

Pt H₂ | Lösung | Hg₂Cl₂(Cl⁻ ges.) mit einer bekannten Spannung kompensiert. Die Messungen mit 0,96 g Säure in 60 ml Wasser bei 18° sind in der Figur wiedergegeben. Verglichen mit der Fluoroschwefelsäure⁹⁾ wird die Fluoroselensäure sehr viel leichter hydrolysiert, so dass die Isolierung reiner Salze in wässriger Lösung nicht erfolgen kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche Ratschläge sowie Herrn P. RIES für präparative Hilfe.

SUMMARY

Fluoroselenic acid, a compound isosteric to the unknown perbromic acid, is synthesized by reacting anhydrous hydrogen fluoride with selenium trioxide.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

⁹⁾ W. TRAUBE & E. REUBKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 1618 (1921).

22. Über die Cyclisierung polyalkylierter o-Benzoylbenzoesäuren

von A. K. Wick

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum 65. Geburtstag gewidmet

(2. XII. 61)

Im Zusammenhang mit FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen von Hexaalkylbenzolen wurde in einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Darstellung der o-Pentamethylbenzoyl- und o-Pentaäthylbenzoylbenzoesäure berichtet. Bei Cyclisierungsversuchen der letzteren über ihr Säurechlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid liess sich eine Carbonsäure der Zusammensetzung C₂₄H₂₈O₂ fassen, deren Strukturklärung Anlass zur vorliegenden Arbeit gab.

Erneute Cyclisierungen von o-Pentaäthylbenzoyl-benzoesäure (I) bestätigten die früheren Ergebnisse und lieferten die goldgelbe, in Lösung stark fluoreszierende, saure Substanz in 30-proz. Ausbeute. Daneben gelang es nun, aus dem harzigen Neutralteil des Reaktionsgemisches durch Chromatographie eine weitere kristalline Verbindung zu isolieren. Der aus Aceton in gelben Stäbchen kristallisierende Neutralkörper C₂₂H₂₄O₂ (Smp. 109°, Ausbeute 14,8%) liefert mit Natriumdithionit-Natronlauge unter Zusatz von Alkohol eine orangefarbene Küpe. Diese Eigenschaften sowie das UV.- (Fig. 2) und IR.-Spektrum, welches letzteres eine starke Carbonylabsorption bei 6 μ zeigt, sind vereinbar mit der Konstitution des 1,2,3,4-Tetraäthylanthrachinons (III), dessen Bildung bei einem Cyclisierungsverlauf unter Elimination einer Äthylgruppe ursprünglich erwartet wurde.

Für das saure Reaktionsprodukt C₂₄H₂₈O₂ führte die Annahme eines formell der ELBS-Reaktion entsprechenden Cyclisierungsverlaufs – vergleichbar etwa mit der säurekatalysierten Cyclodehydratisierung der o-Benzylphenylketone²⁾ – zur Struktur der 10-Methyl-5,6,7,8-tetraäthyl-anthracen-1-carbonsäure (II). Das UV.-Spektrum

¹⁾ H. HOPFF & A. K. WICK, Helv. 43, 1473 (1960).

²⁾ C. K. BADSHER, J. Amer. chem. Soc. 62, 486 (1940); Chem. Rev. 38, 447 (1946); F. A. VINGIELLO, M. O. L. SPANGLER & J. E. BONDURANT, J. org. Chemistry 25, 2091 (1960).

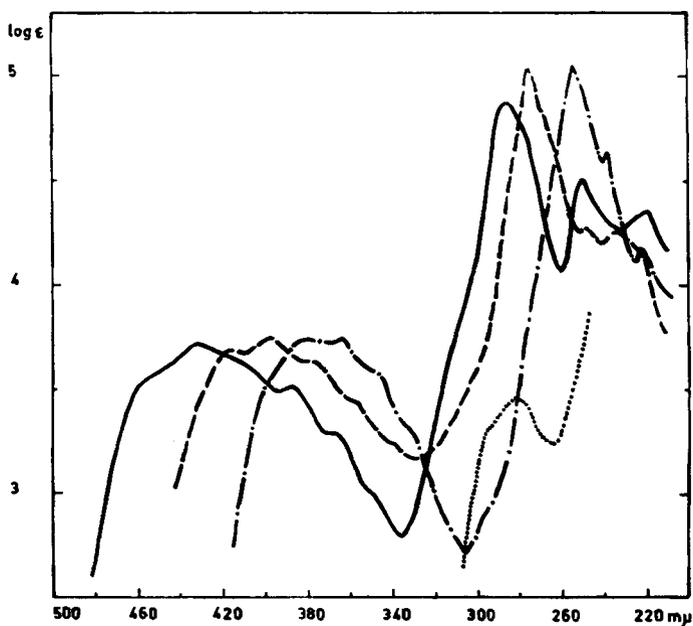
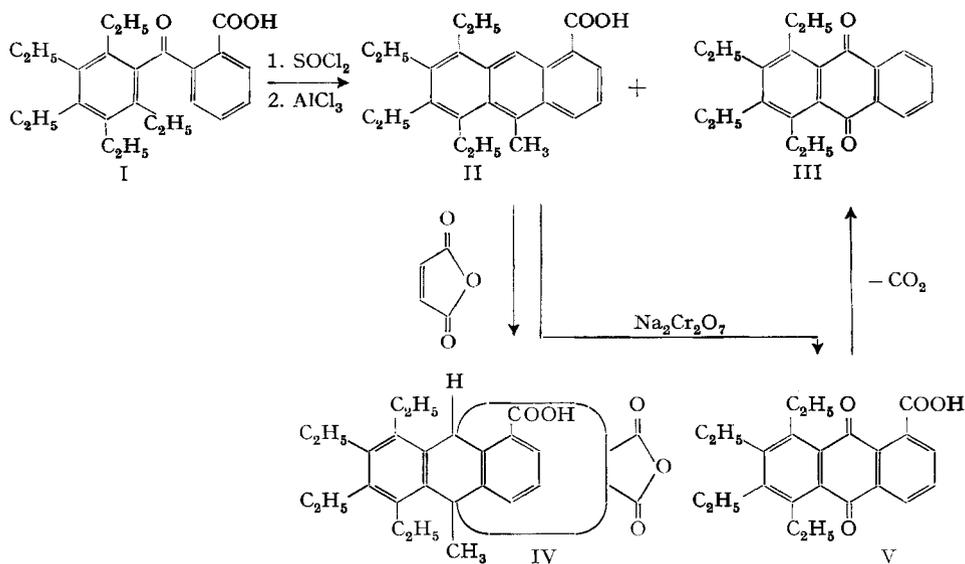


Fig. 1. UV.-Spektren der Anthracen-1-carbonsäurederivate

- 10-Methyl-5,6,7,8-tetraäthylanthracen-1-carbonsäure (II)¹⁾
 - - - Natriumsalz von II¹⁾, - · - · Anthracen-1-carbonsäure³⁾
 ····· Maleinsäureaddukt IV

³⁾ Dargestellt nach C. GRAEBE & S. BLUMENFELD, Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1118 (1897); Smp. 249,5-250°, UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 380 mμ (log ε = 3,73), 363 (3,74), 254 (5,04), 238 (4,62), 222 (4,17).

(Fig. 1) dieser Verbindung zeigt tatsächlich eine starke Analogie zu demjenigen der Anthracen-1-carbonsäure, wobei eine vor allem im kurzwelligen Bereich des Spektrums überraschende, stark bathochrome Verschiebung in Erscheinung tritt. Das UV.-Spektrum des Natriumsalzes von II ist gegenüber demjenigen der freien Säure erwartungsgemäss hypsochrom verschoben, liegt aber immer noch beträchtlich langwelliger als dasjenige der unsubstituierten Anthracencarbonsäure.

In Toluol reagierte die Verbindung glatt mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des farblosen Addukts IV, dessen UV.-Spektrum (Fig. 1) sich in der Lage und Höhe des Maximums mit einem stark substituierten Benzol- bzw. 9,10-Dihydroanthracen-Derivat⁴⁾ gut vergleichen lässt. Dadurch wird die Möglichkeit des Vorliegens eines höher kondensierten aromatischen Systems ausgeschlossen.

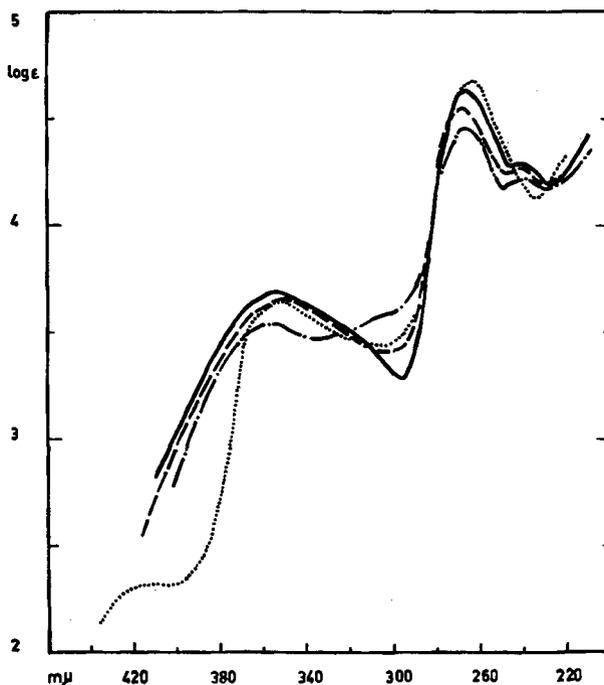


Fig. 2. UV.-Spektren 1,2,3,4-tetrasubstituierter Anthrachinonderivate

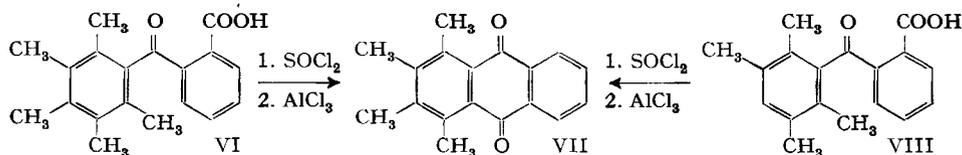
— 1,2,3,4-Tetraäthylanthrachinon (III); - - - - 5,6,7,8-Tetraäthylanthrachinon-1-carbonsäure (V); - · - · 1,2,3,4-Tetramethylanthrachinon (VII); · · · · 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon⁵⁾

Schonende Oxydation von II mit Natriumdichromat lieferte unter Verlust eines C-Atoms eine aus Aceton in gelben Würfelchen kristallisierende Carbonsäure $C_{23}H_{24}O_4$ (Smp. 248° Zers., Ausbeute 44,3%), welche sich mit hellroter Farbe verküpen lässt. Im UV.-Spektrum (Fig. 2) unterscheidet sich diese Substanz nur unwesentlich vom Neutralkörper III. Das IR.-Spektrum zeigt neben schwachen Hydroxylbanden bei 3,75 und 3,90 μ zwei starke Carbonylbanden bei 5,87 und 5,98 μ . Somit würde dieser

⁴⁾ M. G. BADGER, M. L. JONES & R. S. PEARCE, J. chem. Soc. 1950, 1700.

Verbindung die Struktur der 5,6,7,8-Tetraäthylanthrachinon-1-carbonsäure (V) zukommen. Durch Decarboxylierung in Chinolin konnte sie tatsächlich in das Tetraäthylanthrachinon III übergeführt werden, was die dargelegte Beweiskette abschliesst.

Analoge Cyclisierungsversuche mit *o*-Pentamethylbenzoyl-benzoesäure (VI) lieferten unter starker Verharzung neben unverändertem Ausgangsmaterial (25,6%) wenig 1,2,3,4-Tetramethylanthrachinon (VII) (26,4%) vom Smp. 238°. Dieselbe Verbindung wurde auch als einziges Reaktionsprodukt mit 31% Ausbeute bei der Cyclisierung unter Umlagerung aus der *o*-(2,3,5,6-Tetramethylbenzoyl)-benzoesäure (VIII) erhalten.



Ebenfalls unter Umlagerung cyclisierten sich die *o*-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)- und *o*-(2,4,6-Triäthylbenzoyl)-benzoesäure, wobei 1,2,4-Trimethylanthrachinon (Smp. 161°, 64%) bzw. ein Triäthylanthrachinon (wahrscheinlich 1,2,4) vom Smp. 55° in 55,5-proz. Ausbeute als einzige Reaktionsprodukte isoliert wurden. Die beobachteten Umlagerungen bei der Cyclisierung von *o*-(Polyalkylbenzoyl)-benzoesäuren, welche im Benzoylrest nicht vollständig substituiert sind, stehen in schöner Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BADDELEY und Mitarbeitern⁶⁾, welche ein analoges Verhalten bei der Aluminiumchloridschmelze derartiger Verbindungen feststellten.

Die UV.-Spektren der beschriebenen Polyalkylanthrachinone (z. T. in Fig. 2 wiedergegeben) zeigen untereinander einen weitgehend übereinstimmenden Verlauf und gleichen ferner dem Spektrum des 1,2-Dimethoxy-3-methylanthrachinons⁷⁾. Das zu Vergleichszwecken ebenfalls herangezogene Spektrum des 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinons (Fig. 2) zeigt im langwelligen Teil ein weiteres flaches, bei Anthrachinonderivaten oft typisches Maximum.

Bei den unter den Bedingungen einer intramolekularen FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion durchgeführten Cyclisierungsversuchen nimmt die *o*-Pentaäthylbenzoyl-benzoesäure (I) mit ihrem unter Elimination einer Äthylgruppe, bzw. Cyclodehydrohalogenierung nach zwei Richtungen verlaufenden Ringschluss, eine Sonderstellung ein. Dieses Verhalten ist wohl auf den vollständig substituierten Benzoylrest einerseits und die aktivierten Methylengruppen der Seitenketten andererseits zurückzuführen.

Experimenteller Teil⁸⁾

Cyclisierung der o-Pentaäthylbenzoyl-benzoesäure. 5,86 g (16 mMol) Pentaäthylbenzoyl-benzoesäure, nach früheren Angaben¹⁾ in Schwefelkohlenstoff cyclisiert, lieferten 1,68 g (30%) zweimal umkristallisiertes saures Cyclisierungsprodukt vom Smp. 182,5–183° neben 1,22 g eines gelbbraunen harzigen Neutralteils mit Mercaptangeruch.

⁵⁾ Eine Probe dieser Substanz wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. P. KNIEL zur Verfügung gestellt; Smp. 195,5–196°. UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 412 m μ (log ϵ = 2,32), 352 (3,64), 263 (4,68).

⁶⁾ G. BADDELEY, G. HOLT & S. M. MAKAR, J. chem. Soc. 1952, 2415.

⁷⁾ M. M. JANOT, J. CHABASSE-MASSONNEAU, P. DE GRAEVE & R. GOUTAREL, Bull. Soc. chim. France 22, 108 (1955).

⁸⁾ Alle Smp. wurden im Flüssigkeitsbad mit einem Satz ANSCHÜTZ-Thermometer bestimmt.

Neutralteil (1, 2, 3, 4-Tetraäthylanthrachinon (III)). Das rohe Produkt wurde an der 30fachen Menge Alox, Akt. III, chromatographiert, wobei mit Petroläther und Petroläther-Benzol 1:10 in 10 Fraktionen insgesamt 962 mg einer schwach öligen, gelben Kristallmasse eluiert wurden. Zur Beseitigung der noch immer erkennbaren übelriechenden Verunreinigungen wurde in Methanol-Chloroform mit Aktivkohle aufgeköcht und anschliessend zweimal aus Aceton umkristallisiert, wobei 500 mg III in goldgelben Stäbchen vom Smp. 109° erhalten wurden. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lieferte abermals 259 mg III, wodurch sich die Ausbeute auf 14,8% erhöhte. Die Substanz lässt sich unter Zusatz von Alkohol mit Natriumdithionit-Natronlauge mit oranger Farbe verküpen. Zur Analyse wurde 60 Std. im Hochvakuum bei 20° über Phosphorpentoxyd getrocknet. – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 355 μ ($\log \epsilon = 3,69$), 266 (4,64), 240 (4,29) (vgl. Fig. 2). – IR.-Spektrum in Nujol: CO-Bande bei 6,00 μ .

$C_{22}H_{24}O_2$ (320,4) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,49 H 7,43%

Untersuchung des sauren Cyclisierungsprodukts (10-Methyl-5, 6, 7, 8-tetraäthylanthracen-1-carbonsäure (II)). – a) *Addition von Maleinsäureanhydrid (IV).* 174 mg (0,5 mMol) II wurden mit 49 mg (0,5 mMol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Toluol 5 Min. unter Rückfluss gekocht. Die ursprünglich gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz der Lösung verschwand dabei rasch. Die resultierende farblose Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand zweimal aus Essigester-Petroläther umkristallisiert, wobei 183 mg (82%) Addukt (Zers. ab 264°) in feinen, weissen Kristallen verblieben. Zur Analyse wurde eine Probe 24 Std. bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet. – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 281 μ ($\log \epsilon = 3,45$) (vgl. Fig. 2).

$C_{28}H_{30}O_5$ (446,5) Ber. C 75,31 H 6,77% Gef. C 75,01 H 6,72%

b) *Oxydation zur 5, 6, 7, 8-Tetraäthylanthrachinon-1-carbonsäure (V).* 523 mg (1,5 mMol) II wurden mit 1 g Natriumdichromat in 15 ml Eisessig 30 Min. unter Rückfluss gekocht, dann in der Hitze mit 10 ml Wasser verdünnt, nochmals aufgeköcht und erkalten gelassen, wobei sich 274 mg leicht harzige, gelbe Kristalle vom Smp. 234–236° (Zers.) abschieden. Einmalige Umkristallisation aus Aceton lieferte 240 mg (44,3%) hellgelbe Würfelchen vom Smp. 240–242° (Zers.). Die Substanz ist in verdünnter Lauge löslich und wird von Natriumdithionit mit hellroter Farbe verküpt. Zur Analyse gelangte eine Probe nach weiterer zweimaliger Umkristallisation aus Aceton und 60 Std. Trocknung im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd; Smp. 248° (Zers.). – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 352 μ ($\log \epsilon = 3,66$), 268 (4,55), 241 (4,27) (vgl. Fig. 2). – IR.-Spektrum in Nujol (charakterist. Banden): 3,75 (w), 3,90 (w), 5,87 (s), 5,98 (s) μ .

$C_{23}H_{24}O_4$ (364,4) Ber. C 75,80 H 6,64% Gef. C 75,58 H 6,54%

c) *Decarboxylierung der 5, 6, 7, 8-Tetraäthylanthrachinon-1-carbonsäure (V).* 100 mg (2,74 mMol) V wurden mit 20 mg Kupferchromitkatalysator (FLUKA) in 1 ml Chinolin 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt, filtriert, durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure das Chinolin entfernt, mit Wasser, 10-proz. Natriumcarbonatlösung und abermals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde im Vakuum eingedampft, wobei 84 mg braunes Öl verblieben, welches beim Stehen kristallisierte. Zur Reinigung wurde an 5 g Alox, Akt. III, chromatographiert, wobei mit Petroläther in 6 Fraktionen total 66 mg goldgelbes, kristallisierendes Öl eluiert wurden. Einmalige Umkristallisation aus Aceton lieferte 56 mg (64%) goldgelbe Stäbchen vom Smp. 109°. Eine abermals umkristallisierte Probe (Smp. 109°) ergab keine Smp.-Depression mit dem 1, 2, 3, 4-Tetraäthylanthrachinon (III) und zeigte ein mit dem dieser Verbindung deckungsgleiches IR.-Spektrum.

1, 2, 3, 4-Tetramethylanthrachinon (VII). – a) *Durch Cyclisierung der o-Pentamethylbenzoylbenzoesäure.* 1,48 g (5 mMol) o-Pentamethylbenzoylbenzoesäure¹⁾ wurden analog der Cyclisierung der o-Pentaäthylbenzoylbenzoesäure über ihr Säurechlorid mit 2 g (15 mMol) wasserfreiem Aluminiumchlorid cyclisiert. Die Aufarbeitung des wie oben erhaltenen, harzigen, schwer löslichen, braunen Reaktionsproduktes war schwierig und verlustreich. Schliesslich wurde folgendes Verfahren angewandt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres nach oberflächlichem Waschen mit Wasser im Dünnschichtverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der Chloroformrückstand wurde in der Wärme mit 200 ml 5-proz. Natriumcarbonatlösung ausgezogen, unter Zusatz von Aktivkohle heiss abfiltriert und mit heissem Wasser gründlich gewaschen. Aus dem Filtrat liessen sich durch Konzentrieren im Vakuum (wobei ein kristallines, farbloses Natriumsalz ausfiel) und Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure nur 380 mg

(25,6%) Ausgangsmaterial isolieren. Nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 279–279,5°; Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Der Aktivkohlerückstand der obigen Extraktion wurde dreimal mit 100 ml Chloroform-Äthanol 5:1 ausgekocht und filtriert. Die gelben Filtrate wurden bis zur beginnenden Kristallisation in der Hitze eingeeengt, wobei sich hellgelbe Nadeln (260 mg, 26,4% bezogen auf die 74,4% umgesetztes Ausgangsmaterial) vom Smp. 238° abschieden. Zur Analyse wurde eine Probe bei 200° im Hochvakuum sublimiert, Smp. 238° (Lit. Smp. 234–235°⁶⁾), keine Smp.-Depression mit authentischem 1,2,3,4-Tetramethylantrachinon⁶⁾. – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 356 m μ (log ϵ = 3,54), 266 (4,46), 238 (4,22) (vgl. Fig. 2).

C₁₈H₁₆O₂ (264,3) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,82 H 6,21%

b) Cyclisierung von *o*-(2,3,5,6-Tetramethylbenzoyl)-benzoesäure. 2,82 g (10 mMol) *o*-(2,3,5,6-Tetramethylbenzoyl)-benzoesäure⁹⁾ wurden wie oben cyclisiert und aufgearbeitet. Eine saure Substanz wurde dabei nicht gefunden, wogegen sich beim Einengen des Chloroform-Alkohol-extraktes 820 mg (31%) 1,2,3,4-Tetramethylantrachinon vom Smp. 235–236° abschieden. Zur Analyse wurde einmal im Hochvakuum bei 200° sublimiert; Smp. 236°⁶⁾.

C₁₈H₁₆O₂ (264,3) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,61 H 6,07%

Cyclisierung der *o*-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-benzoesäure (1,2,4-Trimethylantrachinon). In derselben Weise wurden 2,68 g (10 mMol) *o*-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-benzoesäure⁹⁾ zur Reaktion gebracht und durch Extraktion mit Äther aufgearbeitet. Dabei resultierten lediglich 1,98 g hellgelbe Nadeln eines Neutralproduktes, welches einmal aus Chloroform-Äthanol umkristallisiert wurde: 1,67 g (64,0%), Smp. 160–161°. Eine Probe wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 140° sublimiert, Smp. 160,5–161°⁶⁾. – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 350 m μ (log ϵ = 3,30, Schulter), 258 (4,34).

C₁₇H₁₄O₂ (250,3) Ber. C 81,58 H 5,64% Gef. C 81,41 H 5,81%

Cyclisierung der *o*-(2,4,6-Triäthylbenzoyl)-benzoesäure (1,2,4-Triäthylantrachinon?). 3,10 g (10 mMol) *o*-(2,4,6-Triäthylbenzoyl)-benzoesäure⁹⁾ lieferten bei der gleichen Behandlung 2,61 g eines gelbbraunen, harzigen Neutralproduktes; eine saure Substanz konnte nicht festgestellt werden. Das Rohprodukt wurde in Äthanol mit Aktivkohle behandelt und anschliessend zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei 1,82 g (55,5%) hellgelbe Nadeln vom Smp. 54–55° resultierten. Zur Analyse wurde abermals umkristallisiert und 90 Std. bei 20° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, Smp. 54,5–55°. – UV.-Spektrum in Feinsprit: Max. 355 m μ (log ϵ = 3,67), 259 (4,59). – IR.-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff: CO-Bande bei 5,95 μ .

C₂₀H₂₀O₂ (292,4) Ber. C 82,15 H 6,89% Gef. C 81,87 H 6,79%

Die Analysen wurden in unseren mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. PADO-WEZ) ausgeführt. Die IR.- und UV.-Spektren wurden in unserem physikalischen Laboratorium (Leitung Dr. E. GANZ und Dr. H. HÜRZELER) aufgenommen.

Herrn PD. Dr. W. JENNY danke ich für die anregenden Diskussionen.

SUMMARY

The cyclisation of *o*-pentaethylbenzoyl-benzoic acid by intramolecular FRIEDEL-CRAFTS reaction of its acyl chloride produced a mixture of two compounds, identified by chemical and spectroscopic methods as 1,2,3,4-tetraethylanthraquinone and 10-methyl-5,6,7,8-tetraethylanthracene-1-carboxylic acid respectively.

Under the same reaction conditions *o*-pentamethylbenzoyl-benzoic acid yielded 1,2,3,4-tetramethylantrachinone only, which was equally obtained by rearrangement from *o*-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-benzoic acid.

o-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-benzoic acid and the corresponding triethyl homologue afforded 1,2,4-trimethylantrachinone and a triethylantrachinone (probably 1,2,4) respectively by isomerisation.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Farbenforschung

⁹⁾ H. W. UNDERWOOD & W. L. WALSH, J. Amer. chem. Soc. 57, 940 (1935).