

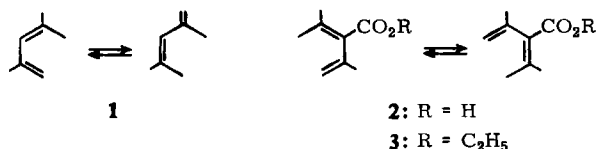
István Alkonyi und Dénes Szabó

Notiz über Darstellung und Eigenschaften von 1.1.3-Trimethyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(2)

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Pécs/Ungarn

(Eingegangen am 3. März 1967)

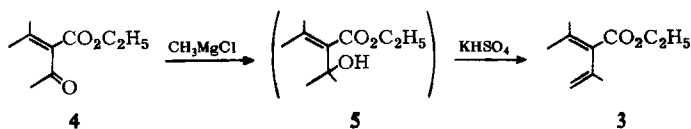
Die Erfahrung lehrt, daß Diene mit geminalen Methylgruppen im allgemeinen keine Dien-Synthesen eingehen, ohne wenigstens teilweise eine 1.5-H-Verschiebung zu erleiden. Komplikationen werden nur dort ausbleiben, wo jeder Übergang dieser Art nicht zu einer neuen Struktur, sondern zum Original zurückführt. Das ist der Fall beim 1.1.3-Trimethyl-butadien 1.



Der Kohlenwasserstoff 1 ist schon längst mit Erfolg zu Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden¹⁾.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, die bisher noch unbekannte 1.1.3-Trimethyl-butadien-carbonsäure-(2) 2 und deren Ester 3 herzustellen, weil sie die Fähigkeit besitzen, einerseits durch eventuelle Umlagerung zum Original zurückzugehen, und andererseits durch eine gezielte Dien-Synthese das charakteristische Ringsystem vieler Naturstoffe zu geben.

Als Ausgangsmaterial wählten wir den Isopropyliden-acetessigester 4, den wir mit Methylmagnesiumbromid bzw. Methylmagnesiumchlorid zum Hydroxyester 5 umsetzten, der (ohne Isolierung) mit KHSO₄ zu dem gewünschten Ester 3 dehydratisiert wurde.



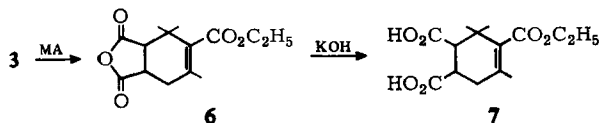
Den Ester 3 erhielten wir mit befriedigender Ausbeute (40%) nur bei Anwendung von Methylmagnesiumbromid oder -chlorid. Die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid führt dagegen zu sehr schlechten Ergebnissen (weniger als 10%). Die kristallisierte Säure 2 zeigt eine für Butadienderivate charakteristische Absorptionsbande bei 220 μm ²⁾.

Der Äthylester 3 wurde zu Versuchen mit Dienophilen verwendet. Stuart-Modelle zeigen, daß 3 die zu Dien-Synthesen günstigste „gekrümmte“, planare Konformation wegen sterischer Hinderung nicht einnehmen kann. Dem entspricht unsere Erfahrung, daß der Ester 3 selbst

¹⁾ S. z. B. a) J. C. Lunt und Sondheimer, J. chem. Soc. [London] 1950, 3361; b) I. Alkonyi und D. Szabó, Acta chim. Acad. Sci. hung. 12, 289 (1957), C. A. 52, 10884 (1958).

²⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 198, John Wiley and Sons, Inc., New York–London 1962.

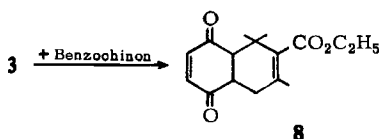
mit den besten Dienophilen erst unter energischeren Bedingungen reagiert. Er gibt mit Maleinsäureanhydrid (MA) unter Rückflußkochen das kristalline Addukt 6.



6 löst sich in kalter wäBr. Kalilauge langsam auf und liefert den Tricarbonsäure-monoester 7. Die Estergruppe in 7 ist gegen alkalische Verseifung sehr widerstandsfähig: stundenlanges Kochen mit alkohol. Kalilauge führt zu keiner Veränderung.

Mit Fumarsäure war der Ester 3 gar nicht zur Reaktion zu bringen, nicht einmal mit AlCl_3 als Katalysator³⁾.

Die Dien-Synthese mit *p*-Benzochinon führt dagegen zu einem Monoaddukt 8.



Bei dieser Operation beobachteten wir stets reichliche Bildung von Chinhydrin. Für diese Ausweichreaktion haben wir noch keine Erklärung.

Schließlich sei noch bemerkt, daß wir bei der Darstellung des Isopropyliden-acetessigesters 4 das von Kazi und Mitarbb. angegebene Semicarbazon vom Schmp. 245°⁴⁾ nicht reproduzieren konnten.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Spektren wurden mit einem Apparat „Spektromom 202“ aufgenommen.

1.1.3-Trimethyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-äthylester (3): Das Grignard-Reagenz wird aus 9.60 g Magnesium (0.39 g-Atom) und Methylchlorid in 600 ccm trockenem Äther bereitet. Diese Lösung gibt man tropfenweise zu der homogenen Mischung von 67.2 g (0.39 Mol) *α*-Isopropyliden-acetessigsäure-äthylester⁵⁾ (4) und 100 ccm trockenem Äther (Rückflußkühler). Nach Zugabe der ganzen Grignard-Lösung wird das inhomogene Gemenge eine Stde. bei Raumtemp. gerührt und dann auf Eis gegossen. Man wäscht die äther. Phase mit verd. Essigsäure und mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers erhitzt man den öligen Rückstand mit 10 g KHSO_4 eine Stde. auf dem Wasserbad (50°). Dann werden die flüchtigen Anteile ohne Fraktionieren abdestilliert (Wasserstrahlpumpe). Das Destillat wird mit Hilfe eines Widmer-Aufsatzes feinfraktioniert. Man erhält 25.0 g 3 (40%), Sdp._{5.3} 40–42°, n_D^{20} 1.4550.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2) Ber. C 71.41 H 9.59 Gef. C 71.21 H 9.86

Eine zweite Frakt. vom Sdp._{5.3} 60°, n_D^{20} 1.4548, (11.1 g) erweist sich als Ausgangsmaterial 4.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.25 H 9.18

3) P. Yates und P. Eaton, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4436 (1960).

4) M. A. Kazi, I. H. Khan und M. Y. Khan, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1512.

5) Hergestellt nach I. c. 4).

1.1.3-Trimethyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(2) (**2**): Durch Verseifen von 6.8 g Ester **3** (7stdg. Erhitzen mit 3 g KOH in 50 ccm Äthanol) erhält man 3.4 g (60%) kristalline Säure **2**, aus Methanol Schmp. 56.4°. λ_{\max} 220.0 m μ (Äthanol).

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.62 Gef. C 68.35 H 8.62

Maleinsäureanhydrid-Addukt **6**: Eine Mischung von 5.0 g (51 mMol) *Maleinsäureanhydrid* (MA) und 8.2 g (48 mMol) **3** wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird Äther zugesetzt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein öliger Rückstand, der im Eisschrank kristallin erstarrt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther 5 g (45%) **6** vom Schmp. 80.2°.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.15 H 6.81 Gef. C 63.20 H 7.20

Tricarbonsäure-monoester **7**: Eine Lösung von 0.135 g (2.4 mMol) KOH in 2.41 ccm Wasser gießt man auf 0.320 g (1.2 mMol) **6** und läßt 2 Tage stehen. Nach dieser Zeit erhält man eine klare Lösung, die anschließend mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht wird. Reichliche Abscheidung von Kristallen: 0.295 g (87%) **7**. Schmp. 169.2°; λ_{\max} 204 m μ (Äthanol).

$C_{14}H_{20}O_6$ (284.3) Ber. C 59.15 H 7.09 Gef. C 59.23 H 7.09

p-Benzochinon-Monoaddukt **8**: Eine Mischung von 2.5 g (14 mMol) **3** und 0.81 g (7 mMol) *p-Benzochinon* wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird in Äther aufgenommen und zur Entfernung von Chinhydron mit verd. Natronlauge gewaschen. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers kristallisiert ein fester Rückstand. Aus Äthanol 1.0 g (50%) **8** vom Schmp. 195.0°, blaßgelbe Kristalle.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.29 Gef. C 69.44 H 7.00

[102/67]