

Über die Einwirkung des *o*-Tolylmagnesiumbromids auf das Dilacton der Benzophenon-*o*-dicarbonsäure

Von

Richard Weiss und Szassa R. Kratz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Den ersten Bericht über eine Darstellung des 1,2-Phthaloylanthrachinons hat A. Fairbourn¹ veröffentlicht. Nach seinen Darlegungen läßt sich diese Verbindung über ein von ihm nicht isoliertes Zwischenprodukt aus dem 1,2-Anthrachinondicarbonsäureanhydrid herstellen. Einen anderen, weitläufigeren Weg zur Gewinnung dieses Körpers haben Scholl und Neumann² beschrieben. Da die Angaben der genannten Autoren über die Eigenschaften des 1,2-Phthaloylanthrachinons Widersprüche aufweisen, schien es uns nicht überflüssig, eine neue Synthese des Dichinons zu versuchen.

Schon an dieser Stelle wollen wir erwähnen, daß wir unser Ziel nicht erreichen konnten; jedoch veranlaßt uns die Veröffentlichung von Machek und Graf³, in der nachgewiesen wird, daß nach der Methode von Fairbourn 1,2-Phthaloylanthrachinon nicht erhältlich ist, unsere bisher erzielten Resultate bekanntzugeben.

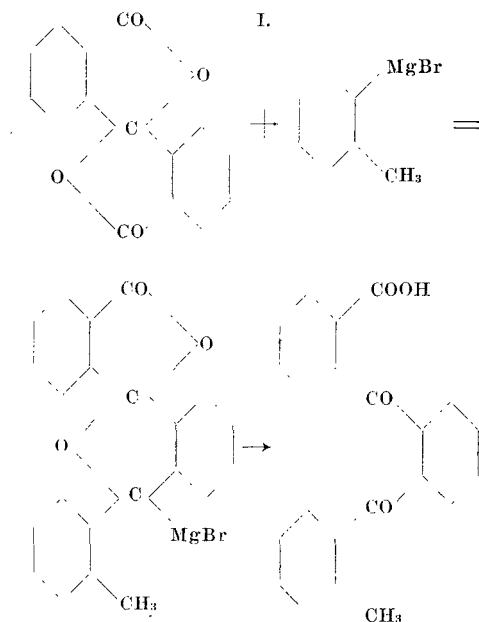
Die durch mehrere Arbeiten⁴ erwiesene Tatsache, daß ein Mol eines Arylphthalids, von der allgemeinen Regel abweichend, bloß ein Mol eines Arylmagnesiumhaloids anlagert, ließ auch einen analogen Reaktionsverlauf zwischen dem Dilacton der Benzophenon-*o*-dicarbonsäure und *o*-Tolylmagnesiumbromid voraussehen. Das Experiment bestätigte unsere Vermutung; es entstand eine kristallinische, zwischen 188 und 192° schmelzende, farblose Verbindung der Zusammensetzung C₂₂H₁₆O₄, der nach der folgenden Gleichung nur die Konstitution einer 2'-*o*-Tolylbenzophenon-2-carbonsäure (I) zukommen kann.

¹ A. Fairbourn, Soc. 119, 1580 (1921); C. 1922, I, 563.

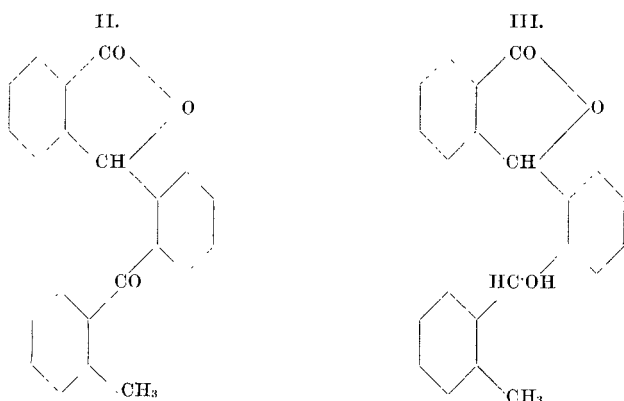
² Scholl und Neumann, B. 55, 124 (1922).

³ Machek und Graf, Monatsh. f. Ch. 50, 6 (1928).

⁴ Guyot und Cotel, Bl. (3) 35, 1127 (1906) u. a.



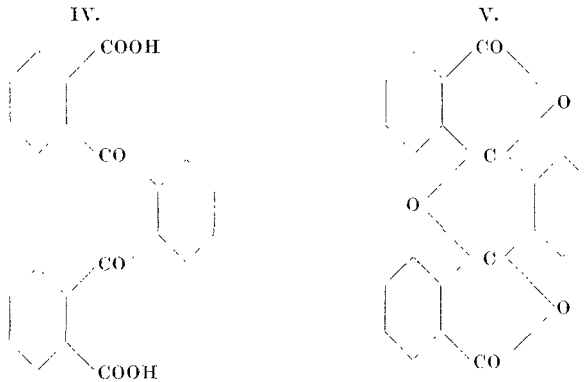
Eine Temperaturerhöhung während des Vermengens der beiden Ausgangsverbindungen verursachte die Bildung eines Reduktionsproduktes der Verbindung I von der Formel $C_{22}H_{16}O_3$, das zwischen 170 und 174° schmolz und durch seine Alkaliunlöslichkeit als 2-Toluphenon-2'-phthalid (II)



erkannt wurde.

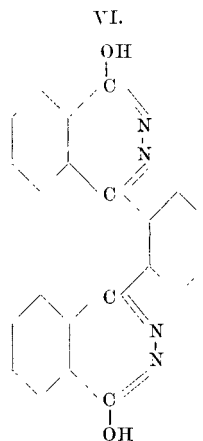
Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor hingegen konnte die Diketonsäure I in ein Produkt $C_{22}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 145—147° umgewandelt werden, das ebenfalls alkaliunlöslich ist und offenbar das 2-Methyl-benzhydrol-2'-phthalid darstellt (III).

Das Kaliumsalz der Säure I ließ sich durch Kaliumpermanganat zur *o*-Phenylen-di-*o*-phthaloylsäure (IV) oxydieren, die in Form ihres Anhydrids $C_{22}H_{12}O_5$ vom Schmelzpunkt 280 bis 282° isoliert werden konnte, das ähnlich dem Benzophenon-*o*-dicarbonsäureanhydrid als ein Dilacton (V) aufzufassen ist.



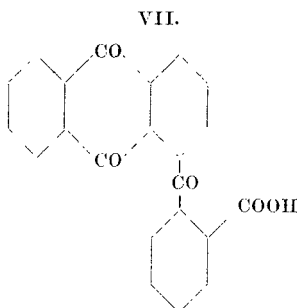
Auch aus der Verbindung II kann dieses Dicarbonsäure-dilacton durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid gewonnen werden.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wurde es zur weiteren Charakterisierung in das bei 350° schmelzende *o*-Phenylen-4', 4''-dioxy-diphthalazin $C_{22}H_{14}O_2N_4$ (VI) verwandelt.



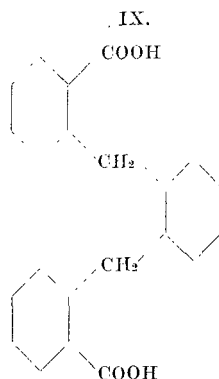
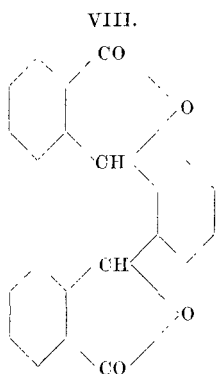
Von allen Reaktionen, die wir zur Umwandlung des Dilactons V in ein System kondensierter Benzolringe anstellten, erwies sich bloß das Erhitzen der Verbindung mit Aluminiumchlorid als wirksam. Aus der Verbackungsmasse ließ sich eine blau gefärbte Säure $C_{22}H_{12}O_5$, die nicht zur Kristallisation ge-

bracht werden konnte, isolieren. Man muß ihr wohl auf Grund ihrer Eigenschaften die Struktur einer Anthrachinon-1, *o*-phthaloylsäure (VII) beilegen.



Die Blaufärbung dürfte nur auf die Gegenwart geringer Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Da auf dem soeben geschilderten Wege ein doppelter Ringschluß zum Dichinon nicht zu erzielen war, ersetzten wir die Carbonylsauerstoffatome der Dicarbonsäure IV durch Wasserstoffatome, um das so veränderte Produkt der Wasserabspaltung zu unterwerfen. Die Reduktion wurde in zwei Stufen durchgeführt. Die Säure IV lieferte, mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor erhitzt, ein in Laugen unlösliches Produkt der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_4$ (Schmelzpunkt $198-200^\circ$). Durch seine Darstellung und Eigenschaften ist seine Konstitution als die eines *o*-Phenylen-diphthalids (VIII) festgelegt.



Natrium und Alkohol reduzierten schließlich das Dilacton VIII zur *o*-Phenylen-di-, *o*-toluylsäure (IX), die bei $235-237^\circ$ schmolz.

Alle Versuche, dieser Verbindung Wasser zu entziehen, führten nicht zum gewünschten Ziele.

Versuchsteil.

2', *o*-Toluy-l-benzophenon-2-carbonsäure (I).

Zu einer aus 3 *g* des Lactons der Benzophenon-2, 2'-dicarbon-säure durch Erwärmen hergestellten und wieder erkalteten benzolischen Lösung wurde eine aus 3·5 *g* *o*-Bromtoluol und 0·8 *g* Magnesium bereitete ätherische Lösung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid zufließen gelassen, wobei sich ein Niederschlag abschied. Nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade und Zersetzung des Reaktionsgemenges mit verdünnter Salzsäure wurde die ätherisch-benzolische Schichte abgehoben, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Befreiung von flüchtigen Verbindungen der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es hinterblieb ein farbloser, kristallisierter Körper, der, aus Eisessig mehrmals umgelöst, von 188—192° schmolz. Die Verbindung ist alkalilöslich.

Ausbeute fast theoretisch.

0·1671 *g* Substanz gaben 0·4669 *g* CO₂ und 0·0721 *g* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₃: C 76·71, H 4·69 %.

Gef.: C 76·20, H 4·83 %.

2-Toluphenon-2'-phthalid (II).

Wurde die ätherische Lösung des *o*-Tolylmagnesiumbromids zur siedenden benzolischen Lösung des Lactons der Benzophenon-dicarbon-säure hinzugefügt, so schied sich nach der oben beschriebenen Aufarbeitung des Gemenges eine alkaliumlösliche Verbindung ab. Durch Umkristallisieren aus Eisessig konnte sie analysenrein vom Schmelzpunkt 170—174° erhalten werden.

Ausbeute fast quantitativ.

0·1610 *g* Substanz gaben 0·4773 *g* CO₂ und 0·0734 *g* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₃: C 80·45, H 4·92 %.

Gef.: C 80·85, H 5·10 %.

2-Methyl-benzhydrol-2'-phthalid (III).

Zu einer Lösung von 1 *g* der 2'-Toluy-l-benzophenon-2-carbonsäure und 0·5 *g* Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. = 1·7) in Eisessig fügten wir 0·5 *g* roten Phosphors und ließen das Gemenge mehrere Stunden unter Rückfluß kochen. Beim Verdünnen der vom Phosphor filtrierten Lösung mit Wasser schied sich das Reaktionsprodukt ab. Aus heißem Eisessig umgelöst, lieferte es Kristalle vom Schmelzpunkt 145—147°.

0·1488 *g* Substanz gaben 0·4344 *g* CO₂ und 0·0699 *g* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₃: C 79·97, H 5·49 %.

Gef.: C 79·57, H 5·26 %.

Dilacton (V) der *o*-Phenylen-di-*o*-phthaloyl-säure (IV).

Zu einer Lösung von 3 *g* der 2'-Toluy-l-benzophenon-2-carbonsäure in verdünnter Kalilauge wurde eine konzentrierte

Lösung von 2.6 g Kaliumpermanganat hinzugefügt und das Gemenge 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Alkohol schied verdünnte Salzsäure aus der vom Braunstein abfiltrierten Lösung das Reaktionsprodukt ab. Der ölige Niederschlag erstarrte bei längerem Stehen: Aus Eisessig umkristallisiert, schmolz die Verbindung zwischen 280—282°.

Ausbeute 50% der Theorie.

Das Dilacton ist in Alkalien löslich.

0.1660 g Substanz gaben 0.4513 g CO₂ und 0.0530 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₅: C 74.14, H 3.39%.

Gef.: C 74.15, H 3.57%.

Darstellung der Verbindung IV aus dem 2-Toluphenon-2'-phthalid.

0.2 g der Verbindung II wurden mit 1.5 g Chromsäureanhydrid, in Eisessig gelöst, eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten durch Wasser gefällte Produkt lieferte, aus Eisessig umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 282°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Dilacton IV zeigte keine Depression.

o-Phenylen-4', 4''-dioxo-diphthalazin (VI).

1 g der Verbindung IV wurde mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt, wobei beträchtliche Erwärmung eintrat und das Gemenge nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand schied sich aus heißem Eisessig in Kristallen vom Schmelzpunkt 350° ab.

0.1548 g Substanz gaben 0.4040 g CO₂ und 0.0538 g H₂O

4.705 mg „ „ 0.617 cm³ N bei 19° und 741 mm Hg.

Ber. für C₂₂H₁₄O₂N₄: C 72.10, H 3.85, N 15.30%.

Gef.: C 71.18, H 3.98, N 14.94%.

Anthrachinon-1, *o*-phthaloylsäure (VII).

Ein innig verriebenes Gemenge von 0.5 g der Verbindung IV mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzen wir 3 Stunden auf 200° und entfernten hierauf aus der erkalteten Masse das Aluminiumsalz durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure. Durch Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge konnte das Reaktionsprodukt in Lösung gebracht und von kohligen Verunreinigungen getrennt werden. Aus dem blau gefärbten Filtrat schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein blauer Körper aus, der in fast allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich war; er wurde durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt.

Ausbeute 30% der Theorie.

5.416 mg Substanz gaben 1.814 mg H₂O und 14.786 mg CO₂.

Ber. für C₂₂H₁₂O₅: C 74.14, H 3.38%.

Gef.: C 74.46, H 3.75%.

o-Phenylen-diphthalid (VIII).

Auf eine Lösung von 1 *g* des Dilactons IV in Eisessig ließen wir 0·5 *g* Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. = 1·7) und 0·5 *g* roten Phosphors 4 Stunden bei Siedehitze einwirken. Die vom Phosphor abfiltrierte Lösung schied auf Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt ab. Aus heißem Alkohol ergaben sich Kristalle vom Schmelzpunkt 198–200°. Der Körper ist in Alkalien unlöslich.

5·082 *mg* Substanz gaben 14·301 *mg* CO₂ und 1·899 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₄: C 77·17, H 4·12 %.

Gef.: C 76·75, H 4·18 %.

o-Phenylen-di-*o*, *ω*-toluylsäure (IX).

In einer siedenden absolutalkoholischen Lösung von 0·5 *g* des Diphthalids VIII wurden 0·4 *g* Natrium aufgelöst. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit Wasser gingen die Natriumverbindungen in Lösung und ließen sich durch Filtrieren von Verunreinigungen trennen. Salzsäure fällte das Reduktionsprodukt in fester Form aus. Die aus Eisessig umkristallisierte Verbindung schmolz zwischen 235 und 237°.

5·090 *mg* Substanz gaben 14·136 *mg* CO₂ und 2·465 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₄: C 76·26, H 5·24 %.

Gef.: C 75·74, H 5·42 %.

⁵ Alle in dieser Arbeit angeführten Mikroanalysen hat Herr Dr. J u s a, Wien, ausgeführt.