

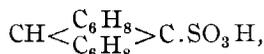
**363. G. Schroeter: Über Hydrierung des Anthracens, 2. Mitteilung<sup>1)</sup>: Umwandlungen der Okthracen-sulfonsäure. (Bearbeitet in Gemeinschaft mit S. Götzky.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1927.)

Okthracen haben wir den Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{18}$  genannt, der 1. leicht und quantitativ aus Anthracen durch katalytische Reduktion, 2. aus Tetralin, 3. aus Oktanthren durch katalytische Einwirkung von  $AlCl_3$ , 4. durch Synthese aus 2-Tetralyl-buttersäure über das Okthracenon gewonnen wird. Systematisch eindeutig müßte man diesen Kohlenwasserstoff 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen benennen, um ihn von den mindestens 20 möglichen isomeren Oktahydro-Derivaten des Anthracens zu unterscheiden; diese Bezeichnung ist aber zu schleppend für dieses wohl am leichtesten zugängliche Anthracen-Derivat, das geeignet ist, zahlreiche Abkömmlinge zu liefern<sup>2)</sup>.

Von den Abkömmlingen des Okthracens ist der am leichtesten herzustellende die *ms*-Okthracen-sulfonsäure,



deren Gewinnung und einfachste Derivate wir schon beschrieben haben (l. c., S. 2022). Über weitere bemerkenswerte Umwandlungen dieser Säure berichten wir im Folgenden.

Ein überraschendes Ergebnis hat schon die eingehendere Untersuchung des Vorgangs der Sulfierung des Okthracens erbracht: In der ersten Mitteilung wurde betont, daß zur Erzielung guter Ausbeuten an Okthracen-sulfonsäure aus Okthracen und Schwefelsäure ein Digerieren von nur 5–10 Min. Dauer und eine 70° nicht wesentlich übersteigende Temperatur einzuhalten sei. Wird nun die Zeitdauer der Einwirkung verlängert, so vermindert sich die Menge der schon in den ersten Minuten des Einwirkens ausgeschiedenen, auch in warmer konz. Schwefelsäure schwer löslichen Okthracen-sulfonsäure<sup>3)</sup>, und diese enthält nach dem Abnutschen kleine Mengen einer isomeren Säure, nämlich Oktanthren-sulfonsäure, wie sich durch partielle Hydrolyse des Gemisches (s. w. u.) leicht nachweisen läßt. Die Hauptmenge der durch diese Umlagerung gebildeten Oktanthren-sulfonsäure aber bleibt

<sup>1)</sup> B. 57, 2003, 2025, 1990 [1924].

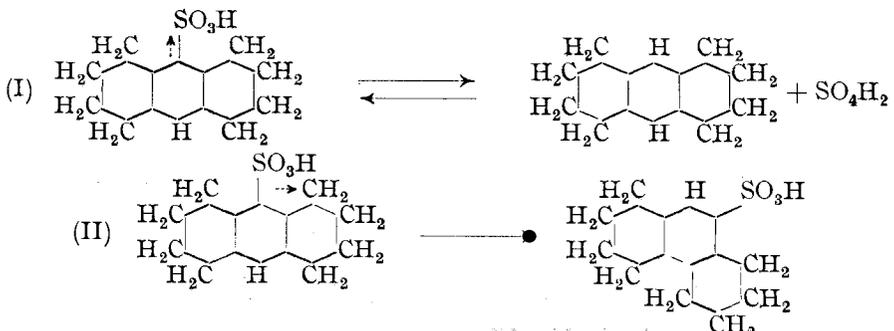
<sup>2)</sup> Diesen Nomenklatur-Vorschlag habe ich schon 1920 (vergl. Chem.-Ztg. 44, 758) gemacht; er scheint aber noch nicht allgemein angenommen worden zu sein, da sowohl v. Braun (B. 58, 2667 ff. [1926]) als auch Skita (B. 58, 2685 ff. [1926]) unpräzis diesen Kohlenwasserstoff als „Oktahydro-anthracen“ bezeichnen.

<sup>3)</sup> Auch eine Vermehrung des nach kurzer Einwirkung nur in Spuren unverändert gebliebenen Okthracens ist in späteren Phasen des Prozesses festzustellen.

in der Schwefelsäure gelöst und wird aus der abgenutzten schwefelsauren Mutterlauge durch Eiszusatz abgeschieden. Bei lange fortgesetztem oder bei erhöhter Temperatur durchgeführtem Erwärmen kann alle Okthracen-sulfonsäure zum Verschwinden gebracht werden, und man erhält nur noch Oktanthren-sulfonsäure, dann allerdings in verminderter Ausbeute infolge oxydativer Nebenreaktionen, die sich durch Entweichen reichlicher Mengen  $\text{SO}_2$ -Gas verraten. Ganz unterdrücken lassen sich diese oxydativen Nebenreaktionen nicht, aber sie lassen sich auf ein geringes Maß heruntersetzen. Diese Umlagerung der Okthracen-sulfonsäure in Oktanthren-sulfonsäure geht nur in der schwefelsauren Lösung vor sich; wird das trockne Natriumsalz der Okthracen-sulfonsäure unter vermindertem Druck erhitzt, so spaltet es sich zu 80–85% in Okthracen,  $\text{SO}_2$  und Natriumsulfat; verwendet man hierbei Gemische von okthracen- und oktanthren-sulfonsaurem Natrium, so bleibt Oktanthren-natrium-sulfonat unverändert, und nur das Okthracen-sulfonat verfällt der Spaltung in Okthracen usw.

Wir haben schon früher eine Umwandlung von Okthracen in Oktanthren beschrieben (l. c., S. 1990), nämlich mittels kleiner Mengen Aluminiumchlorid, aber dieser Prozeß ist in seinem Verlauf ein ganz anderer: er ist reversibel, d. h. man gelangt zu demselben Gleichgewichtsgemisch von Okthracen und Oktanthren nebst etwas Dodekahydro-triphenylen sowohl, wenn von reinem Okthracen, als auch wenn von reinem Oktanthren ausgegangen wird.

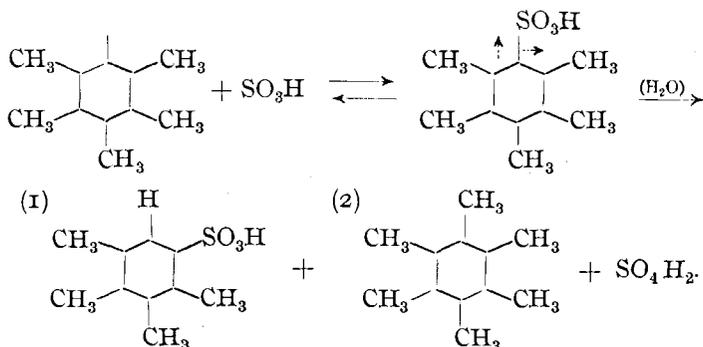
Jene weiter oben beschriebenen, merkwürdigen Vorgänge erklären wir folgenderart: Die Sulfo-Gruppe in der *ms*-Okthracen-sulfonsäure befindet sich unter dem Einfluß der beiden orthoständigen Tetramethylenketten in starken Schwingungen, die in eine longitudinale und in eine transversale Komponente zerlegt gedacht werden können. Gelangt unter dem Einfluß der Longitudinalschwingung die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe aus dem Bereich der Anziehungssphäre des *meso*-C-Atomes des Okthracen-Moleküls, so bilden sich aus den beiden Radikalen  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  unter Aufnahme von Wasser (es ist hierbei etwa 94-proz. oder mit etwas Eisessig verdünnte Schwefelsäure anzuwenden) immer wieder Okthracen und Schwefelsäure, die Okthracen-sulfonsäure regenerieren (Vorgang I). Bei den Transversalschwingungen dagegen stößt die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe gegen eine orthoständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe einer der Tetramethylenketten und wird bei besonders starken Stößen diese Gruppe verdrängen; in dem so entstehenden Radikalmolekül wird die einseitig abgelöste Tetramethylenkette das noch vorhandene *meso*-H-Atom in die zweite, von der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe verlassene, freie *meso*-Stelle verschieben, und so entsteht Oktanthren-sulfonsäure (Vorgang II):



Der Vorgang I ist in der schwefelsauren Lösung, wie gesagt, reversibel, der Vorgang II nicht, weil in der Oktanthren-sulfonsäure die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe nicht mehr durch 2 Orthosubstituenten räumlich beeinflußt und diese Säure daher unter den Versuchsbedingungen beständig ist; folglich muß schließlich alle Okthracen-sulfonsäure in Oktanthren-sulfonsäure verwandelt werden, soweit nicht das immer wieder entstehende Radikal  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}$  (s. Vorgang I) der Oxydation durch die überschüssige warme konz. Schwefelsäure (s. o.) anheimfällt. Beim Erhitzen des trocknen Okthracen-natrium-sulfonates tritt offenbar gleichfalls unter dem Einfluß der Longitudinalschwingungen Dissoziation in die Radikale  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}$  und  $\text{SO}_3\text{Na}$  ein, der Rest  $\text{SO}_3\text{Na}$  zerfällt aber bald in  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , und das Radikal  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}$  nimmt aus einem anderen Teil der Moleküle Wasserstoff auf (wahrscheinlich unter Bildung von Anthracen) und gibt Okthracen, so daß der ganze Vorgang sich durch folgendes Schema wiedergeben läßt:



Wenn auch der Verlauf dieser Reaktionen in seiner Eigenart besonders dasteht, so läßt er sich doch in eine gewisse Beziehung bringen zu dem von O. Jacobsen<sup>4)</sup> beobachteten Verhalten des Durols gegen Schwefelsäure; denn auch die Durol-sulfonsäure zerfällt — u. E. unter dem Einfluß von Longitudinalschwingungen der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe — zum Teil wieder in Durol und Schwefelsäure. Die Transversalschwingungen aber haben bei der Durol-sulfonsäure die Bildung eines verwickelten Gemisches von Substanzen zur Folge. Man betrachtet daher zweckmäßig zum Vergleich mit unserer Reaktion die im Verlauf einfachere, grundsätzlich aber ähnliche Umsetzung des Pentamethyl-benzols mit Schwefelsäure: Auch die Pentamethyl-benzol-sulfonsäure stößt infolge von Longitudinalschwingungen leicht die Sulfogruppe wieder ab unter Dissoziation in den  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6-$  und den  $\text{SO}_3\text{H}$ -Rest, die wieder z. T. Pentamethyl-benzol und Schwefelsäure bilden, bei den Transversalschwingungen aber wird eine orthoständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe verdrängt, es bildet sich *vic.*-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure (1), die dadurch in Freiheit gesetzte  $\text{CH}_3$ -Gruppe lagert sich an einen der bei den Longitudinalschwingungen frei gewordenen Pentamethyl-benzolreste und bildet Hexamethyl-benzol (2). Also vollzieht sich die Reaktion hier nicht intramolekular, wie oben bei der Okthracen-sulfonsäure, sondern intermolekular zwischen mehreren Molekülen Pentamethyl-benzol-sulfonsäure:



<sup>4)</sup> B. 19, 1209 [1886], 20, 900 [1887].

Jedenfalls ersieht man auch hieraus wieder eine Analogie zwischen Okthracen und Durol, auf die wir z. B. bei der Oxydation des Okthracens zu Pyromellitsäure (l. c., S. 2009) schon hingewiesen haben (vergl. auch w. u.).

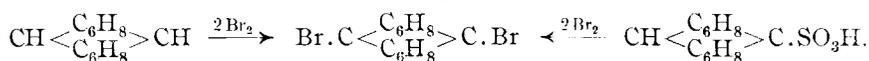
Bei zusammenfassender Betrachtung der schon zahlreich bekannt gewordenen Beeinflussungen von aromatischen Substituenten durch 2 flankierende Orthogruppen — es sei an die V. Meyersche Ester-Regel, an die leichte Abspaltbarkeit von Säureresten O:CR in Ketonen der Gruppierung

$\begin{array}{c} R' \\ | \\ \text{---} \text{C} \\ | \\ R'' \end{array}$  (Klages) u. a. m. erinnert — kann kein Zweifel bestehen, daß hier eine Gesetzmäßigkeit vorliegt. Die oben entwickelte Hypothese der Longitudinal- und Transversalschwingungen hat als Arbeitshypothese auf diesem Gebiet mehrfach gute Dienste

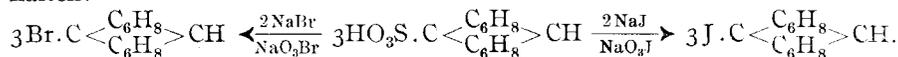
getan und dürfte geeignet sein, die hier herrschenden Gesetze zu erfassen. Freilich wird nicht nur jene Orthosubstitution an sich, sondern auch die chemische Natur der Gruppen, welche die angenommenen außergewöhnlichen Schwingungen ausführen oder von ihnen betroffen werden, zu berücksichtigen sein. Das zeigen die weiter unten zu berichtenden Beobachtungen aus der Okthracen-Reihe<sup>5)</sup>.

Der Lockerungszustand der Sulfonsäure-Gruppe in der *ms*-Okthracen-sulfonsäure tritt auch bei der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure zutage, über die gleichfalls schon in der früheren Mitteilung (l. c., S. 2022) kurz berichtet wurde: diese Hydrolyse vollzieht sich bei der Okthracen-sulfonsäure erheblich leichter als bei der Oktanthren-sulfonsäure, erstere gibt schon bei kurzem Kochen mit der Salzsäure glatt Okthracen und Schwefelsäure, die Oktanthren-sulfonsäure braucht zur analogen Zerlegung das 8–10-fache an Zeit.

Ebenso wird bei der Einwirkung von Bromwasser oder Brom in Eisessig-Lösung die Sulfogruppe der Okthracen-sulfonsäure sofort abgespalten: man erhält bei Anwendung von 2 Mol. Brom glatt *ms*-Dibrom-okthracen, bei Anwendung eines Unterschusses von Brom auch das Dibromprodukt neben unveränderter Okthracen-sulfonsäure. Auch Okthracen selber liefert mit Brom stets Dibrom-okthracen, sogar auch bei Brom-Überschuß:



Wirkt jedoch nascierendes Brom oder Jod, sog. Bromier- oder Jodiersalz (2 NaBr + NaO<sub>3</sub>Br bzw. 2 NaJ + NaO<sub>3</sub>J) in saurer Lösung, auf Okthracen-sulfonsäure ein, so wird glatt unter völliger Ausnutzung des Halogens in wohlkristallisierter Form *ms*-Monobrom- oder Monojod-okthracen erhalten:

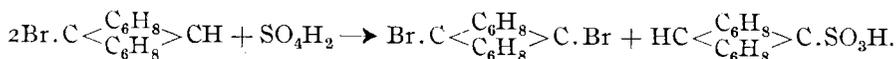


<sup>5)</sup> Darüber haben wir auch bei unseren, noch unveröffentlichten Tetralon-Forschungen aufschlußreiche Beobachtungen gemacht; z. B. werden 4-Methyl-5-(6)CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>

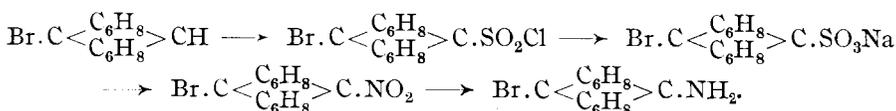
tetralone, CH<sub>3</sub>.(4)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>—(5)CO, durch Mineralsäuren zu  $\gamma$ -Aryl-buttersäuren, CH<sub>3</sub>.(4)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(6).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH, aufgespalten (Longitudinalschwingungs-Spaltung), (6)CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>

dagegen wird bei den 4-Isopropyl-5-tetralonen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.(4)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>—(5)CO die Isopropylgruppe, die gegen die Stöße der Transversalschwingungen weniger widerstandsfähig ist, eliminiert, und der Tetralonring bleibt erhalten (Schroeter und Glusckke).

Diese Monohalogen-okthracene sind für die Herstellung weiterer aromatisch substituierter Abkömmlinge des Okthracens geeignet. Unmittelbarer Sulfurierung mit Schwefelsäure ist freilich das Monobrom-okthracen nicht zugänglich, vielmehr tritt bei energischer Behandlung mit Schwefelsäure Disproportionierung ein derart, daß sich *ms*-Dibrom-okthracen und Okthracen-sulfonsäure bildet<sup>6)</sup>:

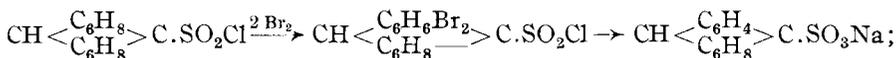


Dagegen wird mit Chlor-sulfonsäure aus *ms*-Monobrom-okthracen glatt *ms*-Monobrom-okthracen-sulfochlorid und aus diesem durch Verseifung das Na-Salz der *ms*-Brom-okthracen-sulfonsäure erhalten. In dieser letzteren Säure wird durch Salpetersäure die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe durch die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ersetzt, es entsteht *ms*-Brom-nitro-okthracen, das zum *ms*-Brom-amino-okthracen reduzierbar ist:



Damit ist ein Weg geebnet, um aus Okthracen verschiedenartige Substitutionsprodukte der Mesoreihe zu gewinnen (s. auch den Versuchsteil).

Viel fester als die freie Sulfogruppe ist die Sulfochlorid-Gruppe im *ms*-Okthracen-sulfochlorid,  $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_8]_2\text{C} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ , gebunden, das glatt und ohne Umlagerungsgefahr (s. o.) aus Okthracen und Chlor-sulfonsäure (l. c., S. 2022) erhalten wird: die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe wird nicht leicht vom Kohlenstoff abgetrennt, sie verhindert andererseits auch die Substitution des zweiten *meso*-H-Atoms und drängt die Substitution in eine der Tetramethylenketten, z. B. erhält man mit Brom glatt ein *eso*-Dibromderivat des Okthracen-sulfochlorids, das mit alkohol. Kali die beiden Bromatome als Bromkalium abspaltet und unter gleichzeitiger Verseifung der Sulfochloridgruppe das Na-Salz der Tetracenen-sulfonsäure gibt, die so bequem aus Okthracen herstellbar ist:

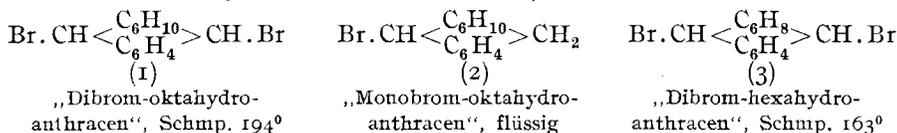


daß ein Tetracenen-Derivat vorliegt, geht aus der Umwandlung dieser Sulfonsäure mit Brom in das gleiche *ms*-Dibrom-tetracenen hervor, welches schon früher (l. c. S. 2014) aus Tetracenen (1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen) erhalten und von uns beschrieben worden ist. Auch liefert diese *ms*-Tetracenen-sulfonsäure durch Hydrolyse Tetracenen selber.

Diese Beobachtungen und Feststellungen gaben zu einer weiteren Kritik der schon in unserer ersten Mitteilung (l. c., S. 2007 ff.) zum großen Teil richtiggestellten Angaben M. Godchots über „Oktahydro-anthracen“ und seine Abkömmlinge Anlaß, und zwar handelt es sich hier noch um die Haloge-

<sup>6)</sup> Ähnlich liefert nach O. Jacobsen, B. **20**, 2835 [1887], Brom-durol bei Behandlung mit Schwefelsäure Dibrom-durol neben Durol bzw. dessen weiteren Umwandlungsprodukten.

nierungsprodukte. Godchot gibt an, daß er bei der Bromierung aus „Oktahydro-anthracen“ 3 Produkte erhalten habe<sup>7)</sup>:



(2) soll bei Destillation oder Alkali-Behandlung leicht ein „Hexahydro-anthracen“, (3) bei der Oxydation einen Alkohol, das sog. Dihydro-oxanthranol, liefern. Diese unzutreffenden Angaben Godchots sind folgenderart zu berichtigen: das „Dibrom-oktahydro-anthracen“ (1) ist *ms*-Dibrom-okthracen,  $\text{Br. C}[\text{C}_6\text{H}_8]_2\text{C. Br}$ , Schmp. 200–201<sup>0</sup>, es ist bei normaler Bromierung des „Oktahydro-anthracens“ (Okthracens) mit 2 Mol. Brom das einzige entstehende Produkt. Der flüssige Körper (2) Godchots ist nicht etwa identisch mit unserem, große Krystallisationsfähigkeit zeigenden *ms*-Monobrom-okthracen, Schmp. 74–75<sup>0</sup> (s. o.), sondern wahrscheinlich ein Gemisch, das hauptsächlich aus unverändertem Okthracen mit Dibrom-okthracen bestand; denn wir haben solche ölige Gemische bei unvollkommener Bromierung des Okthracens gleichfalls erzielt, aber gefunden, daß sie bei fraktionierter Destillation oder Krystallisation in ihre Komponenten zerlegbar sind (s. w. o.). Das „Hexahydro-anthracen“ Godchots (s. o.) war daher wahrscheinlich unreines Okthracen. Der Körper (3) Godchots schließlich war wahrscheinlich nicht ganz reines *ms*-Dibrom-tetracen,  $\text{C}_6\text{H}_8[\text{C. Br}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 166–168<sup>0</sup>, gebildet durch partielle Überbromierung von Dibrom-okthracen und nachfolgende 2-malige HBr-Abspaltung; das sog. Dihydro-oxanthranol Godchots dürfte Tetracenchinon,  $\text{C}_6\text{H}_8[\text{CO}]_2\text{C}_6\text{H}_4$  (vergl. l. c., S. 2012), gewesen sein, dessen Bildung aus Dibrom-tetracen leicht erklärbar ist, worüber wir noch später experimentelle Mitteilungen machen werden. — Was hier von den Bromierungsprodukten gesagt ist, gilt *ceteris paribus* auch für die Godchotschen Chlorierungsprodukte des „Oktahydro-anthracens“ (l. c.).

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Umwandlung von Okthracen in Oktanthren-9-sulfonsäure.

18.6 g Okthracen wurden mit 110 g konz. Schwefelsäure 50 Min. bei 75<sup>0</sup> digeriert; dabei entwickelt sich SO<sub>2</sub>, dessen Menge durch Auffangen des Gases in Bromwasser und Bestimmung als Schwefelsäure zu 0.16 g ermittelt wurde. Die abgeschiedene Sulfonsäure wurde auf einer Glasfilter-Nutsche scharf abgesaugt, mit kalter konz. Salzsäure gewaschen und durch 2-stdg. Kochen mit 180 g rauchender Salzsäure am Rückflußkühler hydrolysiert. Aus den nach Erkalten abgesaugten Krystallen wurden mit Wasser 0.8 g Oktanthren-sulfonsäure ausgewaschen und 9.8 g reines Okthracen als Rückstand gewonnen. Die ursprüngliche schwefelsaure Mutterlauge schied beim Versetzen mit dem gleichen Vol. Eis den Hauptteil der entstandenen Oktanthren-sulfonsäure teils krystallinisch, teils in zäher Form aus. Die Säure wurde nach Abtrennen von der wäßrig-sauren Flüssigkeit ebenso wie der oben gewonnene Teil der Oktanthren-sulfonsäure in das Natriumsalz verwandelt, von dem insgesamt 10 g (wasser-frei) gewonnen wurden. Dieses Salz wurde nach Umkrystallisieren aus Wasser analysiert und identifiziert:

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 1, 714 [1907].

0.9952 g Sbst. (krystallwasser-haltig) verloren bei 120° 0.1941 g H<sub>2</sub>O. — 0.2356 g Sbst. (trocken): 0.0570 g SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na + 4H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 20.0. Gef. H<sub>2</sub>O 19.5.  
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na. „ Na 7.98. „ Na 7.90.

0.8 g wasser-freies Salz lieferten bei Behandlung mit 0.7 g Phosphortetrachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade 0.7 g Oktanthren-sulfochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>Cl, Schmp. 131°, welches mit einem aus reinem Oktanthren gewonnenen Präparat (vergl. I. c., S. 2030) den gleichen Misch-Schmelzpunkt gab.

1 g wasser-freies Salz, in Wasser gelöst und mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung versetzt, lieferte 1.2 g weißflockigen Niederschlag vom Schmp. 147—148.5° nach Umkrystallisieren aus Eisessig und gleichem Misch-Schmelzpunkt mit einem aus reinem Oktanthren durch Sulfurieren und Bromieren gewonnenen Präparat; es lag also 9.10-Dibrom-oktanthren vor:

0.1228 g Sbst.: 0.1344 g AgBr. — C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 46.49. Gef. Br 46.37.

Durch diese Daten ist die Reinheit und die Identität der aus Okthracen gewonnenen Oktanthren-sulfonsäure nachgewiesen, die schließlich noch durch hydrolytische Spaltung des Salzes durch 24-stdg. Kochen mit rauchender Salzsäure zu reinem Oktanthren, Schmp. 16.5°, Sdp.<sub>16.5</sub> 168°, erhärtet wurde.

Der Versuch zur vollständigen Umwandlung des Okthracens in Oktanthren-sulfonsäure wurde folgendermaßen ausgeführt: 9.3 g Okthracen mit 50 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm Eisessig (als Verdünnungsmittel) wurden 20 Min. auf 90—100° erwärmt; dabei geht alles in Lösung, es entwickelt sich auch hier durch Nebenreaktion SO<sub>2</sub>, dessen Menge 0.83 g betrug. Die dunkelfarbige Lösung wurde mit 40 g Eis verdünnt und die Sulfonsäure mit gesättigter Kochsalz-Lösung als Natriumsalz ausgefällt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert; Ausbeute an getrocknetem Na-Salz 9.5 g. Zur Identifizierung wurde wie oben aus einer Probe nochmals umkrystallisierten Salzes das Chlorid, Schmp. 131° nach Umkrystallisieren aus Essigester, hergestellt; es lag also Oktanthren-sulfonsäure vor. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation des Na-Salzes enthielt noch etwas oktanthren-sulfonsaures Salz, das aber verunreinigt war durch leichter lösliche Salze, deren Entstehung durch die erwähnte oxydative Nebenreaktion zu erklären ist; Okthracen oder Okthracen-sulfonsäure war, wie durch einen Hydrolysen-Versuch (s. u.) nachgewiesen wurde, nicht mehr vorhanden. Die Ausbeute an reiner Oktanthren-sulfonsäure betrug bei diesem Versuch 66% (9.5 statt 14.4 g); sie konnte bei einigen Versuchen auf 70—85% gesteigert werden.

## 2. Hydrolyse eines Gemisches von Okthracen- und Oktanthren-sulfonsäure.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, um nachzuweisen, daß ein Gemisch von Okthracen- und Oktanthren-sulfonsäure durch kurze Zeit andauernde Hydrolyse quantitativ getrennt werden kann: Das Gemisch von 1.73 g okthracen-sulfonsaurem und 1.15 g oktanthren-sulfonsaurem Natrium wurde mit 25 ccm rauchender Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Krystall-Ausscheidung abgenutscht, mit Wasser extrahiert und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 1.1 g reines Okthracen, Schmp. 73—74°. Der wäßrige Extrakt lieferte nach Neutralisieren mit NaOH 1.1 g oktanthren-sulfonsaures Natrium, dessen Reinheit durch Umwandlung in das bei 130—131° schmelzende Sulfochlorid (s. o.) erwiesen wurde.

Diese Feststellung der fast quantitativen Trennbarkeit von Okthracen- und Oktanthren-sulfonat ist auch deshalb praktisch wichtig, weil, wie I. c.

mitgeteilt (S. 1998), aus Tetralin durch  $\text{AlCl}_3$ -Katalyse ein Gemisch von Okthracen und Oktanthren entsteht, das zwar zum großen Teil, aber nicht vollständig durch Ausfrieren getrennt werden kann; die partielle Hydrolyse der Sulfonate gibt nun auch hierfür das Mittel in die Hand.

### 3. Hitze-Spaltung von okthracen-sulfonsaurem Natrium.

28.8 g eines Gemisches der wohlgetrockneten Natriumsalze der Okthracen- und Oktanthren-sulfonsäure werden unter 13 mm Druck im Ölbad von 230–240° ca. 6 Stdn. erhitzt; es destillieren in die Vorlage 10.2 g reines Okthracen, 0.8 g  $\text{SO}_2$  entweichen (in einer Wasser-Vorlage aufgefangen und durch Titration mit Permanganat bestimmt), der verbleibende Salzurückstand, rd. 15 g, enthielt neben schwefelsaurem Natrium unverändertes oktanthren-sulfonsaures Natrium, das nach Umkrystallisieren aus Wasser als solches durch Überführung in Dibrom-oktanthren, Schmp. 148–149° (s. o.) und in Oktanthren-sulfochlorid, Schmp. 130–131°, identifiziert wurde. Okthracen-sulfonsaures Natrium war also in Okthracen,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  gespalten, das oktanthren-sulfonsaure Salz unverändert geblieben.

Wiederholung des obigen Versuches mit reinem, aus *ms*-Oktanthren-sulfochlorid durch Verseifen gewonnenen, okthracen-sulfonsaurem Natrium ergab nahezu völlige Spaltung des Salzes in Okthracen,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

### 4. Bromierung von Okthracen-sulfonsäure und Oktanthren mit molekularem Brom.

a) 6.5 g Okthracen-sulfonsäure (25 Millimol) in 20 ccm Eisessig wurden mit 4 g Brom (25 Millimol) in 10 ccm Eisessig versetzt; beim Abkühlen und Einengen wurden 3.85 g Dibrom-okthracen,  $\text{Br.C}[\text{C}_6\text{H}_8]_2\text{C.Br.}$  Schmp. 199–200°, nach Umkrystallisieren aus Eisessig erhalten; aus der Mutterlauge wurden 3.5 g unveränderte Okthracen-sulfonsäure in Form ihres Natriumsalzes isoliert. — Das gleiche Ergebnis hatte die Bromierung bei Anwendung des Na-Salzes statt der freien Sulfonsäure.

b) 1.86 g Okthracen (10 Millimol) in 15 ccm Chloroform werden mit 1.6 g Brom (10 Millimol) in 15 ccm Chloroform versetzt; nach Verschwinden der Brom-Farbe wurde das Chloroform abdestilliert; der Rückstand, aus Eisessig umkrystallisiert, gab 1.6 g Dibrom-okthracen. Schmp. 200–201° nach 2-maligem Umkrystallisieren. Aus der Mutterlauge konnten 0.8 g unverändertes Okthracen, Schmp. 72–73°, wiedergewonnen werden.

1.86 g Okthracen (10 Millimol), wie oben mit 3.2 g Brom (20 Millimol) behandelt, ergaben 3.6 g Dibrom-okthracen neben 1.5 g Bromwasserstoff.

### 5. Halogenierung von Okthracen-sulfonsäure mit naszierendem Halogen.

a) 10.8 g okthracen-sulfonsaures Natrium (30 Millimol) werden in 80 ccm *n*-Salzsäure gelöst und bei 40° mit einer Lösung von 2.38 g Kaliumbromid (20 Millimol) und 1.67 g Kaliumbromat (10 Millimol) in 50 ccm Wasser unter Rühren versetzt; nach Zusatz eines größeren Teiles der Bromiersalz-Lösung beginnt die Ausscheidung des *ms*-Monobrom-okthracens, dessen Bildung durch schließliches Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wird. Nach Erkalten befindet sich das *ms*-Monobrom-okthracen,  $\text{Br.C}[\text{C}_6\text{H}_8]_2\text{CH}$  als Krystallkuchen am Boden der Flüssigkeit. Ausbeute 6.4 g; Schmp.

74–75°, lange, farblose Nadeln nach Umkrystallisieren aus Eisessig. Das Brom ist aromatisch fest gebunden, es wird durch Kochen mit Silbernitrat oder Alkalien nicht abgespalten, beim Glühen mit Kalk entsteht ein Sublimat von Anthracen.

0.1014 g Sbst.: 0.0722 g AgBr. —  $C_{14}H_{17}Br$ . Ber. Br 30.19. Gef. Br 30.30.

b) 1.8 g okthracen-sulfonsaures Natrium (5 Millimol) in 12 ccm *n*-Salzsäure werden bei 35° mit einer Lösung von 0.36 g Kaliumjodat und 0.55 g Kaliumjodid in 12 ccm Wasser versetzt, die Abscheidung des *ms*-Jod-okthracens beginnt hier sofort. Ausbeute 1.4 g *ms*-Monojod-okthracen,  $J \cdot C[C_6H_8]_2CH$ , Schmp. 72–73°; lange, wohlausgebildete Nadeln aus Eisessig, ist gleichfalls indifferent gegen Silbernitrat und Alkali, gibt beim Glühen mit Kalk gleichfalls Anthracen, Schmp. 213°.

0.1025 g Sbst.: 0.0770 g AgJ. —  $C_{14}H_{17}J$ . Ber. J 40.7. Gef. J 40.6.

#### 6. Sulfierung von *ms*-Monobrom-okthracen.

a) 0.5 g *ms*-Brom-okthracen wurden mit 3 ccm absol. Schwefelsäure kurze Zeit bei 50–60° digeriert, nach Abkühlen mit Eis versetzt, der Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 0.25 g weißes Pulver, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 199–200° schmolz und sich als Dibrom-okthracen erwies:

0.0954 g Sbst.: 0.1013 g AgBr. —  $C_{10}H_{16}Br_2$ . Ber. Br 46.48. Gef. Br 46.39.

Aus der schwefelsauren Mutterlauge konnte Okthracen-sulfonsäure als Na-Salz isoliert werden.

b) Glatte Sulfierung des Brom-okthracens erfolgte mit Chlor-sulfonsäure: 4 g feingepulvertes *ms*-Brom-okthracen wurden unter Rühren und Kühlen allmählich in 12 ccm Chlor-sulfonsäure eingetragen, das alsbald sich bildende *ms*-Brom-okthracen-sulfochlorid geht zum größten Teil nicht in Lösung, der entstandene Krystallbrei wird in Eispulver eingerührt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5.4 g. Das so gewonnene *ms*-Brom-okthracen-sulfochlorid,  $Br \cdot C[C_6H_8]_2C \cdot SO_2Cl$ , ist fast rein und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 146–147°.

0.2184 g Sbst.: 0.1993 g AgCl + AgBr; davon gaben 0.073 g mit Chlor 0.0632 g AgCl.

$C_{14}H_{16}SO_2ClBr$ . Ber. Br 22.04, Cl 9.76. Gef. Br 22.02, Cl 9.77.

4 g *ms*-Brom-okthracen-sulfochlorid, in 10 ccm Alkohol suspendiert, wurden mit 40 ccm 2.5-proz. Natriumalkoholat-Lösung verseift, der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus 40 ccm Wasser umkrystallisiert; Ausbeute 4 g *ms*-brom-okthracen-sulfonsaures Natrium,  $Br \cdot C[C_6H_8]_2C \cdot SO_3Na + 5 H_2O$ , farblose, glänzende Blättchen.

0.1792 g Sbst. verloren 0.0342 g  $H_2O$ . — 0.1414 g Sbst. (wasser-frei) gaben 0.0282 g  $SO_4Na_2$ .

$C_{14}H_{16}BrSO_3Na + 5 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  19.69, Na (wasser-frei) 6.27. Gef.  $H_2O$  19.42, Na 6.32.

#### 7. *ms*-Brom-nitro-okthracen und *ms*-Brom-amino-okthracen.

2 g wasser-freies *ms*-brom-okthracen-sulfonsaures Natrium wurden in 17 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit einer Lösung von 0.35 ccm 80-proz. Salpetersäure in 5 ccm Eisessig

bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren tropfenweise versetzt; dann wurde allmählich auf 60° und schließlich auf 90° erwärmt, wobei eine rote Lösung entstand, die nunmehr mit 10 ccm Wasser versetzt und langsam zur Krystallisation abgekühlt wurde; es scheidet sich in farblosen Krystallnadeln das *ms*-Brom-nitro-okthracen aus. Ausbeute 1,35 g; weiße Krystalle, Schmp. 235° unt. Zers., nach Umkrystallisieren aus Eisessig:

0.1004 g Sbst.: 0.061 g AgBr. — 0.1149 g Sbst.: 4.37 ccm N (18.5°, 771.4 mm). — 0.1010 g Sbst. verbrauchten 0.1105 g  $\text{TiCl}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}\cdot\text{NO}_2$ . Ber. Br 25.8, N 4.51,  $\text{NO}_2$  14.84. Gef. Br 25.94, N 4.51,  $\text{NO}_2$  14.84.

Mit allerdings schlechterer Ausbeute kann *ms*-Brom-okthracen auch unmittelbar in *ms*-Brom-nitro-okthracen verwandelt werden: 5.3 g Brom-okthracen, in 25 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 10 g konz. Schwefelsäure emulgiert und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und starkem Rühren mit 1.2 ccm 86-proz. Salpetersäure tropfenweise versetzt, dann mit Eis verdünnt, die Chloroform-Schicht abgetrennt, filtriert und getrocknet, der Chloroform-Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert: Ausbeute 3.5 g Brom-nitro-okthracen, Schmp. 235° unt. Zers.

Die Reduktion des *ms*-Brom-nitro-okthracens zu *ms*-Brom-amino-okthracen gelingt am besten mit Titantrichlorid: 1 g Brom-nitro-okthracen wurde in 20 ccm HCl-gesättigtem Alkohol suspendiert und mit 20 ccm 15-proz.  $\text{TiCl}_3$ -Lösung, die mit konz. Salzsäure verdünnt war, in der Siedehitze tropfenweise versetzt, beim Erkalten und Stehen krystallisieren 0.9 g *ms*-Brom-amino-okthracen-Chlorhydrat in Nadeln aus, aus denen die freie Base mit Natronlauge ausgeschieden wird. Nach Trocknen wird aus Alkohol umkrystallisiert; das *ms*-Brom-amino-okthracen schmilzt dann bei 157—162°. Zur völligen Reinigung wurde die ätherische Lösung des Amins mit HCl-Gas nochmals in das Chlorhydrat, Schmp. 138—140°, umgewandelt, welches durch Titration mit Natronlauge analysiert wurde:

0.2034 g Sbst. verbrauchten 6.62 ccm  $n/10$ -NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrN}\cdot\text{HCl}$ . Ber. Mol.-Gew. 316.5. Gef. Mol.-Gew. 316.3.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich.

Verkochen des in schwefelsaurer Lösung diazotierten *ms*-Brom-amino-okthracens zu *ms*-Brom-oxy-okthracen ist vorläufig noch nicht gelungen.

Über Versuche zur direkten Dinitrierung des Okthracens können wir auch erst einen vorläufigen Bericht geben: 1.8 g Okthracen wurden in eine auf —15° abgekühlte Nitriersäure aus 6.6 ccm 60-proz. rauchender Schwefelsäure und 8.6 ccm 86-proz. Salpetersäure in kleinen Anteilen eingerührt, wobei energische Reaktion und Verfärbung eintrat. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung auf Eis gegossen, die gelbflockige Ausscheidung abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert; Ausbeute an *ms*-Dinitro-okthracen,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_8]_2\text{C}\cdot\text{NO}_2$ , 1.2 g. Schmp. 305—310°.

0.0506 g Sbst. verbrauchten eine 0.129 g Fe entsprechende Menge  $\text{TiCl}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}(\text{NO})_2$ . Ber.  $\text{NO}_2$  36.9. Gef.  $\text{NO}_2$  35.1.

Das so gewonnene Dinitro-okthracen war also noch nicht ganz rein.

## 8. Umwandlung des *ms*-Okthracen-sulfochlorids in *ms*-Tetracen-sulfonsäure.

11.4 g *ms*-Okthracen-sulfochlorid (40 Millimol), aus Okthracen mit Chlor-sulfonsäure gewonnen, in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden im Sonnenlicht oder bei Belichtung durch eine Sonja-Lampe mit einer Lösung von 12.8 g Brom (80 Millimol) in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt; alsbald beginnt HBr-Entwicklung. Nach 2 Stdn. ist das Brom ver-

schwunden,  $\text{CCl}_4$  wird abdestilliert, wobei im ganzen 6 g  $\text{HBr}$  abgespalten wurden; der Rückstand ist ein dickflüssiger, fast farbloser Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Produkt wird daher mit 100 ccm 4.5-proz. alkohol. Natronlauge behandelt und das ausfallende Gemisch von Chlornatrium und Bromnatrium (10 g) abgesaugt, der Alkohol völlig abdestilliert, der Rückstand nach Neutralisation mit konz. Salzsäure aus 30 ccm Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten werden 12.5 g lufttrocknes Natriumsalz der *ms*-Tetracen-sulfonsäure,  $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_8 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ , erhalten, das in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwerer löslich und aus letzterem 1 : 5 bequem umkrystallisierbar ist. Die Lösung des Na-Salzes gibt mit Bariumchlorid das noch schwerer lösliche Ba-Salz.

Na-Salz: 0.2177 g Sbst.: 0.0248 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1928 g Sbst. (wasser-frei): 0.0491 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.25, Na (wasser-frei) 8.1. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  11.39, Na 8.24.

Ba-Salz: 0.2380 g Sbst.: 0.0424 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1300 g Sbst. (wasser-frei): 0.0455 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  17.94, Ba (wasser-frei) 20.78. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  17.81, Ba 20.65.

Hydrolyse der *ms*-Tetracen-sulfonsäure: 1.4 g Na-Salz (wasserhaltig) wurden in 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und mit überhitztem Wasserdampf von 140—150° destilliert; ein Teil des Produktes verharzt dabei; mit den Wasserdämpfen gingen 0.32 g Kohlenwasserstoff über, der bei 99—102° und nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 106—107° schmolz und in alkohol. Lösung ein Pikrat, Schmp. 115—116°, gab; beide Präparate zeigten den gleichen Misch-Schmelzpunkt mit reinem Tetracen bzw. dessen Pikrat. Der Kohlenwasserstoff ist also Tetracen (Ausbeute 40% d. Th.)

Umwandlung der *ms*-Tetracen-sulfonsäure in *ms*-Dibromtetracen: 0.5 g des Na-Salzes (wasserhaltig) werden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.56 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt; die Brom-Farbe verschwindet schnell; es wird mit Wasser gefällt, der gelbliche Niederschlag (0.45 g) aus 4 ccm Eisessig umkrystallisiert: derbe Blättchen, Schmp. 166—168° und gleicher Misch-Schmelzpunkt mit aus Tetracen gewonnenem Dibrom-tetracen (vgl. 1. c.).

0.1237 g Sbst.: 0.1369 g  $\text{AgBr}$ . —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . Ber. Br 47.06. Gef. Br 47.10.

In der Mutterlauge wurde die nach der Gleichung  $\text{C}_{14}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2 + 2\text{HBr} + \text{SO}_4\text{NaH}$  abgespaltene Schwefelsäure bestimmt: ber. 0.41 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , gef. 0.38 g.

### 364. Adam Konopnicki und Edwin Plazek: Über die Darstellung des 2.3-Diamino-pyridins durch Aminierung des 3-Amino-pyridins.

(Eingegangen am 11. August 1927.)

In Zusammenhang mit den seit Jahren im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen über die Änderungen, welche die Einführung des Pyridin-Kernes, statt des Benzol-Kernes, in zusammengesetzten heterocyclischen Systemen hervorruft<sup>1)</sup>, bemühten wir uns, einige weitere stickstoff-

<sup>1)</sup> B. 58, 1724 [1925], 59, 2282 [1926], 52, 485 [1919]; Kosmos (Lwów) 1920, 125.