

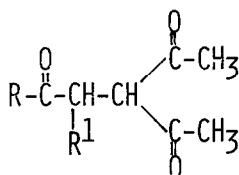
EINE NICHT ERWARTETE UMLAGERUNGSREAKTION VON VERZWEIGTEN TRIKETONEN

Hermann Stetter^{*} und Friedrich Jonas

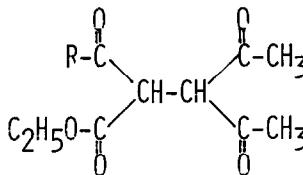
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Heating 2-acyl-alkane-1,4-diones 1 to temperatures above 120°C causes an acylgroupmigration leading to 3-acyl-alkane-1,4-diones.

In der XXV. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ berichteten wir über die Herstellung von verzweigten Triketonen 1 durch thiazoliumsalkal-katalysierte Addition von Aldehyden an Aryliden-β-diketone.



R¹ = ARYL



1

2

Die Darstellung von in β-Stellung unsubstituierten Triketonen (R¹ = H) gelang auf diesem Wege nicht, da die hierzu benötigten Michaelssysteme, z.B. das Methylenpentan-2,4-dion zu polymerisationsempfindlich sind. Dagegen konnten wir in guten Ausbeuten Aldehyde an 3,3-Diacylarylsäureester zu verzweigten Tetracarboxylverbindungen²⁾ 2 addieren. Diese Tetracarboxylverbindungen schienen ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Triketone 1 (R¹ = H) zu sein, da die Estergruppe durch Verseifung und Decarboxylierung leicht abspaltbar sein sollte. Hierbei war zu beachten, daß die Verseifung nicht nach den üblichen Methoden durch Umsetzung mit wäßrigem Alkalihydroxid oder Salzsäure vorgenommen werden konnte, da mit Nebenreaktionen unter Furanisierung oder Cyclopentenonbildung gerechnet werden mußte.

Eine unter neutralen Bedingungen arbeitende Methode ist die Decarboxylierung mit DMSO/H₂O/NaCl³⁾ bei Temperaturen oberhalb 100°C.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Literatur

- 1) H. Stetter, F. Jonas, Chem. Ber., 114, 564-580, 1981
- 2) H. Stetter, F. Jonas, Synthesis, 8, 626-628, 1981
- 3) A. P. Krapcho, A. J. Lovey, THL 1973, 957.
- 4) V. Harigaya et al., Chem. Lett. 1974, 101.
- 5) S. Bodforss, Chem. Ber. 51, 199 (1918).
- 6) L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 3184 (1894).

(Received in Germany 11 August 1981)