

## Sinteze u redu difeniletera I. Prilog poznavanju (p-nitrodifenileter)-sulfonskih kiselina

V. Hahn i Z. Kochansky\*

Zavod za organsku kemiju Tehničkog fakulteta, Zagreb

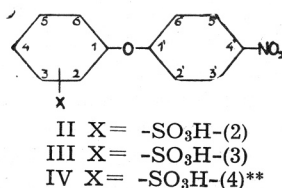
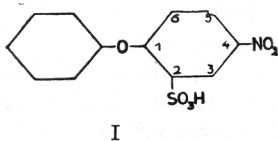
Priljeno 28. septembra 1953.

Od pet teoretski mogućih (p-nitrodifenileter)-sulfonskih kiselina priređena su jednoznačnim sintetskim putem četiri izomera (I—IV). Opisuju se priprava i svojstva slobodnih kiselina, njihovih kalijevih, barijevih i S-benzil-izotiuronijevih soli te odgovarajućih sulfoklorida i sulfonamida.

Premda su nitrodifenileter-sulfonske kiseline od izvjesnog interesa kao međuprodukti za razne sinteze, napose za sinteze boja, o njima se u pristupačnoj znanstvenoj i patentnoj literaturi<sup>1</sup> mogu naći samo malobrojni i oskudni podaci. Zbog toga se u toku radova, koji su iziskivali pripravu nekih nitrodifenileter-sulfonskih kiselina kao polaznih tvari, ukazala potreba detaljnijeg studija ove skupine spojeva.

Prvi dio našeg rada, koji je predmet ovog saopćenja, imao je za cilj, da se jednoznačnim sintetskim putem pripravi više izomernih (p-nitrodifenileter)-sulfonskih kiselina te da se upoznaju svojstva tih spojeva. Od pet teoretski mogućih izomera pripravili smo četiri i to

- 1) 4-nitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(2)  
ili 3-nitro-6-fenoksi-benzensulfonsku kiselinu-(1) [I]
- 2) 4'-nitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(2)  
ili 2-(4'-nitrofenoksi)-benzensulfonsku kiselinu-(1) [II]
- 3) 4'-nitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(3)  
ili 3-(4'-nitrofenoksi)-benzensulfonsku kiselinu-(1) [III] i
- 4) 4'-nitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(4)  
ili 4-(4'-nitrofenoksi)-benzensulfonsku kiselinu-(1) [IV]



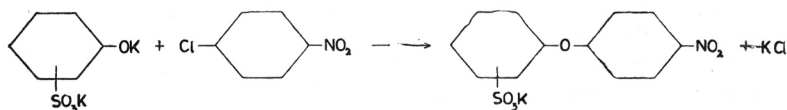
\* Ovaj rad izvršen je u godinama 1948.—1952., djelomično u suradnji s bivšim Komitetom za kinematografiju pri Vladi FNRJ, Odjelom za naučna istraživanja u Zagrebu.

\*\* Brojevi, kojima su označeni ugljikovi atomi benzenskih jezgara u strukturnim formulama I—IV, odnose se na prvo od dva imena, koja su navedena za svaki spoj.

Pripravu spoja I kratko spominju C. Häussermann i E. Bauer<sup>2</sup> u jednoj radnji iz godine 1897. Oni navode, da su kondenzacijom kalijeve soli 2-klor-5-nitro-benzensulfonske kiseline (t. j. 6-klor-3-nitro-benzensulfonske kiseline) s kalijevim fenolatom priredili 4-nitrodifenileter-sulfonsku kiselinu-(2), koja je iz koncentrirane vodene otopine iskristalizirala u obliku bezbojnih iglica s talištem 220°.\* Mi smo tu kiselinu pripravili na isti način, zagrijavajući reakcione komponente uz dodatak fenola 5—6 sati na temperaturu od 140—150°, ali je dobiveni čisti produkt imao druga svojstva, nego što ih navode spomenuti autori. Tako se kiselina I pokazala izvanredno lako topljivom u vodi, a nakon uparivanja vodene otopine zaostala je kristalinična masa, koju smo uspjeli prekrizalizirati iz mnogo etera ili benzena. Na taj način su dobivene bezbojne fine iglice s talištem 131—132°, koje sadržavaju 2 mol. kristalne vode.\*\* Bezvodna kiselina, dobivena sušenjem dihidrata kod 120°, gust je sirup, koji ni duljim stajanjem nije kristalizirao.

O sintezi kiselina II, III i IV nismo mogli naći podataka u literaturi. Treba međutim istaknuti, da su H. I. Jones i A. N. Cook<sup>3</sup> još 1916. godine objavili, da su djelovanjem dimeće sumporne kiseline (33%) na p-nitrodifenileter dobili sulfonsku kiselinu nepoznate konstitucije, koja je, prekrizalizirana iz vruće vode, imala talište 132°. U novije doba su V. H. Dermer i O. C. Dermer<sup>4</sup> na temelju indirektnih dokaza došli do zaključka, da je spoj, koji su opisali Jones i Cook, u stvari 4'-nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [IV]. Kako su naši pokusi sulfoniranja p-nitrodifeniletera, izvedeni u nastavku ovog rada, dali rezultate, koji nisu u skladu s navodima američkih autora, to smo ovom pitanju obratili osobitu pažnju i ono će biti razmotreno u okviru posebnog saopćenja.

Za pripravu kiselina II—IV pokazala se najpogodnijom metoda kondenzacije dikalijevih soli triju izomernih fenolsulfonskih kiselina sa p-klornitrobenzenom:



Zagrijavanjem 1 mola dikalijeva fenolsulfonata sa 4—5 molova p-klornitrobenzena 5—6 sati na temperaturu od 220—245° dobivene su kalijeve soli nitrodifeniletersulfonskih kiselina sa zadovoljavajućim iskorištenjima (63 do 71%). Na sličan način su C. Häussermann i E. Bauer<sup>5</sup> pripravili 4'-nitrodifenileter-karbonsku kiselinu-(4), ali nam iz literature nije poznat ni jedan primjer pripreme difenileter-sulfonske kiseline ovom metodom. Dodatkom aktivnog bakarnog praha<sup>6</sup> reakcionoj smjesi (po uzoru Ullmannovih sinteza) nismo mogli postići povoljniji tok reakcije, kako s obzirom na trajanje i temperaturu zagrijavanja, tako ni s obzirom na iskorištenje.

\* Napominjemo, da ovi podaci nisu uneseni u Beilsteinov priručnik.

\*\* Primijetili smo, da su uzorci dihidrata, koji su bili onečišćeni manjim količinama kalijeve soli (koje se tek kod prekrizalizacije iz etera ili benzena mogu potpuno ukloniti), pokazivali viša tališta i manju topljivost u vodi, pa nije isključeno, da su Häussermann i Bauer<sup>2</sup> imali u rukama takav preparat.

Slobodne sulfonske kiseline II—IV pripravili smo iz kalijevih soli izravno, ili preko barijevih soli, pomoću sumporne kiseline. To su u bezvodnom stanju guste tekućine koje ne kristaliziraju (sirupi), a u vodi se izvanredno lako tope. Kiseline II i IV uspjeli smo međutim pripraviti (na isti način kao i izomer I) u obliku lijepo kristaliziranih dihidrata s talištima 96—97° i 84—85°.

Za svrhe identifikacije priredili smo kalijeve, barijeve i S-benzil-izotiuronijeve soli, te kloride i amide svih ovdje opisanih sulfonskih kiselina (I—IV).

Kalijeve soli se u vrućoj vodi veoma lako otapaju, dok su u hladnoj vodi mnogo manje topljive, pa se na osnovu toga mogu uspješno prekrystalizirati. Barijeve soli su približno deset puta manje topljive od kalijevih soli. Najmanje su topljive kalijeve i barijeve soli kiseline IV, zatim kiseline I, dok se soli kiselina II i III lakše otapaju u vodi.

S-benzil-izotiuronijeve soli pokazale su se pogodne za identifikaciju nitrodifenileter-sulfonskih kiselina. Pripravljaju se jednostavno, brzo i s dobrim iskorištenjem; lako se kristaliziraju te su obično već nakon jedne prekrystalizacije iz smjese alkohola i vode analitički čiste. Imaju oštra tališta, koja leže između 157—158° (izomer III) i 218—218,5° (izomer I), no tališta izomera II i IV leže veoma blizu (193—194° i 195,5—196°).

Kloride kiselina I—IV pripravili smo iz kalijevih soli djelovanjem fosfornog pentaklorida. To su kristalinične tvari, netopljive u vodi, a dobro topljive u eteru i benzenu, iz kojih se otapala mogu prekrystalizirati, najbolje uz dodatak malo petrolejskog etera. Amidi nastaju kratkim zagrijavanjem klorida s koncentriranom vodenom otopinom amonijaka, a mogu se prekrystalizirati iz smjese etanola i vode. Tališta im leže između 128—129° (izomer IV) i 203—204° (izomer II). Priprava amida za svrhe identifikacije općenito nema prednosti pred jednostavnijom i bržom pripravom S-benzil-izotiuronijevih soli. Samo će za razlikovanje izomera II i IV biti povoljnija priprava amida, budući da imaju veoma različita tališta, dok su tališta tiuronijevih soli tih izomera veoma slična.

#### EKSPERIMENTALNI DIO\*

##### *Ishodni materijal*

6-Klor-3-nitro-benzensulfonska kiselina-(1) pripravljena je sulfoniranjem p-klornitrobenzena<sup>7</sup> i prevedena u kalijevu sol pomoću kalijeva hidroksida. Iskorištenje do 87% teor. s obzirom na upotrebljeni p-klornitrobenzen.

o-Fenolsulfonska kiselina dobivena je sulfoniranjem fenola i odjeljivanjem od uporedo nastalog para-izomera u obliku barijeve soli.<sup>8</sup> Iz barijeve soli oslobođena kiselina prevedena je dodatkom proračunane količine otopine kalijeva hidroksida u dikalijev o-fenolsulfonat, koji je nakon otparivanja vode osušen u vakuumu za dalju upotrebu. Iskorištenje oko 15% teor. s obzirom na ishodni fenol.

m-Fenolsulfonska kiselina pripravljena je iz metanilne kiseline diazotiranjem i zagrijavanjem vodene otopine diazonijeve soli do prestanka razvijanja dušika.<sup>9</sup> Nakon dodatka proračunane količine kalijeva hidroksida otopina je uparena do suha i zaostali dikalijev m-fenolsulfonat osušen u vakuumu i upotrebljen za dalji rad. Iskorištenje 60—70% teor.

p-Fenolsulfonska kiselina, koja je upotrebljena u dalje opisanim pokusima, bila je priređena iz sulfanilne kiseline na isti način kao i meta-izomer (vidi naprijed). Pokazalo se naime, da je tako pripremljeni dikalijev p-fenolsulfonat posve jedinstven i čist, za razliku od produkta dobivenog sulfoniranjem fenola i odjeljivanjem od orto-izomera (vidi tamo).

\* Tališta nisu korigirana.

## 4-Nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(2) [I]

Iz 14,1 g (0,15 mola) fenola i 8,4 g (0,15 mola) kalijeve hidroksida priređen je suhi kalijev fenolat i u okrugloj tikvici od 250 ml pomiješan sa 50 g fenola i 20 g (0,0725 mola) kalijeve soli 6-klor-3-nitro-benzensulfonske kiseline-(1). Smjesa se zagrijava u uljnoj kupelji 6 sati na 140—150°, a nakon toga se pusti malo ohladiti i doda 40 ml vruće vode i dovoljno solne kiseline (oko 7 ml konc. HCl), da se suvišak kalijeve fenolata razloži. Destilacijom pomoću vodene pare ukloni se zaostali fenol, a preostaloj sadržini tikvice dodaje se kap po kap 25%-ne otopine kalijeve hidroksida tako dugo, dok se više ne opaža izlučivanje taloga, odnosno zamućenje tekućine. Nakon dobrog hlađenja odsiše se izlučena kalijeva sol 4-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2) i osuši. Iskorištenje 22—23 g (91—95% teor.). Sirova, obično svijetlosmeđe obojena kalijeva sol može se prekrizacijom iz vruće vode uz dodatak aktivnog ugljena, filtrira i dobro ohladi, pri čemu se izluči kalijeva sol u gotovo kvantitativnom iskorištenju.\*

9,810 mg tvari: 0,353 ml N<sub>2</sub> (15°, 746 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NSK (333,35) rač.: N 4,20%

nađ.: N 4,19%

Radi izoliranja slobodne kiseline prevedena je kalijeva sol najprije u barijevu sol na ovaj način: 5 g (0,015 mola) kalijeve soli otopi se u 30 ml vode, doda otopina 1,83 g (0,0075 mola) krist. barijeva klorida (BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) u 20 ml vode i zakuha uz dodatak još toliko vode, da se stvorena barijeva sol otopi. Kratko se prokuha s malo aktivnog ugljena, filtrira i dobro ohladi, pri čemu se izluči barijeva sol u gotovo kvantitativnom iskorištenju.

Za dalju preradu otopili smo 5,5 g barijeve soli u 100 ml vruće vode, dodali proračunanu količinu sumporne kiseline (0,74 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u obliku 20%-ne otopine, kratko zakuhalo i izlučeni talog barijeva sulfata odsisali. Bistri filtrat smo na vodenoj kupelji uparili do suha, pri čemu je zaostalo 4,3 g sirovog produkta, koji smo prekrizirali iz benzena (oko 260 ml benzena na 1,2 g tvari). Nakon 2 dana stajanja u ledenici odsisali smo izlučene bezbojne iglice dihidrata 4-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2), koje su imale talište 130—131°. Za analizu je uzorak ponovo prekrizirao iz benzena i sušen u visokom vakuumu nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 sata kod sobne temperature; T. t. 131—132°.

11,57 mg tvari: 18,43 mg CO<sub>2</sub> i 4,05 mg H<sub>2</sub>O

11,76 mg tvari: 0,41 ml N<sub>2</sub> (13°, 754 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS · 2 H<sub>2</sub>O (331,29) rač.: C 43,50 H 3,96 N 4,23%

nađ.: C 43,47 H 3,92 N 4,13%

Sušenjem dihidrata kod 120° do konstantne težine dobivena je bezvodna kiselina u obliku gustog sirupa, koji nije kristalizirao ni nakon duljeg stajanja u evakuiranom eksikatoru.

Barijeva sol pripravljena je iz dihidrata kiseline dodatkom proračunane količine barijeve hidroksida i očišćena prekrizacijom iz cca. 20 dijelova vruće vode. Kristalizira u bezbojnim iglicama.

39,15 mg tvari: 12,56 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NS  $\frac{\text{Ba}}{2}$  (362,93) rač.: Ba 18,92%

nađ.: Ba 18,88%

\* Uzorci za analizu sušeni su u vakuumu, nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2—3 sata kod 100°, ako nije naznačeno drugačije.



S-benzil-izotijuronijeva sol: 0,2 g kalijeve soli (0,0006 mola), priređene iz čistog dihidrata kiseline I, otopljeno je u 1 ml vode, dodana 1 kap n/2 HCl i otopina 0,2 g (0,001 mola) S-benzil-izotijuronijeva klorida u 2 ml vode. Stvoreni kristali odsiše se nakon kratkog vremena i prekrystaliziraju iz smjese etanola i vode (1:1). Dobiveno je 0,29 g soli u obliku dugih bezbojnih prizama, T. t. 218—218,5°.

7,545 mg tvari: 14,44 mg CO<sub>2</sub> i 2,88 mg H<sub>2</sub>O  
 5,513 mg tvari: 0,423 ml N<sub>2</sub> (22°, 755 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (461,5) rač.: C 52,05 H 4,15 N 9,11%  
 nađ.: C 52,23 H 4,27 N 8,82%

Klorid 4-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2): 2 g (0,006 mola) kalijeve soli pomiješa se u maloj okrugloj tikvici sa 4 g (0,02 mola) fosfor-pentaklorida i zagrijava na vodenoj kupelji, sve dok ne prestane razvijanje klorovodika. Sadržina tikvice izlije se na 20 ml hladne vode i izlučeni sulfoklorid ekstrahira benzenom. Pošto se otpari benzen, zaostaje ulje, koje se ubrzo kristalizira. Sirovi produkt (T. t. 112—113°) otopi se u malo benzena, kratko zagrije uz dodatak malo aktivnog ugljena, filtrira i filtratu dodaje kap po kap toliko petrolejskog etera, da otopina ostane slabo zamućena. Nakon stajanja na ledu izluči se sulfoklorid u obliku bezbojnih prizama, T. t. 114—115°. Uzorak za analizu, koji je ponovno bio prekrystaliziran, nije pokazivao više talište. Sušen je u vakuumu nad fosfor-pentoksidom 2 sata kod 70°.

6,55 mg tvari: 0,267 ml N<sub>2</sub> (23°, 751 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NSCl (313,71) rač.: N 4,47%  
 nađ.: N 4,65%

Amid je pripravljen na ovaj način: 0,5 g sirovog sulfoklorida pomiješano je sa 4 ml konc. amonijaka i zagrijano do vrenja. Nastali sulfonamid se nakon ohlađenja odsiše (T. t. 138—140°) i prekrystalizira iz razrijeđenog etanola. Sitne, bezbojne prizme, T. t. 145—146°.

3,134 mg tvari: 0,265 ml N<sub>2</sub> (23°, 758 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (294,28) rač.: N 9,52%  
 nađ.: N 9,73%

#### 4'-Nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(2) [II]

U okrugloj tikvici s uspravnim zračnim hladilom pomiješa se 10 g (0,04 mola) dikalijeve o-fenolsulfonata sa 30 g (0,19 mola) p-klornitrobenzena i zagrijava na pješčanoj kupelji 5 sati kod 230—245°. Nakon ohlađenja reakciona se smjesa podvrgne destilaciji s vodenom parom radi uklanjanja suvišnog p-klornitrobenzena (regenerirano oko 24 g). Ostatak se profiltrira i upari na mali volumen, a zatim se doda nekoliko kapi 25%-ne otopine kalijeve hidroksida (radi boljeg izlučivanja produkta). Nakon dobrog hlađenja izlučeni se kristali kalijeve soli odsiše i osuše. Iskorištenje 9 g (67,5% teor.).

Slobodna kiselina dobivena je na ovaj način: 1,5 g kalijeve soli otopljeno je u 1,5 ml vode i dodano 1,5 ml konc. sumporne kiseline. Kad se tekućina ohladila, bila je ispunjena sedefastim kristalima, koji su odsisani i sušeni 3 sata u vakuumu nad fosfor-pentoksidom kod 60—70°. Tako dobiveni sirovi produkt, koji je imao nešto talište između 80 i 95°, očistili smo prekrystalizacijom iz smjese etera i petrolejskog etera. Tako smo na pr. 1 g suhog sirovog produkta zagrijali sa 150 ml etera (koji je prije toga sušen 24 sata bezvodnim kalcijevim kloridom), filtrirali i dodali 50 ml petrolejskog etera (T. v. 30—50°). Nakon dva dana stajanja na ledu odsisali smo lijepo razvijene pločaste kristale dihidrata 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(2), koji su sada pokazivali oštro talište kod 96—97°. Uzorak za analizu bio je još jednom prekrystaliziran, a da mu se talište nije promijenilo. Sušen je u visokom vakuumu nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 sata kod sobne temperature.

10,26 mg tvari: 16,38 mg CO<sub>2</sub> i 3,53 mg H<sub>2</sub>O  
 11,193 mg tvari: 0,391 ml N<sub>2</sub> (17°, 761 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS · 2 H<sub>2</sub>O (331,29) rač.: C 43,50 H 3,96 N 4,23%  
 nađ.: C 43,58 H 3,85 N 4,12%

Iz dihidrata je priređena bezvodna kiselina sušenjem u sušioniku kod 120° do konstantne težine. Gusti sirup, koji se ne kristalizira.

Kalijeva sol priređena je iz dihidrata dodatkom ekvivalentne količine 10%-ne otopine kalijeva hidroksida i prekrizalizirana iz malo vode. Gotovo bezbojne prizme ili ploče.

9,114 mg tvari: 0,333 ml N<sub>2</sub> (22°, 752 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NSK (333,35) rač.: N 4,20%  
 nađ.: N 4,18%

Barijeva sol je priređena analogno iz dihidrata pomoću barijeva hidroksida. Nakon prekrizalizacije iz vode (na 0,4 g uzeto 3 ml vode), izlučuje se u nupinama sitnih, gotovo bezbojnih, prizama.

84,51 mg tvari: 26,31 mg BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NS  $\frac{\text{Ba}}{2}$  (362,93) rač.: Ba 18,92%  
 nađ.: Ba 18,32%

S-benzil-izotiuronijeva sol pripravljena je tako, da su pomiješane koncentrirane otopine ekvivalentnih količina kalijeve soli sulfonske kiseline i S-benzil-izotiuronijeva klorida. Dobiveni sirovi produkt je prekrizaliziran iz razr. etanola. Prizme, T. t. 193—194°.

6,325 mg tvari: 0,488 ml N<sub>2</sub> (16°, 754 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (461,5) rač.: N 9,11%  
 nađ.: N 9,04%

Klorid je pripremljen na uobičajeni način iz kalijeve soli s fosfor-pentakloridom i prekrizaliziran iz etera. Prizme, T. t. 135—136°.

4,935 mg tvari: 0,195 ml N<sub>2</sub> (19°, 761 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NSCl (313,71) rač.: N 4,47%  
 nađ.: N 4,63%

Amid je dobiven iz klorida djelovanjem amonijaka i prekrizaliziran iz razr. etanola. Sedefasti prizmatički kristali, T. t. 203—204°.

6,283 mg tvari: 0,502 ml N<sub>2</sub> (18°, 758 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (294,28) rač.: N 9,52%  
 nađ.: N 9,35%

#### 4'-Nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(3) [III]

Smjesa 10,5 g (0,042 mola) dikalijeva m-fenolsulfonata sa 30 g (0,19 mola) p-klornitrobenzena zagrijavana je 6 sati na 230—240° i nakon toga obrađena jednako, kao što je opisano kod pripreme prethodnog izomera. Dobili smo 10 g (71% teor.) sirove kalijeve soli sulfonske kiseline III, dok je regenerirano oko 25 g p-klornitrobenzena. Nakon prekrizalizacije iz jednake količine vruće vode, uz dodatak aktivnog ugljena, dobivena je čista kalijeva sol u obliku gotovo bezbojnih kratkih prizama. Uzorak za analizu još je dva puta prekrizaliziran i osušen.

11,428 mg tvari: 0,412 ml N<sub>2</sub> (18°, 745 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NSK (333,35) rač.: N 4,20%  
 nađ.: N 4,15%

Barijeva sol: 1,85 g (0,0055 mola) kalijeve soli otopili smo u 1,5 ml vode i dodali otopinu 0,75 g (0,003 mola) krist. barijeva klorida u 1,5 ml vode i kratko zagrijali. Nakon ohlađenja izlučenu smo barijevu sol odsisali, oprali sa 0,5 ml vode

i osušili. Iskorištenje gotovo kvantitativno. Sirovi produkt smo prekrystalizirali iz vode uz dodatak malo aktivnog ugljena. Bezbojne prizme, koje su za analizu ponovno prekrystalizirane i sušene u vakuumu nad  $P_2O_5$  8 sati kod  $100^\circ$ .

69,75 mg tvari: 22,27 mg  $BaSO_4$   
 $C_{12}H_8O_6NS \frac{Ba}{2}$  (362,93) rač.: Ba 18,92%  
 nađ.: Ba 18,79%

Iz barijeve soli smo na uobičajeni način oslobodili kiselinu III dodatkom pro računane količine sumporne kiseline, ali je nakon uparavanja vodene otopine zaostao sirup, koji nije ni nakon duljeg stajanja kristalizirao. Svi pokušaji da se dobije kristalizirani produkt, ostali su bez uspjeha.

S-benzil-izotiuronijeva sol priređena je iz čiste kalijeve soli i prekrystalizirana iz razr. etanola. Bezbojne prizme, T. t.  $157-158^\circ$ .

7,020 mg tvari: 13,43 mg  $CO_2$  i 2,64 mg  $H_2O$   
 5,742 mg tvari: 0,443 ml  $N_2$  ( $14^\circ$ , 752 mm)  
 $C_{26}H_{19}O_6N_3S_2$  (461,5) rač.: C 52,05 H 4,15 N 9,11%  
 nađ.: C 52,21 H 4,20 N 9,08%

Klorid je pripremljen na uobičajeni način i prekrystaliziran iz benzena uz dodatak petrolejskog etera. Prizme, T. t.  $98-99^\circ$ .

6,506 mg tvari: 0,258 ml  $N_2$  ( $23^\circ$ , 752 mm)  
 $C_{12}H_8O_5NSCl$  (313,71) rač.: N 4,47%  
 nađ.: N 4,52%

Amid, iz razr. etanola bezbojne prizme s talištem  $156-156,5^\circ$ .

5,513 mg tvari: 0,461 ml  $N_2$  ( $22^\circ$ , 751 mm)  
 $C_{12}H_{10}O_5N_2S$  (294,28) rač.: N 9,52%  
 nađ.: N 9,56%

#### 4'-Nitrodifenileter-sulfonska kiselina-(4) [IV]

Devet grama (0,036 mola) dikalijeva p-fenolsulfonata zagrijava se sa 27 g (0,17 mola) p-klornitrobenzena 6 sati na  $220-240^\circ$  i obradi na uobičajeni način (vidi pripremu kiselina II i III). Regenerirano je oko 22 g p-klornitrobenzena i izolirano 7,5 g (63% teor.) sirove kalijeve soli kiseline IV u obliku žuto obojenih plosnatih kristala sedefasta sjaja. Kalijeve sol prevedena je pomoću barijeve klorida u barijevu sol, iz koje se dodatkom ekvivalentne količine 20%-ne sumporne kiseline oslobodi kiselina IV na isti način, kako je to opisano kod pripreme kiseline I. Vodena otopina oslobođene kiseline uparena je do suha i ostatak sušen u vakuumu, nad  $P_2O_5$ , nekoliko sati kod  $60^\circ$ . Dobivena kristalna masa bila je prekrystalizirana na ovaj način: 0,5 g sirovog produkta otopili smo u 85 ml toplog etera (koji je prije toga bio sušen 24 sata bezvodnim kalcijevim kloridom), filtrirali i postepeno dodali 20 ml petrolejskog etera (T. v.  $30-50^\circ$ ). Nakon stajanja na ledu iskristalizirali su lijepi pločasti kristali dihidrata 4'-nitrodifenileter-sulfonske kiseline-(4) s talištem kod  $83-84^\circ$ . Uzorak za analizu je još dva puta prekrystaliziran na isti način, te sušen u visokom vakuumu nad  $P_2O_5$  15 sati kod sobne temperature. Žučkaste plosnate prizme, T. t.  $84-85^\circ$ .

7,550 mg tvari: 1,96 mg  $CO_2$  i 2,53 mg  $H_2O$   
 8,917 mg tvari: 0,315 ml  $N_2$  ( $17^\circ$ , 760 mm)  
 $C_{12}H_8O_6NS \cdot 2 H_2O$  (331,29) rač.: C 43,50 H 3,96 N 4,23%  
 nađ.: C 43,23 H 3,75 N 4,16%

Sušenjem dihidrata kod  $120^\circ$  dobivena je bezvodna kiselina u obliku sirupa, koji nije kristalizirao.

Kalijeva sol priređena je iz dihidrata i prekrizalizirana iz cca. 5 dijelova vode. Slabo žuto obojene ploče ili prizme.

11,330 mg tvari: 0,414 ml N<sub>2</sub> (12°, 748 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NSK (333,35) rač.: N 4,20%  
 nađ.: N 4,31%

Barijeva sol također je pripravljena iz slobodne kiseline i prekrizalizirana iz cca. 50 dijelova vruće vode. Žučkaste prizme.

7,777 mg tvari: 0,257 ml N<sub>2</sub> (26°, 753 mm)  
 89,10 mg tvari: 28,62 mg BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NS  $\frac{\text{Ba}}{2}$  (362,93) rač.: N 3,86 Ba 18,92%  
 nađ.: N 3,74 Ba 18,90%

S-benzil-izotiuronijeva sol kristalizira iz razr. etanola u obliku plosnatih prizama sedefasta sjaja, T. t. 195,5—196°.

5,338 mg tvari: 0,412 ml N<sub>2</sub> (13°, 753 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (461,5) rač. N 9,11%  
 nađ.: N 9,13%

Klorid je pripremljen na uobičajeni način i prekrizaliziran iz etera uz dodatak petrolejskog etera. Slabo žučkasti kristali, T. t. 84—85°.

5,397 mg tvari: 0,225 ml N<sub>2</sub> (21°, 754 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NSCl (313,71) rač.: N 4,47%  
 nađ.: N 4,80%

Amid kristalizira iz razr. etanola u obliku slabo žučkastih prizama. sedefasta sjaja, T. t. 128—129°.

2,781 mg tvari: 0,236 ml N<sub>2</sub> (25°, 757 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (294,28) rač.: N 9,52%  
 nađ.: N 9,68%

Mikroanalitičko određivanje ugljika i vodika u analiziranim uzorcima izvršio je prof. dr. L. Filipović u Kemijskom institutu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, te mu i na ovom mjestu najljepše zahvaljujemo na pomoći. Sve ostale analize izvršile su mr. ph. Z. Kochansky i ing. I. Guštak-Mašek u našem laboratoriju.

Zahvalni smo također tvornici lijekova »Pliva« u Zagrebu, koja nam je stavila na raspolaganje manje količine p-klornitrobenzena i metanilne kiseline.

#### LITERATURA

1. Vidi na pr. pregled H. E. Ungnade, *Chem. Revs.* **38** (1946) 405.
2. C. Häussermann i E. Bauer, *Ber.* **30** (1897) 738.
3. H. I. Jones i A. N. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 1534.
4. V. H. Dermer i O. C. Dermer, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 3056.
5. C. Häussermann i E. Bauer, *Ber.* **29** (1896) 2083.
6. *Org. Syntheses Coll. Vol. 2* (1943) 446.
7. F. Ullmann i K. Jüngel, *Ber.* **42** (1909) 1077.
8. J. Obermiller, *Ber.* **40** (1907) 3623.
9. Vidi na pr. G. Schultz i E. Ichenhäuser, *J. prakt. Chem.* [2] **77** (1908) 114.

## ABSTRACT

Syntheses in the Diphenyl Ether Series I. *p*-Nitrodiphenyl Ether Sulfonic Acids.

V. Hahn and Z. Kochansky

Preparation and properties of four of the five theoretically possible isomeric *p*-nitrodiphenylether monosulfonic acids I—IV are described. For identification purposes the potassium, barium and *S*-benzyl thiuronium salts, the chlorides and the amides of the investigated acids were prepared.

*4-Nitrodiphenyl- ether-2-sulfonic acid (3-nitro-6-phenoxy-benzenesulfonic acid)* (I). A mixture of dry potassium phenoxyde prepared from 14,1 g. (0,15 mole) of phenol, 20 g. (0,0725 mole) of potassium 6-chloro-3-nitro-benzenesulfonate<sup>7</sup> and 50 g. of phenol was heated in an oil bath at 140—150° C for 6 hours. After short cooling 40 ml. of hot water and 7 ml. of conc. hydrochloric acid was added and the excess of phenol removed by steam-distillation. Now a 25% solution of potassium hydroxide was dropwise added until practically no more product separated. After thorough cooling the crude *potassium salt* of I was filtered (yield 22—23 g. i. e. 91—95%) and recrystallized from hot water with use of decolorizing carbon, to give colorless needles of the pure salt. — In order to isolate the free acid, the potassium salt was first converted into the barium salt by treatment with a solution of barium chloride. The barium salt of I (5,5 g.) was dissolved in hot water (about 100 ml.) and the calculated quantity of a 20% solution of sulfuric acid added. After filtration of the precipitated barium sulfate, the filtrate was evaporated to dryness on a water bath. There was obtained 4,3 g. of crude product, which could be purified by recrystallization from hot benzene (260 ml. of benzene being needed for 1,2 g. of product). After a second crystallization the pure *dihydrate* of I was obtained in form of colorless needles, m. p. 131—132°. The *anhydrous acid*, prepared by drying the dihydrate at 120°, formed a syrupy liquid, extremely soluble in water, which did not crystallize. The *barium salt*, prepared from the dihydrate, was obtained, after recrystallization from hot water, in form of colorless needles. The *S-benzyl-thiuronium salt*, colorless prisms from diluted ethanol, melted at 218—218,5°. Treatment of the potassium salt with phosphorus pentachloride yielded the *chloride* which, after recrystallization from benzene and a little petroleum ether, formed colorless prisms, m. p. 114—115°. The *amide*, prepared by treatment of the chloride with conc. aqueous ammonia, crystallized from diluted ethanol in form of small colorless prisms, m. p. 145—146°.

The acids II—IV were best prepared by condensation of *p*-chloronitrobenzene with the dipotassium salts of the three isomeric phenolsulfonic acids in the following manner: A mixture of dipotassium phenolsulfonate (1 mole) and *p*-chloronitrobenzene (4—5 moles) was heated in a sand bath at 220—245° for 5—6 hours, the excess of chloronitrobenzene removed by steam-distillation, and the resulting solution filtered and concentrated on a water bath until separation of crystals began. After cooling, the crude potassium salt of the resulting sulfonic acid was separated and treated conveniently in order to obtain the free acid. — Thus, 10 g. (0,04 mole) of dipotassium *o*-phenolsulfonate<sup>8</sup>, heated with 30 g. (0,19 mole) of *p*-chloronitrobenzene at 230—245° for 5 hours, gave 9 g. (67,5%) of the crude potassium salt of *4'-nitrodiphenyl- ether-2-sulfonic acid [2-(4'-nitrophenoxy)-benzenesulfonic acid]* (II), and about 24 g. of regenerated *p*-chloronitrobenzene. — The potassium salt (1 part), dissolved in water (1 part) and treated with conc. sulfuric acid (about 2 parts), yielded the *free acid* in form of a mass of shiny crystals, melting between 80° and 95°. After drying over phosphoric anhydride *in vacuo* at 60—70° for 3 hours and recrystallization from ether and petroleum ether (1 g. of product was dissolved in 150 ml. of ether and 50 ml of petroleum ether added), nearly colorless plates of the *dihydrate* of II, m. p. 96—97°, were obtained. Drying of the dihydrate at 120° yielded the *anhydrous acid* in form of a syrupy liquid, which could not be crystallized. The pure *potassium salt* was crystallized from a little water to give colorless plates or prisms. The *barium salt* separated from hot water in form of colorless prisms. The *S-benzyl thiuronium salt*, colorless prisms from diluted ethanol, melted at 193—194°.

The *chloride*, recrystallized from ether, formed prisms, m. p. 135—136°. The *amide* was obtained from diluted ethanol in form of glistening prismatic crystals, m. p. 203—204°.

*4-Nitrodiphenyl- ether-3-sulfonic acid* [*3-(4'-nitrophenoxy)-benzenesulfonic acid*] (III): 10,5 g. (0,042 mole) of dipotassium m-phenolsulfonate,<sup>9</sup> heated with 30 g. (0,19 mole) of p-chloronitrobenzene at 230—240° for 6 hours, gave 10 g (71%) of the crude *potassium salt* of III, and about 25 g. of regenerated p-chloronitrobenzene. Recrystallization from one part of hot water yielded the pure potassium salt in form of colorless prisms. The *barium salt* was prepared by treatment of the potassium salt with barium chloride; colorless prisms from hot water. The *free acid* was prepared from the barium salt in the usual manner, but, after evaporation of the aqueous solution, a syrup was obtained, which could not be crystallized. The *S-benzyl thiuronium salt* separated from diluted ethanol in form of colorless prisms, m. p. 157—158°. The *chloride* crystallized from benzene solution, to which a little petroleum ether was added; prisms, m. p. 98—99°. The *amide*, colorless prisms from diluted ethanol, melted at 156—156,5°.

*4-Nitrodiphenyl- ether-4-sulfonic acid* [*4-(4'-nitrophenoxy)-benzenesulfonic acid*] (IV). A mixture of 9 g. (0,036 mole) of dipotassium p-phenolsulfonate (prepared in an analogous manner as the meta-isomer) and 27 g. (0,17 mole) of p-chloronitrobenzene was heated at 220—240° for 6 hours, to give, after usual treatment, about 22 g. of regenerated chloronitrobenzene and 7,5 g. (63%) of the crude potassium salt of IV in form of yellow glistening plates. The potassium salt was converted into the barium salt (as described in the preparation of I) and this treated with sulfuric acid in order to isolate the free acid. After evaporation of the aqueous solution, there was obtained a mass of crystals, which could be recrystallized in the following manner: 0,5 g. of crude material was dissolved in 85 ml. of ether, filtered, and 20 ml. of petroleum ether added to the clear solution. After cooling, the *dihydrate* of IV separated in form of pale yellow plates, which, after a second crystallization, melted at 84—85°. The *anhydrous acid* was a syrupy oil, which did not crystallize. The *potassium salt* crystallized from about 5 parts of water; slightly yellow plates or prisms. The *barium salt* separated from about 50 parts of water in form of pale yellow prisms. The *S-benzyl thiuronium salt* was recrystallized from diluted ethanol to give almost colorless prisms, m. p. 195,5—196°. The *chloride*, slightly yellow crystals from ether-petroleum ether, melted at 84—85°. The *amide* formed pale yellow glistening prisms, m. p. 128—129°.