

ZUR BASENINDUZIERTEN UMLAGERUNG VON ISOCUMARINEN

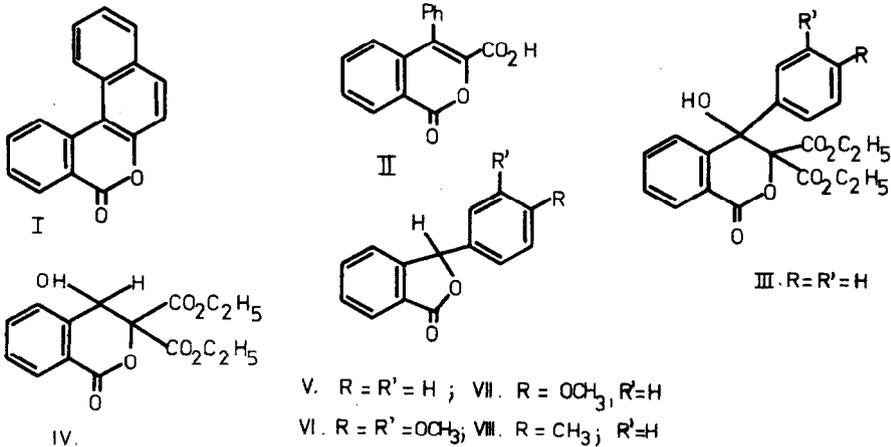
J. N. Chatterjea, H. C. Jha⁽⁺⁾ und A. K. Chattopadhyay

Department of Chemistry, Patna University, Patna-5, India

(Received in Germany 31 May 1972; received in UK for publication 10 July 1972)

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese¹⁾ von kondensierten Isocumarinen I benötigten wir 4-Phenyl-isocumarin-3-carbonsäure II als Ausgangssubstanz. Duro und Condorelli²⁾ haben eine Methode zur Synthese von Isocumarin-3-carbonsäure durch Kondensation von o-Aldehydo-benzoesäure mit Brommalonsäure-äthylester in Methyläthylketon beschrieben. Diese Reaktion verläuft in Gegenwart von wasserfreiem K_2CO_3 und anschließend wird mit konz. HCl hydrolysiert. Für die Synthese von II benutzten sie allerdings das Kaliumsalz der Aroylbenzoesäure und erzielten die Kondensation mit Brommalonester in Alkohol³⁾.

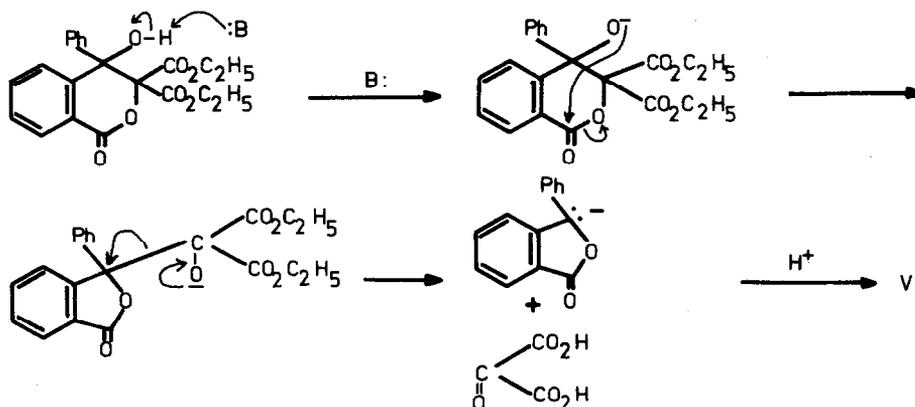
Wir fanden nun, daß die erstere Methode²⁾ auch auf Aroylbenzoesäure ausgedehnt werden kann. Die gewünschte 4-Aryl-isocumarin-3-carbonsäure entsteht, wenn man die Reaktionsdauer auf 7 Stdn. begrenzt (in siedendem Methyläthylketon). Im Falle von o-Benzoylbenzoesäure entsteht bei längerem Erhitzen (\approx 12 Stdn.) Produkt V, statt des erwarteten Zwischenproduktes III.



Die Analysenwerte der Substanz (V), Schmp. 114^o (gef. C 79.80; H 4.55 %) entsprechen der Summenformel $C_{14}H_{10}O_2$. Beim Erhitzen mit konz. HCl bleibt die Substanz (V) unverändert, während sie mit Alkali hydrolysiert wird. Nach Ansäuern dieser Lösung konnte die Ausgangssubstanz (V) zurückgewonnen werden. Im IR-Spektrum wurde eine Carbonylbande bei 1750 cm^{-1}

beobachtet, die für Fünfringlactone charakteristisch ist. Das NMR-Spektrum zeigte die aromatischen Protonen als Multiplett bei $\tau = 2 - 2.8$ und ein Singulett (Benzylproton) bei $\tau = 3.8$ im Intensitätsverhältnis 9 : 1. Das MS zeigte den M^+ -Peak bei $m/e = 210$. Alle diese Daten lassen die Folgerung zu, daß V 3-Phenylphthalid ist. Diese Tatsache wurde weiter bestätigt durch Mischschmp. mit einer authentischen Substanzprobe, sowie durch vergleichende IR-, NMR-Spektren und DC in verschiedenen Lösungsmittelsystemen. Die Vergleichssubstanz V wurde hergestellt durch Reduktion⁴⁾ von *o*-Benzoylbenzoesäure mit Zn-AcOH.

Wie oben erwähnt, ist die Phthalid-Bildung abhängig von der Reaktionsdauer. Diese Tatsache weist darauf hin, daß V über das Zwischenprodukt III gebildet wird. Wir nehmen folgenden Mechanismus für die Ring-Verengung vom Sechsring- zum Fünfringlacton an:



Die Anwesenheit von Mesoxalsäure konnte durch Farb-Reaktion⁵⁾ mit Resorcinol und konz. H_2SO_4 nachgewiesen werden. Unter den gleichen Bedingungen war es möglich, VI, Schmp. 148° (Lit.⁶⁾ Schmp. 148°), VII, Schmp. $117-118^\circ$ (Lit.⁷⁾ Schmp. 117°), VIII, Schmp. $132-133^\circ$ (Lit.⁸⁾ Schmp. 129°) aus III (R, R' entsprechend) durch Ring-Verengung zu gewinnen. Im Gegensatz zu den obigen Beobachtungen läßt sich das Isocumarin IV unter diesen Bedingungen nicht umlagern. Wir führen dies darauf zurück, daß die Acidität der 4-OH-Gruppe des Isocumarins sehr gering ist.

LITERATUR:

- +) Evtl. Anfragen sind zu richten an: Dr. H. C. Jha, z. Zt. Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, BRD.
- 1) J. N. Chatterjea, H. C. Jha und A. K. Chattopadhyay (unveröffentlicht).
 - 2) F. Duro und P. Condorelli, Boll. sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catani 6, 625-30 (1960); Chem. Abstr. 58, 9011 (1963).
 - 3) F. Duro und P. Condorelli, *ibid.* 6, 606-16 (1960); Chem. Abstr. 58, 9010 (1963).
 - 4) F. Ullmann, Ann. 291, 23 (1896).
 - 5) Beilstein, Bd. 3/4 (4. Auflage), S. 472 (1942).
 - 6) E. G. Jones, W. H. Perkin (jun.), R. Robinson, J. Chem. Soc. 101, 260 (1912).
 - 7) C. Nourrisson, Chem. Ber. 19, 2103 (1886).
 - 8) H. Limpricht, Ann 314, 252 (1900).