

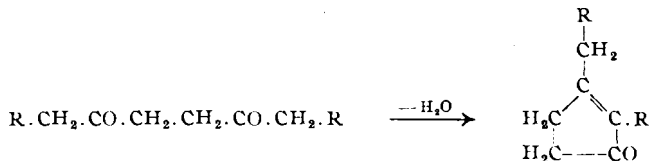
# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 447—626. — 6. Mai.

## 63. Heinz Hunsdiecker: Über das Verhalten der $\gamma$ -Diketone, I. Mitteilung.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]  
(Eingegangen am 16. März 1942.)

Die Beziehungen der  $\gamma$ -Diketone zu vielen Heterocyclen sind seit langem bekannt und ausführlich untersucht worden. Weniger bekannt ist dagegen, daß  $\gamma$ -Diketone unter Umständen auch in ein isocyclisches Ringsystem, nämlich das des Cyclopentenons übergeführt werden können. Ein derartiger Ringschluß läßt sich wie folgt formulieren:



Von wenigen Einzelfällen abgesehen, liegen jedoch noch keine Beobachtungen vor, aus denen man die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion hätte ableiten können. Da aber viele wichtige Naturstoffe einen Cyclopenten- oder Cyclopentanring enthalten, schien die Prüfung der Frage, ob und wann ein Ringschluß der erwähnten Art ganz allgemein durchführbar ist, von Interesse zu sein. Über diese Arbeiten soll in den folgenden Mitteilungen berichtet werden.

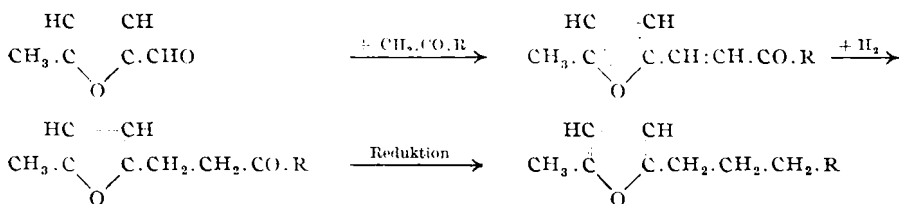
### Herstellung der $\gamma$ -Diketone.

Aus der Literatur sind nur einige wenige  $\gamma$ -Diketone bekannt. Auch fehlt es an allgemein brauchbaren und bequemen Herstellungsverfahren für diese Körperklasse. Es wurde daher zunächst versucht, solche zu finden. Im folgenden sind die bereits bekannten Herstellungsweisen zusammengestellt und eigene Versuche zur Darstellung von  $\gamma$ -Diketonen beschrieben.

1) Durch Kondensation von zwei Molekülen Acetessigester erhält man bekanntlich den Diacetbernsteinsäureester, dessen CO-Gruppen die gewünschte  $\gamma$ -Stellung haben. Ähnlich lassen sich auch andere Diacylbernsteinsäureester herstellen. Diese Arbeitsweise liefert jedoch nur bei Verbindungen mit zwei gleichen Acyl-Resten brauchbare Ergebnisse. Die Ketonspaltung führt nur beim Diacetbernsteinsäureester zum unsubstituierten  $\gamma$ -Diketon (Acetylaceton), während die höheren Homologen größtenteils unter Bildung von Cyclopentenon-Derivaten reagieren.

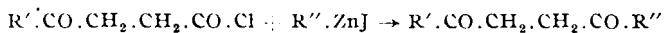
2) E. E. Blaise<sup>1)</sup> hat ein  $\gamma$ -Diketon, das Dipropionyläthan folgendermaßen erhalten: Bernsteinsäurechlorid  $\rightarrow$  Bernsteinsäureester der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $\rightarrow$  Dichlorid der Estersäure  $\rightarrow$  Umsetzung des Chlorids mit Äthylzinkjodid  $\rightarrow$  Spaltung zu Dipropionyläthan. Dieses verhältnismäßig umständliche Verfahren ist jedoch nur zur Gewinnung symmetrischer Homologer des Acetylaceton brauchbar.

3) Die nahe Beziehung der  $\gamma$ -Diketone zu den Furanen legt den Gedanken nahe, durch Spaltung 2,5-disubstituierter Furane die gewünschten Diketone herzustellen. Bekanntlich läßt sich so das Acetylaceton aus Dimethylfuran gewinnen<sup>2)</sup>. Voraussetzung für eine allgemeinere Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch eine leichte Zugänglichkeit der entsprechenden Furane. Ich habe sie auf folgendem Wege herstellen können:



Die Ausbeuten einzelner Stufen dieses Reaktionsweges sind jedoch nicht besonders gut (siehe Versuchs-Teil). Zudem ist man auf das Methylfurfural als Ausgangsmaterial allein angewiesen, da seine Homologen nur schwer erhältlich sind.

4) Auch die Umsetzung von  $\gamma$ -Ketosäurechloriden mit zinkorganischen Verbindungen könnte zu  $\gamma$ -Diketonen führen, entsprechend folgender Gleichung:



Die bei Verwendung von einfachen Fettsäurechloriden und Alkylzinkjodiden glatt verlaufende Ketonsynthese führt hier jedoch zu einem Gemisch verschiedener Produkte, aus dem ich  $\gamma$ -Diketone nicht isolieren konnte. Vermutlich reagieren die  $\gamma$ -Ketosäurechloride in einer cyclischen Form, wie dies z. B. bei Lävulinsäure-Derivaten auch sonst schon beobachtet wurde<sup>3)</sup>.

5) Es wurde ferner versucht, durch Oxydation von  $\gamma$ -Dioxyverbindungen, die ohne Schwierigkeiten aus Acetylen-dimagnesiumbromid und Aldehyden mit anschließender Hydrierung der ungesättigten Glykole gewonnen werden können, zu  $\gamma$ -Diketonen zu kommen. Nachweislich bilden sich hierbei  $\gamma$ -Diketone, aber leider nur mit schlechter Ausbeute. Ebenso unbefriedigende Ergebnisse erhält man bei der Oxydation der  $\gamma$ -Oxyketone.

6) Recht einfach lassen sich dagegen die  $\gamma$ -Diketone auf folgendem Wege gewinnen: Aus der  $\delta$ -Acetyl-lävulinsäure erhielt ich bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes in normaler Weise unter Kohlenstoffsynthese ein Tetradecantetron. Ich konnte also damit rechnen, daß ein Gemisch von Acetyl-lävulinsäure mit einer Fettsäure bei der Elektrosynthese neben

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 504 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. Org. Syntheses **16**, 26 [1936].

<sup>3)</sup> J. Brecht, A. **256**, 334 [1890]; s. auch F. Fichter u. S. Lurie, Helv. chim. Acta **16**, 885 [1933].

Tetradecantetron und einem Kohlenwasserstoff ein  $\gamma$ -Diketon liefern würde. Bei geeigneter Ausführung führte dieses Verfahren tatsächlich schnell und einfach und mit durchaus befriedigenden Ausbeuten zu zahlreichen  $\gamma$ -Diketonen, zumal auch an Stelle der Fettsäuren viele substituierte Säuren anwendbar waren.

Die Acetonyl-lävulinsäure selbst ist von E. A. Kehrer und P. Iglér<sup>4)</sup> durch Spaltung des Furalacetons mit alkoholischer Salzsäure in einer recht eigenartig verlaufenden Reaktion gewonnen worden. Auch die Kondensationsprodukte des Furfurols mit Methyläthylketon usw. führen zu den entsprechenden Diketosäuren.

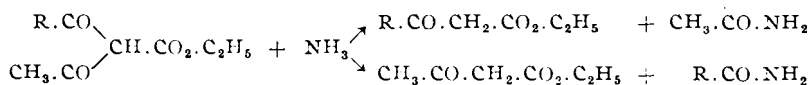
Die Aufspaltung der Furalketone mit alkoholischer Salzsäure liefert jedoch nur etwa 10–12% vom Gewicht des Ausgangsmaterials als reine Diketosäure, während die Hauptmenge verharzt. Wenn man annimmt, daß nicht das Endprodukt, sondern das Furalketon selbst der Harzbildner ist, so sollte die Anwendung des „Verdünnungsprinzips“ auf die Reaktion von Kehrer und Iglér die Ausbeute verbessern. Dies bestätigte sich insofern, als bei langsamer Zugabe der Furalverbindung zur Salzsäure-Alkohol-Mischung bis zu 30% an Diketosäure gewonnen werden konnten. Im übrigen ist das Furalaceton sehr leicht und billig herstellbar, so daß die schlechte Ausbeute an Spaltungsprodukt nicht sehr ins Gewicht fällt.

Der Elektrosynthese der  $\gamma$ -Diketone ist jedoch eine Grenze gesetzt, da nicht alle organischen Säuren verwendbar sind. Zu diesen ungeeigneten Säuren gehören insbesondere viele ungesättigte Säuren, worauf bereits F. Fichter<sup>5)</sup> hingewiesen hat. Sie scheiden damit als Kondensationspartner für die Diketosäuren aus.

7) Eine weitere Klasse von  $\gamma$ -Diketonen, die zugleich  $\beta$ -Ketosäureester sind, erhält man in einfacher Weise durch Kondensation von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Acetessigestern<sup>6)</sup> oder seinen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Homologen. Dieses Verfahren läßt besonders viele Variationsmöglichkeiten zu, wie ohne weiteres einzusehen ist.

Versucht man nun, die so erhaltenen Kondensationsprodukte (im folgenden als  $\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester aufgeführt) durch Behandeln mit Alkalien einer Ketonspaltung zu unterwerfen, so erhält man nicht die carboxylfreien  $\gamma$ -Diketone, da sich beim Behandeln mit Alkalien Derivate des Cyclopentenons bilden (vergl. die folgenden Mitteilungen).

Die als Ausgangsmaterial wichtigen  $\gamma$ -Homologen des Acetessigesters gelten im allgemeinen als verhältnismäßig schwer zugänglich. Ich habe diese Verbindungen ursprünglich durch Spaltung von Acyl-acetessigestern mit Ammoniak hergestellt, einem Verfahren von L. Bouveault und A. Bongert<sup>7)</sup> folgend.



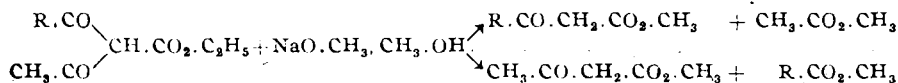
<sup>4)</sup> B. 32, 1176 [1899].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 20, 333 [1937].

<sup>6)</sup> Vergl. G. Korschun, B. 38, 1125 [1905], der auf diese Weise den  $\alpha$ , $\beta$ -Diacetylbuttersäureester herstellen konnte.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 27, 1088 [1902].

Es bilden sich hierbei also Säureamide, Acylessigester und Acetessigester, die durch Destillation getrennt werden müssen. Acylessigester, die amidfrei sind, erhält man so jedoch nur unter erheblichen Verlusten. Weit bequemer ist es, die Spaltung der Acyl-acetessigester in absolut-methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat durchzuführen:



In der folgenden Tafel 1 sind einige der von mir hergestellten  $\gamma$ -Diketone bzw. -Tetraketone und ihre Substitutionsprodukte zusammengestellt worden.

Tafel 1.

| Nr.         | Ausgangssäuren  | Diketon                                      | Schmp. | Sdp./Druck |
|-------------|---|--|--------|------------|
| 1           | —   | Octandion-(4.7)-säure-(1)                    | 78°    | —          |
| 2           | —   | Octandion-(4.7)-säurebutyl-<br>ester-(1)     | —      | 186°/17 mm |
| 3           | —   | Nonandion-(4.7)-säure-(1)                    | 87°    | —          |
| 4           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Propionsäure                       | Nonandion-(2.5)                              | —      | 113°/15 mm |
| 5           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Buttersäure                        | Decandion-(2.5)                              | —      | 132°/17 mm |
| 6           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Valeriansäure                      | Undecandion-(2.5)                            | 33°    | 141°/14 mm |
| 7           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Isovaleriansäure                   | 9-Methyl-decandion-(2.5)                     | —      | 130°/13 mm |
| 8           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Capronsäure                        | Dodecandion-(2.5)                            | 40.5°  | 148°/12 mm |
| 9           | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Caprylsäure                        | Tetradecandion-(2.5)                         | 51°    | 158°/14 mm |
| 10          | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Laurinsäure                        | Octadecandion-(2.5)                          | 71°    | 170°/ 1 mm |
| 11          | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ 5-Methoxypentan-<br>säure          | 11-Methoxy-undecandion-<br>(2.5)             | 23°    | 167°/13 mm |
| 12          | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Bernsteinsäure-<br>monomethylester | Decandion-(6.9)-säure-<br>methylester-(1)    | —      | 195°/18 mm |
| 13          | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Adipinsäuremono-<br>methylester    | Dodecandion-(8.11)-säure-<br>methylester-(1) | 32°    | 164°/ 1 mm |
| 14          | Octandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ 3-Isoamyloxy-but-<br>tersäure      | 9-Isoamyloxy-decandion-<br>(2.5)             | —      | 139°/ 2 mm |
| 15          | Nonandion-(4.7)-säure-(1)<br>+ Valeriansäure                      | Dodecandion-(3.6)                            | 41°    | 150°/16 mm |
| Tetraketone |   |  |        |            |
| 16          | Octandion-(4.7)-säure-(1)   | Tetradecantetron-<br>(2.5.10.13)             | 105°   | —          |
| 17          | Nonandion-(4.7)-säure-(1)   | Hexadecantetron-<br>(3.6.11.14)              | 116°   | —          |

Die Reaktion verläuft also ähnlich wie bei der Spaltung mit Ammoniak, nur daß sich die wesentlich niedriger siedenden Methylester statt der Säureamide bilden. Eine 1- bis 2-malige Destillation liefert den gewünschten reinen Acylessigester in 60- bis 70-proz. Ausbeute. Auch der nebenher entstandene Ester  $R \cdot CO_2 \cdot CH_3$  läßt sich zu einem erheblichen Teil wiedergewinnen.

Beim Vergleich der geschilderten Verfahren ist ersichtlich, daß zur Gewinnung von  $\gamma$ -Diketonen im allgemeinen nur zwei oder allenfalls drei Arbeitsweisen in weiten Grenzen brauchbar sind. Es ist dies die Elektrolyse (Verfahren 6), die Kondensation der  $\alpha$ -Halogenketone mit Acylessigestern (Verfahren 7) und vielleicht noch die Spaltung der Dialkylfurane (Verfahren 3).

Die auf die eine oder andere Weise hergestellten  $\gamma$ -Diketone bieten in ihren physikalischen Eigenschaften keinerlei Besonderheiten. Viele krystallisieren aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln in schönen weißen Blättchen. Die meisten sind im Vakuum unzerstört destillierbar. Ihr Geruch ist meist schwach und wenig charakteristisch. Sie unterscheiden sich hierdurch von den geruchsstärkeren Monoketonen. Es ist dies ein Beispiel der oft beobachteten Regel, daß durch Häufung geruchsspezifischer Gruppen im gleichen Molekül keine Verstärkung, sondern eine Abschwächung des Geruches erfolgt.

Tafel 2.

Analysen zu Tafel 1.

| Nr. | Bruttoformel            | C gef. % | C ber. % | H gef. % | H ber. % |
|-----|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 1   | $C_8H_{12}O_4$ .....    | 55.58    | 55.78    | 7.08     | 7.03     |
| 2   | $C_{12}H_{20}O_4$ ..... | 62.67    | 63.11    | 8.99     | 8.84     |
| 3   | $C_9H_{14}O_4$ .....    | 58.13    | 58.03    | 7.47     | 7.58     |
| 4   | $C_9H_{16}O_2$ .....    | 69.17    | 69.17    | 9.82     | 10.33    |
| 5   | $C_{10}H_{18}O_2$ ..... | 70.73    | 70.53    | 10.91    | 10.66    |
| 6   | $C_{11}H_{20}O_2$ ..... | 71.53    | 71.68    | 10.96    | 10.95    |
| 7   | $C_{11}H_{20}O_2$ ..... | 71.31    | 71.68    | 11.04    | 10.95    |
| 8   | $C_{12}H_{22}O_2$ ..... | 72.32    | 72.66    | 11.46    | 11.19    |
| 9   | $C_{14}H_{26}O_2$ ..... | 74.03    | 74.27    | 11.67    | 11.59    |
| 10  | $C_{18}H_{34}O_2$ ..... | 76.63    | 76.52    | 12.38    | 12.14    |
| 11  | $C_{12}H_{22}O_3$ ..... | 66.43    | 67.23    | 10.72    | 10.36    |
| 12  | $C_{11}H_{18}O_4$ ..... | 62.25    | 61.64    | 8.59     | 8.47     |
| 13  | $C_{13}H_{22}O_4$ ..... | 64.03    | 64.42    | 9.31     | 9.16     |
| 14  | $C_{15}H_{28}O_3$ ..... | 69.29    | 70.25    | 10.76    | 11.01    |
| 15  | $C_{12}H_{22}O_2$ ..... | 72.50    | 72.66    | 11.00    | 11.19    |
| 16  | $C_{14}H_{22}O_4$ ..... | 65.47    | 66.10    | 8.92     | 8.73     |
| 17  | $C_{16}H_{26}O_4$ ..... | 67.53    | 68.03    | 9.00     | 9.29     |

### Beschreibung der Versuche.

#### [2-Methyl-furfurylidenmethyl]-propyl-keton.

119 g Methylfurfurol und 100 g Methyl-propyl-keton wurden mit einer Lösung von 5 g NaOH in 1600 ccm Wasser 1 Woche geschüttelt und anschließend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers siedete die

Hauptmenge des Rückstandes bei 127—130°/5 mm. Ausb. 153.1 g (79.5% d. Th.). Gelbes Öl vom Sdp.<sub>5</sub> 138.5°.

### 5<sup>3</sup>-Oxo-2-methyl-5-hexyl-furan.

Die Reduktion des Kondensationsproduktes mit katalytisch erregten: Wasserstoff (PtO<sub>2</sub>, Pd-BaCO<sub>3</sub>) führte nicht zu einheitlichen oder leicht trennbaren Reaktionsprodukten. Natriumamalgam reduzierte dagegen erwartungsgemäß nur die Seitenketten-Doppelbindung.

153.1 g Kondensationsprodukt wurden in 450 ccm Alkohol gelöst und 1 Woche mit 2000 g 2.5-proz. Natriumamalgam behandelt (Temp. 10° bis 15°). Von Zeit zu Zeit wurde Essigsäure zugegeben bis zur deutlich sauren Reaktion. Als alles Amalgam verbraucht war, wurde mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand siedete bei 89° bis 90°/1.5 mm. Ausb. 75 g (48.4% d. Th.).

### 2-Methyl-5-hexyl-furan.

Die Reduktion des 5<sup>3</sup>-Oxo-2-methyl-5-hexyl-furans nach Clemmensen führte nicht zu einheitlichen Produkten. Dagegen ließ sich die CO-Gruppe nach dem Verfahren von Wolff-Kishner ohne weiteres zur CH<sub>2</sub>-Gruppe reduzieren.

5 g des Ketons wurden mit etwas mehr als der ber. Menge Hydrazinhydrat unter Zusatz von 10 ccm Alkohol 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausäthern hinterblieben etwa 6 g öliges Hydrazon, das ohne weitere Reinigung im Bombenrohr mit methylalkohol. Natriummethylat-Lösung 10 Stdn. auf 180—200° erhitzt wurde. Nach dem Aufarbeiten ergaben sich 1.3 g (28% d. Th.) 2-Methyl-5-hexyl-furan vom Sdp.<sub>20</sub> 96°, während ein erheblicher Teil des Hydrazons unverändert geblieben war.

### Undecandion-(2.5).

1 g 2-Methyl-5-hexyl-furan wurde mit 1.5 g Essigsäure, 0.5 g Wasser und einem Tropfen 20-proz. Schwefelsäure 1½ Stdn. auf 120° erhitzt. Das Gemisch färbte sich dunkel, und die ursprünglich vorhandenen zwei Schichten verschwanden. Nach dem Verdünnen mit bicarbonathaltigem Wasser, Ausäthern und Aufarbeiten erhielt man 0.95 g (86% d. Th.) Undecandion-(2.5). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schöne weiße Blättchen vom Schmp. 33°.

17.89 mg Sbst.: 46.92 mg CO<sub>2</sub>, 17.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.68, H 10.95. Gef. C 71.53, H 10.96.

### Octandion-(4.7)-säure-(1), „Acetonyl-lävulinsäure“.

3320 g Furalaceton (einmal destilliert) wurden mit 6.5 l Alkohol und 3.3 l Salzsäure (d 1.19) gemischt und in einem Porzellantopf mit Deckel und Rückflußkühler sehr langsam zum Sieden erhitzt. Schnelles Erhitzen löst eine heftige Reaktion aus und begünstigt die Harzbildung. Nach 2-stdg. Sieden goß man die schwarzbraune Flüssigkeit von dem spröden Harz ab, kochte dieses noch einige Male mit etwa 9-proz. Salzsäure aus und dampfte die vereinigten Lösungen und Auszüge ein. Der Eindampfrückstand wurde erneut

in 1000 ccm Wasser aufgenommen, mit viel Aktivkohle entfärbt und eingedampft. Die ausgeschiedene Säure war schon ziemlich rein und ließ sich durch Umkrystallisieren aus wenig Äthylacetat vollends reinigen. Aus den Mutterlaugen des Äthylacetats konnten weitere Mengen gewonnen werden. Gesamtausb. 370 g reine Säure vom Schmp. 77—78°.

11.05 mg Sbst.: 22.52 mg CO<sub>2</sub>, 6.99 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 55.58, H 7.08.

Gab man innerhalb von 2 Tagen 60 g Furalaceton stetig zu einem siedenden Gemisch von 300 ccm Salzsäure und 600 ccm Alkohol, so ließ sich die Ausbeute erheblich verbessern. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 20 g Acetonyl-lävulinsäure.

Aus Furalmethyl-äthyl-keton konnte in gleicher Weise die Nonandion-(4.7)-säure-(1) gewonnen werden. Sie ist in Äthylacetat erheblich schwerer löslich als die Acetonyl-lävulinsäure.

#### Elektrolysen von Diketosäuren mit aliphatischen Säuren.

Als Elektroden wurden zwei Platinnetze verwandt, von denen das kleinere auf ein weites Reagensglas, das als Kühler ausgebildet war, gewickelt wurde, während das andere unter Zwischenschaltung einiger Glasstäbe im Abstand von 2—3 mm hiervon angebracht war. Die Elektrolysen wurden in Methanol durchgeführt. Die Säuren wurden nur zu einem sehr geringen Bruchteil mit Natriummethylat-Lösung neutralisiert, da hierdurch erfahrungsgemäß die Ausbeute an  $\gamma$ -Diketon verbessert wurde. Auf ein Mol. der Diketosäure kamen stets zwei bis drei Mol. der zweiten Säurekomponente zur Anwendung, um möglichst viel der Diketosäure in die gewünschten  $\gamma$ -Diketone zu überführen. Die Stromstärke betrug durchweg zwischen 2—5 Amp., gelegentlich auch weniger. Die Spannung blieb selten unter 30 V und stieg gegen Ende der Elektrolyse bis gegen 90 V. Durch gute Innen- und Außenkühlung konnte ein Sieden des Elektrolyten vermieden werden. Die Elektrolyse wurde abgebrochen, sobald der Elektrolyt alkalisch reagierte. Der Stia-Zähler zeigte dann etwa 20% mehr an Ampèrestunden an, als der Theorie nach aufzuwenden war.

Ein typischer Ansatz war folgender: Elektrolyt: 400 ccm Methanol, 1 g Na, 115 g Acetonyl-lävulinsäure, 193 g Capronsäure. I = 3—5 Amp., E = 50—90 V. Verbraucht 75 Amp./Std. (statt theoretisch 63).

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde mit Essigsäure angesäuert, das Methanol abdestilliert, der Rückstand aus Wasser umgeschmolzen und mit Kaliumcarbonat entsäuert. Die Vakuumdestillation ergab im wesentlichen zwei Fraktionen, von denen die erste aus *n*-Decan, Sdp.<sub>15</sub> 60—70°, bestand, während die zweite (56 g), Sdp.<sub>15</sub> 138—156°, das gewünschte Dodecandion-(2.5) enthielt. Es krystallisiert aus Methanol in weißen Blättchen vom Schmp. 40.5°. Die Ausbeuten betragen zwischen 30—45% an  $\gamma$ -Diketon, bezogen auf die Ausgangs-Diketosäure.

15.87 mg Sbst.: 42.08 mg CO<sub>2</sub>, 16.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.66, H 11.19. Gef. C 72.32, H 11.46.

Der Destillationsrückstand enthielt Tetradecantetron-(2.5.10.13), in dem die  $\gamma$ -Diketo-Konstitution 2-mal auftritt. Es kann durch Umkrystalli-

sieren aus Methanol leicht in farblosen Krystallen gewonnen werden. Schmp. 104—105°.

$\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester.

a) Acylessigester: Das dem gewünschten Acylrest entsprechende Säurechlorid wurde mit der Natriumverbindung des Acetessigsäureäthylesters (10% Überschuß der letzteren) in bekannter Weise umgesetzt. Ich erhielt im allgemeinen zwischen 75—85% d. Th. an Acyl-acetessigester. Dieser enthielt etwas *O*-Acyl-Verbindung, die jedoch nicht entfernt wurde, da sie die weiteren Umsetzungen nicht störte. Ein Mol. des Acyl-acetessigesters wurde in eine Lösung von 25 g Natrium in 700 ccm wasserfreiem Methanol gegeben. Nach etwa 10-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Ganze in 3 l angesäuertes Wasser gegossen und anschließend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers ergab die Destillation des Rückstands (Widmer-Spirale) im wesentlichen zwei Fraktionen. Die erste enthielt neben Acetessigsäuremethylester den Methylester der Säure, die dem Acylrest entspricht. Die zweite Fraktion, die etwa 30° höher siedete, bestand aus fast reinem Acylessigsäuremethylester.

Beispielsweise konnte ich nach dieser Vorschrift ohne Schwierigkeiten folgende Verbindungen mit Ausbeuten von 65—70% herstellen:

Isovalerylessigester, Sdp.<sub>2</sub> 64°,  
 Capronylessigester, Sdp.<sub>11</sub> 109°,  
 Önanthylelessigester, Sdp.<sub>7</sub> 115°,  
 Phenacetylessigester, Sdp.<sub>3</sub> 125° usw.

b)  $\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester: Ein Mol Acylessigester wurde durch Sieden mit 23 g Natrium in 750 ccm Äther in die Natriumverbindung übergeführt. Nach dem Abkühlen auf etwa 0° gab man unter Schütteln 1.05 Mole frisch destilliertes trocknes Bromaceton hinzu. Unter Selbsterwärmung schied sich Natriumbromid ab. Das Gemisch wurde noch einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, um die Natriumbromid-Bildung zu vollenden. Nach dem Abkühlen wurde in angesäuertes Wasser gegeben, die äther. Lösung abgetrennt und der Äther abdestilliert. Der Rückstand entsprach mengenmäßig etwa der theoretisch zu erwartenden Ausbeute. Durch Destillation in gutem Vak. ließen sich jedoch meist nur 40—60% an  $\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester gewinnen, während ein erheblicher Teil als nicht destillierbares dunkles Öl zurückblieb.

Ähnliche Umsetzungen ließen sich an Stelle des Bromacetons auch mit  $\omega$ -Brom-acetophenon, 3-Brom-butanon-(2) usw. durchführen.

Die meisten der so erhaltenen Kondensationsprodukte wurden ohne Destillation und Reinigung für weitere Umsetzungen verwandt. In reinem Zustand isoliert wurden u. a. folgende Verbindungen:

$\alpha$ -Capronyl-lävulinsäuremethylester, Sdp.<sub>2.5</sub> 143°,  
 $\alpha$ -Heptenoyl-lävulinsäuremethylester, Sdp.<sub>0.5</sub> 123°,  
 $\alpha$ -Isovaleryl- $\beta$ -methyl-lävulinsäuremethylester, Sdp.<sub>12</sub> 142°.