

Anlagerungs- und Eliminierungsreaktionen mit Schwefelsauerstoff-Verbindungen, II¹⁾

Dihydroxyarylsulfone (und chinoide Folgeprodukte) durch Reaktion von Hydroxymethansulfinat (Rongalit C[®]) mit Chinonen

Robert Kerber* und Wolfgang Gestrich

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 122–128

Eingegangen am 20. Juli 1972

Die Umsetzung von Hydroxymethansulfinat mit 1,4- und 1,2-Benzochinon sowie 1,4-Naphthochinon, die aus den entsprechenden Dihydroxyarylverbindungen oxidativ *in situ* erzeugt werden können, führt zu symmetrischen Bis(dihydroxyaryl)sulfonen (z. B. **2**, **7**). Die Oxidation der Bis(2,5-dihydroxyaryl)sulfone vom Typ **2** ergibt keine Bis-chinone **3**, sondern unter Ringbildung Oxathiin-*S,S*-dioxid-monoquinone (**4**, **6**).

Addition and Elimination Reactions with Sulfur Oxygen Compounds, II¹⁾

Dihydroxyarylsulfones (and Quinonoid Secondary Products) by Reaction of Hydroxymethanesulfinate (Rongalit C[®]) with Quinones

The reaction of hydroxymethanesulfinate with 1,4- and 1,2-benzoquinone as well as with 1,4-naphthoquinone, which can be generated *in situ* from the corresponding dihydroxyaryl compounds by oxidation, yields symmetrical bis(dihydroxyaryl) sulfones (e. g. **2**, **7**). Oxidation of bis(2,5-dihydroxyaryl) sulfones of type **2** does not lead to bis-quinones **3**, but to oxathiin-*S,S*-dioxide monoquinones (**4**, **6**) by cyclisation.

Analog zur Umsetzung zwischen Sulfoxylsäurederivaten und Olefinen mit aktivierter Doppelbindung (z. B. Acrylderivate, Vinylketone, Vinylpyridin etc.) zu symmetrischen β,β' -disubstituierten Diäthylsulfonen¹⁾ reagiert Hydroxymethansulfinat (**1**) mit Chinonen zu symmetrischen Bis(dihydroxyaryl)sulfonen **2**.

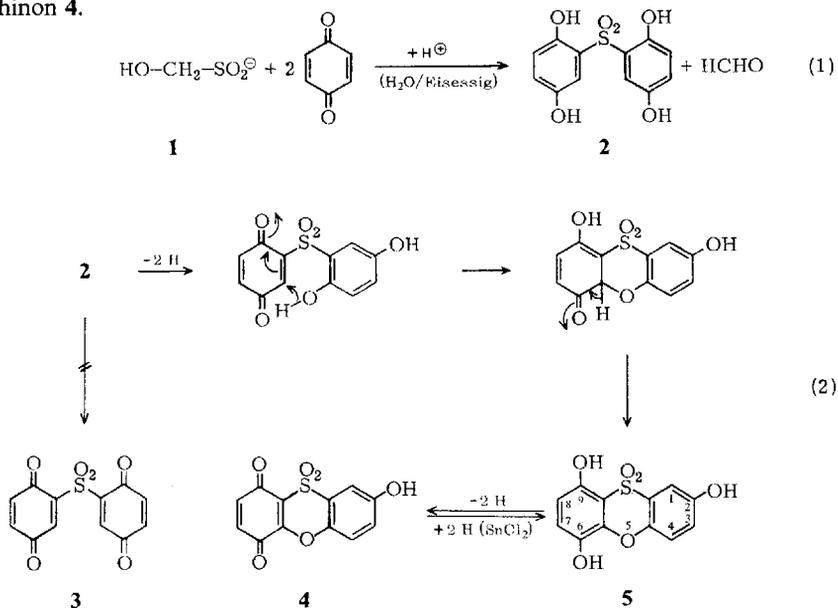
Neben dieser Anlagerungsreaktion tritt auch die zu erwartende Redoxreaktion zwischen Chinon und Hydroxymethansulfinat ein, die zu Hydrochinon und zu Oxidationsprodukten des Hydroxymethansulfinats führt. Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen läßt sich diese Konkurrenzreaktion jedoch soweit unterdrücken, daß hohe Ausbeuten an den erwünschten Sulfonen erhalten werden. Zum Mechanismus der Reaktion (**1**), insbesondere bezüglich der Möglichkeiten des nucleophilen Angriffs des Hydroxymethansulfinats (**1**) bzw. des mit **1** im Gleichgewicht stehenden ambidenten Sulfoxyllats HSO_2^\ominus sowie bezüglich des schrittweisen Reaktionsablaufs über die Stufe einer Dihydroxyarylsulfinsäure sei auf die erste Mitteilung¹⁾ verwiesen. Die Sulfone (**2** sowie das entsprechende Dinaphthylderivat) sind kristalline, farblose,

¹⁾ I. Mitteil.: R. Kerber und J. Starnick, Chem. Ber. **104**, 2035 (1971).

beständige Substanzen mit durchweg recht hohen Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen. Ihre Konstitution wird IR-spektroskopisch sowie durch Acetylierung und Oxidation gesichert.

Bei der Oxidation des Bis(dihydroxyaryl)sulfons **2** mit Natriumchlorat in V_2O_5 -haltiger verdünnter Schwefelsäure²⁾ entsteht *nicht* das Bis(*p*-chinon)sulfon **3**. Es erfolgt vielmehr mit guter Ausbeute Ringschluß zum Phenoxathiin-*S,S*-dioxid **4**.

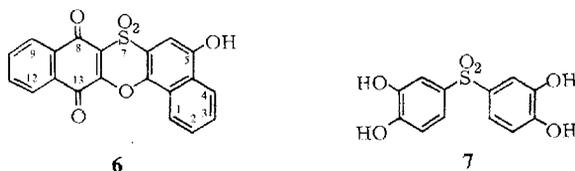
Zur Bildung des Chinonsulfons **4** kommt es offenbar durch Dehydrierung des einen Dihydroxyarylrings von **2** und anschließende intramolekulare 1,4-Addition einer phenolischen Hydroxylgruppe des anderen Ringes an das chinoid System. Nach Stabilisierung zum Dihydroxyarylsystem (**5**) erfolgt schließlich Dehydrierung zum Chinon **4**.



Das Chinonsulfon **4** enthält nach relativ mildem Trocknen (50° , Wasserstrahlvakuum) noch 1 mol Kristallwasser, worauf u. a. die starken IR-Banden bei 3600 und 3535 cm^{-1} (KBr) hinweisen. Schärfere Trocknen (50° , P_4O_{10} , 0.1 Torr) ergibt unter leichter Aufhellung und ca. 6% Gewichtsverlust wasserfreies **4**, wobei anstelle der erwähnten Banden eine neue breite Bande bei $3410\text{--}3430\text{ cm}^{-1}$ tritt, die auf Wasserstoffbrücken deutet. Eine Struktur gemäß **3** — entsprechend einer Verbindung ohne OH-Gruppe — ist damit nicht vereinbar. Acetylierung von **4** führt in Übereinstimmung mit der angegebenen Strukturformel zu einem Monoacetat. Einen weiteren Beweis für die Konstitution von **4** ergibt seine Reduktion zu 2,6,9-Trihydroxyphenoxathiin-*S,S*-dioxid (**5**) (vgl. Gl. (2)), dessen Struktur durch Elementaranalyse, Protonenresonanzspektrum und Elementaranalyse des Triacetats gesichert ist. Das Bis(chinon)sulfon **3** wäre dagegen zur Ausgangsverbindung **2** reduziert worden, die ihrerseits bei der Acetylierung ein Tetraacetat ergeben hätte.

²⁾ H. W. Underwood und W. L. Walsh, Org. Syn., Coll. Vol. II, 553 (1943).

Analog entsteht bei der Oxidation des aus 1,4-Naphthochinon dargestellten Bis(1,4-dihydroxy-2-naphthyl)sulfons das tiefblaue Chinonsulfon **6**.



Die Anlagerung von Hydroxymethansulfinat (**1**) an ein *o*-Chinon mißlang im Falle des 1,2-Naphthochinons. Brenzkatechin dagegen ließ sich nach *Wanzlick* et al.³⁾ durch Oxidation in situ mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in Gegenwart von **1** in **7** überführen.

Wesentliche Voraussetzung für das Gelingen dieser wiederum unter milden Bedingungen mit guter Ausbeute ablaufenden Reaktion ist die offensichtlich langsamere Oxidation von **1** durch Hexacyanoferrat(III) gegenüber der des Brenzkatechins. Die Übertragung dieser Reaktion auf Hydrochinon (anstelle von Brenzkatechin) liefert gegenüber der direkten Anlagerung von **1** an *p*-Benzochinon (gemäß Gl. (1)) wesentlich geringere Ausbeuten.

Experimenteller Teil

1. *Bis(2,5-dihydroxyphenyl)sulfon* (**2**): Einer auf ca. 5° abgekühlten Lösung von 75 g (0.487 mol) Natriumhydroxymethansulfinat-dihydrat⁴⁾ in 150 ml Wasser wird unter Eiskühlung und Rühren eine filtrierte, ca. 40° warme Lösung von 100 g (0.925 mol) *p*-Benzochinon in 500 ml Eisessig so langsam zugegeben, daß die Temperatur 30° nicht überschreitet. Dabei fällt das Produkt **2** bereits kristallin aus. Nach Beendigung der Chinon-Zugabe wird das Eisbad entfernt und noch 30 min bei 30° gerührt. Sollte die überstehende Flüssigkeit nicht klar rotbraun sein, so wird weiteres Natriumhydroxymethansulfinat (ca. 4 g) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Anschließend wird die Hauptmenge des Produkts (ca. 72 g) abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat engt man auf 100 ml ein, setzt 200 ml Wasser zu, filtriert nach ca. 12 h weiteres ausgefallenes Produkt (ca. 15 g) ab und wäscht es. Nach Trocknen bei 50° i. Vak. erhält man insgesamt 83–87 g (66%) leicht sandfarbenedes **2**. Das Sulfon ist gut löslich in Methanol, Aceton und THF, mäßig in Eisessig, und schlecht in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, Schmp. 223–227° (Zers.). — IR (KBr): OH 3250–3400; Phenyl 1610, 1510, 1430; CO 1215; SO₂ 1280, 1135, 1125 cm⁻¹.

C₁₂H₁₀O₆S (282.3) Ber. C 51.06 H 3.57 S 11.36 Gef. C 50.99 H 3.69 S 11.26

2-Tetraacetat: Schmp. 235–237°.

C₂₀H₁₈O₁₀S (450.5) Ber. C 53.33 H 4.03 S 7.12 Gef. C 53.29 H 4.14 S 7.27

2. *Bis(1,4-dihydroxy-2-naphthyl)sulfon*: Zu einer Lösung von 51 g (0.331 mol) Natriumhydroxymethansulfinat-dihydrat in 125 ml Wasser wird bei Eiskühlung und unter Rühren eine 60°-warme, filtrierte Lösung von 100 g (0.632 mol) 1,4-Naphthochinon in 1100 g Eisessig so langsam gegeben, daß 30° nicht überschritten werden. Nach Zugabe von 2/3 der Chinonmenge wird das Eisbad entfernt und nach beendeter Zugabe noch ca. 90 min bei 30–35°

³⁾ H. W. *Wanzlick*, M. *Lehmann-Horchler*, S. *Mohrmann*, R. *Gritzky*, H. *Heidepriem* und B. *Pankow*, Synthesen mit naszierenden Chinonen in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. IV, S. 126 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁴⁾ Aus techn. Rongalit C[®] durch Umkristallisieren aus Wasser¹⁾.

gerührt, wobei sich das Produkt kristallin abscheidet. Nach Abkühlen auf ca. 5° wird filtriert, mit 100 ml 80proz. Essigsäure und mit viel Wasser gewaschen, darauf zum Herauslösen entstandenen 1,4-Dihydroxynaphthalin zweimal mit wenig Äther angeteigt und abgesaugt. Nach Trocknen bei 50° i. Vak. erhält man ca. 40 g (33%) des Sulfons, das noch etwas 1,4-Dihydroxynaphthalin enthält. Das Sulfon ist gut löslich in Methanol, Aceton und Äthylacetat, wenig in Eisessig und Äther, schlecht in Wasser. Schmp. 205–206° (Subl. und Zers.). (Zur Einsparung der großen Eisessigmengen kann die Reaktion auch mittels Suspenderens von Naphthochinon in der essigsäuren wäßrigen Rongalittlösung erfolgen, Ausb. ca. 43%) — IR (KBr): OH 3405, 3290, 3220; Naphthyl 2955, 1615, 1590, 1570, 1440; CO 1255, 1215; SO₂ 1305, 1145 cm⁻¹.

C₂₀H₁₄O₆S (382.4) Ber. C 62.35 H 3.69 S 8.38 Gef. C 62.02 H 3.51 S 8.34

3. *8-Hydroxy-1,4-phenoxathiinchinon-S,S-dioxid-hydrat* (4·H₂O): 100 g (0.354 mol) Bis-(2,5-dihydroxyphenyl)sulfon (**2**) werden in 250 g Aceton unter teilweisem Lösen suspendiert. Nach *Underwood* und *Walsh*²⁾ wird dazu unter Rühren bei Außenthermostatisierung von 25° eine frisch bereitete Lösung (20°) von 50 g (0.472 mol) Natriumchlorat in 500 ml 2proz. Schwefelsäure, die auch 1 g/l Vanadinpentoxid (heiß gelöst) enthält, so langsam gegeben, daß die Reaktionstemp. 25–28° beträgt. Nach Zugabe von ca. 70 ml hat sich **2** völlig gelöst, und es beginnen sich die ersten orangefarbenen Kristalle von **4**-Hydrat abzuschcheiden. Nach Beendigung der Zugabe wird noch ca. 4–5 h bei Raumtemp. gerührt, abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und bei 50° i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Ausb. 56–60 g (57%) orangefarbenes **4**-Hydrat. Aus Aceton erhält man größere hellrote Kristalle, die das Kristallwasser weiterhin enthalten. Schmp. 250–260° (Zers.). Das Produkt ist gut löslich in DMF, mäßig löslich in THF, Dioxan, Aceton und Äthanol, schlecht in Wasser und Eisessig. — IR (KBr): OH 3600, 3535; C—O 1680, 1650; Phenyl 3065, 3040, 1585, 1570, 1480; CO 1255, 1215; SO₂ 1280, 1140 cm⁻¹.

C₁₂H₆O₆S·H₂O (296.3) Ber. C 48.65 H 2.72 S 10.82 Gef. C 48.79 H 2.56 S 10.60

Scharfes Trocknen (50°, P₄O₁₀, < 1 Torr) entfernt das Kristallwasser (5.9% Gewichtsverlust, ber. 6.1%) und läßt die OH-Banden bei 3600 und 3535 cm⁻¹ zugunsten einer breiten Bande bei 3410–3430 cm⁻¹ verschwinden. — IR (KBr): OH 3410–3430; C=O 1680, 1650; Phenyl 3065, 3040, 1585, 1570, 1480, 1420; CO 1255, 1220; SO₂ 1280, 1135 cm⁻¹.

C₁₂H₆O₆S (278.3) Ber. C 51.80 H 2.17 S 11.52 Gef. C 51.76 H 2.32 S 11.86

Bei der Acetylierung von **4**-Hydrat mit Acetanhydrid bei 50° in Suspension tritt keine *Thiele*-Reaktion⁵⁾ ein.

4-Monoacetat: Tiefgelb, Schmp. 215–216° (Zers.). — IR (KBr): Gegenüber dem Spektrum von **4** sind die OH-Banden entfallen zugunsten einer weiteren C=O-Bande bei 1765 cm⁻¹.

C₁₄H₈O₇S (320.3) Ber. C 52.50 H 2.52 S 10.01 Gef. C 52.19 H 2.37 S 10.02

Reduktion des in verd. Salzsäure suspendierten **4**-Hydrats mit SnCl₂ ergibt 2,6,9-Trihydroxyphenoxathiin-S,S-dioxid (**5**), Schmp. ca. 300° (Zers.). — IR (KBr): OH 3430, 1375; Phenyl 1605, 1490, 1450, 1430; CO 1250, 1225; SO₂ 1265, 1145, 1125, 1110 cm⁻¹.

5-Triacetat: Schmp. 180°. — NMR (CDCl₃): 1-H τ = 2.3 (q, J = 2 + 1 Hz); 3-, 4-H 2.75 (m); 8-H 2.67 (d, J = 9 Hz); 7-H 3.0 (d, J = 9 Hz); COCH₃ 7.6 (s), 7.65 (s), 7.75 (s).

C₁₈H₁₄O₉S (406.4) Ber. C 53.20 H 3.47 S 7.89 Gef. C 52.81 H 3.27 S 7.95

4. *5-Hydroxydibenzo[*b,h*]phenoxathiin-8,13-chinon-S,S-dioxid* (**6**): 20 g (0.0523 mol) Bis-(1,4-dihydroxy-2-naphthyl)sulfon in 50 ml Aceton werden unter Rühren bei Außenthermo-

⁵⁾ H. *Thiele* und H. *Winter*, *Liebigs Ann. Chem.* **311**, 341 (1900).

statisierung von 25° mit einer frisch bereiteten Lösung (20°) von 6.3 g (0.0592 mol) Natriumchlorat in 50 ml 2proz. Schwefelsäure²⁾, die 1 g/l Vanadinpentoxid (heiß gelöst) enthält, so langsam versetzt, daß die Reaktionstemp. 28° nicht übersteigt. Danach wird noch ca. 5 h bei Raumtemp. gerührt, das ausgefallene Chinonsulfon 6 abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und bei 50° i. Vak. getrocknet. Ausb. 11–12.3 g (62%). Das tiefblaue Chinonsulfon ist gut löslich in DMF, etwas in Aceton und THF und unlöslich in Wasser. Reinigung: Lösen in DMF und Ausfällen durch langsames Zusetzen der gleichen Wassermenge ergibt nach Trocknen ein schwarzblaues Pulver. Schmp. 287–290° (Zers.). – IR (KBr): OH 3450, 3250; C=O 1640, 1625; Naphthyl 1590, 1565, 1525, 1500, 1470, 1450; CO 1270, 1250; SO₂ 1305, 1125 cm⁻¹.

C₂₀H₁₀O₆S (378.4) Ber. C 63.50 H 2.66 S 8.47 Gef. C 63.45 H 2.62 S 8.41

5. *Bis(3,4-dihydroxyphenyl)sulfon (7)*: 44 g (0.364 mol) Brenzkatechin und 35 g (0.227 mol) Natriumhydroxymethansulfinat-dihydrat in 250 ml Wasser werden bei Außenkühlung von 20° unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 min mit einer Lösung (20°) von 264 g (0.8 mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 240 g (1.76 mol) Natriumacetat-trihydrat in 1 l Wasser versetzt, wobei die Innentemp. 35° nicht überschreiten sollte. (Dabei entsteht auch ein amorphes schwarzes Produkt, das nicht abgetrennt wird.) Das gelöst vorliegende Produkt 7 wird im Extraktionsapparat mit Äther der dunklen wäßr. Phase entzogen (ca. 1 l Äther, 10 h). Die Ätherphase wird i. Vak. zum Sirup eingeengt, mit 100 ml 5N HCl versetzt und unter Köhlen und Rühren zur Kristallisation gebracht. Das Kristallisat wird abfiltriert und mit wenig 5N HCl gewaschen. Das Filtrat liefert, auf ca. 25 ml eingeengt, eine zweite Fraktion 7. Nach Trocknen bei 50° i. Vak. erhält man 33–37 g (65%) sandfarbenes Produkt, das gut in Aceton, Methanol und Äthanol, mäßig in Wasser, Äther und Methylacetat und schlecht in Chloroform löslich ist. Schmp. 237–238° (Zers.). Reinigung über das Tetraacetat. – IR (KBr): OH 3440, 3340; Phenyl 1590, 1500, 1420; CO 1180; SO₂ 1275, 1135, 1110 cm⁻¹.

C₁₂H₁₀O₆S (282.3) Ber. C 51.06 H 3.57 S 11.36 Gef. C 50.93 H 3.63 S 10.99

7-Tetraacetat: Schmp. 148°.

C₂₀H₁₈O₁₀S (450.5) Ber. C 53.33 H 4.03 S 7.12 Gef. C 53.23 H 4.32 S 7.13