

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

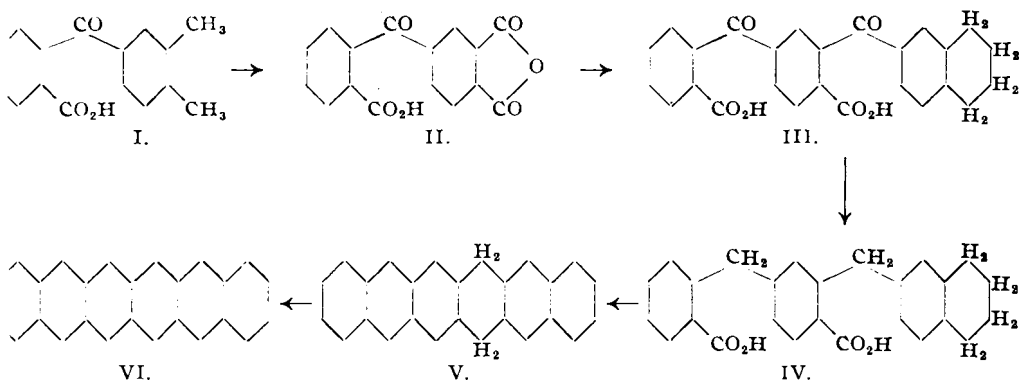
75. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1283—1424. — 4. November.

173. E. Clar: Eine neue Synthese des Hexacens (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXXIV. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]

(Eingegangen am 16. September 1942.)

Nach Limpricht¹⁾ läßt sich die aus Phthalsäureanhydrid und *o*-Xylol bei Einwirkung von Aluminiumchlorid erhaltliche 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (I) in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zur Benzophenon-tricarbonsäure oxydieren, deren Anhydrid II Limpricht nur schwer krystallisiert erhalten konnte. Es konnte nun bei Vereinfachung des Verfahrens für größere Mengen festgestellt werden, daß es aus Xylol, Nitrobenzol oder konz. Salpetersäure leicht rein krystallisiert werden kann. Es läßt sich, wie bereits Limpricht an der Reaktion mit Toluol fand, in Gegenwart von Aluminiumchlorid ähnlich wie Phthalanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren. Die mit Toluol erhaltene Ketonsäure konnte aber Limpricht nicht zum Ringschluß zu einem Pentacen-Derivat bringen.



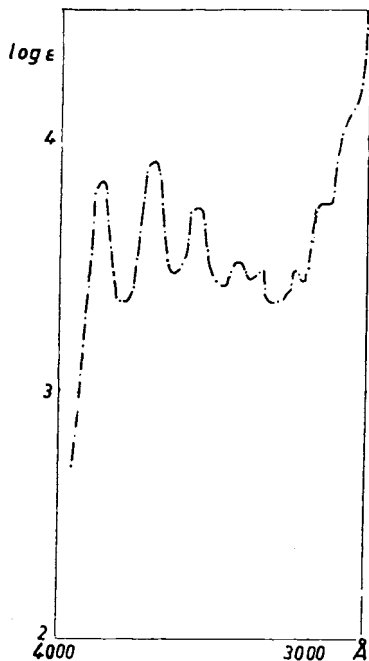
In der vorliegenden Arbeit wurde nun Benzophenon-tricarbonsäureanhydrid (II) in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan mit Tetralin kondensiert. Die entstandene Ketonsäure III, die wahrscheinlich noch ein Isomeres enthält, wurde in Anlehnung an ein erst kürzlich²⁾ bei einer neuen Synthese des Tetracens mit Erfolg angewandtes Verfahren zum Dihydrohexacen (V) cyclisiert. Dabei reduziert man die Ketonsäure III mit Natronlauge und verkupferten Zinkstaub zur Säure IV, die beim Erhitzen mit Zinkstaub, Chlorzink und Natriumchlorid in Dihydrohexacen

¹⁾ A. 312, 99 [1900].

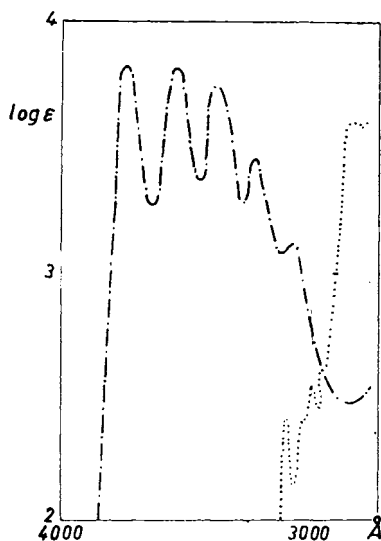
²⁾ E. Clar, B. 75, 1271 [1942].

übergeht. Der beim Tetracen nicht angewandte Zusatz von Zinkstaub ist hier zur Verbesserung der Ausbeute notwendig, da sonst beim Entzug von 3 Mol. Wasser Hexacen VI entstehen würde, das sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzen müßte.

Bereits in der I. Mittel.³⁾ über Hexacen wurde die Ansicht geäußert, daß Dihydrohexacen in zwei Isomeren V und VII vorkommt, die miteinander in einem thermischen Gleichgewicht stehen. Dabei ist das durch Sublimation erhältliche, bei höherer Temperatur beständigere Dihydrohexacen, nach



Abbild. 1. Absorptions-Spektrum des 6.15-Dihydro-hexacens in Benzol. Lage der Banden in Å: 3830, 3630, 3450, 3290; 3200, 3060, 2960.



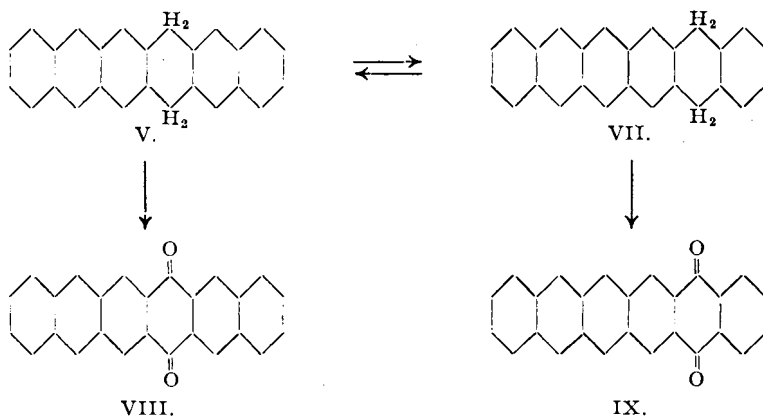
Abbild. 2. Absorptions-Spektrum des Anthracens in Alkohol (— · — · — ·). Lage der Banden in Å: 3745, 3545, 3380, 3230. Absorptions-Spektrum des Naphthalins in Alkohol (.....). Lage der Banden in Å: 3110, 3010; 2850.

seiner orangeroten Farbe und seiner hohen Reaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid, wobei es entfärbt wird, das Tetracen-Derivat VII (2.3-[*o*-Xylylen]-tetracen); während dem bei niedriger Temperatur beständigeren, durch Krystallisation darstellbaren, nur blaßgelben Dihydrohexacen die Formel des Anthracen-Derivates V zukommt. Als solches reagiert es schwerer mit Maleinsäureanhydrid als das Tetracen-Derivat VII und kann von Spuren des letzteren durch Kochen der Xylollösung mit einer kleinen Menge Maleinsäureanhydrid befreit werden. Das Absorptions-Spektrum des so ganz rein erhaltenen 6.15-Dihydro-hexacens V (Abbild. 1) beweist die Richtigkeit der

³⁾ E. Clar, B. **72**, 1817 [1939].

Formel V, denn es besteht aus den Absorptionen des durch zwei Methylengruppen verbundenen Anthracen- und Naphthalinkomplexes, die sich überlagern, wie es die Formel V verlangt. Abbild. 2 veranschaulicht diese Überlagerung. Sie enthält die entsprechenden Ausschnitte aus den Absorptionsspektren des Anthracens und des Naphthalins.

Beide Dihydrohexacene V und VII lassen sich, wie bereits beschrieben³⁾, durch Sublimation im Vak. im CO₂-Strom bei 320° über Kupferpulver zu dem tiefgrünen höchst reaktiven Hexacen VI dehydrieren. Seiner Beschreibung sind die neu bestimmten Absorptionsbanden in 1-Methyl-naphthalin, worin es etwas leichter löslich ist als in Benzol, hinzuzufügen. Sie liegen bei 6930, 6120, 5620 Å.



Wird 6.15-Dihydro-hexacen (V) in siedendem Nitrobenzol mit Selen-dioxyd oxydiert, so erhält man ein orangegelbes, sublimierbares Monochinon, dem wahrscheinlich die Formel VIII zukommt. Sein Schmelzpunkt ist jedoch nicht sehr scharf, so daß es unter Berücksichtigung der Analyse möglich ist, daß das Oxydationsprodukt etwas Hexacen-chinon-(5.16) (IX) enthält, welches nach vorheriger Umwandlung von V in VII oder aber auch direkt aus V entstanden sein könnte.

Beschreibung der Versuche.

2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (I) und Benzophenon-tricarbonsäure-(2'.3.4)-anhydrid (II).

150 g Phthalsäureanhydrid in 500 ccm reinem *o*-Xylol werden ohne Kühlung mit 300 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Dabei steigt die Temperatur auf etwa 80—90°. Anschließend wird unter Rühren 2 Stdn. im Ölbad auf 110° (Badtemperatur) erhitzt, wobei sich eine orangefarbene Doppelverbindung abscheidet. Dann zerlegt man mit verd. Salzsäure und treibt das überschüssige *o*-Xylol mit Wasserdampf ab. Die wäßr. Aluminiumchlorid-Lösung wird von dem hellen Rückstand abgossen, dieser gewaschen und dann unter weiterem Einleiten von Dampf in 50 g Natriumhydroxyd und 1500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wird in einem emaillierten Eisentopf unter Rühren durch Eintragen von 660 g (ber. 640 g) Kaliumpermanganat in Anteilen zu je 50 g oxydiert. Die Reaktion verläuft leicht,

wobei die Lösung jedesmal lebhaft aufkocht. Im Bedarfsfalle muß mit kaltem Wasser gekühlt werden. Nach dem Eintragen des letzten Anteils wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt und der geringe Überschuß an Permanganat durch etwas Alkohol zerstört. Man filtriert heiß und wäscht das Mangan-dioxyd gründlich mit siedendem Wasser. Aus dem Filtrat wird die Benzophenon-tricarbonsäure durch Versetzen mit viel konz. Salzsäure zunächst ölig, nach einigem Kochen krystallin ausgefällt.

Zur Überführung in das Anhydrid II wird die mit Wasser gewaschene Säure in einer Porzellanschale geschmolzen, bis bei etwa 240° kein Wasserdampf mehr entweicht. Beim Erkalten erhält man ein fast farbloses, klar durchsichtiges Glas in einer Ausbeute von 206 g. Aus diesem läßt sich leicht krystallisiertes Anhydrid vom Schmp. 185—186° (Limpricht 175°) durch Umlösen aus Xylol, Nitrobenzol oder konz. Salpetersäure erhalten.

2-[5'.6'.7'.8'-Tetrahydro-naphthoyl-(2')]-4-[o-carboxy-benzoyl]-benzoesäure (III).

30 g des Anhydrids II, 20 g Tetralin und 300 ccm Tetrachloräthan werden auf 70° erhitzt und dann unter Rühren mit 50 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Durch 2-stdg. Erhitzen auf 90° wird die träge verlaufende Reaktion zu Ende gebracht. Nach dem Zerlegen mit verd. Salzsäure entfernt man Tetrachloräthan und überschüssiges Tetralin mit Wasserdampf. Der Rückstand wird von der wäßr. Lösung getrennt, gewaschen und unter Einleiten von Dampf in verd. Natronlauge gelöst. Die Lösung wird in der Hitze essigsauer gemacht, wobei etwas Aluminiumhydroxyd und Verunreinigungen ausfallen. Das Filtrat davon läßt bei weiterem Ansäuern mit Salzsäure das Reaktionsprodukt in öli-ger Form ausfallen.

2-[5'.6'.7'.8'-Tetrahydro-naphthylmethyl-(2')]-4-[o-carboxy-benzyl]-benzoesäure (IV).

Das Rohprodukt der vorigen Reaktion (III) wird in 40 g Natriumhydroxyd und 1 l Wasser gelöst und unter Rühren mit 50 g Zinkstaub und etwas ammoniakalischer Kupfer-Lösung während 7 Stdn. reduziert. Nachdem heiß filtriert und der Zinkstaub gründlich ausgewaschen worden ist, wird das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Säure IV fällt dabei in Form einer hellen, bald fest werdenden Masse aus. Ausb. 30 g.

5.16- und 6.15-Dihydro-hexacen (VII bzw. V).

30 g der rohen Säure IV vermischt man mit 50 g Chlorzink, 10 g Natriumchlorid und 10 g Zinkstaub und erhitzt allmählich auf 340°. Der Zutritt von Luft ist zweckmäßigerweise durch Überleiten von Kohlendioxyd zu verhindern. Die Schmelze wird gepulvert und mehrfach gründlich mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das Rohprodukt (20 g) sublimiert man im Vak. von 1 mm im CO₂-Strom. Dabei geht zuerst etwas Dihydotetracen über, das durch Zersplitterung des Moleküls entstanden ist, dann folgt das Dihydrohexacen in Form von orangeroten Blättchen. Zur weiteren Reinigung wird es nochmals sublimiert. Dieses 5.16-Dihydro-hexacen verhält sich wie ein Tetracen-Derivat. Es wird wie Tetracen in siedendem Xylol mit Maleinsäureanhydrid rasch entfärbt. Da aber beim Kochen mit Xylol allein schon

Umlagerung zum 6.15-Dihydro-hexacen eintritt, kann man dieses Verfahren zur Darstellung von reinem 6.15-Dihydro-hexacen (V) benutzen, indem man den Rest des noch vorhandenen 5.16-Dihydro-hexacens durch etwas Maleinsäureanhydrid entfernt. Man erhält so hellgelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure grün lösen.

Die Schmelzpunkte der beiden Dihydrohexacene im evak. Röhrchen sind wegen ihrer thermischen Umwandelbarkeit nicht sehr scharf und liegen zwischen 357—370°. Das 6.15-Dihydro-hexacen (V) schmilzt bei raschem Erhitzen höher als das 5.16-Dihydro-hexacen (VII). Die Dehydrierung zum tiefgrünen Hexacen (VI) ist bereits früher^{*)} ausführlich beschrieben worden.

Hexacen-chinon-(6.15) (VIII).[†]

0.5 g reines 6.15-Dihydro-hexacen werden in 30 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt und mit 0.5 g Seleniger Säure versetzt. Nachdem man $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt hat, wird filtriert und etwas eingeeengt. Nach einigem Stehen krystallisiert das Chinon, das man nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Wasser bei 1 mm im CO₂-Strom sublimieren läßt. Dabei läßt sich eine kleine Menge Selen als leichter flüchtiger Teil bequem abtrennen. Das Chinon sublimiert später in orangefelben Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure erst grün, bald blaugrün werdend, lösen. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so ist der Niederschlag nach dem Waschen und Aufschlänmen in Wasser mit alkalischem Natriumhydrosulfit violettblau verküppbar. Es ist wahrscheinlich, daß diese Küpe einem Oxydationsprodukt des Chinons zukommt. Das Chinon schmilzt im evak. Röhrchen unscharf bei 295—310°, möglicherweise infolge Beimengung von etwas isomerem Hexacen-chinon-(5.16) (IX).

19.01 mg Sbst.: 61.10 mg CO₂, 6.16 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (358.37). Ber. C 87.13, H 3.94. Gef. C 87.71, H 3.63.

174. Ioan Tănăsescu und Ioan Nanu: Über Nitrone, III. Mittell.*): Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Aryl-nitrosoverbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. Timişoara, Rumänien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1942.)

In einer früheren Mitteilung^{*)} haben wir gezeigt, daß 2.4-Dinitro-toluol sich mit Aryl-nitrosoverbindungen kondensiert und Nitrone liefert. Gleichzeitig haben wir den Bildungsmechanismus der Nitrone in diesen Reaktionen angegeben. In ganz analoger Weise erhält man Nitrone durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Aryl-nitrosoverbindungen. Schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das 2.4.6-Trinitro-toluol sich mit Nitrosobenzol kondensiert und das [2.4.6-Trinitro-phenyl]-N-phenyl-nitron (NO₂)₃C₆H₂·CH:N(:O)·C₆H₅ liefert.

Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion festzustellen, haben wir die Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *o*-, *m*- und *p*-Nitroso-toluol und mit *p*-Nitroso-dimethylanilin untersucht. Alle diese Kondensationen

*) II. Mittell.: B. 75, 650 [1942].

¹⁾ B. 72, 1083 [1939].