

Zur Oxydation mit Chinonen

HANS-DIETER BECKER und
ERICH ADLER*Institutionen för organisk kemi, Chalmers
Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden*

Braude, Brook und Linstead¹ untersuchten Chinone mit hohem Redoxpotential auf ihre Verwendbarkeit als Dehydrierungsmittel. Dabei fanden sie, dass 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDB) Hydro-

aromaten schon bei Zimmertemperatur dehydriert. In siedendem Dioxan oder Benzol gehen Δ^4 - oder $\Delta^{4,6}$ -Steroid-3-ketone in Gegenwart von DDB in die entsprechenden $\Delta^{1,4}$ - bzw. $\Delta^{1,4,6}$ -3-Ketone über². Durch Einwirkung von DDB bei Zimmertemperatur auf α,β -ungesättigte Steroid-alkohole gelang kürzlich Burn, Kirk und Weston³ die selektive Oxydation der Allylalkoholgruppe.

In Hinblick auf ligninchemische Fragestellungen untersuchten wir jetzt die Oxydation einiger Benzylalkohole mit DDB. Es zeigte sich, dass Benzylalkohole bei Zimmertemperatur in die entsprechenden Car-

Tabelle 1. Oxydation einiger Benzylalkohole mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

Alkohol	Oxydationsprodukt	Mol DDB Mol Alkohol	Ausbeute Mol DDH Mol Alkohol	Reaktionszeit (Stunden)
		1.4	0.87	24
		2.9	0.96	19
		1.2	0.96	23
		2.2	0.89	18

bonylverbindungen übergeführt werden. Gesättigte Alkoholgruppen wurden dabei nicht angegriffen.

Überraschenderweise gelang die selektive Oxydation der Benzylalkoholgruppe auch, wenn die *p*-Stellung durch Hydroxyl substituiert war. Hierin erweist sich das DDB dem für die selektive Oxydation von Benzylalkoholen ebenfalls verwendbaren aktiven Mangandioxyd überlegen, da letzteres auch die phenolische Hydroxylgruppe angreift⁴.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die von uns vorläufig untersuchten Reaktionen. Diese wurden, wie für Allylalkohole beschrieben³, in trockenem Dioxan ausgeführt. Vom auskristallisierten 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-hydrochinon (DDH) wurde abgesaugt und die Lösung über eine Säule von Al₂O₃ filtriert, worauf mit Äther nachgewaschen wurde. Aus den vereinigten Filtraten kristallisierten beim Eindunsten die entsprechenden Carbonylverbindungen; sie wurden durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischem Material identifiziert.

Früher war bereits die Oxydation von Benzylalkoholen mit Tetrachlor-*o*-benzochinon von Braude und Mitarb.⁵ untersucht worden, jedoch waren die Ausbeuten hierbei unbefriedigend.

Über die Verwendung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon zu analytischen Untersuchungen am Lignin soll später berichtet werden.

Wir danken *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd* für die Gewährung eines Forschungsbeitrages.

1. Braude, E. A., Brook, A. G. und Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1954** 3569.
2. Burn, D., Kirk, D. N. und Petrow, V. *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960** 14.
3. Burn, D., Petrow, V. und Weston, G. O. *Tetrahedron Letters* No. **9** (1960) 14.
4. Freudenberg, K. und Grion, G. *Chem. Ber.* **92** (1959) 1355.
5. Braude, E. A., Linstead, R. P. und Woolbridge, K. R. *J. Chem. Soc.* **1956** 3070.

Eingegangen am 19. Dezember 1960.

The Sulfonation of Iodobenzene

N. HESSELBJERG CHRISTENSEN

*Danish Atomic Energy Commission,
Risø, Denmark*

The anhydride of the *p*-iodobenzenesulfonic acid, pipsan, labelled with ¹³¹I or ³⁵S, has become an invaluable tool in the determination of steroid hormones in sub-microgramme quantities¹⁻³.

The preparation of the pipsan by conventional methods¹ has proved impractical from the point of view of radiation protection. It was therefore found of interest to study the formation of arylsulfonic acid anhydride from aryl halide and oleum at room temperature. This type of reaction has been known for many years^{4,5}, and recently Lukashovich⁶ has worked out approximate conditions for separation of such compounds.

The original method of recovering the anhydride is to pour the sulfonation mixture on to ice, whereby the insoluble anhydride precipitates. The present paper describes a method of isolating pipsan from the sulfonation mixture without the use of ice or water. The modification proves of benefit, especially in a remote handling procedure⁷. Further, the conditions for optimal separation of the pipsan have been studied in detail.

Sulfonations of iodobenzene conducted on a semi-micro scale with varying amounts of oleum containing varying amounts of SO₃ revealed that within a rather narrow range of conditions the sulfonic acid anhydride separated rapidly in a yield of 50–60%, which is at least as good as the yield reported by Lukashovich⁶.

Experimental. The samples of oleum were prepared by mixing "60% free SO₃" (p.a.) oleum and conc. sulfuric acid (p.a.), and the contents of total SO₃ in the mixtures were determined by titration according to Rosin⁸. The iodobenzene was a British Drug Houses preparation, "not less than 98%". Weighed amounts of the components (0.5 g of iodobenzene and 0.5–4 g of oleum) were mixed in 10 ml centrifuge tubes and kept at 0° for 3 h, whereupon the precipitate, if any, was centrifuged down and the supernatant removed. The precipitate was washed consecutively with 5 ml of acetic acid anhydride, 2 × 4 ml of