

Aus heißem Alkohol gewinnt man die Substanz in gefiederten, sternförmig vereinigten Spießen vom Schmp. 144°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol.

0.1896 g Sbst.: 0.0919 g AgCl. —  $C_{17}H_{14}O_2NCl$ . Ber. C 11.84. Gef. C 11.99.

Kaltes alkohol. Kali spaltet unter Bildung von Formyl-acetophenon-anil. Beim Kochen mit verd. Salzsäure tritt Spaltung ein; es tritt Geruch nach Acetophenon auf und in der Lösung befindet sich Anilin.

Formyl-acetophenon-anil-Phenyl-hydraxon.

Erhitzt man molekulare Mengen Formyl-acetophenon-anil und Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure  $\frac{1}{2}$  Stde., so scheidet sich beim Abkühlen eine in Alkohol und Äther unlösliche, in Chloroform leicht lösliche Substanz ab. Beim Füllen der Chloroform-Lösung mit Alkohol gewinnt man weiße Täfelchen vom Schmp. 225—226°.

0.1240 g Sbst.: 0.3663 g  $CO_2$ , 0.0667 g  $H_2O$ . — 0.1243 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$ . Ber. C 80.47, H 6.11, N 13.41. Gef. C 80.55, H 6.00, N 12.86.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Hydraxon mit dunkelblaugrüner Farbe.

### 321. Andor Récsei: Chinon-disulfone.

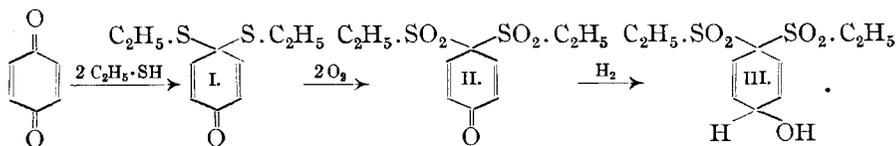
(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Als „Chinon-disulfone“ sollen Verbindungen  $O:Ar:(SO_2.R)_2$  bezeichnet werden, die an Stelle des einen Chinon-Sauerstoffs zwei Sulfongruppen enthalten. Solche Körper sind bisher nicht bekannt.

Die Einwirkung von Mercaptanen auf Chinone wurde von Posner<sup>1)</sup> in einer eingehenden Arbeit untersucht. Es sind hierbei nur Additionsprodukte an die Doppelbindungen erhalten worden. Posner<sup>2)</sup> beschäftigte sich dann in einer Reihe von Abhandlungen auch mit den verschiedenen Reaktionen der Mercaptane und stellte nach Untersuchung der Kondensationsprodukte von ungesättigten Ketonen mit Mercaptanen fest, daß durch den Einfluß einer Doppelbindung die Fähigkeit der Carbonylgruppe „Mercaptane zu binden“ deutlich abgeschwächt und unter der Einwirkung zweier Doppelbindungen gänzlich aufgehoben wird. Bei Chinonen hält Posner eine Mercaptol-Bildung für nicht möglich.

Diese Regel scheint nicht von allgemeiner Gültigkeit zu sein, da, wie ich gefunden habe, die eine Carbonylgruppe sowohl des 1,4-Benzochinons, wie des 1,4-Naphthochinons in Gegenwart von wasser-entziehenden Mitteln mit Mercaptanen sich zu kondensieren vermag, während die zweite Ketogruppe nicht zur Reaktion gebracht werden kann.

1,4-Benzochinon kondensiert sich mit Äthylmercaptan unter Bildung des Benzochinon-mercaptols (I), welches oxydiert das Benzochinon-disulfon (II) liefert:

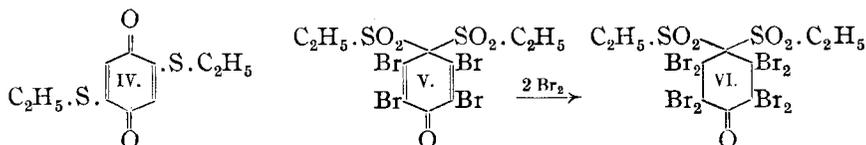


<sup>1)</sup> A. 336, 85 [1904]; Journ. prakt. Chem. [2] 80, 277 [1909].

<sup>2)</sup> B. 35, 803 [1902], 37, 502 [1904].

Die Konstitution des Mercaptols I ist fraglich, da es möglich, sogar wahrscheinlich ist, daß der zweite Chinon-Sauerstoff vom Mercaptan reduziert wird, so daß dann das Benzochinol-mercaptopol (wie III konstituiert) vorliegen würde. Neben dem Disulfon enthält das Oxydationsprodukt auch das von Posner<sup>1)</sup> beschriebene Di-äthylthio-chinon (IV), wobei die Alkylthio-Gruppen nicht zum Sulfon oxydiert werden. Das Di-äthylthio-chinon tritt auch, wie die von Pummerer und Fiedler<sup>3)</sup> beschriebenen Diaryl-chinone, in einer roten und gelben Form auf.

Die angenommene Konstitution II des Chinon-disulfons wird durch folgende Tatsachen gestützt: Von Jodwasserstoff wird der Körper unter Jod-Ausscheidung reduziert. Die nach Valeur<sup>4)</sup> titrimetrisch bestimmte Jodmenge ergab, daß nur der eine Chinon-Sauerstoff reagiert. (Ob das Reduktionsprodukt die Konstitution III besitzt, konnte nicht ermittelt werden.) Die Möglichkeit einer sterischen Hinderung für den zweiten Chinon-Sauerstoff durch Besetzung der Stellen 3 und 5 kommt nicht in Betracht, da Alkylthio-Gruppen in den Stellen 2, 3, 5 und 6 von Permanganat nicht zum Sulfon oxydiert werden. Andererseits schließen die Bromderivate die Besetzung dieser Stellen aus. Elementares Brom liefert in der Kälte das Bromanil-disulfon (V) und in der Wärme ein Octobromderivat, wahrscheinlich das Bromanil-disulfon-tetrabromid (VI).

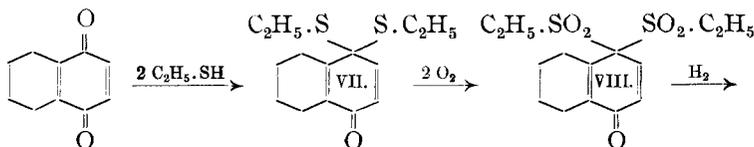


Die Bildung des Octobromderivates (VI) ist überraschend, da die analoge Verbindung vom Chinon selbst nicht bekannt ist. Die Di-äthylsulfon-Gruppe  $[(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2)_2\text{C}\cdot]$  nimmt in keinem bekannten Falle Halogen auf, daher dürften alle 8 Bromatome am Ring gebunden sein.

Im Benzochinon-disulfon (II) kann also für die beiden Sulfongruppen nur die Stelle 1.1 angenommen werden. Schließlich kommt keinem anderen, in diesem Falle denkbaren Körper ein ähnlicher Schwefelgehalt zu.

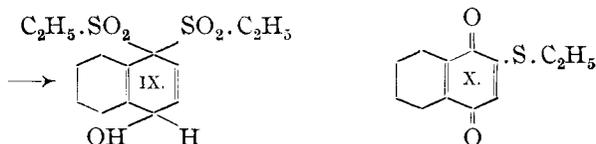
Das Benzochinon-disulfon (II) ist eine merkwürdige Verbindung. Sie ist schwarzviolett gefärbt. Die Carbonylgruppe verhält sich in einigen Fällen wie die des Chinons: sie wird leicht reduziert, obwohl hier die Möglichkeit des Übergangs in einen aromatischen Ring nicht gegeben ist. Man könnte erwarten, daß sie mit dem Cyclohexadien-Ring, welcher durch die Substitution noch stabiler wurde, wie ein Keton reagiert. Das ist aber nicht der Fall.

Das 1.4-Naphthochinon reagiert mit Äthylmercaptan ähnlich und liefert nach der Oxydation das 1.4-Naphthochinon-disulfon (VIII):



<sup>3)</sup> B. 60, 1439 [1927].

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 129, 552 [1899].



Von naszierendem Wasserstoff wird letzteres leicht reduziert. Das Reduktionsprodukt, dem die Konstitution IX zukommen dürfte, konnte isoliert werden. Jodwasserstoff wirkt in der Kälte — im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzochinon-disulfons — nicht reduzierend. (Dieser Unterschied besteht — wie bekannt — auch zwischen den beiden Chinonen.) Ein gelbes Nebenprodukt, dem wahrscheinlich die Konstitution X zukommt, wird durch öfteres Umkrystallisieren von dem Disulfon getrennt.

Die Chinon-disulfone bedeuten demnach einen weiteren Beitrag zu der Unzulänglichkeit unserer bisherigen Chinon-Formel (Houben<sup>5)</sup>).

### Beschreibung der Versuche.

#### Benzochinon- (od. Benzochinol-) mercaptol.

Tarbourriech<sup>6)</sup> hat festgestellt, daß Benzochinon, in Äther oder Benzin gelöst, durch Mercaptan zu Hydrochinon reduziert wird. Diese Reduktion geht auch in essigsaurer Lösung vor sich. Wenn Chlorwasserstoffgas als Kondensationsmittel durch die Lösung geleitet wird, entsteht, neben Di-äthylthio-chinon (V) und Chlorhydrochinon, in geringer Menge das erwartete Mercaptol. Um diese Nebenreaktionen auszuschalten, wurde die Kondensation mit anderen wasser-entziehenden Mitteln versucht. Chlorzink, Phosphorpenoxyd und deren Kombination mit Chlorwasserstoff änderten an dem ungünstigen Reaktionsverlauf nichts. Wasser-freies Aluminiumsulfat als Katalysator ergab in einer essigsaurer Lösung, durch welche Chlorwasserstoff geleitet wurde, neben etwas Hydrochinon nur Di-äthylthio-chinon (V).

Eine befriedigende Ausbeute (20–25%) konnte nach dem folgenden Verfahren erzielt werden: 1 g Chinon wird in möglichst wenig Eisessig gelöst und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben; dann läßt man einen gut getrockneten Chlorwasserstoff-Strom (in der Minute 30–35 Blasen) 2 Min. durch die essigsaurer Lösung hindurchgehen. Hierauf wird aus einem Tropftrichter 1.2 g Mercaptan, auf 2 Blasen Chlorwasserstoff je 1 Tropfen, unter Umschütteln zufließen gelassen. Während des Mercaptan-Zusatzes verschwindet die anfangs entstandene Dunkelfärbung, und es entsteht eine rotbraune Lösung. Nachdem das Mercaptan zugesetzt ist, leitet man weitere 10–15 Min. Chlorwasserstoff ein. Dadurch wird die Lösung ganz hell, was ein Kriterium für das Gelingen der Kondensation ist. In diese helle Lösung läßt man nunmehr unter ständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff weitere 1.2 g Mercaptan, auf 5 Blasen je 1 Tropfen, unter Umschütteln und ständiger Wasser-Kühlung einfließen. Dann leitet man weitere 15 Min. Chlorwasserstoff ein und läßt die noch immer helle Lösung 1 Stde. stehen. Schließlich wird mit Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter 2-mal mit Wasser gewaschen. Das nach dem letzten Waschen unter dem Wasser sich ansammelnde Öl ist das Benzochinon- (od. Benzochinol-) mercaptol.

<sup>5)</sup> Houben-Weyl: Methoden, Bd. III, S. 515 [1923].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 25, 313.

## Benzochinon-disulfon

(1.1-Bis-äthansulfonyl-cyclohexadien-[2.5]-on[4], II).

Das erhaltene Benzochinon-mercaptol gießt man in 100 ccm Wasser und kühlt mit Eis. Es werden nach und nach 1-proz. Permanganat-Lösung und einige Tropfen Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion zugegeben. Wenn nach 2-stdg. Stehen die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet, ist die Oxydation beendet. Der Mangan-Schlamm wird mit Schwefeldioxyd, das nicht im Überschuß angewendet werden soll, in Lösung gebracht. Man filtriert die ungelöst gebliebenen schwarzen Klumpen ab, löst sie in Äther und läßt krystallisieren. An der Wand des Gefäßes bleibt eine dichte Schicht von schwarzen Stäbchen, die sich aus 80-proz. Alkohol in schimmernden, haarfeinen, schwarzvioletten Nadeln (Schmp. 78°) mit einer Ausbeute von 20—25% ausscheiden. Nach 5-maligem Umlösen hat sich der Schmelzpunkt auf 84° erhöht. Aus 96-proz. Alkohol und Essigsäure krystallisiert das Disulfon in schwarzen Stäbchen. Es ist mit rotbrauner Farbe leicht löslich in Chloroform, Essigester, Äther, Benzol, Aceton, warmem Alkohol und Essigsäure, ganz wenig in heißem Wasser. Aus Chloroform und Essigester krystallisiert es nicht. In konz. Salpetersäure löst es sich ohne Veränderung, in konz. Schwefelsäure mit grüner, in Kalilauge nach längerem Kochen mit rosa Farbe. Durch Reduktionsmittel wird es leicht zu einem farblosen, öligen Produkt reduziert, welches schon durch Luft-Sauerstoff reoxydiert wird. Das Disulfon gibt weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, noch ein Phenyl-hydrizon. Phenyl-hydrazin wirkt glatt reduzierend.

Mikro Schwefel und Ha'ozen nach Réscsei<sup>7)</sup>: 6.788 mg Sbst.: 11.582 mg BaSO<sub>4</sub>.— 0.0501 g Sbst.: 0.0850 g BaSO<sub>4</sub>. — Nach Valeur<sup>4)</sup> titriert: 0.469 g Sbst.: 3.45 ccm N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 ccm äqu. 0.0125 g J).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (278.28). Ber. S 23.05, CO 10.06. Gef. S 23.44, 23.30, CO 10.16.

## Bromanil-disulfon (1.1-Bis-äthansulfonyl-2.3.5.6-tetrabrom-cyclohexadien-[2.5]-on-[4], V).

Das Chinon-disulfon wird unter Kühlung in Brom gelöst und an der Luft stehen gelassen. Die zurückbleibende braune Substanz krystallisiert man aus heißem Eisessig oder Alkohol um. Das Produkt scheidet sich dann in glänzenden, goldgelben, dem Bromanil ähnlichen Blättchen aus. Es sintert bei 261° und sublimiert; in der zugeschmolzenen Capillare schmilzt es bei 286°. Es ist löslich in heißem Eisessig, Essigester, Chloroform und Alkohol, leicht löslich in heißem Toluol, aus welchem es sich pulverförmig wieder abscheidet.

4.872 mg Sbst.: 6.176 mg AgBr. — 3.561 mg Sbst.: 2.856 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (593.93). Ber. Br 53.83, S 10.80. Gef. Br 53.95, S 11.02.

## Bromanil-disulfon-tetrabromid

(1.1-Bis-äthansulfonyl-2.2.3.3.5.5.6.6-octobrom-cyclohexanon-[4], VI).

Das Chinon- oder Bromanil-disulfon löst man in Brom und erwärmt am Wasserbade. Das zurückbleibende Produkt löst sich in heißem Eisessig leichter als das Tetrabromid und scheidet sich daraus in gelben, metall-

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 50, 785 [1926].

glänzenden Blättchen aus. Es sintert im geschlossenen Röhrchen bei 230<sup>0</sup> und schmilzt bei 276<sup>0</sup>.

2.501 mg Sbst.: 4.120 mg AgBr. — 2.766 mg Sbst.: 1.395 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (913.60). Ber. Br 69.98, S 7.02. Gef. Br 70.10, S 6.93.

#### 1.4-Naphthochinon-mercaptol und -disulfon (VII u. VIII).

1.5 g α-Naphthochinon werden in Eisessig gelöst und 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt; dann wird weiter behandelt, wie beim Benzoquinon-mercaptol angegeben. Das Oxydationsprodukt enthält neben dem Disulfon 2-Äthylthio-1.4-naphthochinon (X), das durch öfteres Umlösen aus einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Benzin abgetrennt werden kann. Das Naphthochinon-disulfon wird aus Alkohol auskrystallisiert. Es ist schwarzviolett; die Krystallnadeln liegen dicht aufeinander und sind nicht voluminös, wie die des Chinon-disulfons. Schmp. 86<sup>0</sup>. Mit Chinon-disulfon gibt es eine Depression von ungefähr 10<sup>0</sup>. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es wie Chinon-disulfon gut löslich. Konz. Schwefelsäure löst es in durchfallendem Licht mit violetter, im auffallenden Licht mit brauner Farbe, die nach dem Verdünnen mit Wasser orange wird. Konz. Salpetersäure löst, ohne einzuwirken.

3.271 mg Sbst.: 4.670 mg BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (328.32). Ber. S 19.53. Gef. S 19.61.

#### 1-Hydroxy-4.4-bis-äthansulfonyl-1.4-dihydro-naphthalin (IX).

Man löst das 1.4-Naphthochinon-disulfon in einer Mischung von gleichen Teilen Essigsäure und Benzin (Sdp. 80–90<sup>0</sup>), welches von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels Schwefelsäure befreit wurde, erhitzt zum Sieden und setzt langsam in kleinen Portionen Zinkstaub zu. Nach völliger Entfärbung filtriert man rasch und läßt die Lösung 2–3 Tage stehen. Es bilden sich weiße, dicke Stäbchen. Aus Benzin krystallisiert das Produkt in Körnern vom Schmp. 91<sup>0</sup>; leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzin, Äther und in warmem Alkohol. Die wäßrig-alkoholische Lösung oxydiert sich schon an der Luft; nach 12-stdg. Stehen haben sich schwarze Krystalle von Naphthochinon-disulfon ausgeschieden.

5.048 mg Sbst.: 7.047 mg BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (330.33). Ber. S 19.41. Gef. S 19.18.

#### 2-Äthylthio-1.4-naphthochinon (X)

entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Naphthochinon-disulfon. In Äther und Benzin löst es sich wenig, das Disulfon hingegen leicht, so daß auf diese Weise eine Trennung erzielt werden kann. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton erhält man feine, gelbe, voluminöse Nadelchen vom Schmp. 142<sup>0</sup>.

5.384 mg Sbst.: 6.316 mg BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S (218.20). Ber. S 14.70. Gef. S 14.87.  
0.709 mg Sbst. in 6.755 mg Campher: Δ = 18<sup>0</sup>. — Ber. Mol.-Gew. 218. Gef. Mol.-Gew. 233.

Die Molekulargewichts-Bestimmung mittels der Schmelzpunkts-Depression in Campher wurde zuerst im Jahre 1912 von Jouniaux<sup>8)</sup> bekanntgegeben, was Rast in seiner Literatur-Zusammenstellung<sup>9)</sup> nicht erwähnt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr.-Ing. V. Veselý, Vorstand des Organ.-chem. Institutes der Tschech. Techn. Hochschule in Brünn, herzlichst zu danken, dessen freundliche Aufnahme mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 722 [1912].

<sup>9)</sup> B. **55**, 3727 [1922].