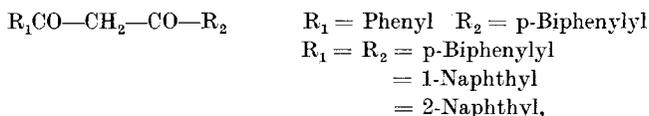


Über die Darstellung einiger Chalkone, 1.3-Diketone und Bis-(1.3-diketone)

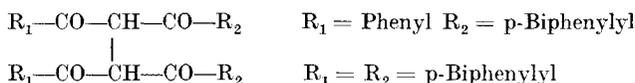
VON LEOPOLD WOLF UND CHRISTOF TRÖLTZSCH¹⁾

Inhaltsübersicht

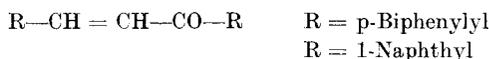
Es wird die Darstellung von vier 1.3-Diketonen der Formel



von zwei Bis-(1.3-diketonen) der Formel



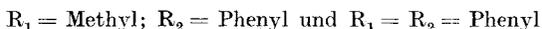
sowie von zwei Chalkonen der Formel



beschrieben.

Infolge der Nichtbromierbarkeit dieser Chalkone lassen sich 1.3-Diketone mit größeren aromatischen Resten nicht durch die übliche Bromierung des Chalkons und Umsetzen des Chalkondibromids mit Natriummethylat darstellen.

Für zwei Bis-(1.3-diketone) obiger Formel mit



werden neue Darstellungsweisen beschrieben, wodurch bei letzterem eine ältere Methode in ihrem Reaktionsablauf geklärt und vereinfacht wird.

Die behandelten 1.3-Diketone und Bis-(1.3-diketone) verwendeten wir zur Darstellung neuer superaromatisch substituierter Diketonkomplexe des Zirkoniums und des Hafniums.

Die im folgenden angeführten 1.3-Diketone und Bis-(1.3-diketone) benötigten wir zur Darstellung von speziellen Chelatverbindungen des Zirkoniums und des Hafniums. 1.3-Diketone mit aromatischen Resten werden häufig²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ durch Bromierung der entsprechenden Chalkone

¹⁾ CHRISTOF TRÖLTZSCH, Inaugural-Dissertation Leipzig 1960.

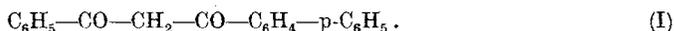
²⁾ C. F. A. ALLEN u. R. D. ABELL, Org. Syntheses, New York 1941 Coll. Vol.I/205.

³⁾ R. B. SHENOI, R. C. SHAH u. T. S. WHEELER, J. chem. Soc. London (1940), 205.

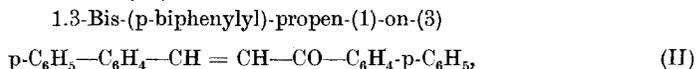
⁴⁾ R. P. BARNES u. I. L. SNEAD, J. Amer. chem. Soc. **67**, 138 (1945).

⁵⁾ H.-J. JAHN, Inaugural-Dissertation Leipzig 1955.

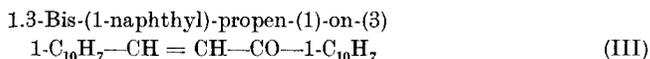
und Umsetzung der entstehen Dibromide mit¹ Natriummethylat hergestellt. So erhielten wir aus 1-Phenyl-3-p-biphenylyl-1.2-dibrompropanon-(3) 1-Phenyl-3-p-biphenyl-propandion-(1.3)



Dagegen konnten wir aus p-Phenyl-benzaldehyd und p-Phenyl-acetophenon wohl das Chalkon (II)



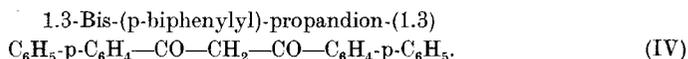
sowie aus 1-Naphthaldehyd und 1-Naphthyl-methyl-ke-ton das Chal-kon (III)



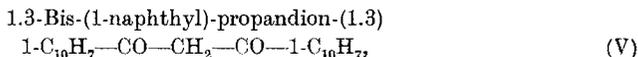
erhalten, welche sich jedoch als nicht bromierbar erwiesen, was wohl auf die gleichen Ursachen wie bei Tetraphenyläthylen zurückzuführen ist. Zur Darstellung der übrigen gewünschten 1.3-Diketone mußten deshalb andere Methoden angewandt werden.

Bemerkenswerterweise sind die niedriger kondensierten Chalkone 1-Phenyl-3-p-biphenylyl-propen-(1)-on-(3)⁶⁾⁷⁾ und 1-Phenyl-3-(2-naphthyl)-propen-(1)-on-(3)³⁾⁸⁾ noch bromierbar.

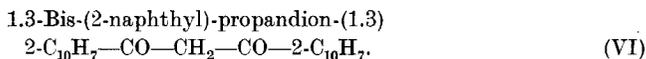
Nach der Methode von A. SIEGLITZ und O. HORN⁹⁾¹⁰⁾ erhielten wir aus p-Phenyl-benzoylchlorid



Mit Hilfe der Methode der Acylierung von Ketonen mit Carbon-säureestern konnten wir dieses Diketon aus p-Phenyl-acetophenon und p-Phenyl-benzoesäureäthylester in besserer Ausbeute und Reinheit erhalten, ferner in analoger Weise aus 1-Naphtyl-methyl-ke-ton und 1-Naphthoesäuremethylester



sowie aus 2-Naphthyl-methyl-ke-ton und 2-Naphthoesäuremethylester



Zur Charakterisierung wurden die Kupferchelate dargestellt.

⁶⁾ N. H. CROMWELL u. M. A. GRAFF, J. org. Chem. **17**, 414 (1952).

⁷⁾ R. E. LUTZ u. Mitarb., J. org. Chem. **14**, 982 (1949).

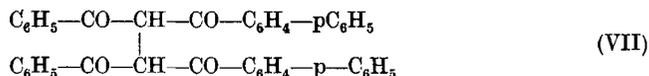
⁸⁾ H. GILMAN u. A. H. BLATT, Org. Syntheses, NewYork 1951, Coll. Vol. I/78.

⁹⁾ A. SIEGLITZ u. O. HORN, Chem. Ber. **84**, 607 (1951).

¹⁰⁾ L. WOLF u. R. KORN, Diplom-Arb. Leipzig 1956.

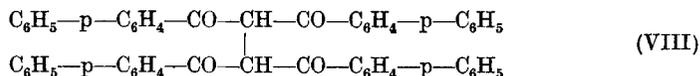
Durch Umwandlung von einem Mol des 1.3-Diketons in die Natrium-
verbindung und Behandeln derselben mit einem Grammatom Jod in
absol. Äther [vgl. ¹¹⁾ ¹²⁾ ¹³⁾ ¹⁴⁾] erhielten wir aus (I)

1.4-Bis-(p-biphenyl)-2.3-dibenzoyl-butandion-(1.4)

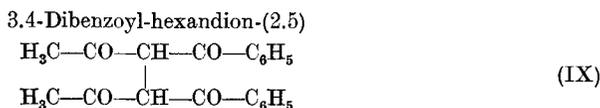


und aus IV

1.4-Bis-(p-biphenyl)-2.3-bis-(p-phenyl-benzoyl)-butandion-(1.4)



Die nach der Literatur¹⁵⁾ in gleicher Weise aus 1-Phenyl-butandion-
(1.3) mit nur sehr geringer Ausbeute darstellbare Verbindung (IX)
erhielten wir aus 1-Phenyl-1.3.butandionato-natrium und 1-Phenyl-
2-brom-butandion-(1.3) mit etwa 23proz. Ausbeute.



Im Laufe unserer Untersuchungen verstärkte sich die Vermutung,
daß die Umsetzung zwischen 1.3-Diphenyl-1.3-propandionato-natrium
und 2-Jod-1.3-diphenyl-propandion-(1.3)¹⁷⁾ weniger nach der Gleichung
1.3-Diketonato-natrium + 2-Jod-1.3-diketon \rightarrow Bis-(1.3-diketon) + NaI,
sondern, analog der Reaktion von Brommalonester mit Natriumjodid¹⁶⁾,
überwiegend nach der Gleichung



verläuft, d. h. durch intermediär gebildetes Natriumjodid vermittelt
wird; aus folgenden Gründen:

1. Es werden bei dieser Reaktion beträchtliche Mengen Jod frei-
gesetzt;

2. Wir erhielten aus 2-Jod-1.3-diphenyl-propandion-(1.3) und
1-Phenyl-1.3-butandionato-natrium lediglich das bereits bekannte 1.4-
Diphenyl-2.3-dibenzoyl-butandion-(1.4)¹²⁾ ¹⁷⁾ ¹⁸⁾ nicht aber 1-Phenyl-
2.3-dibenzoyl-pentandion-(1.4).

¹¹⁾ J. WISLIGENUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 892 (1874).

¹²⁾ R. D. ABELL, J. chem. Soc. London **101**, I/989 (1912).

¹³⁾ C. U. ZANETTI, Gazz. chim. ital. **305**, 2311 (1893).

¹⁴⁾ S. P. MULLIKEN, Amer. chem. J. **15**, 523 (1893).

¹⁵⁾ E. FISCHER u. C. BÜLOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2131 (1885).

¹⁶⁾ H. FINKELSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1528 (1910).

¹⁷⁾ ARTHUR ANDRES, Inaugural-Dissertation Straßburg (1911).

¹⁸⁾ H. KLEINFELLER u. H. TROMSDORFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2448 (1938).

Wir konnten unsere Vermutung durch die Synthese von

2,3-dibenzoyl-butandion-(1.4) (X)

aus 2-Jod-1.3-diphenyl-propandion-(1.3) und Natriumjodid, sowie ohne Isolierung der Jod-Verbindung direkt aus 2-Brom-1.3-diphenyl-propandion-(1.3) und überschüssigem Natriumjodid mit 28% Ausbeute bestätigen, wodurch hier nur beiläufig eine neue Darstellungsweise derartiger Bis-(1.3-diketone) angeregt werden möchte.

Näheres über die polymeren Kupferchelate von IX und von 3.4-Diacetyl-hexandion-(2.5) findet sich an bereits erwähnter Stelle¹⁾. VII, VIII und X bilden bemerkenswerterweise keine Kupferchelate.

Beschreibung der Versuche

Natrium wurde zwecks Dosierung geringer Mengen in mit Quecksilber kalibrierte Glasrohre gesaugt, mit dem Maßstab abgemessen und aus dem abgeschnittenen Stück Glasrohr unter Xylol ausgeschmolzen. Die Kupferchelate wurden mit einer Lösung von Kupferacetat $\text{Cu}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und einer Spur Eisessig in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel gefällt. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch nach BOËRUS bestimmt.

Die Literaturstellen bei den Estern beziehen sich auf die Darstellungen der zugehörigen Säuren.

1-Phenyl-3-p-biphenyl-propandion-(1.3) I

p-Phenyl-acetophenon¹⁹⁾ wurde mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-3-p-biphenyl-propen-(1-on-(3)²⁰⁾ kondensiert, das bei Bromierung 1-Phenyl-3-p-biphenyl-1.2-dibrom-propanon-(3)⁶⁾ lieferte.

8,9 g des Dibromids wurden 1 Stunde unter Rühren mit einer Lösung von 0,48 g Natrium in 70 ml absol. Methanol zum Sieden erhitzt. Danach wurden einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach weiteren 5 Minuten Rühren bei Siedehitze wurden 25 ml Wasser zugesetzt, abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, einmal mit 50proz. Methanol, darauf mit Wasser gewaschen und zweimal aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 3,0 g = 52% d. Th. Smp. 115°.

Leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, CCl_4 , CHCl_3 . Wenig löslich in Methanol und Äthanol.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (300,4) ber.: C 83,98; H 5,37;
gef.: C 84,43; H 5,60.

¹⁹⁾ N. L. DRAKE, J. BRONITZKY, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3715 (1930).

²⁰⁾ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. **101**, 177 (1921).

Kupfer-Chelat

Dargestellt in Methanol/Äthanol, umkristallisiert aus Xylol. Olivgrüne Nadeln Smp. 305—308°.

(C₂₁H₁₅O₂)₂ Cu (662,2) ber.: C 76,18; H 4,57; CuO 12,01;
gef.: C 76,01; H 5,25; CuO 12,31.

1.3-Bis-(p-biphenyl)-propen-(1)-on-(3) II

19,6 g p-Phenyl-acetophenon¹⁹⁾ und 18,2 g p-Phenylbenzaldehyd²¹⁾ wurden in 450 ml absol. Methanol in der Siedehitze gelöst und unter Rühren mit 6 g KOH in 6 ml Wasser versetzt. Nach 1 Minute fielen gelbe Kristalle aus. Nach ¼ Stunde bei Siedehitze wurde abgekühlt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute 22 g = 61% d. Th., Smp. 201—202°.

Mit konz. Schwefelsäure tief gelbrote Färbung.

C₂₇H₂₀O (360,5) ber.: C 89,97; H 5,59;
gef.: C 89,86; H 5,78.

Kondensation in Eisessig unter Zusatz katalytischer Mengen Salzsäure ergab keine Verbesserung.

1.3-Bis-(1-naphthyl)-propen-(1)-on-(3) III

15,6 g 1-Naphthaldehyd²²⁾ und 17,0 g 1-Naphthylmethyl-eton²³⁾ wurden in 100 ml Methanol gelöst und in der Wärme mit 4 g NaOH in 10 ml Wasser unter Rühren versetzt. Das sich alsbald abscheidende gelbe Öl wurde nach mehreren Tagen kristallin. Es wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei es stets zuerst als Öl ausfiel. Destillation bei 223—228°/0,3 mm ergab ein Öl, das sehr langsam in Kristalle von Smp. 75—81° überging. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, CCl₄, CHCl₃. Wenig löslich in Methanol, Äthanol Eisessig. Unlöslich in Petroläther.

Mit konz. Schwefelsäure schwarzviolette Färbung.

C₂₃H₁₆O (308,4) ber.: C 89,58; H 5,2,3;
gef.: C 88,91; H 6,16.

MG 301,8 durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Oxim mit NH₂OH · HCl/KOH/Äthanol in der Siedehitze.

Smp. 147—162° (aus CHCl₃ durch Fällern mit Petroläther).

C₂₃H₁₇NO (323) ber.: C 85,42; H 5,30; N 4,33;
gef.: C 86,05; H 5,66; N 3,99.

Wegen der intensiven Bande bei 3590 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung) dürfte es das echte Oxim und kein Δ²-Isoxazolin-Derivat sein.

²¹⁾ L. GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **347**, 381 (1906).

²²⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chemie, G. Thieme, Stuttgart 1954, Bd. VII, Teil 1, S. 198.

²³⁾ J. L. SIMONS u. M. VIGNAN, Bull. Soc. chim. France **18**, 90 (1951).

Da weder das Chalkon noch sein Oxim einen definierten Smp. zeigten, wurde noch das

Phenylhydrazon aus den Komponenten in Äthanol dargestellt:

Smp. 215—216°. (Aus CHCl_3 -Lösung mit Methanol gefällt). Gelbe Kristalle. Die Lösung in CHCl_3 oder Benzol zeigt grüne Fluoreszenz.

$\text{C}_{29}\text{N}_{22}\text{N}_2$ (398,5) ber.: C 87,40; H 5,57; N 7,03;
gef.: C 87,61; H 5,95; N 6,97.

Wegen des Fehlens jeder Absorption zwischen 3100 und 3500 cm^{-1} (NH-Valenzschwingung) dürfte es sich um 1-Phenyl-3.5-bis-(1-naphthyl)- Δ^2 -pyrazolin handeln.

1.3-Bis-(p-biphenyl)-propandion-(1.3) IV

a) 15 g frisch sublimiertes, gepulvertes Aluminiumchlorid wurden mit 30 ml 1.1.2.2-Tetrachloräthan (und 21,6 g p-Phenyl-benzoylchlorid²⁴) in einem Kolben mit Rührer und Thermometer bei 50° gemischt. Nach Abkühlen auf 28° wurden 4,6 ml Vinylacetat zutropft. Nachdem die Reaktion unter HCl-Entwicklung begonnen hatte, wurde die Temperatur 1 Stunde lang anfangs durch Kühlen, später durch Heizen auf 45° gehalten. Nach Ausgießen der Masse wurde mit wenig konz. Salzsäure gerührt, bis die Masse krümelig wurde und hernach mit Wasser versetzt (vgl. ¹⁰). Nach Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat und Vertreiben des $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ mit Wasserdampf wurde der Rückstand dreimal aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute 5,0 g = 26% d. Th.

Smp. 209°. Abermals aus Benzol umkristallisiert Smp. 212°. Misch-Smp. mit dem folgenden Produkt 213°. Löslich in Benzol, CHCl_3 . Schwer löslich in Methanol, Äthanol.

Unlöslich in Äther.

Die folgenden Acylierungen mit Carbonsäureestern erfolgten mit Natriumamid²⁵). Das verwendete Ammoniak wurde durch Destillation über Natrium, bzw. Natriumamid getrocknet.

Nachdem die Bildung von 0,1 Mol NaNH_2 im Reaktionskolben beendet war, wurde der NH_3 -Überschuß unter Zusatz von etwas Lösungsmittel (absol. Äther oder Benzol) vertrieben, 0,1 Mol Keton unter stetem Rühren zugesetzt, 10 Minuten erhitzt, darauf 0,1 Mol Ester zugesetzt, 2 Stunden zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen mit 2 n H_2SO_4 zersetzt, gegebenenfalls die Naphthoesäuren mit Natriumbikarbonat-Lösung ausgewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aufgearbeitet.

Längere Reaktionszeit zwischen NaNH_2 und Keton führt zu unerwünschter Selbstkondensation des letzteren.

Ein Überschuß von NaNH_2 führt zur Säureamidbildung und muß deshalb vermieden werden.

²⁴) C. MUSANTE u. P. GIRALDI, Gazz. chim. ital. 78, 662 (1948).

²⁵) K. W. GREENLEE u. A. L. HENNE, Inorg. Syntheses McGraw-Hill New York Vol. II 128 (1946).

b) p-Phenyl-acetophenon¹⁹⁾, p-Phenyl-benzoesäure-äthylester²⁶⁾, ²⁷⁾, insgesamt 230 ml Benzol. Der Rückstand wurde einmal aus Eisessig, einmal aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute 7,4 g = 20% d. Th. Smp. 5,36.

$C_{27}H_{20}O_2$ (376,5) ber.: C 86,15; H 5,36;
gef.: C 86,47; H 5,59.

Kupferchelat

Dargestellt in Aceton, umkristallisiert aus Xylol. Gelbgrüne Nadeln. Smp. 309–315°.

$(C_{27}H_{19}O_2)_2 Cu$ (814,4) ber.: C 79,64; H 4,70; CuO 9,77;
gef.: C 80,05; H 5,72; CuO 9,77.

1.3-Bis-(1-naphthyl)-propandion-(1.3) V

1-Naphthyl-methyl-ke-ton²³⁾, 1-Naphthoesäuremethylester²⁸⁾, insgesamt 200 ml absol. Äther.

Der Rückstand, ein braunrotes Öl, wurde dreimal bei 220–245° im Vakuum einer Hg-Diffusionspumpe fraktioniert destilliert. Das resultierende goldgelbe Öl zeigte sehr geringe Kristallisationsneigung.

Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Benzol, Aceton, CCl_4 , $CHCl_3$.

Schwer löslich in Petroläther.

$C_{23}H_{16}O_2$ (324,4) ber.: C 85,16; H 4,97;
gef.: C 86,06; H 5,52.

MG 302,8. Durch Siedepunktserhöhung in Benzol.

Kupferchelat

Dargestellt in Äthanol/Aceton, umkristallisiert aus Xylol. Schwach gelbgrünes Pulver. Smp. 265–269°.

$(C_{23}H_{15}O_2)_2 Cu$ (710,3) ber.: C 77,79; H 4,25; CuO 11,20;
gef.: C 77,51; H 4,68; CuO 10,74.

1.3-Bis-(2-naphthyl)-propandion-(1.3) VI

2-Naphthyl-methyl-ke-ton²⁹⁾, 2-Naphthoesäuremethylester³⁰⁾, insgesamt 220 ml absol. Äther.

Der Rückstand wurde aus einem Gemisch Äthanol/Benzol (1:1) zweimal umkristallisiert. Gelbe Blättchen.

Ausbeute 9,1 g = 28% d. Th. Smp. 171–172°.

²⁶⁾ E. BERLINER u. E. A. BLOMMERS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2479 (1951).

²⁷⁾ O. BAYER in HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chemie, Stuttgart 1952, Bd. VIII, S. 415.

²⁸⁾ H. GILMAN u. Mitarb., Org. Syntheses New York 1943, Coll. Vol. II 282.

²⁹⁾ ST. PFAU u. A. OFNER, Helv. chim. Acta **9**, 670 (1926).

³⁰⁾ N. S. NEWMAN u. H. L. HOLMES, Org. Syntheses New York 1943, Coll. Vol. II/428.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, CCl_4 , CHCl_3 . Schwer löslich in Äthanol, Äther, Petroläther.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (324,4) ber.: C 85,16; H 4,97;
gef.: C 85,77; H 5,62.

MG 293. Durch Siedepunktserhöhung in Benzol. 344 Durch Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol.

Kupferchelat

Dargestellt in Dioxan, umkristallisiert aus Nitrobenzol. Olivgrüne Blättchen. Smp. 304–308°.

$(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 \text{Cu}$ (710,3) ber.: C 77,79; H 4,26; CuO 11,20;
gef.: C 78,11; H 4,77; CuO 10,61.

Sämtliche 1,3-Diketone zeigen braunrote Eisen-III-chlorid-Reaktion.

1.4-Bis-(p-biphenyl)-2.3-dibenzoyl-butandion-(1.4) VII

0,02 Mol Natrium und 0,02 Mol I wurden in Toluol unter Rühren 2 Stunden am Rückfluß erhitzt, darauf das Toluol im Vakuum abdestilliert, 0,02 Mol Jod in abs. Äther zugeetzt und 2 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abgesaugt, mit Äther, schwefliger Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Xylol unter großen Verlusten umkristallisiert.

Weißer Nadeln. Ausbeute 0,25 g = 4% d. Th. Smp. 220–222°.

Unlöslich in Äthanol, Aceton, CCl_4 . Mäßig löslich in Benzol, CHCl_3 .

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (598,7) ber.: C 84,26; H 5,05;
gef.: C 84,02; H 5,56.

1.4-Bis-(p-biphenyl)-2.3-bis(p-phenylbenzoyl)-butandion-(1.4) VIII

Die Darstellung erfolgte, wie in Vorstehendem beschrieben, aus 0,01 Mol IV.

Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Xylol 2,0 g = 54% d. Th. (Smp. 228–230°). Weißer Nadeln. Nach insgesamt dreimaligem Umkristallisieren aus Xylol Smp. 242–244°.

Unlöslich in Äthanol, Aceton, Eisessig, CCl_4 . Schwer löslich in Benzol, besser in CHCl_3 .

$\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (750,9) ber.: C 86,36; H 5,10;
gef.: C 86,21; H 5,11.

3.4-Dibenzoyl-hexandion-(2.5) IX

Eine Lösung von 0,1 Mol 1-Phenyl-2-brom-butandion-(1.3) in 50 ml absol. Äther, wie sie bei der Darstellung desselben³¹⁾ anfällt, wurde unter Rühren in die Suspension von 0,1 Mol 1-Phenyl-1,3-butandionato-natrium³⁵⁾ in 50 ml absol. Äther getropft.

Die Lösung färbte sich dunkel; die sich alsbald abscheidende Kristallmasse wurde nach 2 Tagen abgesaugt, mit Petroläther, Methanol, schwefliger Säure und Wasser gewaschen und einmal aus Äthanol umkristallisiert.

Weißer Nadeln.

Ausbeute 7,46 g = 23% d. Th. Smp. 171°.

Misch-Smp. mit dem nach¹⁵⁾ dargestellten Produkt 171°.

³¹⁾ F. KRÖHNKE u. H. TIMMLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 614 (1936).

1.4-Diphenyl-2.3-dibenzoyl-butandion-(1.4) X

a) Zu einer Lösung von 0,01 Mol 2-Jod-1,3-diphenyl-propandion-(1,3)¹⁷⁾ in 6,5 ml Aceton wurde unter Umschwenken eine Lösung von 0,01 Mol wasserfreiem Natriumjodid in 3,5 ml Aceton getropft, wobei sofort eine Jodabscheidung stattfand. Nach 5 Stunden bei etwa 15° wurde abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und einmal aus Eisessig umkristallisiert.

Weiß, derbe Nadeln. Smp. 204—208°.

Ausbeute 1,07 g = 24% d. Th.

$C_{30}H_{22}O_4$ (446,5) ber.: C 80,70; H 4,97;
gef.: C 80,62; H 5,36.

b) Zu einer Lösung von 0,01 Mol 2-Brom-1,3-diphenyl-propandion-(1,3)¹⁷⁾ in 3 ml Aceton wurde eine Lösung von 0,04 Mol Natriumjodid in 12 ml Aceton getropft, wobei sofort Jodausscheidung eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt, mit Wasser, schwefliger Säure und zweimal mit Methanol gewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Weiß, derbe Nadeln. Mit konz. Schwefelsäure rote Färbung.

Smp. 204—208°. Ausbeute 0,603 g = 28% d. Th.

Den gleichen Smp. zeigte dieselbe abermals aus Benzol umkristallisierte Substanz, ferner X, dargestellt nach¹⁷⁾ und das Gemisch beider.

Die IR-Spektren von X, dargestellt nach a), b) und¹⁷⁾, sind identisch. Keines der dargestellten Bis-(1.3-diketone) zeigt eine Eisen-III-chlorid-Reaktion.

Über IR-Spektren der 1.3-Diketone und Bis-(1.3-diketone) vgl.¹⁾

Herrn Direktor Prof. Dr. G. WEHNER, Bitterfeld, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet. Ferner gilt unser Dank Herrn R. MARTIN vom Institut für organische Chemie für die freundliche Übernahme zahlreicher Analysen.

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität,

Bitterfeld, VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1961.