

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)

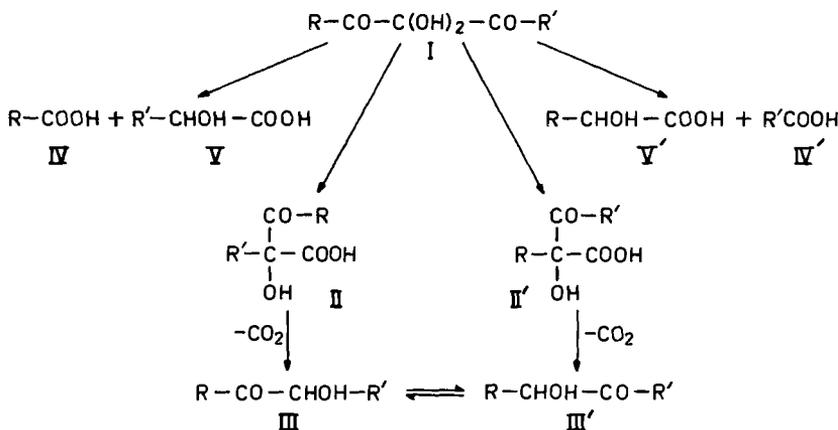
Summary. Under the conditions of the benzilic acid rearrangement diaryl und dialkyl 1, 2, 3-triketones $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$ show two reactions: 1) Migration of $\text{R}-\text{CO}-$ towards the more electronegative or less hindered CO group, yielding an α -hydroxy- β -ketoacid 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.

ferner kommt sie bei der Benzilsäureumlagerung von vicinalen Triketonen $R-CO-CO-CO-R'$ in alkalischem Milieu vor, jedoch häufig von anderen Reaktionen begleitet [4-6]. Diese Verbindungen sind an der mittleren Carbonylgruppe hydratisiert (I); bei der Umlagerung bildet sich ein Zwischenprodukt II, das leicht CO_2 verliert. Die erwarteten Endprodukte, Benzoin (III) und CO_2 , werden jedoch meist nur in geringer Ausbeute (5-20%) gefunden [4-6], während überwiegend die Spaltprodukte $R-COOH$ (IV) und $R'-CHOH-COOH$ (V) auftreten. *Neufville et al.* [4] erklärten das Auftreten der beiden Säuren IV und V durch Spaltung des zuerst gebildeten Umlagerungsproduktes II. *Kwart et al.* [6] fanden jedoch nach Reaktion von 1-*p*-Nitrophenyl-3-phenyl-propantrion mit wässrigem Alkali lediglich *p*-Nitrobenzoesäure und Mandelsäure; sie nahmen direkte Spaltung des dihydratisierten Triketons an.

Sowohl die direkte Spaltung als auch die Umlagerung mit anschliessender Spaltung führen zu den Säuren IV und V bzw. IV' und V'. Um die Frage zu klären, ob die Spaltung in die beiden Säurepaare vor oder nach der Umlagerung stattfindet, und in welchem Ausmass Substituenten das Verhältnis von Umlagerungs- zu Spaltungsreaktion beeinflussen, haben wir eine Reihe aromatischer und aliphatischer Triketone (Ia-Io) [7] den Bedingungen der Benzilsäureumlagerung unterworfen. In gemischten Triketonen I kann die Umlagerungsrichtung nur dann ermittelt werden, wenn das Zwischenprodukt II nicht weiter decarboxyliert wird, da die einmal gebildeten Benzoin III und III' in Tautomerie stehen. Dagegen kann die Spaltungsrichtung in gemischten Triketonen direkt aus der Produktanalyse ermittelt werden.



	R	R'		R	R'
a	C_6H_5	C_6H_5	i	C_6H_5	<i>p</i> - $CH_3OC_6H_5$
b	<i>p</i> - $NO_2C_6H_4$	<i>p</i> - $NO_2C_6H_4$	j	CH_3	CH_3
c	<i>p</i> - ClC_6H_4	<i>p</i> - ClC_6H_4	k	CH_3CH_2	CH_3CH_2
d	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	l	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$
e	<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4$	<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4$	m	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$
f	C_6H_5	<i>p</i> - $NO_2C_6H_4$	n	CH_3	$(CH_3)_3C$
g	C_6H_5	<i>p</i> - ClC_6H_4	o	CH_3	C_6H_5
h	C_6H_5	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$			

Zur Klärung der Frage, ob die Umlagerungssäuren II ausser der Decarboxylierung (\rightarrow III) auch Spaltung (\rightarrow IV + V) erleiden können, haben wir versucht, IIa herzustellen, jedoch ohne Erfolg: die Verbindung verliert zu leicht CO_2 . Dagegen haben wir den entsprechenden Methylester (Benzoylmandelsäure-methylester, VIa) durch Oxydation von α, β -Diphenyl-glycerinsäuremethylester [8] hergestellt und mit Alkali behandelt. Unter verschiedenen pH-Bedingungen (KHCO_3 , NaOH) erhielten wir stets die Spaltprodukte Benzoesäure und Mandelsäure; der Ester wird also nicht decarboxyliert, vermutlich weil die Esterhydrolyse zu langsam ist²⁾. Bei der Leich-

Tab. 1. Alkalische Umlagerungs- und Spaltungsreaktion der Triketone $R\text{-CO-CO-CO-R'}$ (Ia–Io)^{a)}

I	R	R'	% Umlagerung ermittelt aus			% Spaltung ermittelt aus	
			CO_2	Benzoin	NMR. (II)	grav. Säurebest.	NMR.
a	C_6H_5	C_6H_5	20	20	–	77	–
b	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	10	–	–	84	–
c	ClC_6H_4	ClC_6H_4	12	9	–	88	–
d	MeC_6H_4	MeC_6H_4	21	20	–	82	–
e	MeOC_6H_4	MeOC_6H_4	21	15	–	74	–
f	C_6H_5	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6	–	–	81	–
g	C_6H_5	ClC_6H_4	11	12	–	78	–
h	C_6H_5	MeC_6H_4	20	19	–	72	–
i	C_6H_5	MeOC_6H_4	20	19	–	85	–
j	Me	Me	13	–	15	–	83
k	Et	Et	26	–	32	–	67
l	Me_2CH	Me_2CH	65	–	71	–	25
m	Me_3C	Me_3C	29	–	27	–	69
n	Me	Me_3C	20	–	26	–	67
o	Me	C_6H_5	33	–	29	–	66

a) Ia–i in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst und mit 2N Kalilauge versetzt; Ij–o als Öl mit NaOH versetzt. Reaktionsdauer: 2 Std. (j–o) bzw. 3 Std. (a–i). Rest: unidentifizierte Nebenreaktionen.

Tab. 2. Zusammensetzung der Säurefraktion nach der Spaltung der Diaryl-triketone $R\text{-CO-CO-CO-R'}$ (If–Ii) mit Alkali^{a)} (Gas-Chromatographie der Methylester)

I	R	R'	Spaltung 1		Spaltung 2		Spaltung 2 Spaltung 1
			RCOOH (IV) %	R'CHOHCOOH (V) %	R'COOH (IV') %	RCHOHCOOH (V') %	
f	C_6H_5	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	18	b)	29	35	1,7
g	C_6H_5	ClC_6H_4	15	18	34	33	2,0
h	C_6H_5	MeC_6H_4	30	26	22	22	0,8
i	C_6H_5	MeOC_6H_4	32	26	21	21	0,7

a) Bei den symmetrischen Diaryl-triketonen Ia–Ie wurden IV und V im Verhältnis (50 ± 3) : (50 ± 3) gefunden.

b) *p*-Nitromandelsäure-methylester bleibt adsorbiert.

2) Dagegen war Hydrolyse mit Decarboxylierung die vorherrschende Reaktion in saurem Milieu.

tigkeit der Spaltung des Esters ist nicht auszuschliessen, dass die freie Säure neben der Decarboxylierung ebenfalls Spaltung erleidet.

Zur Untersuchung der Alkalieinwirkung wurden die Tricarbonylverbindungen Ia–o direkt oder in Äthanol gelöst mit einem Überschuss an 2N Kali- oder Natronlauge versetzt und 2–3 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Im Falle der aromatischen Triketone Ia–i wurde das ausgefallene Benzoin abfiltriert und gewogen, das Filtrat angesäuert. Das entwickelte CO₂ wurde als BaCO₃ gravimetrisch bestimmt, die organischen Säuren wurden isoliert; dies lieferte den Umfang von Umlagerungs- und Spaltreaktion (Tab. 1). Um bei Ia–i die Zusammensetzung der Säurefraktion zu bestimmen, wurde sie durch Extraktion isoliert, mit Diazomethan in die Methylester verwandelt und gas-chromatographisch aufgetrennt (Tab. 2).

Bei den aliphatischen Triketonen Ij–o konnte die Zusammensetzung des Produktgemisches mittels ¹H-NMR. der Alkylprotonen in der Reaktionsmischung direkt bestimmt werden (was bei den aromatischen Verbindungen Ia–i nicht möglich war). Zur Bestimmung war nicht nur die Kenntnis der Spektren der Endprodukte IV und V erforderlich (die mit authentischen Substanzen verglichen werden konnten), sondern auch die der Zwischenprodukte II. Da diese Stoffe nicht hergestellt werden konnten (s.o.), haben wir von IIj den Methylester VIj [9] hergestellt und sein Spektrum sowie dasjenige von VIa der Gemischanalyse zugrunde gelegt. Die anderen Umlagerungsprodukte II wurden nach der hieraus erwarteten Lage der Pike identifiziert (Tab. 4) und ausgewertet (Tab. 5). Zur Bestätigung der Anwesenheit von II haben wir die Reaktionslösungen angesäuert, nach dem Decarboxylieren CO₂ bestimmt (Tab. 1), die Lösungen extrahiert und in den Extrakten mittels NMR. die Acyloine III an Hand der Spektren der unabhängig synthetisierten authentischen Verbindungen [10] identifiziert.

Die mittels NMR. erhaltenen Prozentwerte für die Umlagerungsreaktion stimmen mit den gravimetrisch erhaltenen Werten für CO₂ gut überein (Tab. 1) und passen ebenfalls zu den Werten für die Spaltung (Tab. 1), die unabhängig aus den Säuremengen (Tab. 5) bestimmt wurden.

Die aliphatischen Umlagerungsprodukte IIj–IIo scheinen in alkalischem Milieu recht stabil zu sein; im Verlauf von 2 Std. ändern sich ihre NMR.-Spektren nicht. IIj wird bei Zimmertemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. einer Woche decarboxyliert. Nur bei der aliphatisch-aromatisch gemischten Verbindung IIo ist die Abnahme im Spektrum rascher. Wir konnten nach 30 Min. 26% IIo feststellen, dessen Konzentration langsam unter Bildung von α -Acetylbenzylalkohol und Essigsäure abnahm (Tab. 5).

Ergebnisse und Diskussion. Wie nach früheren Ergebnissen [4] [6] zu erwarten war, werden die *symmetrischen Diaryl-triketone* überwiegend gespalten und nur zu ca. 20% umgelagert, wobei Ringsubstituenten nur einen geringen Einfluss ausüben (Tab. 1). Immerhin kann man bei elektronenanziehenden Substituenten eine Verringerung der Umlagerung feststellen (*p*-NO₂: 10%; *p*-Cl: 12%). Als Umlagerungsprodukte wurden die Benzoin III isoliert; die Zwischenprodukte II konnten nicht nachgewiesen werden.

Roberts et al. [5] haben für Ia und *Kwart et al.* [6] für If durch radioaktive Markierung nachgewiesen, dass eine Acyl- und nicht eine Arylgruppe wandert. Wir neh-

men das gleiche für die anderen Triketone an. Dies steht in Einklang mit dem Mechanismus der Reaktion: die mittlere Carbonylgruppe ist völlig hydratisiert und kommt daher als Wanderungsziel weniger in Frage als die wenig hydratisierten lateralen Carbonylgruppen.

Die Spaltung sollte nach *Kwart et al.* [6] durch einen Angriff von OH^- auf die endständige Carbonylgruppe des Monohydrats I (oder durch Protonentzug am entsprechenden Dihydrat $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{R}$) das erforderliche Dihydrat-monoanion $\text{R}-\text{C}(\text{OH})\text{O}^- - \text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{R}$ liefern. Falls die Spaltung auf diese Weise direkt (ohne vorhergehende Umlagerung zu II) erfolgt, sollte sie bei Anwesenheit von NO_2 -Substituenten am stärksten ausgeprägt sein. Bei der Geringfügigkeit der Unterschiede zwischen den verschieden substituierten Diaryl-triketonen Ia–e ist hierüber keine klare Entscheidung möglich.

Die *symmetrischen Dialkyl-triketone Ij–m* weisen weniger Spaltung und mehr Umlagerung auf als die Diaryl-triketone, vor allem mit zunehmendem +I-Effekt und sterischer Hinderung der Alkylgruppen (Tab. 1). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Bildung des Dihydrat-monoanions an der endständigen Carbonylgruppe aus den beiden genannten Gründen zurückgedrängt wird, so dass die Umlagerung sich besser manifestieren kann. Wir nehmen auch hier an, dass nicht eine Alkyl-, sondern eine Acylgruppe wandert; die Gründe sind die gleichen wie oben.

Für die Spaltungsreaktion kann man eine Analogie zur alkalischen Esterhydrolyse erwarten, die ebenfalls über die Addition von OH^- an eine Carbonylgruppe verläuft. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von $\text{R}-\text{COOC}_2\text{H}_5$, so ergibt sich beim Übergang von $\text{R} = \text{CH}_3$ zu $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ eine deutliche Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit; die relativen Geschwindigkeitskonstanten k/k_0 wurden für die Reihe $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ zu 1,00, 0,47, 0,10 und 0,01 bestimmt [11]. Ein ähnlicher Gang tritt bei Ij–Il tatsächlich ein, nämlich Abnahme der Spaltung und Zunahme der Umlagerung (Tab. 1). Lediglich beim Di-*t*-butylpropantrion Im nimmt die Spaltung wieder zu und zwar wegen Erschwerung der Umlagerung: hier ist sowohl die wandernde Pivaloylgruppe als auch das Wanderungsziel, die endständige CO-Gruppe, starker sterischer Hinderung unterworfen. Ein analoger Befund wurde früher qualitativ erhoben: Dimesityltriketone [12] zeigt keine Umlagerung, sondern nur Spaltung³⁾.

Die *unsymmetrischen Diaryl-triketone* sollten eine Differenzierung zwischen direkter Spaltung und Spaltung via Umlagerung gestatten. Bei direkter Spaltung wird nämlich die stärker elektronenanziehende Acylgruppe bevorzugt hydratisiert bzw. durch OH^- angegriffen; diese Gruppe sollte im Produkt überwiegend als Benzoesäurederivat vorliegen. Umgekehrt sollte die Wanderung zu derjenigen Carbonylgruppe erfolgen, die stärker durch Elektronenanziehung aktiviert ist, und somit sollte die elektronenreichere Gruppe wandern; da es die wandernde Acylgruppe ist, die anschliessend abgespalten wird, sollte man in diesem Fall den Arylkern mit elektronenabgebenden Substituenten als Benzoesäurederivat finden. Das Experiment zeigt (Tab. 2), dass die Spaltungsrichtung in der Reihenfolge *p*-Nitrobenzoesäure > *p*-Chlorbenzoesäure > Benzoesäure > *p*-Toluylsäure > *p*-Methoxybenzoesäure bevorzugt wird, d.h. die Säurebildung verläuft durch direkte Spaltung. Betrachtet

³⁾ Wenn die wandernde Gruppe nicht voluminös ist, wie z.B. COOEt in $\text{Mes}-\text{CO}-\text{CO}-\text{COOEt}$, so wird die Umlagerung nicht beeinträchtigt [1].

man \log (Spaltung 2/Spaltung 1) in Funktion der *Hammett*'schen σ -Werte, so liegen die Punkte für die Substrate Ia, Ih und Ii auf einer Geraden mit $\sigma = 0,56$ (für If und Ig treten Abweichungen auf); der positive Wert von σ bedeutet eine Verlangsamung der Reaktion durch elektronenabgebende Gruppen und spricht für den Mechanismus einer direkten Spaltung.

Daneben werden 10–20% Benzoin durch Umlagerung und Decarboxylierung gebildet. Leider unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von II f–II i nicht genügend, um die Wanderungsrichtung durch NMR.-Messungen festzulegen; andererseits ist es wegen Tautomerie der Benzoinen nicht möglich, aus ihrer Struktur einen Schluss auf ihre Entstehung zu ziehen.

Das *unsymmetrische Dialkyl-triketon* In (R = Me; R' = *t*-Butyl) bestätigt in seinem Verhalten die oben erwähnten Schlüsse: 1) Das Verhältnis Spaltung/Umlagerung liegt mit ca. 25% (Tab. 1) in der Gegend der Werte für das Dimethyl- und das Di-*t*-butyl-triketon. 2) Die bevorzugte Umlagerungsrichtung ist die Wanderung der Pivaloylgruppe an das Acetyl-CO, das sowohl aus elektronischen als auch aus sterischen Gründen bevorzugt ist (Tab. 5). 3) Aufgrund der elektronisch und sterisch leichteren Hydratisierung der Acetylgruppe ist zu erwarten, dass auch die direkte Spaltung bevorzugt auf dieser Seite erfolgt; das Verhältnis von Essigsäure (IV n) zu Milchsäure (Vn') (4:1) ist in Übereinstimmung hiermit, während das Verhältnis der *t*-Butyl-Säuren IV n' und Vn (1:1) keine Entscheidung gestattet (Tab. 5).

Das gemischte Methyl-phenyl-triketon II o zeigt erwartungsgemäss wie Ia und Ij mehr Spaltung als Umlagerung. Bei der Umlagerung überwiegt die Acetylwanderung, wiederum in Funktion der elektrophilen Eigenschaften der Ziel-CO-Gruppe⁴⁾. Das Umlagerungsprodukt ist merklich instabil und wird in Essig- und Mandelsäure gespalten, deren Konzentration daher beim Stehen zunimmt; hier manifestiert sich also die indirekte Spaltung, sie ist jedoch langsamer als die direkte. Extrapoliert man die Säurenkonzentrationen IV und V' auf $t = 0$, so kann man die direkte Spaltung auswerten; es zeigt sich, dass Acetyl- und Benzoylgruppe mit etwa vergleichbarer Geschwindigkeit abgespalten werden. Um die beiden direkten Spaltungswege abzuschätzen, haben wir die Reaktion in NaOD/D₂O vorgenommen. Unter diesen Umständen tauschen die CH₃-CO-Gruppen von Io und II o ihr H rasch gegen D aus, nicht dagegen CH₃-COO⁻ oder CH₃CDOD-COO⁻ (die Wasserstoffatome der Carbinolgruppe stammen auf jeden Fall aus dem Lösungsmittel). Da die Spaltung von II o, wie erwähnt, langsam ist, sollten diejenigen Spaltprodukte, die *via* Umlagerung entstanden sind, Zeit gehabt haben, ihr H auszutauschen. Soweit man daher in den Spaltprodukten CH₃COOH (IV o) und CH₃-CHOH-COOH (V' o) überhaupt noch Protonen sieht, darf man sie in erster Näherung den Produkten der direkten Spaltung zuschreiben. Das Experiment zeigt deutliche H-Signale der beiden CH₃-Gruppen und zwar ca. 60% des Ausgangsmaterials, abgeschätzt aus dem Verhältnis zu den Phenylprotonen (unabhängig von der Versuchsdauer). Das Verhältnis der verbliebenen Protonen von IV o (aus Acetylspaltung) zu V' o (aus Benzoylspaltung) = 4:5 bestätigt den Befund (s. o.), dass die beiden Gruppen mit ähnlicher Geschwindigkeit abgespalten werden.

⁴⁾ Ein schwaches Signal bei $\delta = 1,46$ könnte dem Produkt der Wanderung der Benzoylgruppe zugeschrieben werden.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. *H. Gold* für die Herstellung der Substanzen Ia–Ie.

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [1] [7].

Synthesen der Substanzen: Ij–Im sowie Io hergestellt durch Oxydation mit SeO_2 , In mit Stickoxiden, siehe [7].

α -Benzoyl-mandelsäuremethylester (VIa). 2,72 g (10 mmol) α,β -Diphenyl-glycerinsäuremethylester [8] in 200 ml CCl_4 wurden mit 0,6 ml (11 mmol) Br_2 und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid bis zum Verschwinden der Bromfärbung unter Rückfluss erwärmt. Nach Erkalten wurde

Tab. 3. Umsetzung von Ia–o mit Alkali (20°)

l	mg	mmol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ml	KOH/NaOH ml (2N)	Std.	Benzoin mg	BaCO_3 mg	Säuren mg
a	1191	5,0	3,0	9,0 KOH	3	182	190	1045
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	238	208	1063
b	1641	5,0	3,0	9,0 KOH	3	–	100	1530
c	1536	5,0	3,0	9,0 KOH	3	132	120	1513
d	1332	5,0	3,0	9,0 KOH	3	269	208	1102
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	220	205	1094
e	1492	5,0	3,0	9,0 KOH	3	200	205	1228
f	1558	5,5	3,3	9,9 KOH	3	–	61	1236
		5,5	3,3	9,9 KOH	3	–	45	1444
		5,5	3,3	9,9 KOH	3	–	68	1440
		5,5	3,3	9,9 KOH	3	–	65	1460
		5,5	3,3	9,9 KOH	3	–	65	1489
g	1366	5,0	3,0	9,0 KOH	3	–	102	1107
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	152	73	1170
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	–	97	1294
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	–	99	1196
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	–	98	1292
h	1261	5,0	3,0	9,0 KOH	3	200	197	1071
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	229	208	1001
i	1430 ^{a)}	5,0	3,0	9,0 KOH	3	226	204	1266
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	224	186	1366
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	219	203	–
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	218	185	1326
		5,0	3,0	9,0 KOH	3	225	186	1288
j	308	2,5	–	15,0 NaOH	2	–	70	–
		64	0,5	–	1,5 KOH	2	–	13
k	1000	7,0	–	25,0 NaOH	2	–	358	–
l	1000	5,8	–	25,0 NaOH	2	–	770	–
		665	3,9	–	17,0 NaOH	2	–	484
m	175	0,9	–	4,0 NaOH	2	–	46	–
		154	0,8	–	4,0 NaOH	2	–	47
n	1000	6,4	–	50,0 NaOH	2	–	300	–
		450	2,9	–	12,0 NaOH	2	–	92
o	700	4,0	–	18,0 NaOH	2	–	262	–

a) Monohydrat.

das Lösungsmittel i. V. entfernt und der Rückstand aus 15 ml CCl_4 umkristallisiert: 2,6 g (96%) VI, Smp. 91–92°. – IR. (CH_2Cl_2): 3484, 3048, 1730, 1686, 1443, 1243, 1182, 1118 cm^{-1} . – NMR. (CCl_4): 3,77/s/3H; 4,78/s/1H; 7,19–7,92/m/10H.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270,3) Ber. C 71,09 H 5,22% Gef. C 71,21 H 5,34%

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der CH_3 -Signale der Reaktionsprodukte von Ij–Io in 2N Natronlauge (Referenzsignale CH_3CN $\delta = 2,00$, CH_3COONa $\delta = 1,82$)

I	R	R'	R-COO-	R'-COO-	H		OH		OH	
					R-C-COO-	R'-C-COO-	R-C-C-R'	R'-C-C-R	R-C-C-I	
					$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
j	Me	Me	1,82	–	1,22	–	R = 2,17 R' = 1,37			R = 2,1 R' = 1,2
k	Et	Et	0,96	–	0,81	–	R = 0,90 R' = 0,73			–
l	Me_2CH	Me_2CH	1,03	–	0,88/0,76	–	R = 0,96 R' = 0,77/0,70			–
m	Me_3C	Me_3C	1,02	–	0,85	–	R = 1,04 R' = 0,82			–
n	Me	Me_3C	1,82	1,02	1,22	0,84			R = 1,37 R' = 1,09	–
o	Mc	C_6H_5	1,82	–	1,22	–	R = 2,08			R = 1,9

Tabelle 5. Behandlung der Triketone Ij–Io (R-CO-CO-CO-R') mit Alkali: Bestimmung der Produkte mittels NMR.; Zusammensetzung des Produktgemisches in mol-% sowie Gesamtausbeute. Reaktionsdauer 30 Min. (soweit nicht anders angegeben: nach 2 Std. unverändert)

I	R	R'	COOH		RCOO-	RCHOHCOO-	Gesamt- ausbeute %
			RCOC(OH)R'	R'COC(OH)R			
			II	II'	IV	V'	
j	Me	Me	8		48	42	98
k	Et	Et	19		41	39	99
l	Me_2CH	Me_2CH	56		21	19	96
m	Me_3C	Me_3C	16		42	38	96
n	Mc	Me_3C	0	15	31 ^{e)}	8 ^{e)}	92
o ^{a)}	Me	Ph	26 ^{e)}	0	21	13	94 ^{f)}
o ^{b)}	Me	Ph	17 ^{d)}	0	29	10	95 ^{f)}

a) 30 Min.

b) 2 Std.

c) Besteht aus 20% IIo und 6% Me-CO-CHOH-Ph(IIIo).

d) Besteht aus 4% IIo und 13% IIIo.

e) Daneben wurden 18 mol-% R'CHOHCOOH und 20 mol-% R'COOH gefunden. Die Diskrepanz zu den oben angegebenen mol-% von RCOOH und RCHOHCOOH beeinflusst die Auswertung von Umlagerungs- und Spaltungsweg (Tab. 1) nicht.

f) Die aromatischen Protonen von Spalt- und Umlagerungsprodukten waren für eine quantitative Auswertung zu wenig differenziert. Es wurde angenommen, dass die Menge der aromatischen Spaltprodukte derjenigen der aliphatischen äquivalent ist.

Oxim. 500 mg VIa (1,85 mmol) wurden in der üblichen Weise mit Hydroxylamin umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Äthanol umkristallisiert: 369 mg (70%), Smp. 185–186°. IR. (KBr): 3472, 3311, 1724, 1445, 1257, 1183, 1105 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (285,3) Ber. C 67,53 H 5,30 N 4,91% Gef. C 67,57 H 5,41 N 4,93%

Dinitrophenylhydrazon. 700 mg (2,58 mmol) VIa wurden in EtOH/HCl zum Dinitrophenylhydrazon umgesetzt: 900 mg (78%), Smp. 130–131°. – IR. (CH_2Cl_2): 3496, 3076, 1742, 1623, 1600, 1510, 1428, 1349, 1265, 1145 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$ (450,4) Ber. C 58,66 H 4,03 N 12,44% Gef. C 58,69 H 4,20 N 12,34%

Umsetzung von VIa in alkalischem Milieu. a) Mit KOH: 1,35 g (5 mmol) VIa in 10 ml Methanol und 20 ml *n* Kalilauge wurden 4 Std. bei RT. gerührt. Es wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es konnte weder CO_2 noch Benzoin nachgewiesen werden, hingegen wurde in fast quantitativer Ausbeute ein Säuregemisch, bestehend aus Benzoe- und Mandelsäure, isoliert. b) Mit KHCO_3 : Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei a). Es wurden Versuche mit *n*, 0,5*n* und 0,2*n* KHCO_3 -Lösung unternommen. In allen Fällen konnten als Reaktionsprodukte nur Benzoe- und Mandelsäure isoliert werden.

Umsetzung von VIa mit H_2SO_4 . 700 mg (2,58 mmol) VIa in 20 ml Aceton wurden mit 25 ml H_2O und 5 ml konz. H_2SO_4 10 Std. unter Rückfluss erhitzt: 466 mg (85%) Benzoin, Smp. 135–137°.

Umsetzung der Triketone in alkalischem Milieu. Die in Tab. 3 angegebenen mmol I wurden unter N_2 entweder in Äthanol gelöst oder ohne Lösungsmittel mit der angegebenen Menge 2*n* Kali- oder Natronlauge 2–3 Std. bei 20° stehengelassen und dann aufgearbeitet. Für die Substanzen Ia–Ii wurde vom ausgefallenen Benzoin abfiltriert, dieses mit H_2O gewaschen und getrocknet. Die wässrige Lösung wurde im N_2 -Strom mit konz. Salzsäure angesäuert und das freigesetzte CO_2 als BaCO_3 gefällt, getrocknet und gewogen. Danach wurde neutralisiert und über Nacht mit Äther extrahiert. Der Extrakt ergab eine geringe Menge unidentifizierter Harze. Nach erneutem Ansäuern wurden die Säuren mit Äther extrahiert. Von Ij–Io wurde lediglich das BaCO_3 isoliert. Die Reproduzierbarkeit betrug $\pm 5\%$ der Messwerte.

NMR.-Spektren. 20–40 mg I wurden mit 0,5 ml 2*n* Natronlauge versetzt und die NMR.-Spektren (chemische Verschiebungen, s. Tab. 4) nach verschiedenen Zeitintervallen aufgenommen (Tab. 5). Die Reproduzierbarkeit betrug ca. $\pm 10\%$ der Messwerte. Um aus den Werten der Tab. 5 (Gemischzusammensetzung) die prozentuale Bedeutung der beiden Reaktionswege (Tab. 1) zu berechnen, wurde die Zahl für jeden Reaktionsweg (im Fall der Umlagerung der Wert für II bzw. II'; im Fall der Spaltung der Mittelwert aus den beiden Säureanteilen) durch die Summe der beiden Reaktionswege dividiert und hinsichtlich der Gesamtausbeute korrigiert. Im Fall von In und Io ist zu berücksichtigen, dass nur die Spaltsäuren RCOOH und RCHOHCOOH ausgewertet wurden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 28. Mitt.: H. Rodé-Gowal, H. L. Dao & H. Dahn, *Helv.* 57, 2209 (1974).
- [2] R. M. Acheson, *Accounts chem. Res.* 4, 177 (1971).
- [3] H. O. House, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2298 (1956).
- [4] R. de Neufville & H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3375 (1890).
- [5] J. D. Roberts, D. R. Smith & C. C. Lee, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 618 (1951).
- [6] H. Kwart, R. W. Spayd, E. N. Givens & C. J. Collins, *Chem. Commun.* 1967, 530.
- [7] F. Dayer, H. L. Dao, H. Gold, H. Rodé-Gowal & H. Dahn, *Helv.*
- [8] E. P. Kohler & F. W. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 4299 (1933); M. S. Newman & B. J. Magerlein, *Organic Reactions* 5, 413, J. Wiley, New York, 1949; H. Dahn, R. Fischer & L. Loewe, *Helv.* 39, 1774 (1956).
- [9] H. Böhme & H. Schneider, *Chem. Ber.* 91, 988 (1958).
- [10] S. M. McElwain, *Organic Reactions* 4, 256, John Wiley, New York, 1948; I. Elphimoff-Felkin, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 1047.
- [11] E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart & Winston, New York 1959, p. 318.
- [12] R. C. Fuson, J. F. Matuszeski & A. R. Gray, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 2099 (1934).