

EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER¹⁾Polycyclische Verbindungen, IV²⁾

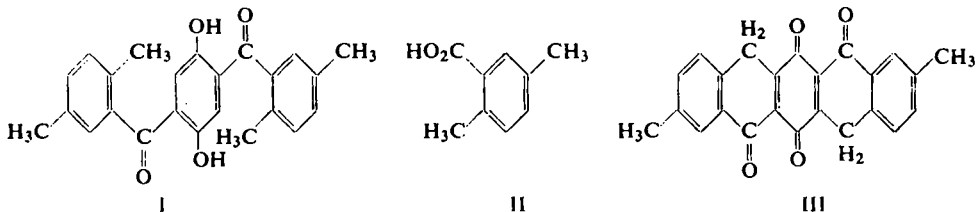
2.9-DIMETHYL-7.14-DIOXO-5.12-DIHYDRO-PENTACEN-CHINON-(6.13) UND 5.12-DIHYDRO-TETRACEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 24. August 1957)

Unter den Bedingungen einer Elbs-Reaktion erleidet das 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon vollständige Pyrolyse. Beim Erhitzen von 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon auf 380° bildet sich unter Cyclodehydrierung in geringer Ausbeute 2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13). Ausgehend vom 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester wird über einige Zwischenstufen das 5.12-Dihydro-tetracen synthetisiert.

Das in der voranstehenden Abhandlung³⁾ beschriebene 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (I) ließ sich wider Erwarten nicht durch eine Elbs-Reaktion in ein Pentacen-Derivat überführen. Aus dem zum größten Teil verkohlten Material konnte weder durch Sublimation noch durch Extraktion mit Äther, Xylol oder Nitrobenzol, Dimethyl-pentacenchinon erhalten werden. Wir isolierten als Spaltprodukt lediglich 2.5-Dimethyl-benzoesäure (II), die sich während der Reaktion an der kalten Gefäßwand in strahligen Kristallen absetzte.



Ein anderes Ergebnis zeigte sich, als 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon verwendet wurde. Bis etwa 250° sublimierte I und von 350–360° ein rotes glasiges Produkt. Es wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand aus viel Xylol umkristallisiert. Die braunen, feinkristallinen Nadeln vom Schmp. 384–386° lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und kräftig roter Fluoreszenz. Die gleiche Lösungsfarbe und Fluoreszenz wurden von E. CLAR⁴⁾ beim Pentacenchinon-(6.13) und von C. MARSCHALK⁵⁾ am 5.7.12.14-Tetrahydroxy-pentacenchinon-(6.13) beobachtet. Die aus den Analysenwerten sich ergebende Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_4$ zeigt, daß kein Ringschluß nach Elbs stattgefunden hat, sondern eine Cyclodehydrierung zum 2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13) (III). Dafür spricht auch

¹⁾ Aus der Dissertat. H. EGGER, Univ. Erlangen 1957.

²⁾ III. Mitteil.: E. BUCHTA und J. KRANZ, Liebigs Ann. Chem. **601**, 170 [1956].

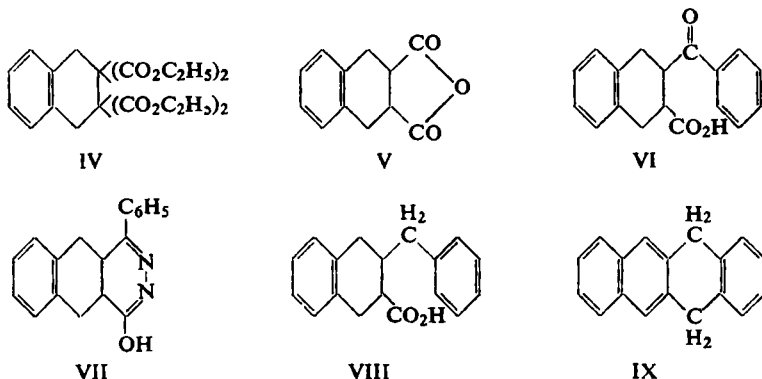
³⁾ E. BUCHTA und H. EGGER, Chem. Ber. **90**, 2748 [1957].

⁴⁾ E. CLAR und FR. JOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3021 [1929].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France **4**, 1535 [1937].

die Tatsache, daß I als Nebenprodukt isoliert wurde, dessen Bildung aus dem 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon durch Reduktion des bei der Reaktion freierwerden- den Wasserstoffs erklärt werden kann.

Zur Synthese des schon von anderen Autoren⁶⁾ beschriebenen 5.12-Dihydro-tetracens (IX) sind wir vom 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester (IV)⁷⁾ ausgegangen. Wir gewannen diesen Ester nach der Hochvakuumdestillation erstmalig in reiner Form und verseiften ihn mit 40-proz. methanolischer Kalilauge. Die Verseifung erfolgte unter diesen Bedingungen rasch und ohne Harzbildung. Die rohe ölige Tetracarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 180° decarboxyliert und zum 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (V) dehydratisiert.



V wurde mit Benzol nach Friedel-Crafts in fast quantitativer Ausbeute zur 2-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VI) kondensiert. VI versuchten wir zunächst nach G. LOCK⁸⁾ zu reduzieren. Bei der Umsetzung mit 85-proz. Hydrazinhydrat erhielten wir das 1-Phenyl-4-hydroxy-4a.9.9a.10-tetrahydro-2.3-diazaanthracen (VII), das sich mit Ätzkali nicht zur 2-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VIII) spalten ließ. Wir reduzierten daher die Ketosäure VI nach Clemmensen-Martin, wobei VIII in 90-proz. Ausbeute entstand. Den Ringschluß zum 5.12-Dihydro-tetracen (IX) führten wir nach E. CLAR⁹⁾ in einer Zinkchlorid-Natriumchlorid-Schmelze aus.

Für Unterstützung aus Mitteln der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir bestens.

⁶⁾ S. GABRIEL und E. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1272 [1898]; CHR. DEICHLER und CH. WEIZMANN, ebenda 36, 547 [1903]; L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 53, 2329 [1931]; C. DUFRASSE und R. HORCLOUIS, Bull. Soc. chim. France 3, 1829 [1936]; E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1271 [1942].

⁷⁾ W. PERKIN JR., J. chem. Soc. [London] 53, 3 [1888].

⁸⁾ Mh. Chem. 85, 802 [1954].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1271 [1942].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁰⁾

2.5-Dimethyl-benzoesäure (II): Erhitzt man 5 g *I* in einem großen Reagenzglas auf dem Sandbad, so schlägt sich *II* von 340° ab im kalten Teil des Gefäßes in strahligen Krusten nieder. Lange, farblose Nadeln (aus 70-proz. Äthanol) vom Schmp. 132°, in Übereinstimmung mit der Literatur¹¹⁾. Ausb. 900 mg.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.98 H 6.70

2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13) (III): 6 g *2.5-Bis-(2.5-dimethyl-benzoyl)-chinon* werden mit 3 g Glaspulver vermischt und in einem Rundkolben im Sandbad auf 380° erhitzt. Die Reaktion beginnt unter Brodeln der dickflüssigen Schmelze und gleichzeitiger Dunkelfärbung. Nach 30–40 Min. bläht sich die zähe Masse unter Ausstoßen gelber Dämpfe auf. Man läßt abkühlen und sublimiert das gepulverte Reaktionsprodukt bei 0.4 Torr. Bis 250° sublimiert das durch Reduktion des Ausgangsmaterials entstandene gelbe Hydrochinon *I*, welches mit einem authent. Präparat ohne Depression schmilzt. Ab 350–360° sublimiert ein rotes, glasiges Produkt, das zweimal mit Äther extrahiert wird. Der dunkelbraune Rückstand wird aus viel Xylol umkristallisiert, wobei *III* in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 384–386° erhalten wird. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : blau mit intensiv roter Fluoreszenz.

$C_{24}H_{16}O_4$ (368.4) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 77.71 H 4.40

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester (IV): Das Lösungsgemisch von 52 g *o*-Xylylenbromid in 250 ccm absol. Äthanol, 63 g Äthan-tetracarbonsäure-äthylester in 300 ccm absol. Äthanol und 9.5 g Natrium in 140 ccm absol. Äthanol wird 6 Stdn. im Autoklaven auf 130° erhitzt. Als dann destilliert man den Alkohol soweit wie möglich ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit einer Natriumcarbonatlösung und danach mit Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl wird destilliert. Sdp._{0.01} 170°, farbloses, zähes Öl. Ausb. 70 g (85 % d. Th.).

$C_{22}H_{28}O_8$ (420.4) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.56 H 6.87

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (V): Die Lösung von 42 g *IV* in 60 ccm Methanol wird mit 100 ccm 40-proz. methanolischer Kalilauge unter Rückfluß erhitzt. Hernach destilliert man das Methanol so weit wie möglich ab, nimmt den Rückstand in 150 ccm Wasser auf und filtriert von Verunreinigungen ab. Das Filtrat säuert man mit 2 *n* H_2SO_4 an und schüttelt 10mal mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird so lange auf 180–190° (Ölbad) erhitzt, bis keine CO_2 - und Wasserabspaltung mehr stattfindet. Beim Abkühlen scheidet sich *V* in farblosen Nadeln ab. Der Kristallbrei wird gut mit Äther verrieben und vom Äther abgesaugt. Ausb. 14 g (70 % d. Th.); Schmp. 184°, in Übereinstimmung mit der Literatur⁷⁾.

2-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VI): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer gibt man zu einer Lösung von 5 g *V* in 150 ccm absol. Benzol 6.7 g fein gepulvertes wasserfreies $AlCl_3$ auf einmal zu und kocht 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in Eis/konz. Salzsäure zer-

¹⁰⁾ Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

¹¹⁾ O. JACOBSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2111 [1881].

setzt. Der dabei ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 182–184°. Ausb. 6.5 g (93.5 % d. Th.).

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.44 H 5.87

1-Phenyl-4-hydroxy-4a.9.9a.10-tetrahydro-2.3-diaza-anthracen (VII): Eine Suspension von 2 g VI in 20 ccm 92-proz. Hydrazinhydrat wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, auf der ölige Tropfen schwimmen. Beim Abkühlen fällt die Verbindung aus, die abfiltriert und aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g (76 % d. Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 198°.

$C_{18}H_{16}ON_2$ (276.3) Ber. C 78.23 H 5.84 N 10.14 Gef. C 78.40 H 5.92 N 10.18

2-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VIII): In einem 500-ccm-Schliffkolben schüttelt man 30 g Zink, 3 g $HgCl_2$ in 150 ccm Wasser und 5 ccm konz. HCl 5 Min. lang. Dann gießt man die Lösung ab, gibt 20 ccm Wasser und 45 ccm konz. Salzsäure, 10 g Ketosäure VI, 150 ccm Toluol und 3 ccm Eisessig hinzu und erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß. In Abständen von 6 Stdn. fügt man dreimal je 20 ccm konz. HCl zu. Nach dem Abkühlen trennt man die Toluolschicht ab und destilliert das Toluol i. Vak. auf dem Wasserbad ab. Das zurückbleibende farblose Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Ausb. 8.6 g (90 % d. Th.). Aus 50-proz. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 146–148°.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.78 H 6.68

5.12-Dihydro-tetracen (IX): Man vermischt 2 g der Säure VIII mit 15 g $ZnCl_2$ und 3 g NaCl in einem großen Reagenzglas und erhitzt unter Überleiten von Stickstoff im Sandbad auf 310°. Die stark brodelnde Schmelze trennt sich nach kurzer Zeit in eine farblose NaCl- $ZnCl_2$ -Schicht und eine auf ihr schwimmende, gelb gefärbte organische Schicht. Sobald keine Wasserabspaltung mehr beobachtet wird, ist die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen löst man die erstarrte Schmelze in verd. Salzsäure und filtriert vom Rückstand ab. Dieser wird mit Äther verrieben, um harzige Bestandteile herauszulösen, und man filtriert dann vom Äther ab. Der Rückstand wird aus Xylol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 208–209° in Übereinstimmung mit L. F. FIESER¹²⁾; Ausb. 1 g (40 % d. Th.).

$C_{18}H_{14}$ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.65 H 6.32

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 [1931].