

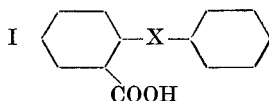
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

Über eine neue Methode, Diaryl-o-ketoncarbonsäuren ringzuschließen

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 6. Januar 1938)

Die verschiedenen Methoden zur Herbeiführung des Ringschlusses bei Carbonsäuren der allgemeinen Formel I dürfen



als bekannt vorausgesetzt werden. Vor kurzem hat R. Scholl¹⁾ die Essigsäureanhydrid-Jodwasserstoffmethode bekannt gegeben, die darin besteht, daß durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure bei gewissen Diaryl-methan-o-carbonsäuren Ringschluß bewirkt wird. Die gebildeten Anthranolverbindungen entstehen dabei in Form der O-Acetylderivate. Ebenfalls eine neue und allgemein anwendbare Methode wurde im D.R.P. 590579²⁾ angegeben, nämlich Carbonsäuren der Konstitution I durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder bei Gegenwart eines indifferenten Mittels ringzuschließen. Beim Arbeiten nach dieser Methode wurde beobachtet, daß manche Carbonsäuren unverändert zurückerhalten wurden, oder daß die Ausbeuten oft gering waren und in keiner Weise die Angaben des Patentbesitzers erreichten. Setzte man aber dem Reaktionsgemisch einen oder mehrere Tropfen konz. Schwefelsäure zu, trat Ringschluß ein und man erhielt durchweg sehr

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1398 (1932); Scholl, Hornuff u. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 707 (1936).

²⁾ C. **1934**, II, 3846.

gute Ausbeuten. Demnach muß das Benzoylchlorid, mit dem im D.R.P. 590579 gearbeitet wurde, vermutlich ein säurehaltiges, technisches Produkt gewesen sein. Die reinsten Carbonsäuren geben beim Kochen mit Benzoylchlorid, sofern überhaupt Ringschluß erfolgt, geringere Ausbeuten als die weniger reinen Produkte (z. B. Rohprodukte).

Bei dieser Gelegenheit wurde im Phthalsäureanhydrid ein oft ausgezeichnetes Mittel zur Herbeiführung von Kondensationen allgemein gefunden, die unter Wasserabspaltung verlaufen, wenn man zur heißen Lösung der Substanzen im Phthalsäureanhydrid einen oder mehrere Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzt. Damit wurde im besonderen bei Diaryl-o-ketonsäure der Formel I glatter Ringschluß erzielt. Während z. B. bei der α -Naphthoyl-o-benzoesäure mit Benzoylchlorid allein, ohne Zusatz von Schwefelsäure, sehr gute Ausbeuten an ang-Naphthanthrachinon erzielt wurden, ist dies beim Arbeiten mit Phthalsäureanhydrid allein niemals der Fall. In keinem der geprüften Fälle erfolgte beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure Ringschluß. Auch Carbonsäuren, die bisher jedem Versuch, sie direkt ringzuschließen, widerstanden, konnten nach dieser Methode ringgeschlossen werden, z. B. die 2-Benzoyl-fluoren-2'-carbonsäure oder die 2-Benzoyl-fluorenon-2'-carbonsäure. Benzoylchlorid mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure bewirkte bei beiden Carbonsäuren keine Chinonbildung.

Beschreibung der Versuche

Anthrachinon

1. Nach Beispiel 1 des D.R.P. 590579 wurden 2 g Benzoyl-o-benzoesäure mit 2,4 g Benzoylchlorid (Merck) in 4,5 g Trichlorbenzol 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach dem Patent beträgt die Ausbeute über 90%. Es wurde jedoch überhaupt kein Anthrachinon gebildet. Das gleiche Resultat erzielte man bei Abwesenheit von Trichlorbenzol. Erst auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure entstand Anthrachinon in etwa 90%-iger Ausbeute.

2. 2 g Benzoyl-o-benzoesäure wurden mit 6 g Phthalsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Es wurde kein Anthrachinon ge-

bildet. Setzte man aber einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und kochte 1 Stunde, so wurden 1,7 g Anthrachinon erhalten.

1,2-Benz-anthrachinon

Kochte man 2,5 g α -Naphthoyl-o-benzoesäure mit 3 g Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde, so wurden auch ohne Zusatz konz. Schwefelsäure 2,2 g Naphthanthrachinon gebildet. Das gleiche Resultat erzielte man mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure.

1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon

3 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2'-benzoesäure wurden nach Beispiel 3 des angegebenen Patentes mit 6 g Benzoylchlorid gekocht. Ausbeute 0,04 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon. Nach Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure erhielt man 2,14 g.

Wurden 3 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2'-benzoesäure mit 9 g Phthalsäureanhydrid 1 Stunde gekocht, gewann man ohne Zusatz von Schwefelsäure kein Chlor-chinon, bei Zusatz von Schwefelsäure resultierten 2,57 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon.

2,3-Benz-anthrachinon

0,5 g 2-Benzoyl-3-naphthoesäure³⁾ (Rohprodukt, Schmelzpunkt 201—202°) gaben mit 1 g Benzoylchlorid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 0,4 g Benz-anthrachinon. Ohne Schwefelsäure erhielt man 0,2 g Benz-anthrachinon.

Beim Kochen mit 1,5 g Phthalsäureanhydrid wurde kein Chinon gebildet, jedoch resultierten auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 0,42 g Chinon.

0,5 g reine 2-Benzoyl-3-naphthoesäure vom Schmp. 209,5° gaben beim Kochen mit 1 g Benzoylchlorid 0,12 g Chinon, während man mit der Säure vom Schmelzp. 201—202° 0,2 g erhielt (vgl. oben).

³⁾ Waldmann u. Mathiowetz, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1713 (1931).