

Schwefelbrückenverbindungen der o-Chinon-Reihe

o-Naphthochinonsulfonylaryle mit katalytischen Eigenschaften¹⁾

VON BERNHARD LUKOWCZYK UND DIETER GANSCHOW

Inhaltsübersicht

Über die Darstellung einiger neuer Verbindungen wird berichtet. Unter ihnen geben die wasserlöslichen Derivate 1-/3';4'-Dioxonaphthylsulfonyl-(1')-/naphthalin-(4)-sulfonsaures Na-Salz und das entsprechende 5-sulfonsaure Na-Salz geeignete Katalysatoren ab. Sie dehydrieren Pyrogallol nahezu gleich gut in Abwesenheit von Spurenmetallen und vielfach stärker in Anwesenheit von Mangan-Salz. Unter den Bedingungen der Dehydrasemessung gegen α -Aminosäuren²⁾ sind die von uns dargestellten o-Naphthochinonsulfonylaryle wegen ihrer überaus starken Autoxydabilität in Abwesenheit des Substrates nicht brauchbar.

Nach früheren Arbeiten von O. HINSBERG³⁾ addiert sich Benzolsulfinsäure an p- und o-Chinone unter Bildung von Hydrochinonsulfonylarylen. Später übertrug derselbe Autor⁴⁾ seine Versuche auf p- und o-Naphthochinone mit α -Naphthalin- und β -Naphthalinsulfinsäuren mit günstigem Ergebnis.

Folgende o-Naphthohydrochinonsulfonylaryle wurden von uns synthetisiert und hauptsächlich über ihre milde Oxydation mit FREMYSchem Salz nach der Methode von H. J. TEUBER und GÖTZ⁵⁾ zu den entsprechenden o-Chinonen weiterverarbeitet (siehe Tab. 1).

Versuche, 1-Naphthalin-sulfin-(2)-sulfonsaures Na-Salz und 1-Naphthalin-sulfin-(8)-sulfonsaures Na-Salz sowie 2-Naphthol-(6)-sulfinsäure an o-Naphthochinon zu addieren, schlugen fehl, wahrscheinlich aus Gründen sterischer Hinderung. 1,2-Anthracenchinon und 1,2-Phenanthrenchinon

¹⁾ Nähere Einzelheiten aus der Diplomarbeit D. GANSCHOW 1964.

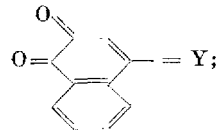
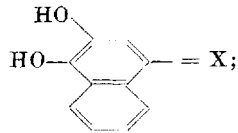
²⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, Springer-Verlag 1949.

³⁾ O. HINSBERG, Chem. Ber. **29**, 2019—2023 (1896).

⁴⁾ O. HINSBERG, Chem. Ber. **58**, 1336 (1925).

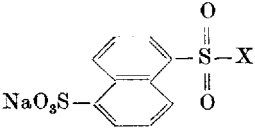
⁵⁾ H. J. TEUBER u. N. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1236—1250 (1954).

Tabelle 1
Dargestellte Verbindungen



Nr.	Verbindung	Aussehen	Schmp. oder Zers.	Ausbeute
I _B		gelbe Blättchen	128–130 °C	60% d. Th.
II _A		schwach bräunliche Nadeln	168–170 °C	25% d. Th.
II _B	dito-Y	gelbgrüne körnige Kristalle	113–114 °C	sehr gering
III _A		farblose Nadeln	167–169 °C	30% d. Th.
III _B	dito-Y	gelbe Kristalle	199–200 °C	50% d. Th.
IV _B		orangene Rhomber	195 °C	11)
V _A		gelbliche Blättchen	Zers. 218 °C	50% d. Th.
V _B	dito-Y	gelb-orangene Kristalle	186–188 °C	nahezu quantitativ
VI _A		hellbraune Nadeln	—	70–80 % d. Th.
VI _B	dito-Y	gelbbraune Mikro Kristalle	—	80% d. Th.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Aussehen	Schmp. oder Zers.	Ausbeute
VII _A		bräunliche Mikrokristalle	—	60% d. Th.
VII _B	dito-Y	gelbbraune Mikrokristalle	—	10% d. Th.

reagierten unter Anwendung einer Vielzahl von Versuchskniffen nicht einmal mit dem sonst so reaktionsfreudigen 1-Naphthalinsulfon-(4)-sulfonsaurem Na-Salz. Naheliegender wäre hier, den mehr ausgeprägten o-Diketocharakter der verwendeten „o-Chinone“, beim 1,2-Phenanthrenchinon zusätzlich sterische Einschränkungen, anzunehmen.

Es bereitete des öfteren Schwierigkeiten, die gewünschten Verbindungen wasserfrei zu erhalten, da sie sich bereits bei 100 °C unter 16 mm Hg über P₂O₅ leicht verfärbten.

Tabelle 2⁶⁾. Meßergebnisse

Meßbedingungen: Schüttelgeschwindigkeit 130–140 Anschläge/Minute; Wasserbad-Temperatur 25 °C; Beschickung der WARBURG-Kölbchen: Chinonsulfon 10⁻⁶ mol/0,5 ml, Pyrogallol 10⁻⁴ mol/0,5 ml, je 2 ml 0,4 n Acetatpuffer pH 6, 0,1 ml 30proz. KOH im mittleren Einsatz des Kölbchens zur Adsorption von entstandenem CO₂;

Substrat:Katalysator = 100:1

Blindwerte

2 ml Acetatpuffer pH 6 (0,4 n)
0,5 ml Pyrogallol 10⁻⁴ mol/0,5 ml

Meßwerte

2 ml Acetatpuffer pH 6 (0,4 n)
0,5 ml Pyrogallol 10⁻⁴ mol/0,5 ml
0,5 ml Substanz 10⁻⁶ mol/0,5 ml

Verbindung VII B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	5	92	18,4fach
240	12	324	27fach

Verbindung VI B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	5	95	19fach
240	12	355	29,6fach

⁶⁾ H. DEHNE, Dissertation Halle (unveröffentlicht).

Tabelle 2 (Fortsetzung)

2 ml Acetatpuffer pH 6 (0,4 n)	2 ml Acetatpuffer pH 6 (0,4 n)
0,5 ml Pyrogallol 10^{-4} mol/0,5 ml	0,5 ml Pyrogallol 10^{-4} mol/0,5 ml
0,5 ml $MnSO_4$ 10^{-6} mol/0,5 ml	0,5 ml $MnSO_4$ 10^{-6} mol/0,5 ml
	0,5 ml Substanz 10^{-6} mol/0,5 ml

Substrat:Chinonsulfon:Metallsalz = 100:1:1

Verbindung VII B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	8	134	26,8fach
240	17	479	40fach

Verbindung VI B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	8	130	23,8fach
240	17	460	38,3fach

Anstatt Mangansulfat 0,5 ml $Co(CH_3COO)_2$ 10^{-6} mol/0,5 ml const. dto.

Verbindung VII B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	12	98	19,6fach
240	24	353	29fach

Verbindung VI B

min	mm ³	mm ³	Aktivierung bez. Pyrogallol
60	12	103	20,6-fach
240	24	365	30,4fach

Die beachtliche katalytische Wirkung einiger dieser Verbindungen bei der Oxydation von Pyrogallol unter den angegebenen Versuchsbedingungen⁶⁾, sowie eine Verstärkung der Wirksamkeit in Gegenwart von Mangansalz ist aus der Tab. 2 ersichtlich. In Gegenwart von Cobaltsalz als Spurenelement ist keine deutliche Aktivierung zu erkennen.

Nach Beendigung der Oxydasemessung wurde zur Kontrolle der pH-Wert nochmals nachgemessen und als unverändert befunden. Sämtliche angegebenen Meßwerte wurden aus mehreren Messungen ermittelt.

Zur Darstellung der o-Chinone

1-Phenyl-sulfonyl-(1')-/-naphthohydrochinon-(3,4) (IA)

Nach HINSBERG⁷⁾ wurde 1,2-Naphthochinon in überschüssige wäßrige Benzolsulfinsäurelösung eingetragen und die Mischung mehrere Tage stehen gelassen. Es ist vorteilhaft, das braune kristalline Hydronchinon durch ein einziges Umkristallisieren aus Essigsäure vorzureinigen und nach dem Trocknen zur weiteren Reinigung in Methanol zu lösen. Schmp. 185 °C (Zit. 185 °C, Zers.).

1-Phenylsulfonyl-(1')-/-naphthochinon-(3,4) (IB)

1 g I A wurde in 300 ml Methanol gelöst und in eine Oxydationslösung, bestehend aus 100 ml m/6 KH_2PO_4 6 g Kaliumnitrosodisulfonat in 500 ml Wasser, gegossen. Von zunächst ausfallenden dunklen Produkten wurde schnell durch einen weichen Faltenfilter abfiltriert und das klar ablaufende Filtrat einige Zeit stehen gelassen. IB kristallisierte in Form von gelben Blättchen in etwa 60proz. Ausbeute d. Th. Zur Reinigung wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 128–130 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (Mol.-Gew. 298) ber.: C 64,42%; H 3,35%; S 10,73%;
gef.: C 62,94%; H 3,81%; S 9,40%.

1-/4'-Methylphenyl-sulfonyl-(1')-/-naphthohydrochinon-(3,4) (IIa)

2 g 1,2-Naphthochinon wurden in einem Gemisch von 200 ml Eisessig und 200 ml Wasser gelöst und 20 g p-Toluolsulfinsäures Na-Salz⁸⁾ in 2 Liter Wasser und 100 ml Eisessig gelöst hinzugegossen. Nach anfänglicher Emulsionsbildung schied sich das rohe Hydrochinonsulfon nach einigen Stunden in bräunlichen kleinen Kristallen ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 1 Teil Eisessig/2–3 Teile Wasser wurden fast farblose Nadeln erhalten. Lösungen in 2 n NaOH sahen gelb aus und dunkelten langsam nach.

Ausbeute etwa 25% d. Th., bezogen auf 1,2-Naphthochinon, Schmp. 168–170 °C.

1-/4'-Methylphenylsulfonyl-(1')-/-naphthochinon-(3,4) (IIB)

500 mg II A wurden in 150 ml Methanol gelöst und durch einen weichen Faltenfilter in eine Lösung von 75 ml m/6 KH_2PO_4 und 3 g FRÉMYSchem Salz in 400 ml Wasser unter Rühren gegossen. Das sich sofort ausscheidende Chinonsulfon wurde durch Zugabe von Methanol wieder gelöst und das ganze filtriert. Die klar ablaufende orange-gelbe Reaktionslösung wurde in einer Porzellanschale stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich II B als gelbgrün gefärbter körniger Niederschlag ab (Ausbeute sehr gering). Schmp. 113–114 °C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (Mol.-Gew. 312) ber.: S 10,25%; gef.: S 8,75%.

1-/4'-Bromphenylsulfonyl-(1')-/-naphthohydrochinon-(3,4) (IIIa)

4,4 g der nach GATTERMANN⁹⁾ dargestellten p-Brombenzolsulfinsäure wurden unter Rückfluß und Rühren in einem Gemisch von 60 ml Wasser und 30 ml Äthanol bei 70 °C gelöst und 3,16 g 1,2-Naphthochinon eingetragen. Nach etwa einstündigem Rühren und

⁷⁾ O. HINSBERG, Chem. Ber. **28**, 1315 (1895).

⁸⁾ F. C. WHITMORE u. F. H. HAMILTON, Org. Synth. Coll. Vol. I 479 (1932).

⁹⁾ L. GATTERMANN, Chem. Ber. **32**, 1141 (1899); s. a. W. A. SYLVESTER u. W. P. WYNNE, J. chem. Soc. (London) **1936**, 691.

Halten der Temperatur läßt man erkalten. III A fiel in Nadeln, zusammen mit dunklen Begleitprodukten an. Die gewünschte Verbindung wurde auf dem Tonteller von den dunklen Produkten getrennt und zur Reinigung in wenig Äthanol aufgenommen. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser fiel nach einigen Stunden das gewünschte Produkt reiner aus. Nochmaliges Umkristallisieren mit ein Teil Äthanol/ 2 Teile Wasser führte bei vorsichtigem Erhitzen und anschließendem Abkühlen zu farblosen Nadeln oder Blättchen. Schmp. 167–169 °C.

Ausbeute: etwa 30% d. Th. (gelbe NaOH-Lösungen dunkeln langsam nach).

$C_{16}H_{11}O_4SBr$ (Mol.-Gew. 379) ber.: C 50,66%; H 2,90%; S 8,40%;
gef.: C 49,36%; H 3,92%; S 6,40%.

1-/4'-Bromphenylsulfonyl-(1')-/-naphthochinon-(3,4) (IIIB)

500 mg III A wurden in der gleichen Weise wie unter II B angegeben zum Chinonsulfon oxydiert. Auch hier war ein weiterer Zusatz von Methanol zu sofort ausfallendem III B erforderlich, um alles in Lösung zu halten. Aus der zunächst kirschroten, später orange-gelb gefärbten Reaktionslösung schied sich III B in gelben Kristallen aus, die durch einmaliges Umfällen aus Methanol/Wasser gereinigt wurden.

Ausbeute etwa 50% d. Th., Schmp. 199–200 °C. Beginnende Dunkelfärbung bei 170 °C.

$C_{16}H_9O_4SBr$ (Mol.-Gew. 377) ber.: S 8,49%; gef.: S 8,20%.

1-/Naphthylsulfonyl-(1')-/-naphthohydrochinon-3,4 (IVA)

Diese Verbindung wurde nach Angaben von HINSBERG¹⁰⁾ in Form von schwachbraunen Blättchen erhalten. Nur durch oftmaliges Umkristallisieren aus wenig verdünnter Essigsäure lassen sich kaum gefärbte Kristalle gewinnen.

1-/Naphthylsulfonyl-(1')-/-naphthochinon-(3,4) (IVB)

Ebenso wie das β -Naphthylsulfonyl-hydrochinon¹¹⁾ wurde IV A mit Kaliumbichromat in Eisessig oxydiert. Das o-Chinonsulfon kristallisierte aus Äthylbromid in orangenen Rhomben. Schmp. 195 °C.

ber.: C 67,03%; H 3,35%;
gef.: C 66,83%; H 4,28%.

4-Acetaminonaphthalin-1-sulfinsäure

Aus der freien Naphthionsäure wurde nach PIRIA¹²⁾ das Natriumsalz dargestellt und dieses nach SCHRÖTER¹³⁾ mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Darstellung des Sulfochlorides erfolgte nach HIYAMA¹⁴⁾. Dieses Verfahren ist dem von SCHRÖTER vorzuziehen, da beim einfachen Verreiben mit PCl_5 und auch dann, wenn auf dem Wasserbad erhitzt wird, wesentliche Teile des Na-Salzes nicht in das Sulfochlorid überführt werden¹³⁾. Umkristallisation des Sulfochlorids erfolgte aus Aceton und Chloroform. Schmp. 180°, wie in der Literatur angegeben. Die Reduktion des erhaltenen Sulfochlorides wurde nach CHILD und

¹⁰⁾ O. HINSBERG, Chem. Ber. **50**, 953 (1917).

¹¹⁾ O. HINSBERG, Chem. Ber. **58**, 1335 (1925).

¹²⁾ R. PIRIA, Liebigs Ann. Chem. **78**, 40 (1851).

¹³⁾ G. SCHRÖTER, Chem. Ber. **39**, 1564 (1906).

¹⁴⁾ M. HIYAMA, J. Pharmacol. Soc. Japan **72**, 1367 (1952).

SMILES¹⁵⁾ in wäßriger Natriumsulfit-Lösung durchgeführt. Aus der von ungelösten Bestandteilen abfiltrierten Lösung wurde die Sulfinsäure durch Zugabe von mäßig verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Gelb gefärbte Kristalle, Schmp. 174–176 °C (Lit. 176 °C, Zers.).

1-/4'-Acetaminonaphthylsulfonyl-(1')-/-naphthohydrochinon-(3,4) (VA)

5 g 4-Acetaminonaphthalin-1-sulfinsäure wurden unter Rückfluß in 90 ml Wasser und 45 ml Äthanol bei 70° vollständig gelöst, und 3,1 g 1,2-Naphthochinon aufgeschlämmt in etwa 50 ml Äthanol, eingetragen. Nach einstündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 60–70° wurde abgekühlt und die rotbraune Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis sich das Hydrochinonsulfon als graubrauner Niederschlag abzusetzen begann. Erst nach längerer Zeit war die darüberstehende Lösung klar. Nach Abtrennung des Rohproduktes und Trocknen im Exsikkator über CaCl₂ wurde im Soxhlet solange mit Chloroform extrahiert, bis das Eluierungsmittel farblos ablief. Der Rückstand, ein gelbbraunes mikrokristallines Pulver, wurde durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser weiter gereinigt. V A kristallisiert in Form gelblicher Blättchen.

Ausbeute: 50% d. Th.

Das Hydrochinonsulfon verfärbte sich bei 212 °C und zersetzte sich bei 218 °C.

C₂₂H₁₇O₅SN (Mol.-Gew. 407) ber.: C 64,86%; H 4,17%; S 7,86%; N 3,44%;
gef.: C 63,76%; H 4,44%; S 6,50%; N 3,76%.

1-/4'-Acetaminonaphthylsulfonyl-(1')-/-naphthochinon-(3,4) (VB)

1 g V A wurde in der Hitze in 100 ml Eisessig gelöst und mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1 g Kaliumdichromat tropfenweise versetzt. Nach kurzem Stehen lassen schied sich das Chinonsulfon bei Zugabe von Wasser ab.

1 g V A wurde in 150 ml Methanol gelöst und durch einen weichen Faltenfilter in eine Lösung von 100 ml m/6 KH₂PO₄ und 6 g FREMYSches Salz in 500 ml Wasser filtriert. Das sich sofort abscheidende Chinonsulfon wurde abgetrennt und aus Essigsäure (1 Teil Eisessig/2 Teile Wasser) umkristallisiert; gelborange gefärbte Kristalle. Ausbeute nahezu quantitativ; Produkt identisch mit dem durch Oxydation mit Kaliumbichromat gewonnenen. Das o-Chinonsulfon kristallisiert aus Äthylbromid in orangenen Rhomben. Schmp. 186–188 °C, Dunkelfärbung bei 180 °C.

C₂₂H₁₆O₅SN

(Mol.-Gew. 405) ber.: C 65,18%; H 3,70%; S 7,90%; N 3,46%;
gef.: C 64,32%; H 4,38%; S 6,60%; N 3,46%.

Phenazin der Verbindung V B

Eine konzentrierte alkoholische Lösung von 108 mg o-Phenylendiamin wurde in eine heiße Eisessiglösung von 405 mg der Verbindung V B eingegossen. Nach etwa 10 Minuten wurde durch Zugabe von Wasser das Phenazin gefällt und aus mäßig verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Kleine gelbe Kristalle. Schmp. 320–322 °C. (In den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.)

¹⁵⁾ R. CHILD u. S. SMILES, J. chem. Soc. (London) 1926, 2701.

1-Naphthalinsulfin-4-sulfonsäures Na-Salz

Die Darstellung dieser Sulfinsäure wurde nach den Angaben von GATTERMANN¹⁶⁾ und ERDMANN¹⁷⁾ aus dem Natriumsalz der Naphthionsäure durchgeführt. Nach GATTERMANN wurde außerdem die Naphthalin-(1)-sulfinsäure dargestellt.

1-/3',4'-Dihydroxynaphthyl-sulfonyl-(1')-/-naphthalin-(4)-sulfonsaures Natriumsalz (VIA)

11,8 g 1-Naphthalinsulfin-(4)-sulfonsaures Na-Salz wurden mit 6,3 g 1,2-Naphthochinon nach den Angaben von HINSBERG¹⁰⁾¹¹⁾ im Mörser mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt. Die beiden Reaktionspartner gingen spontan in Lösung, aus der sich bald das Hydrochinonsulfon abschied. Nach einigen Stunden wurde die halb feste Reaktionsmasse abgesaugt und braune Nadeln durch wiederholtes Lösen in Wasser und anschließendem Auswaschen mit Natriumchlorid gereinigt.

Ausbeute 17–18% d. Th.

$C_{20}H_{13}O_7S_2Na$ (Mol.-Gew. 452) ber.: S 14,1%;
gef.: S 10,3% (NaCl als Begleitprodukt).

1-/3',4'-Dioxonaphthyl-sulfonyl-(1')-/-naphthalin-(4)-sulfonsaures Na-Salz (VIB)

Zur Oxydation des ungereinigten Hydrochinonsulfonylarylsulfonates wurden 1 g VI A in 250 ml Wasser gelöst und in eine Lösung von 150 ml m/6 KH_2PO_4 und 6 g Kaliumnitrosodisulfonat in 400 ml Wasser eingegossen. Die Oxydationslösung färbte sich kirschrot. Von zunächst anfallenden dunklen Produkten wurde sofort durch einen weichen Faltenfilter abfiltriert bis die Reaktionslösung klar ablief. Man ließ solange stehen, bis die Farbe der Lösung nach orangegelb umschlug. Nach Zugabe von festem Natriumchlorid bis zur Sättigung schied sich VI B als äußerst voluminöser gelbbrauner Niederschlag ab.

Ausbeute etwa 80% d. Th.

$C_{20}H_{11}O_7S_2Na$
(Mol.-Gew. 450) ber.: S 14,0%;
gef.: S 12,3% (NaCl als Begleitprodukt).

Zur Kontrolle wurde V A mit Kaliumdichromat oxydiert und dabei dasselbe Produkt erhalten¹⁾.

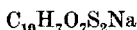
1-Naphthalinsulfin-(5)-sulfonsaures Na-Salz

Das Natriumsalz der 1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure wurde nach ERDMANN¹⁸⁾ diazotiert. In die entstandene Suspension wurde nach etwa 15minütigem Stehenlassen unter Eiskühlung und Rühren bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet. Dann wurde solange Cu-Pulver eingetragen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr auftrat. Nach dem Absaugen vom Cu wurde die gelbbraune Lösung mit Natriumchlorid gesättigt. Das Naphthalinsulfin-5-sulfonsaure Natriumsalz wurde als grauweißer flockiger Niederschlag erhalten.

¹⁶⁾ Siehe unter ⁹⁾ u. R. D. HAWORTH u. A. LAPWORTH, J. chem. Soc. (London) **123**, 2986 (1923).

¹⁷⁾ H. ERDMANN, Liebigs Ann. Chem. **248**, 329 (1888).

¹⁸⁾ H. ERDMANN, Liebigs Ann. Chem. **247**, 331 (1888).

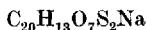


(Mol.-Gew. 294) ber.: C 40,81%; H 2,39%; S 21,7%;
gef.: C 36,92%; H 2,06%; S 19,7%;
(NaCl als Begleitprodukt).

1-/3',4'-Dihydroxynaphthylsulfonyl-(1')-/-naphthalin-(5)-sulfonsaures Natriumsalz (VIIA)

11,8 g 1-Naphthalinsulfon-5-sulfonsaures Na-Salz wurden unter den bei Verbindung VI A angegebenen Versuchbedingungen mit 6,3 g 1,2-Naphthochinon behandelt. Es bildete sich eine dunkelbraune Lösung, aus der nach einiger Zeit sich eine braune Masse abschied. Diese wurde abgesaugt und durch mehrmaliges Umsalzen mit Kochsalz gereinigt.

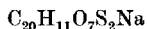
Ausbeute etwa 60%.



(Mol.-Gew. 452) ber.: S 14,1%;
gef.: S 9,8% (Rohprodukt).

1-/3',4'-Dioxonaphthylsulfonyl-(1')-/-naphthalin-5-sulfonsaures Na-Salz (VII B)

Zur Oxydation zum Chinonsulfon wurde 1 g ungereinigtes Hydrochinonsulfonylarylsulfonat in 300 ml Wasser gelöst und nachdem, wie bei Verbindung VI B bereits geschildert, in eine Lösung von 150 ml m/6 KH_2PO_4 und 6 g FREMYSchem Salz in 400 ml Wasser gegossen. Von zunächst anfallenden schmutzig-braunen Produkten wurde wie üblich schnell abfiltriert und die klare kirschrote Oxydationslösung stengelassen. Nach einiger Zeit hatte sich ein geringer Anteil eines rotbraunen Niederschlages abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren wurde durch Zugabe von festem Kochsalz das Chinonsulfon als gelb-brauner voluminöser Niederschlag erhalten.



(Mol.-Gew. 450) ber.: S 14,2%;
gef.: S 13,1% (NaCl als Begleitprodukt).

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK sei an dieser Stelle für sein förderndes Interesse an der Arbeit gedankt.

Unser Dank gilt den Herren Dr. BENDL † und Dr. SCHUHMAN vom VEB Farben Wolfen für die Überlassung wichtiger Ausgangsmaterialien. Außerdem sei an dieser Stelle Herr Dipl.-Chem. DEHNE und Frau M. MALY für meßtechnische Mithilfe gedankt.

¹⁹⁾ Anmerkung: Weitere Versuche sind noch nicht abgeschlossen und werden später veröffentlicht.

Halle (Saale), Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Witternberg.