

## PRELIMINARY NOTE

### Lactonbildung bei der Einwirkung von Alkylaluminium-Verbindungen auf cyclische Dicarbonsäureanhydride\*

Unter geeigneten Bedingungen reagieren Alkylaluminium-Verbindungen mit Dicarbonsäureanhydriden in guten Ausbeuten zu Oxocarbonsäuren<sup>2</sup>. Mit Alkylmagnesium-, -zink- oder -cadmium-Verbindungen entstehen nur geringe Mengen Oxocarbonsäuren im Gemisch mit Lactonen und anderen Verbindungen<sup>2-4</sup>. Über Lactonbildung durch Einwirkung von Alkylaluminium-Verbindungen liegen keine Angaben vor. Wir konnten am Beispiel der Äthylaluminium-Verbindungen  $(C_2H_5)_3-xAlCl_x$  ( $x=2; 1,5; 1; 0$ ) einen erheblichen Einfluß der Lewisäure-Stärke und der Reaktionsbedingungen auf das Ausmaß der Lactonbildung feststellen. Für ein ähnliches Verhalten der höheren Aluminiumalkyle gibt es Hinweise.

Der Lactonanteil wird im allgemeinen umso größer, je geringer die Lewisäure-Stärke, d.h. je geringer der Chlorgehalt der Alkylaluminium-Verbindungen ist. Erst von einem Mindestgehalt von zwei Alkylgruppen an werden aus Bernsteinsäureanhydrid Lactone in nennenswertem Maße gebildet.

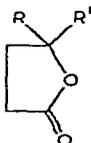
TABELLE 1

REAKTIONSERGEBNISSE: BERNSTEINSÄUREANHYDRID +  $(C_2H_5)_3-xAlCl_x$  (MOLVERH. 1:2 IN  $CH_2Cl_2$ )

	-30° C		+42° C	
	% Lacton	% Oxosäure	% Lacton	% Oxosäure
x = 2	0	81	7	79
1.5	0	87	6	60
1	12	68	80	0
0	35	30	57	0

Erhöhung der Reaktionstemperatur steigert den Lactonanteil auf Kosten der Oxocarbonsäure. Besonders stark ist der Temperatureinfluß bei Diäthylaluminiumchlorid, wo sich zwischen  $-30^\circ$  und  $+42^\circ$  das Hauptprodukt von Säure zum Lacton verschiebt (Tabelle 1).

Aus Bernsteinsäureanhydrid entstehen Gemische von  $\gamma$ -Lactonen, deren Zusammensetzung durch die Reaktionsbedingungen wenig beeinflußbar ist. Infolge von Reduktions- oder Alkylierungsschritten werden hauptsächlich Lactone der sekundären (I) oder tertiären (II) Hydroxysäuren gebildet, während die aus der Enolform der Oxocarbonsäuren abgeleiteten ungesättigten Lactone nur in Spuren enthalten sind.

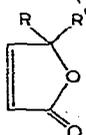


I ( $R = C_2H_5, R' = H$ ; 60-75%)

II ( $R = R' = C_2H_5$ ; 25-40%)

\* 10.Mitteilung über Reaktionen mit Aluminiumalkylen, 9.Mitteilung siehe Ref. 1.

Aus Maleinsäureanhydrid lassen sich die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten sekundären (III) und tertiären (IV) Lactone gewinnen.



III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H)

IV (R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Die Lactonzusammensetzung schwankt stärker als bei der Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid. Sowohl steigende Lewisäure-Stärke als auch steigende Reaktionstemperatur erhöhen den Reduktionsanteil, d.h. den Gehalt an III (Tabelle 2).

TABELLE 2

REAKTIONSERGEBNISSE: MALEINSÄUREANHYDRID + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3-x</sub>AlCl<sub>x</sub> (MOLVERH. 1 : 2 IN CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>a</sup>

	-30°			+42°		
	% Lactone	% III	% IV	% Lactone	% III	% IV
x = 2	7	62	38	40	71	29
1.5	15	5	95	72	38	62
1	46	3	97	14	27	73
0	21	10	90	23	15	85

<sup>a</sup> Außer III und IV teilweise entstandene Neutralprodukte sind nicht berücksichtigt.

Die Bildung von I und III ist ein weiteres Beispiel für die reduzierende Wirkung von Alkylaluminium-Verbindungen. In Reaktionen der Grignard-Verbindungen wurden bisher lediglich II und IV beschrieben<sup>3,4</sup>.

Institut für Fettchemie der Deutschen  
Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
1199 Berlin-Adlershof (DDR)

HEINZ REINHECKEL  
KLAUS HAAGE

1 H. REINHECKEL UND R. GENSKE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P28.

2 H. REINHECKEL UND K. HAAGE, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 491; *Angew. Chem. internat. Edit.*, 5 (1966) 511.

3 G. KOMPPA UND W. ROHRMANN, *Liebigs Ann. Chem.*, 509 (1934) 259.

4 V. F. BYSTROV, V. P. LEZINA, V. M. DASHUNIN UND V. N. BELOV, *Zh. Organ. Khim.*, 1 (1965) 398; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 16046 e.

Eingegangen den 16. August 1967

*J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P29-P30