

Zur Überführung in den oben bereits beschriebenen *Chlor-phenylmercapto-malonsäure-diäthylester* werden 5 g Chlorid in 50 ccm absol. Alkohol 24 Stdn. stehengelassen. Beim Eindampfen kristallisiert der Ester. Aus Petroläther unter Tiefkühlung wird umkristallisiert. Schmp. 31°.

2-Chlor-2-phenylmercapto-3-oxo-3-phenyl-propionsäure-methylester: Die Lösung von 3.7 g *Benzoyl-diazoessigsäure-methylester*¹¹⁾ in 10 ccm siedendem Toluol versetzt man tropfenweise unter Rühren mit 4 g *Phenylsulfenylchlorid* und röhrt noch 2 Stdn. Beim Erkalten fällt das Reaktionsprodukt in krist. Form aus. Schmp. 113–114° (aus Toluol), Ausb. 3.5 g (64% d. Th.).

$C_{16}H_{13}ClO_3S$ (320.8) Ber. C 59.90 H 4.18 Cl 11.05 S 9.99 OCH₃ 9.67
Gef. C 59.13 H 3.69 Cl 10.24 S 9.51 OCH₃ 9.48

3-Phenyl-2,3-dioxo-propionsäure-methylester-bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazin]: 0.5 g der voranstehenden Verbindung werden mit 86 ccm 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung (3.6 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 1 l 2 n HCl) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Dinitrophenylhydrazon fällt aus. Schmp. 215° (aus Nitrobenzol). Die Verbindung gibt wie andere Osazone in Alkohol mit festem NaOH eine violettblaue Färbung.

$C_{22}H_{16}N_8O_{10}$ (552.4) Ber. C 47.83 H 2.92 N 20.29 OCH₃ 5.61
Gef. C 47.70 H 3.04 N 19.68 OCH₃ 5.27

FRIEDRICH BECKE und HERBERT BITTERMANN

Zur Synthese von ω -Benzyl-acetophenon (1,3-Diphenyl-propanon-(1)) und seinen Derivaten

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik,
Ludwigshafen a. Rhein

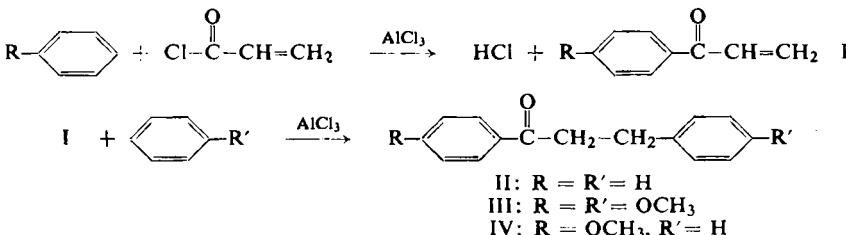
(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Es wird ein einfacher und in guter Ausbeute verlaufender Syntheseweg zur Herstellung von ω -Benzyl-acetophenon und seinen Derivaten beschrieben, der darin besteht, daß man Acrylsäurechlorid auf Benzol oder seine Substitutionsprodukte in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt.

Alle bisherigen Synthesen für 1,3-Diphenyl-propanon-(1) (= ω -Benzyl-acetophenon) (II) und seine Derivate gehen aus von Komponenten mit Benzolkernen, die bereits Seitenketten mit 1, 2 oder 3 C-Atomen und einer Carbonylgruppe tragen¹⁾.

¹⁾ W. SCHNEIDEWIND, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1325 [1888]; L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 657 [1887]; J. STENHOUSE, J. chem. Soc. [London] **59**, 1007 [1891]; L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 698 [1905]; E. P. KOHLER, J. Amer. chem. Soc. **42**, 391 [1909]; E. BAUER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 1094 [1912]; A. MAILHE, Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 325 [1914]; P. SABATIER und A. MAILHE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 835 [1914]; M. N. MAXIM, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 1395 [1926]; Ann. Chimie [10] **9**, 78 [1928]; R. E. BOWMAN, J. chem. Soc. [London] **1950**, 322; G. S. FONKEN und W. S. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 831 [1952]; E. F. PRATT und A. P. EVANS, ebenda **78**, 4950 [1956].

Wir haben jetzt einen grundsätzlich neuen Weg²⁾ zu II und seinen Derivaten gefunden, bei dem die aromatischen Endgruppen frei von derartigen Seitenketten vorgelegt und mit einer 3 C-Atome enthaltenden Kette — in Gestalt von Acrylsäurechlorid — unter Friedel-Crafts-Bedingungen verknüpft werden. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, und zwar wie allgemein bei Friedel-Crafts-Reaktionen je nach den



Substituenten im Phenylrest mit guter bis sehr guter Ausbeute. Bei etwa 50—80° verläuft die zweistufige Reaktion so rasch, daß die sonst sehr leicht auftretende Polymerisation des Acrylsäurechlorids dagegen ganz in den Hintergrund tritt. Von den geringfügigen Verharzungsprodukten kann das gebildete Benzylacetophenon leicht durch Destillation befreit werden.

Daß die beiden Friedel-Crafts-Reaktionen in der angegebenen Folge ablaufen, konnten wir folgendermaßen beweisen:

Arbeitet man bei 0—20°, so gelingt es, die Stufe des intermediär gebildeten Vinylarylketons (I) abzufangen, wobei die nahezu theoretische Menge Chlorwasserstoff entwickelt wird. I läßt sich dann bei höherer Temperatur mit einem weiteren Aromaten-Molekül zu II umsetzen.

Dieses zweistufige Verfahren ist auch von präparativem Wert, wenn man zwei verschiedene aromatische Reste an die Propanonkette knüpfen will; man verwendet dann in der zweiten Stufe eine andere aromatische Komponente, und zwar zweckmäßig in größerem Überschuß.

Ein anderer, diskutierbarer Reaktionsmechanismus wäre die intermediäre Anlagerung des primär abgespaltenen Chlorwasserstoffs an das sich zunächst bildende Vinylphenylketon zu β -Chlor-propiophenon, das seinerseits unter erneuter HCl-Abspaltung mit einem anderen aromatischen Molekül kondensieren könnte. Diese Reaktion stellt aber nach unseren Versuchen höchstens eine Konkurrenzreaktion von untergeordneter Bedeutung dar. Bemerkenswert ist aber bei der Synthese des Benzylacetophenons die Bildung von Indanon (mit einer Ausbeute von etwa 10%) als Nebenprodukt, was auf eine Konkurrenz der intermolekularen mit einer intramolekularen Reaktion hindeutet. Da E. P. KOHLER³⁾ das Indanon sowohl aus Vinylphenylketon als auch aus β -Chlor-propiophenon erhalten hat — aus letzterem aber in viel größerer Ausbeute —, darf man schließen, daß auch bei der Synthese des Benzylacetophenons das Indanon bevorzugt über β -Chlor-propiophenon gebildet wird. Außerdem ist der Reaktionsweg von der Verdünnung abhängig. Zur Bildung von Indanon sei eine Arbeit von CH. MOUREU⁴⁾ erwähnt, der aus Benzol und Acrylsäurechlorid bei Gegenwart von AlCl_3 Vinylphenylketon herstellen wollte, aber nach KOHLER³⁾ tatsächlich nur Indanon erhalten

²⁾ Dieses Verfahren ist der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik im Dtsch. Bundes-Pat. 1078560 geschützt worden; Erfinder: F. BECKE und H. BITTERMANN.

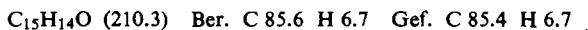
³⁾ J. Amer. chem. Soc. **42**, 391 [1909].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 9, 568 [1893].

hat. Aus *p*-Xylol und Acrylsäurechlorid dagegen konnte wohl MOUREU⁴⁾ Di-*p*-xylyl-propanon-(1) herstellen, ohne jedoch den Bildungsmechanismus richtig zu erkennen und die Verbindung eindeutig zu identifizieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3-Diphenyl-propanon-(1) (II): Zu einer Suspension von 350 g Aluminiumchlorid in 1000 g Benzol gibt man bei 65–70° eine Lösung von Acrylsäurechlorid, die durch Umsetzen von 173 g Acrylsäure mit 500 g PCl₅ in 300 g trockenem Benzol unter Röhren und Kühlen mit Eis/Kochsalz erhalten worden ist. Man röhrt dann noch etwa 2 Stdn. und gießt das Reaktionsgemisch auf Eis. Die organische Phase wird säurefrei gewaschen. Nach Abdestillieren des überschüss. Benzols verbleiben 270 g Rohprodukt, aus dem durch Destillation oder durch Umkristallisieren aus Methanol 230 g reines *Benzylacetophenon* (Schmp. 72°) erhalten werden können. Ausb. 45% d. Th., bezogen auf die angewandte Acrylsäure.



1.3-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (III): 136 g Acrylsäurechlorid lässt man im Laufe einer Stde. einer Mischung aus 650 g Anisol und 210 g Aluminiumchlorid unter kräftigem Röhren und Rückflußkühlung bei etwa 55–70° zufüßen. Nachdem die HCl-Entwicklung beendet ist, röhrt man noch 1 Stde. bei etwa 60° und gießt dann die bordeauxrote Lösung auf Eis. Man nimmt mit Äther auf, wäscht säurefrei, trocknet mit Na₂SO₄ und destilliert Äther und überschüssiges Anisol ab. Der Rückstand wird unter verminderter Druck fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf erhält man 332 g 1.3-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-propanon-(1); Sdp.₅ 236°. Ausb. 82% d. Th., bezogen auf das eingesetzte Acrylsäurechlorid.



1-Phenyl-3-[*p*-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (IV): In 400 g Schwefelkohlenstoff werden 150 g Aluminiumchlorid suspendiert. Dieser Suspension lässt man unter Röhren und Kühlen bei 0–20° 90 g Acrylsäurechlorid und 108 g Anisol gemeinsam zutropfen. Zur Beschleunigung der Reaktion kann mit UV-Licht bestrahlt werden. Nachdem die HCl-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man 300–400 g Benzol zu, erwärmt auf 60–70° und vollendet so die Alkylierung in 2–3 Stdn. Man gießt auf Eis und wäscht die organische Phase in üblicher Weise säurefrei. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und des überschüss. Benzols erhält man bei der Vakuumdestillation bei Sdp._{1.5} 210–217° 95 g 1-Phenyl-3-[*p*-methoxy-phenyl]-propanon-(1). Ausb. 40% d. Th., bezogen auf das Acrylsäurechlorid.

