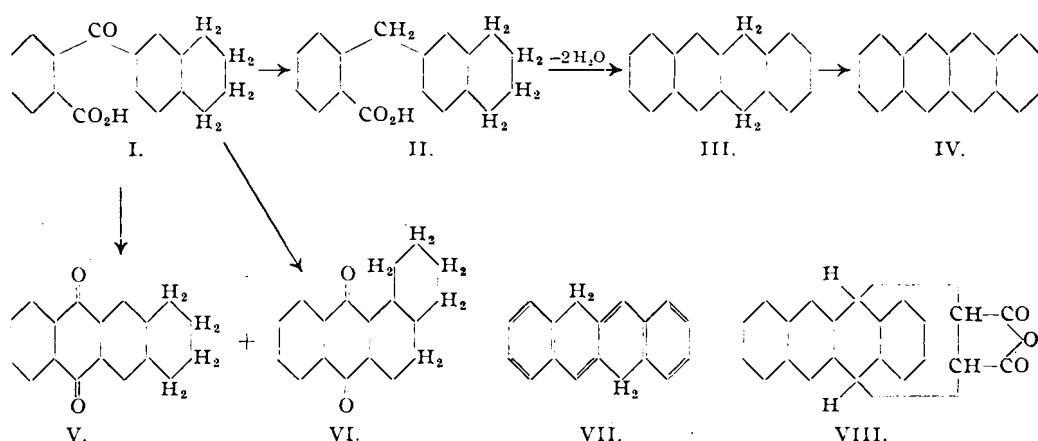


171. E. Clar: Eine neue Synthese des Tetracens (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXXIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlabor. v. E. Clar, Herrnskretschen, Sudetenland.]

(Eingegangen am 14. September 1942.)

Nach Schroeter¹⁾ läßt sich Tetralin in guter Ausbeute mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 2-[5.6.7.8-Tetrahydro- β -naphthoyl]-benzoësäure (I) kondensieren, obwohl Tetralin allein von Aluminiumchlorid ziemlich leicht zersetzt wird.



Der Ringschluß von I zu 2,3-Tetramethylen-anthrachinon (V) gelingt mit Schwefelsäure in einer Ausbeute von 35%²⁾, da sich nebenher in beträchtlicher Menge 1,2-Tetramethylen-anthrachinon (VI) bildet. V läßt sich durch Zinkstaubdestillation unter besonderen Bedingungen in 40-proz. Ausbeute zu Tetracen (IV) reduzieren, während unter anderen Bedingungen 5,12-Dihydro-tetracen (III) in wechselnden Mengen entsteht²⁾. Alles in allem läßt sich auf diesem bisher am sorgfältigsten ausgearbeiteten Wege Tetracen in nicht größerer als 17-proz. Ausbeute, bezogen auf Phthalsäureanhydrid, gewinnen, wozu noch die Unbequemlichkeit der Zinkstaubdestillation kommt.

Im folgenden wird ein sehr einfaches Verfahren mit bedeutend besseren Ausbeuten beschrieben, das auch ein Arbeiten mit großen Mengen in bequemer Weise gestattet. Dabei wird die Ketonsäure I ohne vorherige Reinigung mit Zinkstaub und Natronlauge zur Säure II reduziert, welche beim Erhitzen mit Natriumchlorid und Chlorzink leicht 2 Mol. Wasser abspaltet und in 5,12-Dihydro-tetracen (III) übergeht, das aus dem Gemisch abdestilliert wird. Man erhält so aus 40 g Phthalsäureanhydrid mindestens 30 g fast reines 5,12-Dihydro-tetracen. Dieses läßt sich durch Überleiten über erhitztes Kupfer bei 400° in bekannter Weise fast quantitativ zu Tetracen IV dehydrieren. Diese Dehydrierung kann auch mit der Destillation des Roh-

¹⁾ B. 54, 2242 [1921].²⁾ Dufraisse u. Horclois, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1885 [1936].

produktes verbunden werden. Kleinere Mengen Tetracen erhält man leicht und schnell durch Dehydrieren von

5.12-Dihydro-tetracen in siedendem Eisessig mit Chloranil, ein Verfahren zur Dehydrierung von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, das von E. Clar u. Fr. John³⁾ zuerst in der Pentacenreihe angewandt wurde.

5.12-Dihydro-tetracen (III) ist, wie zuerst Dufraisse u. Horclois⁴⁾ fanden, in reinem Zustand farblos. Farbloses Dihydrotetracen kann, wie hier mitgeteilt wird, leicht erhalten werden, wenn man das gelbe Rohprodukt zur Entfernung von geringen Mengen des sehr reaktiven, orangefarbenen Tetracens (IV) in Xylollösung mit einer kleinen Menge Maleinsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Tetracen bildet dabei die endocyclische Verbindung VIII.

In der Abbildung ist das Absorptions-Spektrum des reinen 5.12-Dihydro-tetracens wiedergegeben. Die Absorptionskurve ist ausgesprochen die eines einfachen Naphthalin-Derivats, da nach Formel III der Naphthalinrest als größter aromatischer Komplex dem Spektrum das Gepräge geben muß. Die an sich noch mögliche Formel VII scheidet damit aus. Fast die gleiche Absorptionskurve hat das Bernsteinsäure-Derivat VIII als Dinatriumsalz in Wasser. Da in diesem Falle eine Verschiebung der Wasserstoffatome nicht möglich ist, erfährt dadurch die Formel III des Dihydrotetracens eine weitere Bestätigung.

Dinatriumsalz der freien Säure von VIII in Wasser (.....). Lage der Banden in Å: 3190, 3050, 2880; 2770, 2670, 2580; 2300.

Nach E. Clar, B. 65, 515 [1932].

5.12-Dihydro-tetracen (III) in Alkohol (—·—·—). Lage der Banden in Å: 3195, 3050, 2900; 2810, 2720, 2630; 2300.

Für die Unterstützung dieser Arbeit bin ich dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau zu bestem Dank verpflichtet.

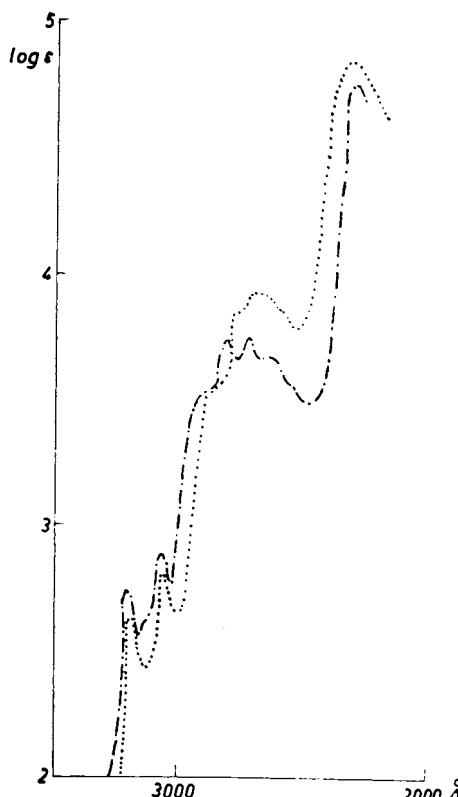
Beschreibung der Versuche.

2-[5.6.7.8-Tetrahydro-β-naphthylmethyl]-benzoësäure (II).

Zu 40 g gepulvertem Phthalsäureanhydrid und 40 g Tetralin in 120 ccm Tetrachloräthan fügt man ohne Kühlung allmählich 80 g gepulvertes

³⁾ B. 63, 2975 [1930].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1887, 1892 [1936].



Aluminiumchlorid⁵⁾. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. Schütteln hat die Chlorwasserstoff-Entwicklung meist aufgehört. Man zerlegt mit Eis und verd. Salzsäure und treibt das Tetrachloräthan mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird von der wäßr. Lösung abgetrennt und nach dem Waschen unter weiterem Dampfeinleiten in 80 g Natronlauge und 2 l Wasser gelöst. Sodann wird filtriert und die klare Lösung unter Rückfluß und Rühren 5 Stdn. mit 80 g Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Man filtriert dann und versetzt heiß mit Salzsäure. Die ölig ausgefallene Säure krystallisiert aus Eisessig in flachen Nadeln, die bei 145—147° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blaß-gelb lösen.

21.31 mg Sbst.: 63.91 mg CO₂, 12.00 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₂ (266.33). Ber. C 81.17, H 6.81. Gef. C 81.84, H 6.30.

5.12-Dihydro-tetracen (III).

Das Rohprodukt von der obigen Reaktion wird mit 50 g Chlorzink und 10 g Natriumchlorid gemischt und so lange auf 300—310° erhitzt, bis kein Wasserdampf mehr entweicht. Es haben sich dann zwei Schichten gebildet. Die untere besteht aus den beiden geschmolzenen Salzen und schützt die obere aus Dihydrotetracen bestehende vor örtlicher Überhitzung. Will man diese Vorsichtsmaßnahme nicht anwenden, so kann man auch mit geringeren Mengen der Salze, die nur katalytisch wirken, auskommen. Bei höherem Erhitzen destilliert dann das Dihydrotetracen ab; es erstarrt krystallin als gelbliches Destillat. Ausb. mindestens 30 g. Um die Gelbfärbung möglichst zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Wasserabspaltung unter Kohlensäure und die Destillation im Vak. vorzunehmen.

Die Gelbfärbung vom nebenher entstandenen Tetracen lässt sich leicht durch Kochen des Rohproduktes in siedendem Xylol mit etwas Maleinsäureanhydrid entfernen. Reines 5.12-Dihydro-tetracen bildet farblose, glänzende Nadeln aus Xylol, die in Übereinstimmung mit Dufraisse u. Horclois⁴⁾ bei 212° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte gelb, beim Erwärmen grün lösen. Beim Oxydieren in siedendem Eisessig mit Chromsäureanhydrid entsteht glatt Tetracenchinon-(5.12).

Tetracen (IV).

Außer der Dehydrierung durch Überleiten über auf 400° erhitztes Kupfer in bekannter Weise kann man kleinere Mengen von Dihydrotetracen rasch wie folgt dehydrieren: 4 g Dihydrotetracen in 150 ccm siedendem Eisessig werden mit 7 g Chloranil versetzt. Die Lösung wird sofort orange-rot und lässt schon in der Hitze 2.5 g schöne Blättchen von Tetracen ausfallen. Aus der Mutterlauge kann noch etwas weniger reines Tetracen gewonnen werden. Tetracen sublimiert sehr schön im Vak. im CO₂-Strom. Es schmilzt entsprechend den Angaben von Dufraisse u. Horclois⁴⁾ im evakuierten Röhrchen bei 357°.

⁵⁾ E. de Barry Barnett u. R. A. Lowry, B. 65, 1650 [1932].