2,4-dinitrodifeniletera. (Vidi gore).

Iz slobodne kiseline priređena je čista kalijeva sol, a ta se iz vode kristalizira u obliku žutih prizama, sličnih kristalima kalijeve soli kiseline III, priređene sulfoniranjem. Radi identifikacije snimljeni su Debye-Scherrerovi dijagrami obaju uzoraka, pri čemu se pokazalo, da su posve jednaki (vidi sl. 1).

Iz kalijeve soli pripravljena je S-benzil-izotijuronijeva sol, koja je poslije prekristalizacije iz razr. etanola dobivena u obliku svijetložutih plosnatih prizama s talištem 189—190°. Rezultati analize, kao i talište smjese s uzorkom čiste tiuronijeve soli kiseline III, dobivene sulfoniranjem 2,4-dinitrodifeniletera (T. t. 190—191°), pokazuju, da su oba produkta istovjetna.

Debye-Scherrerove dijagrame snimio je ing. S. Težak u Fizičkom institutu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, pa mu i na ovom mjestu najljepše zahvaljujemo na suradnji.

LITERATURA

1. V. Hahn i Z. Kochansky, *Archiv kem.* **25** (1953) 151.
2. H. I. Jones i A. N. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 1534.
3. V. H. Dermer i O. C. Dermer, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 3056.
4. T. Dewing, W. H. Gray, B. C. Platt i D. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1942**, 239; cit. prema *Chem. Zentr.* **1942** II, 2471 i *C. A.* **36** (1942) 4103⁵.
5. C. Häussermann i H. Teichmann, *Ber.* **29** (1896) 1446.
6. A. Mailhe i M. Murat, *Compt. rend.* **154** (1912) 715; *Bull. soc. chim. France* [4] **11** (1912) 443; cit. prema *Chem. Zentr.* **1912** I, 1451.
7. A. F. Holleman i B. R. de Bruyn, *Rec. trav. chim.* **19** (1900) 367; cit. prema Beilstein, *Handbuch d. org. Chem.* 4. Aufl., **V**, 1922. str. 248.
8. Vidi: Beilstein, *Handbuch d. org. Chem.* 4. Aufl., **V**, 1922. str. 248.—249.
9. W. Augustin i J. Post, *Ber.* **8** (1875) 1557; vidi Beilstein, *Handbuch d. org. Chem.* 4. Aufl., **XI**, 1928. str. 75.
10. A. N. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **32** (1910) 1285; cit. prema Beilstein, *Handbuch d. org. Chem.* 4. Aufl., I. Ergb., **XI—XII**, 1933. str. 57.
11. *Organic Syntheses Coll. Vol.* **2** (1943) 446.
12. L. C. Raiford i J. C. Colbert, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 2652.
13. H. R. Bolliger, *Helv. Chim. Acta* **34** (1951) 916.

ABSTRACT

Syntheses in the Diphenyl Ether Series. III.
Sulfonation of 4-Nitro- and 2,4-Dinitrodiphenyl Ether

V. Hahn, Z. Kochansky and V. Težak-Jenić

The optimal conditions for the monosulfonation of 4-nitro- and 2,4-dinitrodiphenyl ether were investigated. The structure of the resulting sulfonic acids [I—III] and of some of their derivatives was determined by comparison with samples prepared by unambiguous synthetic methods.

A) *Sulfonation of 4-nitrodiphenyl ether*. The mixture of 5 g. (0.023 mole) of 4-nitrodiphenyl ether¹¹ (m. p. 58—59°) with 10 g. (0.1 mole) of concentrated sulfuric acid was heated on a water bath for 2 hours. To the resulting clear solution 10 g. of ice was added and the formed crystalline mass chilled and filtered with suction. Thus, 10 g. of silver-gray shiny leaflets of the crude sulfonation product, melting unsharply between 65 and 75°, was obtained. It was dissolved in 6 ml. of water and a 50% aqueous solution of potassium hydroxyde was slowly added until separation of a precipitate could be observed. After cooling, the crude potassium salt was filtered off and recrystallized from about 40 ml. of boiling water. In this way 7 g. (90,4%) of pure potassium salt of 4'-nitrodiphenyl ether-4-sulfonic acid [4-(4'-nitrophenoxy)-benzenesulfonic acid] [I] was obtained in form of almost colorless prisms. The mother liquor was evaporated to dryness (yield 1 g.), mixed with 2 g. of phosphorus pentachloride, heated for 30 minutes on a water bath, then 10 ml. of water added and the mixture extracted with ether. After drying and evaporation of the solvent 0.1 g. of the crude sulfochloride, m. p. 116—118°, was obtained. Without further purification it was treated with 2 ml. of 25% aqueous ammonia, boiled shortly, then thoroughly cooled and the formed crude amide (0.1 g., i. e. 1.3%, m. p. about 160°) filtered off. A single recrystallization from diluted ethanol yielded almost colorless crystals melting at 198—200°. It was compared with a sample of the pure amide of 4'-nitrodiphenyl ether-2-sulfonic acid [2-(4'-nitrophenoxy)-benzenesulfonic acid] [II] by the mixed melting point, which showed no depression.

In order to isolate the free acid [I], the potassium salt (see above) was converted into barium salt by treatment with barium chloride, and this treated with an equivalent amount of sulfuric acid, as described earlier¹. Evaporation of the resulting aqueous solution yielded crystals melting at 79—80°, which, after recrystallization from ether-petroleum ether, separated in form of transparent plates, m. p. 84—85°. By the analysis, by the melting point and the mixed melting point, this product proved to be identical with the monohydrate of [I], prepared synthetically¹. Also the S-benzyl thiuronium salt, colorless crystals from diluted ethanol, m. p. 194—195°, the chloride, almost colorless crystals from ether-petroleum ether melting at 85—85,5°, and the amide, colorless prisms from diluted ethanol, m. p. 130—131°, showed to be identical with the corresponding products of acid [I], obtained by synthesis¹.

The sulfonation of 4-nitrodiphenyl ether proceeded also at room temperature with 10—20% fuming sulfuric acid (complete after 1—2 hours) or with concentrated sulfuric acid (in 24—48 hours), the main reaction product being always the mono-sulfonic acid [I]. If the sulfonation was carried out with fuming sulfuric acid on a hot water bath, following the procedure given by H. I. Jones and A. N. Cook², neither acid [I] nor the product described by these authors could be isolated; only undefined dark products, apparently resulting from partial carbonization, were obtained. On the basis of these observations we have been led to the conclusion that the sulfonic acid described by Jones and Cook could evidently not have been the acid [I]. This fact can be well understood when it is taken in consideration that Jones and Cook sulfonated a product-presumably 4-bromonitrobenzene- melting at 123° (which they supposed to be pure 4-nitrodiphenyl ether), instead of 4-nitrodiphenyl ether, melting at 58°¹¹ (see original publication of Jones and Cook²).

B) *Sulfonation of 2,4-dinitrodiphenyl ether*. a) The mixture of 5.2 g. (0.02 mole) of 2,4-dinitrodiphenyl ether¹² (m. p. 70—71°) with 5.4 ml. (9.8 g., i. e. 0.1 mole) of concentrated sulfuric acid was heated 30—60 minutes in a water bath. After addition of 5 g. of ice, the mixture was cooled and the formed crystals filtered off with suction. Gray, shiny, hygroscopic leaflets of the crude hydrate of 2',4'-dinitrodiphenyl ether-4-sulfonic acid [4-(2',4'-dinitrophenoxy)-benzenesulfonic acid] [III], sintering at about 60° and melting unsharply between 98 and 105°, were obtained. b) In the subsequent experiments sulfonation was carried out in the same manner, with the difference that after the reaction was complete, the mixture was diluted with 250 ml. of water and barium carbonate (22 g., i. e. about 0.11 mole) added in small amounts. After short boiling and filtration of the formed precipitate, the solution was cooled to deposit crystals of the barium salt of [III], which were filtered off. From the mother liquor a further small crop of crystals was obtained, the total yield of the crude barium salt being 7—8 g. (84—96%, calculated for the

semihydrate¹⁰). After recrystallization from hot water, almost colorless shiny prisms of the barium salt were obtained, which we treated with an equivalent amount of sulfuric acid in the usual manner, to obtain free acid. A small amount of the resulting crude acid (0.5 g.) was extracted 4—5 times with 50 ml. portions of boiling benzene and the solution thoroughly cooled. Almost colorless, transparent leaflets separated (0.3 g.), and were collected after 2 days and recrystallized from benzene. Dried over phosphorus pentoxide, under reduced pressure (10—20 mm), 8 hours at room temperature, the pure product sintered at 65° and melted unsharply at 108—110°. It showed to be the monohydrate of acid [III], from which the pure potassium salt, pale yellow prisms from hot water, and the S-benzyl thiuronium salt, colorless flat prisms from diluted ethanol, melting at 190—191°, were obtained.

C) *Synthesis of 2',4'-dinitrodiphenyl ether-4-sulfonic acid [III]*

In order to prove the structure of the product of sulfonation of 2,4-dinitrodiphenyl ether, the acid [III] was synthesized in the following manner: The solution of 7.5 g. (0.03 mole) of dipotassium p-phenolsulfonate¹ in 10 ml of water was mixed with 6.7 g. (0.033 mole) of 4-chloro-1,3-dinitrobenzene (m. p. 51—52°) and refluxed for 2 hours. After thorough cooling the formed yellow-brown crystals were filtered off, dissolved in 35 ml. of water and cooled overnight in the ice-box. A small amount of unreacted chloro-dinitrobenzene separated; it was filtered off and the filtrate evaporated on a water bath to dryness to give 11.2 g. (99%) of yellow-brown crystals of the crude potassium salt of [III]. It was converted into barium salt in the usual way, which separated in form of reddish-yellow microcrystals (9.8 g., i. e. 78%, calculated for the semihydrate). After recrystallization from boiling water (with charcoal), orange-yellow crystals of the barium salt were obtained. After treatment with sulfuric acid, filtration and evaporation to dryness, yellow-brown crystals, sintering unsharply between 60 and 65°, were obtained. After recrystallization from benzene (see above), light yellow-brown shiny leaflets of the monohydrate of 2',4'-dinitrodiphenyl ether-4-sulfonic acid [III] separated, which, when dried over P₂O₅ for 8 hours, under diminished pressure at room temperature, sintered at 65° and melted unsharply at 110—112°. By the analysis and by the mixed melting point it showed to be identical with the monohydrate of [III], obtained by sulfonation of 2,4-dinitrodiphenyl ether. The free acid [III] was converted into the potassium salt, which crystallized from water in form of yellow prisms, and the S-benzyl thiuronium salt, pale yellow flat prisms from diluted ethanol, m. p. 189—190°; they proved to be identical with the corresponding salts of acid [III], prepared by sulfonation (see above). The potassium salts were compared by the Debye-Scherrer X-ray diffraction patterns (Fig. 1.), the thiuronium salts by analyses and the mixed melting point, which showed no depression.

It may be concluded that 2,4-dinitrodiphenyl ether is easily sulfonated with concentrated sulfuric acid, the reaction product being 2',4'-dinitrodiphenyl ether-4-sulfonic acid [III]. Beside the acid [III], no other sulfonation products could be isolated.