

Gerhard Lohaus, Walter Friedrich und J. Peter Jeschke

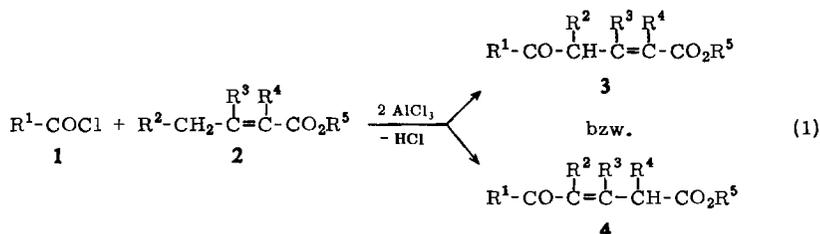
Aufbaureaktionen mit β,β -Dialkyl-acrylsäureestern

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst
(Eingegangen am 6. Juli 1966)

β,β -Dialkyl-acrylsäureester lassen sich unter Friedel-Crafts-Bedingungen in der Allylstellung substituieren. Es werden Beispiele für die Anwendung der Reaktion zum Aufbau von ungesättigten δ -Ketosäureestern und ihren Folgeprodukten wie α -Pyronen, gesättigten δ -Ketosäureestern, verzweigten Carbonsäuren und ihren Estern, substituierten Valerolactonen sowie verzweigten ungesättigten und gesättigten Ketonen gebracht.

Die unter dem Titel „Eine ungewöhnliche Acylierung unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion“ erschienene Publikation von *Alkonyi*¹⁾ nehmen wir zum Anlaß, über Ergebnisse zurückliegender Untersuchungen an β,β -Dimethyl-acrylsäure und verwandten Verbindungen zu berichten

Die von *Alkonyi* beschriebene Acylierung ist nicht auf β,β -Dimethyl-acrylsäure-ester beschränkt, sondern läßt sich auch auf andere β,β -Dialkyl-acrylsäureester anwenden²⁾. Es ergibt sich daraus ein Aufbauprinzip von einiger Anwendungsbreite, das wir aus Gründen einer leichteren Übersicht durch die allgemeine Gleichung (1) beschreiben wollen.



Hierin können die Reste R^2 bis R^4 Alkylgruppen sein, gegebenenfalls auch paarweise als Bestandteile eines cycloaliphatischen Ringes, R^2 und R^4 außerdem auch Wasserstoffatome. R^5 stellt zweckmäßig einen primären Alkylrest dar. Die Säurechlorid-Komponente **1** läßt sich innerhalb weiter Grenzen variieren. Es können mono- oder polyfunktionelle gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder hydroaromatische sowie auch aromatische oder heterocyclische Säurechloride eingesetzt werden.

¹⁾ *I. Alkonyi*, Chem. Ber. **98**, 3099 (1965).

²⁾ *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *W. Friedrich, J. P. Jeschke* und *G. Lohaus*) Belg. Pat. 637170 C. A. **62**, 7645 (1965), Dtsch. Prior. v. 8. 10. 62.

Von den bekannten Friedel-Crafts-Katalysatoren bewähren sich Aluminiumchlorid oder -bromid weitaus am besten. Man benötigt davon 2 Mol für einen Molumsatz nach Gleichung (1). Die Kondensation erfolgt im allgemeinen schon bei Raum- oder wenig erhöhter Temperatur glatt. Als Lösungsmittel sind deshalb leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenechlorid oder Äthylenechlorid, die den Reaktionsansatz homogen lösen und gefahrloses Arbeiten auch in größerem Maßstab erlauben, am besten geeignet. Die Ausbeuten an den Kondensationsprodukten betragen in den meisten Fällen zwischen 60 und 80%. Die Tab. 1 enthält eine Auswahl von Verbindungen der Typen 3 und 4 bzw. ihrer Mischungen, die auf diese Weise dargestellt wurden.

Tab. 1. Nach Gleichung (1) dargestellte ungesättigte δ -Ketosäureester der Typen 3 und 4 bzw. ihrer Mischungen

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Sdp./Torr
3/4a	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	79–80°/5
b	CH ₂ Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	120–122°/5
c	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	66°/2
d	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	100–120°/5
e	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	87–89°/4
f	CH ₃	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –		H	CH ₃	132–136°/10
g	CH ₃	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –		H	CH ₃	123–130°/0.03
h	H ₃ C–CH=CH–CH=CH–	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	130–133°/0.001
i	(CH ₃) ₂ C=CH–	H	CH ₃	H	CH ₃	94–97°/2
j	(CH ₃) ₂ C=CH–	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	99°/0.01
k	c-C ₆ H ₁₁	H	CH ₃	H	CH ₃	121–122°/0.02
l	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	120–124°/0.001
m	<i>p</i> -Cl–C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	CH ₃	140–141°/0.001
n	<i>o</i> -F–C ₆ H ₄	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –		H	CH ₃	150–154°/0.001
o	<i>o</i> , <i>p</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	158–162°/0.001
p		H	CH ₃	H	CH ₃	110–118°/0.001
q ^{a)}		H	CH ₃	H	CH ₃	Schmp. 136°
r ^{a)}	–[CH ₂] ₈ –	H	CH ₃	H	CH ₃	b)

a) Bifunktionelle Kondensationsprodukte.

b) Charakterisiert durch Umwandlung in das Bis- α -pyron.

Da unter den Reaktionsbedingungen eine Verlagerung der Doppelbindung in den Kondensationsprodukten nicht auszuschließen ist, muß man bei gleichartig substituierten β,β -Dialkyl-acrylsäureestern (2) wegen der zwei möglichen Positionen der Doppelbindung sowie der sterischen Anordnung der Substituenten an dieser Bindung mit dem Auftreten von vier isomeren Reaktionsprodukten rechnen. Bei ungleichartig substituierten Dialkyl-acrylsäureestern erhöht sich wegen der zwei verschiedenen denkbaren Angriffspunkte für das Säurechlorid die Zahl der möglichen Isomeren auf acht, von denen jeweils vier das gleiche Kohlenstoffgerüst haben. Bei dieser Betrachtung sind die weiteren Isomeriefälle, die sich aus einer Keto-Enol-Tautomerie ergeben würden, noch nicht einmal berücksichtigt. Eine präparative Trennung würde natürlich einen außerordentlich großen Aufwand erfordern. Zum

Glück bilden sich jedoch, wie am Gaschromatogramm zu erkennen, keineswegs alle Isomeren in gleicher Menge, sondern es treten im allgemeinen nicht mehr als drei wesentliche Komponenten auf, die sich durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung zumeist auf ein gemeinsames Kohlenstoffgerüst zurückführen lassen.

Ob die Kondensationsprodukte bevorzugt die Struktur 3 oder 4 besitzen, hängt offenbar von der Art der Substituenten R² bis R⁴ ab. Die Frage läßt sich mittels der IR- und vor allem der UV-Spektren weitgehend klären, da umfangreiches Vergleichsmaterial über α,β -ungesättigte Ketone existiert^{3,4)}. Tab. 2 zeigt die Lage des Absorptionsmaximums einiger Kondensationsprodukte sowie geeigneter Modellsubstanzen, die z. T. selbst hergestellt und zum Vergleich herangezogen wurden.

Tab. 2. UV-Absorptionsmaxima in Methanol-Lösung

Verbindung	λ_{\max} [m μ]	ϵ	Vergleichsverbindung	λ_{\max} [m μ]	ϵ
3/4a	212	12 600	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	217	12 300
q	213	20 200	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	4) 238	10 700
i	236	12 600	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3 \end{array}$	4) 266.5	21 900
f	240.5	6 500	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	3) 249	> 4 000
g	249	7 200	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	3) 240	13 000
l	243	12 500	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}=\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3 \end{array}$	261	16 300

Es zeigte sich, daß bei der Kondensation von β,β -Dimethyl-acrylsäureestern mit beliebigen Säurechloriden fast ausschließlich Produkte der Struktur 3 gebildet werden. Die gleiche Tendenz wird beibehalten, wenn R⁴ für eine Alkylgruppe steht. Trägt dagegen das β -Kohlenstoffatom des Esters 2 einen oder zwei längere Alkylreste, so gewinnt Struktur 4 in den Kondensationsprodukten an Bedeutung.

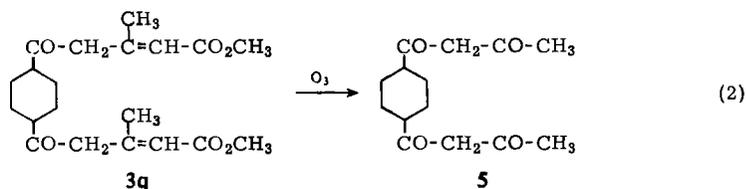
Von den einfachen ungesättigten Carbonsäureestern ist bekannt, daß sich in Gegenwart stark basischer Katalysatoren ein Gleichgewicht hinsichtlich der Lage der Doppelbindung einstellt. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Kohlenstoffgerüst der Ester wurde vor allem von *Kon*, *Linstead* und Mitarbb. eingehend untersucht⁵⁾. Bei den nach Gleichung (1) gewonnenen ungesättigten δ -Ketoestern ist jedoch auch unter den sauren Reaktionsbedingungen ihrer Bildung eine Verschiebung der Doppelbindung ohne weiteres verständlich, etwa über eine Anlagerung und Abspaltung von Chlorwasserstoff.

3) z. B. *A. F. Gillam* und *E. S. Stern*, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Edward Arnold Ltd., London 1960.

4) *G. Scheibe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 586 (1925).

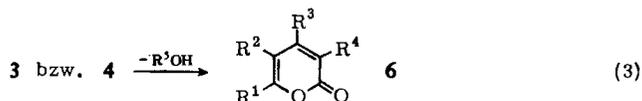
5) Zusammenfassung in *S. W. Baker*, Tautomerism, S. 154 ff., George Routledge & Sons, Inc., London 1934.

Bei der kristallisierten Verbindung **3q** ermittelten wir die Lage der Doppelbindung außer auf spektroskopischem Wege noch durch Ozonspaltung zum Tetraketon **5**.



Die Verbindungen **3** sind ihrer Struktur nach vinyloge β -Ketoester. Sie geben mit Eisen(III)-chlorid jedoch nur bei längerem Stehenlassen die Andeutung einer Farb-reaktion und lassen auch im IR-Spektrum keinen Hinweis auf eine Enolisierung erkennen.

Die ungesättigten δ -Ketoester **3** bzw. **4** sind im allgemeinen flüssig. Außer durch Elementaranalyse, UV- und IR-Spektrum charakterisierten wir sie deshalb vielfach durch Überführung in die fast durchweg kristallisierten α -Pyrone. Der Lacton-Ringschluß läßt sich in vielen Fällen sowohl mit sauren als auch mit basischen Katalysatoren sehr leicht und mit hoher Ausbeute durchführen⁶⁾.



Über die Kondensationsreaktion (1) werden so zahlreiche α -Pyrone mit verschiedenartigen Substituenten leicht zugänglich⁷⁾. Tab. 3 zeigt eine Auswahl von α -Pyrone, die nach Gleichung (3) hergestellt wurden. Einige dieser Lactone sind literaturbekannt⁷⁻¹³⁾. Die Verbindungen besitzen recht charakteristische UV-Spektren, deren Maxima, soweit wir sie bestimmten, in die Tabelle aufgenommen wurden. Die Hinderung der Komplanarität durch *o*-ständige Substituenten in 6-Aryl- α -pyronen oder durch Alkylgruppen in 5-Stellung des Heterocyclus kommt darin deutlich zum Ausdruck.

6) *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. J. P. Jeschke, W. Friedrich und G. Lohaus) Belg. Pat. 643 891, C. A. 64, 2060 (1966), Dtsch. Prior. v. 15. 2. 1963.

7) Zusammenfassende Darstellungen über α -Pyrone: L. F. Cavalieri, Chem. Reviews 41, 565 (1947); R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, 2. Aufl., Vol. 1, S. 354 ff., J. Wiley and Sons, Inc., New York 1959; E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IV B, S. 815, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princeton 1959.

8) R. Anschütz, P. Bendix und W. Kerp, Liebigs Ann. Chem. 259, 154 (1890).

9) K. E. Schulte, J. Reisch und O. Heine, Arch. Pharmaz. 294, 236 (1961).

10) G. A. Berchtold, G. R. Harvey und G. E. Wilson, J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).

11) G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 841 (1894).

12) R. H. Wiley und J. G. Esterle, J. org. Chemistry 21, 1335 (1956).

13) *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. G. Lohaus und C. Beermann), Dtsch. Bundes-Pat. 1 159 962, C. A. 60, 13 227 (1964).

Tab. 3. Durch Cyclisierung der Ketoester 3 bzw. 4 dargestellte α -Pyrone 6

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.	λ_{\max} [m μ] (Methanol)	ϵ
6a ⁸⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	51°	295	6 500
b ^{a)11)}	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	70°		
c	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	74°		
d	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	82°		
e	CH ₂ Cl	H	CH ₃	H	78°		
f	CH ₂ Cl	H	CH ₃	CH ₃	74°		
g ¹⁰⁾	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H	79°		
h	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H	64°		6 100
i	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	46°		6 300
j	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Sdp.-0,191 -92°	303,5	6 000
k ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	73°	305	6 500
l ^{a)}	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	47°	300	7 600
m	H ₃ C-CH=CH-	H	CH ₃	H	59°		
n ^{12,13)}	(CH ₃) ₂ C=CH-	H	CH ₃	H	47°		10 700
o	(CH ₃) ₂ C=CH-	H	CH ₃	CH ₃	112°	332	12 200
p	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	H	CH ₃	H	62°		
q ⁹⁾	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	90°	328	13 500
r ^{a)}	C ₆ H ₅	H ₂ C=CH-CH ₂ -	CH ₃	H	102°	314	9 800
s ^{a)}	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H ₂ C=CH-CH ₂ -	76°	332	17 300
t ^{a)}	C ₆ H ₅	HC≡C-CH ₂ -	CH ₃	H	125°	313	10 300
u	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	114°	333	15 200
v	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	126°	334	16 900
w ^{a)}	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	110°	320	11 000

x	$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	CH_3	H	134°	317	10 100
y^{a)}	$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_3H_7	CH_3	H	110°	315.5	10 300
z^{a)}	$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	CH_3	H	89°	317	11 000
aa	$o,p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	CH_3	H	115°	318	11 400
ab^{a)}	$o,p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	C_2H_5	CH_3	H	114°	308	8 800
ac	$o\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	CH_3	H	94°	322	12 100
ad	$p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	CH_3	H	130°	330	16 000
ae	$o,o'\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	CH_3	H	125°	295	7 900
af	$o,p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	CH_3	H	124°	312	11 100
ag^{a)}	$p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	CH_3	H	153°	314	11 400
ah	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	CH_3	H	78°	297	7 300
ai	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	H	CH_3	H	106°	358	22 300
aj		H	CH_3	H	70°		
ak^{b)}	$-\text{[CH}_2\text{]}_8-$	H	CH_3	H	100°	297	13 500
al^{b)}		H	CH_3	H	230°	299	16 200
am^{b)}	$-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	H	CH_3	H	152°		
an^{c)}	CH_3	H	H	H	Sdp. ₁₀ 87—90°		
ao^{c)}	CH_2Cl	H	H	H	Sdp. _{0.7} 120—122°		

a) Hergestellt durch Alkylierung 4.6-substit. α -Pyrone.

b) Bis- α -pyrone aus Dicarbonsäure-dichloriden.

c) Aus Vinylsäure-methylester und Acetylchlorid bzw. Chloracetylchlorid.

Zum Mechanismus der unerwarteten Kondensation (1) könnte man sich vorstellen, daß unter den Reaktionsbedingungen die Einstellung eines prototropen Gleichgewichts vom α,β -ungesättigten Ester **2** her erfolgt und der entstehende β,γ -ungesättigte Ester als die eigentlich reaktive Form ständig abreagiert. Die Umsetzung von nicht konjugierten Olefinen mit Säurechloriden unter Friedel-Crafts-Bedingungen ist ja schon lange bekannt¹⁴⁾. Für einen solchen Reaktionsverlauf würde die Beobachtung sprechen, daß bei Verwendung des prototropen β -Methylen-buttersäureesters die gleichen Produkte erhalten werden wie mit β,β -Dimethyl-acrylsäureester, dazu unter noch milderen Bedingungen. Auch der Befund, daß bei der Hydroformylierung von β,β -Dimethyl-acrylsäureester¹⁵⁾ kein γ -, sondern ausschließlich δ -Lacton entsteht, weist auf eine intermediäre Bildung des β,γ -ungesättigten Esters als reaktive Form hin. Weiterhin zeigte sich, daß bei β -Methyl- β -n-propyl-acrylsäureester, und zwar bei beiden stereoisomeren Formen, der Acylrest überwiegend in die Propylgruppe eintritt, d. h. in die Gruppe, in welche eine Verlagerung der Doppelbindung bevorzugt erfolgen sollte. Der Strukturbeweis wurde in diesem Fall durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung und gaschromatographischen Vergleich des gesättigten δ -Ketoesters mit authentischem Material geführt.

Gegen einen derartigen Reaktionsmechanismus scheinen uns jedoch folgende Argumente zu sprechen.

1. β,β -Dimethyl-acrylsäure-methylester und β -Methylen-buttersäure-methylester geben mit molaren Mengen Aluminiumchlorid in Methylenchlorid Komplexe, deren IR-Spektren sich eindeutig unterscheiden. Auch nach 14tägigem Stehenlassen der Lösungen bei Raumtemperatur sind beide Spektren unverändert, es ist also keine Isomerisierung in Richtung auf einen gemeinsamen Komplex zu erkennen.

2. β,β -Diäthyl-acrylsäure-methylester, der durch Natriummethylat im Gleichgewicht fast zur Hälfte in den β,γ -ungesättigten Ester umgewandelt wird, bleibt beim Kochen in Äthylenchlorid in Gegenwart molarer Mengen Aluminiumchlorid unverändert. Zusätzliches Einleiten von Chlorwasserstoff zeigt ebenfalls keinen Effekt. Bei unvollständigem Umsatz nach Gleichung (1) mit einem Unterschub Acetylchlorid wird der nicht verbrauchte Ester unverändert zurückgewonnen.

3. β -Äthyl-acrylsäure-methylester, dessen Tendenz zur Verlagerung der Doppelbindung in die β,γ -Position wohl zumindest ebenso groß sein sollte wie bei β,β -Dimethyl-acrylsäure-methylester, geht unter Friedel-Crafts-Bedingungen keine Kondensation ein.

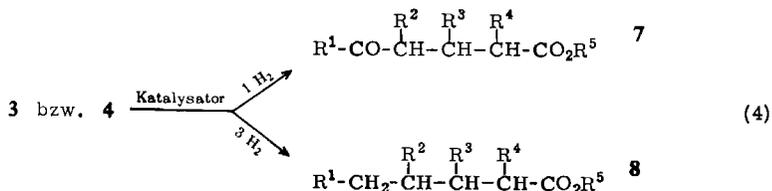
Wenn auch nach dem Gesagten eine vorgelagerte Isomerisierung als Ursache für die ungewöhnliche Friedel-Crafts-Reaktion α,β -ungesättigter Ester **2** zweifelhaft bleibt, so konnten wir andererseits keinen sicheren Beweis für den als Alternative erwogenen Ablauf der Reaktion über einen cyclischen Komplex des Aluminiumchlorids zwischen Alkoxy-carbonylgruppe einerseits und *cis*-ständiger Methyl- bzw. Methylengruppe andererseits erbringen. Wir müssen deshalb die Frage nach dem Reaktionsmechanismus noch offen lassen.

¹⁴⁾ z. B. J. Kondakoff, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 576 (1892); Ber. dtsh. chem. Ges. 25, Ref. 864 (1892); S. Krapivin, Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou 1908, 1, C. 1910 I, 1335; H. Wieland und L. Bettag, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2246 (1922) u. a.

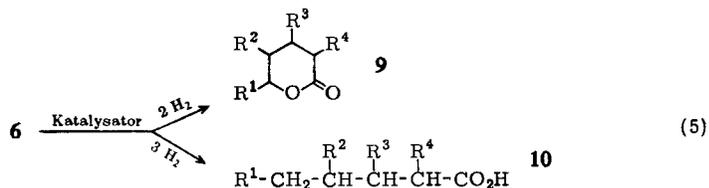
¹⁵⁾ J. Falbe und F. Korte, Angew. Chem. 74, 900 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 657 (1962).

Da β,β -Dialkyl-acrylsäureester nach verschiedenen Methoden gut zugänglich sind — z. B. durch Reformatzky-Reaktion¹⁶⁾, Wittig-Reaktion¹⁷⁾, nach der Phosphonester-Methode¹⁸⁾ oder aus der Reaktion von Ketonen mit Ketenen über β -Lactone¹⁹⁾ — schienen uns die aus ihnen leicht darstellbaren ungesättigten δ -Ketoester hinreichend interessant, um einige sich aus ihren Folgereaktionen ergebende synthetische Möglichkeiten zu untersuchen. So können z. B. nicht nur α -Pyrone, sondern auch andere Heterocyklen erhalten werden. Darüber soll gesondert berichtet werden. Die Hydrierung der δ -Ketoester **3** und **4** und der α -Pyrone **6** führt meist in guten Ausbeuten zu verzweigten gesättigten δ -Ketoestern, verzweigten Carbonsäureestern, substituierten Valerolactonen und verzweigten gesättigten Carbonsäuren, die alkalische Spaltung zu ungesättigten und gesättigten Ketonen. Das soll nachfolgend in allgemeiner Schreibweise dargelegt und im experimentellen Teil an einigen ausgewählten Beispielen beschrieben werden.

Bei der katalytischen Hydrierung der ungesättigten δ -Ketoester **3** und **4** erfolgt je nach Reaktionsbedingungen und Struktur der Verbindungen Aufnahme von ein oder drei Mol Wasserstoff. Es entstehen gesättigte δ -Ketoester (**7**) oder verzweigte gesättigte Carbonsäureester (**8**).



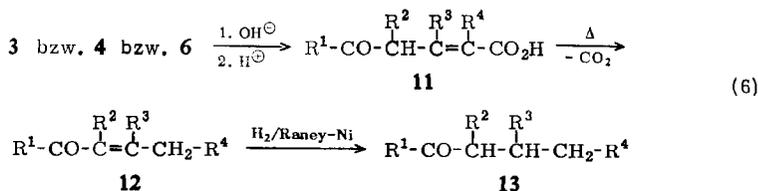
Die α -Pyrone **6** nehmen 2 bzw. 3 Mol Wasserstoff auf, wobei sich gesättigte δ -Lactone (**9**) oder gesättigte Carbonsäuren (**10**) bilden. Die Hydrierung von einfachen α -Pyrone wurde erstmals von *Wiley* und *Hart* genauer untersucht²⁰⁾.



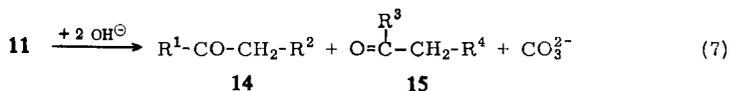
Welche Hydrierbedingungen im Einzelfall zu wählen sind, muß jeweils erprobt werden. Die Beispiele im experimentellen Teil geben dafür Anhaltspunkte.

- 16) Zusammenfassung: *R. L. Shriner*, *Organic Reactions*, 5. Aufl., Vol. 1, S. 1–37, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1954.
- 17) Zusammenfassung: *A. Maercker*, *Organic Reaktionen*, Vol. 14, S. 270–490, insbes. S. 335 ff., J. Wiley and Sons, Inc., New York 1965.
- 18) *L. Horner*, *H. Hoffmann* und *H. G. Wippel*, *Chem. Ber.* **91**, 61 (1958); *W. S. Wadsworth, jr.* und *W. D. Emmons*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1733 (1961); *S. Trippett* und *D. M. Walker*, *Chem. and Ind.* **1961**, 990; *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. *W. Stilz* und *H. Pommer*) *Dtsch. Bundes-Pat.* 1 109 671, C. **1962**, 1832.
- 19) Zusammenfassung: *H. E. Zaugg*, *Organic Reaktionen*, Vol. 8, S. 313–341, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1954; *G. Quadbeck*, *Angew. Chem.* **68**, 361–370 (1956).
- 20) *R. H. Wiley* und *A. J. Hart*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2340 (1955). Dort auch ältere Literaturangaben über Hydrierungen von α -Pyrone.

Zu ungesättigten Ketonen **12** gelangt man durch alkalische Spaltung der Ketoester **3** und **4** bzw. der α -Pyrone **6** und Destillation der Ketosäuren **11**. Dabei verlagert sich die Doppelbindung im allgemeinen in die Konjugation zur Carbonylgruppe, in welcher Position sie sich leicht katalytisch hydrieren (**13**) läßt.



Die Säuren **11** können auch beim Kochen mit Alkali, vermutlich über eine Verlagerung der Doppelbindung in die β , γ -Stellung, entsprechend Gleichung (7) zu Alkylketonen gespalten werden.



Solche Spaltungen von α -Pyrone wurden schon von *Ciamician* und *Silber* beschrieben^{11,21)}.

Eine Erweiterung erfahren die beschriebenen präparativen Anwendungen noch durch die Möglichkeit, die aus β , β -Dimethyl-acrylsäureestern erhaltenen, in 4- und 6-Stellung substituierten α -Pyrone zu alkylieren, was wohl zuerst *Ciamician* und *Silber*¹¹⁾ beobachtet haben. Dabei blieb jedoch offen, ob der Substituent in die 3- oder 5-Stellung eingetreten war. Tatsächlich beobachteten wir bei der Alkylierung verschiedener α -Pyrone, daß sowohl die 3- als auch die 5-Alkylverbindungen entstanden, dabei allerdings durchweg die 5-Alkylverbindung in größerer Ausbeute (Beispiele **6ag** und **6k/6l**, S. 673). Die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation erfordert leider bisweilen einigen experimentellen Aufwand. Zur Zuordnung der Struktur eignet sich am besten das UV-Spektrum sowie die Spaltung zu den Ketonen.

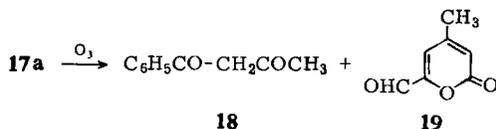
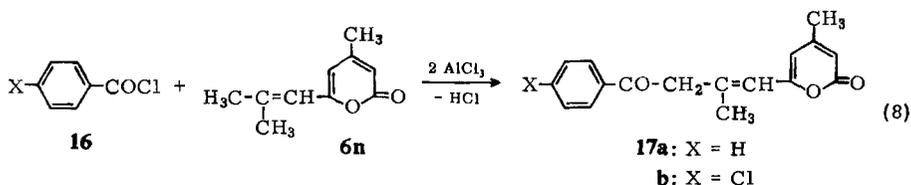
Auch die Einführung von ungesättigten Alkylresten ist möglich, womit man Ausgangspunkte für weitere Folgereaktionen, z. B. Ringschlüsse, erhält, auf die wir jedoch in diesem Rahmen nicht weiter eingehen wollen.

Die Alkylierungen führt man zweckmäßig in möglichst konzentrierter Lösung durch. Eine 3,5-Dialkylierung war auch bei größerem Überschuß des Alkylierungsmittels und der Base oder bei stufenweiser Reaktion nicht möglich, während *Ciamician* und *Silber*^{11,21)} bei ihren nur in 6-Stellung substituierten α -Pyrone den Eintritt von zwei Methylgruppen beobachteten.

Ein weiterer Fall einer Allylsubstitution unter Friedel-Crafts-Bedingungen soll zum Schluß beschrieben werden. 4-Methyl-6-[2-methyl-propenyl]-pyron-(2)¹²⁾ (**6n**), das sich außer durch die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (3) auch durch Selbstkondensation von β , β -Dimethyl-acrylsäure in Polyphosphorsäure darstellen läßt¹³⁾, wird durch Ben-

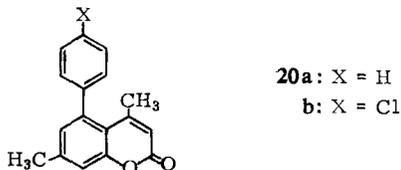
21) G. *Ciamician* und P. *Silber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2340 (1893).

zoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Seitenkette acyliert, während andere elektrophile Substitutionen an der 3-Stellung des Ringes angreifen.



Der Strukturbeweis für **17a** ergibt sich aus der Elementaranalyse, der Ozonolyse zu Benzoylacetone und dem Aldehyd **19**, der auch durch partielle Ozonspaltung von **6n** erhalten werden kann, sowie aus dem UV-Spektrum, das mit seinen beiden Maxima bei 240 m μ ($\epsilon = 18900$) und 330 m μ ($\epsilon = 10700$) ganz klar die getrennten chromophoren Systeme des Acetophenons und des α -Pyrons **6n** zeigt.

Beim Erwärmen in Polyphosphorsäure auf 80° oder bei der Einwirkung von Alkali-alkoholaten gehen die Verbindungen **17** unter Verlust von einem Mol. Wasser in neue, kristallisierte Substanzen über, die vermutlich als Cumarine (**20**) anzusprechen sind.



Herrn Prof. Dr. *W. Schultheis* und Herrn Dr. *H. Bestian* möchten wir für ihr förderndes Interesse herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

Alle UV-Spektren wurden in methanolischer Lösung aufgenommen, alle Hydrierungen unter Normaldruck durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop oder auf der Kofler-Heizbank bestimmt und sind korrigiert.

Ungesättigte Ketoester 3 bzw. 4

Die bevorzugte Arbeitsweise zur Darstellung der in Tab. 1 angegebenen Ester sowie weiterer Verbindungen des gleichen Typs wird durch die Beispiele 1) bis 7) illustriert. Je nach Struktur des Säurechlorids **1** bzw. des Esters **2** empfehlen sich unterschiedliche Reaktionstemperaturen und -zeiten. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten scheint keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf zu haben. Bei der Gewinnung höhersiedender Ketoester, insbesondere beim Einsatz aromatischer Säurechloride, ist vor dem Destillieren alle Säure sorgfältig auszuwaschen. Andernfalls erfolgt bereits während der Destillation weit-

gehend Cyclisierung zum α -Pyron. Nicht umgesetztes aromatisches Säurechlorid kann z. B. durch Zusatz von Methanol und mehrstdg. Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur vor dem Neutralwaschen unschädlich gemacht werden.

1) *5-Oxo-3.7-dimethyl-octadien-(2(3).6)-säure-(1)-methylester (3/4i)*: Zu einer Suspension von 550 g wasserfreiem *Aluminiumchlorid* in 1000 ccm trockenem Methylenchlorid wird eine Mischung aus 236 g β . β -*Dimethyl-acrylsäure-chlorid* und 228 g β . β -*Dimethyl-acrylsäure-methylester* unter Rühren getropft; die Mischung erwärmt sich auf ca. 40°. Anschließend wird noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen gießt man auf Eis, trennt die Schichten, extrahiert die wäbr. Phase noch einmal mit Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Lösungen mit Wasser und gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Ausb. 290 g (74%), Sdp.₂ 94–97°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.2) Ber. C 67.3 H 8.2 I OCH₃ 15.8 Gef. C 67.0 H 8.4 OCH₃ 15.7

2) *6-Chlor-5-oxo-3-methyl-hexen-(2(3))-säure-(1)-methylester (3/4b)*: Zu einer Suspension von 532 g AlCl_3 in 250 ccm Äthylenchlorid und 282 g *Chloracetylchlorid* werden bei 50–60° 230 g β . β -*Dimethyl-acrylsäure-methylester* so zugegeben, daß die Temperatur gerade gehalten wird. Anschließend wird noch 1 Stde. auf 65–70° erhitzt und nach 1) aufgearbeitet. Ausb. 280 g (74%), Sdp.₅ 120–122°.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (190.6) Ber. C 50.4 H 5.8 Cl 18.6 Gef. C 50.4 H 6.0 Cl 18.9

3) *5-Oxo-2.4-dimethyl-3-äthyl-hexen-(2(3))-säure-(1)-äthylester (3/4e)*: Aus 17 g *Acetylchlorid* und 34 g α -*Methyl- β . β -diäthyl-acrylsäure-äthylester* und 60 g AlCl_3 in 60 ccm CH_2Cl_2 erhält man bei 0–5° in 3 Stdn. 21.2 g (54%) *Ketoester* vom Sdp.₄ 87–89°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3) Ber. C 67.9 H 9.5 Gef. C 67.7 H 9.5

4) *1-Methoxycarbonylmethylen-2-acetyl-cyclopentan (3f)* bzw. *1-Methoxycarbonylmethyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (4f)*: 90 g AlCl_3 werden in 80 ccm Methylenchlorid vorgelegt und mit 30 g *Acetylchlorid* versetzt. Dazu tropft man 42 g *Cyclopentyliden-essigsäure-methylester* in 20 ccm Methylenchlorid, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und arbeitet mit Wasser auf: 47 g (86%) *Ketoester* vom Sdp.₁₀ 132–136°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2) Ber. I OCH₃ 17.0 Gef. OCH₃ 16.7

5) *1-Methoxycarbonylmethylen-2-[o-fluor-benzoyl]-cyclohexan (3n)* bzw. *1-Methoxycarbonylmethyl-2-[o-fluor-benzoyl]-cyclohexen-(1) (4n)*: Zu einer Suspension von 30 g AlCl_3 in 30 ccm CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren eine Mischung von 16 g *o-Fluor-benzoylchlorid* und 16.8 g *Cyclohexyliden-essigsäure-methylester*, erhitzt 3 Stdn. auf 50° und arbeitet nach 1) auf. Ausb. 14.7 g (53%), Sdp._{0.001} 150–154°.

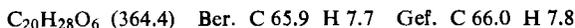
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{FO}_3$ (276.3) Ber. I OCH₃ 11.2 Gef. OCH₃ 11.2

6) *5-Oxo-3-methyl-5-[furyl-(2)]-penten-(2(3))-säure-(1)-methylester (3/4p)*: Zu einer Suspension von 65 g AlCl_3 in 80 ccm CH_2Cl_2 tropft man bei 0° ein Gemisch von 19.7 g *Brenzschleimsäurechlorid* und 22 g β . β -*Dimethyl-acrylsäure-methylester*, rührt noch 1 Stde. bei 0–5°, erhitzt dann 4 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet nach 1) auf. Ausb. 12.8 g (41%), Sdp._{0.001} 110–118°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (208.2) Ber. I OCH₃ 14.9 Gef. OCH₃ 14.5

7) *trans-1.4-Bis-[1-oxo-3-methyl-4-methoxycarbonyl-buten-(3)-yl]-cyclohexan (3q)*: Zu einer Suspension von 480 g AlCl_3 in 500 ccm CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine Mischung von 182.4 g *trans-Hexahydroterephthalsäure-dichlorid* und 200 g β . β -*Dimethyl-acrylsäure-methylester* getropft und anschließend noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1). Der nach Abtrennen des Methylenchlorids verbleibende Rückstand beträgt 270 g. Aus ihm beginnt sich nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt kristallin abzuscheiden. Es wird abgesaugt und

mit kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 197.6 g (62%), Schmp. 136°. Umkristallisieren aus Äthylacetat verändert den Schmp. nicht mehr.



8) *Ozonolyse von 3q*: In eine Lösung von 1.82 g **3q** in 20 ccm CH_2Cl_2 leitet man bei -78° Ozon-haltigen Sauerstoff bis zur bleibenden Blaufärbung ein. Bei Raumtemperatur setzt man dann 15 ccm Eisessig zu, zieht das CH_2Cl_2 i. Vak. ab, reduziert mit NaJ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ²²⁾, versetzt mit Wasser, extrahiert mit CH_2Cl_2 , wäscht die organische Phase mit Na_2CO_3 -Lösung, schüttelt sie anschließend mit verd. Natronlauge aus, säuert die Alkali-Lösung an und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Verdunsten des Methylenchlorids erhält man 0.55 g kristallines *1,4-Bis-acetoacetyl-cyclohexan (5)*, Schmp. 121° (aus Methanol). Die Verbindung gibt in Methanol eine rote Farbreaktion mit FeCl_3 .



Tab. 4. Analysen der Verbindungen **3/4**, soweit nicht bereits angegeben

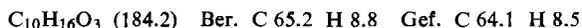
Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse	
			C	H
3/4a	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	156.2	Ber. 61.5	7.8
			Gef. 61.6	7.8
c	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	184.2	Ber. 65.2	8.8
			Gef. 65.8	8.8
d	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	184.2	Ber. 65.2	8.8
			Gef. 65.3	8.9
g	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$	196.2	Ber. 67.3	8.2
			Gef. 66.7	8.2
h	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$	236.3	Ber. 71.2	8.5
			Gef. 71.5	8.3
j	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$	224.3	Ber. 69.6	9.0
			Gef. 69.3	9.2
k	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$	224.3	Ber. 69.6	9.0
			Gef. 70.2	9.2
l	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	218.3	Ber. 71.5	6.5
			Gef. 71.9	6.3
m	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$	252.7	Ber. 61.8	5.2
			Gef. 62.3	5.0
o	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$	287.2	Ber. 54.4	4.2
			Gef. 54.9	4.1
r	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6$	394.5	identifiziert durch Überführung in das α -Pyron 6ak	

Kondensation von Acetylchlorid mit β -Methyl- β -propyl-acrylsäure-methylester

a) Zu einer Suspension von 15.3 g AlCl_3 in 25 ccm CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren innerhalb von 10 Min. bei 0° eine Mischung von 7.1 g β -Methyl- β -propyl-acrylsäure-methylester (Propyl- und Methoxycarbonylgruppe *cis*-ständig zueinander) und 4.3 g *Acetylchlorid*, läßt

²²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 64, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

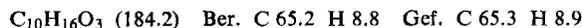
die homogen gewordene Lösung noch 28 Stdn. bei 0° stehen und arbeitet wie unter 1) auf. Man erhält 6.0 g (65 %) Produkt vom Siedebereich 75–95°/1 Torr.



Nach dem Gaschromatogramm (GE XE 60-Säule (10 % Silicone Gum auf Diatoport S), 2 m, 100–230° programmiert, 60 ccm He/Min.) handelt es sich um ein Gemisch aus 9 Komponenten, von denen jedoch die beiden Hauptfraktionen, die dicht beieinander liegen, insgesamt 79 % ausmachen. Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel in Methanol unter Normalbedingungen werden 0.72 Mol H_2 aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt besteht zu 69 % aus einer Komponente, die sich gaschromatographisch als identisch mit dem nach c) erhaltenen gesättigten *Ketoester* erweist.

b) Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus 28.4 g β -Methyl- β -propyl-acrylsäure-methylester (Propyl- und Methoxycarbonylgruppen *trans*-ständig zueinander), 17.3 g Acetylchlorid, 62 g AlCl_3 und 80 ccm CH_2Cl_2 31.2 g (85 %) Kondensationsprodukt, das sich gaschromatographisch als praktisch identisch mit dem nach a) erhaltenen Gemisch erweist. Die beiden Hauptkomponenten betragen hier insgesamt 77 %. Die katalytische Hydrierung ergibt die gleichen Resultate wie unter a).

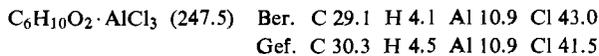
c) *5-Oxo-3-methyl-4-äthyl-hexansäure-(1)-methylester*: In einer Lösung von 5 g NaOH in 50 ccm 80-proz. Methanol löst man 15.2 g **6i**, läßt 6 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, zieht dann i. Vak. das Methanol ab, nimmt in Wasser auf, schüttelt einmal mit Äther aus, säuert die wäbr. Lösung an, extrahiert sie mit Äther, trocknet die Ätherlösung mit Na_2SO_4 , methyliert mit *Diazomethan* und destilliert den gebildeten Ester. Hauptfraktion 7.1 g, Sdp._{0.5} 58–61°.



Nach dem Gaschromatogramm (wie unter a)) besteht das Produkt aus 2 Komponenten. Vermutlich handelt es sich dabei um Isomere hinsichtlich der Lage der Doppelbindung, denn bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel unter Normalbedingungen wird genau 1 Mol H_2 aufgenommen, und man erhält einen gaschromatographisch einheitlichen gesättigten *Ketoester*. Das Produkt dient als Vergleichssubstanz für die Hydrierungen unter a) und b).

Komplexe der Ester mit AlCl_3

a) *Komplex zwischen β , β -Dimethyl-acrylsäure-methylester und AlCl_3* : Zu einer Suspension von 13.35 g (0.10 Mol) AlCl_3 in 40 ccm trockenem CH_2Cl_2 tropft man innerhalb 30 Min. bei 0–5° eine Mischung von 22.8 (0.2 Mol) β , β -Dimethyl-acrylsäure-methylester und 30 ccm CH_2Cl_2 und rührt noch 1 Stde. bei Raumtemperatur nach, bis eine klare Lösung erhalten wird. Anschließend werden i. Vak., zum Schluß i. Hochvak., bei einer Badtemperatur von 40° alle flüchtigen Bestandteile bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes entfernt. Der Rückstand wiegt 24.8 g, während sich für einen 1:1-Komplex 24.75 g errechnen.



b) Zur Messung der Infrarotspektren wurden äquimolare Mengen Ester und AlCl_3 in Methylenchlorid zu klaren Lösungen aufgelöst. Das Spektrum des Komplexes β , β -Dimethyl-acrylsäure-methylester/ AlCl_3 zeigt 6 scharfe und starke Banden bei 1340, 1360, 1375, 1460, 1555 und 1625/cm, das des Komplexes β -Methylen-buttersäure-methylester/ AlCl_3 nur 3 Banden bei 1370, 1460 und 1605/cm. Letzteres stimmt in diesem Bereich überein mit dem des Komplexes Isovaleriansäure-methylester/ AlCl_3 .

Die Spektren ändern sich nicht während 14-tägigem Stehenlassen der Lösungen bei Raumtemperatur.

Versuche zur Isomerisierung von β,β -Diäthyl-acrylsäure-methylester

a) 7 g gaschromatographisch reiner β,β -Diäthyl-acrylsäure-methylester werden in 50 ccm Methanol in Gegenwart von 0.27 g CH_3ONa 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach Neutralisation und Entfernung des Lösungsmittels erhält man 5 g Destillat mit der Elementaranalyse des Ausgangsproduktes. Im Gaschromatogramm (R-Säule von Perkin-Elmer, 2 m, 100–200° programmiert, 50 ccm He/Min.) erscheinen 2 Banden etwa gleicher Größe, von denen sich eine dem Diäthyl-acrylsäure-methylester zuordnen läßt. Das IR-Spektrum zeigt zusätzlich zur Carbonylbande des α,β -ungesättigten Esters bei 1715/cm in etwa gleicher Intensität die des β,γ -ungesättigten Esters bei 1730/cm.

b) 7 g β,β -Diäthyl-acrylsäure-methylester werden in 50 ccm CH_2Cl_2 in Gegenwart von 7 g $AlCl_3$ 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach Aufarbeiten mit Wasser und Destillieren resultieren 5.5 g Ausgangsprodukt vom Sdp.₁₀₀ 108°. β,γ -Ungesättigter Ester ist gaschromatographisch nicht nachweisbar, auch dann nicht, wenn während des Erwärmens mit $AlCl_3$ noch trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird.

Cyclisierung der Ketoester 3 bzw. 4 zu α -Pyronen

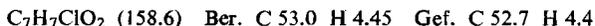
Unter 9) bis 14) sind Beispiele verschiedener Arbeitsweisen für den Ringschluß der Ketoester zu α -Pyronen gegeben. Im allgemeinen liefern die verschiedenen Methoden etwa gleiche Ausbeuten, in einigen Fällen sind sie jedoch nicht gleichwertig. So läßt sich natürlich der Ketoester 3/4b nur unter sauren Bedingungen ohne Austausch des Chloratoms cyclisieren.

Die in Tab. 3 aufgeführten α -Pyrone lassen sich fast durchweg gut aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren.

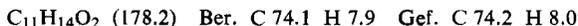
9) *trans-1,4-Bis-[4-methyl-pyron-(2)-yl-(6)]-cyclohexan (6a1)*: Zu einer Lösung von 2 g des Esters 3q in 35 ccm Methanol gibt man 0.070 g CH_3ONa . Bereits nach kurzer Zeit fällt das schwerlösliche α -Pyron aus. Ausb. 1.6 g (97%), Schmp. 230°.



10) *4-Methyl-6-chlormethyl-pyron-(2) (6e)*: 382 g 3/4b werden in einer Mischung von 1000 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Über eine kurze Kolonne wird die ber. Menge Methylacetat abdestilliert. Anschließend wird der Eisessig i. Vak. entfernt und der Rückstand in Eiswasser gegeben, wobei das Pyron kristallisiert. Zur weiteren Reinigung kann bei 116–117°/2 Torr destilliert werden. Ausb. 296 g (93%), Schmp. 78° (aus 3 Tln. Tetrachlorkohlenstoff).

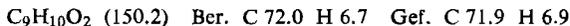


11) *3,4-Dimethyl-6-[2-methyl-propenyl]-pyron-(2) (6o)*: 76 g 3/4j werden in einer Lösung von 1.5 g Kalium-tert.-butylat in 150 ccm tert.-Butylalkohol 50 Min. auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisieren 52 g (81%) 6o aus. Schmp. 112° (aus Cyclohexan).

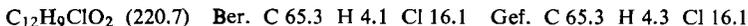


Verwendung von Methanol als Lösungsmittel für die Cyclisierung ist hier nicht zu empfehlen, da es sich teilweise an die Doppelbindung der Seitenkette anlagert.

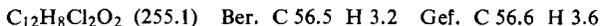
12) *6-Methyl-4,5-trimethylen-pyron-(2) (6h)*: 18 g Ketoester 3/4f (aus Cyclopentenyllessigsäure-methylester, Produkt aus Cyclopentylidenessigsäure-methylester cyclisiert nur teilweise) werden in 50 ccm Eisessig gelöst; unter Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure wird über eine kurze Füllkörperkolonne Methylacetat und anschließend Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gegeben, mit Methylenchlorid ausgezogen und i. Vak. destilliert. Ausb. 11 g (73%) kristallisiertes α -Pyron. Aus wenig Diisopropyläther sowie aus Cyclohexan Schmp. 64°.



13) 4-Methyl-6-[*p*-chlor-phenyl]-pyron-(2) (6ad): 12.6 g 3/4m werden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 0.5 ccm Piperidin versetzt. Nach 15 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wird auf 0° abgekühlt und das Pyron abgesaugt. Ausb. 10.2 g (92%), Schmp. 130°.



14) 4-Methyl-6-[2,4-dichlor-phenyl]-pyron-(2) (6af): 15 g 3/4o werden mit 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 20 Min. auf 160° erhitzt. Dabei destillieren 1.3 g Methanol ab. Der Rückstand kristallisiert beim Abkühlen. Er wird mit Wasser verrieben, abgesaugt und getrocknet. Ausb. 13.3 g (100%) vom Schmp. 118°. Aus Methanol Schmp. 124°. Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn 0.5 g wasserfreies AlCl₃ anstelle der *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator eingesetzt werden.



Tab. 5. Analysen der α -Pyrone 6, soweit nicht bereits angegeben

Verb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		Verb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
		C	H			C	H
6a	C ₇ H ₈ O ₂ (124.1)	Ber. 67.7 Gef. 67.7	6.5 6.4	v	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214.3)	Ber. 78.5 Gef. 78.7	6.6 6.7
b	C ₈ H ₁₀ O ₂ (138.2)	Ber. 69.5 Gef. 69.7	7.3 7.3	w	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214.3)	Ber. 78.5 Gef. 78.6	6.6 6.9
c	C ₈ H ₁₀ O ₂ (138.2)	Ber. 69.5 Gef. 69.5	7.3 7.3	x	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228.3)	Ber. 78.9 Gef. 78.6	7.1 7.2
d	C ₉ H ₁₂ O ₂ (152.2)	Ber. 71.0 Gef. 71.1	8.0 7.9	y	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.3 Gef. 79.7	7.5 7.7
f	C ₈ H ₉ ClO ₂ (172.6)	Ber. 55.6 Gef. 55.7	5.3 5.2	z	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ (240.3)	Ber. 80.0 Gef. 80.4	6.7 6.4
g	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ (164.2)	Ber. 73.1 Gef. 73.2	7.4 7.3	aa	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214.3)	Ber. 78.5 Gef. 78.6	6.6 6.7
i	C ₉ H ₁₂ O ₂ (152.2)	Ber. 71.0 Gef. 71.1	8.0 8.1	ab	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.3 Gef. 79.1	7.5 7.6
j	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166.2)	Ber. 72.3 Gef. 72.0	8.5 8.3	ac	C ₁₂ H ₉ FO ₂ (204.2)	Ber. 70.6 Gef. 70.6	4.4 4.6
m	C ₉ H ₁₀ O ₂ (150.2)	Ber. 72.0 Gef. 72.0	6.7 6.7	ae	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂ (255.1)	Ber. 56.5 Gef. 56.4	3.2 3.3
n	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ (164.2)	Ber. 73.1 Gef. 72.9	7.4 7.3	ah	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (200.2)	Ber. 78.0 Gef. 78.2	6.0 6.0
p	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192.3)	Ber. 75.0 Gef. 74.8	8.4 8.4	ai	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (212.2)	Ber. 79.2 Gef. 79.0	5.7 5.7
q	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ (186.2)	Ber. 77.4 Gef. 77.5	5.4 5.6	aj	C ₁₀ H ₈ O ₃ (176.2)	Ber. 68.2 Gef. 68.4	4.6 4.5
r	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ (226.3)	Ber. 79.6 Gef. 79.6	6.2 6.3	ak	C ₂₀ H ₂₆ O ₄ (330.4)	Ber. 72.7 Gef. 72.6	7.9 7.9
s	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ (226.3)	Ber. 79.6 Gef. 79.5	6.2 6.3	am	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ (322.3)	Ber. 74.6 Gef. 74.6	5.6 5.7
t	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ (224.3)	Ber. 80.3 Gef. 80.7	5.4 5.5	an	C ₆ H ₆ O ₂ (110.1)	Ber. 65.4 Gef. 65.5	5.5 5.6
u	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (200.2)	Ber. 78.0 Gef. 77.9	6.0 6.2	ao	C ₆ H ₅ ClO ₂ (144.6)	a)	

a) Charakterisiert durch Umsetzung mit Na-Benzolsulfonat in Äthanol/Wasser (1:1) zu 6-Phenylsulfonmethyl-pyron-(2), Schmp. 146–148° (Methanol).



Beispiele für die Alkylierung von α -Pyronen

15) *4-Methyl-5-äthyl-6-[p-chlor-phenyl]-pyron-(2)* (**6a**): Man löst 9.2 g *Natrium* in 75 ccm *Methanol* und gibt bei Raumtemperatur 67.4 g *4-Methyl-6-[p-chlor-phenyl]-pyron-(2)* (**6a**) und 76.5 g *Äthyljodid* hinzu. Danach wird noch 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 50° gerührt, dann auf -20° abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem *Methanol* gewaschen und getrocknet. Ausb. 55.4 g (72%), Schmp. 149°. Aus 850 ccm *Methanol* erhält man 45.8 g Produkt vom Schmp. 153°. Alkalische Spaltung siehe Versuch 36).

$C_{14}H_{13}ClO_2$ (248.7) Ber. C 67.6 H 5.3 Cl 14.3 Gef. C 67.8 H 5.5 Cl 13.9

16) *4,6-Dimethyl-3-benzyl-pyron-(2)* (**6l**) und *4,6-Dimethyl-5-benzyl-pyron-(2)* (**6k**): Zu einer Lösung von 8.6 g *Natrium* in 75 ccm *Methanol* gibt man 31 g *4,6-Dimethyl-pyron-(2)* (**6a**), tropft unter Eiskühlung bei 5–10° innerhalb von 20 Min. 64 g *Benzylbromid* zu und erwärmt anschließend noch 2 Stdn. auf 60°. Danach wird mit Essigsäure neutralisiert, auf Eis gegeben, mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, mit K_2CO_3 getrocknet und destilliert. Ausb. 44.5 g (83%) Isomerengemisch vom Sdp._{0.01} 142–170°. Das teilweise kristallisierte Destillat wird in 150 ccm *Diisopropyläther* gelöst und auf 0° abgekühlt. Dabei kristallisieren 25 g bereits schmelzpunktrees **6k** (47%), Schmp. 73°. Durch Abkühlen des Filtrats auf -50° isoliert man 13.8 g (26%) **6l** vom Schmp. 42–44°; nach 2 maligem Umkristallisieren aus *Diisopropyläther* Schmp. 47°. Alkalische Spaltung von **6k** s. Versuch 37).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.5 H 6.6

6k Gef. C 78.5 H 6.6

6l Gef. C 78.2 H 6.6

Hydrierung der Ketoester 3 bzw. 4

17) *5-Oxo-3-methyl-hexansäure-methylester* (entspr. 7): 20 g **3/4a** werden in 75 ccm *Methanol* in Gegenwart von *Raney-Nickel* bei Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol H_2 innerhalb von 55 Min. kommt die Reaktion zum Stillstand. Der gesättigte *Ketoester* destilliert bei 97–98°/13 Torr; Ausb. 18.5 g (92%).

$C_8H_{14}O_3$ (158.2) Ber. C 60.7 H 8.9 1 OCH₃ 19.6 Gef. C 61.0 H 9.1 OCH₃ 19.4

18) *5-Oxo-3-methyl-5-cyclohexyl-pentansäure-methylester* (entspr. 7): 11.2 g **3/4k** werden in 50 ccm *Methanol* in Gegenwart von 3 g Pd auf $BaSO_4$ (9.1% Pd) bei Raumtemperatur bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 hydriert und anschließend destilliert. Ausb. 10.0 g (88%) vom Sdp._{0.002} 85–86°.

$C_{13}H_{22}O_3$ (226.3) Ber. C 69.0 H 9.8 Gef. C 69.2 H 10.0

19) *3-Methyl-5-phenyl-pentansäure-methylester* (entspr. 8): 20 g **3/4l**, gelöst in 100 ccm *Methanol*, nehmen bei der Hydrierung in Gegenwart von 5 g Pd auf $BaSO_4$ (9.1% Pd) bei Raumtemperatur genau 3 Mol H_2 auf. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des *Methanols* wird in *Benzol* aufgenommen, mit wäbr. $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt und anschließend destilliert. Ausb. 17.6 g (93%), Sdp._{0.002} 82°.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206.3) Ber. C 75.7 H 8.8 1 OCH₃ 15.0 Gef. C 75.6 H 8.8 OCH₃ 15.0

Hydrierung der α -Pyrone 6

20) *4-Methyl-6-isobutyl-tetrahydro-pyron-(2)*: 20 g **6n** werden in 100 ccm *Methanol* gelöst und in Gegenwart von 5 g Pd auf $BaSO_4$ (9.1% Pd) bei Raumtemperatur hydriert. Es werden dabei 3 Mol H_2 aufgenommen. Destillation liefert 17.6 g (85%) des gesättigten *Lactons* vom Sdp._{0.01} 67°.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.6 H 10.7 Gef. C 70.4 H 10.7

21) *4-Methyl-6-cyclohexyl-tetrahydro-pyron-(2)*: 30 g **6p** werden in 75 ccm Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel bei 30° hydriert. Innerhalb von 5½ Stdn. werden 2 Mol H_2 aufgenommen. Das gesättigte Lacton destilliert beim Sdp._{0.8} 130–134° über und kristallisiert in der Vorlage; Ausb. 29 g (95%), Schmp. 50° (aus Diisopropyläther).

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.4 H 10.3 VZ 286 Gef. C 73.7 H 10.5 VZ 287

22) *4,6-Dimethyl-tetrahydro-pyron-(2)*²³⁾: Entsprechend 21) aus **6a**; Ausb. 8.7 g (84%) vom Sdp.₁₆ 106–108°.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.6 H 9.4 Gef. C 65.6 H 9.5

23) *4-Methyl-6-benzyl-tetrahydro-pyron-(2)*: Entsprechend 21) aus 12 g **6ah**, Ausb. 9.6 g (79%) vom Sdp.₄ 173°.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3) Ber. C 76.4 H 7.9 Gef. C 76.3 H 8.0

24) *6-Methyl-4,5-trimethylen-tetrahydro-pyron-(2)*: 4.35 g **6h** werden in 30 ccm Methanol in Gegenwart von 1.5 g Pd auf $BaSO_4$ (9.1% Pd) hydriert. Ausb. 3.6 g (81%), Sdp.₁₀ 131°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.1 H 9.2 Gef. C 70.0 H 9.4

25) *Bis- δ -lacton der 4.13-Dihydroxy-2.15-dimethyl-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*: 2 g **6ak** werden in 15 ccm Methanol, wie unter 21) beschrieben, hydriert. Ausb. 1.75 g (85%) gesättigtes *Dilacton* vom Schmp. 84° (aus Diisopropyläther).

$C_{20}H_{34}O_4$ (338.5) Ber. C 71.0 H 10.1 Gef. C 71.4 H 10.2

26) *2,3-Dimethyl-5-p-tolyl-pentansäure*: 10.6 g **6v** in 40 ccm Methanol nehmen bei der Hydrierung in Gegenwart von 3 g Pd auf $BaSO_4$ (Pd 9.1%) bei Raumtemperatur innerhalb 7 Stdn. genau 3 Mol H_2 auf. Die gesättigte *Säure* wird durch Destillation isoliert. Ausb. 7.9 g (72%), Sdp._{0.01} 155°, Schmp. 66°.

$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3) Ber. C 76.3 H 9.2 Gef. C 76.2 H 9.4 Äquiv.-Gew. 220

27) *3-Methyl-4-äthyl-5-p-tolyl-pentansäure*: Entsprechend 26). Aus 10 g **6x** werden 8.2 g (80%) *Säure* vom Sdp._{0.02} 144° erhalten, Schmp. 50°.

$C_{15}H_{22}O_2$ (234.4) Ber. C 77.1 H 9.5 Gef. C 76.8 H 9.7 Äquiv.-Gew. 233

28) *3-Methyl-5-phenyl-pentansäure*: Entsprechend 26). Ausb. 15.4 g (75%) vom Sdp._{0.001} 125° aus 20 g **6q**.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 75.0 H 8.4 Gef. C 75.1 H 8.6 Äquiv.-Gew. 195

p-Chlor-anilid: Schmp. 120°.

$C_{18}H_{20}ClNO$ (301.8) Ber. N 4.65 Gef. N 4.3

Alkalische Aufspaltung der α -Pyrone **6** und der Ketoester **3** bzw. **4**; Decarboxylierung und Hydrierung der Spaltprodukte

29) *5-Oxo-3-methyl-5-[p-chlor-phenyl]-penten-(3)-säure*: In einer Lösung von 2.6 g *NaOH* in 50 ccm Äthanol löst man 11.05 g **6ad** unter leichtem Erwärmen auf. Nach ca. 5 Min. beginnt das Na-Salz auszufallen. Man gibt weitere 50 ccm Äthanol zu, läßt 16 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, kühlt dann auf –20°, saugt ab und wäscht mit kaltem Äthanol nach. Ausb. an Na-Salz 9.65 g, daraus erhält man 8.55 g (71%) freie *Säure*. Schmp. 114° (aus CCl_4).

UV: λ_{max} 267 m μ ($\epsilon = 19300$).

$C_{12}H_{11}ClO_3$ (238.7) Ber. C 60.4 H 4.65 Cl 14.85 Gef. C 60.3 H 4.7 Cl 15.2

²³⁾ F. G. Young, J. Amer. chem. Soc. 71, 1346 (1949).

Die Säure sowie der mit Diazomethan daraus gewonnene Ester sind nicht beständig, sondern wandeln sich mit der Zeit bei Raumtemperatur um. Die Veränderung des UV-Spektrums spricht für eine Verlagerung der Doppelbindung aus der β,γ - in die α,β -Stellung.

30) *Phoron (Bis-[2-methyl-propenyl]-keton)*: In einer Lösung von 9 g NaOH in 100 ccm 90-proz. Methanol löst man 32 g **6n** auf und läßt 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann destilliert man das Methanol teilweise i. Vak. ab, verdünnt mit Wasser, säuert an, extrahiert mit CH_2Cl_2 , trocknet mit Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel ab, erhitzt den Rückstand 3 Stdn. auf 150° und destilliert anschließend i. Vak. Ausb. 22 g vom Sdp.₆ $70-85^\circ$ mit einem Gehalt von 81 % *Phoron* (64%). Bei Eiskühlung kristallisiert das Keton aus; Schmp. 28° . 2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 111° (Lit.²⁴): 109° .

31) *3-Methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (Isopropylidenacetophenon)*²⁵: Entsprechend 30) aus 18.6 g **6q**; Ausb. roh 12.5 g, rein 12.1 g (76%), Sdp._{0.7} 85° .

UV: λ_{max} 261 m μ ($\epsilon = 16300$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.5 H 7.6 Gef. C 82.7 H 7.7

Der Strukturbeweis wurde durch Ozonspaltung in Eisessig und Charakterisierung des gebildeten Acetons als *p*-Nitro-phenylhydrazon geführt.

32) *3-Methyl-1-p-tolyl-buten-(2)-on-(1)*: Entsprechend 30); Ausb. 12.3 g (71%) aus 20 g **6u**, Sdp.₉ $128-130^\circ$.

UV: λ_{max} 267 m μ ($\epsilon = 17400$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.8 H 8.1 Gef. C 82.5 H 8.2

33) *3-Methyl-1-[p-chlor-phenyl]-buten-(2)-on-(1)*: Entsprechend 30); Ausbeute 15.2 g (78%) aus 22.1 g **6ad**, Sdp.₆ $137-139^\circ$, Schmp. $42-43^\circ$.

UV: λ_{max} 268 m μ ($\epsilon = 18500$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (194.7) Ber. C 67.9 H 5.7 Cl 18.2 Gef. C 67.9 H 5.9 Cl 18.0

34) *3-Methyl-1-p-tolyl-penten-(2)-on-(1)*: Entsprechend 30); Ausb. 14.7 g (78%) aus 21.4 g **6v**, Sdp._{0.005} $90-92^\circ$.

UV: λ_{max} 266 m μ ($\epsilon = 15500$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.9 H 8.6 Gef. C 82.9 H 8.7

Das Produkt enthält nach UV- und IR-Spektrum offenbar noch eine geringe Menge des isomeren 3-Methyl-1-p-tolyl-penten-(3)-on-(1).

35) *3-Methyl-2-äthyl-1-p-tolyl-buten-(2)-on-(1)*: Entsprechend 30); Ausb. 15.4 g (76%) aus 22.8 g **6x**, Sdp.₃ $109-112^\circ$.

UV: λ_{max} 258 m μ ($\epsilon = 16000$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202.3) Ber. C 83.0 H 9.0 Gef. C 82.9 H 9.1

36) *3-Methyl-2-äthyl-1-[p-chlor-phenyl]-buten-(2)-on-(1)*: Entsprechend 30); Ausb. 13.9 g (86%) aus 18.1 g **6ag**, Sdp.₇ $140-143^\circ$.

UV: λ_{max} 255 m μ ($\epsilon = 18400$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (222.7) Ber. C 70.1 H 6.8 Cl 15.9 Gef. C 70.1 H 6.8 Cl 15.6

²⁴) R. H. Wiley, J. G. Esterle, K. F. Hussung, C. L. de Silva und S. C. Slaymaker, J. org. Chemistry **22**, 1737 (1957).

²⁵) E. P. Kohler, Amer. chem. J. **42**, 375 (1909), C. **1910** I, 434.

37) *2-Methyl-3-benzyl-penten-(2)-on-(4)*²⁶⁾: Zu einer Lösung von 3 g *NaOH* in 35 ccm 85-proz. Methanol gibt man 10.7 g *4,6-Dimethyl-5-benzyl-pyron-(2)* (**6k**), schüttelt 24 Stdn. bei Raumtemperatur, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, säuert an, schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert. Ausb. 6.5 g (69%). Bei Redestillation Sdp_{18} 145–147°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.9 H 8.6 Gef. C 82.8 H 8.7

λ_{max} 247 m μ ($\epsilon = 4900$) entspricht einem an der Doppelbindung voll substituierten α,β -ungesättigten Keton³⁾. Als Spaltprodukt der Ozonolyse wurde Aceton als *p*-Nitro-phenylhydrazon isoliert. Daraus ergibt sich auch die Struktur **6k**.

38) *3-Methyl-1-cyclohexyl-buten-(2)-on-(1)*: 44.8 g des Esters **3/4k** werden entsprechend 30) gespalten. Ausb. 21.5 g (65%) ungesättigtes Keton vom $\text{Sdp}_{0.5}$ 66°.

UV: λ_{max} 237.5 m μ ($\epsilon = 11600$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.5 H 10.9 Gef. C 79.3 H 11.0

39) *2,4-Dichlor-acetophenon*²⁷⁾: Zu einer Lösung von 5.85 g *NaOH* in 50 ccm 90-proz. Methanol gibt man 20 g **3/4o** und kocht unter Rückfluß. Anfangs scheidet sich das α -Pyron aus, löst sich jedoch rasch wieder auf. Nach 4 Stdn. wird von ausgefallenem Na_2CO_3 (6.9 g) abgesaugt, das Filtrat eingengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausb. 8.6 g (62%) vom $\text{Sdp}_{2.5}$ 80–81°, Schmp. 32–33°.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (189.1) Ber. C 50.8 H 3.2 Cl 37.5 Gef. C 50.9 H 3.3 Cl 37.1

4-Nitro-phenylhydrazon: Schmp. 233–235°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ (324.2) Ber. Cl 21.9 N 13.0 Gef. Cl 21.7 N 13.1

40) *5-Oxo-3-methyl-5-p-tolyl-pentansäure*: In einer Lösung von 7 g *NaOH* in 85 ccm 90-proz. Äthanol löst man unter leichtem Erwärmen 20 g **6u** auf, läßt zur Aufspaltung des Lactonringes 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und hydriert dann in Gegenwart von Raney-Nickel bei 25°. Nach Aufnahme von einem Mol *Wasserstoff* innerhalb von 40 Min. kommt die Reaktion zum Stillstand. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, wäscht mit CH_2Cl_2 , säuert an, extrahiert mit CH_2Cl_2 , wäscht mit Wasser, trocknet und destilliert. Ausb. 13 g (59%) vom $\text{Sdp}_{0.01}$ 170–180°; der Schmp. 108° wird durch Umkristallisieren aus Methanol nicht mehr erhöht.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.3) Ber. C 70.8 H 7.3 Gef. C 71.0 H 7.4

41) *2,15-Dimethyl-hexadecadien-(2,14)-dion-(4,13)*: Zu einer Lösung von 6 g *NaOH* in 120 ccm 80-proz. Methanol gibt man 19.7 g des Esters **3/4r**. Nach wenigen Min. fällt das *Bis- α -pyron* kristallin aus. Man erwärmt unter Rühren $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 45–50° und arbeitet dann die homogen gewordene Lösung wie unter 30) auf. Nach Verdampfen des CH_2Cl_2 wird sofort i. Vak. destilliert. Das Keton geht bei 180–182°/2 Torr in einer Ausb. von 9.9 g (71%) über. Schmp. 60° (aus Methanol).

UV: λ_{max} 237 m μ ($\epsilon = 20400$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (278.4) Ber. C 77.7 H 10.9 Gef. C 77.9 H 10.9

42) *2,15-Dimethyl-hexadecandion-(4,13)*: 2 g der unter 41) beschriebenen Verbindung werden in 15 ccm Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel bei Raumtemperatur hydriert. Ausb. 1.7 g (81%), Schmp. 47°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (282.5) Ber. C 76.6 H 12.15 Gef. C 76.8 H 12.3

²⁶⁾ J.-M. Conia, Bull. Soc. chim. France 1956, 1392.

²⁷⁾ E. Roberts und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1927, 1832.

Acylierung des α -Pyrons 6n und Cyclisierung der Reaktionsprodukte

43) *4-Methyl-6-[2-methyl-3-(p-chlor-benzoyl)-propenyl]-pyron-(2)* (**17b**): Zu 100 ccm CH_2Cl_2 und 140 g AlCl_3 tropft man unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Mischung aus 66 g **6n**, 70 g *p-Chlor-benzoylchlorid* und 40 ccm CH_2Cl_2 und erhitzt anschließend noch 3 Stdn. auf 50° . Danach gießt man auf Eis, trennt die Schichten, extrahiert noch einmal mit CH_2Cl_2 , wäscht die vereinigten organischen Phasen mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Aus dem Rückstand kristallisieren bei mehrtägiger Kühlung auf -15° 50.5 g (42%) **17b** aus. Schmp. 157° (aus Äthanol).

UV: λ_{max} 242, 332 m μ ($\epsilon = 17900, 11900$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ (302.7) Ber. C 67.5 H 5.0 Cl 11.7 Gef. C 67.3 H 5.2 Cl 11.6

44) *4-Methyl-6-[2-methyl-3-benzoyl-propenyl]-pyron-(2)* (**17a**): Darstellung entsprechend 43) mit *Benzoylchlorid*; Schmp. 124° (aus Methanol).

UV: λ_{max} 240, 330 m μ ($\epsilon = 18900, 10700$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (268.3) Ber. C 76.1 H 6.0 Gef. C 76.0 H 5.9

45) *Ozonolyse von 17a*: Durch die Lösung von 1 g **17a** in einer Mischung aus 8 ccm CH_2Cl_2 und 0.5 ccm CH_3OH werden bei -78° 150% der ber. Menge *Ozon* geleitet. Dabei bildet sich bereits während der Reaktion ein kristalliner Niederschlag von *4-Methyl-pyron-(2)-aldehyd-(6)* (**19**), den man nach Zusatz von 10 ccm Diisopropyläther und Kühlen auf -78° absaugt. Ausb. 0.38 g, Schmp. 128° .

UV: λ_{max} 292 m μ ($\epsilon = 6400$).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (138.1) Ber. C 60.9 H 4.4 Gef. C 60.8 H 4.5

Oxim: Schmp. 181° .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ (153.1) Ber. N 9.15 Gef. N 9.4

Die Mutterlauge wird eingengt, in Eisessig aufgenommen, mit NaJ und NaHSO_3 reduziert, der Eisessig verdampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, die wäbr. Phase angesäuert und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 0.42 g *Benzoylacetone* (**18**). Schmp. (aus Hexan) und Misch-Schmp. 61° .

46) *4,7-Dimethyl-5-[p-chlor-phenyl]-cumarin (20b)*: 25 g **17b** werden unter Erwärmen auf 80° in 150 g *Polyphosphorsäure* gelöst und noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend gibt man auf Eis, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Ausb. 17.4 g (74%); Schmp. 190° (aus Toluol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (284.7) Ber. C 71.7 H 4.6 Cl 12.5 Gef. C 71.8 H 4.6 Cl 12.9

Durch Erwärmen mit methanol. NaOH wird das Lacton aufgespalten und man erhält die *Hydroxy-carbonsäure*. Sie kann aus Methylacetat umkristallisiert werden, wandelt sich jedoch bei längerem Lagern bei Raumtemperatur oder bei Erhitzen in das Lacton zurück.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ (302.7) Ber. C 67.5 H 5.0 Gef. C 67.7 H 4.9

47) *4,7-Dimethyl-5-phenyl-cumarin (20a)*: Darstellung entsprechend 46); Ausb. 13.9 g (60%) aus 25 g **17a**. Schmp. 110° (aus Methanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (250.3) Ber. C 81.7 H 5.6 Gef. C 81.6 H 5.7