

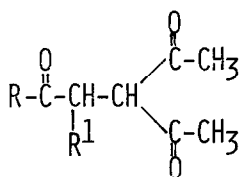
EINE NICHT ERWARTETE UMLAGERUNGSREAKTION VON VERZWEIGTEN TRIKETONEN

Hermann Stetter* und Friedrich Jonas

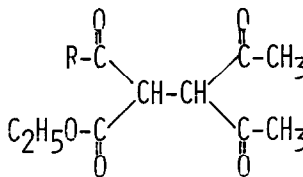
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

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 thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden an Aryliden-β-diketone.



R¹ = ARYL

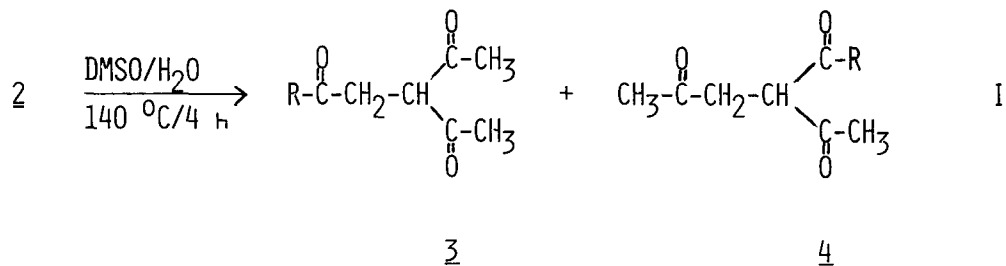


1

2

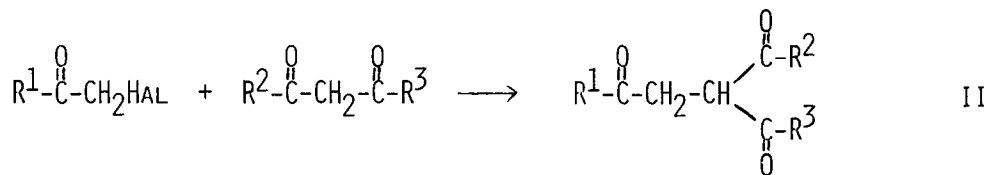
Die Darstellung von in β-Stellung unsubstituierten Triketonen (R¹ = H) gelang auf diesem Wege nicht, da die hierzu benötigten Michaelssysteme, z.B. das Methylenpentan-2,4-dion zu polymerisationsempfindlich sind. Dagegen konnten wir in guten Ausbeuten Aldehyde an 3,3-Diacylarylsäureester zu verzweigten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



Die Verbindungen 2 (R = Alkyl) wurden als Rohprodukte²⁾ in die Reaktion I eingesetzt, da eine Darstellung der Reinprodukte durch Zersetzung bei der Destillation nur in geringen Ausbeuten möglich war.

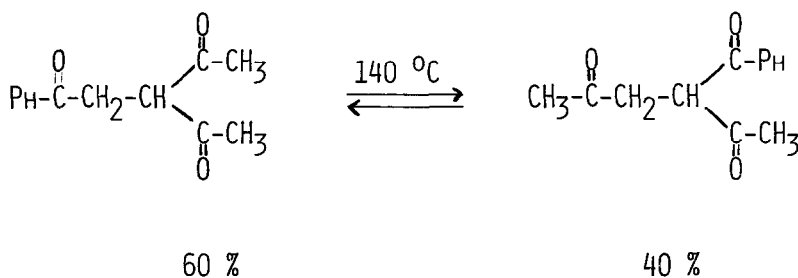
Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigten aber, daß neben dem erwarteten Produkt 3 noch eine Verbindung im Verhältnis 1:1 mit ähnlichem Aufbau entstanden sein mußte. Ab einer Kettenlänge R = C₅H₁₁ gelang die gaschromatographische Trennung der beiden Verbindungen. Durch GC-MS-Kopplung konnte gezeigt werden, daß beide Verbindungen das gleiche Molekulargewicht besitzen (M⁺ 212). Das Isomergemisch wurde säulenchromatographisch (Silicagel 100 - 200 Woelm, Dichlormethan : n-Hexan 3 : 7) in analytischen Mengen in die beiden Einzelkomponenten getrennt. Das ¹H-NMR-Spektrum des nicht erwarteten Isomeren zeigte, daß es sich hierbei um Verbindung 4 ($\delta = 0.88$ ppm (t, CH₃, 1.06-1.75 (m, 3 CH₂), 2.18 (s, CH₃), 2.24 (s, CH₃), 2.55 (t, CH₂), 3.00 (d, CH₂), 4.18 (t, CH). Enol-Form 15 % $\delta = 2.05$ ppm (s, CH₃), 3.38 (s, CH₂), 16.9 (s, OH Enol) handelte, die aus 3 ($\delta = 0.88$ ppm (t, CH₃), 1.06-1.75 (m, 3 CH₂), 2.22 (s, 2 CH₃), 2.41 (t, CH₂), 2.96 (d, CH₂), 4.16 (t, CH), Enol-Form 20 % $\delta = 2.06$ ppm (s, 2 CH₃), 3.33 (s, CH₂), 16.7 (s, OH Enol) durch Wanderung einer Acetylgruppe entstanden sein mußte. Das nicht erwartete Auftreten von 4 warf die Frage auf, ob es sich hierbei um eine allgemeine Reaktionsart von 2-Acyl-1,4-diketonen oder einen Spezialfall der verzweigten Tetracarboxylverbindungen 2 handelte. Zur Klärung dieses Problems wurden vier reine, isomere 2-Acyl-1,4-diketone durch Alkylierung II von β -Diketonen mit α -Halogenketonen dargestellt.



R^1	R^2	R^3	Ausb. % d. Th.	$^1\text{H-NMR } \delta\text{-Werte}$ (Auszug) (ppm)
<u>5</u>	CH_3	Ph	CH_3 44	2.17 (s, CH_3), 2.22 (s, CH_3), 3.00 (2m, 5.06 (t, CH)
<u>6</u>	Ph	CH_3	CH_3 Lit. 4	2.50 (s, 2 CH_3), 3.70 (d, CH_2), 4.54 (t, CH)
<u>7</u>	CH_3	Ph	Ph 43	2.18 (s, CH_3), 3.16 (d, CH_2), 5.84 (t, CH)
<u>8</u>	Ph	Ph	CH_3 Lit. 5	2.20 (s, CH_3), 3.62 (zm, CH_2), 5.24 (t, CH)

Ph = Phenyl

Die Darstellung der Triketone 5 und 7 erfolgte nach der Claisen'schen Carbo-
natmethode⁶⁾. Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie gereinigt.
Die reinen Triketone wurden wie bei der Decarboxylierung in DMSO/ H_2O auf
 140°C erhitzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie
zeigten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, daß hier ebenfalls Isomerisierung stattgefunden
hatte. Die als Nebenreaktion auftretende Furanbildung wurde durch Zugabe von
Triethylamin unterdrückt. Als Lösungsmittel für die Isomerisierung konnte
auch Diglyme verwendet werden. Bei 140°C stellte sich dann ausgehend von den
reinen Isomeren in vier Stunden ein Gleichgewicht ein, das bei den Isomeren 5
und 6 gaschromatographisch bestimmt wurde.



Die Isomerisierung konnte nicht mehr beobachtet werden, wenn eine Ketogruppe
durch eine Estergruppe ersetzt wurde. Auch wurden bei Konkurrenzversuchen
keine gekreuzten Isomerisierungen festgestellt, so daß ein intermolekularer
Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich ist.
Eine genaue Klärung des Mechanismus gelang noch nicht.

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)