

DALEEP SINGH DEORHA und PADMA GUPTA

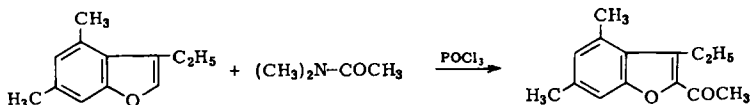
Notiz über *N,N*-Dimethyl-acetamid als Acylierungsmittel

Aus dem Chemistry Department, University of Rajasthan, Jaipur, Indien

(Eingegangen am 23. September 1963)

Nach Beobachtungen von D. S. DEORHA und Mitarbb.¹⁾ verläuft die Formylierung von Benzofuranen durch *N,N*-Dimethyl-formamid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid unter sehr milden Bedingungen und mit guter Ausbeute.

Da das Formyl-Wasserstoffatom des *N,N*-Dimethyl-formamids an der Reaktion offenbar nicht teilnimmt, darf man annehmen, daß bei seiner Substitution durch eine Methylgruppe die obige Umsetzung zu einem Methylketon führt. Wie erwartet, reagiert *N,N*-Dimethyl-acetamid mit 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran²⁾ in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu einem Methylketon.



Dieses ist identisch mit 4.6-Dimethyl-3-äthyl-2-acetyl-benzofuran, das man entweder aus 2-Hydroxy-4.6-dimethyl-propiophenon²⁾, Bromaceton und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Methyläthylketon oder durch Umsetzung von Dimethylcadmium mit 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran-carbonsäure-(2)-chlorid²⁾ in Äther erhält.

Eine ausführliche Untersuchung der Acylierungsreaktion mit *N,N*-Dimethyl-acetamid ist im Gange.

Dem Direktor des Chemistry Department, University of Rajasthan, Herrn Prof. Dr. R. C. MEHROTRA, danken die Autoren herzlich für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N-Dimethyl-acetamid³⁾, 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran²⁾ und 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran-carbonsäure-(2)²⁾ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

4.6-Dimethyl-3-äthyl-2-acetyl-benzofuran

a) 10.0 ccm auf 5° gekühltes *N,N*-Dimethyl-acetamid werden mit 3.0 g frisch dest. POCl_3 und anschließend mit 1.7 g 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran in 15 ccm *N,N*-Dimethyl-acetamid versetzt. Das Gemisch wird auf siedendem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat behandelt, bis die CO_2 -Entwicklung aufhört; das Reaktionsprodukt wird in üblicher Weise mit Äther isoliert. Man entfernt den Äther, destilliert den Rückstand bei 110°/2 Torr und kristallisiert das erstarrte Destillat aus verd. Äthanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 54°, Ausb. 1.5 g.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.45 Gef. C 77.56 H 7.31

1) F. M. DEAN, D. S. DEORHA, J. C. KNIGHT und T. FRANCIS, J. chem. Soc. [London] 1961, 327.

2) F. M. DEAN, P. HALEWOOD, S. MONGOLSUK, A. ROBERTSON und W. B. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] 1953, 1250.

3) J. R. RUHOFF und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 59, 401 [1937].

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Kastanienbraune Nadeln, Schmp. 265° (aus Essigester).

$C_{20}H_{20}N_4O_5$ (396.4) Ber. N 14.13 Gef. N 14.29

b) 9 g 2-Hydroxy-4.6-dimethyl-propiophenon, 7 g Bromaceton und 9 g wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 50 ccm Methyläthylketon 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Eindampfen der filtrierten Lösung und Umkristallisieren des Rückstandes liefert farblose Nadeln von 4.6-Dimethyl-3-äthyl-2-acetyl-benzofuran. Schmp. und Misch-Schmp. 54°, Ausb. 8.4 g.

c) Man behandelt 5 g 4.6-Dimethyl-3-äthyl-benzofuran-carbonsäure-(2) in 50 ccm trockenem Chloroform mit 5 g Phosphorpentachlorid. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Benzol gelöst, das Solvens abdestilliert und der verbleibende Rest $\frac{1}{2}$ Stde. i. Vak. auf 50° erwärmt. Man löst den Rückstand in 50 ccm Äther, versetzt mit der äquivalenten Menge Dimethylcadmium in 50 ccm Äther, erhitzt 2 Stdn. zum Sieden und behandelt anschließend mit einem geringen Überschuß an verd. Schwefelsäure. Die Ätherphase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verbleibt ein langsam erstarrendes Öl, das aus verd. Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 54° kristallisiert. Die Verbindung ist mit dem unter a) und b) erhaltenen 4.6-Dimethyl-3-äthyl-2-acetyl-benzofuran identisch. Ausb. 3.2 g.