

WOLFGANG GRIEHL und JOACHIM HECHT

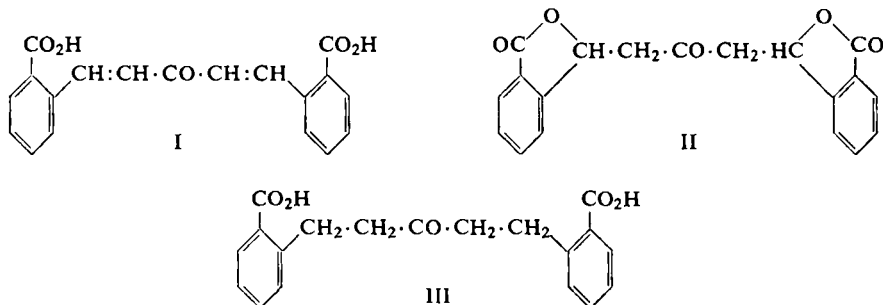
Umsetzungsprodukte der Phthalaldehydsäure, II¹⁾

Über einige Abkömmlinge des α,α' -Bis-[2-carboxy-benzyl]-acetons *)

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof
(Eingegangen am 19. Mai 1958)

Das Oxim des α,α' -Bis-[2-carboxy-benzyl]-acetons (III) wurde dargestellt und der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen. Reduktion der Ketogruppe von III mittels Wasserstoffs unter Druck bzw. nach WOLFF-KISHNER führte zu 3-Hydroxy-1.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pentan und zu 1.5-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pentan.

Durch alkalische Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Aceton und nachfolgendes Ansäuern stellten A. HAMBURGER²⁾ sowie H. THIELSCH³⁾ über das Na-Salz der nicht isolierten Säure I hinweg α,α' -Di-[phthalidyl-(3)]-aceton (II) her.



Das Na-Salz von I nimmt bei der drucklosen Hydrierung mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur 2 Moll. Wasserstoff auf; beim Ansäuern entsteht α,α' -Bis-[2-carboxy-benzyl]-aceton (III)³⁾.

Wir haben nun im Zuge der Herstellung bifunktionaler polykondensierbarer Verbindungen das Oxim von III mit konz. Schwefelsäure nach BECKMANN umgelagert und erhielten – wohl über das Säureamid IV hinweg – β -[*o*-Carboxy-phenyl]-propionsäure (V) und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (VII), das Lactam der durch Hydrolyse von IV zu erwartenden 2-[β -Amino-äthyl]-benzoesäure (VI).

Die Umwandlung von VII in ein hochmolekulares Polyamid gelang weder bei Zusatz von Wasser und sauren polyamidbildenden Katalysatoren noch unter den

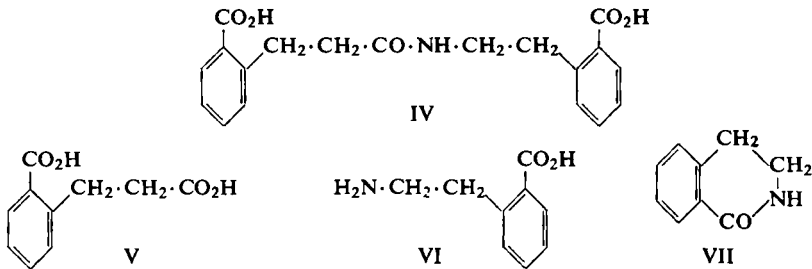
*) Auszug aus der Dissertat. J. HECHT, Univ. Greifswald 1957.

¹⁾ 1. Mittell.: W. GRIEHL und J. HECHT, Chem. Ber. **91**, 1816 [1958], vorstehend.

²⁾ Mh. Chem. **19**, 427 [1898].

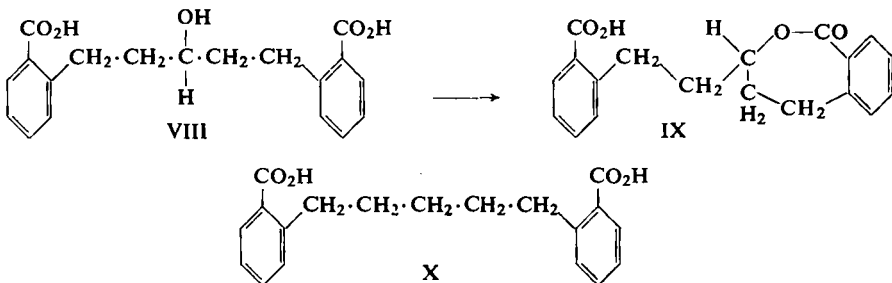
³⁾ Dissertat., Humboldt-Univ. Berlin 1955.

Bedingungen der sogenannten Schnellpolymerisation⁴⁾. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung, daß das sechsgliedrige δ -Valerolactam schwerpolymerisierbar ist.



Die Hydrierung von I in Form des Na-Salzes unter Druck (100 atü Wasserstoff) führt neben der Hydrierung der aliphatischen Doppelbindungen auch zur Reduktion der Ketogruppe. Das resultierende, bisher unbekannte 3-Hydroxy-1.5-bis-[2-carboxyphenyl]-pentan (VIII) entsteht unter gleichen Hydrierbedingungen auch aus III.

Die Hydroxy-dicarbonsäure VIII geht beim Erhitzen auf etwa 180° unter Wasserabspaltung in die entsprechende Lacton-carbonsäure (IX) über.



Beweisend für die Struktur der bei 165° schmelzenden Säure sind vor allem Säurezahl, Verseifungszahl und das Fehlen einer freien Hydroxylgruppe. Mit Natronlauge läßt sich der Lactonring leicht wieder öffnen.

Bei der Veresterung von IX mit Methanol und Schwefelsäure entstand nicht der Methyl ester, sondern unter Umesterung der Lactongruppierung der Dimethylester von VIII, der sich auch durch direkte Veresterung von VIII gewinnen ließ. Andererseits wurde bei dem Versuch, den Dimethylester mit Glykol in den Bis-[β -hydroxyäthyl]-ester umzuestern, der Methyl ester der Lactoncarbonsäure erhalten.

Durch vollständige Reduktion der Ketogruppe in III nach WOLFF-KISHNER konnte das 1.5-Bis-[2-carboxyphenyl]-pentan (X) erhalten werden. Hierbei lieferte die Methode nach M. D. SOFFER⁵⁾ bzw. HUANG-MINLON⁶⁾ eine Ausbeute von ca. 80%. Bei Behandlung der Dicarbonsäure mit Methanol und Schwefelsäure erhielten wir den Dimethylester und durch Umsetzung mit Äthylenoxyd den Bis-[β -hydroxyäthyl]-ester. Letzterer wurde mit Erfolg zur Herstellung von Polyestern herangezogen.

⁴⁾ W. GRIEHL, Faserforsch. u. Textiltechn. 7, 207 [1956].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 1435 [1945].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a.a'-Bis [2-carboxy-benzyl]-aceton-oxim: 58 g III wurden in 540 ccm Methanol gelöst und während des Siedens 180 ccm Wasser und eine Lösung von 50 g *Hydroxylamin-sulfat* in 120 ccm Wasser zugefügt. Diese Lösung kochte 2½ Stdn. unter Rückfluß. Während des Erkaltes begann sich der Kolben mit filzartigen Kristallen anzufüllen. Die Substanz wurde abgesaugt und mit heißem Wasser kräftig gewaschen. Schmp. 189°. Ausb. 55 g (90.6 % d. Th.).

C₁₉H₁₉NO₅ (341.4) Ber. C 66.85 H 5.61 N 4.10 SZ 328.7
Gef. C 67.01 H 5.41 N 4.04 SZ 327.8

Beckmannsche Umlagerung des a.a'-Bis-[2-carboxy-benzyl]-aceton-oxims: 60 g Oxim wurden unter Rühren langsam in 90 ccm konz. Schwefelsäure von 120° so eingetragen, daß die Wärmetönung der Reaktion diese Temperatur ohne Wärmezufuhr aufrecht erhielt. Das Oxim löste sich unter rotbrauner Verfärbung in der konz. Schwefelsäure. Die Umlagerung war nach 15–20 Min. beendet. Anschließend wurde noch kurz auf 120° erwärmt und, nachdem die Temperatur abgesunken war, mit konz. Ammoniak schwach ammoniakalisch gestellt. Gegen Ende der Neutralisation begann sich an der Oberfläche eine braune Ölschicht abzuscheiden, die mit Chloroform extrahiert wurde. Die Chloroformlösung hinterließ einen braunen, öligen Rückstand, der nach einiger Zeit fest wurde. Die anschließende Destillation lieferte 18 g (70.6 % d. Th.) *Lactam VII* vom Sdp._{0,3} 138–143°, das in der Vorlage erstarrte. Schmp. 68–70° (mehrmals aus Cyclohexan oder Petroläther). Beim Ansäuern der vom Chloroform abgetrennten wäßr., schwach ammoniakalischen Phase fiel eine hellbraune Verbindung aus: V bildete nach Umkristallisation aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 166°. Ausb. 26 g (76.3 % d. Th.).

3-Hydroxy-1.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pentan (VIII): 40 g II wurden in 100 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit wäßrig-methanol. Natronlauge titriert. Nach Zugabe von ca. 10 g Raney-Nickel wurde bei 80° und 100 atü *Wasserstoff* 4 Stdn. unter Schütteln hydriert, der Hydrierkontakt anschließend abgesaugt und die völlig farblose Lösung mit konz. Salzsäure versetzt, wobei VIII als farbloser Niederschlag ausfiel, abgesaugt und mit wäßr. Äthanol nachgewaschen wurde. Schmp. 178° (aus wäßr. Methanol). Ausb. 36 g (88.4 % d. Th.).

C₁₉H₂₀O₅ (328.4) Ber. C 69.50 H 6.14 SZ 341.7 OH-Zahl 170.9
Gef. C 69.99 H 6.17 SZ 341.4 OH-Zahl 171.4

Dimethylester: 45 g VIII wurden in 450 ccm absol. *Methanol* gelöst und mit 22.5 ccm konz. Schwefelsäure 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde ein Teil des Methanols i. Vak. abdestilliert, wobei der Ester in farblosen Nadeln auszukristallisieren begann. Schmp. 78° (aus wäßr. Methanol oder Petroläther).

C₂₁H₂₄O₅ (356.4) Ber. C 70.77 H 6.79 Esterzahl 314.8 OH-Zahl 157.4
Gef. C 70.88 H 6.75 Esterzahl 311.1 OH-Zahl 162.7

Aus der Mutterlauge wurde noch weiterer Ester isoliert. Gesamtausb. 44 g (90 % d. Th.).

Lacton von VIII (IX): 15 g VIII wurden 3 Stdn. auf 180° erhitzt, wobei die Schmelze Wasser abspaltete und sich allmählich gelbbraun färbte. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Das *Lacton IX* blieb als farblose Substanz ungelöst zurück, wurde abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 165°. Ausb. 11 g (77.6 % d. Th.).

C₁₉H₁₈O₄ (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 SZ 180.8 Esterzahl 180.8
Gef. C 73.29 H 5.74 SZ 178.7 Esterzahl 174.0

Intramolekulare Umesterung des Dimethylesters von VIII zum Methylester von IX: 5 g *Dimethylester von VIII* wurden mit 2.61 g *Glykol* und 0.0012 g *Kobalt(II)-acetat* 5 Stdn. unter *Stickstoff* und unter *Rühren* auf 180° erhitzt. Nach dem *Abkühlen* begann das *Kondensat* langsam zu *kristallisieren*. Es wurde mit *Methanol* aufgenommen und vom *Ungelösten* abgessaugt. Schmp. 103° (aus *Methanol*).

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Esterzahl 345.9
 Gef. C 73.71 H 6.18 Esterzahl 337.4
 Mol.-Gew. (kryoskop. in *Benzol*) 316

1.5-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pentan (X): 25 g *III* wurden in 200 ccm *Diäthylenglykol*, 11.5 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* und 24.5 g *Ätznatron* in der *Wärme* gelöst und 3 Stdn. auf 125° erwärmt. Anschließend wurde solange *destilliert*, bis die *Temperatur* im *Reaktionskolben* auf 200° gestiegen war. Diese *Temperatur* wurde 4 Stdn. *eingehalten* und nach *Erkalten* die *Lösung* zunächst mit *Wasser* und dann mit *konz. Salzsäure* versetzt. *X* fiel als *schwach gelber, amorpher Niederschlag* aus, der *abgessaugt* und mit *Wasser* gründlich *nachgewaschen* wurde. *Farblose Stäbchen* vom Schmp. 165° (aus *Eisessig*). Ausb. 19 g (79.4 % d. Th.).

$C_{19}H_{20}O_4$ (312.4) Ber. C 73.05 H 6.45 SZ 359.2 Gef. C 72.63 H 6.32 SZ 358.0

Dimethylester: Aus 50 g *X*, 250 ccm *absol. Methanol* und 25 ccm *konz. Schwefelsäure* wurden durch 5stdg. *Kochen* unter *Rückfluß* 40 g (73.4 % d. Th.) *Dimethylester* vom *Sdp.* ca. 200° erhalten. Schmp. 36° (aus *Äthanol*).

$C_{21}H_{24}O_4$ (340.4) Ber. C 74.09 H 7.11 Esterzahl 329.6
 Gef. C 74.08 H 6.94 Esterzahl 330.2

Bis-[β-hydroxy-äthyl]-ester von X: 5 g *X* wurden mit 15 ccm *Wasser*, die 0.2 g *Ätznatron* enthielten, und 2.12 g *flüssigem Äthylenoxyd* im *Bombenrohr* *vermengt* und 3 Stdn. unter *Schütteln* auf 100° erwärmt. Während der *Reaktion* entstand aus der *Suspension* zunächst ein *trübes Öl*, das im *Laufe der Zeit* klar wurde. Das *überstehende Wasser* zeigte *p_H* 8–9. Der *Ansatz* wurde nach *beendeter Reaktion* mit *Chloroform* *ausgeschüttelt*, dieses über *wasserfreiem Natriumsulfat* *getrocknet* und anschließend *i. Vak.* *abdestilliert*. Es blieb ein *gelbliches Öl* zurück, das *langsam kristallisierte* und bei 33–35° *schmolz*. Nach *Umkristallisation* aus 40-proz. *Methanol* war die *Verbindung* *farblos* und *schmolz* bei 54–56°. Ausb. 4.5 g (70.2 % d. Th.).

$C_{23}H_{28}O_6$ (400.5) Ber. C 68.98 H 7.05 Esterzahl 280.2 OH-Zahl 280.2
 Gef. C 69.03 H 6.70 Esterzahl 265.5 OH-Zahl 289.3