

COSTIN D. NENITZESCU und ALEXANDER BALABAN
**Zum Chemismus der Hydridübertragung bei der
Schollischen Reaktion**

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Bukarest
(Eingegangen am 26. Juni 1958)

Bei gelindem Erwärmen des α -Naphthol-äthyläthers mit wasserfreier Benzolsulfonsäure in Nitrobenzollösung bildet sich neben 4,4'-Diäthoxy-binaphthyl-(1.1') der Benzolsulfonsäureester des *p*-Amino-phenols. Letzterer entsteht auch aus Phenylhydroxylamin und Benzolsulfonsäure in unpolaren Lösungsmitteln; demzufolge ist das Phenylhydroxylamin als das primäre Reduktionsprodukt des Nitrobenzols in dieser Reaktion anzunehmen. — Die Übertragung des Hydridions von der bei der Schollischen Reaktion als Zwischenprodukt auftretenden dihydroaromatischen Verbindung auf das als Acceptor wirkende Nitrobenzol ist ein durch die Benzolsulfonsäure katalysierter Vorgang. Die katalytische Wirkung dieser Säure auf die Hydridübertragung wurde an einem Modellversuch veranschaulicht. Es wurde 9.10-Dihydro-anthracen mit Benzolsulfonsäure in Nitrobenzollösung behandelt, wobei neben Anthracen ebenfalls der Benzolsulfonsäureester des *p*-Amino-phenols entstand. In Abwesenheit von Benzolsulfonsäure findet keine Hydridübertragung statt. — Der Mechanismus der Schollischen Reaktion wird diskutiert.

A. PROBLEMSTELLUNG UND DISKUSSION

Die Schollische Reaktion^{1,2)} wird als „eine *intramolekulare* Dehydrierung aromatischer Kerne unter Bildung neuer Ringsysteme mit Hilfe von Aluminiumchlorid“ bezeichnet¹⁾. Diese Definition schließt mehrere Reaktionen aus, welche auf der intermolekularen Vereinigung zweier aromatischer Kerne beruhen und sich unter ähnlichen Bedingungen abspielen wie die eigentliche Schollische Reaktion. Als erstes Beispiel einer solchen intermolekularen Kondensation kann die schon von FRIEDEL und CRAFTS 1883 beobachtete Entstehung von Biphenyl aus Benzol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid gelten. Andere Reaktionen dieser Art sind von SCHOLL und Mitarbb. später eingehend untersucht worden³⁾. Im folgenden seien diese Umsetzungen als *intermolekulare Schollische Reaktionen* bezeichnet.

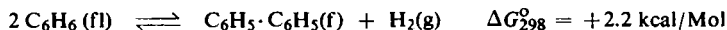
Wegen ihrer meistens schlechten Ausbeuten und der störenden Nebenreaktionen haben die intermolekularen Schollischen Reaktionen bei weitem nicht die praktische Bedeutung ihrer intramolekularen Analoga erlangt. Dies mag wohl eine thermodynamische Ursache haben. Obwohl Daten für eine genaue Berechnung der freien Energien bei der Reaktionstemperatur fehlen, sind doch einige qualitative Aussagen über die

¹⁾ Literaturzusammenstellungen: G. KRÄNZLEIN, „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“, 3. Aufl., Verlag Chemie, Berlin 1939, S. 146.

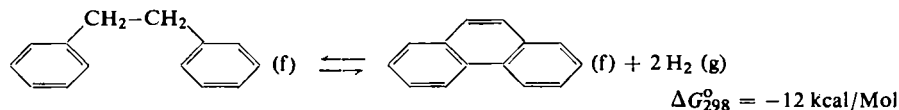
²⁾ C. A. THOMAS, „Anhydrous Aluminumchloride in Organic Chemistry“, Reinhold Publishing Corporation, New York 1941, S. 648.

³⁾ S. I. c. ¹⁾ S. 156 und I. c. ²⁾ S. 713.

Energieverhältnisse unter Normalbedingungen (25° und 1 at) möglich. Berechnet man⁴⁾ die freie Energie für den Vorgang:



so ergibt sich ein geringer positiver Wert, was auf eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links hindeutet. Die Verhältnisse sind bedeutend günstiger bei einem intramolekularen Vorgang, in welchem sich ein neuer aromatischer Ring bildet, wie z. B.:



Diese Betrachtungen sind nur für den Fall gültig, daß der Wasserstoff in molekularer Form abgespalten wird. Wird dagegen der Wasserstoff unter Abgabe von Energie an einen Acceptor gebunden, so ist für den gekoppelten Vorgang eine starke Verschiebung nach der Seite der Endprodukte zu erwarten. Dies ist die thermodynamische Begründung für die Förderung der Scholl'schen Reaktionen durch oxydierende Zusätze, deren günstiger Einfluß schon seit langer Zeit empirisch festgestellt worden ist.

Das Schicksal der in den Scholl'schen Reaktionen eliminierten Wasserstoffatome ist nur in einzelnen Fällen bekannt. Bei der mit 70-proz. Ausbeute verlaufenden Cyclisierung des 1-Benzoyl-naphthalins zum Benzanthron, werden nur 6% des Wasserstoffs in molekularer Form ausgeschieden; der Rest wird wahrscheinlich zu undefinierten Reduktionsprozessen des Reaktionsgutes verbraucht⁵⁾. Bei der Behandlung von Benzol mit Aluminiumchlorid entsteht molekularer Wasserstoff höchstens in Spuren⁶⁾, es bilden sich aber in geringer Menge Reduktionsprodukte des Benzols und des Biphenyls, wie Cyclohexan, Phenylcyclohexan, Phenyl-methyl-cyclopentan und *o*-Diphenyl-cyclohexan⁷⁾. Werden in dieser Reaktion dem Benzol Wasserstoffacceptoren wie α,β -Bis-biphenyl-äthylen oder Azobenzol beigelegt, so können Reduktionsprodukte dieser Verbindungen nachgewiesen werden⁶⁾.

Die Zugabe von Wasserstoffacceptoren ist in einigen Fällen für die Ausbeute und sogar für das Zustandekommen der Scholl'schen Reaktion maßgebend. So entsteht Pyranthron aus 3.8-Dibenzoyl-pyren unter gewöhnlichen Bedingungen mit nur 25-proz. Ausbeute^{5,8)}, doch steigt diese auf 80% wenn trockene Luft durch die AlCl_3 - NaCl -Schmelze geblasen wird⁹⁾. Der Ringschluß des 1.5-Dibenzoyl-naphthalins zum 3.4;8.9-Dibenzo-pyrenchinon-(5.10)¹⁰⁾ gelingt nur, wenn durch die Schmelze Luft¹¹⁾

4) Auf Grund von Entropie- und Enthalpiedaten aus F. D. ROSSINI, K. S. PITZER und Mitarbb., „Selected Values of physical and thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds“, Carnegie Press, Pittsburg, Pennsylvania USA., 1953, S. 461; J. D'ANS und E. LAX, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer-Verlag, Berlin 1943, S. 712.

5) R. SCHOLL und C. SEER, Liebigs Ann. Chem. **394**, 158 [1912].

6) R. PUMMERER und J. BINAPFL, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2768 [1921].

7) E. WERTYPOROCH und H. SAGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1306 [1933].

8) R. SCHOLL, Dtsch. Reichs-Pat. 239671 [1910]; Friedländer **10**, 682.

9) H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK, Liebigs Ann. Chem. **531**, 38, 118 [1937].

10) R. SCHOLL und H. NEUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 [1922].

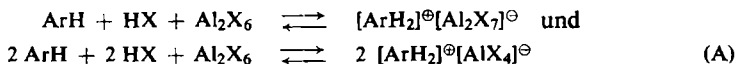
11) I. G. FARBENINDUSTRIE AG, Dtsch. Reichs-Pat. 426711 [1924]; 483229 [1927]; Friedländer **15**, 737 und **16**, 1409.

oder Sauerstoff¹²⁾ geblasen wird. Bei der Kondensation des α -Naphthol-äthyläthers zum 4,4'-Diäthoxy-binaphthyl-(1.1'), welche schon bei Zimmertemperatur, jedoch nur in Nitrobenzollösung, durchführbar ist, spielt offenbar das Lösungsmittel die Rolle des Acceptors für den abgespaltenen Wasserstoff¹³⁾.

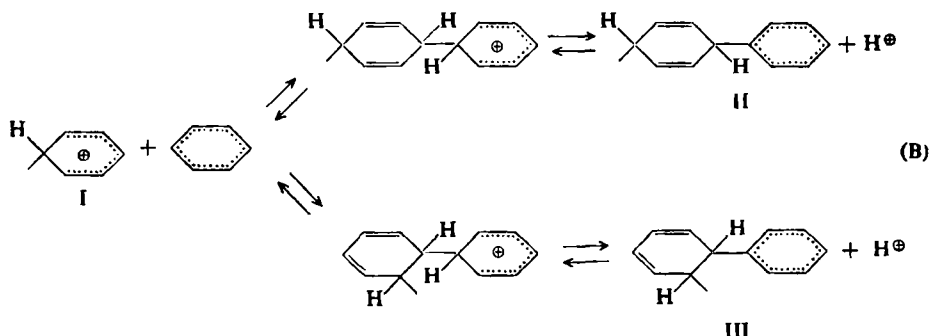
Der Mechanismus der Schollischen Reaktion ist noch wenig untersucht worden. Grundlegend ist die Beobachtung von G. BADDELEY¹⁴⁾, wonach für das Zustandekommen der Schollischen Reaktion die Gegenwart von Chlorwasserstoff unerlässlich ist. Eine aus Naphthyl-(2)-[4-methyl-naphthyl-(1)]-keton und Aluminiumchlorid bestehende Schmelze unterliegt keiner Veränderung, wenn durch ein inertes Gas die letzten Chlorwasserstoffspuren ausgetrieben werden, während dieselbe Schmelze beim Einleiten von Chlorwasserstoff das 4-Methyl-9.10-benzo-benzanthron mit 70-proz. Ausbeute ergibt. Ebenso entsteht Benzanthron aus 1-Benzoyl-naphthalin nur, wenn Chlorwasserstoff zugegen ist. Die älteren Vorschläge¹⁵⁾ bezüglich des Mechanismus der Schollischen Reaktion tragen dieser Tatsache nicht Rechnung und sollen deshalb hier nicht näher besprochen werden.

Unter Berücksichtigung der Mitwirkung von Halogenwasserstoff und der neueren Erkenntnisse über das Verhalten der Aluminiumhalogenide kann ein ziemlich klares Bild des Mechanismus der Schollischen Reaktion entworfen werden.

Ein aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff, Aluminiumchlorid (oder -bromid) und Chlor-(oder Brom-)wasserstoff bestehendes ternäres System bildet bei tiefer Temperatur, wie schon G. GUSTAVSON 1878 und kürzlich sehr eingehend H. C. BROWN und Mitarb.¹⁶⁾ bewiesen haben, salzartige Verbindungen von Typus:



Es erscheint plausibel, daß sich die Kationen I dieser Verbindungen bei höherer Temperatur in elektrophiler Reaktion an aromatische Kerne anlagern:



12) I. G. FARBENINDUSTRIE AG, Dtsch. Reichs-Pat. 518 316 [1927] und 555 180 [1929]; C. 1932 II, 3627.

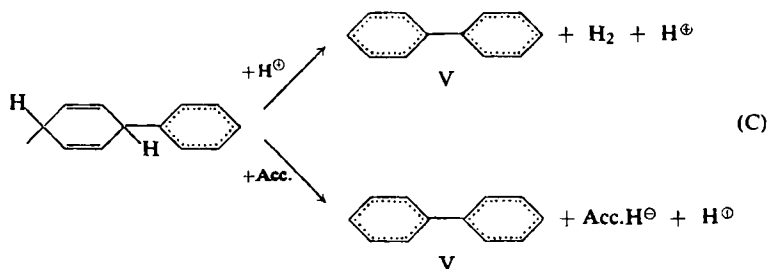
13) R. SCHOLL und C. SEER, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 330 [1922].

14) J. chem. Soc. [London] 1950, 994.

15) G. BADDELEY, J. chem. Soc. [London] 1943, 527.

16) H. C. BROWN und W. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. 75, 6268 [1953].

Die so entstandenen nicht isolierbaren Dihydroverbindungen vom Typus II oder III gehen während des nächsten Reaktionsschrittes durch Abspaltung eines Protons und eines Hydridions in das stabile aromatische Endprodukt der Schollischen Reaktion über. Dient als Acceptor für das Hydridion ein Proton, so entsteht ein Wasserstoffmolekül. Diese Reaktion ist thermodynamisch ungünstig, wie schon gezeigt. In Gegenwart von wirksameren Acceptoren für Hydridionen (Acc.) werden die oben formulierten Gleichgewichte nach rechts verschoben unter Bildung des Endproduktes V:



Nach dieser Vorstellung erscheint die Schollische Reaktion als ein aus drei nacheinander verlaufenden Elementarreaktionen bestehender Stufenprozeß: A. Eine Protonübertragungsreaktion zwischen einer starken Säure und einem als Base fungierenden aromatischen Kern; B. Eine Friedel-Craftssche Alkylierungsreaktion eines zweiten aromatischen Kerns durch das Kation I; C. Die Abgabe eines Hydridions an einen geeigneten Acceptor, mitunter auch an ein Proton. Der Vorgang A ist als Säure-Basen-Reaktion reversibel. Der Vorgang B ist sehr wahrscheinlich wie alle Friedel-Craftsschen Alkylierungsreaktionen ebenfalls reversibel. Unter den energischen Bedingungen der Schollischen Reaktion kommt es wohl wirklich in den Reaktionen A und B zur Einstellung von Gleichgewichten. Dagegen dürfte der Vorgang C ein irreversibler, langsamer, *RG*-bestimmender Vorgang sein. Bei einer gegebenen Dihydroverbindung II oder III ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch noch von der Natur des Wasserstoffacceptors abhängig.

Nach dieser Vorstellung über den Mechanismus der Schollischen Reaktion ist die Funktion des Aluminiumchlorids auf die Aktivierung des Protons einer schwachen Säure beschränkt. In Gegenwart von Halogenwasserstoffen läuft diese Aktivierung auf die Bildung eines komplexen Anions, wie oben angedeutet, hinaus. Unter normalen Bedingungen stammt aber das Proton aus dem im technischen Aluminiumchlorid immer vorhandenen Wasser, welches mit diesem die starke Säure $H[AlCl_3OH]$ bildet¹⁷⁾. Ist diese Vorstellung richtig, so ist zu erwarten, daß starke Protonsäuren ebenfalls als Katalysatoren in der Schollischen Reaktion wirken können. In der Tat lassen sich manche sekundäre Amine der Anthrachinonreihe (Anthrime) mit konz. Schwefelsäure zu Carbazolderivaten cyclisieren¹⁸⁾. Der Ringschluß des Binaphthyls-(1.1') zum Perylen gelingt ebenfalls mittels Fluorwasserstoffs¹⁹⁾.

¹⁷⁾ F. FAIRBROTHER und W. C. FRITH, J. chem. Soc. [London] 1953, 2975; C. D. NENITZESCU, M. AVRAM und E. SLIAM, Bull. Soc. chim. France 1955, 1266.

¹⁸⁾ Ital. Pat. 365739 [1938], C. 1940 I, 2070; Engl. Pat. 505 584 [1937], C. 1940 I, 2069, C. A. 33, 8029 [1939].

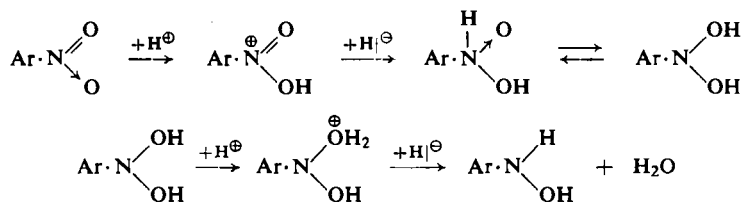
¹⁹⁾ Amer. Pat. 2258 394; C. A. 36, 492 [1942].

In unseren ersten Versuchen setzten wir uns zum Ziel, verschiedene starke Protonensäuren als Katalysatoren der Schollischen Reaktion zu untersuchen. Wegen ihrer geringen Tendenz, mit aromatischen Ringen Substitutionsreaktionen einzugehen, wurden die Polyphosphorsäure und die Benzolsulfonsäure gewählt. Als organische Ausgangsstoffe dienten 1-Benzoyl-naphthalin und α -Naphthol-äthyläther. In keinem Falle gelang es, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren (abgesehen von Benzoesäure und Naphthalin, welche sich bei der Einwirkung von Polyphosphorsäure auf 1-Benzoyl-naphthalin infolge einer Spaltungsreaktion bilden). Dagegen konnte eine Schollische Reaktion in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors beobachtet werden.

B. EINE DURCH BENZOLSULFONSÄURE KATALYSIERTE INTERMOLEKULARE SCHOLLSCHER REAKTION

Wird α -Naphthol-äthyläther mit Benzolsulfonsäure längere Zeit in Nitrobenzollösung auf 75° erwärmt, so entstehen neben harzigen gefärbten Produkten das 4,4'-Diäthoxy-binaphthyl-(1.1') und eine farblose kristallisierte Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3S$, welche eine diazotierbare Aminogruppe enthält und als der Benzolsulfonsäureester des *p*-Amino-phenols erkannt wurde. Diese Verbindung bildet sich ebenfalls beim Erwärmen von Binaphthyl-(1.1') und von 1-Benzoyl-naphthalin mit Benzolsulfonsäure in Nitrobenzollösung, doch konnten in diesen Fällen die Produkte der Schollischen Reaktion nicht isoliert werden. Diese Produkte erfahren offenbar unter dem Einfluß der Benzolsulfonsäure weitere undefinierte Veränderungen. Die Benzolsulfonsäure verhält sich also in dieser Beziehung anders als das Aluminiumchlorid, welches die entstandenen Ketone durch Komplexbildung stabilisiert.

Nach LINSTED und Mitarbb.²⁰⁾ ist das primäre Reaktionsprodukt bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen ein Arylhydroxylamin-*N*-oxyd, welches tautomere mit einem *N,N*-Dihydroxy-arylammin ist. Dieses geht durch Hydrogenolyse einer *NO*-Bindung in ein Arylhydroxylamin über, welches das erste isolierbare Produkt der Reaktion darstellt. Die von uns beobachtete Reduktion des Nitrobenzols in homogener Lösung ist eine durch die zugesetzte starke Säure katalysierte Reaktion, für welche folgender Mechanismus vorgeschlagen sei:



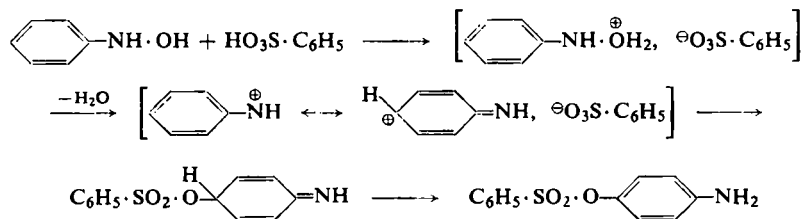
Als Ausgangsprodukt der ersten Stufe wird ein aus der Nitroverbindung und einem Proton gebildetes Kation angenommen²¹⁾. Dieses addiert ein von dem dihydroaromatischen Zwischenprodukt der Schollischen Reaktion abgespaltenes Hydridion. In

20) E. A. BRAUDE, R. P. LINSTED und K. R. H. WOOLDRIDGE, J. chem. Soc. [London] 1954, 3586.

21) S. Literaturzusammenstellung bei J. C. D. BRAND, W. C. HORNING und M. B. THORNLEY, J. chem. Soc. [London] 1952, 1374.

der zweiten Stufe wird eine durch Säure katalysierte Substitution eines HO^\ominus -Ions durch ein HI^\ominus -Ion angenommen.

Die Umlagerung des Phenylhydroxylamins in das *p*-Amino-phenol in saurer wäßriger Lösung ist gründlich von E. BAMBERGER²²⁾ untersucht und als intermolekular erkannt worden²³⁾. In protonenfreien Lösungsmitteln sind bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure die intermediären salzartigen Zwischenprodukte als Ionenpaare zu formulieren:



Um diesen Reaktionsverlauf zu prüfen, wurde das Benzolsulfonat des Phenylhydroxylamins dargestellt. Dieses kristallisierte, zwischen 70 und 80° sich zersetzende Salz ist von dem beständigen Benzolsulfonat des *p*-Amino-phenols (Schmp. über 200°) verschieden. Bei der thermischen Zersetzung des Phenylhydroxylamin-benzolsulfonats, sowohl rein als auch in Benzollösung, entstehen nur harzartige undefinierte Produkte. Läßt man dagegen eine Benzollösung von Phenylhydroxylamin einer siedenden Benzollösung von überschüssiger Benzolsulfonsäure langsam zutropfen, so entsteht mit fast quantitativer Ausbeute der Benzolsulfonsäureester des *p*-Amino-phenols. Umgekehrt findet bei allmählicher Zugabe von Benzolsulfonsäure zu einer Lösung von Phenylhydroxylamin nur die bekannte Disproportionierung der letzteren Verbindung zu Azoxybenzol und Anilin statt²⁴⁾.

Für die Hydridübertragung während der Scholl'schen Reaktion wurde als Modellsubstanz das 9.10-Dihydro-anthracen gewählt²⁵⁾. Dieses geht in Nitrobenzollösung und in Gegenwart von Benzolsulfonsäure bei 100° unter gleichzeitiger Bildung des *p*-Amino-phenol-benzolsulfonats in Anthracen über. Ist keine Säure zugegen, so erleidet das 9.10-Dihydro-anthracen in Nitrobenzollösung bei 100° keine Veränderung; erst bei 200° wird es dehydriert, wobei neben Anthracen nur geringe Mengen Anilin nachgewiesen werden konnten. Der Vorgang bei 100° ist offensichtlich eine durch Säure katalysierte Hydridübertragungsreaktion.

²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1347 [1894] und zusammenfassend Liebigs Ann. Chem. 424, 233, 297 [1921]; 441, 207 [1925].

²³⁾ S. auch C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, S. 621.

²⁴⁾ E. BAMBERGER und E. BRADY, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 271 [1900].

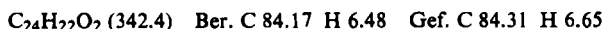
²⁵⁾ Über die Dehydrierung des 9.10-Dihydro-anthracens unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid s. R. SCHOLL und C. SEER, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 339 [1922].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

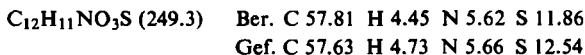
(Elementaranalysen ausgeführt von Fr. ELVIRA SLIAM und Fr. VIOLETA SÄNDULESCU)

*Schollische Reaktion des α -Naphthol-äthyläthers mit Benzolsulfonsäure
in Nitrobenzollösung*

Die Lösung von 5 g (30 mMol) α -Naphthol-äthyläther in 52 g Nitrobenzol wird mit 9.8 g (60 mMol) wasserfreier Benzolsulfonsäure²⁶⁾ versetzt und 14 Stdn. auf 75° erwärmt. Die zuerst grüne Farbe der Lösung schlägt später nach Rot um. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle von 4,4'-Diäthoxy-binaphthyl-(1,1') aus, welche nach Waschen mit Äther 1.2 g wiegen. Der nach der Wasserdampfdestillation des Filtrats zurückbleibende harzige Rückstand (ca. 3 g) liefert durch Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol noch 1.0 g der Verbindung; Gesamtausb. 44% d. Th.; Schmp. 113°.



Die bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende wäbr. Lösung scheidet bei Zugabe von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion 0.9 g braune Nadeln aus. Aus diesen wurde durch Umlösen aus Benzol/Ligroin und dann aus verd. Äthanol mit Tierkohle *p*-Amino-phenol-*O*-benzolsulfonat in farblosen Kristallen vom Schmp. 101° gewonnen; der Misch-Schmp. mit einem durch Reduktion von *p*-Nitro-phenol-benzolsulfonat gewonnenen Präparat²⁷⁾ war ohne Depression.



N-Acetylderivat: Schmp. 121° (aus verd. Äthanol oder aus Benzol/Petroläther).



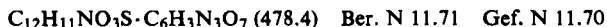
p-Amino-phenol-*N*-*O*-dibenzolsulfonat: Schmp. 128° (aus Benzol/Ligroin oder verd. Äthanol); löslich in Alkalien.



Kupplungsprodukt mit β -Naphthol: Rote Nadeln vom Schmp. 157° (aus Äthanol).



Pikrat: Gelbe Platten vom Schmp. 173–174° (aus Methanol).



Auf ähnliche Weise wurden mit Benzolsulfonsäure in Nitrobenzollösung der β -Naphthol-äthyläther (80°; 20 Stdn.), das Binaphthyl-(1,1') (190°; 4 Stdn.) und das 1-Benzoyl-naphthalin (180°; 2 Stdn.) behandelt. In all diesen Fällen konnte aus der wäbr. Lösung der Benzolsulfonsäureester des *p*-Amino-phenols isoliert werden, während aus der Nitrobenzollösung nur harzige Produkte erhalten werden konnten.

*Umsetzung von Phenylhydroxylamin mit
Benzolsulfonsäure in protonenfreien Lösungsmitteln*

Phenylhydroxylamin-benzolsulfonat: Eine eisgekühlte absol. äther. Lösung von 14 g (90 mMol) Benzolsulfonsäure wird mit einer Lösung von 10 g (91 mMol) Phenylhydroxylamin

²⁶⁾ H. KEHIAIAN und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. 90, 685 [1957].

²⁷⁾ S. E. HAZLET und C. A. DORNFELD, J. Amer. chem. Soc. 66, 1781 [1944].

in demselben Lösungsmittel tropfenweise versetzt. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, welche aus Äthanol/Benzol umkristallisiert wurden; Zers.-P. ca. 70°.



In einem Reagenzglas auf dem Wasserbad erwärmt, erleidet die Substanz eine heftige Zersetzung. Aus den sich bildenden schmierigen Produkten konnte keine definierte Substanz gewonnen werden.

p-Amino-phenol-O-Benzolsulfonat aus Phenylhydroxylamin und Benzolsulfonsäure: Eine Lösung von 20 g (0.125 Mol) Benzolsulfonsäure in 1 l Benzol wird zum Sieden erhitzt, mit einer Lösung von 7 g (0.062 Mol) Phenylhydroxylamin in 200 ccm Benzol tropfenweise versetzt und anschließend 10 Min. weiter erwärmt. Die grüne Lösung scheidet beim Abkühlen die Kristalle des *Benzolsulfonats* des in der Überschrift erwähnten Esters $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ aus; Ausb. 19 g (75% d. Th.); Schmp. 205–206°. Durch Zusatz von Alkali entsteht der freie Ester; Schmp. 101°; *Pikrat* Schmp. 173°.

Wird in diesem Versuch die Zugabefolge der beiden Reagenzien umgekehrt, so scheidet sich beim Erkalten das Benzolsulfonat des Anilins aus, und aus der Lösung kann Azoxybenzol gewonnen werden.

*Durch Benzolsulfonsäure katalysierte Hydridübertragung
von 9.10-Dihydro-anthracen auf Nitrobenzol*

5 g (28 mMol) 9.10-Dihydro-anthracen und 11 g (70 mMol) wasserfreie Benzolsulfonsäure werden in 50 ccm trockenem Nitrobenzol gelöst und 44 Stdn. auf 100° erwärmt. Die zu Beginn gelbe Farbe schlägt nach Grün-braun um. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Anthracen-Kristalle filtriert und mit Äthanol gewaschen (3 g). Aus dem bei der Wasserdampfdestillation gewonnenen Rückstand werden noch 1.1 g Anthracen erhalten (Gesamtausb. 83% d. Th.). Aus der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen wäßrigen Schicht wurden, bei Zugabe von Natronlauge, 1.3 g (5.2 mMol; 37% d. Th.) *p-Amino-phenol-O-Benzolsulfonat* isoliert, Schmp. 101°.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen mit dem gleichen Ergebnis, wenn die Temperatur auf etwa 20° erniedrigt, die Zeit dagegen auf 1 Monat verlängert wird. Es findet aber keine Umsetzung statt, d. h. es konnte 9.10-Dihydro-anthracen zurückgewonnen werden, wenn eine Nitrobenzollösung dieses Kohlenwasserstoffs ohne Säure längere Zeit auf 100° erwärmt wurde. Es entstand dagegen Anthracen neben geringen Mengen Anilin und Wasser, wenn dieser Versuch 15 Stdn. bei 200° durchgeführt wurde. Ebenfalls fand keine Umsetzung statt, und es konnte 9.10-Dihydro-anthracen zurückgewonnen werden, wenn dieser Kohlenwasserstoff mit Benzolsulfonsäure in Benzollösung längere Zeit zum Sieden erwärmt wurde.