

Synthese von 2-Alkyl-1,3-diketonen durch Bisacylierung von Enolacetaten

VON HANS SCHICK, GERHARD LEHMANN und GÜNTER HILGETAG

Inhaltsübersicht

Eine neue Synthese von 2-Alkyl-1,3-diketonen, insbesondere von 2-Alkyl-cyclopentandionen-(1,3), durch Bisacylierung von Enolacetaten mit Carbonsäureanhydriden oder -chloriden wird beschrieben.

2-Methyl-cyclopentandion-(1,3) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei verschiedenen Totalsynthesen carbo-¹⁾²⁾ und heterocyclischer³⁻⁸⁾ Steroid-derivate. Es liefert die Kohlenstoffatome 13 bis 18 für den fünfgliedrigen Ring D einschließlich der angularen Methylgruppe des Östrangerüsts. Nachteilig ist, daß die bisherigen Darstellungsmethoden für das Diketon relativ aufwendig und kostspielig sind.

Nach einer von J. J. PANOUSE und CH. SANNIÉ⁹⁻¹⁴⁾ entwickelten Synthese wird aus Methyläthylketon und Oxalester in 2 Stufen 2-Methyl-cyclopentantrion-(1,3,4) dargestellt,

1) T. B. WINDHOLZ u. M. WINDHOLZ, *Angew. Chem.* **76**, 249 (1964).

2) L. VELLUZ, J. VALLS u. G. NOMINÉ, *Angew. Chem.* **77**, 185 (1965).

3) H. O. HUISMAN, W. N. SPECKAMP u. U. K. PANDIT, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 898 (1963).

4) H. SMITH, G. H. DOUGLAS u. C. R. WALK, *Experientia* [Basel] **20**, 418 (1964).

5) R. I. MELTZER, D. M. LUSTGARTEN, R. J. STANABACK u. R. E. BROWN, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1581.

6) R. CLARKSON, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4900.

7) S. V. KESSAR, A. I. RAMPAL, K. KUMAR u. R. R. JOGI, *Indian J. Chemistry* **2**, 240 (1964).

8) M. A. T. SLUYTER, U. K. PANDIT, W. N. SPECKAMP u. H. O. HUISMAN, *Tetrahedron Letters* **1966**, 87.

9) J. J. PANOUSE u. CH. SANNIÉ, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 1036.

10) J. J. PANOUSE u. CH. SANNIÉ, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 1376.

11) *Engl. Pat.* 776920; *Chem. Abstr.* **52**, 1218 f (1958).

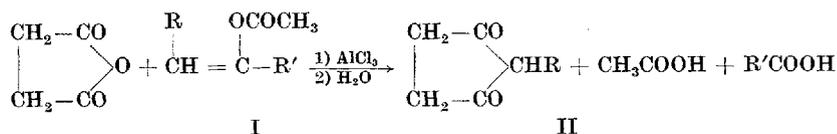
12) *Amer. Pat.* 2811558; *Chem. Abstr.* **52**, 4685b (1958).

13) C. B. C. BOYCE u. J. S. WHITEHURST, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 2022.

14) S. SWAMINATHAN, J. P. JOHN, P. S. VENKATARAMANI u. K. VISWANATHAN, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **57**, 44 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 1503b (1963).

das dann nach WOLFF-KISCHNER reduziert wird. Analog wurden aus homologen Methylalkylketonen höhere 2-Alkyl-cyclopentandione-(1,3) erhalten¹⁵⁻¹⁹). Abänderungen des Verfahrens betrafen im wesentlichen die Reduktion der überzähligen Carbonylfunktion²⁰)²¹). Eine andere Synthese des 2-Methylcyclopentandions-(1,3) basiert auf der Cyclisierung bestimmter 2-Acyl-bernsteinsäureester und anschließender Decarboxylierung²²⁻²⁴).

Einen neuartigen Zugang zum 2-Methyl-cyclopentandion-(1,3) (IIa) fanden wir in der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit den Enolacetaten des Diäthylketons (Ia), Methyläthylketons (Ib) oder Propionaldehyds (Ic) unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen:



a: R = CH₃, R' = C₂H₅

b: R = CH₃, R' = CH₃

c: R = CH₃, R' = H

d: R = C₂H₅, R' = C₃H₇

e: R = C₂H₅, R' = CH₃

f: R = C₂H₅, R' = H

g: R = C₃H₇, R' = CH₃

h: R = C₄H₉, R' = CH₃

i: R + R' = (CH₂)₃

k: R + R' = (CH₂)₄

a: R = CH₃

b: R = C₂H₅

c: R = C₃H₇

d: R = C₄H₉

e: R = (CH₂)₃COOH

f: R = (CH₂)₄COOH

Die Umsetzung verläuft formal so, daß die beiden Carbonylgruppen des Anhydrids durch den Alkylidenrest R—CH= des Enolacetats I miteinander verknüpft werden, während der Alkylrest R' unter Spaltung der C—C-Doppelbindung als Carbonsäure R'COOH eliminiert wird. Durch Variation des Restes R lassen sich daher auch andere 2-Alkyl-cyclopentandione-(1,3) gewinnen. Die 2-Äthylverbindung IIb erhält man beispielsweise aus den

¹⁵) H. SMITH u. Mitarb., *Experientia* [Basel] **19**, 394 (1963).

¹⁶) H. SMITH u. Mitarb., *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 4472.

¹⁷) *Engl. Pat.* 975592; *Chem. Abstr.* **62**, 9032e (1965).

¹⁸) *Engl. Pat.* 1010055; *Chem. Abstr.* **64**, 3377b (1966).

¹⁹) D. R. LAGIDSE, S. N. ANATSCHENKO u. I. W. TORGOV, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **1965**, 1899.

²⁰) *Japan. Pat.* 14012 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 13105f (1965).

²¹) *Niederländische Patentanmeldung* 6415063; *Chem. Abstr.* **64**, 3377e (1966).

²²) R. BUCOURT, A. PIERDET, G. COSTEROUSSÉ u. E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 645.

²³) *Franz. Pat.* 1367498; *Chem. Abstr.* **61**, 15990c (1964).

²⁴) *Franz. Pat.* 1404429; *Chem. Abstr.* **63**, 17931e (1965).

Enolacetaten des Dipropylketons (Id), Methyl-propylketons (Ie) oder Butyraldehyds (If). Aus den Enolacetaten des Methyl-butylketons (Ig) und Methylamylketons (Ih) entsteht analog 2-Propyl- (IIc) bzw. 2-Butyl-cyclopentandion-(1,3) (IId). Cyclische Enolacetate wie 1-Acetoxy-cyclopenten-(1) (Ii) oder 1-Acetoxy-cyclohexen-(1) (Ik) erfahren durch die Spaltung der C—C-Doppelbindung zwangsläufig eine Ringöffnung und führen zu 2-(ω -Carboxypropyl)- (IIe) bzw. 2-(ω -Carboxybutyl)-cyclopentandion-(1,3) (IIf).

Bernsteinsäuredichlorid reagiert mit Ib analog dem Anhydrid zu IIa. Glutarsäuredichlorid liefert mit Ib 2-Methyl-cyclohexandion-(1,3). Anhydride von Monocarbonsäuren führen zu offenkettigen 2-Alkyl-1,3-dicarbonylverbindungen. Aus Ib und Acetanhydrid erhält man z. B. 3-Methyl-pentandion-(2,4).

Einzelheiten der erwähnten Umsetzungen ergeben sich aus Tab. 1.

Mit Enolacetaten von Ketonen wurden durchweg höhere Ausbeuten erzielt als mit Enolacetaten von Aldehyden. Als Lösungsmittel eignete sich 1,2-Dichloräthan; nur bei der etwas eingehender untersuchten Synthese des 2-Methyl-cyclopentandions-(1,3) wurden in Nitromethan höhere Ausbeuten erzielt. Im allgemeinen wurden Dicarbonsäureanhydrid, Enolacetat und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:1:2 eingesetzt. Durch Umsetzung im Verhältnis 1:2:4 konnte die Ausbeute an 2-Methyl-cyclopentandion-(1,3) in Dichloräthan von 37 auf 55% und in Nitromethan von 50 auf 75%, bezogen auf Bernsteinsäureanhydrid, gesteigert werden.

Der präparative Wert der Reaktion konzentriert sich auf die Synthese der bisher nur auf Umwegen zugänglichen 2-Alkyl-cyclopentandione-(1,3). Verbindungen dieses Typs sind nunmehr — wenn man die Darstellung der bequem zugänglichen Enolacetate einbezieht — in nur zwei Stufen aus billigem Ausgangsmaterial in guten Ausbeuten zugänglich. 2-Alkyl-cyclohexandione-(1,3) sind nach dem angegebenen Prinzip ebenfalls bequem darzustellen; die Synthese offenkettiger 2-Alkyl-1,3-diketone verläuft dagegen mit schlechteren Ausbeuten und ist den bekannten Methoden unterlegen.

Die hier beschriebenen Umsetzungen stellen zweifelsohne eine Bisacylierung von Enolestern dar; ähnliche Reaktionen sind in der Literatur beschrieben: A. SIEGLITZ und O. HORN²⁵⁾ erhielten aus Carbonsäurechloriden und Vinylacetat unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen 2-Formyl-1,3-di-

²⁵⁾ A. SIEGLITZ u. O. HORN, Chem. Ber. 84, 607 (1951).

Tabelle 1

Zusammenstellung der dargestellten 2-Alkyl-1,3-diketone

Reaktions- produkt	Ausgangsmaterial		Lösungsmittel	Reak- tions- zeit (min)	Aus- beute (%)
	Säurederivat	Enolacetat aus			
2-Methyl-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid	Diäthylketon	Dichloräthan	90	27
			Nitromethan	180	45
	Bernsteinsäure- anhydrid	Methyläthyl- keton	Dichloräthan	60	37
			Nitromethan	210	50
	Bernsteinsäure- anhydrid*)	Methyläthyl- keton	Dichloräthan	120	55*)
		Nitromethan	210	75*)	
	Bernsteinsäure- dichlorid	Methyläthyl- keton	Dichloräthan	150	50
			Nitromethan	210	50
	Bernsteinsäure- anhydrid	Propionaldehyd	Nitromethan	60	13
2-Äthyl-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid	Dipropyl-keton	Dichloräthan	30	27
				130	44
	Bernsteinsäure- anhydrid	Methylpropyl- keton	Dichloräthan	120	32
			Nitromethan	120	19
	Bernsteinsäure- anhydrid	Butyraldehyd	Dichloräthan	60	14
				Nitromethan	145
2-Propyl-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid	Methylbutyl- keton	Dichloräthan	180	45
	Bernsteinsäure- anhydrid	Valeraldehyd	Nitromethan	120	2
2-Butyl-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid	Methylamylketon	Dichloräthan	120	24
				Nitromethan	120
2-(ω -Carboxy- propyl)-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid*)	Cyclopentanon	Dichloräthan	100	12*)
2-(ω -Carboxy- butyl)-cyclo- pentandion-(1,3)	Bernsteinsäure- anhydrid	Cyclohexanon	Dichloräthan	120	12
				Nitromethan	120
2-Methyl-cyclo- hexandion-(1,3)	Glutarsäure- dichlorid	Methyläthylketon Propionaldehyd	Dichloräthan	150	45
				Nitromethan	120
3-Methyl-pen- tandion-(2,4)	Acetanhydrid	Methyläthyl- keton	Nitromethan	180	22

*) Bei diesen Versuchen wurden Carbonsäurederivat, Enolacetat und Aluminiumchlorid nicht wie üblich im Molverhältnis 1:1:2, sondern im Molverhältnis 1:2:4 umgesetzt. Die Ausbeuteberechnung wurde auf Bernsteinsäureanhydrid bezogen.

ketone bzw. unsubstituierte 1,3-Diketone und F. MERÉNYI und M. NILSSON²⁶⁻²⁸) analog aus Carbonsäureanhydriden und Isopropenylacetat 2-Acetyl-1,3-diketone.

Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß im vorliegenden Falle die Umsetzung in formaler Analogie zu den zitierten Arbeiten über ein intermediär entstehendes 2-Alkyl-2-acyl-1,3-diketon zu den erhaltenen 2-Alkyl-1,3-diketonen führt. Sowohl Vinylacetat (I: R = R' = H) als auch Isopropenylacetat (I: R = H, R' = CH₃) tragen an der C—C-Doppelbindung zwei substituierbare Wasserstoffatome, deren Austausch gegen Acylreste in beiden Fällen die Bildung von 2-Acyl-1,3-diketonen erklärt. Im vorliegenden Falle tragen die Enolester an der C—C-Doppelbindung jedoch nur ein Wasserstoffatom, so daß eine Diacylierung erst bei Lösung der C—C-Doppelbindung möglich sein sollte.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Heitzschmikroskop nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer UNICAM SP 700 aufgenommen ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

I. Darstellung der Enolacetate

Die Enolacetate wurden aus Ketonen durch Umsetzung mit Keten²⁹) oder Isopropenylacetat³⁰) bzw. aus Aldehyden mit Acetanhydrid³¹) synthetisiert. Die so dargestellten Enolacetate der symmetrischen Ketone und der Aldehyde bestanden nach gaschromatographischer Analyse aus einem Gemisch von cis-trans-Isomeren. Die Enolacetate der Methylalkylketone enthielten zusätzlich noch in untergeordnetem Maße das Isomere mit endständiger Doppelbindung. Eine präparative Trennung dieser Isomerengemische wurde nicht vorgenommen. Die verwendeten Enolacetate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

II. Darstellung der 2-Alkyl-cycloalkandione-(1,3)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 300-ml-Sulfierkolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden nach Verdrängung der Luft durch trockenen Stickstoff 50 ml wasserfreies 1,2-Dichloräthan (Variante A) oder 50 ml Nitromethan (Variante B), 0,2 Mol (26,4 g) sublimiertes Aluminiumchlorid und 0,1 Mol Dicarbonsäureanhydrid oder -dichlorid vorgelegt. Unter Rühren wird dann 0,1 Mol Enolacetat innerhalb von 5–10 Minuten zutropft. Bei Variante B hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches während des Zutropfens durch Außenkühlung unterhalb 35°C. Bei Variante A

²⁶) F. MERÉNYI u. M. NILSSON, Acta chem. scand. **17**, 1801 (1963).

²⁷) F. MERÉNYI u. M. NILSSON, Acta chem. scand. **18**, 1368 (1964).

²⁸) Franz. Pat. 1403810; Chem. Abstr. **63**, 17931f (1965).

²⁹) G. QUADBECK, Angew. Chem. **68**, 361 (1956).

³⁰) H. J. HAGEMEYER u. D. C. HULL, Ind. Engng. Chem. **41**, 2920 (1949).

³¹) D. Y. CURTIN u. M. J. HURWITZ, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5381 (1952).

Tabelle 2
Zusammenstellung der verwendeten Enolacetate

Carbonyl- verbindung	Ausgangsmaterial Acetylierungsmittel	Ausbeute %	Siedebereich (°C/mm)	n_D^{20}	Literaturangaben bzw. Analysen
Diäthylketon	Keten	50	136—141/760	1,4098	Lit. ³²⁾ : Kp. ₇₆₀ 138—140 °C
Methyläthylketon	Keten	50	118—127/760	1,4070	Lit. ³⁰⁾ : Kp. ₇₄₀ 118—119 °C; n_D^{20} 1,4120
Propionaldehyd	Acetanhydrid	15	104—106/760	1,4100	Lit. ³¹⁾ : Kp. ₇₆₀ 104—106 °C; n_D^{20} 1,4118
Dipropylketon	Isopropenylacetat	55	61—64/12	1,4272	Lit. ³³⁾ : Kp. ₇₆₀ 145—147 °C
Methylpropylketon	Keten	40	135—140/760	1,4118	Lit. ³⁴⁾ : Kp. ₆ 24—26 °C; n_D^{20} 1,4178
Butyraldehyd	Acetanhydrid	20	124—126/760	1,4164	Lit. ³¹⁾ : Kp. ₇₆₀ 122—125 °C; n_D^{20} 1,4170
Methylbutylketon	Keten	40	55—58/12	1,4209	ber.: C 67,57; H 9,92; gef.: C 67,80; H 9,91
Methylamylketon	Keten	45	66—68/12	1,4282	Lit. ³⁵⁾ : Kp. ₁₇ 75—76 °C; n_D^{25} 1,4270
Cyclopentanon	Isopropenylacetat	40	43—48/12	1,4451	Lit. ³⁶⁾ : Kp. ₆ 42—42,7 °C; n_D^{20} 1,4451
Cyclohexanon	Isopropenylacetat	50	73—74/16	1,4555	Lit. ³⁵⁾³⁰⁾ : Kp. ₁₇ 74—76 °C; n_D^{20} 1,4573

³²⁾ P. KLUGE, Diplomarbeit, Technische Hochschule Chemie, Leuna-Merseburg, 1964.

³³⁾ V. HÁNCU, Ber. dtseh. chem. Ges. **42**, 1052 (1908).

³⁴⁾ I. V. MATSCHINSKAYA, V. A. BARCHASCH u. V. I. MOLTCHANOW, J. allg. Chem. (russ.) **23**, 756 (1953).

³⁵⁾ P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1430 (1945).

³⁶⁾ W. A. BARCHASCH, G. P. SMIRNOWA u. I. V. MATSCHINSKAYA, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 3197 (1961).

wird nicht gekühlt; die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt dabei auf 60—70°. In beiden Fällen wird anschließend 0,5—4 Stunden (s. Tab. 1) auf 80° erhitzt, dann auf etwa 10° abgekühlt und unter Außenkühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung auf 50 g zerstoßenes Eis gegossen. Die Temperatur soll dabei 30°C nicht übersteigen. In der Regel scheidet sich dabei das 2-Alkyl-1,3-diketon sofort als brauner fester Niederschlag ab, der nach Abkühlen auf 0° abgesaugt, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Nur im Falle der leichter wasserlöslichen 2-(ω -Carboxyalkyl)-cyclopentandione-(1,3) bildet sich kein Niederschlag. Diese Verbindungen werden deshalb aus der wäßrigen Phase durch kontinuierliche Extraktion mit Äther gewonnen und aus Aceton umkristallisiert. Diese Aufarbeitung der wäßrigen Phase empfiehlt sich auch bei 2-Methyl-cyclopentandion-(1,3).

Beim Arbeiten in Nitromethan ist es bei höheren 2-Alkyl-cyclopentandionen-(1,3) günstig, die organische Phase im Vakuum zur Trockne einzudampfen und aus dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser eine weitere Fraktion zu gewinnen.

Die Reaktionsbedingungen für die einzelnen 2-Alkyl-1,3-diketone sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Nach dieser Vorschrift wurden dargestellt:

2-Methyl-cyclopentandion-(1,3) (IIa)

Schmp.: 214—216°C (Lit.²²): 210—212°C); UV-Spektrum: λ_{\max} 251 nm, ϵ 17500 (Methanol, neutral); λ_{\max} 270 nm, ϵ 26100 (Methanol, alkalisch). [Lit.³⁷): λ_{\max} 251 nm, ϵ 16600 (neutral); λ_{\max} 271, ϵ 25700 (alkalisch)].

2-Äthyl-cyclopentandion-(1,3) (IIb)

Schmp.: 177—179°C (Lit.¹⁶): 175—177°C); UV-Spektrum: λ_{\max} 251 nm, ϵ 17800 (Methanol, neutral); λ_{\max} 271 nm, ϵ 29700 (Methanol, alkalisch). [Lit.¹⁶): λ_{\max} 250 nm, ϵ 17400 (Äthanol, neutral); λ_{\max} 270 nm, ϵ 26800 (Äthanol, alkalisch)].

2-Propyl-cyclopentandion-(1,3) (IIc)

Schmp.: 180—182°C (Lit.²⁴): 180°C); UV-Spektrum: λ_{\max} 250 nm, ϵ 17600 (Methanol, neutral); λ_{\max} 271 nm, ϵ 27200 (Methanol, alkalisch). [Lit.¹⁶): λ_{\max} 251 nm, ϵ 17000 (Äthanol, neutral); λ_{\max} 270 nm, ϵ 25000 (Äthanol, alkalisch)].

2-Butyl-cyclopentandion-(1,3) (IId)

Schmp.: 155—157°C (Lit.¹⁶): 151—152°C); UV-Spektrum: λ_{\max} 251 nm, ϵ 15400 (Methanol, neutral); λ_{\max} 271 nm, ϵ 23800 (Methanol, alkalisch). [Lit.¹⁶): λ_{\max} 251 nm, ϵ 17100 (Äthanol, neutral); λ_{\max} 271 nm, ϵ 25700 (Äthanol, alkalisch)].

2-(ω -Carboxypropyl)-cyclopentandion-(1,3) (IIe)

Schmp.: 165—167°C; UV-Spektrum: λ_{\max} 250 nm, ϵ 14600 (Methanol, neutral); λ_{\max} 270 nm, ϵ 23800 (Methanol, alkalisch).

$C_9H_{12}O_4$ (184,2) ber.: C 58,68; H 6,56;
gef.: C 58,90; H 6,37.

³⁷) K. HIRAGA, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **13**, 1300 (1965).

2-(ω -Carboxybutyl)-cyclopentandion-(1,3) (IIf)

Schmp.: 153–155 °C; UV-Spektrum: λ_{\max} 250 nm, ϵ 16100 (Methanol, neutral); λ_{\max} 271 nm, ϵ 25400 (Methanol, alkalisch).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198,2) ber.: C 60,60; H 7,12;
gef.: C 60,25; H 7,15.

2-Methyl-cyclohexandion-(1,3)

Schmp.: 204–206 °C (Lit.³⁸): 205–208 °C; UV-Spektrum: λ_{\max} 264 nm, ϵ 14300 (Methanol, neutral); λ_{\max} 292 nm, ϵ 26300 (Methanol, alkalisch). [Lit.³⁸): λ_{\max} 261 nm, ϵ 17000 (Äthanol)].

III. Darstellung offenkettiger 2-Alkyl-1,3-diketone

3-Methyl-pentandion-(2,4)

26,4 g (0,2 Mol) sublimiertes Aluminiumchlorid und 10,2 g (0,1 Mol) Acetanhydrid werden unter Stickstoff in 50 ml wasserfreiem Nitromethan gelöst. Nach Abkühlen auf 20 °C werden 11,4 g (0,1 Mol) Enolacetat des Methyläthylketons innerhalb von 5 Minuten unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf etwa 35 °C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 3 Stunden auf 80 °C erhitzt, dann auf 10 °C abgekühlt und auf 50 g Eis gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese dreimal mit Wasser gewaschen. Wäßrige Phase und Waschwasser werden dann kontinuierlich mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wird aus dem Rückstand nach Zufügen von 5 ml Äthanol und einer gesättigten Kupferacetat-Lösung das Kupfersalz des 3-Methylpentandions-(2,4) ausgefällt und nach Absaugen aus Äthanol umkristallisiert.

Es wurden so 3,37 g (23% d. Th.) des Kupfersalzes erhalten.

Schmp.: 212–215 °C (Zers.); UV-Spektrum: ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in Methanol) λ_{\max} 207 nm, ϵ 11400; 214 nm, ϵ 11100; 308 nm, ϵ 22400).

³⁸) H. BASTRON, R. E. DAVIS u. L. W. BUTZ, J. org. Chemistry 8, 515 (1943).

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1966.