

Heinz-Gerhard Franck und Maximilian Zander

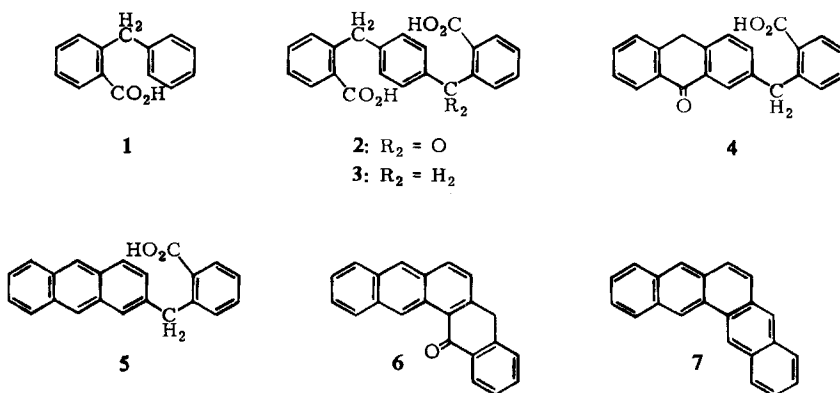
Eine neue Synthese des Pentaphens

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 21. Juli 1965)

■
 Pentaphen (7) wird in einem 6-stufigen Verfahren aus *o*-Benzyl-benzoessäure (1) dargestellt.

■
 Das nicht sehr leicht zugängliche Pentaphen (7)¹⁾ läßt sich aus der lange bekannten *o*-Benzyl-benzoessäure (1)²⁾ darstellen, die wir durch Reduktion von *o*-Benzyl-benzoessäure mit Zinkstaub und NaOH in 50-proz. Äthanol im Autoklaven gewannen. Der carboxylfreie Ring von 1 ist Friedel-Crafts-Reaktionen zugänglich. Eine Kondensation mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan liefert in guter Ausbeute die Dicarbonsäure 2. Diese wird im Autoklaven mit Zinkstaub und NaOH in 50-proz. Äthanol zur Dicarbonsäure 3 reduziert.



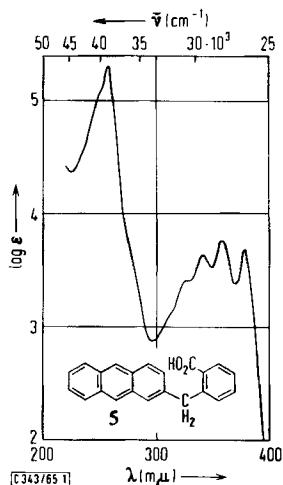
Ein halbseitiger Ringschluß von 3 zu dem Anthron-Derivat 4 läßt sich durch schnelle Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure leicht durchführen. Die Reduktion des Anthron-Derivats 4 zu dem Anthracen-Derivat 5 gelingt mit Natronlauge und Zinkstaub im offenen Gefäß. Die Anthracen-Struktur in der Säure 5 wird durch das Ultraviolett-Spektrum (s. Abbild.) bewiesen, das sehr genau mit dem Spektrum des 2-Methyl-anthracens übereinstimmt. Wesentlich ist, daß die Reduktion bis zur Anthracen-Stufe und nicht darüber hinaus bis zur Dihydro-anthracen-Stufe geht, denn nur im ersteren Fall kann ein Ringschluß in der 1-Stellung des Anthracen-Teils

¹⁾ E. Clar und F. John, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 981 (1931); E. Clar und D. G. Stewart, J. chem. Soc. [London] 1951, 3215.

²⁾ F. Rotering und Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 631 (1876).

erwartet werden, im letzteren dagegen eher in der 3-Stellung, der zu einem Anthron der Pentacen-Reihe führen würde.

Absorptionsspektrum.
2-[*o*-Carboxy-benzyl]-anthracen (5)
(als Kaliumsalz) in 50-proz. Äthanol
(Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in
Klammern). p : 378 (3.68), 358 (3.76), 341
(3.63), 325 (3.40); β : 258 (5.30)



Die Säure **5** lässt sich mit siedendem Phosphoroxychlorid erwartungsgemäß zu dem Pentaphenon **6** cyclisieren.

Die Reduktion von **6** zu Pentaphen (**7**) lässt sich mit der Zinkstaub/Pyridin/Essigsäure-Methode³⁾ durchführen. Das durch Sublimation und Chromatographie gereinigte Pentaphen ist mit dem zuerst von *Clar*¹⁾ dargestellten Kohlenwasserstoff in allen Eigenschaften identisch.

Herrn *W. H. Franke* danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche*)

o-Benzyl-benzoesäure (**1**): 200 g *o*-Benzoyl-benzoesäure werden mit 800 g Zinkstaub (techn.), 200 g Natriumhydroxyd und etwas ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in 2000 ccm 50-proz. Äthanol im Autoklaven (5-l-Rührautoklav, Eisen) 24 Std. auf 180° erhitzt. Man saugt ab und fällt die *o*-Benzyl-benzoesäure (**1**) aus dem Filtrat mit Salzsäure. Zur Reinigung wird sie in heißem verd. Ammoniak gelöst, filtriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure umgefällt. Ausb. 89 g (47%). Aus verd. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 113–115° (Lit.-Schmp. 114° 2).

1-[*o*-Carboxy-benzyl]-4-[*o*-carboxy-benzoyl]-benzol (**2**): Zu 106 g *o*-Benzyl-benzoesäure (**1**) (die Säure wurde vor der Verwendung zur Befreiung von Resten Wasser durchgeschmolzen und ca. 5 Min. auf ca. 220° gehalten) und 80 g Phthalsäureanhydrid in 500 ccm Tetrachloräthan werden 180 g Aluminiumchlorid gegeben und die Mischung unter Rühren 1 Stde. auf 50° gehalten. Man zersetzt mit Eis/Salzsäure, gießt die wäßrige Phase weitgehend ab und gibt zur organischen Phase etwa die gleiche Volumenmenge Xylol. Zur Kristallisation wird 10 bis

*) Die Analysen wurden von *Alfred Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

³⁾ *E. Clar*, „Polycyclic Hydrocarbons“, Academic Press und Springer-Verlag 1964, Band 1, S. 164.

15 Stdn. stehengelassen, die *Säure 2* abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausb. 100 g (56%). Zur Analyse wurde mehrfach aus Eisessig umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 208–209°. $C_{22}H_{16}O_5$ (360.3) Ber. C 73.32 H 4.48 Gef. C 73.47 H 4.73

1.4-Bis-[o-carboxy-benzyl]-benzol (3): 50 g *Säure 2* (Rohprodukt), 150 g *Zinkstaub*, 30 g Natriumhydroxyd und etwas ammoniakalische Kupfersulfatlösung werden in 300 ccm 50-proz. Äthanol im Autoklaven (1-*l*-Schüttelautoklav, Eisen) 18 Stdn. auf 170° erhitzt. Man filtriert und fällt die *Säure 3* aus dem Filtrat mit verd. Salzsäure. Ausb. 26 g (54%). Zur Analyse wurde einige Male aus Eisessig umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 264–266°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.24 Gef. C 75.93 H 5.45

2-[o-Carboxy-benzyl]-anthron (4): 10.0 g *Säure 3* (Rohprodukt) werden in 100 ccm konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur gelöst, die Lösung nach ca. 2 Min. auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Säure abgesaugt und gründlich mit Wasser und 10-proz. Natriumacetat-Lösung gewaschen. Ausb. 8.8 g (93%). Zur Analyse wurde einige Male aus Äthanol umkristallisiert; schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 200–201°. Charakteristische IR-Banden (KBr): 1701, 1656, 1304, 1272, 1079, 743, 731, 710/cm.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328.3) Ber. C 80.47 H 4.91 Gef. C 80.60 H 5.06

2-[o-Carboxy-benzyl]-anthracen (5): 5.0 g *Säure 4* (Rohprodukt), 80 g *Zinkstaub* und etwas ammoniakalische Kupfersulfatlösung werden in 150 ccm 5-proz. Natronlauge 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man saugt heiß ab und nimmt den zinkhaltigen Rückstand in Salzsäure auf. Nach Auflösung des Zinks verbleiben 2.6 g *Säure 5* (55%). Aus der obigen alkalischen Mutterlauge erhält man beim Fällen mit Salzsäure einen weiteren, weniger reinen Anteil von **5** (1.8 g). Zur Analyse wurde wiederholt aus Xylol und aus Eisessig umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 210–211°.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.3) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.75 H 5.19

Pentaphen (7): 2.0 g *Säure 5* (Rohprodukt) werden in 40 ccm *Phosphoroxchlorid* 1 Stde. unter CO_2 am Rückflußkühler gekocht. Anschließend wird auf Eis gegossen und das zurückbleibende rohe **6** abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.7 g (87%).

Für die weitere Umsetzung wird das rohe Pentaphenon **6** verwendet. Zu 1.7 g **6** und 12 g *Zinkpulver* in 30 ccm Pyridin werden in der Siedehitze zunächst 2 ccm Eisessig und dann im Verlauf von 4 Stdn. 10 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung in verd. Salzsäure eingegossen, das rohe *Pentaphen* abgesaugt, vom Zink durch Kochen mit Salzsäure befreit, wiederum abgesaugt und gut mit warmem Wasser und Ammoniak gewaschen. Dieses Produkt (1.6 g) liefert bei ca. $260^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ Torr 1.4 g Sublimat, das zur weiteren Reinigung an Aluminiumoxyd (standardisiert für Chromatographie, Riedel de Haen) in Xylol chromatographiert wird. Ausb. 0.38 g (21%, bez. auf **5**).

Bei einigen Ansätzen enthielt das chromatographierte Material, wie sich aus dem Ultraviolettpektrum ergab, in geringer Menge noch eine Verunreinigung, vermutlich 5.14-Dihydropentaphen. In diesen Fällen konnte reines Pentaphen durch Erhitzen des chromatographierten Materials mit Kupferpulver auf 400° im CO_2 -Strom, Sublimieren und Umkristallisieren des Sublimats aus Xylol erhalten werden.

7 kristallisiert in schwach gelblich-grünen Platten vom Schmp. 255° (Lit.-Schmp. 257°¹⁾). Das Ultraviolettpektrum des auf obigem Wege erhaltenen Pentaphens stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Literaturspektrum¹⁾ überein.

Aus den späteren Fraktionen der Chromatographie wird in geringerer Menge eine in roten Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 246–247° erhalten, bei der es sich gemäß Analyse um ein Oxydationsprodukt des Pentaphens handelt. [343/65]