

- [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 α, β -Dioxopropionsäureestern in alkalischem Milieu

28. Mitt. über Reduktone und Tricarbonylverbindungen [1]

von **Heike Rodé-Gowal, Huu Lê Dao¹⁾** und **Hans Dahn**

Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(24. VII. 74)

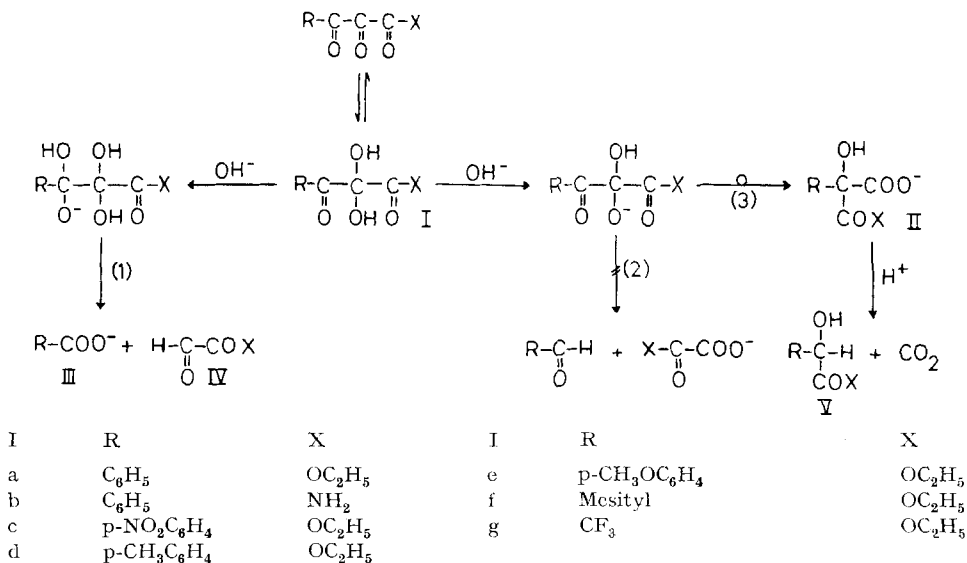
Summary. The behaviour of α, β -dioxopropionic acid derivatives of the type R–CO–CO–COX (R = phenyl, *p*-substituted phenyls, CF₃, mesityl; X = OC₂H₅, NH₂) was investigated under benzoic acid rearrangement conditions. Nearly all compounds were cleaved by alkali to give the corresponding acids R–COOH and glyoxylic acid. Only the sterically hindered ethyl β -mesityl- α, β -dioxopropionate underwent rearrangement (after hydrolysis of the ester group); it was shown by ¹⁴C-labelling that the carboxylate group migrates to the β -carbonyl group.

Arbeiten von *Denis* [2], *Davis et al.* [3] und unserer Arbeitsgruppe [4] haben gezeigt, dass sich Ester und Amide von α, β -Dioxobuttersäuren R–CO–CO–CO–X (R = CH₃, C₆H₅CH₂; X = OH, OC₂H₅, OC(CH₃)₃, NH₂, N(C₆H₅)₂) 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 α, β -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 β -ständigen Carbonylgruppe; die umgekehrte Wanderung zur Carbonylgruppe von COX ist aus Gründen der Elektronegativität weniger wahrscheinlich.

¹⁾ Aus der Dissertation *H. L. Dao*, Lausanne 1973.



Die Produktanalyse erlaubt zwischen Spaltung und Umlagerung zu unterscheiden. Die bei der Umlagerung gebildete Tartronsäure II wird beim Ansäuern decarboxyliert; aus der Menge des freigesetzten CO₂ kann man den Prozentsatz an Umlagerungsreaktion ermitteln.

Wir haben Ia-Ig mit einem Überschuss von Alkali 2 Std. bei 25° stehen gelassen, dann angesäuert und das entwickelte CO₂ als BaCO₃ aufgefangen. Die substituierten Benzoesäuren fallen aus; Glyoxylsäure IV (bzw. ihr Amid bei I b) wurde als Phenylhydrazon nachgewiesen.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, unterliegen alle Tricarbonylverbindungen mit Ausnahme von If praktisch quantitativ der Spaltung. Obwohl wir in allen Fällen eine geringe Menge BaCO₃ isolierten, die aus der Umlagerung stammen könnte, gelang es uns nicht, II oder seine Folgeprodukte, die entsprechenden Mandelsäuren V, zu isolieren.

Tabelle 1. Produktanalyse nach der alkalischen Umlagerung von Ia-Ig

| I | Spaltsäure | % | Glyoxylsäurephenylhydrazon | CO ₂ |
|---|--|------------------|----------------------------|------------------|
| | | | % | % |
| a | C ₆ H ₅ COOH | 94 | 30 | 2 |
| b | C ₆ H ₅ COOH | 93 | 24 ^{a)} | 1 |
| c | NO ₂ C ₆ H ₄ COOH | 99 | 39 | 4 |
| d | CH ₃ C ₆ H ₄ COOH | 93 | 15 | 3 |
| e | CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH | 93 | 15 | 3 |
| f | (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ COOH | 0 | 0 | 90 ^{b)} |
| g | CF ₃ COOH | 91 ^{e)} | 35 | 10 |

^{a)} Als C₆H₅-NH-N=CH-CONH₂ isoliert.

^{b)} 2 Std. unter Rückfluss oder 2 Tage bei RT.

^{e)} Wurde quantitativ als Na-Salz bestimmt und qualitativ als Anilid [6] nachgewiesen.

Der Befund der Spaltung ist überraschend, da die entsprechenden aliphatischen α,β -Dioxocarbonsäurederivate nicht gespalten werden. Die Spaltungsreaktion beginnt vermutlich mit der Umwandlung der β -ständigen Carbonylgruppe in ein Hydrat-Anion, sei es durch Hydratisierung und anschließenden Protonenentzug, sei es durch direkten Angriff von OH^- (siehe *Schema*); diese Reaktion wird durch elektronenziehende Nachbargruppen verstärkt. Aus diesem Grund sollte eine stark elektronenziehende Gruppe wie CF_3 auch in aliphatischen α,β -Dioxocarbonsäurederivaten die Spaltung bewirken. Wir haben daher den γ,γ,γ -Trifluor- α,β -dioxobuttersäureäthylester Ig untersucht. Die Verbindung liegt im Gegensatz zu den vorhergehenden auch in kristallinem Zustand als Dihydrat [7] vor. Wie erwartet haben wir gefunden, dass Ig in alkalischem Milieu rasch zu Trifluoressigsäure und Glyoxylsäure gespalten wird; eventuelles Umlagerungsprodukt IIg oder sein Folgeprodukt Vg waren nicht nachzuweisen. Die Estergruppe unterliegt unter diesen Bedingungen der Hydrolyse.

Bei der Arylgruppe machen p -ständige Substituenten keinen Unterschied in der Spaltungstendenz (ebensowenig wie ein Ersatz der Ester- durch die schwerer hydrolysierbare Amid-Gruppe). Offenbar überwiegt die Elektronenattraktion ($-I$ -Effekt) den mesomeren Effekt (Weg 1).

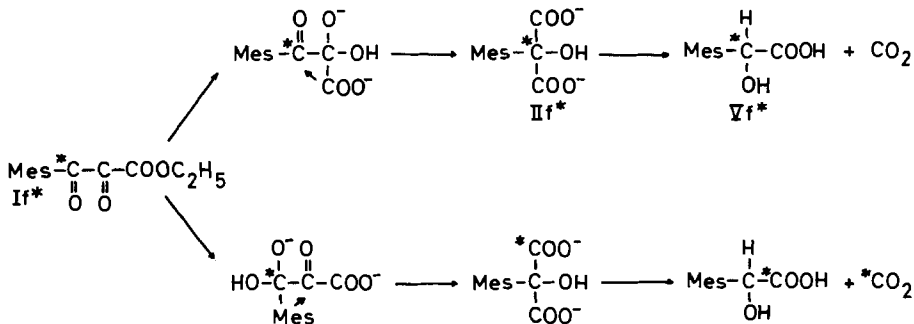
Die Verbindungen Ia–Ie sind in wässriger Lösung an der mittleren Carbonylgruppe völlig hydratisiert. Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob auch die β -Carbonylgruppe bereits in neutraler wässriger Lösung hydratisiert ist, haben wir die UV.-Spektren von Ic in CH_3CN und in Wasser unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen (10^{-4}M , 25°) und sie miteinander verglichen. Das UV.-Spektrum von Ic, welches als kristallines Monohydrat eingesetzt wurde, zeigt in beiden Lösungsmitteln ein Absorptionsmaximum bei 265 nm, entsprechend dem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang einer unkonjugierten Ketogruppe (β -Stellung). Die Extinktionskoeffizienten sind $\epsilon = 12640$ in trockenem CH_3CN und $\epsilon = 9700$ in $\text{H}_2\text{O} + 3\% \text{CH}_3\text{CN}$. Nimmt man an, dass der Unterschied der Extinktion lediglich auf die Hydratisierung der β -Stellung zurückzuführen ist, so berechnet sich die Dissoziationskonstante zu $K_d = \text{Keton}/\text{Hydrat} = 9700/2940 = 3,3$. Dieses Resultat kann nur als annähernd richtig betrachtet werden, da es der Veränderung der Extinktionskoeffizienten bei Änderung des Lösungsmittels nicht Rechnung trägt. Es zeigt immerhin eine merkliche Hydratisierung der β -Ketogruppe neben derjenigen der α -Stellung, was die Vollständigkeit der Spaltung erklärt.

Da bekannt ist, dass die Hydratisierung von Carbonylgruppen durch sterische Hinderung weitgehend unterdrückt wird, haben wir den β -Mesityl- α,β -dioxopropionsäureäthylester If [1] mit Alkali behandelt. If wird als einzige der von uns untersuchten Verbindungen umgelagert. Neben CO_2 90% konnten wir die Mesityl-glykolsäure Vf in 93% Ausbeute isolieren. Es gelang uns nicht, die als Spaltprodukt zu erwartende Trimethylbenzoesäure nachzuweisen. Das Umlagerungsprodukt II f konnte als Ba-Salz abgetrennt werden und, nach vorsichtigem Ansäuern, mit Diazo-methan in den Dimethylester verwandelt werden. Die freie Mesityltartronsäure II f wird leicht decarboxyliert. Während der Alkalieinwirkung auf If bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials ist zu keinem Zeitpunkt das charakteristische NMR.-Signal des Decarboxylierungsproduktes Mesityl-glykolsäure (Vf) bei $\delta = 5,38$ zu beobachten; dies zeigt, dass das CO_2 nicht durch Hydrolyse und

direkte Decarboxylierung von If entsteht, sondern dass zuerst ein Zwischenprodukt, vermutlich IIf, gebildet wird. Dagegen tritt bei 2stündigem Erwärmen von If mit Alkali unter Rückfluss das Signal von Vf auf.

Um festzustellen, ob in der Umlagerung von If COX als Carboxylat- oder Carboxygruppe wandert, wurde die Alkalieinwirkung nach 2 Std. (25°) durch Ansäuern unterbrochen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert und mit Diazomethan verestert. NMR.-Analyse und Gas-Chromatographie ergaben das Vorliegen von MesCOCOCOOEt (8%), MesCOCOCOOEt (26%), MesCOH(COOEt)₂ (15%) und MesCHOHCOOEt (51%). Die Anwesenheit von MesCOCOCOOEt zeigt, dass zum Zeitpunkt der Reaktionsunterbrechung unumgelagertes Mes-CO-CO-COO⁻ in der Mischung vorlag. Dies und die Abwesenheit von MesCOH(COOEt)-COOEt und von MesCHOHCOOEt lässt vermuten, dass die Carboxylatgruppe und nicht die Carbonestergruppe wandert. Einen ähnlichen Befund haben wir für den α,β -Dioxobuttersäureäthylester bei relativ niedrigem pH erhalten [8], bei höherem pH wandert die intakte Estergruppe.

Da die mittlere Carbonylgruppe von If nicht oder nur unvollständig hydratisiert wird²⁾, stellt sich die Frage, ob wirklich die Carboxylatgruppe nach C(3) verschoben wird und nicht etwa die Mesitylgruppe nach C(2); beide Prozesse würden die gleichen Produkte, nämlich IIf und daraus Vf und CO₂ liefern. Um zwischen der Wanderung von R und COX zu unterscheiden, haben wir If in 3-Stellung mit ¹⁴C markiert und den Mesityl- α,β -dioxopropionsäureäthylester-[3-¹⁴C] (If*) der alkalischen Umlagerung unterworfen. Bei der Wanderung der Carboxylatgruppe sollte das entwickelte CO₂ inaktiv sein, im Falle der Wanderung der Mesitylgruppe sollte es ca. 50% der Aktivität enthalten.



Zur Darstellung von If* haben wir 2',4',6'-Trimethyl-acetophenon(VI*) aus Mesitylen und Acetylchlorid-[1-¹⁴C] hergestellt, mit Diäthylcarbonat zum 3-Mesityl-

Tabelle 2. Spez. Aktivitäten bei der Synthese und Umlagerung von If*

| Substanz | nC/mmol | Substanz | nC/mmol |
|----------|---------|-----------------|---------|
| VI* | 492 ± 5 | Vf* | 471 ± 5 |
| VII* | 494 ± 4 | CO ₂ | 0,02 |
| If* | 500 ± 4 | | |

²⁾ Wässrige Lösungen von If bleiben auch beim Erwärmen gelb.

3-oxopropionsäureäthylester-[3-¹⁴C] (VII*) umgesetzt und anschliessend mit SeO₂ zu If* oxydiert. If* lagert sich in alkalischem Milieu zur Mesityltartronsäure Iff* um. Decarboxylierung der letzteren führte zu inaktivem CO₂ und Mesitylgyoxylsäure (Vf*), die praktisch die ganze Aktivität enthielt (Tab. 2).

Dieses Resultat beweist eindeutig die Wanderung der Carboxylatgruppe (und eventuell in geringerem Ausmass die der Carbäthoxygruppe) und ebenso, dass die Spaltung nicht stattfindet, wenn die β -ständige Carbonylgruppe nicht hydratisiert ist oder durch OH⁻ nicht angegriffen werden kann. Wie Modelle zeigen, übt neben den Methylgruppen auch noch die Carboxylatgruppe eine abschirmende Wirkung aus; sie kann sich jedoch ohne zu grosse Schwierigkeiten der β -Carbonylgruppe nähern. Es ist bemerkenswert, dass die *o*-Methylgruppen den Angriff von H₂O oder OH⁻ verhindern und damit die Spaltung unterdrücken, jedoch die intramolekulare Verschiebung wenig raumerfüllender Gruppen wie COO⁻ zulassen. Ähnliche Fälle wurden bereits von *Fuson et al.* [9] und *Arnaud et al.* [10] bei der Benzilsäureumlagerung von *t*-Butyl-phenyl-diketon und von *t*-Butyl-cyclopropyl-diketon beobachtet. Dies könnte bedeuten, dass die Hydratisierung nicht durch freigesetzte H₂O-Molekeln (die nur ein geringes Volumen einnehmen) bewirkt wird, sondern durch grössere Einheiten. Wir haben früher gezeigt, dass im Übergangszustand der Carbonyl-Hydratisierung ca. 3 H₂O-Molekeln gebunden sind [11].

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

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [1]. UV-Spektren: *Beckman* DB-G. Gas-Chromatographie: *Carlo Erba* «Fraktovap» G-1 und G-V, *Hewlett-Packard* 5750 G. Die Radioaktivitätsmessungen wurden am Institut de Radiophysique Appliquée, Lausanne, mit einem *Packard* Tricarb 3380 ausgeführt.

Substrate: Ia–If [1]; Ig: [7].

2',4',6'-Trimethyl-acetophenon-[2-¹⁴C] (VI*) [11]. 7,0 g (89 mmol) Acetylchlorid-[1-¹⁴C] und 8,0 g (60 mmol) AlCl₃ in 24 ml CS₂ wurden mit 6,0 g (50 mmol) Mesitylen über Nacht stehen gelassen und in der üblichen Weise aufgearbeitet: 2,8 g (35%) VI*. Sdp. 105–6°/10 Torr. Spez. Aktivität: 936 ± 12 nC/mmol. Nach Verdünnen mit 2,9 g inaktivem V: Spez. Aktivität: 492 ± 5 nC/mmol.

3-Mesityl-3-oxo-propionsäureäthylester-[3-¹⁴C] (VII*) [1]. Es wurden 5,7 g (35 mmol) VI* zu einer Suspension von 35 mmol C₂H₅ONa in 25 ml Diäthylcarbonat gegeben, 1 Std. gerührt, auf Eis gegossen, mit CH₃COOH angesäuert und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand destilliert: 2,6 g (32%) VII*. Sdp. 105°/5 Torr. Spez. Aktivität: 494 ± 2 nC/mmol.

3-Mesityl-2,3-dioxopropionsäureäthylester-[3-¹⁴C] (If*) [1]. 2,5 g (11 mmol) VII* und 1,2 g (11 mmol) SeO₂ in 15 ml Dioxan wurden 18 Std. unter Rückfluss erwärmt, dann wurde vom schwarzen Se abfiltriert und fraktioniert destilliert: 1,6 g (59%) If*. Sdp. 128°/8 Torr. Spez. Aktivität: 500 ± 5 nC/mmol.

2-Mesityl-glykolsäure-[2-¹⁴C] (Vf*). 522,7 mg (2,1 mmol) If* wurden mit 10 ml 2N NaOH versetzt und 2 Tage unter N₂ stehen gelassen. Dann wurde angesäuert, auf 60° erwärmt und das entwickelte CO₂ als BaCO₃ aufgefangen: 372,3 mg (90%). Spez. Aktivität: 0,02 nC/mmol. Die wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert, die Ätherphase getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert: 384,8 mg (92%) Vf*. Smp. 145–8° (Lit. [12] Smp. 152–4°). – NMR. (CDCl₃): 2,23/s/3H; 2,33/s/6H; 5,63/s/1H; 6,84/s/2H; 7,00/s/2H. – IR. (KBr): 3300, 3000–2500, 1700, 1600 cm⁻¹. – MS.: 194 (M⁺), 176, 150, 149. Spez. Aktivität: 471 ± 5 nC/mmol.

Reaktion von Ia–Ig mit starkem Alkali. 1,0 g α,β -Dioxo-propionsäure-Derivat (I), gelöst in 10 ml C_2H_5OH , wurde unter N_2 mit 10 ml 2N Kalilauge versetzt und 2 Std. gerührt³⁾. Dann wurde mit 4 ml konz. Salzsäure angesäuert und das freigesetzte CO_2 als $BaCO_3$ aufgefangen. Nach beendeter CO_2 -Entwicklung wurde neutralisiert und mit Äther extrahiert. Danach wurde erneut angesäuert und von den ausgefallenen Benzoesäuren filtriert. Diese wurden an Hand von Smp., MS. und NMR.-Spektren charakterisiert. Im Falle von Ig wurde zur quantitativen CF_3COOH -Bestimmung mit H_2SO_4 angesäuert und die Reaktionslösung fast bis zur Trockene eingedampft. Das Destillat wurde mit NaOH neutralisiert, das H_2O entfernt und der Rückstand, CF_3COONa , getrocknet (die Werte wurden hinsichtlich übergegangener Glyoxylsäure und H_2SO_4 korrigiert; Blindversuch). Zur Isolierung der Glyoxylsäure als Phenylhydrazon [13] wurde das Filtrat nach dem Abtrennen der aromatischen Säuren eingeengt und mit der stöchiometrischen Menge Phenylhydrazinium-monochlorid und etwas Natriumacetat versetzt. Es wurde 24 Std. stehen gelassen, dann mit $CHCl_3$ extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus absolutem CH_3OH umkristallisiert; Resultate s. Tab. 3.

Tabelle 3. Gravimetrische Analyse der Reaktionsprodukte bei der Alkalibehandlung von 1,0 g I

| I | $BaCO_3$ | | RCOOH | | Phenylhydrazon | |
|-----------------|----------|----|-------|-----|----------------|----|
| | mg | % | mg | % | mg | % |
| a | 19 | 2 | 569 | 96 | 239 | 30 |
| | 18 | 2 | 545 | 92 | – | – |
| b ^{a)} | 10 | 1 | 585 | 94 | 200 | 24 |
| | – | – | 573 | 92 | – | – |
| c ^{a)} | 29 | 4 | 609 | 98 | 239 | 39 |
| | 31 | 4 | 621 | 100 | – | – |
| d ^{a)} | 25 | 3 | 540 | 94 | 103 | 15 |
| | 17 | 2 | 526 | 92 | – | – |
| e | 25 | 3 | 593 | 92 | 104 | 15 |
| | 20 | 2 | 600 | 93 | – | – |
| f | 731 | 92 | – | – | – | – |
| | 710 | 89 | – | – | – | – |
| | 709 | 89 | – | – | – | – |
| g ^{b)} | 83 | 10 | 545 | 94 | 245 | 35 |
| | – | – | 505 | 87 | – | – |

a) Hydrat.

b) Dihydrat, RCOOH als CF_3COONa isoliert.

Mesityltartronsäuredimethylester. 2,5 g (10 mmol) If wurden mit 50 ml 2N Kalilauge 2 Tage bei RT. stehen gelassen, bei 0° vorsichtig mit HCl angesäuert, und der Säureüberschuss sofort mit NH_4OH neutralisiert. Dann wurde eine Lösung von 5,0 g $BaCl_2$ in 20 ml H_2O zugefügt und die Mischung über Nacht bei 0° stehen gelassen. Das Bariumsulfat der Mesityltartronsäure wurde abfiltriert und getrocknet: 3,4 g (91%). – IR. (KBr): 3400, 1600, 1570, 1430, 1310, 1200 cm^{-1} .

1,6 g (4,3 mmol) dieses Salzes wurden bei -10° mit 3,8 ml N Schwefelsäure angesäuert, die Lösung vom ausgefallenen $BaSO_4$ filtriert und bei -10° mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und mit Diazomethan behandelt. Nach Verdampfen des Äthers zeigt das NMR.-Spektrum des weissen Rückstandes 60% Mesityltartronsäuredimethylester und 40% Mesitylglykolsäuremethylester an. Das Gemisch wurde mittels präp. Gas-Chromatographie (20% SE-30, 180°) aufgetrennt. Mesityltartronsäuredimethylester⁴⁾; NMR. (CCl_4):

3) If wurde ungelöst mit 20 ml 2N Kalilauge versetzt und 2 Std. unter Rückfluss oder 2 Tage bei RT. stehen gelassen.

4) Die Substanz enthielt etwa 5% Mesitylglykolsäuremethylester.

2,24/s/3H; 2,30/s/6H; 3,75/s/6H; 6,70/s/2H. – MS.: 266 (M^+), 206, 178, 162, 148, 147 (100%), 146, 120, 119, 118, 103, 91, 77. Mesitylglykolsäuremethylester: Smp. 80° (Lit. [14] Smp. 80–1°). – NMR. (CCl_4): 2,24/s/3H; 2,30/s/6H; 3,63/s/3H; 5,36/s/1H; 6,70/s/2H.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 27. Mitt.: *F. Dayer, H. L. Dao, H. Gold, H. Rodé-Gowal & H. Dahn*, *Helv.* 57, 2201 (1974).
 [2] *W. Denis*, *Amer. chem. J.* 38, 561 (1907).
 [3] *H. W. Davis, E. Grovenstein, Jr. & O. K. Neville*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3304 (1953).
 [4] *H. Dahn, M. Ballenegger & H.-P. Schlunke*, *Chimia* 18, 59 (1964); *H. Dahn, H. Gowal & H.-P. Schlunke*, *Helv.* 53, 1598 (1970); *H. Moll*, Dissertation, Basel 1960; *H. Dahn & S. Karoui*, *Helv.* 52, 2491 (1969).
 [5] *J. D. Roberts, D. R. Smith & C. C. Lee*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 618 (1951); *R. de Neufville & H. v. Pechmann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3375 (1890); *H. Kwart, R. W. Spayd, E. N. Givens & C. J. Collins*, *Chem. Commun.* 1967, 530.
 [6] *A. I. Vogel*, *Practical Organic Chemistry*, 3. ed., Longmans, London (1967), p. 361.
 [7] *H. J. Bestmann & O. Klein*, *Liebigs Ann. Chem.* 676, 97 (1964); *H. J. Bestmann & H. Kolm*, *Chem. Ber.* 96, 1948 (1963).
 [8] *H. Rodé-Gowal & H. Dahn*, *Helv.* 56, 2070 (1973).
 [9] *R. C. Fuson, H. Gray & J. J. Gouza*, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1937 (1939).
 [10] *P. Guillaud, J.-L. Pierre & P. Arnaud*, *Ann. Chim.* 6, 275 (1971).
 [11] *H. Dahn & J.-D. Aubort*, *Helv.* 51, 1348 (1968); *R. P. Bell, J. F. Millington & J. M. Pink*, *Proc. Roy. Soc., A*, 303, 1 (1968).
 [12] *W. H. Perkin jun. & R. A. B. Tapley*, *J. chem. Soc.* 1924, 2428.
 [13] *E. Fischer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 572 (1884); *Th. Curtius, A. Darapsky & E. Müller*, *ibid.* 39, 3410 (1906).
 [14] *A. R. Gray & R. C. Fuson*, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 739 (1934).

242. Alkalische Spaltung und Benzilsäureumlagerung von 1,2,3-Triketonen

29. Mitt. über Reduktone und Tricarbonylverbindungen [1]

von **Huu Lê Dao**¹⁾, **Francis Dayer**¹⁾, **Laurent Duc**, **Heike Rodé-Gowal** und **Hans Dahn**

Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(24. VII. 74)

Summary. Under the conditions of the benzilic acid rearrangement diaryl und dialkyl 1,2,3-triketones $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$ show two reactions: 1) Migration of $\text{R}-\text{CO}-$ towards the more electronegative or less hindered CO group, yielding an α -hydroxy- β -ketoacid which can undergo secondary reactions, and 2) direct cleavage between adjacent carbonyl groups forming RCOOH and $\text{R}'\text{CHOHCOOH}$, RCO being more electronegative or less hindered than $\text{R}'\text{CO}$. The balance between these reactions depends upon the steric and electronic properties of R and R' .

Wanderung elektronegativer Gruppen an elektronendefiziente Zentren sind nicht häufig; meist handelt es sich um die Umlagerung von Carbonester- und Carbonamid-Gruppen [2]. Die Wanderung von Acylgruppen an positive Zentren wurde von House [3] bei der BF_3 -katalysierten Umlagerung von α,β -Epoxyketonen beobachtet;

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