

KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

Eine neue Synthese des Hexacens

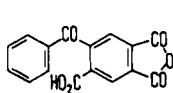
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 8. September 1962)

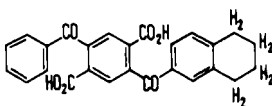
Hexacen (VIII) wurde, ausgehend von Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I) und Tetralin, über die Zwischenstufen II, IV und V dargestellt.

Ferner wurden die Hydroverbindungen VI und VII erhalten.

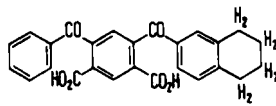
Tetracen läßt sich am vorteilhaftesten aus Phthalsäureanhydrid und Tetralin darstellen¹⁾. Anstelle von Phthalsäureanhydrid ist auch das leicht zugängliche Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I)²⁾ für ähnliche Synthesen verwendet worden. So konnten, ausgehend von I und Naphthalin bzw. Octahydrophenanthren, 1.2-Benzpentacen²⁾ bzw. 1.2;3,4-Dibenzpentacen³⁾ dargestellt werden. Das von E. CLAR¹⁻³⁾ entwickelte Syntheseprinzip haben wir für eine Synthese des Hexacens (VIII)⁴⁾ verwendet.



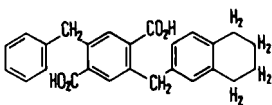
I



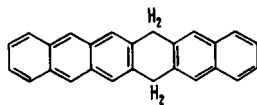
II



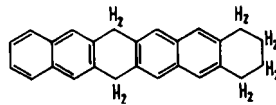
III



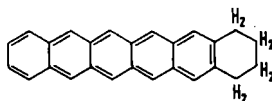
IV



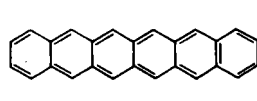
V



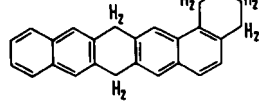
VI



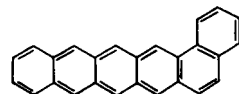
VII



VIII



IX



X

1) E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1271 [1942]; s. a. „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, S. 231, Springer-Verlag Heidelberg 1952.

2) E. CLAR, Chem. Ber. **81**, 63 [1948].

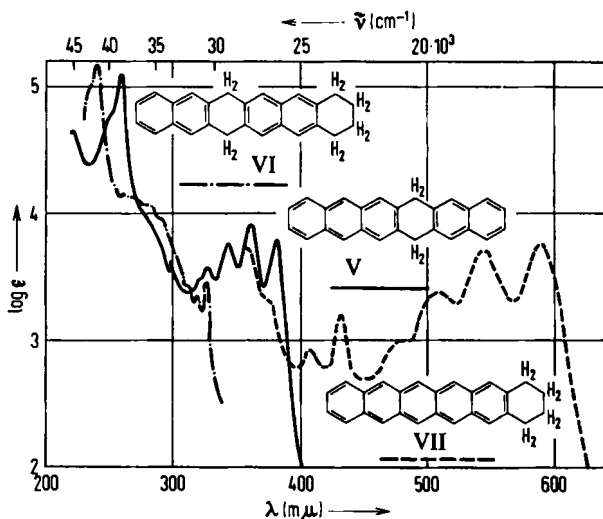
3) E. CLAR und H. FRÖMMEL, Chem. Ber. **81**, 163 [1948].

4) a) E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1817 [1939]; b) CH. MARSCHALK, Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1112 [1939]; c) E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1283 [1942]; d) W. J. BAILEY und CHIEN-WEI LIAO, J. Amer. chem. Soc. **77**, 992 [1955].

Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I) setzte man mit Tetralin und AlCl_3 in Tetrachloräthan um. Da Tetralin bei Friedel-Crafts-Synthesen in 2-Stellung reagiert, können die Diketo-Säuren II und III gebildet werden. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch beider Säuren vor. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde eine kristallisierte, offenbar einheitliche Säure vom Schmp. $266-267.5^\circ$ erhalten. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Terephthalsäure II, die schwerer löslich als die isomere Säure III sein dürfte.

Die Reduktion des Diketosäure-Gemisches mit Zink und Natronlauge führt zu den zwei entsprechenden isomeren Dicarbonsäuren vom Typ IV. Auch hier läßt sich aus Eisessig eine kristallisierte Säure vom Schmp. $281-282^\circ$ erhalten.

Das Dicarbonsäure-Gemisch IV wurde einer Zinkstaub/Zinkchlorid/Natriumchlorid-Schmelze⁵⁾ unterworfen. Hierbei tritt doppelter Ringschluß unter Bildung von hydrierten Hexacenen ein. Der Zinkstaub hat dabei die Funktion, intermediär gebildetes Hexacen sofort zu hydrieren. Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird die Ausbeute an hydrierten Hexacenen mit abnehmender Zinkmenge kleiner. Bei einem Versuch ganz ohne Zinkstaub erhielt man keinerlei sublimierbare Kohlenwasserstoffe. Das ist damit zu erklären, daß beim Ringschluß von IV unter Wasserstoffverschiebung Hexacen gebildet wird, das unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und sich sofort polymerisiert bzw. anderweitig zersetzt.



Absorptionsspektren

6.15-Dihydro-hexacen (V) in Benzol (—):

(Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern)

p : 382 (3.81), 362 (3.92), 344 (3.78), 327 (3.58); β : 259 (5.08) (ab $300 m\mu$ in Äthanol)

1.2.3.4.7.14-Hexahydro-hexacen (VI) in Dioxan (---):

α : 327 (3.46), 320 (3.35), 312 (3.44); p : 292 (3.96), 280 (4.06), 270 (4.14), 260 (4.16); β : 241 (5.17)

1.2.3.4-Tetrahydro-hexacen (VII) in Trichlorbenzol (bei ca. 80°) (-·-·-·-):

p : 590 (3.75), 544 (3.70), 508 (3.39), 480 (3.00); α : 432 (3.20), 408 (2.95)

⁵⁾ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, S. 107, Springer-Verlag Heidelberg, 1952.

Das Ringschlußprodukt von IV wurde durch Heißchromatographie an Al_2O_3 in Xylol aufgetrennt. Man erhielt das schon beschriebene 6.15-Dihydro-hexacen (V)⁴⁾, das sich durch Erhitzen mit Kupferpulver in bekannter Weise in Hexacen (VIII) überführen ließ. Neben V wurde in etwa gleicher Menge ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ isoliert. Sein Ultravioletspektrum (s. Abbild.) ist das eines Naphthalin-Derivats. Bei der Dehydrierung mit 20-proz. Pd-Kohle gibt der Kohlenwasserstoff Hexacen. Es handelt sich demnach um das bisher nicht bekannte 1.2.3.4.7.14-Hexahydro-hexacen (VI). Führt man die Dehydrierung von VI unter milderen Bedingungen, z. B. mit Chloranil in siedendem Xylol, durch, so wird lediglich der mittlere Ring dehydriert und man erhält 1.2.3.4-Tetrahydro-hexacen (VII). VII ist ein Pentacen-Derivat und dementsprechend tief blau (UV-Spektrum siehe Abbild.).

Es wurde keinerlei Hinweis auf die Bildung eines Dihydro-1.2-benzpentacens beim Ringschluß von IV erhalten. Das nicht gereinigte Hexahydrohexacen (VI) enthält aber in geringer Menge ein Hexahydro-1.2-benzpentacen (IX), das beim Umkristallisieren in den Mutterlaugen verbleibt. Das aus den Mutterlaugen isolierte Produkt gab bei der Dehydrierung mit 20-proz. Pd-Kohle 1.2-Benzpentacen (X), durch sein UV-Spektrum eindeutig identifiziert. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes ist analog der Entstehung von Tetraphen bei der Darstellung von Tetracen¹⁾ und von 1.2-Dimethyl-anthrachinon bei der Darstellung von 2.3-Dimethyl-anthrachinon⁶⁾. In allen Fällen ist zwar der Ringschluß zu linearen Systemen bevorzugt, doch werden auch angulare Systeme gebildet.

Herrn W. FRANKE danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

2-Benzoyl-5-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-terephthalsäure (II): 63 g Benzophenontricarbonsäure-(2.4.5)²⁾ werden durch Erhitzen auf 240–260° anhydriert. Das gebildete Anhydrid I (Schmp. 216.5–218°; Lit.-Schmp. 220–222°²⁾) wird mit 100 g Aluminiumchlorid verrieben und schnell in eine auf 70° erwärmte Mischung von 640 g Tetrachloräthan und 40 g Tetralin eingetragen, wobei die Temperatur auf 90° steigt. Nach 2stdg. Rühren bei dieser Temperatur zersetzt man mit Eis/verd. Salzsäure und treibt Lösungsmittel und nicht umgesetztes Tetralin mit Wasserdampf ab. Der harzige Rückstand wird unter Einleiten von Wasserdampf in 1000ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung mit Wasser auf 4000 ccm aufgefüllt. Aus der heißen Lösung werden durch Zugabe von Eisessig Verunreinigungen ausgefällt und heiß abgesaugt. Das Filtrat wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und die ölig ausfallende, langsam erstarrende Säure abgesaugt, pulverisiert, nochmals mit verd. Salzsäure behandelt und nach dem Absaugen mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 44 g. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 266–267.5° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (428.4) Ber. C 72.88 H 4.70 Gef. C 72.96 H 4.90

*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind uncorr. und in evak. Kapp. genommen. Die angegebenen Ausbeuten sind aus mehreren Ansätzen berechnete Durchschnittsausbeuten.

6) L. F. FIESER und M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 57, 1679 [1935].

2-Benzyl-5-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-terephthalsäure (IV): 50 g Rohprodukt der obigen Reaktion, 21 g *Natriumhydroxyd*, 160 g *Zinkstaub* (techn.) und etwas ammoniakalische Kupfersulfatlösung werden in 450 ccm Wasser 20 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. In Abständen von einigen Stdn. gibt man insgesamt 15 g *Zinkstaub* und 30 ccm 12-proz. Natronlauge zu. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure gefällt; Ausb. 44 g. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 281–282°.

$C_{26}H_{24}O_4$ (400.4) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.95 H 5.97

Die Reduktion der Säure II läßt sich in kürzerer Zeit im Autoklav durchführen. 10 g II (Rohprodukt), 30 g *Zinkstaub* (techn.), 4 g *Natriumhydroxyd*, 100 ccm Wasser und etwas ammoniakalische Kupfersulfatlösung werden 6 Stdn. auf 130° erhitzt; Ausb. 8.5 g IV.

6.15-Dihydro-hexacen (V) und 1.2.3.4.7.14-Hexahydro-hexacen (VI): Eine Mischung von 20 g *Säure IV* (Rohprodukt der obigen Reaktion), 20 g *Zinkstaub* (techn.), 160 g *Zinkchlorid* und 32 g *Natriumchlorid* wird innerhalb von 15 Min. auf 340° erhitzt und dann weitere 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Gegen Luftzutritt schützt man durch Überleiten von CO_2 . Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Schmelze mit verd. Salzsäure zersetzt, der Rückstand bei ca. 50° mit verd. Natronlauge extrahiert, anschließend mit verd. Salzsäure ausgekocht und gut mit Wasser und Ammoniak gewaschen. Man erhält 11 g Rohprodukt, das bei 310°/0.1 Torr sublimiert wird. Das Sublimat digeriert man mit kaltem Aceton; Ausb. 2.1 g. Dieses Produkt ist nach dem UV-Spektrum ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen V und VI. Ferner sind kleine Mengen 5.16-Dihydro-hexacen nachweisbar. Zur Trennung von Di- und Hexahydrohexacen wird das Produkt an Aluminiumoxyd in Xylol heißchromatographiert. VI gewinnt man aus den ersten Fraktionen, während V in den späteren Fraktionen erscheint. — **6.15-Dihydro-hexacen (V)** kristallisiert aus Xylol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 353–354° (Lit.-Schmp. 357–358° (unkorr.)^{4a}), 369–370° (korr. ?)^{4b}). Charakteristische IR-Banden (KBr): 891, 863, 738/cm (γ -CH).

$C_{26}H_{18}$ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49 Gef. C 94.46 H 5.49

Das aus dem Chromatogramm erhaltene Hexahydrohexacen VI (Schmp. 297–281°) enthält noch geringe Mengen eines Hexahydro-1.2-benzpentaens (IX), das beim Umkristallisieren aus Xylol in der Mutterlauge verbleibt. **1.2.3.4.7.14-Hexahydro-hexacen (VI)** kristallisiert aus Xylol in farblosen Plättchen vom Schmp. 293–294°. Charakteristische IR-Banden (KBr): 861, 828, 740/cm (γ -CH).

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.24 H 6.59

Die im allgemeinen Teil erwähnten Ringschlußversuche der Säure IV mit wechselnden Mengen Zink wurden jeweils mit 10 g Säure IV (Rohprodukt), 80 g *Zinkchlorid* und 16 g *Natriumchlorid* unter den oben angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse gibt die Tabelle:

Versuch	g Zink	g Sublimat	Verhältnis Dihydrohexacen: Hexahydrohexacen (UV-spektroskop.)
1	5	0.95	ca. 1 : 1
2	3	0.41	ca. 1 : 1.5
3	1	0.11	ca. 1 : 1.5
4	0	0	—

1.2.3.4-Tetrahydro-hexacen (VII): 0.1 g VI und 0.09 g *Chloranil* werden in 10 ccm Xylol 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt VII aus der siedenden Lösung auszukristallisieren. Es wird noch heiß abgesaugt und gut mit heißem Xylol gewaschen,

Ausb. 0.065 g. Aus Nitrobenzol kristallisiert 1.2.3.4-Tetrahydro-hexacen (VII) in dunkel-blauen Plättchen, die bis 300° nicht schmelzen und sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 917, 900, 731/cm (γ -CH).

$C_{26}H_{20}$ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 94.21 H 5.90

Hexacen (VIII):

a) *Dehydrierung von 6.15-Dihydro-hexacen (V)*: V wird mit Kupferpulver vermischt und die Mischung zunächst 45 Min. auf ca. 320°/7 Torr im CO₂-Strom erhitzt. Anschließend wird das dunkelgrüne Hexacen bei ca. 325°/0.1 Torr sublimiert. — Zur näheren Charakterisierung wurde das UV-Spektrum des Hexacens in Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei ca. 80° gemessen. Hierzu verwendete man ein registrierendes UV-Spektrometer Modell 137 UV (Perkin-Elmer & Co. GmbH.). Vor und während der Messung wurde der Küvettenraum mit CO₂ gespült. Die Registrierdauer betrug 2 Min.; Lage der Banden: 6715, 6150, 5700 Å (*para*-Banden), 4500, 4020 Å. Eine Bestimmung der Extinktionskoeffizienten gelang wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit und der Empfindlichkeit der Substanz nicht. — Das IR-Spektrum unseres Produkts war mit dem einer auf anderem Wege erhaltenen Hexacen-Probe⁷⁾ identisch. Charakteristische IR-Banden (KBr): 906, 743, 734/cm (γ -CH).

b) *Dehydrierung von 1.2.3.4.7.14-Hexahydro-hexacen (VI)*: VI wird bei 345°/0.3 Torr über 20-proz. Pd-Kohle sublimiert. Man bekommt neben etwas 1.2.3.4-Tetrahydro-hexacen (VII) tiefgrünes Hexacen mit den oben angegebenen UV-Banden. — Bei der Dehydrierung des rohen Hexahydrohexacens vom Schmp. 279–281°, wie man es aus dem Chromatogramm erhält (s. o.), wurde neben Tetrahydrohexacen und Hexacen auch etwas 1.2-Benzpentacen (X)²⁾ gewonnen. Das aus den Mutterlaugen der Hexahydrohexacen-Kristallisationen (s. o.) isolierte Produkt gab bei der Dehydrierung als Hauptprodukt 1.2-Benzpentacen. Hexacen war nicht vorhanden. Die Identifizierung des 1.2-Benzpentacens erfolgte durch sein UV-Spektrum.

⁷⁾ Dr. E. CLAR, Glasgow, danken wir für die Überlassung dieser Probe.