

Untersuchungen zur *Friesschen* Verschiebung von Estern der *ortho*- und *para*-Methoxybenzoesäure

Robert Martin^a, Nicole Gros^a, Volker Böhmer^b
und Hermann Kämmerer^{b,*}

^a Ets. CLIN-MIDY, F-91301 Massy, Frankreich

^b Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, D-6500 Mainz,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 16. Oktober 1978. Angenommen 28. Oktober 1978)

Investigations of the Fries Rearrangement of ortho- and para-Methoxy Benzoates

The *Fries* rearrangement of different methoxy benzoates has been investigated. From *para*-methoxy benzoates the corresponding hydroxy-4'-methoxy benzophenones could be obtained in good yields by treatment with *Lewis* acids (especially TiCl_4) in nitromethane at 20 °C (4-hydroxy derivatives) or without solvent at 120 °C (2-hydroxy derivatives). Under the same conditions only demethylation occurs with *ortho*-methoxy benzoates leading to the corresponding salicylates. Small amounts of hydroxy-2'-methoxy benzophenones were obtained by treatment with polyphosphoric acid.

(*Keywords: Fries rearrangement, of methoxybenzoates; 2- or 4-Hydroxy-4'-methoxy-benzophenones; TiCl_4 , catalytic action of*)

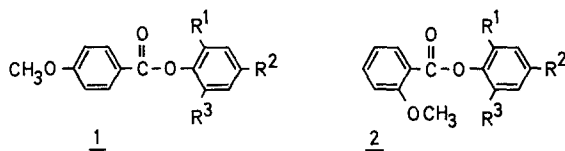
Einleitung

Die *Friessche* Verschiebung¹ gestattet mit oft sehr guten Ausbeuten die Umwandlung von Phenolestern in die entsprechenden *para*- oder *ortho*-Acylphenole und ist bei der Synthese dieser Verbindungen meistens der direkten Acylierung nach *Friedel-Crafts* vorzuziehen. Die Reaktion wurde nicht nur für eine Vielzahl unterschiedlicher Phenol- und Säurereste untersucht², sie läßt sich auch an definierten phenolischen Mehrkernverbindungen³ und an Polykondensaten⁴ als polymerhomologe Umsetzung durchführen. Verwendet man Ester phenolischer Mehrkernverbindungen mit Methoxybenzoesäuren, die sich in guten Ausbeuten darstellen lassen⁵, so sollten auf diesem Wege Oligomere zu erhalten sein, in denen Phenol- bzw. Anisolbausteine in definierter Weise durch Methylen- und Carbonylbrücken miteinander

verknüpft sind. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, Reaktionsbedingungen zu finden, die die Umlagerung von Phenylbenzoaten zu den entsprechenden Hydroxy-methoxy-benzophenonen gestatten.

Ergebnisse

Die *Friessche* Verschiebung wurde an den Estern **1 a—e** und **2 a—e** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden dünnschichtchromatographisch aufgetrennt und der Anteil der einzelnen Komponenten UV-spektroskopisch bestimmt. Die Tabellen 1—3 enthalten für repräsentative Beispiele die Reaktionsbedingungen und die Produktzusammensetzung.



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹ :	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
R ² :	H	H	H	CH ₃	CH ₃
R ³ :	H	H	CH ₃	H	H

Für Ester der *para*-Methoxybenzoesäure mit einer freien *para*-Stellung im Phenylrest (**1 a—c**) erwies sich TiCl₄ als günstigster Katalysator. Bei einer Anwendung von 2 mol pro mol Ester in Nitromethan bei 20 °C konnten die gewünschten 4-Hydroxy-4'-methoxybenzophenone **3** mit Ausbeuten von 60—85% erhalten werden (Tab. 1). Dabei erwies sich der Ester des *o*-Kresols am reaktivsten, denn die Ausbeuten an Keton sind bei **1 b** höher bzw. die erforderlichen Reaktionszeiten sind kürzer als bei **1 a** und **1 c**. Bei Anwendung von AlCl₃ oder SnCl₄ ergab sich unter den gleichen Bedingungen (CH₃NO₂, 20 °C) ein geringerer Umsatz des Esters bzw. ein größerer Anteil an Nebenreaktionen. Als solche kommen hauptsächlich die Verseifung des Esters und die Abspaltung der Methoxygruppe in Frage, jedoch wurden die Nebenreaktionen nicht immer quantitativ verfolgt, und ihr Anteil ist in den Tabellen nicht im einzelnen angegeben. Mit SbCl₅ in Nitromethan ist das Ausmaß dieser Nebenreaktionen besonders hoch; schon nach 2 h bei 20 °C ist der Ester vollständig umgesetzt, während auch bei längeren Reaktionszeiten maximal 40% Benzophenon gebildet werden.

Bemerkenswert ist, daß bei **1 a** und **1 b** auch bei höheren Temperaturen (bis zu 75 °C in Lösung oder 95 °C in der Schmelze) die Bildung eines *ortho*-acylierten Produktes (2-Hydroxy-4'-methoxybenzophenon) nicht nachgewiesen werden konnte. Man kann daher annehmen, daß die

Tabelle 1. *Friessche Verschiebung bei p-Methoxybenzoaten, ausgewählte Reaktionsbeispiele*

Unter- suchter Ester	Katalysator mol/mol Ester	Reaktionsbedingungen		Temp., °C	Produkte			
		Lösungs- mittel	Zeit h		Ester %	Keton %		
1 a	2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	6	20	84	—	3 c	
			25		65	7		
			170		14	35		
	2 TiCl ₄	CH ₃ NO ₂	6	20	81	10	3 c	
			25		59	26		
			170		3	76		
	1 SnCl ₄	CH ₃ NO ₂	6	20	88	3	3 c	
			25		65	7		
			170		56	14		
	1 AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂	2	75	44	21	3 c	
			6		24	36		
	1,5 AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂	2	75	—	35	3 c	
6			31		49			
2 AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂	2	75	56	31	3 c		
		6		14	43			
2 TiCl ₄	—	0,5	95—100	70	11	3 c		
1 b	2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	6	20	79	9	3 b	
			25		51	29		
			170		2	42		
	2 TiCl ₄	CH ₃ NO ₂	6	20	12	63	3 b	
			25		3	80		
			170		0	84		
2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	2	75	35	51	3 b		
		6		—	60			
1 c	2 TiCl ₄	CH ₃ NO ₂	6	20	73	16	3 a	
			25		49	38		
			170		0	82		
	2 SbCl ₅	CH ₃ NO ₂	6	20	0	35	3 a	
			25		0	40		
			170		0	40		
1 d	2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	1	20	77	0	4 b	
			5		21	0		
			25		7	0		
	2 TiCl ₄	CH ₃ NO ₂	6	20	90	0	4 b	
			25		85	0		
			170		51	0		
	2 AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂	2	75	33	0	4 b	
	2 TiCl ₄	C ₆ H ₅ NO ₂	2	75	76	0	4 b	
	1,3 AlCl ₃	—	1	120	25	26	4 b	
	2 TiCl ₄	—	1	120	—	89	4 b	
	1 e	2 TiCl ₄	—	1	90	45	36	4 a
				120	—	82		

Tabelle 2. *Reaktion von o-Methoxybenzoaten unter den Bedingungen der Fries-schen Verschiebung (Entmethylierung zu Salicylaten)*

Unter-suchter Ester	Katalysator mol/mol Ester	Reaktionsbedingungen			Produkte (%)		
		Lösungs-mittel	Zeit h	Temp., °C	Edukt	Salicylat	
2 a	2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	2	20	73	27	
			6		55	44	
			50		20	71	
	2 TiCl ₄	CH ₃ NO ₂	2	20	88	—	
			6		86	14	
			50		60	19	
	2 TiCl ₄	—	1	120	0	92	
	2 b	2 AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	170	20	10	67
		1 AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂	6	75	0	91

Tabelle 3. *Darstellung von Hydroxy-2'-methoxybenzophenonen durch Fries-sche Verschiebung bzw. durch Acylierung nach Friedel-Crafts*

Ausgangs- bindung(en)	Reaktionsbedingungen			Ausbeuten		
	Katalysator (= Lösungsm.)	Zeit min	Temp., °C	Ester %	Keton %	
5 mmol 2 a	10 g PPA	20	100	45	2 a	43 5 c
5 mmol 2 b	11 g PPA	20	100	66	2 b	20 5 b
	12 g PPA	20	150	11		9
	16 g PPA	60	100	0		11
10 mmol <i>o</i> -Kr 10 mmol <i>o</i> -MB	20 g MeSO ₃ H	20	120	0	2 b	48 5 b
10 mmol 2,6-DMP 10 mmol <i>o</i> -MB	20 g MeSO ₃ H	20	120	0	2 c	46 5 a
5 mmol 2 d	10 g PPA	20	100	22	2 d	4 6 b
10 mmol <i>p</i> -Kr	10 g PPA	20	100	12	2 d	3 6 b
10 mmol <i>o</i> -MB	20 g MeSO ₃ H	20	100	1		3
	20 g MeSO ₃ H	20	120	0		5
10 mmol 2,4-DMP	20 g BuSO ₃ H	60	140	0	2 e	4 6 a
10 mmol <i>o</i> -MB	20 g MeSO ₃ H	20	100	1		5
	20 g MeSO ₃ H	60	100	1		6

Abkürzungen: PPA = Polyphosphorsäure, MeSO₃H bzw. BuSO₃H = Methan- bzw. Butansulfonsäure, *o*-Kr bzw. *p*-Kr = *o*- bzw. *p*-Kresol, *o*-MB = *o*-Methoxybenzoesäure, 2,4-DMP bzw. 2,6-DMP = 2,4- bzw. 2,6-Dimethylphenol.

ortho-Acylierung auch bei einer weiteren Temperatursteigerung höchstens eine Nebenreaktion darstellt. Eine selektive *ortho*-Benzoylierung von Phenolen mit aromatischen Aldehyden (z. B. unter Bildung von 2-Hydroxy-4'-methoxy-benzophenon selbst) wurde vor kurzem beschrieben⁶.

Ist andererseits, wie bei **1d** und **1e**, eine Acylierung nur in *ortho*-Stellung möglich, so müssen energischere Bedingungen angewandt werden: Am besten bewährt hat sich die Umsetzung mit TiCl_4 in der Schmelze bei 120 °C. Hier konnten die gewünschten Benzophenone **4** nach 1 h mit Ausbeuten von 80—90% erhalten werden, während bei Anwendung eines Lösungsmittels zwar eine Abnahme des Esters zu beobachten ist, nicht aber die Bildung eines Ketons (Tab. 1). Leider dürften diese Bedingungen nicht auf die Ester von Oligo(hydroxy-phenylen)-methylenen übertragbar sein, da deren Schmelzpunkte deutlich höher liegen.

Grundsätzlich anders als die *para*-Methoxybenzoate **1** verhalten sich die *ortho*-Methoxybenzoate **2**: Mit *Lewis*-Säuren wie AlCl_3 oder TiCl_4 beobachtet man hier in Lösung oder in Schmelze als einzige Reaktion die Spaltung der Methoxygruppe unter Bildung der entsprechenden Salicylate, die auf diese Weise mit guten Ausbeuten zugänglich sein sollten. Tab. 2 enthält einige typische Versuche für die Verbindungen **2a** und **2b***.

Diese Befunde bestätigen Ergebnisse von *Saharia* und *Sharma*⁷. Vermutlich ist hierfür aber keine sterische Hinderung des Angriffs des Katalysators auf die Carbonylgruppe⁷ verantwortlich, sondern der Reaktionsverlauf wird durch eine gleichzeitige Bindung der *Lewis*-Säure am Carbonylsauerstoff und an der Methoxygruppe, bzw. der daraus entstehenden Phenolatgruppe bestimmt⁸.

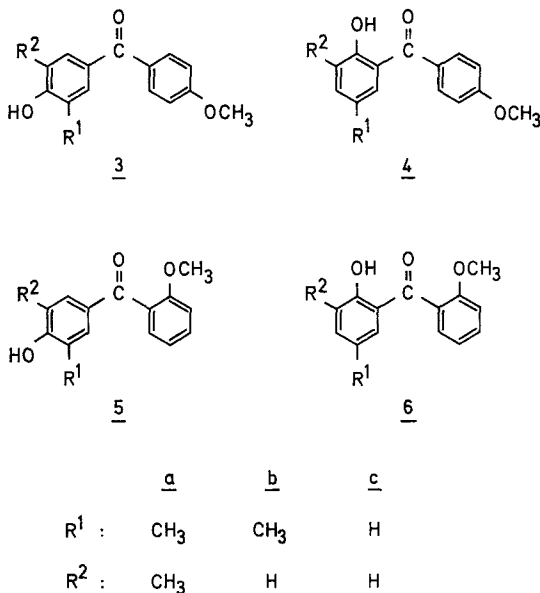
Wir haben daher anstelle von *Lewis*-Säuren Protonensäuren als Katalysator (und gleichzeitig als Lösungsmittel) eingesetzt. Tab. 3 enthält einige typische Reaktionen. Tatsächlich gelingt so die *Friessche* Verschiebung von *o*-Methoxybenzoaten, jedoch ist die Ausbeute an 4-Hydroxy-2'-methoxy-benzophenonen (**5**) mit 20—45% noch unbefriedigend, und 2-Hydroxy-2'-methoxy-benzophenone (**6**) wurden sogar nur mit weniger als 5% Ausbeute erhalten. Praktisch gleiche Ausbeuten wurden erzielt, wenn man Phenol und Säure direkt in Gegenwart von z. B. Methansulfonsäure umsetzt.

Die dargestellten Benzophenone wurden durch IR- und UV-Spektren, teilweise auch durch NMR-Spektren und durch Derivate charak-

* Die Isolierung eines entmethylierten Ketons (2,2'- bzw. 2,4'-Dihydroxybenzophenon) mit sehr geringer Ausbeute wird in zwei Fällen^{7,9} beschrieben, in denen ein *ortho*-Methoxybenzoat mit 2,5 mol AlCl_3 bei 130—160 °C zur Reaktion gebracht wurde.

terisiert. Die Massenspektren zeigen typische Zerfallsmuster, die eine Unterscheidung der Verbindungen **3**, **4**, **5** und **6** gestatten. Hierüber soll gesondert berichtet werden.

Wir danken *H. Demarne* und *M. Briot* (Centre de Recherche CLIN-MIDY, Montpellier) für die Aufnahme von NMR-Spektren bzw. die Ausführung der Elementaranalysen.



Experimenteller Teil

Darstellung der Ester **1** und **2**

0,2 mol des betreffenden Phenols und 0,24 mol (24,2 g) Triethylamin wurden in 100 cm³ absol. Dioxan gelöst. Bei Zimmertemperatur wurde eine Lösung von 0,2 mol (34,1 g) des betreffenden Methoxybenzoylchlorides in 100 cm³ absol. Dioxan unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde noch 3–4 h auf 60 °C erwärmt. Das gebildete Triethylaminhydrochlorid wurde abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und das Filtrat im Vak. zur Trockene gebracht. Die weitere Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Methanol oder Methanol/Wasser bzw. in einem Fall durch Destillation im Vak.

Alle Ester waren dünnschichtchromatographisch rein und ergaben elementaranalytische Werte mit der üblichen Genauigkeit. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat Mettler FP 1 ermittelt und sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

Phenyl-*p*-methoxybenzoat (**1a**): 79% aus Methanol/Wasser, Schmp. 73,6 °C, Lit. Schmp. 74 °C¹⁰, 75–76 °C¹¹, 76 °C¹²; *o*-Tolyl-*p*-methoxybenzoat (**1b**): 81% aus Methanol, Schmp. 67,8 °C, Lit. Schmp. 65 °C¹¹; 2,6-Dimethylphe-

nyl-*p*-methoxybenzoat (**1c**): 49% aus Methanol, Schmp. 42,3 °C; *p*-Tolyl-*p*-methoxybenzoat (**1d**): 81% aus Methanol/Wasser, Schmp. 66,9 °C, Lit. Schmp. 67 °C¹¹; 2,4-Dimethylphenyl-*p*-methoxybenzoat (**1e**): 84% aus Methanol, Schmp. 65,0 °C; Phenyl-*o*-methoxybenzoat (**2a**): 75% aus Methanol/Wasser, Schmp. 58,6 °C, Lit. Schmp. 57 °C⁷, 61 °C¹⁰; *o*-Tolyl-*o*-methoxybenzoat (**2b**): 79% aus Methanol, Schmp. 38,8 °C, Lit. Schmp. 40–41 °C⁷; 2,6-Dimethylphenyl-*o*-methoxybenzoat (**2c**): 72% aus Methanol/Wasser, Schmp. 84,5 °C; *p*-Tolyl-*o*-methoxybenzoat (**2d**): 64% aus Methanol, Schmp. 46,5 °C; 2,4-Dimethylphenyl-*o*-methoxybenzoat (**2e**): 74% nach Destillation, Sdp._{0,13}–0,15 135–137 °C.

IR (KBr): ν OCH₃, 2 840–2850 cm⁻¹; ν C=O, 1 730 cm⁻¹ (*p*-Methoxybenzoate) bzw. 1 740–1 755 cm⁻¹ (*o*-Methoxybenzoate).

UV (Ethanol): *p*-Methoxybenzoate $\lambda_{\max.} = 260$ –262 nm (log $\epsilon = 4,32$ –4,35). *o*-Methoxybenzoate $\lambda_{\max.} = 237$ –241 nm (log $\epsilon = 3,92$ –4,12); $\lambda_{\max.} = 298$ –301 nm (log $\epsilon = 3,60$ –3,63).

Friessche Verschiebung

Alle Reaktionen wurden zunächst unter verschiedenen Bedingungen im analytischen Maßstab durchgeführt. Durch dünnschichtchromatographische Trennung und UV-spektroskopische Bestimmung wurde die Zusammensetzung des Produktgemisches ermittelt. Präparative Versuche wurden dann unter den günstigsten Bedingungen unternommen.

Analytische Versuche

Jeweils etwa 1 g Ester wurde unter den in Tab. 1–3 angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Bei Versuchen ohne Lösungsmittel wurde nach Ablauf der Reaktionszeit das gesamte Gemisch mit ~ 2 –2,5 *n*-HCl versetzt und dadurch der Katalysatorkomplex hydrolytisch zerstört. Die Reaktionsprodukte wurden mit Ether extrahiert, die organische Phase mit NaHCO₃ neutralisiert, filtriert und auf 100 cm³ aufgefüllt. 5 cm³ dieser Lösung wurden mit Ether/Benzol (1:1) auf 20 cm³ weiter verdünnt. Bei Versuchen mit Lösungsmittel wurden nach bestimmten Reaktionszeiten direkt Proben entnommen, die ungefähr 50 mg des eingesetzten Esters enthielten. Ihre genaue Menge wurde durch Wägung bestimmt. Nach der Hydrolyse mit HCl, wurde mit 10 cm³ Ether, dann mit 10 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf genau 20 cm³ aufgefüllt.

In beiden Fällen erhielt man eine organische Lösung, die etwa 50 mg Substanz in 20 cm³ enthielt. Hiervon wurden 0,5 cm³ auf eine Dünnschichtplatte (20 × 20 cm, Schichtdicke 0,25 mm, Kieselgel mit UV-Indikator, Fertigplatten der Fa. Merck oder Folien der Firma Schleicher und Schüll) aufgetragen und mit Benzol/Ethylacetat (9:1) entwickelt. Unter UV-Licht wurden die einzelnen Zonen ausgekratzt oder ausgeschnitten und mit Ethanol (3 × 20 cm³) extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde filtriert, auf 100 cm³ aufgefüllt und das UV-Spektrum zwischen 210 und 450 nm registriert. Nach Kenntnis der einzelnen Substanzen und ihrer Absorptionskoeffizienten ließ sich dann die Produktzusammensetzung bestimmen. Die Reproduzierbarkeit dieser Bestimmungsmethode beträgt $\pm 1\%$.

Für die präparative Darstellung der Benzophenone wird nachfolgend je ein repräsentatives Beispiel gegeben. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Übersicht über Eigenschaften der dargestellten Benzophenone^{a, b} und einiger Derivate^b (2,4-DPH = 2,4-Dinitrophenylhydrazon)

Verbindung	Schmp. ^c (Lit.-Schmp.)	UV-Spektrum	(Ethanol)
		$\lambda_{\max.}/\text{nm}$	$\log \epsilon$
3 a	125 °C	302	4,30
2,4-DPH von 3 a	209 °C ^d	396,5	4,43
	247 °C ^d	398	4,46
3 b	188 °C (186 °C) ¹¹	302	4,32
2,4-DPH von 3 b	213 °C (221—222 °C) ¹¹	397	4,50
3 c	151 °C (151 °C) ^{10, 11, 12}	297	4,34
	(154 °C) ¹³		
2,4-DPH von 3 c	189 °C	395	4,29
Acetat von 3 c	113 °C	291	4,23
4 a	66 °C	275	4,06
		295	4,13
		351	3,76
2,4-DPH von 4 a	240 °C		
4 b	107 °C (108—109 °C) ¹¹	268	3,97
		293	4,09
		345	3,76
2,4-DPH von 4 b	215 °C (208—209 °C) ¹¹		
5 a	145 °C	229	4,16
		300	4,18
5 b	137 °C	227	4,12
		299	4,17
5 c	152—153 °C (149 °C) ¹⁰	224	4,14
		294	4,24
6 a	75 °C	223	4,16
		269	3,98
		357	3,60
6 b	60 °C	219	4,32
		262	4,08
		347	3,71

^a IR (KBr): ν_{OH} 3 260—3 380 cm^{-1} ; ν_{OCH_3} 2 840 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1 620—1 645 cm^{-1} .

^b Alle Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.

^c Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

^d Isoliert wurde offensichtlich das *syn*- und *anti*-Isomere, jedoch kann keine Strukturzuordnung gegeben werden.

Friessche Verschiebung bei p-Methoxybenzoaten unter Bildung von p-Acylphenolen (Beispiel)

4-Hydroxy-3-methyl-4'-methoxybenzophenon (3b): 5,51 g (22,7 mmol) des Esters **1b** wurden in 23 cm³ Nitromethan gelöst. Zu der auf 0 °C gekühlten Lösung wurden nach und nach 5 cm³ (8,63 g, 45,4 mmol) TiCl₄ gegeben. Anschließend ließ man die Reaktion 2 Tage bei Zimmertemperatur ablaufen. Die blutrote Masse wurde zur Hydrolyse 15 min mit 120 cm³ 2*n*-HCl gerührt und der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhielt so 4,88 g (88,5%) von **3b** in chromatographisch fast reiner Form. Umkristallisieren aus Aceton/Wasser (2:1) unter Zusatz von Aktivkohle ergab weiße Kristalle (3,79 g) der reinen Verbindung.

In analoger Weise wurden 4-Hydroxy-4'-methoxybenzophenon (**3c**) und 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-4'-methoxybenzophenon (**3a**) dargestellt.

Friessche Verschiebung bei p-Methoxybenzoaten unter Bildung von o-Acylphenolen (Beispiel)

2-Hydroxy-3,5-dimethyl-4'-methoxybenzophenon (4a): 2,564 g (10 mmol) des Esters **1e** und 2,2 cm³ (3,8 g, 20 mmol) TiCl₄ wurden innig vermischt und 1 h auf 120 °C erwärmt. Nach der Hydrolyse mit 100 cm³ verd. HCl (20 cm³ HCl konz. + 80 cm³ H₂O) unter Rückfluß wurde die abgekühlte Mischung mit Ether extrahiert, die etherische Phase mit NaHCO₃ neutralisiert, filtriert und der Ether abdestilliert. Man erhielt 2,1 g (82%) von **4a** in fast reiner Form. Zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan und anschließend aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle ergab gelbe Kristalle (1,5 g) der reinen Verbindung.

In gleicher Weise wurde 2-Hydroxy-5-methyl-4'-methoxybenzophenon (**4b**) erhalten.

Entmethylierung von o-Methoxybenzoaten unter Bedingungen der Friesschen Verschiebung (Beispiel)

Phenylsalicylat: Eine Mischung aus 2,283 g (10 mmol) des Esters **2a** und 2,2 cm³ (3,8 g, 20 mmol) TiCl₄ wurde 1 h auf 120 °C erwärmt. Nach der Hydrolyse mit HCl in der Wärme wurde wie bei **4a** mit Ether extrahiert und durch präparative Dünnschichtchromatographie (5 Platten 20 × 20 cm, Schichtdicke 2,5 mm, Laufmittel Benzol/Essigester 9:1) aufgearbeitet. Man erhielt 1,965 g (92%) Phenylsalicylat in weißen Kristallen vom Schmp. 40 °C (Lit. Schmp. 40 °C^{9,11}, 41–42 °C⁷).

In ähnlicher Weise wurde aus **2b** durch Reaktion mit der äquimolaren Menge AlCl₃ in Nitrobenzol (6 h bei 75 °C) in 91% Ausbeute *o*-Tolylsalicylat als farbloses Öl erhalten.

In beiden Fällen zeigte sich im NMR-Spektrum keine Methoxygruppe mehr.

IR (KBr): ν_{OH} , 3 230 bzw. 3 240 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$, 1 690 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} , 241–242 nm (log ϵ = 4,06–4,11); λ_{max} , 311–312 nm (log ϵ = 3,67–3,70).

Friessche Verschiebung bei o-Methoxybenzoaten mit Protonensäuren (Beispiel)

4-Hydroxy-2'-methoxybenzophenon (5c): Eine Mischung aus 1,141 g (5 mmol) des Esters **2a** und 10 g Polyphosphorsäure wurde 20 min auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurde das erhaltene Harz mit 200 g Eis hydrolysiert. Die Reaktionsprodukte wurden mit Ether extrahiert (1 × 100 cm³, 2 × 50 cm³).

Nach Neutralisieren (NaHCO_3) und Einengen der etherischen Lösung wurde zur Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie auf 3 Platten (20×20 cm, Schichtdicke 2,5 mm, Kieselgel Merck) aufgetragen und mit Benzol/Ethylacetat (9:1) entwickelt. Durch Extraktion der einzelnen (unter UV sichtbaren) Zonen mit Ether erhielt man schließlich 0,491 g (43%) von **5c** (weiße Kristalle) neben 0,509 g (45%) des Ausgangsesters **2a**.

In ähnlicher Weise wurden 4-Hydroxy-3-methyl-2'-methoxybenzophenon (**5b**) und 2-Hydroxy-5-methyl-2'-methoxybenzophenon (**6b**) erhalten.

Acylierung mit o-Methoxybenzoesäure nach Friedel-Crafts (Beispiel)

4-Hydroxy-3,5-dimethyl-2'-methoxybenzophenon (**5a**): Eine Mischung aus 1,283 g (10 mmol) 2,6-Dimethylphenol, 1,522 g (10 mmol) *o*-Methoxybenzoesäure und 20 g Methansulfonsäure wurde 20 min auf 120 °C erwärmt. Nach der Hydrolyse mit 100 g Eis wurde mit Ether extrahiert (3×170 cm³) und, wie bei **5c** beschrieben, chromatographisch aufgearbeitet. Man erhielt 1,24 g (46%) von **5a** (weiße Kristalle).

In ähnlicher Weise wurden 4-Hydroxy-3-methyl-2'-methoxybenzophenon (**5b**), 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-2'-methoxybenzophenon (**6a**) und 2-Hydroxy-5-methyl-2'-methoxybenzophenon (**6b**) erhalten.

Literatur

- K. Fries* und *G. Fink*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4271 (1908); *K. Fries* und *W. Pfaffendorf*, *ibid.* **43**, 212 (1910); vgl. auch *A. H. Blatt*, in: Organic Reactions, 5. Aufl. New York: J. Wiley. 1974. Bd. 1, S. 342; *A. Gerecs*, in: *Friedel-Crafts and Related Reactions* (by *G. A. Olah*), Vol. 3, S. 499. New York: Interscience.
- Z. B. R. Martin*, Bull. Soc. Chim. France **1974**, 983, 1519, 1523; **1977**, 901.
- W. Niemann*, *V. Böhmer*, *H. Evers* und *H. Kämmerer*, Makromol. Chem. **158**, 123 (1972).
- H. Kämmerer*, *H. Evers* und *V. Böhmer*, Makromol. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- H. Evers*, *V. Böhmer* und *H. Kämmerer*, unveröffentlichte Versuche; siehe auch *H. Evers*, Dissertation, Mainz 1978.
- G. Casnati*, *M. Colli*, *A. Pochini* und *R. Ungaro*, Chim. Ind. (Milano) **59**, 764 (1977).
- G. S. Saharia* und *B. R. Sharma*, J. Sci. Ind. Research (India) **16B**, 125 (1957).
- F. M. Dean*, *J. Goodchild*, *L. E. Houghton*, *J. A. Martin*, *R. B. Morton*, *B. Parton*, *A. W. Price* und *N. Somvichien*, Tetrahedron Lett. **35**, 4135 (1966); *E. Hardegger*, *E. Widmer*, *K. Steiner* und *A. Pfiffner*, Helv. **47**, 2031 (1964).
- H. Kämmerer*, *G. Büsing* und *H.-G. Haub*, Makromol. Chem. **66**, 82 (1963).
- K. Nakazawa* und *S. Baba*, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 378 (1955).
- A. R. Gupta* und *G. S. Saharia*, J. Indian Chem. Soc. **35**, 133 (1958).
- K. Nakazawa*, *S. Matsuura* und *S. Baba*, J. Pharm. Soc. Japan **74**, 489 (1954).
- R. Royer* und *P. Demerseman*, Bull. Soc. Chim. France **1959**, 1682.