

## Über die Entstehung von Oligoanthrylen bei der milden Sulfonierung von Anthracen

Von

**Otto Hinterhofer**

Aus dem Forschungs- und Entwicklungszentrum  
der Firma Wilhelm Anger GmbH, Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1974;  
in endgültiger Form am 8. Oktober 1974)

### *The Formation of Oligo-anthrylenes on Mild Sulfonation of Anthracene*

The sulfonation of anthracene yields a variety of products and byproducts by different reaction paths depending on the reaction conditions. While trying to reduce the number of products formed by sulfonation under mild conditions, a new reaction was found: under certain sulfonation conditions anthracene is not sulfonated but reacts to form oligoanthrylenes. The highest average molecular weight of a fraction, insoluble in benzene, is about 3,000.

Die Valenzelektronendichte an den C-Atomen des Anthracenmoleküls ist in 9,10-Stellung am größten, und daher sind auch die energetischen Zustände bei einer Substitution in dieser Stellung am günstigsten. Während bei der Zerstörung des aromatischen Systems eines Außenringes ein Naphthalinkern zurückbleibt, entstehen bei der Zerstörung des Systems des Mittelringes 2 benzoide Systeme, deren Mesomerieenergie bedeutend höher ist als die des Naphthalinkerns. Tatsächlich erfolgen auch Halogenierung, Oxydation und Additionsreaktionen bevorzugt an diesen Stellen. Die Sulfonierungs- und auch die *Friedel—Crafts*-reaktionen bevorzugen die 9,10-Stellungen jedoch nicht.

Der Reaktionsablauf der Sulfonierung von Anthracen ist sehr komplex und teilweise ungeklärt. Anthracen wird selbst bei niedrigen Temperaturen so leicht sulfoniert, daß auch mit milden Sulfonierungsmitteln teilweise Polysubstitution eintritt<sup>1-3</sup>. Monosulfonsäuren des Anthracens in guter Ausbeute und mit geringem Anteil an Polysulfonierung erhält man bei Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Eisessig<sup>4</sup>,

wobei bis zu 50% 1-Sulfonsäure und bis zu 30% 2-Sulfonsäure gewonnen werden, sowie durch Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Pyridin bei 160 °C, wobei ausschließlich 1-Sulfonsäure entsteht<sup>5</sup>, was insofern überraschend wirkt, als bei den übrigen Verfahren bei höheren Temperaturen die thermisch stabilere 2-Sulfonsäure bevorzugt gebildet wird. Die äußerst instabile 9-Sulfonsäure wird in Form ihres Na-Salzes bei der direkten Sulfonierung mit SO<sub>3</sub>-Dioxankomplex in Dioxan mit etwa 70% Ausbeute gewonnen<sup>6</sup>.

Diese große Rolle des Lösungsmittels bei der Sulfonierung des Anthracens führte zu Versuchen mit anderen gegen Chlorsulfonsäure inerten Lösungsmitteln. Dabei wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Behandlung von Anthracen mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol unter gewissen schonenden Bedingungen neben geringen Anteilen von Sulfonsäuren Oligoanthrylene als Hauptprodukt entstehen.

Die Oligoanthrylene stellen gelb- bis grüngefärbte Kohlenwasserstoffgemische (Summe C + H = 98 bis 100%) dar, die sich durch Lösungsoperationen nicht in Einzelindividuen auftrennen ließen. Durch fraktionierte Fällung konnten eine benzollösliche (I) und eine benzolunlösliche (II) Fraktion erhalten werden. Oligoanthrylen I zeigt ein mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Dampfdruck-Osmometer-Methode) von 1520, was einer Verknüpfung von durchschnittlich 8,5 Anthracen-Ringen entspricht, Oligoanthrylen II zeigte ein mittleres  $\bar{M}_n$  von 3250, was einer Verknüpfung von durchschnittlich 18,3 Anthracen-Ringen entspricht. Beide Fraktionen wiesen noch geringe Anteile an gebundenem Schwefel (Sulfonsäuren) auf. Die Uneinheitlichkeit ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) der Fraktionen ist anscheinend sehr groß, da eine GPC-Analyse nicht zur Auftrennung der einzelnen Species führte; jedoch bestätigte die GPC-Analyse die Werte für  $\bar{M}_n$  (s. exper. Teil).

Die Oligoanthrylene haben keinen Umwandlungs- oder Schmelzpunkt; ab 360 °C ist eine geringfügige Sinterung zu bemerken, Verkohlung tritt bei etwa 500 °C (TDA) auf. Sie stellen somit temperaturbeständige pulverförmige Oligomere dar. Das IR-Spektrum von Oligoanthrylen (I) zeigt deutliche Substitution in 1- und 2-Stellung<sup>7</sup> und ist ansonst dem des Anthracens ähnlich (Abb. 1). Die Abnahme der relativen Intensität der Bande bei 885 cm<sup>-1</sup> (isoliertes H)<sup>7</sup> läßt auch auf Substitution in 9-Stellung schließen. Die UV-Spektren von 1,1'-Dianthryl<sup>8</sup> und der Oligoanthrylene sind nahezu identisch; sie zeigen denselben bathochromen Effekt, der durch Anhäufung von Anthracenkernen entsteht (s. Abb. 2).

Die Entstehung dieser Oligoanthrylene könnte auf eine Vereinigung der ionischen Zwischenprodukte, die intermediär bei der Sulfonierung entstehen, zurückzuführen sein. Ein aus eingangs erwähnten Gründen

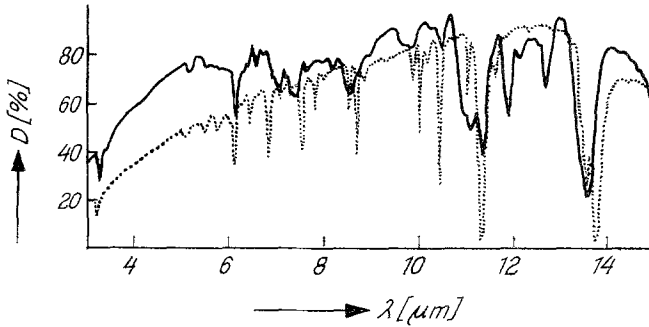


Abb. 1. Infrarot-Spektren von Anthracen (.....) und Oligoanthrylen (—). Zuordnung der Banden nach<sup>7</sup>: 12,7  $\mu\text{m}$  ( $789\text{ cm}^{-1}$ ) drei benachbarte H: Substitution in 1-Stellung; 11,9  $\mu\text{m}$  ( $842\text{ cm}^{-1}$ ) zwei benachbarte H: Substitution in 2-Stellung; 11,3  $\mu\text{m}$  ( $885\text{ cm}^{-1}$ ) ein isoliertes H

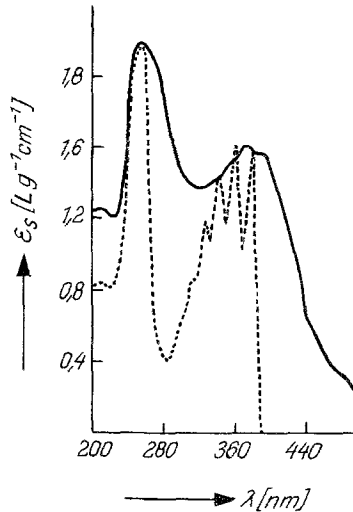
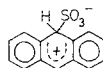


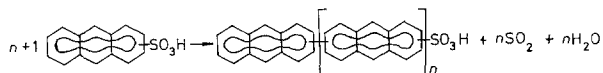
Abb. 2. UV-Spektren von Anthracen (.....) und Oligoanthrylen (—) aufgenommen in Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid). Konzentration: 5 mg/50 ml

der Resonanzstabilisierung besonders stabiles Zwischenprodukt stellt der  $\sigma$ -Komplex dar:

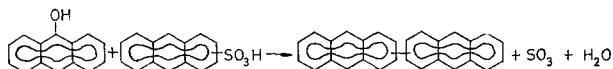


Eine Reaktion der Sulfonsäuren selbst ist nicht anzunehmen, da diese, in isolierter Form der Chlorsulfonsäurebehandlung in Nitrobenzol

unterworfen, nur wasserlösliche Polysulfonsäuren liefern. Die Brutto-reaktion für  $n = 1$  wurde als Nebenreaktion bei der indirekten Sulfo- nierung von Anthracen zur 9-Sulfonsäure unter Bildung von 10-Anthryl- anthracen-9-sulfonsäure beobachtet<sup>9</sup>.



Da Chlorsulfonsäure auch oxydativ wirksam sein kann, ist auch eine Reaktion von durch Oxydation aus unumgesetztem Anthracen gebilde- tem 9-Anthranol, das mit dem transanulartautomeren 9-Anthron im Gleichgewicht steht, denkbar<sup>9</sup>.



Auch eine Kombination beider vorgeschlagener Reaktionsmecha- nismen führt zur weiteren Verknüpfung von Anthracen-Ringen.

Die Tendenz eines der beiden tautomeren Sauerstoffderivate des Anthracens, unter Ringverknüpfung von mehr als zwei Ringen, zu reagieren, wurde auch bei der Reduktion von 9-Anthron gefunden. Es bildeten sich Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution, die bis 360 °C nicht schmelzen<sup>10</sup>.

## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung der Oligoanthrylene

In einem 5-Hals-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr wurde zu einer Suspension von feingepulvertem Anthracen in Nitrobenzol eine Mischung von Nitrobenzol und Chlorsulfonsäure (1 : 1) unter Eiskühlung bei einer Temperatur von  $\leq 5$  °C innerhalb von 30 Min. zutropfen gelassen. Es trat sofort Grünfärbung auf, die anfänglich unter Rühren wieder verschwand. Beim Erwärmen setzte ab etwa 13 °C starkes Schäumen (HCl- und SO<sub>2</sub>-Bildung) ein. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stdn. bei 50 °C wurde abkühlen gelassen, mit 500 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 30 Min. heftig gerührt. Bei Versetzen mit Wasser bildete sich eine Emulsion in der org. Schichte.

Die wäbr. Phase wurde abdekantiert, die nitrobenzolische einer Wasser- dampfdestillation unterworfen. Nach Filtration in der Siedehitze und Trocknung bei 100 °C verblieb ein fester grüner Rückstand, woraus mit Aceton (300 ml, 30 °C) das unveränderte Anthracen extrahiert werden konnte. Ein Teil des Rückstandes ging beim Behandeln mit Benzol (200 ml, 30 °C) in Lösung. Der benzolunlösliche Teil war ein erbsgrünes Pulver (Oligoanthrylen II). Aus der benzol. Lösung wurde durch Fällung mit Aceton ein gelbgrünes Pulver isoliert (Oligoanthrylen I).

Ansatz: Anthracen 17,8 g (0,1 Mol), Chlorsulfonsäure 6,5 ml (0,1 Mol), Nitrobenzol 40 ml.

Reaktionszeit: 3 Stdn.

Reaktionstemp.: 50 °C.

Ergebnis: 39% nichtumgesetztes Anthracen, 31% Oligoanthrylen II, 20% Oligoanthrylen I.

Rest: dunkelgefärbte wasserlösliche (Sulfonsäuren) und acetonlösliche Produkte.

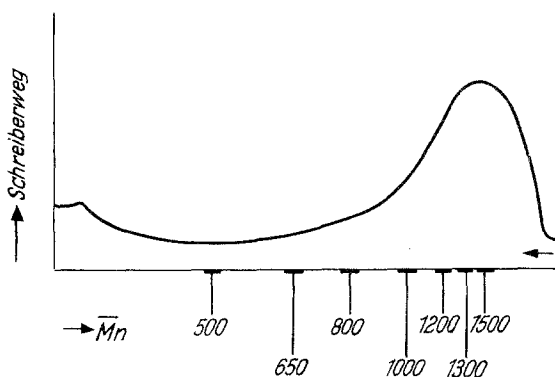


Abb. 3. Molekulargewichtsverteilung von Oligoanthrylen I

## 2. Molekulargewichtsbestimmung

Die Werte für  $\overline{M}_n$  wurden am Dampfdruck-Osmometer (Modell KNAUER) in Lösungen von Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) bestimmt. Als Eichsubstanzen wurden Anthracen, 9,9'-Dianthryl und Chrysen verwendet.

## 3. GPC-Analyse

Die GPC-Analysen wurden an Styragel in *THF*-Lösung durchgeführt: Glassäule  $2000 \times 40$ , Differentialrefraktometer R 403 der Fa. Waters; Elutionsgeschwindigkeit 115 ml/h. Die Säule wurde für den Oligomerbereich mittels Oligomeren des Diglycidyläthers von Bisphenol-A geeicht.

Die Molekulargewichtsverteilung ist in Abb. 3 wiedergegeben.

## 4. Darstellung und Umsetzung der Anthracen-mono-sulfonsäuren

In unter 1. beschriebener Apparatur werden 17,8 g (0,1 Mol) Anthracen in 100 ml Eisessig suspendiert. Unter Eiswasserkühlung wurden 6,5 ml Chlorsulfonsäure—Eisessig, 1 : 1, zutropfen gelassen. Hierauf wurde innerhalb 30 Min. das Reaktionsgemisch auf 70 °C erhitzt und 3 Stdn. reagieren gelassen. Nach Abkühlen und Versetzen mit 300 ml konz. HCl, sowie Kristallisierenlassen bei 4 °C konnte das Gemisch aus 1- und 2-Anthracen-sulfonsäure abfiltriert werden. Nach dem Umkristallisieren aus konz. HCl wurden 2,5 g des Sulfonsäuregemisches der Reaktion mit Chlorsulfonsäure

gemäß 1. unterworfen. Nach Abschluß der Wasserdampfdestillation konnten nur Spuren einer wasserunlöslichen Substanz, die keine chemische Ähnlichkeit mit den Oligoarylenen aufwies, nachgewiesen werden. Die wasserlöslichen Polysulfonsäuren wurden nicht näher untersucht.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons. London-New York: Academic Press. 1964.
- <sup>2</sup> *P. H. Gore*, J. org. Chem. **22**, 135 (1957).
- <sup>3</sup> *C. M. Suter* und *A. W. Weston*, Organic Reactions; 5. Aufl., Vol. III, S. 141. New York: Wiley. 1949.
- <sup>4</sup> *P. Friedlaender*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **11**, 537 (1912 bis 1914). Berlin: Springer.
- <sup>5</sup> *M. Battegay* und *P. Brandt*, Bull. Soc. chim. France **31**, 910 (1922).
- <sup>6</sup> *H. Zorn*, *O. Hinterhofer* und *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **98**, 2406 (1967).
- <sup>7</sup> *K. Nakanishi*, Infrared Absorption Spectroscopy-Practical. San Francisco: Holden Day. 1962.
- <sup>8</sup> *F. Bell* und *D. M. Waring*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2689.
- <sup>9</sup> *W. Minajew* und *B. Fedorow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2489 (1929).
- <sup>10</sup> *E. de Barry Barnett*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 518 (1932).

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
*Dipl.-Ing. Dr. techn. O. Hinterhofer*  
*Wilhelm Anger GmbH*  
*Benatzkygasse 2—6*  
*A-1220 Wien*  
*Österreich*