

Über Polybenzylbenzole. V¹⁾**Zur Darstellung von Polybenzoylbenzolen durch FRIEDEL-CRAFTS- oder GRIGNARD-Reaktion**

VON GERHARD DRECHSLER und SIEGFRIED HEIDENREICH

Inhaltsübersicht

Es wird untersucht, ob sich die durch Oxydation von Polybenzylbenzolen gewonnenen Polybenzoylbenzole²⁾³⁾⁴⁾ nicht besser durch Umsetzung der betreffenden Polycarbonsäurechloride mit Benzol und seinen Homologen nach FRIEDEL-CRAFTS oder mit Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD darstellen lassen.

Beide Methoden bewährten sich aber nicht. Aus Trimellitsäuretrichlorid, das noch unbekannt war, und Pyromellitsäuretetrachlorid wurden durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion an Stelle des 1,2,4-Tri- bzw. 1,2,4,5-Tetrabenzoylbenzols nur die entsprechenden substituierten Phthalide erhalten. Die Darstellung des noch unbekanntes Anhydrotrimellitsäurechlorids ermöglichte zwar die Entwicklung einer einstufigen Synthese für 2,5-Dibenzoylbenzoesäuren, aber die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des 2,5-Dibenzoylbenzoesäurechlorids mit Benzol ergab ebenfalls nur das entsprechende Phthalid.

Die GRIGNARD-Reaktion verlief bei der angewandten tiefen Temperatur unvollständig: Aus Trimellitsäuretrichlorid entstand 4-Benzoylphthalsäure, und 2,5-Dibenzoylbenzoesäurechlorid wurde lediglich wieder in 2,5-Dibenzoylbenzoesäure verwandelt.

Unsere Versuche zur Gewinnung der drei isomeren Tetrabenzoylbenzole durch Oxydation des 1,2,4,5-²⁾³⁾, 1,2,3,5-⁴⁾ und 1,2,3,4-Tetrabenzylbenzols⁴⁾ mit Chromtrioxid in Eisessig hatten gezeigt, daß dieser Weg ziemlich langwierig ist und die Isolierung der reinen Ketone z. T. erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Es wurde deshalb nun versucht, durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion der entsprechenden Polycarbonsäurechloride mit Benzol und dessen Derivaten oder ihre Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD zu den gewünschten Polybenzoylbenzolen zu gelangen.

Außer den drei isomeren Dibenzoylbenzolen und dem angeblichen „1,2,x,x-Tetrabenzoylbenzol“ von SMYTHE⁵⁾, das aber, wie wir feststellen

¹⁾ 4. Mitt., G. DRECHSLER u. W. GERULL, J. prakt. Chem. [4] **26**, 24 (1964).

²⁾ 1. Mitt., E. PROFFT, G. DRECHSLER u. H. OBERENDER, Liebigs Ann. Chem. **634**, 104 (1960).

³⁾ 2. Mitt., G. DRECHSLER u. G. GEHRMANN, J. prakt. Chem. [4] **23**, 234 (1964).

⁴⁾ 3. Mitt., G. DRECHSLER u. H. KÜHLING, J. prakt. Chem. [4] **23**, 248 (1964).

⁵⁾ J. A. SMYTHE, J. chem. Soc. (London) **121**, 1278 (1922).

konnten²⁾⁴⁾, kein Tetrabenzoylbenzol gewesen sein kann, war an höher als di-benzoylierten Benzolderivaten nur noch das 1,3,5-Tribenzoyl-benzol bekannt⁶⁾⁷⁾.

Die Benzoylierung von Benzol mit Benzoylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS⁸⁾ führt nur zum Benzophenon, weil der zuerst eintretende Benzoylrest als Substituent zweiter Ordnung die weitere Benzoylierung erschwert. Die Umsetzung von Säurechloriden mit Benzol ist dagegen in einfacheren Fällen schon mit Erfolg durchgeführt worden. So erhielten ADOR⁹⁾ sowie NÖLTING und KOHN¹⁰⁾ aus Isophthaloylchlorid bzw. Terephthaloylchlorid in benzolischer Lösung mit Aluminiumchlorid ohne Schwierigkeiten 1,3- bzw. 1,4-Dibenzoyl-benzol. Das zuvor von FRIEDEL und CRAFTS¹¹⁾ aus o-Phthaloylchlorid und Benzol gewonnene „Phthalophenon“ erwies sich jedoch nicht als 1,2-Dibenzoyl-benzol, sondern als 3,3-Diphenyl-phthalid¹²⁾.

Polycarbonsäurechloride können sich demnach bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion verschieden verhalten, je nachdem, ob die Säurechloridgruppen in m- und p- oder in o-Stellung zueinander stehen.

Die Darstellung des 1,2-Dibenzoyl-benzols gelang JENSEN¹³⁾ durch GRIGNARD-Reaktion zwischen o-Phthaloylchlorid und Phenylmagnesiumbromid bei tiefen Temperaturen.

Mit höheren als den Benzoldicarbonsäurechloriden sind derartige Umsetzungen, soweit wir feststellen konnten, noch nicht durchgeführt worden. Wir wählten als Ausgangsstoffe für unsere Untersuchungen die Trimellit- (I) und Pyromellitsäure (XV), weil beide Säuren Carboxylgruppen in o-, m- und p-Stellung zueinander enthalten und damit bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion gleichzeitig beide Umsetzungsmöglichkeiten gegeben sind.

1. Gewinnung der Ausgangsstoffe

1.1. Darstellung von Anhydrotremellitsäurechlorid und Tremellitsäuretrichlorid

Das Benzol-tricarbonsäure-(1,2,4)-trichlorid (Tremellitsäuretrichlorid (III)) ist merkwürdigerweise in der Literatur noch nicht beschrieben. Beim Versuch, es durch Einwirkenlassen von Thionylchlorid auf Tremellitsäure (I)

⁶⁾ L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. **281**, 307 (1894).

⁷⁾ K. v. AUWERS u. H. MAUSS, Liebigs Ann. Chem. **452**, 194 u. 209 (1927).

⁸⁾ CH. A. THOMAS, Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry, Reinhold Publishing Corp., New York, Second Printing, 1950, S. 360–361.

⁹⁾ E. ADOR, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 320 (1880).

¹⁰⁾ E. NÖLTING u. O. KOHN, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 146 (1886).

¹¹⁾ CH. FRIEDEL u. J. M. CRAFTS, Revue Scientifique, 2 mars 1878; vgl. Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 642 (1879).

¹²⁾ A. BAEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 642 (1879).

¹³⁾ F. R. JENSEN, J. org. Chemistry **25**, 269 (1960).

darzustellen, erhielten wir das ebenfalls noch unbekannte und für Synthesen sehr interessante Anhydrotrimellitsäurechlorid (II). Zum Trimellitsäuretrichlorid (III) führte die Umsetzung von Trimellitsäure mit Phosphorpentachlorid.

1.2. Darstellung von Pyromellitsäuretetrachlorid

Das für diese Arbeit erforderliche symmetrische Pyromellitsäuretetrachlorid (XVI) wurde nach OTT, LANGENOHL und ZERWECK¹⁴⁾ aus Pyromellitsäure (XV) gewonnen. Die Pyromellitsäure wurde durch Oxydation von 1, 2, 4, 5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (XIV) mit Salpetersäure nach BENNING, FRÜHBUSS und GROSSKINSKY¹⁵⁾, jedoch in 2 Stufen dargestellt. (Die vorgeschriebene einstufige Oxydation führte nicht bis zur Pyromellitsäure).

2. Umsetzung der Polycarbonsäurechloride mit Benzol und seinen Homologen nach FRIEDEL-CRAFTS

2.1. Umsetzung des Anhydrotrimellitsäurechlorids (Darstellung von 2,5-Dibenzoyl-benzoensäuren)

Das in guten Ausbeuten gewinnbare Anhydrotrimellitsäurechlorid (II) war für die vorliegende Arbeit von großem Interesse, weil es als Ausgangsstoff für ein neues, wesentlich einfacheres Verfahren zur Darstellung von 2,5-Dibenzoyl-benzoensäuren und damit zur Synthese des noch unbekanntem 1,2,4-Tribenzoyl-benzols (VI) dienen konnte.

Dibenzoylbenzoensäuren sind von Bedeutung für die Synthese von Farbstoffen, Kunstharzen und Absorptionsmitteln für UV-Strahlen.

Die 2,5-Dibenzoyl-benzoensäure (IV) wurde bisher nur von CHARDONNENS und SCHLAPBACH¹⁶⁾ aus o-Toluidin in einer im günstigsten Falle über 6 Stufen verlaufenden Synthese dargestellt. Wird 3-Methyl-4-nitro-benzoensäure als Ausgangsstoff verwandt, so umfaßt die Synthese noch einige Stufen mehr.

Aus Anhydrotrimellitsäurechlorid und Benzol gelang es uns dagegen, 2,5-Dibenzoyl-benzoensäure in einem einzigen Schritt (II \rightarrow IV) in guter Ausbeute darzustellen. Sie ließ sich durch trockene Destillation in 1,4-Dibenzoylbenzol überführen, das durch sein Dioxim¹⁷⁾ charakterisiert wurde. Die ebenfalls zu erwartende 2,4-Dibenzoyl-benzoensäure wurde nicht gefunden. Die

¹⁴⁾ E. OTT, A. LANGENOHL u. W. ZERWECK, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2360 (1937).

¹⁵⁾ A. BENNING, H. FRÜHBUSS u. O. GROSSKINSKY, D. B. P. 36895 (1954), Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik GmbH, Dortmund-Eving.

¹⁶⁾ L. CHARDONNENS u. W. SCHLAPBACH, Helv. chim. Acta **29**, 1413 (1946).

¹⁷⁾ F. MÜNCHMEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1847 (1886).

neue Methode gestattet auch die Synthese noch unbekannter substituierter Dibenzoylbenzoesäuren (Beispiele s. Tab. 1), die nach der Methode von CHARDONNENS und SCHLAPBACH nicht oder höchstens unter großen Schwierigkeiten zugänglich sind.

Tabelle 1
2,5-Dibenzoyl-benzoesäuren



Verbindung	R	Schmelzpunkt °C	Ausbeute %	Formel (Molgewicht)	Analyse	
					ber. %	gef. %
2,5-Dibenzoylbenzoesäure ¹⁸⁾	H	195 (Eisessig/ Wasser)	70,5	C ₂₁ H ₁₄ O ₄ (330,3)	—	— ¹⁸⁾
2,5-Bis-[4-methylbenzoyl]-benzoesäure	CH ₃	201 (Äthanol/ Wasser)	35,0	C ₂₃ H ₁₈ O ₄ (358,4)	C 77,08 H 5,06	77,11 5,20
2,5-Bis-[4-äthylbenzoyl]-benzoesäure	C ₂ H ₅	157 (Benzol/ Petroläther)	55,0	C ₂₅ H ₂₂ O ₄ (386,5)	C 77,70 H 5,71	77,62 5,72
2,5-Bis-[4-brombenzoyl]-benzoesäure	Br	206 (Eisessig/ Wasser)	44,7	C ₂₁ H ₁₂ Br ₂ O ₄ (488,2)	C 51,66 H 2,48	51,52 2,57

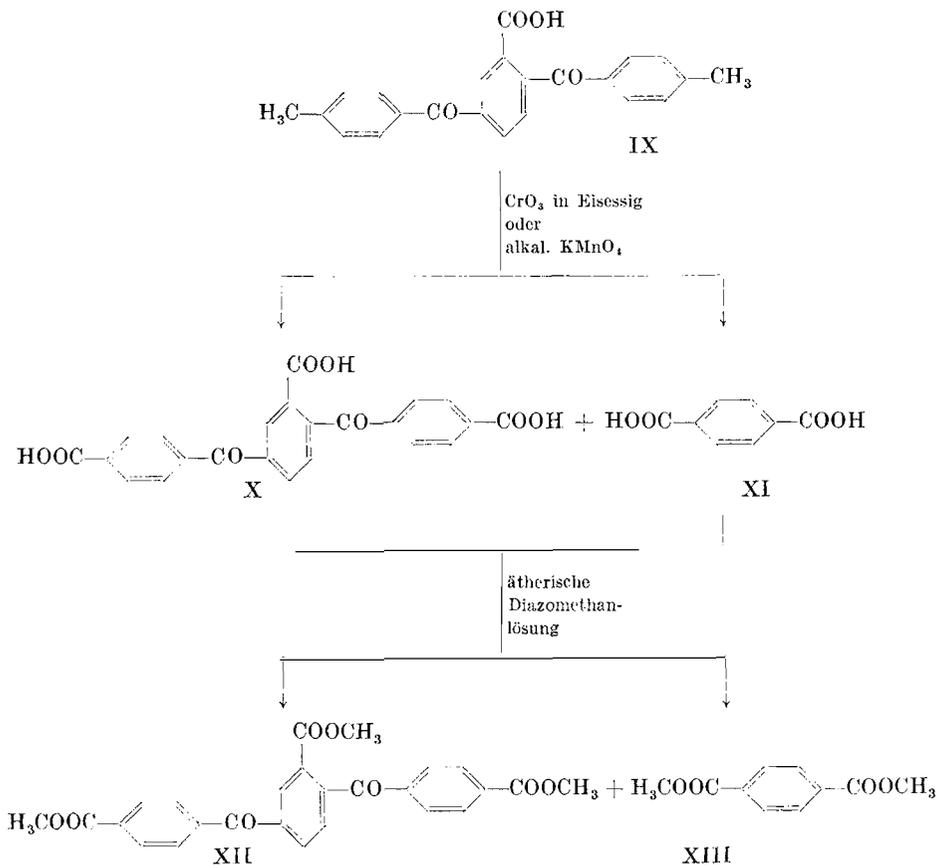
Die 4-Stellung der Substituenten im Benzoylrest ergibt sich aus dem Verhalten der Dibenzoylbenzoesäuren bei der Oxydation:

Aus 2,5-Bis-[4-methylbenzoyl]-benzoesäure (IX) wurde weder bei der Chromsäure- noch bei der Permanganatoxydation o-Phthalsäure erhalten. Bei der Veresterung des Oxydationsproduktes mit Diazomethan blieb jeweils die Hauptmenge ungelöst. Der lösliche Anteil erwies sich als der Terephthalsäuredimethylester (XIII), der unlösliche als der Trimethylester (XII) der noch unbekannt, nicht isolierten 2,5-Bis-[4-carboxybenzoyl]-benzoesäure (X).

Die 2,5-Bis-[4-brombenzoyl]-benzoesäure ergab bei der Oxydation entsprechend nur 4- und keine 2-Brombenzoesäure.

Bei der Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurechlorid (II) mit Anisol unter milden Bedingungen wurde nicht die entsprechende 2,5-Dibenzoylbenzoesäure, sondern 4-[4-Methoxybenzoyl]-phthalsäure (VIII) erhalten.

¹⁸⁾ Bereits von CHARDONNENS u. SCHLAPBACH¹⁶⁾ auf anderem Wege dargestellt (Fp. 196°).



2.2. Umsetzung des Trimellitsäuretrichlorids (Darstellung von 5- bzw. 6-Aroyl-3,3-diaryl-phthaliden)

In Analogie zu den beiden bekannten Formen des Phthaloylchlorids^{19a)} ²⁰⁾ müssen auch für die Konstitution des Trimellitsäuretrichlorids eine symmetrische Form (III) und zwei asymmetrische Formen (IIIa und b) in Betracht gezogen werden.

Wie beim Pyromellitsäuretetrachlorid (XVI) beobachtet wurde^{19b)}, sind die asymmetrischen Polycarbonsäurechloride (XVIa und b) unter normalen Bedingungen sehr instabil. Sie wandeln sich leicht wieder in die beständigen symmetrischen Formen um. Auf Grund dieser Tatsache ist es sehr wahrscheinlich, daß das feste Trimellitsäuretrichlorid die symmetrische Konstitution (III) besitzt. Aus dieser müßten sich durch Umsetzung mit aromati-

¹⁹⁾ H. DE DIESBACH u. M. GUHL, *Helv. chim. Acta* **10** (1927) a) S. 447; b) S. 443.

²⁰⁾ J. SCHEIBER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 2368 (1913).

sehen Verbindungen unter geeigneten Bedingungen 1,2,4-Tribenzoyl-benzole gewinnen lassen.

Wegen der bekannten isomerisierenden Wirkung des Aluminiumchlorids versuchten wir die Umsetzung zunächst mit Eisen(III)-chlorid. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich aber keine einheitliche Verbindung isolieren.

In Gegenwart von Aluminiumchlorid ergab Trimellitsäuretrichlorid mit Benzol beim Suspensieren des AlCl_3 im Benzol und portionsweiser Zugabe des Säurechlorids bei möglichst niedriger Temperatur eine Verbindung vom Fp. 196—198° und daneben in geringerer Menge eine solche vom Fp. 150,5 bis 151,5°. Beim Vorlegen der Lösung des Säurechlorids in Benzol und portionsweiser Zugabe des AlCl_3 bei etwas höherer Temperatur betrug das Mengenverhältnis der beiden Substanzen zueinander etwa 1:1. Es zeigte sich, daß beide Verbindungen kein 1,2,4-Tribenzoyl-benzol (VI) waren, sondern die beiden mit diesem isomeren Verbindungen 5- und 6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VII b und a; R und R' = H) (s. Tab. 2).

Die Zuordnung der Formeln VII a und b zu den beiden Verbindungen ergibt sich daraus, daß beim Versuch der Darstellung von 1,2,4-Tribenzoyl-benzol durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von 2,5-Dibenzoyl-benzoesäurechlorid (V) mit Benzol ebenfalls kein 1,2,4-Tribenzoyl-benzol, sondern in guter Ausbeute die Verbindung vom Fp. 151,5° gebildet wurde. Ihr muß daher die Formel VII a zukommen; denn nur sie steht mit dem Säurechlorid V über dessen asymmetrische Form Va im Zusammenhang.

Daß es sich bei den beiden Verbindungen nicht um 1,2,4-Tribenzoyl-benzol, sondern um Benzoyl-diphenyl-phthalide handelt, geht aus folgenden Umsetzungen hervor:

Die Verbindung vom Fp. 196—198° (VII b) lieferte mit Hydroxylamin nur ein Monoxim. Analog ergaben Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin und Hydrazin ebenfalls nur die entsprechenden Mono-Derivate. Diese Verhältnisse finden bei Annahme einer Benzoyl-diphenyl-phthalid-Struktur zwanglos ihre Erklärung; denn auch der Grundkörper dieser Reihe, das Phthalophenon, ist gegen Hydrazin so beständig, daß der Lactonring selbst durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf 150—200° nicht aufgespalten werden kann²¹⁾.

Die Verbindung vom Fp. 150,5—151,5° (VII a) ergab analog ebenfalls nur ein Monophenylhydrazon.

Bei der Reduktion der Verbindungen VII b und a nach CLEMMENSEN²²⁾ wurden zwei verschiedene Produkte gewonnen, die beide noch 3 Sauerstoff-

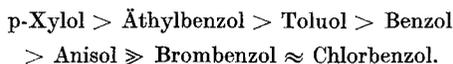
²¹⁾ J. TEPPEMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 65 (1923).

²²⁾ E. CLEMMENSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1837 (1913); **47**, 51 (1914); **47**, 681 (1914).

atome enthielten und demzufolge keinesfalls Tribenzylbenzol sein konnten. Wahrscheinlich handelt es sich bei ihnen um 5- bzw. 6- $[\alpha$ -Hydroxybenzyl]-3,3-diphenyl-phthalid.

Beim Kochen der Substanz vom Fp. 196–198° (VIIb) mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung veränderte sie sich nicht. Beim längeren Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumhydroxidlösung löste sie sich jedoch, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Phthalophenons¹²⁾²³⁾, vollständig auf. Nach Zugabe von Wasser und Verkochen des Alkohols blieb das ursprünglich wasserunlösliche Produkt in der wäßrigen Lösung mit brauner Farbe gelöst. Beim Ansäuern schied sich die Benzoyltriphenylcarbinol-o-carbonsäure aus. Sie wurde nicht rein erhalten, weil sie wie die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure²³⁾ in Gegenwart von Säuren z. T. in das Lacton zurückverwandelt wird.

In gleicher Weise wie mit Benzol wurde Trimellitsäuretrichlorid auch mit Toluol, Äthylbenzol, p-Xylol, Anisol, Chlorbenzol und Brombenzol umgesetzt. Hinsichtlich der Reaktivität der verwendeten Benzolhomologen ergab sich dabei folgende Abstufung:



Tab. 2 bringt eine Übersicht über die dargestellten Aroyl-3,3-diaryl-phthalide, wobei außer beim 6- und 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIa und b) noch nicht sicher angegeben werden kann, um welches Isomere es sich handelt, oder ob ein Isomeregemisch vorliegt. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht für die Formel VIIb.

Beim 5- oder 6-[4-Methyl-benzoyl]-3,3-bis-[4-methyl-phenyl]-phthalid wurde die 4-Stellung der Methylgruppen durch die Alkalischmelze bewiesen, bei der 4,4'-Dimethyl-benzophenon isoliert werden konnte. Daß in gewissem Umfange stets auch o-Substitution erfolgen wird, beweist die Synthese des 5- oder 6-[2,5-Dimethyl-benzoyl]-3,3-bis-[2,5-dimethyl-phenyl]-phthalids, bei der nur Substitution in ortho-Stellung möglich ist und die Ausbeute verhältnismäßig gut war. Beim Äthyl-, Methoxy- und Brom-Derivat wurde die Stellung der Reste noch nicht ermittelt.

2.3. Umsetzung des Pyromellitsäuretrichlorids

2.31. Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von FeCl_3
(Bildung von Dibenzoylbenzol-dicarbonensäuren und wenig 5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzol])

In gleicher Weise wie das Trimellitsäuretrichlorid wurde auch das symmetrische Pyromellitsäuretrichlorid (XVI) mit Benzol umgesetzt in der

²³⁾ A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **202**, 50 (1880).

Tabelle 2
 5- bzw. 6-Aroyl-3,3-dialaryl-phthalide

Verbindung	Formel	R	R'	Siedepunkt °C/2 Torr	Schmelzpunkt °C	Farbe	Rein- ausbeute %	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse ber. %	Analyse gef. %
6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid	VIIa	H	H	—	150,5—151,5 (Äthanol)	farblos	56,4	C ₂₇ H ₁₈ O ₃ (390,4)	C 83,06 H 4,65	83,18 4,35
5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid	VIIb	H	H	—	196—198 (Äthanol)	hellgelb	26,8	C ₂₇ H ₁₈ O ₃ (390,4)	C 83,06 H 4,65	82,81 4,77
5- oder 6-[4-Methyl-benzoyl]- 3,3-bis-[4-methyl-phenyl]- phthalid	ver- mut- lich	H	CH ₃	—	195 (Äthanol)	farblos	28,0	C ₃₀ H ₂₄ O ₃ (432,6)	MG (RAST) 371 C 83,31 H 5,59	83,57 5,67
5- oder 6-[Äthyl-benzoyl]- 3,3-bis-[äthyl-phenyl]-phthalid		H	C ₂ H ₅	275—280	—	orange	38,4	C ₃₃ H ₃₀ O ₃ (474,6)	C 83,51 H 6,37	83,61 6,52
5- oder 6-[2,5-Dimethyl-ben- zoyl]-3,3-bis-[2,5-dimethyl- phenyl]-phthalid	VIIb	CH ₃	H	—	80—83 (Eisessig/ Wasser)	hellgelb	42,0	C ₃₃ H ₃₀ O ₃ (474,6)	C 83,51 H 6,37	83,20 6,38
5- oder 6-[Methoxy-benzoyl]- 3,3-bis-[methoxy-phenyl]- phthalid		H	OCH ₃	285—288	—	hellgelb	32,2	C ₃₀ H ₂₄ O ₆ (480,5)	C 74,98 H 5,03	72,64 ²⁴⁾ 5,02
5- oder 6-[Brom-benzoyl]-3,3- bis-[brom-phenyl]-phthalid	VIIb	H	Br	—	96—98 (Eisessig/ Wasser)	hellgelb	41,7	C ₂₇ H ₁₅ Br ₃ O ₃ (627,2)	C 51,78 H 2,41	51,84 2,63

²⁴⁾ Infolge teilweiser Zersetzung beim Destillieren.

Hoffnung, wenigstens zum Teil 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol (XVII) gewinnen zu können.

Als Katalysator wählten wir zunächst wieder das nicht isomerisierend wirkende Eisen(III)-chlorid. In dessen Gegenwart führte die Reaktion zu einem weißen Feststoff, der zum überwiegenden Teil aus einer Säure und zum geringeren Teil aus einem Neutralstoff bestand.

Bei der Säure handelt es sich allem Anschein nach um ein Gemisch der 3 isomeren Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäuren, von denen erst die 1,4-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(2,5) und die 1,5-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(2,4) bekannt sind²⁵⁾.

Der Neutralstoff konnte auf Grund der Elementaranalyse nur 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol (XVII) oder die Verbindung XVIII sein. Er erwies sich als 5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2;3'',4'':4,5-benzol] (XVIII), nicht nur durch seinen gegenüber dem 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol um über 10° höheren Schmelzpunkt, sondern auch durch sein passives Verhalten bei der Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin.

2.32. Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 (Darstellung von 5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2;3'',4'':4,5-benzol])

Während aus Pyromellitsäuretetrachlorid(XVI) und Benzol mit FeCl_3 wegen dessen ungenügender katalytischer Wirksamkeit, wie soeben dargelegt, als Hauptprodukt Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäuren entstanden, konnte die Bildung dieser Säuren durch Verwendung von AlCl_3 völlig vermieden und die Ausbeute an 5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2;3'',4'':4,5-benzol] (XVIII) wesentlich erhöht werden.

3. Umsetzung der Polycarbonsäurechloride nach GRIGNARD mit Phenylmagnesiumbromid

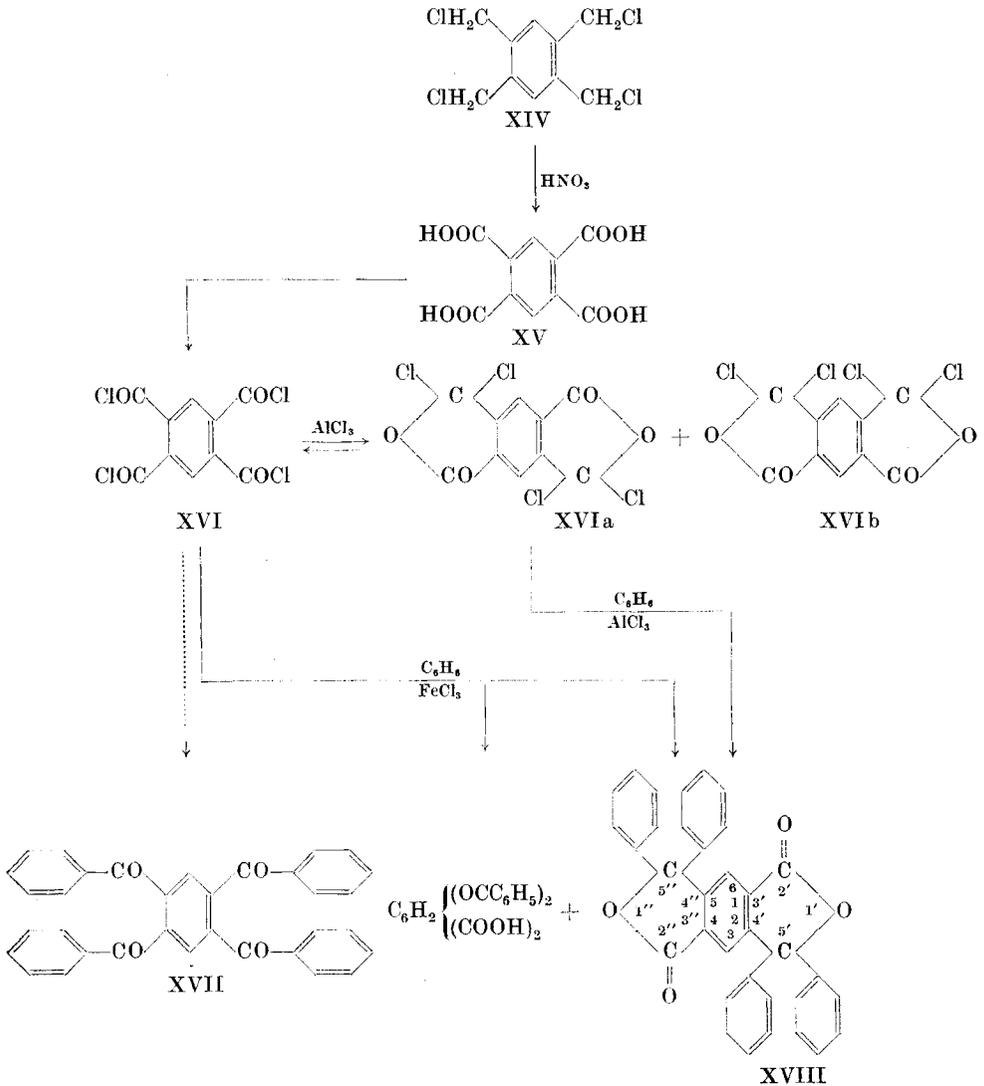
Obwohl die Umsetzung von o-Phthaloylchlorid mit Phenylmagnesiumbromid bei tiefer Temperatur ohne Schwierigkeiten 1,2-Dibenzoyl-benzol ergab¹³⁾, konnten bei der analogen Reaktion von Trimellitsäuretrichlorid (III) nur Diphenyl und 4-Benzoyl-phthalsäure (VIIIa) isoliert werden.

Bei der entsprechenden Umsetzung des 2,5-Dibenzoyl-benzoesäurechlorids (V) mit Phenylmagnesiumbromid fand nur Zurückverwandlung des Säurechlorids in 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure (IV) statt.

Es gelang somit auch mit Hilfe der GRIGNARD-Reaktion bisher nicht, 1,2,4-Tribenzoyl-benzol (VI) darzustellen. Offenbar verhindert der Ben-

²⁵⁾ E. PHILIPPI, Mh. Chem. **32**, 631 (1911).

zoylrest in 4- bzw. 5-Stellung bei der zur Vermeidung der Bildung asymmetrischer Chloride erforderlichen tiefen Temperatur die weitere Grignardierung.



4. Ergebnis der Untersuchungen

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die Gewinnung von Polybenzoylbenzenen aus den entsprechenden Benzolpolycarbonsäurechloriden durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion nur dann möglich ist, wenn die Säurechloride keine o-ständigen COCl-Gruppen enthalten und demzufolge keine

asymmetrischen Chloride bilden können. In allen anderen Fällen ist, auch wenn zusätzlich noch COCl-Gruppen in m- oder p-Stellung vorhanden sind, in Gegenwart von AlCl_3 und auch FeCl_3 die Bildung von substituierten Phthaliden bevorzugt. Lediglich die nicht o-ständigen COCl-Gruppen reagieren normal unter Bildung der gewünschten Benzoylbenzole.

Die GRIGNARD-Reaktion scheint nach den bisherigen Untersuchungen bei Säurechloriden mit mehr als 2 COCl-Gruppen ebenfalls zu versagen, wenn 2 von ihnen in o-Stellung zueinander stehen. Es werden nur die nicht o-ständigen COCl-Gruppen in Benzoylgruppen verwandelt.

Beschreibung der Versuche

Anhydrotrimellitsäurechlorid (II)

50 g bei 105° getrocknete, feingepulverte Trimellitsäure wurden mit 200 g Thionylchlorid übergossen und unter Rückfluß auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach 8stündigem Kochen entwickelte sich nur noch wenig Chlorwasserstoff.

Von ungelöst gebliebenen geringen Verunreinigungen wurde abgesaugt. Die Destillation ergab 42 g (84% d. Th.) farbloses Anhydrochlorid, Kp._8 $165\text{--}175^\circ$, das nach längerem Reiben mit dem Glasstab spontan zu einer wachsartigweichen, sich fettig anfühlenden Masse erstarrte. Sie wurde wiederholt portionsweise mit je 100 ml n-Hexan ausgekocht, bis sich beim Erkalten des Lösungsmittels keine Kristalle mehr ausschieden. Die erhaltenen Kristalle wurden noch zweimal in der gleichen Weise mit jeweils insgesamt 450 ml n-Hexan ausgezogen: 35 g (70% d. Th.) analysenreines Anhydrotrimellitsäurechlorid.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{ClO}_4$ (210,6) ber.: Cl 16,84; gef.: Cl 16,73.

Farb- und geruchlose, zum Teil strahlenförmig angeordnete Nadeln, $\text{Fp. } 68^\circ$ (n-Hexan); leicht löslich in Aceton, Dioxan, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in n-Hexan, Cyclohexan und Petroläther. An feuchter Luft wandelt sich Anhydrotrimellitsäurechlorid in Anhydrotrimellitsäure um.

Trimellitsäuretrichlorid (III)

21 g (0,1 Mol) bei 105° getrocknete Trimellitsäure und 81 g (0,4 Mol) Phosphorpentachlorid wurden in einem mit Rückflußkühler und Phosphorpentoxidrohr versehenen Kolben innig miteinander vermischt. Unter HCl-Entwicklung erwärmte sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 80° . Nach 1 Stunde ließ die Reaktion merklich nach. Es wurde noch 5–6 Stunden unter Rückfluß auf 150° erhitzt (Ölbadtemperatur), bis sich die Säure klar gelöst hatte und nur noch wenig HCl entwich. Die Lösung wurde heiß abgesaugt und destilliert: 22 g (83% d. Th.), hellgelb gefärbtes Öl, Kp._3 $144\text{--}148^\circ$. Zur völligen Reinigung wurde es in 300 ml trockenem Benzol gelöst und durch eine 20 cm hohe Al_2O_3 -Säule filtriert. Das nunmehr farblose Öl siedete konstant bei $146\text{--}148^\circ/3$ Torr, war aber erst durch monatelanges Stehen bei 0° zum Teil zur Kristallisation zu bringen. Die Hauptmenge blieb ölig. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen:

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$ (265,5) ber.: Cl 40,06; gef.: Cl 40,00.

Farblose Nadeln, $\text{Fp. } 115\text{--}116^\circ$. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther; schwer löslich in Petroläther und n-Hexan. An feuchter Luft, besonders bei erhöhter Temperatur, tritt merkliche Zersetzung ein. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Trimellitsäure.

Pyromellitsäure (XV)

Durch Oxydation von 1,2,4,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlordurol) (XIV) mit Salpetersäure nach¹⁵⁾, aber in 2 Stufen:

1 Gewichtsteil Tetrachlordurol wurde mit 7,5 Volumenteilen 44proz. Salpetersäure 6 Stunden unter Durchleiten eines schwachen Sauerstoffstromes rückfließend gekocht.

Das beim Erkalten als weiche, klebrige Masse anfallende anoxydierte Produkt (Fp. ~ 220 – 228°) wurde in zweiter Stufe durch 5stündiges Kochen mit 7,5 Volumenteilen 65proz. HNO_3 in Pyromellitsäure übergeführt.

2,5-Dibenzoyl-benzoesäure (IV)

Die Lösung von 10,6 g (0,05 Mol) Anhydrotrimellitsäurechlorid (II) in 200 ml thiophen-freiem Benzol wurde bei 20° unter kräftigem Rühren im Verlauf einer Stunde portionsweise mit insgesamt 20 g (0,15 Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Nach 6 Stunden ließ die Chlorwasserstoffentwicklung nach. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 10 Stunden auf 35° erwärmt und das Reaktionsprodukt zur Zersetzung des dunkelbraunen Komplexes auf ein Eis-Salzsäure-Gemisch gegossen, der rotbraun gefärbte Feststoff (4,4 g) abfiltriert und das gelbe Filtrat, wie unter b) beschrieben, aufgearbeitet.

a) Der abfiltrierte Feststoff wurde mit 160 ml 2 n Sodalösung aufgeköcht. Dabei löste er sich bis auf die in unwägbaren Mengen vorhandenen rotbraunen Schmierer, die sich klebrig an den Glaswänden festsetzten. Aus der erkaltenden Sodalösung kristallisierten 5,3 g des Na-Salzes der 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure aus. Farblose, glänzende Nadeln, Fp. 77 – 78° (Benzol). Durch Ansäuern wurde daraus die 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure in Freiheit gesetzt: Farblose und geruchlose Nadeln, Fp. 194 – 195° (Eisessig/Wasser).

b) Vom Filtrat wurde die Benzolschicht abgetrennt, zweimal mit je 200 ml 2 n Salzsäure und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieben 7,7 g 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure, die sich in 2 n Sodalösung auflöste, beim Ansäuern mit 2 n HCl jedoch als schmieriger Klumpen wieder ausfiel. Zur Entfernung der Schmierer wurde sie in Eisessig gelöst und dazu Wasser getropft. Dabei schieden sich zuerst die in geringer Menge vorhandenen Schmierer ab. Der nunmehr pulverige Feststoff kristallisierte aus Eisessig/Wasser in Form farbloser Nadeln vom Fp. 195° . Rechausbeute aus a) und b) zusammen: 11,7 g (70,5% d. Th.).

2,5-Bis-[4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (IX)

Analog IV aus 10,6 g Anhydrotrimellitsäurechlorid, 100 ml Toluol, 100 ml Schwefelkohlenstoff und 20 g AlCl_3 bei 20° ; 15 Stunden.

Leicht löslich in Äthanol, Aceton, Dioxan, Eisessig, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser, praktisch unlöslich in Petroläther.

2,5-Bis-[4-äthyl-benzoyl]-benzoesäure

Analog IV, jedoch mit 50 ml Äthylbenzol in 150 ml Schwefelkohlenstoff bei 18° ; 10 Stunden.

Diese Verbindung fiel zunächst als orange gefärbter, schwach fluoreszierender Sirup an. Er wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich ein weißer Feststoff aus, der von den im CCl_4 gelöstgebliebenen schmierigen Bestandteilen abgesaugt wurde.

2,5-Bis-[4-brom-benzoyl]-benzoesäure

Analog IV, jedoch mit 50 ml Brombenzol in 150 ml Schwefelkohlenstoff bei 25°; 20 Stunden.

Leicht löslich in Dioxan und Äther, löslich in Äthanol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, praktisch unlöslich in Petroläther.

4-[4-Methoxy-benzoyl]-phthalsäure (VIII)

Analog IV, jedoch mit 100 ml Anisol in 150 ml Schwefelkohlenstoff bei 6°. Nach 8 Stunden wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, die organische Phase mit 2 n Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert:

12 g braunes viskoses Öl, das beim Verreiben mit einem Petroläther—Äther-Gemisch schmierig-fest wurde. Das klebrige Produkt wurde mit 80 ml 2 n Sodalösung aufgeköcht. Bis auf 2 g ölig zurückbleibendes unumgesetztes Anhydrochlorid löste sich die Substanz völlig. Beim Ansäuern mit 2 n Salzsäure flockte sie wieder nur in Form einer hellgelben, zähen, an der Luft spröde werdenden Masse aus. Durch Erhitzen mit 60 ml Benzol konnten die Schmierien entfernt werden. Die zurückbleibenden 9 g (60% d. Th.) 4-[4-Methoxy-benzoyl]-phthalsäure waren rein weiß.

$C_{16}H_{12}O_6$ (300,3) ber.: C 64,00; H 4,03;
gef.: C 64,15; H 4,03.

Winzige, farblose Nadeln, Fp. 243—245° (Nitrobenzol). Leicht löslich in Äthanol, Dioxan und Eisessig, schwer in Nitrobenzol, fast unlöslich in Benzol und Toluol.

Trimethylester der 2,5-Bis[4-carboxy-benzoyl]-benzoesäure (XII)

a) 1 g 2,5-Bis-[4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (IX) wurde in 25 ml Eisessig mit 3 g CrO_3 (portionsweise zugegeben) 6 $\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Der beim Verdünnen mit 100 ml Wasser ausgefallene Niederschlag ergab beim Aufnehmen in 5 ml 10proz. Natronlauge und Ansäuern 0,65 g graugrüne Substanz, Fp. $\sim 330^\circ$ (Zers.). Ihre Veresterung mit ätherischer Diazomethanlösung lieferte neben etwas Terephthalsäuredimethylester (XIII), (Fp. 138—139°) als ätherunlöslichen Rückstand 0,5 g Trimethylester der 2,5-Bis-[4-carboxy-benzoyl]-benzoesäure, Fp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 179°.

$C_{26}H_{20}O_8$ (460,5) ber.: C 67,82; H 4,38;
gef.: C 67,92; H 4,64; MG 455 (nach RAST).

Weißer Kristalle, ohne Geruch und Geschmack, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Dimethylformamid und Nitromethan, etwas schwerer in Benzol. In der Wärme leicht und bei Raumtemperatur schwer löslich in Äthanol, Aceton, und Butylacetat. Sehr schwer löslich in Äther, nicht merklich löslich in Petroläther und Wasser.

b) Auch die Oxydation von 0,5 g 2,5-Bis-[4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (IX) mit Permanganat (10 ml Wasser, 0,1 g KOH, 1,3 g $KMnO_4$) bei 80° und Behandlung des Säuregemischs mit Diazomethanlösung lieferte XII als Hauptprodukt.

5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIb)

Die Suspension von 12 g (0,09 Mol) $AlCl_3$ in 150 ml thiophenfreiem Benzol wurde bei 5° unter Rühren mit der Lösung von 6,6 g (0,025 Mol) Trimellitsäuretrichlorid in 50 ml thiophenfreiem Benzol portionsweise innerhalb einer Stunde versetzt. Nach 10 Stunden

wurde das Gemisch mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, obwohl ein Nachlassen der HCl-Entwicklung nicht beobachtet werden konnte. Die braunrote Benzolschicht wurde mit 2 n HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und vom Benzol durch Vakuumdestillation befreit. Der braunrote Sirup wurde mit Äther aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten des Äthers bei Raumtemperatur schied sich krustenförmig ein hellbraun gefärbter Feststoff aus, der durch wiederholtes Waschen mit Äther fast weiß wurde: 2,6 g (26,8% d. Th.), Fp. 196–198° (Äthanol).

Leicht löslich in Aceton, Dioxan, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äthanol, nahezu unlöslich in Wasser und Petroläther.

Bei einem anderen Ansatz wurde der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Beim Versetzen der Mutterlösung mit Wasser fiel noch eine Substanz vom Fp. 125–138° aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 149,5–151° schmolz und die Verbindung VIIa darstellt (Menge etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen der Verbindung vom Fp. 196–198°).

6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIa)

a) Neben 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIb)

Zur Lösung von 26,5 g (0,1 Mol) Trimellitsäuretrichlorid in 500 ml thiophenfreiem Benzol wurden unter Rühren bei +10° innerhalb von 2 Stunden 48 g (0,36 Mol) AlCl₃ portionsweise gegeben. Nach weiterem 6stündigem Rühren bei 10–12° wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und aufgearbeitet, wie bei VIIb beschrieben. Beim Abdestillieren des Benzols hinterblieben 38,4 g fester braunschwarzer Rückstand. Da er nicht kristallisierte, wurde er wieder mit etwas Benzol versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich oben Kristalle gebildet. Nach ihrer Entfernung verwandelten sich die darunter liegenden Schichten unter der Einwirkung des Benzols ebenfalls in Kristalle. Sie wurden durch Waschen mit wenig Äther von den Schmierstoffen befreit (Gesamtmenge danach 17 g, Fp. 138–143°) und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert:

4,1 g (10,5% d. Th.) VIIb, Fp. 196,5–198° und aus den Mutterlösungen 4,1 g (10,5% d. Th.) VIIa, Fp. 150–151° (zuletzt aus Äthanol).

Substanz VIIa ergab mit der nach b) gewonnenen Substanz vom Fp. 151,5° keine Schmelzpunktsdepression.

b) Frei von 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIb)

13,2 g (0,04 Mol) 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure wurden durch 10stündiges Kochen mit 48 g (0,4 Mol) Thionylchlorid unter Rühren und Rückfluß in das Säurechlorid übergeführt. Nach Abdestillieren des SOCl₂-Überschusses wurde der sirupöse Rückstand (20,2 g) in 200 ml trockenem thiophenfreiem Benzol gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur unter weiterem Rühren innerhalb von 30 Minuten portionsweise mit 16 g (0,12 Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Es trat geringe Selbsterwärmung ein. Dann wurde noch 10 Stunden bei 50–55° nachgerührt und aufgearbeitet, wie bei VIIb beschrieben. Beim Abdestillieren des Benzols hinterblieben 18,2 g brauner Sirup (in einem anderen Falle 15,6 g kristalliner Rückstand, Fp. 139–144,5°). Der Sirup konnte durch Verrühren mit wenig Eisessig zur Kristallisation gebracht werden. Umkristallisation aus 120 ml Eisessig ergab 10,1 g (64,7% d. Th.) 6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIa) vom Fp. 150–151°, nochmalige Umkristallisation aus 300 ml Äthanol 8,8 g (56,4% d. Th.) analysenreines Produkt.

Weißer kristalline Substanz, Fp. 150,5—151,5° (Äthanol), ohne Geruch und Geschmack, die am Licht bald gelblich wird, leicht löslich in Chloroform sowie in der Hitze in Methanol Äthanol, Dimethylformamid und Nitromethan, löslich bei Raumtemperatur in Aceton und Benzol sowie in der Hitze in Benzin, schwer löslich in kaltem Dimethylformamid und Nitromethan, sehr schwer in kaltem Methanol, Äthanol und Benzin, praktisch unlöslich in Wasser.

5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid-oxim

0,3 g VII b, 20 ml Äthanol, 0,3 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,6 g Kaliumhydroxid wurden 25 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Äthanol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und das Oxim mit 2 n Salzsäure ausgefällt: 0,2 g (64,5% d. Th.).

$C_{27}H_{19}NO_3$ (405,5) ber.: N 3,45; gef.: N 3,44.

Winzige farblose Nadeln (Äthanol), Fp. 226° (Z.). Unlöslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer löslich in Wasser und Äthanol.

5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid-phenylhydrazon

Die heiße Lösung von 0,5 g VII b in 10 ml Äthanol und 3 ml Eisessig wurde nach Zusatz von 1 g Phenylhydrazin in gelindem Sieden gehalten. Nach einer Stunde fielen aus der heißen Lösung 0,5 g (82% d. Th.) glitzernde gelbe Kristalle aus. Sie wurden aus Dimethylformamid und 50proz. Äthanol umgefällt.

$C_{33}H_{24}N_2O_2$ (480,6) ber.: N 5,83; gef.: N 5,94.

Leuchtend gelbes Pulver, Fp. 176—177° (Z.). Leicht löslich in Dioxan und Dimethylformamid, mäßig in Benzol, schwer in Äthanol und Äther.

6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid-phenylhydrazon

Analog aus 0,5 g VII a: 0,5 g (82%) blaßgelbe Kristalle, Fp. 223—224° (Dimethylformamid/Äthanol).

$C_{33}H_{24}N_2O_2$ (480,6) ber.: N 5,83; gef.: N 6,05.

5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid-[4-nitro-phenyl]-hydrazon

Aus VII b wie Phenylhydrazon, Reaktionszeit jedoch 4 Stunden. Ausbeute: 78% d. Th.

$C_{33}H_{23}N_3O_4$ (525,6) ber.: N 7,99; gef.: N 7,98.

Gelbes Pulver, Fp. 206° (Dimethylformamid/Wasser). Sehr leicht löslich in Dimethylformamid und Dioxan, mäßig in Benzol, schwer löslich in Äthanol und Äther.

5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid-hydrazon

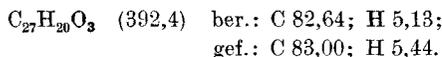
0,5 g VII b, 10 ml Äthanol, 1,2 ml Hydrazin (96proz.) und 2 ml Eisessig wurden auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Nach 6 Stunden wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt. Dabei schied sich eine gelbe, plastische Masse aus. Sie konnte durch Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser nur ungenügend gereinigt werden: 0,4 g (80% d. Th.).

$C_{27}H_{20}N_2O_2$ (404,5) ber.: N 6,92; gef.: N 6,40.

Hellgelbes Pulver, Fp. 110—112° (nach vorherigem Sintern und Erweichen).

Reduktion des 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalids

1,5 g 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIb) wurden in 60 ml Toluol gelöst und mit 150 ml Salzsäure (1:1) und 30 g feinverteiltem Zinkamalgam unter kräftigem Rühren 10 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei alle 60 Minuten weitere 5 ml konz. Salzsäure zugesetzt wurden. Danach wurde die organische Phase abgetrennt, zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols hinterblieben 1,2 g (80% d. Th.) hellgelbe, sich fettig anfühlende Substanz, wahrscheinlich 5-[α -Hydroxy-benzyl]-3,3-diphenyl-phthalid:



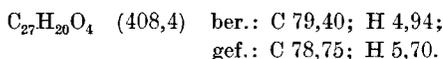
Farbloses Pulver, Fp. 66–68° (Petroläther). Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig; schwer löslich in Petroläther.

Reduktion des 6-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalids

Analog mit 1,5 g Verbindung VIIa: 1,3 g schmieriges Reduktionsprodukt, daraus durch wiederholtes Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther 0,2 g reine Substanz, Fp. 154–155°. Sie enthält ebenfalls noch 3 Sauerstoffatome.

Ringaufspaltung zu Benzoyl-triphenylcarbinol-o-carbonsäure

0,2 g 5-Benzoyl-3,3-diphenyl-phthalid (VIIb) wurden mit 150 ml 38proz. alkoholischer Kalilauge 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lacton ging mit brauner Farbe vollständig in Lösung. Nach dem Verkochen des Alkohols schied sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung nach anfänglicher Trübung ein hellbraunes Öl aus, das sich auf Zusatz von Wasser nicht löste. Es wurde erneut mit 150 ml alkoholischer Kalilauge (38proz.) versetzt und weitere 10 Stunden zum Sieden erhitzt, bis die wäßrige Lösung nach Verkochen des Alkohols klar blieb. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich die Säure in Form gelblicher Flocken aus, Fp. des Rohproduktes ~125–128°. Aus Substanzmangel konnte nicht umkristallisiert werden:



Nur wenig löslich in Wasser und wäßrigen Alkalien. Die wäßrige Lösung zeigt jedoch deutlich saure Reaktion.

5- oder 6-[4-Methyl-benzoyl]-3,3-bis-[4-methyl-phenyl]-phthalid

Analog VII b mit 50 ml Toluol in 150 ml CS₂ bei 50°; 20 Stunden.

5- oder 6-[Äthyl-benzoyl]-3,3-bis-[äthyl-phenyl]-phthalid und 5- oder 6-[Methoxy-benzoyl]-3,3-bis-[methoxy-phenyl]-phthalid

Analog VII b mit 50 ml Äthylbenzol bzw. Anisol in 150 ml CS₂ bei 2–4°; 15 Stunden, bzw. 5°; 18 Stunden.

Da alle anderen Isolierungsmethoden versagten, mußte trotz teilweiser Zersetzung im Ölpumpenvakuum destilliert werden. Die hochviskosen Öle erstarrten glasig und ließen sich zu hellgelben Pulvern zerreiben.

Leicht löslich in Aceton und Dioxan, löslich in Äthanol, praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

5- oder 6-[2,5-Dimethyl-benzoyl]-3,3-bis-[2,5-dimethyl-phenyl]-phthalid und 5- oder 6-[Brom-benzoyl]-3,3-bis-[brom-phenyl]-phthalid

Analog VIIb mit 30 ml p-Xylol in 150 ml CS₂ bzw. 200 ml Brombenzol (ohne CS₂) bei 0°; 12 Stunden, bzw. 30—35°; 20 Stunden. Die sirupösen Rückstände konnten durch Lösen in viel Eisessig und Fällern mit Wasser in hellgelbe Pulver verwandelt werden, die keine Kristallisationsneigung besaßen und deshalb nur durch wiederholtes Umfällern aus Eisessig/Wasser gereinigt werden konnten. In Berührung mit allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln bildete sich stets der Sirup zurück.

Leicht löslich in Aceton, Dioxan, Äther und Eisessig, löslich bzw. schwer löslich in Äthanol, praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzol] (XVIII)

a) mit FeCl₃ (neben Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren)

4 g (0,012 Mol) Pyromellitsäure-tetrachlorid (XVI) wurden in 200 ml Benzol gelöst und unter kräftigem Turbinieren bei 23° mit 12 g (0,07 Mol) Eisen(III)-chlorid versetzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung setzte sofort Reaktion ein. Nach 3 Stunden ließ die Chlorwasserstoffentwicklung merklich nach. Es wurde weitere 3 Stunden auf 60° erwärmt, das Gemisch in Eis-Salzsäure zersetzt, mit 2 n HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und das Benzol abdestilliert: 3,0 g hellgelbes Produkt; daraus durch wiederholtes Auskochen mit 2 n Sodalösung 2,5 g (54,3% d. Th.) eines Gemisches isomerer Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäuren. Farblose Nadeln, Fp. 195—198° (Wasser).

C₂₂H₁₄O₆ (374,3) ber.: C 70,59; H 3,77;
gef.: C 70,48; H 3,71.

0,1988 g des Dicarbonsäure-Gemischs neutralisierten 10,3 ml n/10 Natronlauge. Ber. für Dicarbonsäure: 10,6 ml n/10 NaOH.

Ungelöst blieben bei der Behandlung mit heißer Sodalösung 0,5 g (8,3% d. Th.) 5',5',5'',5''-Tetraphenyl-2',2''-dioxo-[difurano-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzol] (XVIII).

C₃₄H₂₂O₄ (494,5) ber.: C 82,57; H 4,49;
gef.: C 82,38; H 4,55.

Winzige farblose Nadeln, Fp. 275—276° (Eisessig).

Leicht löslich in Benzol, Aceton und Dioxan, mäßig in Eisessig, schwer in Äthanol, nicht merklich löslich in Äther, Petroläther und Wasser. Mischschmelzpunkt mit 1,2,4,5-Tetrabenzoylbenzol vom Fp. 262°: 245—250°.

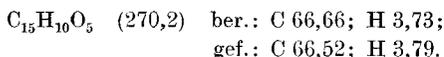
b) mit AlCl₃

Die Lösung von 4 g (0,012 Mol) Pyromellitsäure-tetrachlorid (XVI) in 200 ml thiophenfreiem Benzol wurde unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde portionsweise mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 15stündiger Reaktionsdauer bei 40—45° wurde wie bei a) aufgearbeitet. Reinausbeute: 3,5 g (58,3% d. Th.) XVIII, Fp. 275—276° (Eisessig).

Umsetzung von Trimellitsäuretrichlorid mit Phenylmagnesiumbromid

Zur Lösung von 13,2 g (0,05 Mol) Trimellitsäuretrichlorid (III) in 150 ml absolutem Äther wurde bei —65° unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von 2 Stunden die Lösung von 36,3 g (0,2 Mol) Phenylmagnesiumbromid in 80 ml Äther getropft (0,15 Mol C₆H₅MgBr

genügen auch). Das Kühlbad wurde entfernt. Unter weiterem Rühren erwärmte sich die Mischung auf Raumtemperatur. Der absolute Äther wurde abgegossen, der Komplex durch Zugabe von 1000 ml Wasser, enthaltend 5 ml Eisessig, zersetzt und in 600 ml Äther aufgenommen, mit Wasser und verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Es hinterblieben 15,5 g dunkelbrauner sirupöser Rückstand, der z. T. Kristalle ausschied. Sie konnten nach Zugabe von 25 ml Benzol abgesaugt werden: 2,9 g, Fp. 149–155°, daraus durch wiederholte Umkristallisation aus Wasser 2 g reine 4-Benzoyl-phthalsäure (VIIIa), Fp. 168,5–169°.

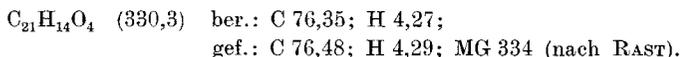


Die Säure ergab beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nach¹⁶⁾ 4-Benzoyl-phthalsäureanhydrid, Fp. 152°, das beim Eindampfen mit Wasser wieder in die Säure überging.

Bei der Vakuumdestillation des Filtrats wurden erhalten: 2,8 g Diphenyl, Fp. 62–68°, sowie aus der anschließenden schmierigen Fraktion (Kp.₁ 210–222°) durch Verreiben mit Benzol noch 2 g Kristalle vom Fp. 143–154° bzw. daraus 1,7 g reine 4-Benzoyl-phthalsäure. Gesamtausbeute: 4,9 g (36,3% d. Th.) Rohprodukt bzw. 3,7 g (27,4%) reine Säure.

Umsetzung von 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure-chlorid mit Phenylmagnesiumbromid

Analog aus 8,7 g 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure-chlorid (V) (durch 10stündiges Kochen von 8,25 g (0,025 Mol) 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure (IV) unter Rühren mit SOCl_2 im Überschuß und Abdestillieren des Überschusses) in 200 ml wasserfreiem Äther und der Lösung von 5,4 g (0,03 Mol) Phenylmagnesiumbromid in 70 ml Äther bei –60°. Rückstand nach Abdestillieren des Äthers: 7,9 g Kristalle, Fp. 179–191°. Sie erwiesen sich als 2,5-Dibenzoylbenzoesäure (IV) (Fp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Aceton = ~10:1: 201–201,5°):



Der Schmelzpunkt einer konstant bei 195–196° (Eisessig/Wasser) schmelzenden 2,5-Dibenzoyl-benzoesäure anderer Herkunft stieg beim Umkristallisieren aus Benzol-Aceton ebenfalls auf 201° und ergab mit obigem Reaktionsprodukt keine Depression.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1964.