

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

IV. Mitteilung: Über Oxybenzophenone.

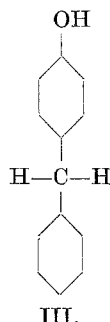
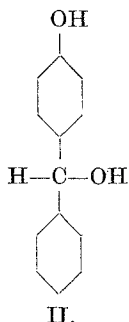
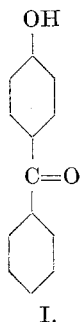
Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 15. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 18. Nov. 1948.)

Bei ihren Untersuchungen über die Spaltung von Phenolderivaten mittels Diazoniumverbindungen konnten *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*^{1, 2} p-Oxycarbonylverbindungen isolieren, die einer weiteren Kupplung nicht zugänglich waren. Das Auftreten der p-Oxybenzoylbenzoesäure(2) bei Spaltung des Phenolphthaleins² und ihr passives Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen wurde der elektronenabziehenden Wirkung der Carbonylgruppe zugeschrieben.



Das p-Oxybenzophenon (I), ein der Benzoylbenzoesäure analog gebautes Keton, zeigte im alkalischen Medium Kupplungsreagenzien

¹ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, I. Mitteilung der Reihe, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

² *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, II. Mitteilung der Reihe, Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

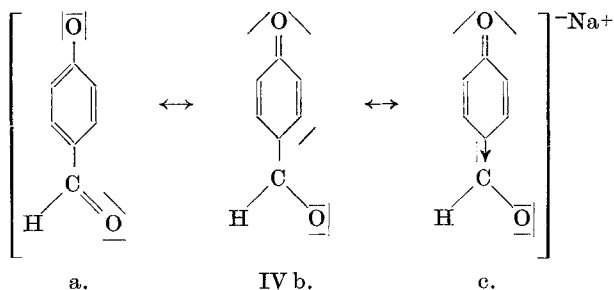
gegenüber dasselbe Verhalten. Eine Umsetzung des p-Oxybenzophenons (I) konnte weder mit p-Nitro- noch mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid erzielt werden, vielmehr wurde aus den Ansätzen das Benzophenon I jeweils quantitativ zurückerhalten.

Hingegen wurde das p-Oxybenzhydrol (II) durch p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in 4-Oxy-4'-nitroazobenzol und Benzaldehyd gespalten. Die letzte Reduktionsstufe des p-Oxybenzophenons, das p-Benzylphenol (III), kuppelt wie ein p-alkyliertes Phenol in der o-Stelle.

Das 4,4'-Dioxybenzophenon reagierte nicht mit Diazoniumverbindungen. Bemerkenswert ist, daß eine Carbonylgruppe, wie am Beispiel letzterer Verbindung ersichtlich ist, die Wirkung zweier Hydroxyle ausschaltet. Versuche, eine Spaltung dieses Systems durch Kupplung des Oxims zu erreichen, schlugen gleichfalls fehl. Das Reaktionsprodukt dürfte der Klasse der von *J. Mai*³ entdeckten Diazoxime angehören.

Die Passivität der erwähnten Benzophenone gegenüber Diazoniumverbindungen läßt diese als Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds (IV) erscheinen, dessen Kupplungsunfähigkeit bereits von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*⁴ festgestellt wurde. Eine Nacharbeitung der Versuche obgenannter Autoren bestätigte deren Ergebnisse.

Nach Umwandlung der Carbonylgruppe des p-Oxybenzophenons zur sekundären Alkoholgruppe tritt die von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*⁵ an Phenolalkoholen beobachtete Spaltbarkeit mittels Diazoniumverbindungen auf. Die Ursache der leichten Spaltbarkeit von Phenolalkoholen bzw. ihren Abkömmlingen mag neben der elektronenspendenden Wirkung der phenolischen Hydroxylgruppe im alternierenden Effekt des alkoholischen Hydroxyls liegen, welcher die Ablösbarkeit der Oxymethylgruppe als Kation ermöglicht. Dies macht verständlich, daß das p-Benzylphenol (III) keiner Spaltung unterliegt. Grundlegend anders liegen die Verhältnisse bei p-Oxycarbonylverbindungen.



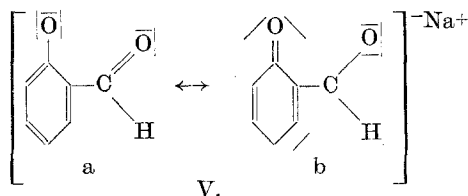
³ *J. Mai*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3418 (1891).

⁴ *W. Borsche* und *C. E. Bolser*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2094 (1901).

⁵ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

Durch Aufrichtung des Carbonylsauerstoffes wird unseres Erachtens der mesomere Zustand IV b ausgebildet, dessen Elektronensextett am Carbonylkohlenstoff durch das freie Elektronenpaar des Kernes ausgefüllt wird (IV c), welches normalerweise die Kupplungsfähigkeit des phenolischen Systems hervorruft. Die von *St. v. Kostanecki*⁶ beobachtete Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe der p-Oxybenzoesäure durch Diazoniumverbindungen widerspricht dem oben Gesagten nicht, da in diesem Falle zur Auffüllung des Elektronensextetts ein freies Elektronenpaar des zweiten Carboxylsauerstoffes herangezogen und somit der Phenolcharakter des Systems nicht gestört wird.

Wie *E. Tummeley*⁷ fand, koppelt der Salicylaldehyd (V), eine Oxy-carbonylverbindung mit freier p-Stelle, glatt an derselben. Ebenso reagiert, wie wir zeigen konnten, das 2,2'-Dioxybenzophenon. Auch das Reduktionsprodukt des Salicylaldehyds, das Saligenin, verhält sich analog, während sich im p-Homosaligenin die vom Methylol besetzte o-Stelle der freien ungleich überlegen zeigt.⁸ Die auffallende Reaktionsparallelität des Salicylaldehyds (V) und des Saligenins ist unseres Erachtens auf das Bestreben der Ausbildung einer Ladungssymmetrie zurückzuführen. Erleichtert wird dies in den Phenolaten der o-Oxy-carbonylverbindungen voraussichtlich durch teilweise Abdeckung des Carbonylsauerstoffes durch das Na-Ion. Dieser Effekt scheint die elektronenabziehende Wirkung und somit die Auffüllung des Kohlenstoffelektronensextetts zu schwächen, wodurch die vollkommene Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Phenolkernes verhindert und die Kupplungsfähigkeit des Systems erhalten bleibt (V b).



Bestärkt wird letztere Ansicht durch Befunde einer Reihe von Forschern,^{9, 10} wonach in freien o-Oxyaldehyden H-Brücken vorliegen, während diese bei p-Oxyaldehyden fehlen.

⁶ *St. v. Kostanecki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1695 (1891).

⁷ *E. Tummeley*, Liebigs Ann. Chem. **251**, 182 (1889).

⁸ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Über Phenolalkohole, XI. Mitteilung, Mh. Chem. **79**, 358 (1948).

⁹ *N. V. Sidgwick* und *N. S. Bayliss*, Chem. Zbl. **1930** II, 3253; J. chem. Soc. (London) **1930**, 2027.

¹⁰ *J. Errera* und *P. Mollet*, Chem. Zbl. **1935** II, 1335; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **149**, 434.

Die schon von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*⁴ am p-Homosalicylaldehyd beobachtete Reaktionsträgheit gegenüber Diazoniumverbindungen wurde durch Nacharbeitung der Versuche bestätigt. Analog verhält sich der 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd und der 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylbenzaldehyd. Die Inaktivität der freien bzw. durch die Oxymethylgruppe besetzten o-Stellen dieser Verbindungen dürfte durch den obwohl an sich geschwächten elektronenabziehenden Effekt der Carbonylgruppe hervorgerufen werden, welche Wirkung durch die Tendenz zur Ausbildung der Ladungssymmetrie nachhaltig unterstützt wird.

Nach *R. Wizinger*¹¹ wird die Gelbfärbung der Na-Salze der o-Oxycarbonylverbindungen durch das Antiauxochrom >C=O hervorgerufen. Dieselbe Wirkung müßte sich gleichfalls bei den Na-Phenolaten der p-Oxycarbonylverbindungen bemerkbar machen, was jedoch nicht der Fall ist. Durch die oben diskutierten Einflüsse der Ladungssymmetrie bzw. des Natrium-Ions kommt es in o-Oxycarbonylverbindungen zu keiner vollkommenen Auffüllung des Carbonylkohlenstoffsextetts und dadurch zur Gelbfärbung des Na-Phenolats. In p-Oxycarbonylverbindungen ist eine vollkommene Auffüllung des Elektronensextetts des Carbonylkohlenstoffes im Na-Salz gegeben und Farblosigkeit des Phenolats bedingt.

Experimenteller Teil.

1. Spaltung des *p*-Oxybenzhydrols (II).

1 g Benzhydrol II wurde in Natronlauge gelöst und mit der äquimolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt.

a) 4-Oxy-4'-nitroazobenzol wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Plättchen aus Toluol oder Nitrobenzol. Schmp. 213°.

b) Benzaldehyd wurde aus dem Filtrat des Azokörpers in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons isoliert. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmp. 235°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 19,58. Gef. N 20,03.

2. Oxim des 4,4'-Dioxybenzophenons.

1,7 g 4,4'-Dioxybenzophenon, 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat, 2,6 g Bariumcarbonat und 20 ccm Alkohol wurden 2 Tage am Wasserbad erhitzt. Der nach Abdunsten des Alkohols verbleibende gelbliche Niederschlag kristallisierte aus wäßrigem Alkohol. Das Kristallpulver schmolz bei 266 bis 267° u. Zers.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6,11. Gef. N 6,09.

¹¹ *R. Wizinger*, Organische Farbstoffe, S. 31. Berlin und Bonn: Verlag Ferd. Dümmler. 1933.

Diese Verbindung wurde erstmalig von *E. Spiegler*,¹² jedoch ohne Schmelzpunktangabe beschrieben.

Durch Kupplung des Oxims mit p-Nitranilin wurde ein Produkt erhalten, das aus wenig Nitrobenzol in kleinen dunkelbraunen Plättchen anfiel und bei 244 bis 245° schmolz.

3. Kupplung des *p*-Benzylphenols (III).

Bei der Umsetzung des *p*-Benzylphenols (III) mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid schied sich das Na-Salz des Azokörpers in dunkelbraunen Nadeln ab. Das 2,4'-Nitrobenzolzazo-4-benzylphenol wurde aus Eisessig in kupferfarbenen, metallglänzenden Lanzetten erhalten, die bei 172 bis 173° schmolzen.

$C_{19}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 12,61. Gef. N 12,98.

4. 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd.

2 g 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol, 6 g m-nitrobenzolsulfosaures Natrium und 20 ccm 10%ige wäßrige Natronlauge wurden 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Präparat wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Farblose Plättchen aus verd. Alkohol, Schmp. 70°.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71,98, H 6,71. Gef. C 72,07, H 6,82.

Das Produkt war mit dem von *L. Gattermann*¹³ aus 3,4-Xylenol und Chloroform erhaltenen identisch.

Ein Kupplungsversuch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid verlief negativ. Der Aldehyd wurde durch Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches unverändert zurückerhalten.

5. 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylbenzaldehyd.

Die Kupplung verlief gleichfalls negativ. Aus der angesäuerten Lösung wurde der Aldehyd in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons isoliert. Orangefarbene Balken aus Nitrobenzol, Schmp. 239 bis 240° u. Zers.

$C_{15}H_{14}O_6N_4$. Ber. N 16,18. Gef. N 16,36.

6. Kupplung des 2,2'-Dioxybenzophenons.

1 g 2,2'-Dioxybenzophenon wurde im alkalischen Medium mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Das 2,2'-Dioxy-5,5'-bis-(4-nitrobenzolzazo)-benzophenon wurde durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in feinen orangeroten Nadeln erhalten, die bei 260° schmolzen.

$C_{25}H_{16}O_7N_6$. Ber. N 16,40. Gef. N 16,39.

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von *E. Wiesenberger* durchgeführt.

¹² *E. Spiegler*, Mh. Chem. **5**, 199 (1884).

¹³ *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 328 (1907).