

Über mit ionogenen Resten substituierte 1,3-Diketone. II

Von CHRISTOF TRÖLTZSCH

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von 1,3-Bis-(*m*-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) und 1,3-Bis-(*p*-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) sowie von einigen Vorstufen beschrieben. Die bei Darstellungsversuchen beobachtete Reaktion von Sulfonsäuremethylestern mit Natriumamid liefert Natriumsulfonat und Methylamin.

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde die Darstellung von Derivaten des 1,3-Diphenyl-propandion-(1,3) beschrieben, die an einem Phenylrest eine Carboxylgruppe oder eine Sulfonsäuregruppe tragen. Erstere sind in Wasser schwer löslich. Letztere, selbst in Wasser leicht löslich, bilden stabile 1:1-Chelate mit Betain-Struktur (Cu^{2+}) oder neutrale Sulfonate (Be^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+}), die in Wasser mehr oder weniger schwer löslich sind.

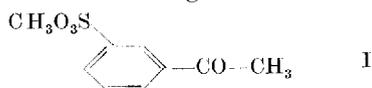
Deshalb erschien es im Verlauf komplexchemischer Untersuchungen wünschenswert, Derivate des 1,3-Diphenyl-propandion-(1,3) darzustellen, deren Phenylreste zwei Sulfonsäuregruppen tragen und von denen zu erwarten war, daß auch ihre Chelate bzw. Sulfonate leicht wasserlöslich sind. Eine ortho-Substitution sollte dabei allerdings vermieden werden.

Von den in ¹⁾ genannten Darstellungsmethoden wurde zuerst die der Keton-Acylierung geprüft.

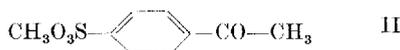
Sollen beide Phenylreste je eine Sulfonsäuregruppe tragen, so sind dazu neben Sulfbenzoesäurederivaten substituierte Acetophenone erforderlich, die in den bei der Acylierung verwendeten Lösungsmitteln löslich sind und deren Substituent nach der Acylierung leicht in die freie Sulfonsäuregruppe übergeht.

¹⁾ CH. TRÖLTZSCH, J. prakt. Chem. [4] **22**, 192 (1963).

Aus dem nach ¹⁾ erhältlichen m-²⁾ und p-Acetobenzol-sulfochlorid gelang mit der Methode von ³⁾ die Darstellung von



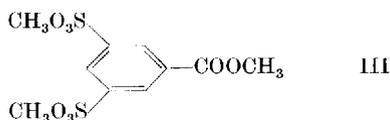
m-Aceto-benzol-sulfonsäuremethylester und



p-Aceto-benzol-sulfonsäuremethylester,

die nach vorliegenden Erfahrungen diesen Forderungen genügen sollten. Die erforderlichen Sulfo-benzoesäure-dimethylester wurden besser als in ¹⁾ erwähnt aus den neutralen Alkalisalzen mit Dimethylsulfat erhalten.

Soll ein Phenylrest beide Sulfonsäuregruppen tragen, wäre die Darstellung von



3,5-Disulfo-benzoesäuretrimethylester

notwendig, die sowohl durch Umsetzung von 3,5-Disulfo-benzoesäuretrichlorid mit Natriummethylat als auch durch Reaktion des Trikaliumsalzes der 3,5-Disulfo-benzoesäure mit Dimethylsulfat gelang.

Weder I noch II konnten nun mit m- bzw. p-Sulfo-benzoesäuredimethylester in befriedigender Weise zum 1,3-Diketon acyliert werden, da mit Natriummethylat als Kondensationsmittel offenbar die Ausbeuten für eine Isolierung der sehr leicht wasserlöslichen 1,3-Diketone zu gering waren und mit Natriumamid die Produkte sogar die Eisen-III-chlorid-Reaktion vermissen ließen.

Beim Versuch, 1 Mol II mit 1 Mol p-Sulfo-benzoesäuredimethylester unter Einwirkung von 3 Mol Natriumamid in Toluol zu acylieren, entstand ein wasserlösliches Produkt, das nach seinem IR-Spektrum aus Natrium-p-acetobenzol-sulfonat und Natrium-p-methylcarboxy-benzol-sulfonat besteht. Einwirkung von 1 Mol II auf 2 Mol Natriumamid bei 0 bis 20 °C in Toluol ergab nach Ansäuern mit Salzsäure und Abtrennen des Toluol eine wäßrige Phase, die alkalisch destilliert wurde. Im Destillat war Methylamin über das 2,4-Dinitro-N-methylanilin⁴⁾ und infrarotspektroskopisch über das Methylaminhydrochlorid neben Ammoniak nachweisbar.

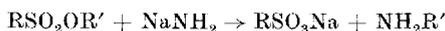
²⁾ A. W. WESTON u. C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. **61**, 389 (1939), haben gezeigt, daß die direkte Sulfonierung von Acetophenon [K. KREKELER, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2623 (1886)] ein Gemisch von o- und m-Aceto-benzol-sulfonsäure liefert.

³⁾ F. DRAHOWZAL u. D. KLAMANN, Mh. Chemie **52**, 460 (1951).

⁴⁾ P. A. VALTON, J. chem. Soc. (London) **127**, 40 (1925).

Acetophenon dagegen lieferte nach Einwirkung von Natriumamid mit III ein Produkt von außerordentlich intensiver Eisen-III-chlorid-Reaktion, aus dem jedoch das zu erwartende 1-Phenyl-3-(3, 5-bis-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) wegen zu großer Wasserlöslichkeit nicht rein dargestellt werden konnte.

All das zeigt, daß Natriumamid auch unter den bei den Acylierungsversuchen angewandten Temperaturen von 0 bis 20°C ähnlich der von W. AUTENRIETH und R. BERNHEIM⁵⁾ sowie von K. FREUDENBERG und H. HESS⁶⁾ untersuchten Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Sulfonsäureester nach

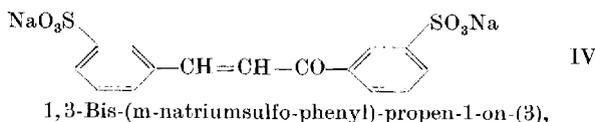


sehr rasch I und II in die Natriumsulfonate überführt. Da letztere im Lösungsmittel unlöslich sind, ist eine Acylierung mit überschüssigem Natriumamid sehr schwierig. Ist jedoch mit Natriumamid das Ketonat-Anion vorgebildet, so vermag ein Sulfobenzoesäureester zu acylieren, ehe er durch die nämliche Reaktion in das Natriumsulfonat umgewandelt wird. Damit ist die beobachtete Verseifung der Sulfonestergruppe¹⁾ erklärt.

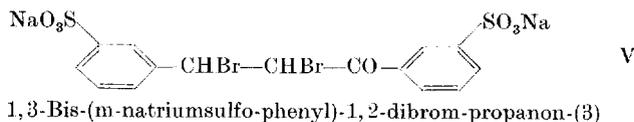
Nach dieser Erkenntnis wurde die Methode der Chalkondibromidverseifung geprüft. Dabei zeigte sich, daß dieselbe erfolgreich ist, wenn es gelingt,

1. die Ausgangsprodukte, insbesondere die Aldehyde, in ziemlicher Reinheit einzusetzen und
2. die Löslichkeitsverhältnisse — u. U. durch Arbeiten in Lösungsmittelgemischen — so zu gestalten, daß die Produkte sowohl in genügender Reinheit als auch in tragbarer Ausbeute anfallen.

1 Mol m-Natrium-benzaldehyd-sulfonat lieferte mit 1 Mol Natrium-m-aceto-benzol-sulfonat in Wasser auf Zusatz von Natriumhydroxid



das in Wasser zu

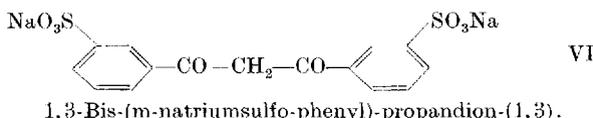


bromiert werden konnte. V ergab nach Kochen mit 2 Mol Natriummethylat in einem Gemisch von Methanol und Äthylenglykol und anschließend mit

⁵⁾ W. AUTENRIETH u. R. BERNHEIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 3800 (1904).

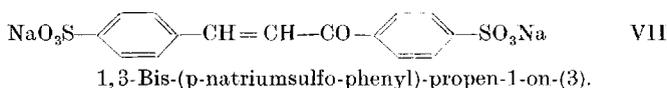
⁶⁾ K. FREUDENBERG u. H. HESS, Liebigs Ann. Chem. **448**, 121 (1926).

Salzsäure



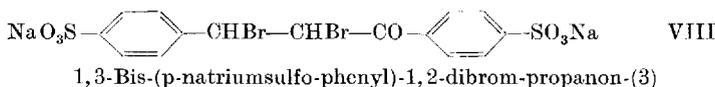
Die bisher bekannten Synthesen von p-Natrium-benzaldehyd-sulfonat^{7) 8)} erwiesen sich als schlecht reproduzierbar. Durch Umsetzung von p-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit im Bombenrohr analog⁹⁾ konnte aber diese Schwierigkeit überwunden werden.

1 Mol p-Natrium-benzaldehyd-sulfonat-hydrat lieferte mit 1 Mol Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat in einem Wasser-Methanol-Gemisch auf Zusatz von Natriumhydroxid

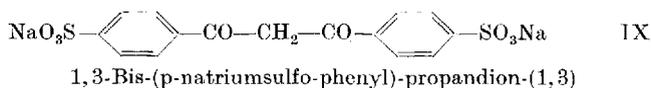


Die Umsetzung von 1,3-Bis-(p-chlor-phenyl)-propen-1-on-(3)¹⁰⁾ mit Natriumsulfit im Bombenrohr lieferte ein Produkt, aus dem VII durch Kristallisation nicht rein erhältlich ist.

VII ließ sich in Wasser zu



bromieren, das ähnlich V



ergab.

Da VII, VIII und IX in Wasser leichter löslich sind als IV, V und VI, ist ihre Darstellung ungleich schwieriger. Sowohl VI als auch IX zeigen in Wasser intensiv braunrote Eisen-III-chlorid-Reaktion. Ihre bisher untersuchten Chelate bzw. Sulfonate sind wie erwartet sämtlich in Wasser leicht löslich.

Beschreibung der Versuche

Die Substanzen wurden, falls nichts anderes vermerkt, vor der Analyse im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzisch nach BOËTIUS bestimmt. Getrocknet wurde Methanol nach¹¹⁾, Äthylenglykol nach¹²⁾, Chloroform mit Kaliumcarbonat, Pyridin mit Bariumoxid und Toluol durch Destillation über Natrium.

⁷⁾ Chem. Fabr. vorm. Sandoz, DRP 154528; vgl. FRIEDLÄNDER 7, 108 (1905).

⁸⁾ T. P. SYČEVA u. M. N. ŠČUKINA, Sbornik statej po obščej chemii 1, 527 (1955).

⁹⁾ J. R. Geigy & Co., DRP 88952; vgl. FRIEDLÄNDER 4, 133 (1899).

¹⁰⁾ F. STRAUS u. A. ACKERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1804 (1909).

¹¹⁾ N. BJERRUM u. L. ZECHMEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 86, 894 (1923).

¹²⁾ C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, J. Amer. chem. Soc. 83, 2115 (1931).

m-Aceto-benzol-sulfonsäuremethylester I

10,9 g (0,05 Mol) m-Aceto-benzol-sulfochlorid (1) (Smp. 41 °C) wurden in 40 ml Chloroform gelöst und unter Feuchtigkeitsschluß bei 0 °C innerhalb 15 Minuten 5 ml abs. Methanol zugesetzt. Danach wurden bei 0–2 °C 16 ml Pyridin zugetropft und 30 Minuten gerührt. Die nach Kühlen auf etwa –40 °C und Zufügen von 40 ml etwa 3,5 n Salzsäure abgetrennte Chloroformphase wurde zweimal mit Calciumchlorid-Lösung gewaschen (reines Wasser gibt Emulsionen) und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde durch Lösen in CCl₄ und Fällen mit 5 Vol.-% Petroläther, danach durch Umkristallisieren aus CCl₄/Ligroin 1:1 gereinigt. Farblose Kristalle. 4,85 g \triangle 45% d. Th., Smp. 51–52 °C, nach abermaligem Umkristallisieren Smp. 51 bis 51,5 °C.

C₉H₁₀O₄S (214,2) ber.: C 50,46; H 4,71; S 14,97;
gef.: C 51,25; H 4,70; S 15,12.

p-Aceto-benzol-sulfonsäuremethylester II

p-Aceto-benzol-sulfochlorid (1) wurde wie vorstehend verestert. Der Rückstand wurde — zur Analyse zweimal — aus CCl₄ umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle. Smp. 107 bis 108 °C.

C₉H₁₀O₄S (214,2) ber.: C 50,46; H 4,71; S 14,97;
gef.: C 50,56; H 4,64; S 15,18.

3,5-Disulfo-benzoesäure-trimethylester III

Benzoessäure ergab unter Verwendung von Chlorsulfonsäure nach¹³⁾ 3,5-Disulfobenzoessäure, die nach Reinigung über das Dikaliumsalz zum neutralen Trikaliumsalz umgesetzt wurde. 3,5-Disulfo-benzoesäure-trichlorid wurde aus letzterem nach¹⁴⁾ erhalten.

1. Zu 8,05 g (0,35 Mol) Natriummethylat unter 200 ml Toluol wurden unter Kühlen 33,76 g (0,1 Mol) 3,5-Disulfobenzoessäure-trichlorid — in 150 ml Toluol gelöst — zugetropft. Nach 24 Stunden Röhren und kurzem Erhitzen liefert die Toluolphase nach Waschen mit Eiswasser, Trocknen und Destillation einen Rückstand, der durch zweimaliges Lösen in CCl₄ und Fällen mit Petroläther gereinigt werden konnte. Fast farblose Kristalle. Smp. 78 °C. Sdp. 210–220 °C/3 mm.

2. 39,6 g (0,1 Mol) neutrales, bei 150 °C getrocknetes Trikaliumsalz der 3,5-Disulfobenzoessäure wurden mit 130 ml frisch dest. Dimethylsulfat 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Gießen auf Eis wurde mit Chloroform aufgenommen, wie üblich aufgearbeitet und der Destillationsrückstand wie oben gereinigt. Smp. 78 °C, Misch-Smp. mit 1. 78 °C [2.] ist natürlich die vorteilhaftere Darstellung.]

C₁₀H₁₂O₈S₂ (324,3) ber.: S 19,77;
gef.: S 20,07.

1,3-Bis-(m-natriumsulfo-phenyl)-propen-1-on-(3) IV

Die Sulfonierung von Benzaldehyd erfordert nach zahlreichen eigenen Versuchen sorgfältigere Einhaltung gewisser Reaktionsbedingungen, als nach¹⁵⁾ und¹⁶⁾ zu erwarten ist.

¹³⁾ K. BRUNNER, Mh. Chemie 80, 216 (1928).

¹⁴⁾ K. HOPFGARTNER, Mh. Chemie 14, 685 (1893).

¹⁵⁾ C. F. VAN DUIN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 402 (1922).

¹⁶⁾ F. J. MOORE u. R. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. 44, 367 (1922).

Zu 400 g Oleum mit 40–43 Gew. % SO_3 wurden innerhalb 30 Minuten 105 g (1 Mol) frisch dest. Benzaldehyd unter Rühren zugetropft. Die Temperatur darf 65°C hierbei nicht überschreiten. Nach weiteren 30 Minuten bei $55\text{--}65^\circ\text{C}$ wurde — falls ein Tropfen der Mischung nicht mit Wasser klar in Lösung ging — auf $90\text{--}100^\circ\text{C}$ erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen, Gießen auf Eis und Aufarbeitung mit Bariumcarbonat wurde das Bariumsalz aus 75proz. Äthanol umkristallisiert und mit Natriumsulfat zu m-Natrium-benzaldehyd-sulfonat umgesetzt.

20,8 g (0,1 Mol) desselben und 22,2 g (0,1 Mol) Natrium-m-acetobenzol-sulfonat wurden in 40 ml Wasser warm gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1 ml einer Lösung von 4 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Der alsbald entstehende Brei wurde nach 30 Minuten mit Essigsäure neutralisiert, abgesaugt und der Rückstand bei 100°C getrocknet. 25,9 g \cong 63% d. Th. Zur Analyse wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert, wobei zu beobachten war, daß die Kristallisation jeweils erst nach 1–2 Tagen beendet ist. Gelbe glänzende Kristalle. Bei 100°C getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (412,4) ber.: C 43,69; H 2,44; S 15,55; Na_2SO_4 34,45;
gef.: C 44,04; H 2,75; S 15,18; Na_2SO_4 34,17.

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

41,2 g (0,1 Mol) IV wurden im Kolben mit Schliffstopfen in 40 ml Wasser suspendiert und mit Brom in Anteilen von 0,5 ml versetzt, bis nach 1 Stunde Schütteln keine Entfärbung mehr eintrat. Dabei wurde 90–95% der theoretischen Brommenge verbraucht. Nach Zugabe von 40 ml Äthanol wurde abgesaugt und über P_2O_5 und KOH im Vakuum getrocknet. Farblos. 40,5 g \cong 79% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (572,2) ber.: Na_2SO_4 24,83;
gef.: Na_2SO_4 24,50.

1,3-Bis-(m-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) VI

28,61 g (0,05 Mol) V wurden mit 25 ml 4 N Natriummethylat-Lösung und 50 ml Äthylenglykol 3 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde mit dest. Salzsäure angesäuert und 5 Minuten gekocht, wobei das 1,3-Diketon ausfiel. Nach Abkühlen und Neutralisieren der Salzsäure mit NaOH wurde abgesaugt und der Rückstand aus 50 Vol. % Methanol umkristallisiert. Sandfarbige, glänzende Kristalle. 7,07 g \cong 33% d. Th.

Zur Analyse abermals umkristallisiert und bei 100°C getrocknet. (Im Vakuum über Calciumchlorid verblieben Bruchteile eines Mol Wasser.)

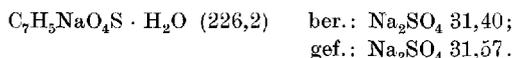
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (428,4) ber.: C 42,06; H 2,35; S 14,97; Na_2SO_4 33,16;
gef.: C 42,25; H 2,80; S 15,00; Na_2SO_4 33,27.

p-Natrium-benzaldehyd-sulfonat-hydrat

10,8 g (0,27 Mol) Natriumhydroxid wurden — in 28,5 ml Wasser gelöst — unter Beobachtung des Temperaturverlaufes nach¹⁷⁾ zu Natriumsulfit umgesetzt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 150 ml und Zugabe von 14,06 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzaldehyd wurde das Gemisch im Bombenrohr 7 Stunden auf 170°C erhitzt. Der Bombeninhalte wurde filtriert

¹⁷⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. physik. Chem. **110**, 435 (1924), S. 446.

und das Filtrat zur Verringerung der Autoxydation mit etwas Hydrochinon versetzt. Nach Zugabe von etwas Kationenaustauscher KPS 200 in der H^+ -Form fällt p-Chlorbenzoesäure aus. Nach abermaliger Filtration wurde in einer Säule mit 120 ml KPS 200 das Natrium entfernt und das Eluat stark eingedampft. (Über P_2O_5 und KOH hinterbleiben Kristalle, deren Äquivalentgewicht mit Natronlauge zu 177 gefunden wurde.) Nach Neutralisierung mit Natronlauge wurde bis zur Kristallausscheidung eingedampft. Die nach Abkühlen erhaltenen Nadeln wurden einmal aus Wasser umkristallisiert. 6,88 g \triangleq 30% d. Th. Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert.

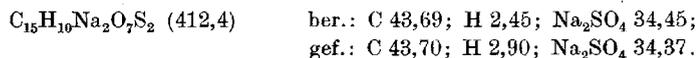


1,3-Bis-(p-natriumsulfo-phenyl)-propen-1-on-(3) VII

22,6 g (0,1 Mol) p-Natrium-benzaldehyd-sulfonat-hydrat und 25,8 g (0,1 Mol) mehrfach umkristallisiertes Natrium-p-aceto-benzol-sulfonat-dihydrat¹⁸⁾ wurden in 50 ml Wasser heiß gelöst, unter Rühren mit 100 ml Methanol und danach noch bei mäßiger Wärme mit einer Lösung von 4 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Als bald fiel das fahlgelbe Chalkon aus.

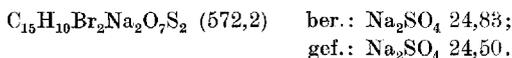
Nach 15 Minuten wurde die Suspension mit Eisessig neutralisiert und abgesaugt. 34,0 g \triangleq 82% d. Th.

Zur Analyse wurden 2 g in 4 ml Wasser heiß gelöst. Die Lösung wurde filtriert, mit 4 ml Methanol versetzt, abgekühlt und der abgesaugte Niederschlag bei 100°C getrocknet.



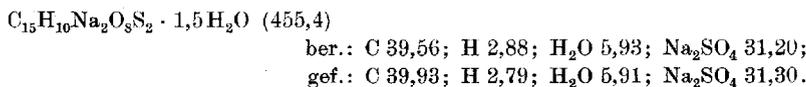
1,3-Bis-(p-natriumsulfo-phenyl)-1,2-dibrom-propanon-(3) VIII

wurde aus VII analog V erhalten. Farblos. 37,0 g \triangleq 65% d. Th. Zur Analyse wurde von gereinigtem VII ausgegangen.



1,3-Bis-(p-natriumsulfo-phenyl)-propandion-(1,3) IX

57,2 g (0,1 Mol) VIII wurden mit 100 ml 2 N Natrium-methylat-Lösung und 100 ml Äthylenglykol 1 Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde mit dest. Salzsäure angesäuert und 5 Minuten gekocht. Dabei fiel das fahlgelbe IX aus, das nach Neutralisieren der Suspension mit 2 N Natronlauge und Abkühlen abgesaugt und durch Lösen in möglichst wenig siedendem Wasser, Filtrieren, Fällen mit dem dreifachen Volumen Äthanol und Abkühlen gereinigt wurde. 12,8 g \triangleq 30% d. Th. Zur Analyse wurde abermals in gleicher Weise gereinigt und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.



¹⁸⁾ A. WAHL u. J. ROLLAND, Ann. Chimie 10, 5 (1928).

H₂O wurde aus dem Gewichtsverlust bei 100°C berechnet, der Rückstand war wasserfrei.

C ₁₅ H ₁₀ Na ₂ O ₈ S ₂ (428,4)	ber.: C 42,06; H 2,35; Na ₂ SO ₄ 33,16;
	gef.: C 41,74; H 2,65; Na ₂ SO ₄ 32,91.

Herrn Professor Dr. H. HOLZAPFEL, Direktor des anorganisch-chemischen Instituts der Karl-Marx-Universität, Leipzig, danke ich für die Förderung dieser Arbeit durch Gewährung des Arbeitsplatzes und Überlassung von Institutsmitteln.

Herrn R. MARTIN vom organisch-chemischen Institut danke ich für die Ausführung der C-, H- und S-Bestimmungen.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1965.