

etwas stärker sind als bei Versuchen in größerem Maßstab, so entspricht das Ergebnis den früheren Angaben, nach denen aus 50 g Benzil durchschnittlich 45 g  $\alpha$ -Dioxim und 5–6 g reines  $\beta$ -Dioxim gewonnen wurden.

Daß man entsprechend das Osazon des Benzils durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Phenylhydrazin darstellen kann, ist bereits von Pickel<sup>1)</sup> mitgeteilt worden.

Dagegen entsteht bei der Umsetzung von Benzil mit salzsaurem Semicarbazid in Methylalkohol neben anderen Produkten nur verhältnismäßig wenig Disemicarbazon und reichlich Diphenyl-oxy-triazin; die Reaktion nimmt also einen ähnlichen Verlauf, wie ihn H. Biltz<sup>2)</sup> für essigsäure Lösungen festgestellt hat.

Beiläufig sei noch bemerkt, daß die von H. Großmann und J. Mannheim angeführte alte Methode zur Darstellung des  $\alpha$ -Benzilmonoxims gleichfalls später<sup>3)</sup> verbessert worden ist.

Marburg, Chemisches Institut.

### 136. O. Hinsberg: Über Dloxy-diarylsulfone.

(Eingegangen am 29. Mai 1917.)

Bringt man Benzolsulfinsäure mit Chinon bei Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zusammen, so entsteht das Sulfon  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . Die Reaktion ist, wie früher gezeigt wurde<sup>4)</sup>, allgemeiner Anwendung fähig; sie erstreckt sich einerseits auf aromatische Sulfinsäuren der verschiedensten Art, andererseits auf *p*- und *o*-Chinone und Chinonimine, deren Chinonkern nicht weiter durch basische oder saure Gruppen substituiert ist. Die vorliegende Abhandlung erweitert diesen Nachweis der allgemeinen Verwendbarkeit der Reaktion.

Es werden die Dioxysulfone beschrieben, welche durch Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalin-sulfinsäure, sowie von  $\beta$ -Anthrachinon-sulfinsäure auf Chinon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon entstehen.

Sie bilden sich meistens außerordentlich glatt und in theoretischer Ausbeute, wenn man äquivalente Gewichte von Sulfinsäure und Chinon bei Gegenwart von wenig Wasser im Mörtel zusammenreibt. Der

<sup>1)</sup> A. 232, 230 [1886].

<sup>2)</sup> A. 339, 243 [1905].

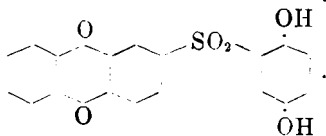
<sup>3)</sup> Auwers und Siegfeld, B. 26, 792 Anm. [1893].

<sup>4)</sup> B. 27, 3259 [1894]; 28, 1315 [1895]; 29, 2019, 2023 [1896]; 30, 2803 [1897].

analytische Nachweis der Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen erwies sich unter diesen Umständen nicht immer als notwendig. Die Dioxysulfone von der allgemeinen Formel  $\text{Ar} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Ar}'(\text{OH})_2$  sind meist farblose, in den meisten Lösungsmitteln mäßig oder schwer lösliche Verbindungen. Die alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt und nehmen zum Teil leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wobei sich die Lösungen dunkler färben. Gegen Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure sind die Dioxysulfone beständig. Kaliumbichromat in Eisessiglösung oxydiert zu Sulfonchinonen, Ferricyankalium in alkalischer Flüssigkeit zu Oxyulfonchinonen.

Beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt geben die meisten dieser Dioxysulfone Wasser ab und gehen dabei in Verbindungen von Chinoncharakter über.

$\beta$ -Anthrachinonsulfon-1.4-dioxybenzol,



Äquivalente Mengen von  $\beta$ -anthrachinon-sulfinsäurem Natrium und von Chinon werden getrennt in warmem Eisessig gelöst und dann vereinigt. Man fügt nun verdünnte Salzsäure hinzu, erwärmt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade und läßt abkühlen. Das durch Zusatz von viel Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in gelben Schuppen vom Schmp.  $220^\circ$ . Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Das auf Zusatz von Natronlauge entstehende Natriumsalz ist in Wasser mit grüner Farbe löslich. Die Lösungen werden durch längeres Kochen kaum verändert; sie geben mit Ferrocyankalium eine gelbe Fällung.

0.1011 g Subst.: 0.2114 g  $\text{CO}_2$ , 0.0306 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SO}_6$ . Ber. C 63.16, H 3.16.

Gef. » 62.44, » 3.36.

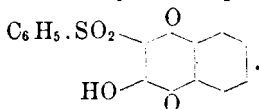
Phenylsulfon-1.4-dioxynaphthalin.

Die Verbindung entsteht beim Verreiben von Benzol-sulfinsäure mit  $\alpha$ -Naphthochinon (1 Mol.) und etwas Wasser im Mörser. Nach 24-stündigem Stehen der Mischung wird mit mehr Wasser aufgeschlämmt und filtriert; der farblose Filtrerrückstand liefert durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Krystalle des reinen Dioxysulfons. Schmp.  $178^\circ$ . Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure rotviolett.

Die gelbe Auflösung in verdünnter Natronlauge absorbiert an der Luft Sauerstoff und färbt sich dabei grün. Beim längeren Erwärmen auf  $150^\circ$  gibt das Dioxysulfon ungefähr 1 Mol.-Gew. Wasser ab und

geht dabei in eine braun gefärbte Substanz über, welche in Eisessig und Alkohol leicht löslich ist; sie ist noch nicht näher untersucht worden.

Phenylsulfon-3-oxy-1.4-naphthochinon,



Ferricyankaliumlösung im Überschuß erzeugt in einer frisch hergestellten Auflösung des Dioxychinons in verdünnter Natronlauge einen intensiv gelben Niederschlag, der, wie die nähere Untersuchung ergeben hat, aus einem Natriumsalz besteht. Nach dem Abfiltrieren wird er ohne vorheriges Auswaschen in verdünnte Salzsäure eingetragen. Dabei scheiden sich hellgelb gefärbte Kryställchen ab, welche bei der Krystallisation aus Eisessig in gelbgrüne Prismen verwandelt werden. Die neue Verbindung ist schwer löslich in kaltem Eisessig und Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in heißer Essigsäure. Natronlauge erzeugt ein, im Überschuß der Lauge schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Salz; auch von Sodalösung wird die Verbindung unter Salzbildung aufgenommen. Von schwach erwärmter konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit gelbroter Farbe gelöst. Sie färbt sich bei 150° heller gelb und schmilzt beim weiteren Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 214°.

Farbe und chemisches Verhalten der Verbindung — sie reagiert leicht in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin und Anilin — machen es wahrscheinlich, daß sie ein Chinon ist; andererseits deuten die sauren Eigenschaften auf das Vorhandensein eines Hydroxyls im Molekül hin. Beiden Forderungen wird die oben angeführte Formulierung gerecht, nach welcher die Verbindung als ein Substitutionsprodukt des Oxynaphthochinons aufzufassen ist, dem sie in der Tat in ihrem ganzen chemischen Verhalten sehr gleicht. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1533 g Sbst.: 0.3404 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>SO<sub>5</sub>. Ber. C 61.11, H 3.18.

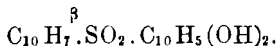
Gef. » 60.56, » 3.29.

β-Naphthalinsulfon-1.4-dioxybenzol, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub><sup>β</sup>.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Das Sulfon entsteht durch Zusammenreiben äquivalenter Gewichtsmengen von β-Naphthalin-sulfinsäure und Chinon im Mörser bei Gegenwart von wenig Wasser. Das Reaktionsprodukt, welches in quantitativer Ausbeute entsteht, läßt sich bequem aus starker Essigsäure krystallisieren. Farblose Prismen vom Schmp. 216°. Schwerlöslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen schmutzig-grün.

Die gelb gefärbte wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird durch Ferricyankalium braunrot gefällt.

$\beta$ -Naphthalinsulfon-1.4-dioxynaphthalin,



Entsteht durch Verreiben von  $\beta$ -Naphthalin-sulfinsäure (20 g) mit  $\alpha$ -Naphthochinon (16 g) im Mörser bei Gegenwart von etwas Wasser. Nach 2 Tagen wird das fertig gebildete Sulfon mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 174°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Chloroform. Die gelbe, alkalische Lösung gibt mit Ferricyankalium eine gelbe Fällung. Warme konzentrierte Schwefelsäure löst bräunlich violett.

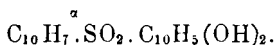
$\alpha$ -Naphthalinsulfon-1.4-dioxybenzol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2.$

Die Darstellung gelingt leicht in der üblichen Weise durch Zusammenreiben von 20 g  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure mit 11 g Chinon und etwas Wasser im Mörser. Aus Alkohol oder Eisessig, in welchen die Verbindung ziemlich leicht löslich ist, werden farblose Prismen vom Schmp. 203° erhalten. Die gelbe, alkalische Lösung bleibt beim halbstündigen Kochen mit Zinkstaub unverändert. Die Auflösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzig-grün.

Dimethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2.$

3 g des Dioxysulfons werden in heißem Methylalkohol gelöst mit 10% Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man fügt Jodmethyl im Überschuß hinzu und erwärmt während 2 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad. Der durch Zusatz von viel Wasser ausgefällte Dimethyläther wird zur Reinigung aus Eisessig krystallisiert. Man erhält koehsalz-ähnliche Krystalle, die beim Erhitzen fast unzersetzt destillieren. Schmp. 205°. Schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Warme konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

$\alpha$ -Naphthalinsulfon-1.4-dioxynaphthalin,

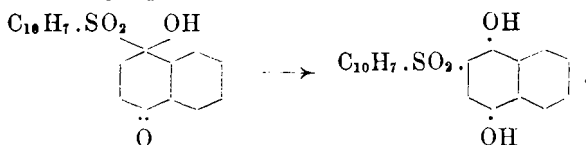


20 g  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure und 16 g  $\alpha$ -Naphthochinon werden im Mörser mit soviel Wasser verrieben, daß ein dünner Brei entsteht. Nach Ablauf von 24 Stunden ist dieser zu einer halbfesten Masse erstarrt. Man wäscht sie auf dem Filter mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert aus Essigsäure um. Das so dargestellte reine Dioxysulfon schmilzt bei 191°; es ist in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich

violetter Farbe löslich. Ferricyankalium erzeugt in der orangegelb gefärbten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eine gelbe Fällung.

Bei der Einwirkung der  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure auf  $\alpha$ -Naphthochinon bildet sich übrigens zunächst ein wenig beständiges, intermediäres Produkt. Hat man das Zusammenreiben der beiden Komponenten im Mörser, wie eben erwähnt wurde, etwa eine Viertelstunde fortgesetzt, so zeigt sich der entstandene hellgelb gefärbte Brei unter dem Mikroskop völlig homogen; Partikelchen von  $\alpha$ -Naphthochinon und Sulfinsäure lassen sich nicht mehr erkennen.

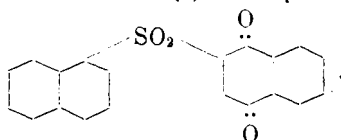
Wird nun filtriert und rasch auf einer Tonplatte und dann im Exsiccator getrocknet, so erhält man ein hellgelb gefärbtes krystallinisches Pulver vom Schmp.  $92^{\circ}$ . Es ist in Alkohol und Essigsäure bedeutend leichter löslich als das Dioxysulfon, beim Verdunsten der Lösungen krystallisiert aber nur diese Verbindung aus. Im Exsiccator konnte ein Präparat der Verbindung mehrere Wochen lang unverändert aufbewahrt werden. Nach dem Übergießen mit Alkohol und Wiederverdunsten des letzteren war es aber — wie durch den Schmelzpunkt festgestellt wurde — fast ganz in Dioxysulfon übergegangen; eine Gewichtsveränderung trat dabei nicht ein. Sehr wahrscheinlich hat dies primäre Einwirkungsprodukt der  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure auf  $\alpha$ -Naphthochinon Chinol-ähnliche Konstitution, und seine Umlagerung erfolgt analog derjenigen der echten Chinole:



Wahrscheinlich verlaufen auch andere Chinonreaktionen — wie die Einwirkung von Salzsäure und die von aromatischen Basen auf Chinone — unter intermediärer Bildung derartiger wenig beständiger Chinol-ähnlicher Produkte.

**Diacetylverbindung.** Durch halbstündiges Kochen des Dioxysulfons mit Essigsäureanhydrid hergestellt. Krystallisiert in Prismen vom Schmp.  $222^{\circ}$ . Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in heißem Eisessig.

$\alpha$ -Naphthalin-sulfon-(2)- $\alpha$ -naphthochinon,



Versetzt man das Dioxysulfon, in heißem Eisessig gelöst, tropfenweise unter Umschwenken mit einer konzentrierten heißen Kalium-

bichromatlösung, so erfolgt sofort eine gelbe Fällung. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig verwandelt sie sich in gelbe Prismen vom Schmp.  $227^{\circ}$ , welche schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Essigsäure sind. Die Konstitution der neuen Verbindung ergibt sich aus der Analyse und ihrem chemischen Verhalten, welches das eines Chinons ist.

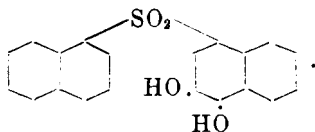
Sie wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in die Ausgangsverbindung, das Dioxysulfon zurückverwandelt und reagiert leicht in essigsaurer Lösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin unter Entstehung eines rotgefärbten Hydrazons.

0.1425 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  getr.): 0.358 g  $\text{CO}_2$ , 0.0454 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SO}_4$ . Ber. C 68.96, H 3.45.

Gef. » 68.53, » 4.54.

$\alpha$ -Naphthalinsulfon-3.4-dioxynaphthalin,



Die Komponenten  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure (20 g) und  $\beta$ -Naphthochinon (16 g) werden im Mörser unter Zusatz von etwas Wasser innig verrieben. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsprodukt aus starker Essigsäure krystallisiert. Man erhält kleine Blättchen oder Prismen, welche mäßig löslich in Alkohol und Eisessig sind. Schmp.  $199^{\circ}$ . Die gelbe alkalische Lösung gibt mit Ferricyankalium keine Fällung. Beim mehrstündigen Erhitzen auf  $170^{\circ}$  erleidet die Substanz unter Braunfärbung und Schmelzen einen Gewichtsverlust von 11.7%. Von warmer konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit schmutzig-grüner Farbe gelöst.

Freiburg i. B.