

## 240. Zur Herstellung von 1,2,3-Tricarbonsylverbindungen aus 1,3-Dicarbonylverbindungen

27. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonsylverbindungen [1]

von **Francis Dayer**<sup>1)</sup>, **Huu Lê Dao**<sup>1)</sup>, **Hellmut Gold**, **Heike Rodé-Gowal**  
und **Hans Dahn**

Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(24. VII. 74)

*Summary.* The synthesis of 22 substituted tricarbonsyl compounds is reported. They were obtained either by oxidation of  $\beta$ -dicarbonyl compounds with  $\text{SeO}_2$  or nitrous oxides or by oxidation of the  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -dicarbonyl compounds with DMSO. The procedures using  $\text{SeO}_2$  or DMSO are more rapid and give in general better yields than other methods described in the literature.

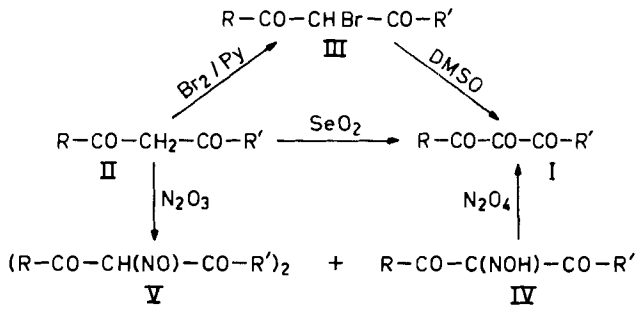
Im Zuge unserer Untersuchungen über das Verhalten von 1,2,3-Tricarbonsylverbindungen in alkalischem Medium haben wir zeitsparende Synthesemethoden gesucht, die gute Ausbeuten liefern. Mit wenigen Ausnahmen [2] werden Tricarbonsylverbindungen des Typs  $\text{R-CO-CO-CO-R}'$  (I) durch Oxydation der Methylengruppe der entsprechenden  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen  $\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R}'$  (II) gewonnen. Die gebräuchlichsten Synthesewege sind: 1) Dibromierung, Austausch von Brom gegen Acetoxy und Hydrolyse [3]; 2) Kondensation von II mit *p*-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin und anschliessende Hydrolyse der Anile [4]; 3) Umwandlung von II in  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -dicarbonylverbindungen und deren Reaktion mit  $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [5] [6]; 4) Reaktion der  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -dicarbonylverbindungen mit Triphenylphosphin zu Triphenylphosphazinen und Hydrolyse mit  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  [7]; 5) Oxydation von II mit Stickoxiden [8] [9]; 6) Oxydation von II mit  $\text{SeO}_2$  [10]. Zur Herstellung der Verbindungen Ia–Iv schienen uns die Methoden 5 und 6, sowie ein weiterer Weg über  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -diketone III besonders geeignet.

Die  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wurden durch verbesserte Varianten bekannter Methoden [11–14] hergestellt (s. exper. Teil).

*Herstellung der Tricarbonsylverbindungen:* A) Kornblum *et al.* [15] oxydierten Phenacyl-bromid und seine Homologen in DMSO zu den entsprechenden  $\alpha$ -Diketonen. Soweit uns bekannt ist, wurde diese Methode bisher nur in zwei Fällen zur Herstellung von 1,2,3-Tricarbonsylverbindungen verwendet, und zwar für Ninhydrin [16] und (nach Abschluss dieser Arbeit) für einen Aryl-dioxopropionsäureester [17]. Wir haben die Monobromderivate III a–III i (hergestellt mit 1 mol  $\text{Br}_2$  + 1 mol Pyridin oder Triäthylamin in einem inerten Lösungsmittel, oder nach [18]) durch 12- bis 21stündiges Erwärmen in DMSO auf 70–80° in guter Ausbeute in die entsprechenden Tricarbonsylverbindungen verwandelt (Tab. 1).

B)  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen werden durch nitrose Gase zu den entsprechenden Tricarbonsylverbindungen oxydiert [8], wobei sich als Zwischenprodukte  $\alpha$ -Oximino-

<sup>1)</sup> Aus den Dissertationen *F. Dayer*, Lausanne 1970, und *H. L. Dao*, Lausanne 1973.



I, II, III	R	R'	I, II, III	R	R'
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	l	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
b	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	m	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
c	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
d	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>
e	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
f	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	q	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
g	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	r	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
h	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
i	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	t	Mesityl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	u	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>
k	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	v	CH <sub>3</sub>	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

$\beta$ -dicarbonylverbindungen IV [9] bilden. Als Nebenprodukte können bis zu 49% der  $\alpha$ -Nitrosoverbindungen V entstehen, die als Dimere ausfallen und durch Stickoxide nicht weiter angegriffen werden [19]. Bei der direkten Anwendung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches den Vorteil aufweist, gut dosierbar zu sein (Sdp. 21°), empfiehlt es sich, zuerst die Oximinoverbindung IV zu isolieren.

Wir haben die in Tab. 1 angeführten Tricarbonylverbindungen auf diesem Weg hergestellt. Ib, Ic, Id, Ie und In sind von *Horner & Maurer* [8] auf die gleiche Weise gewonnen worden.

Tab. 1. Ausbeuten (%) bei der Herstellung von Tricarbonylverbindungen nach: Methode A (II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  I): Br<sub>2</sub> + Pyridin, dann DMSO. - B (II  $\rightarrow$  I): N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - C (II  $\rightarrow$  I): SeO<sub>2</sub>. - D: via Diazodiketon  $\rightarrow$  Phosphazin

Substanz	Methode A	B	C	D	Substanz	Methode A	B	C	D
I, II, III	II $\rightarrow$ III $\rightarrow$ I				I, II, III	I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ I			
a	94	85	31	13	l			44	
b	0		55	0	m			60	
c	84	91	43	7	n		61	57	
d	86	89	33	23	o		37	41	
e	79	90	40	29	p			66	31
f	0		64		q			88	
g	89	75	51		r			69	
h	83	82	37		s			65	
i	91	86	44		t			64	
j			46		u			10	
k			39		v		18		

C) Aldehyde und Ketone lassen sich in  $\alpha$ -Stellung leicht durch  $\text{SeO}_2$  oxydieren [10]. Die Reaktion verläuft in einer Stufe, unter milden Bedingungen und meist in guter Ausbeute, die im wesentlichen von der Reaktionstemperatur (in jedem Fall individuell zu bestimmen) und vom Lösungsmittel beeinflusst wird; für unsere Zwecke erwies sich Dioxan am geeignetsten.

D) Weitere Methoden. – Einige Tricarbonylverbindungen haben wir nach der Methode von *Bestmann & Klein* [7] über die Diazodiketone und Phosphazine hergestellt. Die bei der Reaktion erhaltenen Gesamtausbeuten waren durchwegs schlechter als nach den oben angeführten Verfahren (Tab. 1). Da wir Iu nach Methode C) zwar herstellen, aber nicht von Se befreien konnten, synthetisierten wir es durch Dibromierung der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung und anschließende Acetolyse und Hydrolyse.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Smp. (nicht korrigiert) wurden auf einem *Kofler-Block* bestimmt. NMR.-Spektren: *Varian A-60 A*; chemische Verschiebungen in  $\delta$ , TMS = 0. IR.-Spektren: *Beckman IR-5*, *IR-20 A* und *Microspec. MS.*: *Bell & Howell MS 21-490* bei 70 eV. Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *K. Eder*, Laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève, und von Herrn *E. Thommen*, Organisch-chemisches Institut der Universität Basel, ausgeführt.

**$\beta$ -Dicarbonylverbindungen.** – *1,3-Bis-(p-nitrophenyl)-propan-1,3-dion* (IIb). Zu 143,8 g (775 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid und 108,0 g (810 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 300 ml Tetrachloräthan wurden bei 55° 34,0 g (395 mmol) Vinylacetat getropft, 3 Std. bei 55° und 14 Std. bei 45° gerührt. Es wurde mit 100 ml konz. Salzsäure zersetzt, weitere 100 ml 2N Salzsäure und 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugefügt. Das Tetrachloräthan wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit Äthylacetat extrahiert, dieses mit 2N Salzsäure, mit 10proz.  $\text{KHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert IIb aus: 78,2 g (64%), Smp. 240–244° (aus Aceton) (Lit. [11] Smp. 241–242°).

In analoger Weise wurden hergestellt:

*1,3-Bis-(p-chlorphenyl)-propan-1,3-dion* (IIc) aus 59,0 g (337 mmol) *p*-Chlorbenzoylchlorid, 44,0 g (330 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 120 ml Tetrachloräthan und 14,5 g (168 mmol) Vinylacetat: 27,3 g (55%), Smp. 160–161° (aus Äthylacetat) (Lit. [11] Smp. 159°).

*1,3-Di-p-tolyl-propan-1,3-dion* (II d) aus 90,8 g (587 mmol) *p*-Methylbenzoylchlorid, 89,0 g (667 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 150 ml Tetrachloräthan und 27,0 g (314 mmol) Vinylacetat: 39,3 g (53%), Smp. 127–128° (aus Äthanol/Chloroform) (Lit. [20] Smp. 126–127°).

*1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion* (IIe) aus 100 g (586 mmol) *p*-Methoxybenzoylchlorid, 80,0 g (600 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 200 ml Tetrachloräthan und 25,2 g (293 mmol) Vinylacetat: 39,6 g (48%), Smp. 116–117° (aus Äthanol/Chloroform) (Lit. [11] Smp. 116°, [20] Smp. 120–121°).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Chalkone R-CH=CH-CO-R'*: Zu 50 ml 5proz. Kalilauge werden je 100 mmol  $\text{R}'\text{-CO-CH}_3$  und  $\text{R-CHO}$  gegeben und 1 Std. gerührt. Während des gesamten Vorganges wird die Temperatur unterhalb 25° gehalten. Das ausgefallene Chalkon wird abfiltriert und, wenn nicht anders angegeben, aus Methanol umkristallisiert.

*3-(p-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on*: 95%, Smp. 163° (Lit. [12] Smp. 162°).

*3-(p-Chlorphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on*: 97%, Smp. 114–116° (Lit. [21] Smp. 103–104°).

*1-Phenyl-3-p-tolyl-2-propen-1-on*: 99%, Smp. 96–97° (aus Petroläther) (Lit. [12] Smp. 94°).

*3-(p-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on*: 98%, Smp. 74–75° (Lit. [12] Smp. 75°).

*1-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on*: 85%, Smp. 97–98° (aus Äther) (Lit. [22] Smp. 101°).

*3-Phenyl-1-p-tolyl-2-propen-1-on*: 80%, Smp. 73–75° (Lit. [12] Smp. 75°).

*1-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on*: 92%, Smp. 102–104° (aus Petroläther) (Lit. [12] Smp. 106°).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,3-Diaryl-2,3-dibrompropan-1-one R-CHBr-CHBr-CO-R' aus den entsprechenden Chalkonen:* Während 20–30 Min. wird die stöchiometrische Menge Brom, gelöst im gleichen Volumen  $\text{CHCl}_3$ , zu dem Chalkon, gelöst in der minimalen Menge  $\text{CHCl}_3$ , getropft. Wenn nicht anders angegeben, lässt man 1 Std. bei RT.<sup>2)</sup> reagieren, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert um.

*2,3-Dibrom-3-(p-nitrophenyl)-1-phenyl-propan-1-on.* Es wurde eine halbe Std. unter Rückfluss erwärmt: 97%, Smp. 153° (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit. [23] Smp. 148°).

*2,3-Dibrom-3-(p-chlorphenyl)-1-phenyl-propan-1-on:* 84%, Smp. 183–184° (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit. [13] Smp. 178–180°).

*2,3-Dibrom-1-phenyl-3-p-tolyl-propan-1-on:* 98%, Smp. 165–168° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Lit. [24] Smp. 159°).

*2,3-Dibrom-3-(p-methoxyphenyl)-1-phenyl-propan-1-on.* Die berechnete Menge Brom wurde bei –10° zugefügt und anschliessend 1 Std. bei RT. stehen gelassen. 71%, Smp. 100–101° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Lit. [25] Smp. 139–140°).

*2,3-Dibrom-1-(p-chlorphenyl)-3-phenyl-propan-1-on:* 83%, Smp. 191–192° (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit. [26] Smp. 192°).

*2,3-Dibrom-3-phenyl-1-p-tolyl-propan-1-on.* Es wurde 12 Std. bei RT. stehen gelassen: 97%, Smp. 175–177° (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit. [27] Smp. 175–176°).

*2,3-Dibrom-1-(p-methoxyphenyl)-3-phenyl-propan-1-on:* 63%, Smp. 158–160° (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit. [28] Smp. 158–159°).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Diaryl-propan-1,3-dionen aus 2,3-Dibrompropanen:* A mmol  $\text{R-CHBr-CHBr-CO-R'}$  werden zu B mmol  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in C ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegeben. Man erhitzt D Std. unter Rückfluss, säuert durch Einleiten von gasförmigem  $\text{HCl}$  auf  $\text{pH} = 2$  an und erhitzt weitere E Std. unter Rückfluss. Danach werden die ausgefallenen Mineralsalze heiss abfiltriert, das Filtrat wird zur Hälfte eingengt und 12 Std. im Kühlschrank stehen gelassen; die Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Herstellung von II aus  $\text{R-CHBr-CHBr-CO-R'}$  (vgl. Text)

R	$\text{R-CHBr-CHBr-CO-R'}$		$\text{CH}_3\text{ONa}$ B inmol	$\text{CH}_3\text{OH}$ C ml	Rückflussdauer		Ausbeute II	
	R'	A mmol			D Std.	E Std.	g	%
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ (p)	30	132	100	3,0	0,5	7,6	98
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ (p)	$\text{C}_6\text{H}_5$	123	554	450	0,5	0,5	26,3	83
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (p)	219	624	600	1,5	4,0	30,2	58
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (p)	$\text{C}_6\text{H}_5$	30	132	100	3,0	0,5	3,4	48
$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ (p)	$\text{C}_6\text{H}_5$	151	483	260	3,0	2,0 <sup>a)</sup>	25,0	65
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ (p)	37	118	65	3,0	2,0 <sup>a)</sup>	3,4	36

<sup>a)</sup> Es wurde mit konz. Salzsäure auf  $\text{pH} 2$  gebracht.

*1-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-propan-1,3-dion* (IIg). Smp. 88–89° (Lit. [29] Smp. 89°).

*3-Phenyl-1-p-tolyl-propan-1,3-dion* (IIh). Smp. 82–85° (Lit. [30] Smp. 84°).

*1-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-propan-1,3-dion* (IIi). Smp. 130–132° (Lit. [29] Smp. 132°).

*2,6-Dimethyl-heptan-3,5-dion* (IIm) wurde analog der allgemeinen Vorschrift von Hauser et al. [14] aus 23,4 g (600 mmol)  $\text{NaNH}_2$ , 25,8 g (300 mmol) 3-Methyl-butan-2-on und 69,7 g (600 mmol) 2-Methylpropionsäureäthylester hergestellt: 27,0 g (58%), Sdp. 75–76°/12 Torr (Lit. [31] Sdp. 75–77°/7 Torr). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,13/d/12H; 2,42/m/2H; 3,50; 5,37/2s/2H.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 2-Aroyl-essigsäureäthylestern aus Diäthylcarbonat und Aryl-methyl-ketonen:* Zu einer Suspension von 250 mmol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in 150 ml Diäthylcarbonat werden unter Rühren 250 mmol des Acetophenons gefügt. Nach 30 Min. Erwärmen auf 60–80° wird das gebildete Äthanol abdestilliert, der Rückstand auf Eiswasser gegossen und mit

<sup>2)</sup> RT. = Raumtemperatur.

konz. Essigsäure angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nach Sättigen mit NaCl 3mal mit Äther extrahiert. Die organischen Phasen werden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, anschliessend mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und fraktioniert destilliert.

2-(*p*-Methylbenzoyl)-essigsäureäthylester (IIr). 31,9 g (62%), Sdp. 135–141°/1,5 Torr (Lit. [32] Sdp. 133°/2 Torr). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,18/t/3H; 2,32/s/3H; 3,82; 5,68/2s/2H; 4,13/q/2H; 7,18/d/2H; 7,78/d/2H.

2-(*p*-Methoxybenzoyl)-essigsäureäthylester (IIs). 27,0 g (49%), Sdp. 144–145°/0,6 Torr (Lit. [33] 146–150°/3 Torr). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,17/t/3H; 3,78/s/3H; 3,89; 5,32/2s/2H; 4,13/q/2H; 6,88/d/2H; 7,88/d/2H.

2-Mesityl-essigsäureäthylester (II t). Aus 4,9 g (30 mmol) 2,4,6-Trimethylacetophenon: 4,0 g (57%), Sdp. 145–147°/10 Torr (Lit. [34] Sdp. 125°/1,5 Torr). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,30/t/3H; 2,25/s/9H; 3,53; 4,98/2s/2H; 4,20/q/2H; 6,75/s/2H.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,3-Diaryl-2-brom-propan-1,3-dione III: Man löst oder suspendiert II (50 bis 250 mmol) in der 5-bis 10fachen Menge CHCl<sub>3</sub>, kühlt unter – 5° und fügt rasch 1 Äquiv. trockenes Pyridin oder Triäthylamin zu. Dann wird langsam 1 Äquiv. Brom, gelöst im gleichen Volumen CHCl<sub>3</sub>, zugetropft (Temperatur < 0°), nach beendeter Zugabe mit Wasser verdünnt, die organische Phase mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt; III wird aus Methanol umkristallisiert.

2-Brom-1,3-diphenyl-propan-1,3-dion (IIIa): 94%, Smp. 92–93° (Lit. [18] Smp. 93°).

2-Brom-1,3-bis-(*p*-chlorphenyl)-propan-1,3-dion (IIIc): 84%, Smp. 137–138°. – IR. (KBr): 1695, 1669, 1587, 1486, 853 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (372,0) Ber. C 48,42 H 2,44% Gef. C 48,37 H 2,43%

2-Brom-1,3-di-*p*-tolyl-propan-1,3-dion (III d): 86%, Smp. 153–154°. – IR. (KBr): 1695, 1672, 1608, 1410, 835 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub> (331,2) Ber. C 61,65 H 4,57% Gef. C 61,73 H 4,54%

2-Brom-1,3-bis-(*p*-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (IIIe): 79%, Smp. 95–96° (Lit. [18] Smp. 97°).

2-Brom-1-(*p*-chlorphenyl)-3-phenyl-propan-1,3-dion (IIIg): 89%, Smp. 119–120° (Lit. [18] Smp. 118°).

2-Brom-3-phenyl-1-*p*-tolyl-propan-1,3-dion (IIIh): 83%, Smp. 112–113° (Lit. [18] Smp. 110°).

2-Brom-1-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-propan-1,3-dion (IIIi): 91%, Smp. 127–128° (Lit. [18] Smp. 128°).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,3-Diaryl-propantrione I nach Kornblum [15]: Man löst III in destilliertem DMSO (0,5 ml DMSO pro mmol III) und erhitzt während 18 Std. auf 80°. Dann werden 2 ml Benzol pro mmol III zugefügt; die Benzolphase wird mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und fast zur Trockene eingedampft. I wird aus Petroläther umkristallisiert.

1,3-Diphenyl-propan-1,2,3-trion (Ia). Aus 13,6 g (45 mmol) IIIa: 9,1 g (85%), Smp. 67–70° (Lit. [35] 68–70°).

1,3-Bis-(*p*-chlorphenyl)-propan-1,2,3-trion (Ic). Aus 2,0 g (5 mmol) IIIc: 1,5 g (91%), Smp. 129–133° (Lit. [8] Smp. 129,5–130,5°). – IR. (KBr): 1724, 1709, 1667, 1587, 1493, 1404 cm<sup>-1</sup>.

1,3-Di-*p*-tolyl-propan-1,2,3-trion (Id). Aus 13,3 g (40 mmol) III d: 9,5 g (89%), Smp. 123–124° (Lit. [8] Smp. 122–123°). – IR. (KBr): 1718, 1664, 1650, 1600, 1408, 1183 cm<sup>-1</sup>.

1,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-propan-1,2,3-trion (Ie). Aus 11,9 g (33 mmol) IIe: 8,8 g (90%), Smp. 127–128° (Lit. [8] 126,5–127,5°). – IR. (KBr): 1715, 1650, 1634, 1587, 1504, 1259, 1179, 1111 cm<sup>-1</sup>.

1-(*p*-Chlorphenyl)-3-phenyl-propan-1,2,3-trion (Ig). Aus 6,8 g (20 mmol) IIIg: 4,1 g (75%), Smp. 65–69° (Lit. [6] Smp. 66–68°). – IR. (KBr): 1684, 1664, 1597, 1447, 1163, 833 cm<sup>-1</sup>.

1-Phenyl-3-*p*-tolyl-propan-1,2,3-trion (Ih). Aus 19,4 g (61 mmol) IIIh: 12,6 g (82%), Smp. 83–85°. – IR. (KBr): 1689, 1678, 1664, 1605, 1453, 1190, 836 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (252,3) Ber. C 76,18 H 4,79% Gef. C 76,17 H 4,89%

*1-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-propan-1,2,3-trion* (Ii). Aus 15,0 g (45 mmol) IIIi: 11,1 g (86%), als Hydrat isoliert, Smp. 86–87°, in wasserfreier Form 67° (Lit. [19] Smp. 65°). – IR. (KBr): 1721, 1672, 1645, 1602, 1453, 1190, 1176, 839, 746, 713  $\text{cm}^{-1}$ .

*Propan-1,2,3-trione durch Oxydation von II mit nitrosen Gasen.* – a) *Herstellung von Ia–Ie.* Die nitrosen Gase wurden bei 50° in eine Lösung von II in  $\text{CHCl}_3$  eingeleitet. Nach erreichter Sättigung wurde 2 Std. bei dieser Temperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde nochmals mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  gesättigt, 3 Std. bei RT. gehalten und aufgearbeitet [8] [19]. Ia: 31%, Smp. 65–67°. Ic: 43%, Smp. 123–128°. Id: 33%, Smp. 120–123°. Ie: 40%, Smp. 120–123°. – *1,3-Bis-(p-nitrophenyl)-propan-1,2,3-trion* (Ib). Aus 3,1 g (10 mmol) IIb: 1,8 g (55%), Smp. 129–131° (Lit. [8] Smp. 127–128°). – IR. (KBr): 1724, 1686, 1678, 1597, 1517, 1408, 1351  $\text{cm}^{-1}$ .

b) *Herstellung von If–Ii, In, Io.* Eine Lösung von II in der minimalen Menge  $\text{CHCl}_3$  wurde bei 0° durch einen Strom nitrosen Gase gesättigt, einige Std. stehen gelassen, filtriert und aufgearbeitet [8] [19]. Ig: 51%, Smp. 72–74°. Ih: 37%, Smp. 80–85°. Ii: 44%, Smp. 84–85° (als Hydrat isoliert).

*1-(p-Nitrophenyl)-3-phenyl-propan-1,2,3-trion* (If). Aus 13,5 g (50 mmol) IIIf [36] in 120 ml Benzol bei RT.: 9,0 g (64%), Smp. 96–97° (Lit. [19] Smp. 98–99°). – IR. (KBr): 1730, 1695, 1672, 1603, 1453, 1190, 837, 746, 713  $\text{cm}^{-1}$ .

*2,2,6,6-Tetramethyl-heptan-3,4,5-trion* (In). Aus 9,2 g (50 mmol) IIIn [37] in 20 ml  $\text{CHCl}_3$ : 6,0 g (61%), Sdp. 67–69°/14 Torr (Lit. [8], Sdp. 69–70°/14 Torr). – IR. (Film): 2980, 1745, 1710  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,22 und 1,28/2s im Verhältnis 2:1.

*5,5-Dimethyl-hexan-2,3,4-trion* (Io). Aus 14,2 g (100 mmol) IIo [38] bei RT.: 5,7 g (37%). Sdp. 61–63°/10 Torr. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,22/s/9H; 2,43/s/3H. – IR. (Film): 3400, 2960, 1710, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . – MS.: 156 ( $M^+$ ), 128, 116, 85 (100%), 69.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156,2)	Ber. C 61,51	H 7,74%	
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (160,7) <sup>3)</sup>	Ber. C 59,79	H 7,84%	Gef. C 59,75 H 7,85%

*2,3-Dioxobuttersäure-isopropylester* (Iv). 77,0 g (534 mmol) IIv [39] in 80 ml Äther wurden bei 0° tropfenweise mit 38,5 g (558 mmol)  $\text{NaNO}_2$  in 110 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei 0° und 4 Std. bei 20° wurde mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde der Rückstand (IVv) mit 500 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dann portionsweise mit 9,3 ml  $\text{N}_2\text{O}_4$  (153 mmol) versetzt. Man liess 12 Std. bei –20°, 24 Std. bei 0° und 3 Tage bei RT. stehen, dann wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand fraktioniert. 15,2 g (18%) eines gelben Öls, Sdp. 75–78°/10 mm, das beim Stehen an Luft langsam weisse Kristalle bildet; nach Umkristallisieren aus abs. Äther/Petroläther Smp. 83°. – IR. (KBr): 3460, 3380, 1750, 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (167,2)	Ber. C 50,29	H 6,63%	Gef. C 50,24	H 6,56%
--	--------------	---------	--------------	---------

Beim Umkristallisieren aus  $\text{CCl}_4$  oder bei Stehen erhält man eine Kristallform vom Smp. 120°. – NMR. ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 1,26/d/6H; 1,67; 2,26/2s/3H; 5,04/m/1H; 5,66/s/1H.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Tricarbonylverbindungen durch Oxydation von II mit  $\text{SeO}_2$ :* 100 mmol II werden mit einer Suspension von 100 mmol  $\text{SeO}_2$  in 100 ml Dioxan während A Std. bei B° gerührt (Tab. 3). Danach wird filtriert, das Filtrat eingedampft, mit etwas Benzol versetzt und, soweit nicht anders angegeben, fraktioniert destilliert.

*1-Phenyl-butan-1,2,3-trion* (Ij). Aus 3,2 g (20 mmol) IIj: 1,6 g (46%). Sdp. 115–116°/5 Torr (Lit. [6]. Sdp. 122–124°/10 Torr). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2,12/s/3H; 7,22–8,22/m/5H.

*Pentan-2,3,4-trion* (Ik). Aus 10 g (100 mmol) IIk: 4,4 g (39%). Sdp. 59–60°/20 Torr (Lit. [40] Sdp. 52–54°/12 Torr). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2,40; 2,22/2s. – IR. (Film): 1730, 1713  $\text{cm}^{-1}$ .

*Heptan-3,4,5-trion* (Il). Aus 12,6 g (98 mmol) IIIl [14]: 6,1 g (44%). Sdp. 67–68°/12 Torr (Lit. [41] Sdp. 34–35°/2 Torr). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,10; 1,18/2t/6H; 2,52 und 2,78/2q/4H. – IR. (Film): 3410, 1740, 1730, 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>3)</sup> Io nimmt leicht Hydratwasser auf.

Tab. 3. Oxydation von II mit SeO<sub>2</sub>

I	Reaktionsdauer in Std. (A)	Temperatur (B°)
j	12	RF
k	20	90
l	20	100
m	20	100
n	20	90
o	20	90
p	12	RF
q	12	RF
r	12	RF
s	12	RF
t	18	RF
u	18	RF

RF. = Rückflusstemperatur

2,6-Dimethyl-heptan 3,4,5-trion (Im). Aus 15,6 g (100 mmol) II<sub>m</sub>: 10,2 g (60%), Sdp. 70–71°/10 Torr. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,18/d/12H; 3,14/m/2H. – IR. (Film): 1740, 1715, 1703 cm<sup>-1</sup>. – MS.: 170 (M<sup>+</sup>), 142, 99, 71 (100%).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170,2) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,74 H 8,45%

2,2,6,6-Tetramethyl-heptan-3,4,5-trion (In). Aus 2,6 g (14 mmol) II<sub>n</sub> [37]: 1,6 g (57%), Sdp. 69°/14 Torr (Lit. [8] Sdp. 69–70°/14 Torr).

5,5-Dimethyl-hexan-2,3,4-trion (Io). Aus 7,1 g (50 mmol) II<sub>o</sub> [38]: 3,2 g (41%).

2,3-Dioxo-3-phenyl-propionsäureäthylester (Ip). Aus 1,92 g (10 mmol) II<sub>p</sub> [42]: 1,36 g (66%). Sdp. 100°/0,4 Torr (Lit. [7] Sdp. 100°/0,4 Torr). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,12/t/3H; 4,22/q/2H; 7,18–8,18/m/5H. – IR. (Film): 1740, 1685 cm<sup>-1</sup>. Ip wurde ebenfalls nach der von Bestmann & Klein beschriebenen Methode [7] hergestellt. Ausbeute: 10%.

2,3-Dioxo-3-(p-nitrophenyl)-propionsäureäthylester (Iq). Aus 7,1 g (30 mmol) II<sub>q</sub> [43]. Nach Abfiltrieren vom Se wurde das Filtrat zur Trockene gebracht und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 5proz. KCN-Lösung gewaschen, getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 7,1 g (88%) Iq (als Hydrat isoliert). Smp. 80–82°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,10/t/3H; 4,18/q/2H; 5,02/t/2H; 8,34/m/4H. – IR. (KBr): 3380, 1750, 1700, 1520, 1340, 840 cm<sup>-1</sup>. – MS.: 251 (M<sup>+</sup> – 18), 205, 150 (100%), 104.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>7</sub> (269,2) Ber. C 49,08 H 4,12 N 5,20% Gef. C 49,22 H 4,22 N 5,31%

2,3-Dioxo-3-p-tolyl-propionsäureäthylester (Ir)<sup>4)</sup>. Aus 10,3 g (50 mmol) II<sub>r</sub>, aufgearbeitet wie Iq: 8,2 g (69%). Smp. 77–78°. – NMR. (CD<sub>3</sub>CN): 1,13/t/3H; 2,48/s/3H; 4,22/q/2H; 5,70/s/2H; 7,38/d/2H; 8,05/d/2H. – IR. (KBr): 3420, 3380, 1740, 1685 cm<sup>-1</sup>. – MS.: 238 (M<sup>+</sup>), 119 (100%), 91.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (238,2) Ber. C 60,50 H 5,92% Gef. C 60,50 H 6,07%

2,3-Dioxo-(p-methoxyphenyl)-propionsäureäthylester (Is). Aus 11,1 g (50 mmol) II<sub>s</sub>: 7,7 g (65%). Sdp. 143–144°/0,1 Torr (Lit. [44] Sdp. 172–173°/2 Torr). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,38/t/3H; 3,88/s/3H; 4,38/q/2H; 6,95/d/2H; 7,95/d/2H. – IR. (Film): 2850, 1740, 1680, 1600, 1260 cm<sup>-1</sup>.

2,3-Dioxo-3-mesityl-propionsäureäthylester (It). Aus 4,0 g (17 mmol) II<sub>t</sub>: 2,7 g (64%). Sdp. 140–142°/10 Torr. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,41/t/3H; 2,27 und 2,29/2s/9H; 4,42/q/2H; 6,83/s/2H. – IR. (Film): 3420, 2970, 1720, 1610, 1440 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248,3) Ber. C 67,73 H 6,50% Gef. C 67,57 H 6,68%

4) Hydrat.

2,3-Dioxo-3-phenyl-propionsäureamid (Iu)<sup>4</sup>). a) Durch Oxydation mit SeO<sub>2</sub>. Aus 3,3 g (20 mmol) IIu [45]: 0,4 g (10%) unreines Iu (Smp. 107–110°), das sich durch Umkristallisieren nicht reinigen liess. b) Durch Acetolyse. 3,1 g (10 mmol) 2,2-Dibrom-2-benzoyl-acetamid [46] und 5,5 g (33 mmol) Silberacetat wurden 3 Std. in 80 ml CH<sub>3</sub>COOH unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 10 ml H<sub>2</sub>O zugegeben, weitere 1,5 Std. am Rückfluss erhitzt, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, die Chloroformphase mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft: 1,2 g (62%) Iu, Smp. 135–136°. – NMR. (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 1,32/s/2H; 6,25 und 6,42/2s/2H<sup>4</sup>; 7,60–8,30/m/5H. – IR. (KBr): 3390, 3300, 3140, 3000, 2800, 1738, 1700, 1680–40, 1400 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (195,2) Ber. C 55,37 H 4,65 N 7,17% Gef. C 55,20 H 4,86 N 7,14%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 26. Mitt.: H. Rodé-Gowal & H. Dahn, *Helv.* 56, 2070 (1973).
- [2] G. Schill, E. Logemann & C. Zürcher, *Angew. Chem.* 84, 1144 (1972); B. Eistert & H. Munder, *Chem. Ber.* 91, 1415 (1958); R. P. Barnes & L. S. Green, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 1549 (1938).
- [3] R. de Neufville & H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3375 (1890).
- [4] F. Sachs & V. Herold, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 2714 (1907).
- [5] H. Baganz & H.-J. May, *Chem. Ber.* 99, 3766 (1966); *Angew. Chem.* 78, 448 (1965).
- [6] M. Regitz & H.-G. Adolph, *Liebigs Ann. Chem.* 723, 47 (1969).
- [7] H. J. Bestmann & O. Klein, *Liebigs Ann. Chem.* 676, 97 (1964).
- [8] L. Horner & F. Maurer, *Liebigs Ann. Chem.* 736, 145 (1970).
- [9] H. Dahn & H. Hauth, *Helv.* 42, 1214 (1959).
- [10] H. L. Riley, J. F. Morley & N. A. C. Friend, *J. chem. Soc.* 1932, 1875.
- [11] A. Sieglitz & O. Horn, *Chem. Ber.* 84, 607 (1951).
- [12] W. Davey & D. J. Tivey, *J. chem. Soc.* 1958, 1230.
- [13] S. Bodfors, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 51, 214 (1918).
- [14] C. R. Hauser, F. W. Swamer & J. T. Adams, *Org. Reactions* 8, 59 (1954).
- [15] N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand & W. M. Weaver, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6562 (1957).
- [16] E. Schipper, M. Cinnamon, L. Rascher, Y. H. Chiang & W. Oroshnik, *Tetrahedron Letters* 59, 6201 (1968).
- [17] A. Nishinaga & H. J. Cahnmann, *J. chem. Soc. (Perkin I)* 1973, 757.
- [18] H. G. Garg, *J. org. Chemistry* 26, 948 (1961).
- [19] H. Wieland & S. Bloch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 1524 (1904).
- [20] G. S. Hammond, W. G. Borduin & G. A. Guter, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4682 (1959).
- [21] R. v. Walther & W. Raetze, *J. prakt. Chem.* 65, 280 (1902).
- [22] W. Dilthey, *J. prakt. Chem.* 101, 199 (1920).
- [23] R. Sorge, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1069 (1902).
- [24] V. Hanzlik & Al. Bianchi, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2282 (1899).
- [25] A. S. Shoffstall, *J. Amer. chem. Soc.* 22, 667 (1900).
- [26] R. E. Lutz, T. A. Martin, J. F. Codington, T. M. Amacker, R. K. Allison, N. H. Leake, R. J. Rowlett, Jr., J. D. Smith & J. W. Wilson III, *J. org. Chemistry* 14, 982 (1949).
- [27] C. Weygand, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 57, 416 (1924).
- [28] F. Stockhausen & L. Gattermann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 3536 (1892).
- [29] W. Bradley & R. Robinson, *J. chem. Soc.* 1926, 2356.
- [30] C. Weygand, *Liebigs Ann. Chem.* 472, 176 (1929).
- [31] G. T. Morgan & C. J. A. Taylor, *J. chem. Soc.* 1925, 803.
- [32] E. A. Coulson, *J. chem. Soc.* 1934, 1406.
- [33] V. H. Wallingford, A. H. Homeyer & D. M. Jones, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2252 (1941).
- [34] W. H. Miller, A. M. Dessert & G. W. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 500 (1948).
- [35] L. A. Bigelow & R. S. Hanslick, *Org. Synthesis, Coll. Vol. II*, 244 (1943).
- [36] H. Wieland, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 1151 (1904).
- [37] K. R. Kopecky, D. Nonhebel, G. Morris & G. S. Hammond, *J. org. Chemistry* 27, 1036 (1962).
- [38] F. W. Swamer & C. R. Hauser, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1352 (1950).
- [39] N. Fisher & S. M. McElvain, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 1766 (1934).



- [40] *M. Calvin & C. L. Wood*, J. Amer. chem. Soc. *62*, 3152 (1940).  
 [41] *W. H. Urey, M.-S. H. Pai & C. Y. Chen*, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5342 (1964).  
 [42] *R. L. Shriner, A. G. Schmidt & L. J. Roll*, Org. Synthesis, Coll. Vol. II, 266 (1943).  
 [43] *A. L. Searles & D. Ressler*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 3656 (1958).  
 [44] *Bristol-Banyu Research Institute, Ltd.*, Neth. Appl. 6404841, Chem. Abstr. *62*, 16271f (1965).  
 [45] *C. R. Hauser & C. J. Eby*, J. Amer. chem. Soc. *79*, 725 (1957).  
 [46] *I. J. Pachter & P. E. Nemeth*, J. org. Chemistry *28*, 1203 (1963).

## 241. Umlagerung und Spaltung von $\alpha, \beta$ -Dioxopropionsäureestern in alkalischem Milieu

28. Mitt. über Reduktone und Tricarbonylverbindungen [1]

von **Heike Rodé-Gowal, Huu Lê Dao<sup>1)</sup>** und **Hans Dahn**

Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(24. VII. 74)

*Summary.* The behaviour of  $\alpha, \beta$ -dioxopropionic acid derivatives of the type R–CO–CO–COX (R = phenyl, *p*-substituted phenyls, CF<sub>3</sub>, mesityl; X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>) was investigated under benzoic acid rearrangement conditions. Nearly all compounds were cleaved by alkali to give the corresponding acids R–COOH and glyoxylic acid. Only the sterically hindered ethyl  $\beta$ -mesityl- $\alpha, \beta$ -dioxopropionate underwent rearrangement (after hydrolysis of the ester group); it was shown by <sup>14</sup>C-labelling that the carboxylate group migrates to the  $\beta$ -carbonyl group.

Arbeiten von *Denis* [2], *Davis et al.* [3] und unserer Arbeitsgruppe [4] haben gezeigt, dass sich Ester und Amide von  $\alpha, \beta$ -Dioxobuttersäuren R–CO–CO–CO–X (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; X = OH, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) unter Wanderung der Gruppe COX umlagern. Dagegen wurden bei Diaryltriketonen neben Benzoinen, d. h. Folgeprodukten der Umlagerung, vor allem Benzoe- und Mandelsäuren erhalten, deren Entstehen nur durch Spaltung erklärt werden kann [5]. Um Aussagen über die Einflüsse der Gruppen R und COX zu erhalten, haben wir das Verhalten einer Reihe verschieden substituierter  $\alpha, \beta$ -Dioxocarbonsäurederivate Ia–g [1] auf Benzilsäureumlagerung und Spaltung untersucht.

Die Spaltung von 1,2,3-Tricarbonylverbindungen scheint derjenigen der *retro-Claisen*-Reaktion (Säurespaltung, Weg 1) zu entsprechen. Die umgekehrte Spaltungsrichtung (Weg 2), die einen Aldehyd und ein Oxalsäurederivat liefern sollte, ist weniger wahrscheinlich, da –COX leichter als –R das Elektronenpaar der C–C-Bindung stabilisiert; wir haben die entsprechenden Produkte nie beobachtet.

Die Benzilsäureumlagerung geht von einem Monohydrat-Anion [5] (Weg 3) aus. Bei den Tricarbonylverbindungen liegt die mittlere Carbonylgruppe in wässriger Lösung hydratisiert vor, so dass die Base dem Diol lediglich ein Proton zu entziehen hat. Dabei bleibt für das Hydrat-Anion als wesentliche Wanderungsmöglichkeit die Wanderung der Gruppe COX zur  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppe; die umgekehrte Wanderung zur Carbonylgruppe von COX ist aus Gründen der Elektronegativität weniger wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation *H. L. Dao*, Lausanne 1973.