

Über mit ionogenen Resten substituierte 1,3-Diketone

VON CHRISTOF TRÖLTZSCH

Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3),

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) und

1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3) durch Keton-Acylierung und Chalkondibromid-Verseifung, von

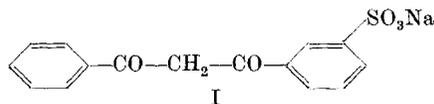
1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3) durch Chalkondibromid-Verseifung sowie die Darstellung einiger Vorstufen beschrieben.

Die im folgenden beschriebenen 1,3-Diketone wurden zu komplexchemischen Untersuchungen benötigt, deren Ergebnisse später veröffentlicht werden sollen.

E. J. GUDRINIEZE u. Mitarb.¹⁾ beobachteten, daß 1,3-Diketone mit Dioxan/Schwefeltrioxyd am C-Atom 2 sulfoniert werden. Aus 1,3-Diphenylpropandion-(1,3) erhielten sie 1,3-Diphenyl-2-natriumsulfo-propandion-(1,3)-monohydrat. (Vgl. vergebliche Versuche von²⁾.)

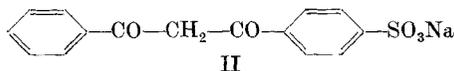
Zur Darstellung von

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3)



und

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3)



schied deshalb die direkte Sulfonierung aus.

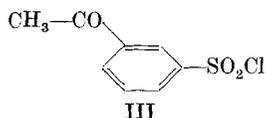
¹⁾ E. J. GUDRINIEZE, E. J. DREIMANIS u. G. J. WANAG, Doklady Akademii Nauk SSSR 110, 5/786 (1956).

²⁾ W. E. TRUCE u. P. T. MORI, J. org. Chem. 18, 1655 (1953).

Von den zur Darstellung von 1,3-Diketonen grundsätzlich bekannten Methoden schienen die Bromierung eines geeigneten Chalkons und die Verseifung des entstehenden Dibromids mit Natriummethylat (A) sowie die Acylierung eines Ketons mit einem Carbonsäureester (B) geeignet. Voraussetzung für ihre Prüfung war die Darstellung einiger bisher unbekannter Ausgangsstoffe.

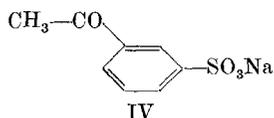
Aus m-Amino-acetophenon wurde in Anlehnung an eine von H. MEERWEIN u. Mitarb.³⁾ ausgearbeitete Variante der SANDMEYERSchen Reaktion

m-Aceto-benzol-sulfochlorid



dargestellt, aus dem durch Verseifen mit Natriumhydrogencarbonatlösung

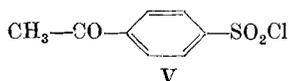
Natrium-m-aceto-benzol-sulfonat



erhältlich ist. Die Konstitution der von K. KREKELER⁴⁾ durch direkte Sulfonierung erhaltenen Acetophenon-eso-sulfonsäure ist bis jetzt unbekannt.

In gleicher Weise wurde aus dem nach C. E. KASLOW u. Mitarb.⁵⁾ leicht erhältlichen p-Amino-acetophenon

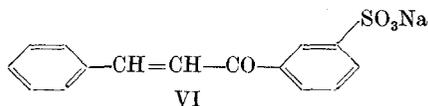
p-Aceto-benzol-sulfochlorid



hergestellt, aus dem das Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat für Labormaßstäbe bequemer als bisher üblich⁶⁾ gewinnbar ist.

A. IV ergab mit Benzaldehyd in einem Methanol-Wasser-Gemisch nach Zusatz von Natriumhydroxyd

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propen-(1)-on-(3)



³⁾ H. MEERWEIN u. Mitarb., Chem. Ber. **90**, 841 (1957).

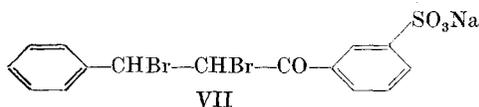
⁴⁾ K. KREKELER, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2623 (1886).

⁵⁾ C. E. KASLOW, J. D. GENZER u. J. D. GOODSPEED, Proc. India Acad. Sci. **59**, 134 (1950).

⁶⁾ A. WAHL u. J. ROLLAND, Ann. Chimie **10**, 5 (1928).

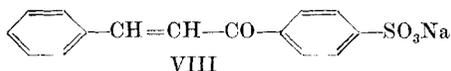
Daraus entstand beim Bromieren in Wasser

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3)



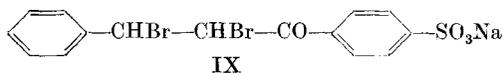
das, mit 3 Mol Natriummethylat in Methanol erhitzt, nach Aufkochen mit Salzsäure I ergab. Ähnlich verlief, ausgehend von Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat, die Darstellung von

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propen-(1)-on-(3)



und

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3)



sowie die Verseifung von IX zu II.

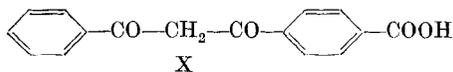
B. Unter der Einwirkung von 0,2 Mol Natriumamid ergaben 0,2 Mol Acetophenon in Äther mit einer ätherischen Lösung von 0,1 Mol m-Sulfo-benzoessäuredimethylester, bzw. mit einer benzolischen Lösung von 0,1 Mol p-Sulfo-benzoessäuredimethylester I bzw. II direkt. Die Ursachen der Verseifung der Sulfonestergruppe wurden nicht untersucht.

Wie aus Analysen und Infrarot-Spektren hervorgeht, lieferten die beiden Methoden A und B jeweils identische Substanzen, was als Konstitutionsbeweis angesehen werden kann.

Aus praktischen Erwägungen heraus empfiehlt sich für I die Methode B, für II die Methode A.

I. SMEDLEY⁷⁾ hatte aus 0,1 Mol Acetophenon, 0,1 Mol Terephthalsäure-diäthylester und 0,2 Mol Natriumamid 1-Phenyl-3-(p-äthylcarboxy-phenyl)-propandion-(1,3) erhalten, das mit alkoholischer Kalilauge zu

1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3)



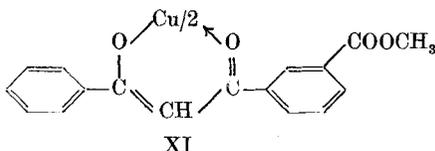
verseift werden konnte. D. F. MARTIN u. Mitarb.⁸⁾ hatten aus 0,2–0,25 Mol Acetophenon, 0,4–0,5 Mol Natriumamid und 0,1 Mol Tere- oder Isophthalsäuredimethylester die entsprechenden Bis-(1,3-diketone) darstellen können.

⁷⁾ I. SMEDLEY, J. chem. Soc. (London) 97 II, 1484 (1910).

⁸⁾ D. F. MARTIN, M. SHAMMA u. W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. 80 4891 (1958).

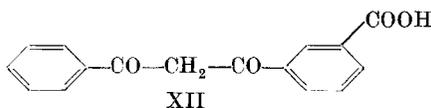
0,1 Mol Acetophenon und 0,2 Mol Natriumamid in Äther ergaben mit 0,2 Mol Isophthalsäuredimethylester ein Öl, das mit Kupferacetat

Bis-[1-phenyl-3-(m-methylcarboxy-phenyl)-propan-1,3-dionat]-kupfer



lieferte. Das nach Zerlegen des Kupferchelates erhaltene langsam kristallisierende Öl ergab analog ⁷⁾ verseift

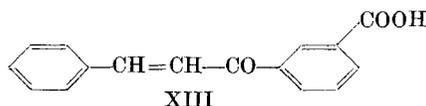
1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3)



Da die so (B) erhaltenen 1,3-Diketone X und XII schwierig zu reinigen waren, wurde versucht, sie durch o. a. sogenannte Chalkondibromid-Verseifung (A) zu erhalten.

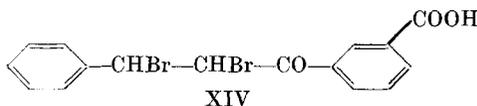
m-Aceto-benzoesäure ergab, in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd umgesetzt, nach Ansäuern

1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propen-(1)-on-(3)



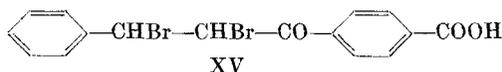
aus dem durch Bromierung in Eisessig

1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3)



entstand. In gleicher Weise wurde

1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3)



erhalten. XIV bzw. XV lieferten, mit 3 Mol Natriummethylat in Methanol und hernach mit Salzsäure gekocht, XII bzw. X in befriedigender Reinheit. Die Infrarot-Spektren von nach A und B dargestelltem XII sind identisch.

Beschreibung der Versuche

Die Substanzen wurden, falls nichts anderes vermerkt, vor der Analyse im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch nach Boëtius bestimmt. Die Infrarot-Spektren wurden von Nujol-Suspensionen mit dem Ultrarot-Spektral-photometer UR 10 des VEB Carl Zeiss/Jena aufgenommen.

Da die nach Reduktion mit Eisen⁹⁾ erforderliche Wasserdampfdestillation bei größeren Mengen m-Amino-acetophenon langwierig ist, verfährt man am besten wie folgt:

1 Mol m-Nitro-acetophenon¹⁰⁾ wird portionsweise in die Lösung von 3,5 Mol Zinn-II-chlorid in 700 ml konz. Salzsäure von etwa 90° eingetragen¹¹⁾. Anschließend wird die Mischung 20 Minuten zum Sieden erhitzt und nach Abkühlung in die gut gekühlte Mischung von 3,5 Mol Oxalsäure, 25 Mol Kaliumhydroxyd und 7 l Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus 15 vol-proz. Äthanol isoliert.

Smp. 92° Ausbeute 112 g $\hat{=}$ 83% d. Th.

m-Aceto-benzol-sulfochlorid III

27 g (0,2 Mol) m-Amino-acetophenon wurden in 140 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser warm gelöst und bei 0–6° mit 14 g Natriumnitrit in 80 ml Wasser innerhalb 30 Minuten diazotiert. Nach weiteren 15 Minuten wurde alles in 250 ml schwefeldioxydgesättigten Eisessig mit 3 g Kupfer-I-chlorid gegossen. Nach 45 Minuten wurde unter dauern-dem Kühlen auf 0° 1 l Wasser langsam zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, zerrieben, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Extraktion im SOXHLETSchen Apparat mit niedrigsiedendem Petroläther. Fast farblose Kristalle. Ausbeute 19,0 g $\hat{=}$ 44% d. Th. Smp. 39–41°. Zur Reinigung wurde unter Kühlen auf –15° zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 40–41°.

$C_8H_7ClO_3S$ (218,7) ber.: Cl 16,22;
gef.: Cl 16,08.

Das Rohprodukt destilliert bei 160°/6 mm, doch erfolgt dabei in den meisten Fällen unter Abgabe saurer Gase spontane Zersetzung zu lockerer kohliger Masse.

m-Aceto-benzol-sulfonamid aus III durch Erwärmen mit Ammoncarbonat, Waschen mit Wasser und zweimaliges Umkristallisieren aus 50 vol-proz. Äthanol.

Gelbe Kristalle. Smp. 144°

$C_8H_9NO_3S$ (199,2) ber.: 7,03;
gef.: 7,27.

Natrium-m-aceto-benzol-sulfonat IV

21,9 g (0,1 Mol) III wurden mit 16,8 g (0,2 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml Wasser unter Kohlezusatz 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, filtriert, bis zur Kristallauscheidung eingedampft und abgekühlt. Die einmal aus Wasser umkristallisierte, schwach gelbliche Substanz war nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Calciumchlorid wasserfrei. 14,9 $\hat{=}$ 67% d. Th.

$C_8H_9NaO_4S$ (222,2) ber.: Na 10,35;
gef.: Na 10,31.

⁹⁾ W. DAVEY u. J. R. GWILT, J. chem. Soc. (London) 1957/1008.

¹⁰⁾ B. B. CORSON u. R. K. HAZEN, Org. Syntheses (New York) Coll. Vol. II 434 (1943).

¹¹⁾ L. C. KING, M. McWHIRTER u. D. M. BARTON, J. Amer. chem. Soc. 67, 2089 (1945).

p-Aceto-benzol-sulfochlorid V

wurde aus p-Amino-acetophenon⁵⁾ analog III erhalten. Zweimal aus CCl_4 umkristallisiert. Ausbeute 64% d. Th. Zur Analyse abermals aus CCl_4 umkristallisiert. Gelbliche Kristalle. Smp. 85°.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3\text{S}$ (218,7) ber.: Cl 16,22;
gef.: Cl 16,53.

p-Aceto-benzol-sulfonamid aus V durch Umsetzen mit Ammoncarbonat. Zweimal aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Smp. 178°.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ (199,2) ber.: N 7,03;
gef.: N 7,09.

Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat.

1. aus p-Chlor-acetophenon¹²⁾ nach⁶⁾
2. aus V analog IV mit einer Ausbeute von 93% d. Th.

A. 1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propen(1)-on-(3) VI

22,2 g (0,1 Mol) IV wurden in 60 ml Wasser gelöst, mit 100 ml Methanol und 10,6 g (0,1 Mol) frisch destilliertem Benzaldehyd und anschließend mit 4 g Natriumhydroxyd in 10 ml Wasser versetzt und erwärmt. Der alsbald entstehende Kristallbrei wurde nach Abkühlen abgesaugt und unter Neutralisieren mit Essigsäure einmal aus Wasser umkristallisiert. Gelbliche Flitter. 28,3 g \triangleq 91% d. Th.

Zur Analyse noch zweimal aus Wasser umkristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NaO}_4\text{S}$ (310,3) ber.: C 58,06; H 3,57; Na 7,41;
gef.: C 58,26; H 3,88; Na 7,64.

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propen-(1)-on-(3) VIII

25,8 g (0,1 Mol) Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat wurden mit 200 ml Methanol zum Sieden erhitzt und soviel Wasser (etwa 50 ml) zugesetzt, bis alles eben gelöst war. Nach Zugabe von 10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd und 4 g Natriumhydroxyd in 10 ml Wasser fielen schwefelgelbe Blättchen aus.

Aus Wasser wie bei VI umkristallisiert 20,4 g \triangleq 65% d. Th. Zur Analyse abermals aus Wasser umkristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NaO}_4\text{S}$ (310,3) ber.: C 58,06; H 3,57; Na 7,41;
gef.: C 58,20; H 3,93; Na 7,40.

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3) VII

15,5 g (0,05 Mol) VI wurden in 175 ml Wasser heiß gelöst, auf 25° gekühlt, mit 2,55 ml Brom versetzt und geschüttelt. Nach der bald eintretenden Entfärbung wurden in der Lösung abermals 15,5 g VI heiß gelöst und nach Abkühlen mit 2,55 ml Brom versetzt. Nach der Entfärbung wurde heiß filtriert. Der bei Abkühlung ausgeschiedene, sehr schlecht filtrierbare — aus 50 vol-proz. Äthanol abgeschieden gut filtrierbare — farblose Kristallbrei wurde abgesaugt und zur Analyse einmal aus 50 vol-proz. Äthanol umkristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NaO}_4\text{S}$ (470,1) ber.: Na 4,89;
gef.: Na 4,71.

¹²⁾ F. STRAUS u. A. ACKERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1812 Anm. (1909).

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3) IX

31,0 g (0,1 Mol) VIII wurden in 250 ml Wasser heiß gelöst, auf 25° gekühlt, mit 5,10 ml Brom bis zur Entfärbung geschüttelt, auf etwa 150 ml eingedampft und abgekühlt. Die farblosen Kristalle wurden abgesaugt und zweimal mit Methanol gewaschen. 14,5 g \triangleq 31% d. Th.

Zur Analyse zweimal aus Wasser umkristallisiert und 8 Stunden bei 100° getrocknet.

$C_{15}H_{11}Br_2NaO_4S$ (470,1) ber.: Na 4,89;
gef.: Na 4,89.

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) I

4,70 g (0,01 Mol) VII wurden mit 30 ml 1 m Natriummethylat-Lösung 10 Minuten am Rückfluß erhitzt, nach Kühlen mit eisenfreier Salzsäure eben angesäuert und abermals 5 Minuten erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Natriumacetat die Säure abgestumpft, im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand einmal aus Wasser umkristallisiert. Schimmernde Blättchen. Ausbeute 1,11 g \triangleq 34% d. Th. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von I, erhalten nach B (s. u.).

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) II

23,5 g (0,05 Mol) IX wurden mit 150 ml 1 m Natriummethylat-Lösung 60 Minuten zum Sieden erhitzt. Im übrigen wurde wie oben (I) verfahren. Schwach sandfarbige, schimmernde Blättchen 8,4 g \triangleq 52% d. Th.

Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert.

$C_{15}H_{11}NaO_5S$ (326,3) ber.: C 55,21; H 3,40; Na 7,05;
gef.: C 55,65; H 3,68; Na 7,05.

Da die Ausbeuten der nach ¹³⁾ dargestellten Dimethylester von m- und p-Sulfobenzoesäure nicht befriedigten, wurden diese Ester über die Dichloride dargestellt.

Benzoessäure ergab mit Chlorsulfonsäure¹⁴⁾ m-Benzoessäuresulfochlorid (zweimal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 132° Ausbeute 59% d. Th.), das mit Thionylchlorid m-Sulfobenzoessäuredichlorid (Sdp. 170–175°/15 mm Ausbeute 80% d. Th.) lieferte.

p-Amino-benzoessäure wurde in p-Benzoessäure-sulfochlorid³⁾ überführt (einmal aus Toluol umkristallisiert. Smp. 220°), aus dem mit Thionylchlorid¹⁵⁾ bequem p-Sulfobenzoessäuredichlorid erhältlich ist. (Sdp. 185°/26 mm. Ausbeute 91% d. Th.) 1 Mol des Dichlorids in Chloroform wurden mit 2,2 Mol abs. Methanol durch Zusatz von Pyridin bei 0–5° verestert, wie bei ¹⁶⁾ beschrieben ist.

m-Sulfo-benzoessäure-dimethylester, Sdp. 155°/3 mm. Ausbeute 53% d. Th. Smp. 33°. p-Sulfo-benzoessäure-dimethylester, Sdp. 150°/3 mm. Ausbeute 76% d. Th. Die Acylierungen mit Natriumamid erfolgten nach ¹⁷⁾.

¹³⁾ R. WEGSCHEIDER u. M. FURCHT, *Mh. Chem.* **23**, 1111 (1902).

¹⁴⁾ S. SMILES u. J. STEWART, *J. chem. Soc. (London)* 119 II, 1792 (1921).

¹⁵⁾ B. DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* 32/16 (Ref. C. 1923 III 302).

¹⁶⁾ V. C. SEKERA u. C. S. MARVEL, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 345 (1933).

¹⁷⁾ CH. R. HAUSER, F. W. SWAMER u. J. T. ADAMS, *Organic Reactions (New York) (London)* VIII, 122 (1954).

1-Phenyl-3-(m-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3)I

Zu 0,2 Mol Natriumamid unter 50 ml abs. Äther wurden unter Kühlen auf 10–15° 24,0 g (0,2 Mol) Acetophenon in 30 ml abs. Äther zugefügt und nach 5 Minuten 23,0 g (0,1 Mol) m-Sulfo-benzoesäure-dimethylester in 50 ml abs. Äther unter Rühren zugetropft. Nach Stehen über Nacht wurde mit etwa 50 g Eis versetzt, mit eisenfreier Salzsäure neutralisiert und alles bei 0° filtriert.

Die abgesaugten Blättchen wurden einmal aus Wasser umkristallisiert, wobei zuletzt auf 0° gekühlt und mit Eiswasser gewaschen wurde. 5,9 g $\underline{\underline{=}}$ 18% d. Th.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Wasser umkristallisiert und zwischendurch mit Äthanol gewaschen.

$C_{15}H_{11}NaO_5S$ (326,3) ber.: C 55,21; H 3,40; Na 7,05;
gef.: C 55,24; H 3,72; Na 6,53.

1-Phenyl-3-(p-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3)II

Zu 0,2 Mol Natriumamid in 150 ml abs. Äther wurden unter Kühlen 24,0 g (0,2 Mol) Acetophenon in 50 ml abs. Äther und nach 5 Minuten 23,0 g (0,1 Mol) p-Sulfo-benzoesäure-dimethylester in 300 ml Benzol von etwa 50° zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben bei I beschrieben.

Einmal aus Wasser umkristallisiert 5,3 g $\underline{\underline{=}}$ 16% d. Th. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von II, dargestellt nach Methode B.

Isophthalsäuredimethylester, nach ¹⁸⁾ mit abs. Methanol dargestellt und einmal aus 50proz. Methanol umkristallisiert (Ausbeute 90% d. Th.), wurde bei 136°/6 mm destilliert.

B. 1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3) XII

Nach ¹⁷⁾ wurden 0,2 Mol Natriumamid unter 50 ml abs. Äther mit 12,0 g (0,1 Mol) Acetophenon versetzt. Nach 5 Minuten Rühren und Kühlen auf etwa –20° wurden 38,8 g (0,2 Mol) Isophthalsäuredimethylester in 350 ml abs. Äther rasch zugefügt. Nach Stehen über Nacht wurde aufgearbeitet.

Der Rückstand der ätherischen Lösung, in 250 ml Methanol heiß gelöst, ergab mit 12 g Kupferacetat in 120 ml Wasser

Bis-[1-phenyl-3-(m-methylcarboxy-phenyl)-propan-1,3-dionato]-kupfer XI.

Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit 60 vol-proz. Methanol und Petroläther gewaschen und eine Probe durch zweimaliges Lösen in Chloroform, Filtrieren und Fällen mit Petroläther gereinigt. Grünliches Pulver. Smp. 227–229°.

$C_{31}H_{26}CuO_8$ (626,1) ber.: Cu 10,15;
gef.: Cu 9,85.

Nach Lösen des Chelates in 250 ml Chloroform, Filtrieren der Lösung, Zersetzung des gelösten Chelates mit 10 vol-proz. Schwefelsäure und Aufarbeitung der Chloroformlösung hinterblieb ein bräunliches, langsam kristallisierendes Öl, das nach ⁷⁾ verseift wurde. Das Produkt, einmal aus Methanol umkristallisiert, schmolz bei 170–175° (Ausbeute 3,15 g $\underline{\underline{=}}$ 11% d. Th.), weiterhin viermal aus Toluol umkristallisiert, bei 180–186°.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,3) ber.: C 71,63; H 4,51;
gef.: C 71,18; H 4,77.

¹⁸⁾ A. WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3477 Anm. (1910).

A. 1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propen-(1)-on-(3) VIII

16,4 g (0,1 Mol) m-Aceto-benzoesäure¹⁹⁾, in 50 ml 4 n Natronlauge gelöst, wurden mit 10,6 g (0,1 Mol) frisch destilliertem Benzaldehyd bis zur klaren Lösung geschüttelt. Der nach Ansäuern ausgefallene Niederschlag wurde zweimal aus 50 vol-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 19,7 g \triangleq 79% d. Th.

Zur Analyse nochmals wie oben umkristallisiert. Gelbliche Kristalle. Smp. 165–167°.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252,3) ber.: C 76,18; H 4,80;
gef.: C 76,44; H 5,19.

1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3) XIV

25,2 g (0,1 Mol) XIII, in 200 ml Eisessig von etwa 35° gelöst, wurden unter Köhlen mit 5,1 ml Brom (0,1 Mol Br₂) versetzt. Der farblose Niederschlag wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. 16,5 g \triangleq 40% d. Th.

Zur Analyse wurde zweimal aus Toluol umkristallisiert. Farblose Kristalle. Smp. 214 bis 216°.

$C_{16}H_{12}Br_2O_3$ (412,1) ber.: Br 38,78;
gef.: Br 38,82.

1-Phenyl-3-(m-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3) XII

8,24 g (0,02 Mol) XIV wurden mit 60 ml 1 m Natriummethylat-Lösung 30 Minuten unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gekocht, mit dest. Salzsäure angesäuert, 5 Minuten gekocht und abgekühlt. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Toluol umkristallisiert. Schwach sandfarbige Kristalle. 2,47 g \triangleq 46% d. Th. Smp. 193°. (Beginn des Schmelzens bei 180°. Das Schmelzverhalten blieb auch nach weiteren Umkristallisationen unverändert.) Zur Analyse wurde nochmals aus Toluol umkristallisiert.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,3) ber.: C 71,63; H 4,51;
gef.: C 71,31; H 4,59.

1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3) XV

p-Acetyl-benzoesäure²⁰⁾ wurde nach²¹⁾ zu 1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-propen-(1)-on-(3) umgesetzt. 25,2 g (0,1 Mol) desselben wurden im 500 ml Eisessig bei etwa 50–60° gelöst, und unter Köhlen wurden 5,1 ml Brom zugetropft. Einmal aus Eisessig umkristallisiert 20,3 g \triangleq 49% d. Th. Zur Analyse abermals aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle Smp. 211–213°.

$C_{16}H_{12}Br_2O_3$ (412,1) ber.: Br 38,78;
gef.: Br 39,03.

1-Phenyl-3-(p-carboxy-phenyl)-propandion-(1,3) X

Aus XV analog XII. Zweimal aus Toluol umkristallisiert. Schwach gelbliche, glänzende Blättchen. Smp. 229–231°.

¹⁹⁾ H. RUPE u. K. VON MAJEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3401 (1900).

²⁰⁾ F. AHRENS, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2952 (1887).

²¹⁾ H. RUPE u. A. STEINBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3465 (1910).

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,3) ber.: C 71,63; H 4,51;
gef.: C 71,68; H 4,68.

Alle dargestellten 1,3-Diketone zeigten in Wasser bzw. Methanol intensiv braunrote Eisen-III-chlorid-Reaktion.

Der Direktion des VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und Herrn Prof. Dr. G. WEHNER möchte ich für die Förderung und für die materiellen Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit Dank sagen. Herrn RUDI MARTIN/Leipzig danke ich für die Ausführung von Analysen.

Bitterfeld, VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1963.