

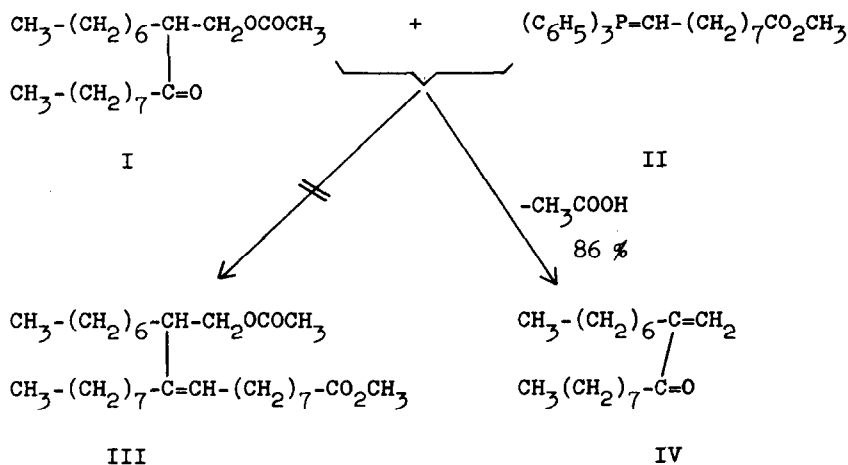
ESSIGSÄUREABSPALTUNG AUS  $\beta$ -KETOLACETATEN DURCH PHOSPHORAN-EINWIRKUNG

A.K. Sen Gupta und D.A. Mitchard

Unilever Forschungslaboratorium Hamburg

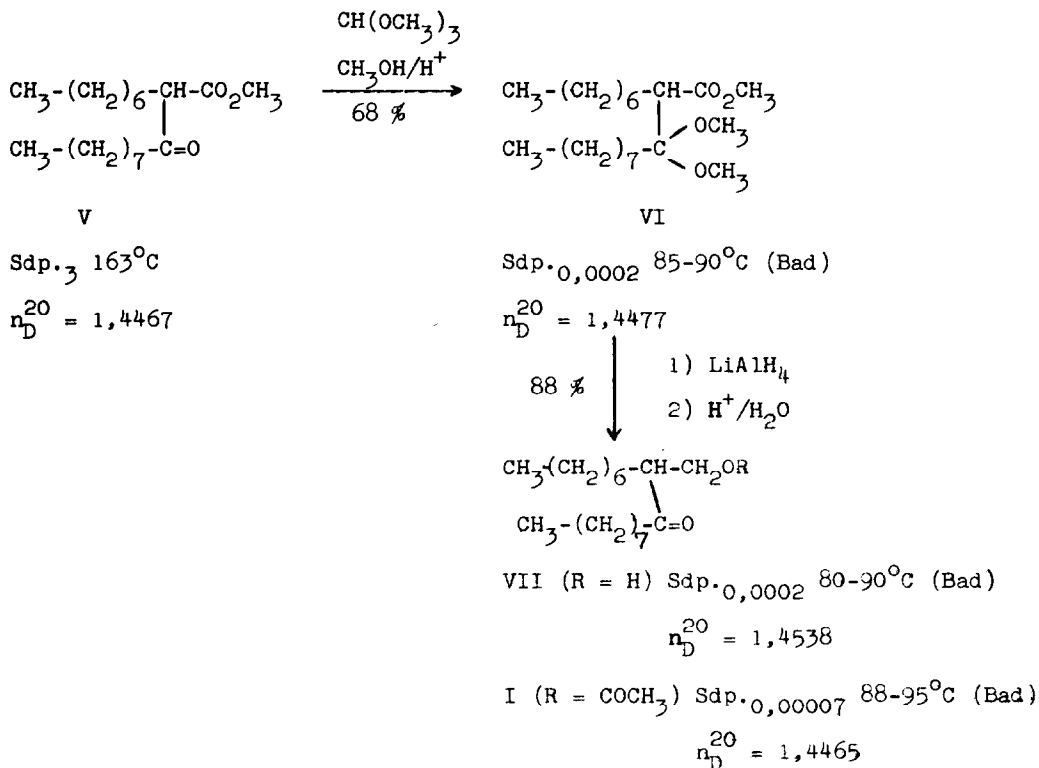
(Received in Germany 6 September 1968; received in UK for publication 13 September 1968)

Bei der Wittig-Reaktion von 2-Heptyl- $\beta$ -oxoundecanylacetat (I) und  $\omega$ -Carbo-methoxyoctylidenphosphoran (II)<sup>1)</sup> erhielten wir in 86 %iger Ausbeute 8-Methylen-9-heptadecanon (IV) statt des erwarteten 10-Octyl-11-acetoxymethyl-9-octadecensäuremethylesters (III). Die Identifizierung von IV erfolgte durch Elementaranalyse, IR-(1670  $\text{cm}^{-1}$  = Keto-C=O in Konjugation zu C=C; 925  $\text{cm}^{-1}$  =  $\text{>C=CH}_2$  in Konjugation zu C=O) und UV-Spektren ( $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 7450$ ), 275  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 281$ )). II bewirkt offenbar die Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aus I unter Bildung von IV, wobei die frei werdende Essigsäure das Phosphoran desaktiviert und so die Wittig-Reaktion völlig unterdrückt.



Umsetzungen von  $\beta$ -Ketolen oder ihren Derivaten mit Phosphoranen sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Die Abspaltung von Essigsäure aus Acetaten durch Phosphoran-Einwirkung ist bekannt<sup>3,4)</sup>.

Für die Herstellung von I wurde 2-Heptyl-3-oxo-undecansäuremethylester (V)<sup>5)</sup> mit ortho-Ameisensäuremethylester in Methanol in Gegenwart von katalytischen Mengen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Dimethylacetal VI umgesetzt. Reduktion von VI mit LiAlH<sub>4</sub> und anschließende saure Hydrolyse ergaben das β-Ketol, das mit Acetanhydrid in Pyridin zu I verestert wurde<sup>6)</sup>.



- 1) II wurde aus Triphenyl-ω-carbomethoxyoctylphosphoniumjodid in Dimethylformamid durch Einwirkung von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> hergestellt. Das erwähnte Phosphoniumsalz ist als nicht kristallisierbares Öl beschrieben<sup>2)</sup>. Wir konnten es aus Methanol/Äther bei -30°C kristallin (Schmp. = 62°C) erhalten.
- 2) L.D. Bergelson, V.A. Vaver, V.J. Kovtun, L.B. Senjavuna und M.M. Shemjakin, Zh.Obshch. Khim., 32, 1802 (1962).
- 3) F. Sondheimer und R. Mechoniam, J. Am.Chem.Soc. 80, 3087 (1958).
- 4) E. Zbiral, Monatsh. Chem. 91, 1144 (1960).
- 5) Hergestellt durch Claisen-Kondensation aus Pelargonsäuremethylester analog R.R. Briese und S.M. McElvain, J. Am.Chem.Soc. 55, 1698 (1933).
- 6) Die Elementaranalysen sowie die IR-Spektren der Verbindungen stimmten mit den angenommenen Strukturen überein.