

Anthracen-9-sulfonsäure durch direkte Sulfonierung von Anthracen

Von

H. Zorn, O. Hinterhofer und H. Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 17. Juli 1967)

Die direkte Sulfonierung des Anthracens führt mit dem SO_3 -Dioxankomplex in Dioxan ausschließlich zur Anthracen-9-sulfonsäure. Diese Sulfonierung stellt eine stark temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion dar; mit zunehmender Temperatur wird das Gleichgewicht auf die Seite des Anthracens verschoben. Bei 40°C können 70% an Anthracen-9-sulfonsäure als Na-Salz isoliert werden, was der Gleichgewichtskonzentration bei einer annehmbaren Reaktionszeit entspricht.

The direct sulfonation of anthracene with the SO_3 -dioxane complex in dioxane leads almost completely to the anthracene-9-sulfonic acid. The equilibrium concentrations depend in a high degree on the reaction temperature: increasing temperature increases the amount of anthracene. If the reaction temperature is 40° , the sodium salt of the anthracene-9-sulfonic acid can be isolated in an amount of 70% which represent the equilibrium concentration in a reasonable reaction time.

Die Anthracen-9-sulfonsäure konnte bisher nicht durch direkte Sulfonierung erhalten werden. Dies ist überraschend, da die 9,10-Stellung in Anthracen sowohl durch ihre größere Elektronendichte für eine elektrophile Substitution bevorzugt erscheint, als auch der Übergangszustand bei der Substitution nach Aufhebung der Mesomerie am mittelständigen Ring durch Ausbildung zweier vollaromatischer Benzolkerne energetisch begünstigt ist. Bei direkter Sulfonierung wurde bisher allgemein wenig 1- und 2-Monosulfonsäure neben viel Di- und Polysulfonsäuren erhalten; nur in Eisessig oder Pyridin herrscht die Monosubstitution (in 1 und 2)

vor¹. Dieses Verhalten wurde als anormal beschrieben², durch Annahme einer Wanderung der Sulfongruppe von der primär sulfonierten 9- bzw. 10-Stellung in einen benachbarten Kern erklärt¹ oder durch sterische Hinderung gedeutet³. *Minajew* und *Federow*⁴ haben das Na-Salz der Anthracen-9-sulfonsäure zum ersten Mal auf dem Umweg über das 9-Nitroanthracen durch Reaktion mit wäßriger Natriumsulfidlösung erhalten. Ferner ist noch eine photochemische Bildung dieser Säure bekannt⁵.

Es wurde nun gefunden, daß bei direkter Sulfonierung von Anthracen mit dem SO₃-Dioxan-Komplex in Dioxan eine fast ausschließliche Sulfonierung in 9-Stellung eintritt. Bei Verwendung von reinsten und absolutierten Chemikalien und vorsichtiger Temperaturführung sowohl bei der Herstellung als auch bei der Aufarbeitung läßt sich das Natriumsalz der Anthracen-9-sulfonsäure isolieren; es ist nur durch Spuren von Anthracen-1-sulfonsäure und Anthracen verunreinigt. Die Sulfonierung stellt eine stark temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion dar, wobei sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt. Bei einer Temperatur von 40° C und einer Versuchszeit von 21 Stunden konnten 70% an Sulfonsäure erhalten werden, neben 30% nicht umgesetztem Anthracen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 25° C verringerte die Ausbeute um 50%. Die 9-Anthracensulfonsäure ist dabei nur in Dioxanlösungen beständig. Auch bei Verdünnung der stark sauren Dioxanlösung mit Wasser im Zuge der Aufarbeitung blieb die 9-Sulfonsäure beständig, obwohl sie nach Ausfällung mit NaOH und NaCl bei erneuten Ansäuern in Anthracen und H₂SO₄ zerfiel. Derselbe Zerfall tritt auch bei saurem Ionenaustausch auf. Wird der SO₃-Dioxan-Komplex in anderen Lösungsmitteln gelöst und zur Sulfonierung verwendet, so entstehen in der Hauptmenge Disulfonsäuren neben geringen Mengen 2-Sulfonsäure. Wird z. B. mit dem SO₃-Dioxan-Komplex in 1,2-Dichloräthan sulfoniert, so wird bei 40° C, also der optimalen Temperatur für die Sulfonierung in Dioxan, nahezu das gesamte Anthracen zurückerhalten; bei 70° aber entstehen bis zu 50% disubstituierte Produkte.

Die durch sterische Hinderung sehr instabile 9-Sulfonsäure kann nur über ihre Salze isoliert werden. Diese Ergebnisse unterstützen die Ansichten *Clars*¹, daß der Angriff auch bei der Sulfonierung an der reaktiven 9-Stellung erfolgt und nur in Dioxan, in dem die Sulfonsäure durch Solvatisierung stabilisiert sein dürfte, ist ein Verbleib der Sulfogruppe in

¹ *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. Springer-Verlag 1952.

² *P. H. Gore*, *J. Org. Chem.* **22**, 135 (1957).

³ *E. A. Braude* und *J. S. Fawcett*, *J. Chem. Soc. [London]* **1950**, 800; *H. de Brujin*, *Ann. Chimie [11]* **20**, 551 (1945).

⁴ *W. Minajew* und *B. Federow*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 2489 (1929).

⁵ *H. Takeuchi*, *T. Nagai* und *N. Tokura*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 868 (1966).

9-Stellung möglich. Die leichte Darstellungsmöglichkeit der Anthracen-9-sulfonsäure gewährt somit auf Grund der großen Beweglichkeit und leichten Ersetzbarkeit der Sulfogruppe die Möglichkeit zur Darstellung einer größeren Anzahl 9-substituierter Anthracene.

Zur Identifizierung des Na-Salzes der Anthracen-9-sulfonsäure wurden die Derivate Anthrachinon und Anthranol-(9) angegeben⁴. Wir haben dabei gefunden, daß diese Reaktionen spezifisch für die 9-Sulfonsäure sind. Durch Erhitzen des 9-Sulfonates mit wäßrigem Ätznatron auf 200—210° entsteht das intensiv gelbe Anthranol-(9)^{4, 6}, während die beiden anderen Monosulfonsäuren unter diesen Bedingungen keine Reaktion geben. Erst über 300° in trockenem Ätznatron entstehen aus 1- bzw. 2-Anthracensulfonsäure die entsprechenden Anthrole. Die Oxydation mit KMnO_4 führt im Falle der 9-Säure zum Anthrachinon, bei der 1- und 2-Säure zur entsprechenden Anthrachinonsulfonsäure.

Experimenteller Teil

In einer völlig entfetteten Schliftapparatur (5-Halskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Trockenrohr) werden 100 ml trockenes, frisch destill. Dioxan vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf eine Temp. knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Dioxan (11,8° C) werden unter Rühren und weiterer Kühlung 6,1 ml (0,133 Mole) flüssiges stabilisiertes SO_3 vorsichtig zugetropft. Die Temperatur soll dabei nie über 15° C steigen. Das Reaktionsgemisch bildet jetzt eine weiße Suspension des Komplexes in Dioxan. Nun werden 23,8 g (0,133 Mole) feingepulv. Anthracen in kleinen Portionen unter weiterer Kühlung und starkem Rühren zugesetzt. Es ist dabei darauf zu achten, daß das Anthracen direkt in das Reaktionsgemisch eingebracht wird und sich nicht an den Wänden der Apparatur ablagert, da sich an diesen immer geringe Anteile von polymerisiertem SO_3 befinden, welche sofort mit Anthracen reagieren und so zu Verharzungen führen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch langsam auf 40° C erhitzt und etwa 20 Stdn. reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen werden 300 ml H_2O zugesetzt; das nicht umgesetzte Anthracen wird abfiltriert, wird mit warmem H_2O ausgelaugt, die vereinigten wäßr. Lösungen unter Kühlung mit NaOH neutralisiert und mit NaCl bis zur 90proz. Sättigung versetzt. Das Na-Salz der 9-Sulfonsäure fällt in glänzenden gelben Blättchen an. Nach längerem Stehen im Eisschrank wird abfiltriert, mit konz. NaCl -Lösung gewaschen, in der Nutsche trocken gepreßt und das Salz im Vakuumtrockenschrank bei 40° C einige Stdn. getrocknet. Es enthält noch Spuren NaCl und Na-1-Sulfonat.

Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab für das Na-Salz die charakteristischen Sulfonatbanden: 685 cm^{-1} ($\nu\text{-SO}$), 1060 cm^{-1} ($\nu\text{-SO}_2$) und 1200 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{-SO}_2$).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. S 11,4. Gef. S 11,0.

⁶ C. Liebermann, Ann. Chem. **212**, 57 (1882).