

# Über ein Acylal des Dimethylketens

VON DR. H. BESTIAN UND DR. D. GÜNTHER

FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag

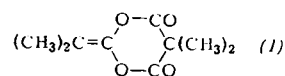
*Freies Dimethylketen läßt sich nur schwierig handhaben, da es bereits bei niedriger Temperatur dimerisiert und mit Luftsauerstoff explosive Peroxyde bildet. Dagegen kann man mit dem Dimethylketenacylal der Dimethylmalonsäure einfach und gefahrlos arbeiten. Diese Verbindung entwickelt bei der thermischen oder katalytischen Spaltung Dimethylketen und kann daher statt des freien Ketens für fast alle Reaktionen verwendet werden. Synthese und Umsetzungen des Acylals werden beschrieben.*

## Einleitung

Die ersten Untersuchungen über Ketene begann H. Staudinger mit der Synthese des Diphenyl- und Dimethylketens [1,2]. Der Grundkörper dieser Stoffklasse, das Keten [3], wurde erst einige Jahre später dargestellt und ist zu einem bedeutenden industriellen Großprodukt geworden. Die Dialkylketene haben lange überraschend wenig Beachtung gefunden, obwohl ihre Reaktionsfähigkeit der des Ketens nicht nachsteht. Mit Arbeiten, die in den letzten Jahren speziell über das Dimethylketen veröffentlicht wurden [4–11], gewinnt jedoch dieses Keten, das seit den klassischen Studien Staudingers nicht mehr verwendet wurde, wieder an Bedeutung.

Das Arbeiten mit Dimethylketen ist durch dessen große Polymerisationsfreudigkeit erschwert. Auch bei tiefer Temperatur geht es leicht in sein Dimeres, das Tetramethylcyclobutan-1.3-dion, über. Im Gegensatz zum Keten bildet es schon mit Luftsauerstoff rasch hochexplosive Peroxyde [12].

Bei unseren Versuchen zur Herstellung von Dimethylketen aus Dimethylmalonsäure nach einem vereinfachten Verfahren erhielten wir eine beständige, kristallisierte Verbindung, die nach unseren Untersuchungen das Dimethylketenacylal der Dimethylmalonsäure (I) ist.



Diese Verbindung, die einfach und gefahrlos zu handhaben ist, kann durch thermische oder katalytische Spaltung leicht in Dimethylketen übergeführt werden. In fast allen Fällen ist es möglich, dieses Acylal an Stelle des freien Dimethylketens einzusetzen.

## I. Herstellung und Konstitutionsaufklärung

E. Ott [13] und H. Staudinger [14] erhielten beim Auflösen von Dimethylmalonsäure in überschüssigem Essigsäureanhydrid und anschließender Verdampfung im Vakuum zur Trockne das polymere Anhydrid der Dimethylmalonsäure, das sich beim Erhitzen auf ca. 100 °C in Dimethylketen und Kohlendioxyd zersetzt.

Abweichend von dieser Darstellungsmethode haben wir Dimethylmalonsäure mit Essigsäureanhydrid nur bis ca. 60 °C erhitzt und im Vakuum (20 Torr) die sich bildende Essigsäure ständig über eine Kolonne abdestilliert. Dabei geht die Dimethylmalonsäure schnell in Lösung. Überraschenderweise beobachtet man zu dem Zeitpunkt, an dem die gebildete Essigsäure (2 Mol) aus dem Reaktionsgemisch entfernt ist, eine sich schnell steigende Kohlendioxyd-Abspaltung, die am Druckanstieg zu erkennen ist. Die Kohlendioxyd-Entwicklung kommt auch dann nicht zum Stillstand, wenn man das Reaktionsgemisch auf Normaldruck bringt und abkühlen

[1] H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1735 (1905).

[2] H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 968 (1906).

[3] N. T. M. Wilshire, J. chem. Soc. (London) 1907, 91.

[4] G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi u. M. Peraldo, J. Amer. chem. Soc. 82, 4742 (1960); Makromolekulare Chem. 44/46, 537 (1961).

[5] R. H. Hasek, R. D. Clark u. J. H. Chaudet, J. org. Chemistry 27, 60 (1962).

[6] G. F. Pregaglia, G. Mazzanti u. M. Binaghi, Makromolekulare Chem. 48, 234 (1961).

[7] J. L. E. Erickson u. G. C. Kitchens, J. org. Chemistry 27, 460 (1962).

[8] R. H. Hasek, E. U. Elam, J. C. Martin u. R. G. Nations, J. org. Chemistry 26, 700 (1961).

[9] R. H. Hasek, R. D. Clark u. J. H. Chaudet, J. org. Chemistry 26, 3130 (1961); R. H. Hasek, E. U. Elam u. J. C. Martin, ibid. 26, 4340 (1961); R. H. Hasek, E. U. Elam, J. C. Martin u. R. D. Clark, ibid. 27, 60 (1962).

[10] R. G. J. Miller, E. Nield u. A. Turner-Jones, Chem. and Ind. 1962, 181.

[11] Belg. Pat. 595298 (22. Sept. 1960), Eastman Kodak Co., Erf.: R. H. Hasek u. E. U. Elam.

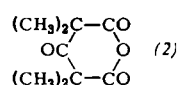
[12] H. Staudinger: Die Ketene. Verlag F. Enke, Stuttgart 1912; Org. Syntheses 33, 30 (1953).

[13] E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 401, 175 (1913).

[14] H. Staudinger, Helv. chim. Acta 8, 306 (1925).

läßt, sondern hört erst auf, wenn aus 2 Mol Dimethylmalonsäure 1 Mol CO<sub>2</sub> entstanden ist. Destilliert man anschließend das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab, so erhält man als Rückstand eine gut kristallisierte Verbindung, die, nach Umlösen aus Petroläther, bei 80 °C schmilzt. Die Ausbeute beträgt ca. 80 %, bezogen auf die eingesetzte Dimethylmalonsäure. Die nach dieser Methode leicht zugängliche Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> ist in reiner Form gegenüber thermischen Einflüssen weitgehend stabil. Sie kann ohne nennenswerte Zersetzung kurze Zeit unter Normaldruck zum Sieden erhitzt werden. Katalytische Mengen alkalischer Stoffe bewirken den schnellen Zerfall in Dimethylketen und Kohlendioxyd, bereits bei ca. 100 °C. Die Verbindung reagiert unter Normalbedingungen nicht mit Sauerstoff und ist weitgehend beständig gegen Luftfeuchtigkeit, so daß sie ohne besondere Maßnahmen gelagert und gehandhabt werden kann.

H. Staudinger [14] erhielt durch Erhitzen von Dimethylmalonsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei Gegenwart einer Spur Trimethylamin eine Verbindung



C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (Fp = 78 °C), für die er die Formel des Tetramethyl-acetondicarbonsäureanhydrids (2) angab.

Der Vergleich dieser Verbindung mit der nach unserer Methode erhaltenen Substanz ergab, daß beide identisch sind. Das gilt sowohl für die Reaktionen als auch für die physikalischen Eigenschaften.

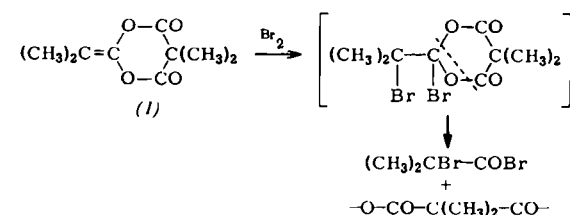
Einige der von uns durchgeführten Reaktionen zeigten aber, daß der Verbindung nicht die von Staudinger angegebene Konstitution (2) zugrunde liegen kann. Insbesondere schließen wir aus den im folgenden dargelegten Ergebnissen, daß der Verbindung die Konstitution des noch unbekannten Acylals (1) der Dimethylmalonsäure zuzuschreiben ist:

### 1. Magnetische Kernresonanz

Im Spektrum treten zwei gleich große Signale für Methylgruppen auf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Strukturformel (1), nicht aber mit Formel (2), die nur ein Signal für alle Methylgruppen erwarten läßt.

### 2. Einwirkung von Brom

Die Verbindung addiert in Tetrachlorkohlenstoff ein Mol Brom. Als Reaktionsprodukte wurden, in fast theoretischer Ausbeute, α-Brom-isobuttersäurebromid und polymeres Dimethylmalonsäureanhydrid isoliert. Die Bildung dieser Produkte kann zwanglos erklärt werden, wenn man der Ausgangsverbindung die Konstitution (1) zuschreibt:



### 3. Ozonisierung

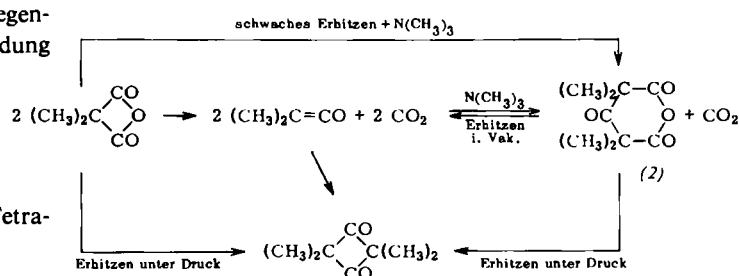
Die Umsetzung mit Ozon in methanolischer Lösung bei -78 °C und die anschließende Behandlung des primären Ozonisierungsproduktes mit Natriumjodid [15] lieferte 0,75 Mol Aceton.

### 4. Hydrierung

Die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid führt zu einer hydrierenden Spaltung des Moleküls. Es wurden 1 Mol Isobutanol und 1 Mol 2,2-Dimethyl-propan-1,3-diol isoliert.

## II. Mechanismus der Dimethylketenacylal-Bildung

H. Staudinger [14] hat seine Ergebnisse bei der Spaltung von Dimethylmalonsäureanhydrid in einem Reaktionsschema zusammengefaßt:



Unsere Beobachtungen bei der Herstellung des Dimethylketenacylals ermöglichen eine Stellungnahme zur Frage, ob das Schema unverändert bleiben kann, wenn man für (2) die Kettenacylal-Struktur (1) einsetzt. Die experimentellen Befunde legen es nahe, zwei Änderungen vorzunehmen:

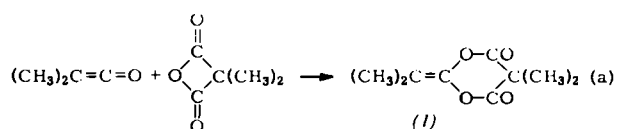
1. Das Dimethylketenacylal (1) entsteht auch dann, wenn Trimethylamin als Katalysator bei der Spaltung von Dimethylmalonsäureanhydrid nicht zugegen ist. Wichtig ist allein, daß die CO<sub>2</sub>-Abspaltung bei niedrigen Temperaturen erfolgt. Die Anwesenheit eines Katalysators ist nicht erforderlich.

2. Die Bildung des Dimethylketenacylals (1) aus den Spaltprodukten Dimethylketen und CO<sub>2</sub> durch Rekombination im Molverhältnis 2:1 erscheint unwahrscheinlich. Versuche, Dimethylketen und CO<sub>2</sub> im gewünschten Sinne zur Reaktion zu bringen, waren erfolglos.

Wenn man das Dimethylketenacylal der Dimethylmalonsäure herstellt, entsteht auch bei Raumtemperatur neben Kohlendioxyd Dimethylketen, das teilweise im CO<sub>2</sub>-Strom fortgetragen wird. Führt man die CO<sub>2</sub>-Abspaltung im Vakuum unter sonst gleichen Bedingungen durch, dann sinkt die Ausbeute an Dimethylketenacylal erheblich. Man erhält dafür in den Kühlfallen größere Mengen an Dimethylketen. Dieser Befund zeigt, daß freies Dimethylketen an der Acylal-Bildung beteiligt ist.

Die Bildung von (1) ist daher wahrscheinlich einfach so zu erklären, daß das bei der Spaltung von Dimethyl-

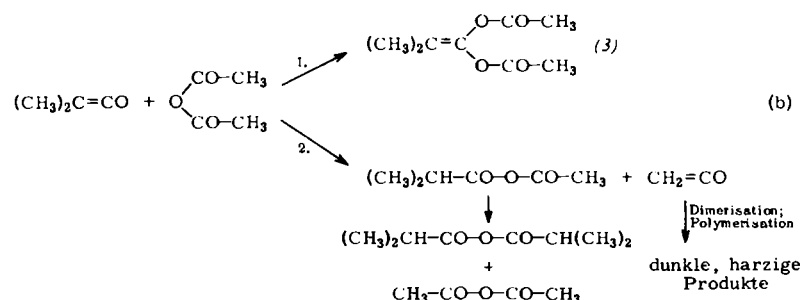
[15] G. Lohaus, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1952.



malonsäureanhydrid entstandene Dimethylketen sich an noch vorhandenes Anhydrid addiert (a).

Daß das Dimethylmalonsäureanhydrid in den für die Herstellung verwendeten Essigsäureanhydrid-Lösungen in der monomeren Ringform im Gleichgewicht mit den oligomeren Formen vorkommt, ist eine Annahme, die dadurch gestützt wird, daß es in neuerer Zeit gelungen ist, Dialkylmalonsäureanhydrid als monomere Verbindungen zu isolieren [16].

Der angenommene Reaktionsablauf (a) wird dadurch wahrscheinlicher, daß bei der Herstellung des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure in Essigsäureanhydrid-Lösung bei 60 bis 80 °C das Dimethylketenacylal der Essigsäure (3) als Nebenprodukt erhalten wurde. Die Bildung dieser bisher unbekannten Verbindung kann zwanglos durch Addition von Essigsäureanhydrid an Dimethylketen erklärt werden (b. 1.).

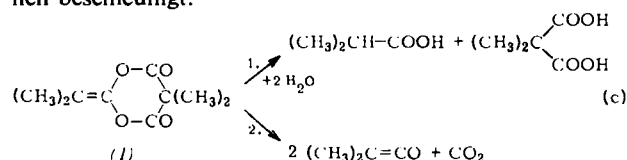


Die Entstehung des Dimethylketenacylals (3) wird dadurch beeinträchtigt, daß besonders oberhalb 80 °C die Konkurrenzreaktion (2.) mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Das äußerst reaktive Dimethylketen kann offensichtlich bei der Reaktion mit Acetanhydrid ein Proton aus den CH<sub>3</sub>-Gruppen des Anhydrids am anionischen C-Atom aufnehmen. Es bildet sich Keten, das schnell in dunkle Produkte übergeht, und das gemischte Anhydrid der Isobuttersäure und Essigsäure, das bei der Destillation in die einheitlichen Anhydride umgewandelt wird. Die unerwünschte Reaktion (b. 2.) unterbleibt, wenn das Essigsäureanhydrid durch Isobuttersäureanhydrid ersetzt wird. Verwendet man dieses als Anhydrierungsmittel bei der Herstellung des Dimethylketenacylals (1) nach unserer Methode, so beobachtet man bei der CO<sub>2</sub>-Abspaltung nicht die geringste Verfärbung, und das Produkt wird in besserer Ausbeute und sofort in hoher Reinheit erhalten.

Aus diesen Beobachtungen resultiert ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Dimethylketen aus Dimethylmalonsäure, das eine hohe Ausbeute liefert. Man anhydriert Dimethylmalonsäure mit einem Überschuß an Isobuttersäureanhydrid bei 50 bis 60 °C, indem man die dabei frei werdende Isobuttersäure laufend im Vakuum über eine Trennsäule entfernt. Die Anhydridlösung spaltet bei höherer Temperatur glatt und ohne Nebenreaktion Dimethylketen und CO<sub>2</sub> ab.

[16] A. C. Duckworth, J. org. Chemistry 27, 3146 (1962).

Das Dimethylketenacylal der Dimethylmalonsäure ist gegen Hydrolyse verhältnismäßig beständig. Die Verbindung wird bei Raumtemperatur von Wasser nicht sichtbar verändert. Auch in siedendem Wasser geht sie nur langsam unter Bildung von Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure in Lösung (c. 1.). Die Hydrolyse wird durch Mineralsäuren oder durch Alkalien erheblich beschleunigt.



Wir machten die überraschende Beobachtung, daß die Alkoholyse, und in vielen Fällen auch die Aminolyse, nicht in der erwarteten Richtung abläuft. Vielmehr tritt eine Spaltung des Acylals in Dimethylketen und Kohlendioxyd ein (c. 2.) und man erhält ausschließlich Umsetzungsprodukte des Dimethylketens. Dieser Reakti-

onsablauf zeigt, daß das Dimethylketenacylal sich wie Dimethylketen selbst verhält. Man kann es benutzen, um Dimethylketen herzustellen, man kann es aber auch verwenden, um Reaktionen mit Dimethylketen in statu nascendi auszuführen.

#### 1. Spaltung in Dimethylketen und Kohlendioxyd

Die thermische Spaltung des Dimethylketenacylals verläuft selbst beim Siedepunkt (ca. 180 °C) nur langsam. Durch Zugabe kleiner Mengen alkalischer Stoffe, von denen sich die Alkalicarbonat am besten bewährt haben, wird die Spaltung erheblich beschleunigt. Durch diese Katalysatoren ist es möglich, die Spaltungstemperatur auf 100 bis 150 °C zu senken und die Spaltung in diesem Bereich mit hoher Geschwindigkeit vorzunehmen. Zweckmäßig führt man die Reaktion so durch, daß man das geschmolzene Dimethylketenacylal in ein auf 150 °C erhitztes Glasgefäß, in dem kleine Mengen Kaliumcarbonat vorgelegt sind, in dem Maße eintropft wie die Spaltung erfolgen soll. Das Spaltgas, das 2 Volumenteile Dimethylketen und 1 Volumenteil Kohlendioxyd enthält, kann direkt für Reaktionen des Dimethylketens verwendet werden. Andererseits kann das Dimethylketen leicht durch fraktionierte Kondensation aus dem Gasstrom in flüssiger Form isoliert werden. Die entweichende Kohlensäure dient dabei als Schutzgas gegen Luftsauerstoff.

Das Dimethylketenacylal spaltet sich nach dieser Methode nahezu rückstandslos und liefert eine fast theoretische Ausbeute an Dimethylketen. Das Verfahren ist gefahrlos und gestattet es, größere Mengen Dimethylketen im Laboratorium mit einfachen Mitteln herzustellen.

## 2. Umsetzung mit Alkoholen und Phenolen

Das Dimethylketenacylal zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Alkoholen und Phenolen. So läßt es sich ohne Verluste aus niedrigsiedenden Alkoholen, z. B. Isopropanol, umkristallisieren. Eine Alkoholyse zu Isobuttersäureester und Dimethylmalonsäure-monoester wurde nicht beobachtet. Die Reaktion mit Alkoholen oder Phenolen wird durch Zugabe von Alkalicarbonaten (Abb. 1), genau wie der Dimethylketenacylal-Zerfall selbst (siehe Abschnitt I), stark beschleunigt.

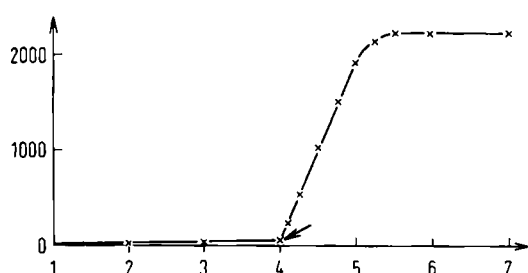


Abb. 1

Abb. 1. Kinetik der Kohlendioxid-Abspaltung bei der Umsetzung des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure mit tert. Butanol und ihre Beeinflussung durch Kaliumcarbonat (0,1 Mol Acylal; Temp. 83 °C). Nach 4 Std. wurde 0,1 g  $K_2CO_3$  zugesetzt (Pfeil an der Kurve).

Ordinate: Menge des entwickelten  $CO_2$  [ml].

Abszisse: Reaktionsdauer [Std.].

Die Reaktion muß so gedeutet werden, daß der Umsetzung mit dem Alkohol die Spaltung des Acylals in Dimethylketen vorausgeht. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß das Acylal nach mehrstündigem Erhitzen in siedendem tert. Butanol noch nahezu vollständig vorhanden ist. Nur eine kleine Menge, die der gebildeten Kohlensäure äquivalent ist, wird als Isobuttersäureester gefunden.

Die Reaktion des Acylals mit Alkoholen und Phenolen verläuft in allen untersuchten Fällen ohne Nebenreaktionen und liefert in fast theoretischer Ausbeute Isobuttersäureester (Tabelle 1).

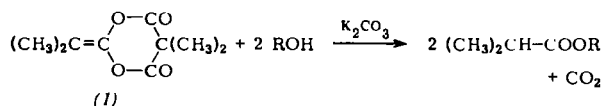


Tabelle 1. Reaktion des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure mit Alkoholen und Phenolen.

ROH	Molverh. ROH: (1)	Temp. [°C]	$(CH_3)_2CH-COOR$ Kp [°C]	Ausb. [%]
n-Butanol	4	116	155	95
tert. Butanol	2	83	127	95
Cyclohexanol	2,5	150	204	98
Äthylalkohol	2	100	133	92
Äthylenglykol	1	160	132/20 Torr	95
2,2-Dimethyl-propan-1,3-diol	1	160	238–240	88
Phenol	2	140	103/20 Torr	97
Zimtalkohol	2	120	117/2 Torr	90

## 3. Umsetzung mit Aminen

Im Gegensatz zu Alkoholen setzen sich Amine schon bei Raumtemperatur lebhaft mit dem Dimethylketenacylal um. Anilin reagiert im Sinne einer Aminolyse und liefert – wie schon *H. Staudinger* [14] beschreibt – Isobuttersäureanilid und das Monoanilid der Dimethylmalonsäure. Wie Anilin verhalten sich auch Butylamin und Cyclohexylamin. Im Gegensatz dazu erfolgt die Reaktion mit sekundären Aminen unter  $CO_2$ -Abspaltung und liefert ausschließlich Isobuttersäureamide, d. h. es muß auch hier als Vorstufe ein Zerfall in Dimethylketen angenommen werden. Die untersuchten Beispiele dieser Reaktion sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

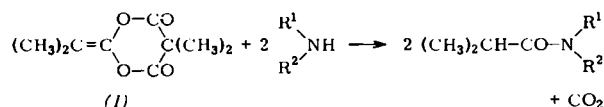
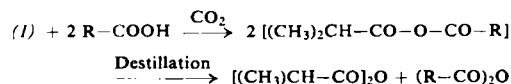


Tabelle 2. Reaktion des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure mit Aminen.

$R^1R^2HN$	Molverh. $R^1R^2HN$ : (1)	Temp. [°C]	$(CH_3)_2CH-CO-NR^1R^2$	
			Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
Diäthylamin	2	30	110/50	90
Dibutylamin	2	30	123/11	96
Piperidin	2	20	114/15	91
N-Methylanilin	2	80	75/0,2	93

## 4. Umsetzung mit Carbonsäuren



Die Reaktion erfolgt ebenfalls unter Abspaltung von Kohlendioxid. In Gegenwart von Alkalicarbonaten oder Alkalisalzen von Carbonsäuren verläuft die Umsetzung glatt bei 120 °C. Es kann angenommen werden, daß das freigesetzte Dimethylketen mit der Carbonsäure zunächst zum gemischten Anhydrid reagiert, das bei der Destillation in das Anhydrid der Isobuttersäure und das Anhydrid der eingesetzten Carbonsäure zerlegt wird. Da die Komponenten in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden, und das gebildete Isobuttersäureanhydrid durch Destillation leicht zu entfernen ist, kann diese Methode zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden aus Carbonsäuren präparative Vorteile besitzen.

## 5. Addition an Olefine

Die Reaktion des Dimethylketens mit der Kohlenstoff-Doppelbindung ist bisher wenig untersucht worden. *H. Staudinger* beschreibt die Umsetzung von Dimethylketen mit Vinyläther und Cyclopentadien [17]. Bei diesen vergleichsweise reaktionsfähigen Verbindungen gelingt die Addition zu den entsprechenden 2,2-Dimethylcyclobutanon-Derivaten. Versuche, Styrol mit Dimethylketen in Reaktion zu bringen, scheiterten. Die Autoren nahmen an, daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten des Dimethylketens und des Styrols im Vergleich zur Additions-geschwindigkeit zu groß sind [17].

[17] *H. Staudinger* u. *P. J. Meyer*, *Helv. chim. Acta* 7, 19 (1924).

Wir haben geprüft, ob mit Hilfe des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure (1) eine Cycloaddition des Dimethylketens an die Kohlenstoffdoppelbindung möglich ist. Es soll zunächst über die Umsetzung mit Olefinen berichtet werden, die in allen von uns untersuchten Beispielen die zu erwartenden Cyclobutanon-Derivate lieferte (Tabelle 3).

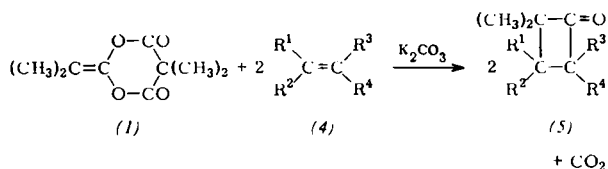
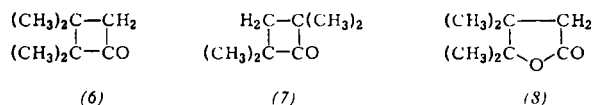


Tabelle 3. Umsetzung des Dimethylketenacylals mit Olefinen.

(4)	Molverh. (4) : (1)	Temp. [°C]	Kp [°C]	(5) Ausb. [%]	Derivate
Äthylen	4	140	108	60	2,4-Dinitrophenylhydrazon; Fp = 140–141 °C
Propylen	5	130	138	72	2,4-Dinitrophenylhydrazon; Fp = 96–98 °C
i-Butylen	6	140	155	70	2,4-Dinitrophenylhydrazon; Fp = 116–117 °C
2-Buten	4	140	150	40	Semicarbazon; Fp = 186–187 °C
2-Methyl-2-buten	4	130	171	30	Semicarbazon; Fp = 184–186 °C
1-Decen	7	120	88/1 Torr	67	Semicarbazon; Fp = 114–115 °C
Cyclohexen	8	120	68/5 Torr	32	Semicarbazon; Fp = 216–217 °C (Zers.)
Styrol	2	120	88/1 Torr	40	Semicarbazon; Fp = 189–191 °C
Butadien	2	140	91/100 Torr	50	Semicarbazon; Fp = 188–189 °C

Die Umsetzung erfolgt durch Erhitzen des Dimethylketenacylals mit dem Olefin, das zweckmäßig im Überschuß eingesetzt wird. Der Zusatz alkalischer Stoffe in katalytischen Mengen wirkt sich vorteilhaft aus, da die Reaktionstemperatur gesenkt werden kann. Die Umsetzung mit gasförmigen Olefinen wird unter Druck durchgeführt, zweckmäßig in einem Lösungsmittel, um die Konzentration des Olefins zu erhöhen und die Reaktion in homogener Phase ablaufen zu lassen. Die Isolierung der gebildeten Cyclobutanone kann durch Destillation erfolgen.

Die Konstitution dieser noch nicht bekannten Cyclobutanon-Derivate wurde am Beispiel des Produktes der Umsetzung von Dimethylketenacylal mit Isobutylen aufgeklärt. Es war das 2.2.3.3-Tetramethyl-cyclobutanon (6) und nicht das 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutanon (7) zu erwarten.



Die Oxydation des aus Isobutylen erhaltenen Cyclobutanon-Derivats mit Wasserstoffperoxyd in wäßriger Kalilauge führte zu einem  $\gamma$ -Lacton, dessen Identität mit dem von Baumgarten [18] beschriebenen 3.3.4.4-Tetramethylbutyrolacton (8) nachgewiesen wurde. Es darf angenommen werden, daß auch die übrigen in Tabelle 3 aufgeführten Olefine im gleichen Sinne wie Isobutylen mit dem aus dem Acylal freigesetzten Dimethylketen reagieren, indem die Carbonylgruppe des Dimethylketens an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom der Doppelbindung tritt.

[18] H. E. Baumgarten, J. Amer. chem. Soc. 75, 979 (1953).

## IV. Experimenteller Teil

### Herstellung des Dimethylketenacylals der Dimethylmalonsäure (1):

528 g (= 4 Mol) Dimethylmalonsäure und 1632 g (= 16 Mol) Essigsäureanhydrid werden bei ca. 10 Torr langsam zum Sieden erhitzt. Die sich bildende Essigsäure wird ständig über eine wirksame Destillationskolonne abgetrennt. Wenn die theoretische Menge Essigsäure aus dem Reaktionsgemisch entfernt ist, beginnt von selbst die CO<sub>2</sub>-Abspaltung, erkennbar am Druckanstieg. Bei belüfteter Apparatur verläuft die CO<sub>2</sub>-Abspaltung weiter und ist nach einigen Stunden beendet.

Nach Abdestillation des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vakuum erhält man 300 g Dimethylketenacylal (80 %) als kristallisierenden Rückstand; Fp = 80 °C (aus Petroläther).

### Umsetzung von (1) mit Alkoholen:

16 g (0,2 Mol) tert. Butanol und 18,4 g (0,1 Mol) Dimethylketenacylal werden mit 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Rückfluß erhitzt, bis kein CO<sub>2</sub> mehr entsteht. Die Destillation des Reaktionsproduktes ergibt 27,5 g Isobuttersäure-tert. butylester (95 %), Kp = 127 °C.

### Umsetzung von (1) mit sek. Aminen:

Zu 46 g (0,25 Mol) Dimethylketenacylal läßt man unter Rühren 42,5 g (0,5 Mol) Piperidin zutropfen. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung verflüssigt sich das Gemisch. Die Reaktion ist beendet, wenn kein CO<sub>2</sub> mehr entweicht. Durch Destillation erhält man 72,5 g Isobuttersäurepiperidid (91 %), Kp = 115 °C/15 Torr.

### Umsetzung von (1) mit gasförmigen Olefinen:

Ein Rührautoklav (500 ml) wird mit 92 g (0,5 Mol) Dimethylketenacylal, 100 ml Toluol, 500 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 210 g Propylen beschickt. Die Mischung wird langsam auf 130 °C erhitzt. Nach achtstündiger Reaktionsdauer wird der Autoklaveninhalt destilliert. Man erhält 82 g 2.2.3-Trimethylcyclobutanon (72 %, bezogen auf Dimethylketenacylal); Kp = 138 °C.

### Umsetzung von (1) mit flüssigen Olefinen:

9,2 g (0,05 Mol) Dimethylketenacylal, 50 g 1-Decen und 100 mg Kaliumcarbonat werden langsam auf 130 °C erhitzt. Die sich abspaltende Kohlensäure entweicht über einen Rückflußkühler. Die Reaktion ist nach 6 Stunden beendet. Das Gemisch wird im Vakuum destilliert. Man erhält 14 g 2.2-Dimethyl-3-oktyl-cyclobutanon (67 %, bezogen auf Dimethylketenacylal); Kp = 88 °C/1 Torr.

Eingegangen am 4. Juni 1963

[A 311]