

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

98. Jahrg. Nr. 10

S. 3099—3438

ISTVÁN ALKONYI

# Eine ungewöhnliche Acylierung unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion

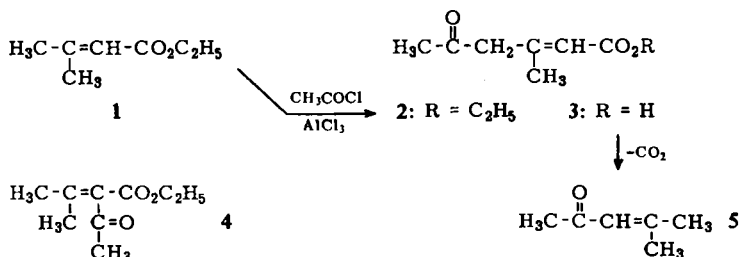
Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn

(Eingegangen am 10. März 1965)

Die Acetylierung von  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-äthylester in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid führt zu einer Substitution an der endständigen Methylgruppe. Ausgehend von dem erhaltenen Reaktionsprodukt wird die Synthese von 4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron, 4.6-Dimethyl-5.6-dihydro- $\alpha$ -pyron und der niedriger schmelzenden  $\beta$ -Methyl-sorbinsäure beschrieben.

Zahlreiche Arbeiten beschreiben die Umsetzung eines Olefins mit einem Acylierungsmittel unter Einwirkung von Friedel-Crafts-Katalysatoren<sup>1)</sup>. Alle diese Reaktionen führen unter Angriff an der Doppelbindung entweder zu einer Vinylsubstitution oder zur Addition des Acylierungsmittels. Es wurde bisher unseres Wissens in keinem Fall eine Allylsubstitution beobachtet.

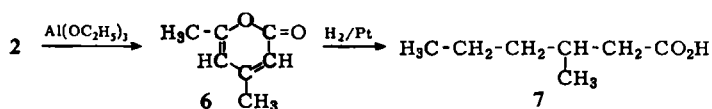
Verhältnismäßig wenig ist über Friedel-Crafts-Acylierungen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern bekannt. Unter Annahme des allgemeinen Mechanismus sollte  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-äthylester (1) zu Isopropyliden-acetessigester (4) acyliert werden. Die Reaktion verläuft mit großer Heftigkeit und gibt mit hoher Ausbeute einen Keto-ester (2), der mit 4 isomer ist.



Nach Verseifung erhält man die Keto-carbonsäure 3, die sich nicht rein isolieren läßt, weil sie sich bei der Vakuumdestillation zu Mesityloxyd (5) zersetzt. Das Enol-

<sup>1)</sup> Siehe z. B.: a) N. Jones, E. J. Rudd und H. T. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2354 und frühere Arbeiten dieser Reihe; b) H. Schinz, Helv. chim. Acta **35**, 1617 (1953); c) R. E. Christ und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 895 (1937).

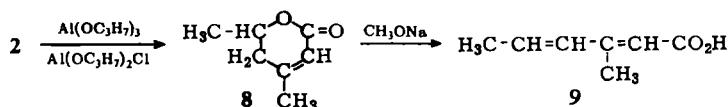
lacton dieser Säure — 4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron (6) — kann jedoch leicht gewonnen werden, indem man den Keto-ester 2 mit Aluminiumäthylat erhitzt.



Das selbe Lacton 6 bildet sich in wechselnden Mengen bei der Vakuumdestillation des Keto-esters 2 oberhalb von 2 Torr.

Bei der Hydrierung von 6 entstand unter Aufnahme von beinahe 3 Moläquivv. Wasserstoff  $\beta$ -Methyl-capronsäure (7), identifiziert als *p*-Toluidid durch den Misch-Schmelzpunkt. Eine ähnliche Lactonaufspaltung wurde auch beim  $\beta$ -Methyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ - $\delta$ -hexenolacton<sup>2)</sup> beobachtet.

Für die Reduktion der Carbonylgruppe im Keto-ester 2 bewährte sich eine Mischung von Aluminiumisopropylat und Aluminiumisopropylatmonochlorid<sup>3)</sup>.



Die Reduktion liefert  $\beta$ -Methyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ - $\delta$ -hexenolacton (8), das mit Natriummethylat aufgespalten werden konnte. Es entstand in guter Ausbeute die niedriger schmelzende  $\beta$ -Methyl-sorbinsäure<sup>4)</sup>. Diese Reaktionen beweisen die Konstitution 2. Ob der Keto-ester 2 die *cis*- oder *trans*-Konfiguration besitzt, muß noch geklärt werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\delta$ -Oxo- $\beta$ -methyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -hexensäure-äthylester (2): In einem Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und mechanischem Rührer wurden zur Suspension von 124.8 g (0.93 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff tropfenweise 60.0 g (0.47 Mol)  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-äthylester (1) und 36.7 g (0.47 Mol) Acetylchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Nach Zugabe von einigen Tropfen wurde die Reaktion durch gelindes Erwärmen in Gang gesetzt und dann ohne weitere Wärmezufuhr die Lösung in dem Maße eingetragen, daß die Suspension in gelindem Sieden blieb und die Entwicklung von Chlorwasserstoff nicht zu stürmisch wurde. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 2 Stdn. unter Rühren gekocht, nach dem Abkühlen die Schwefelkohlenstoff-Schicht abgegossen und die untere vorsichtig in einen Kolben mit Eisstückchen und Ammoniumchlorid-haltigem Wasser gegossen. Nach Ausziehen mit Äther versetzte man die äther. Lösung mit 50 g Chinolin und etwas wasserfreiem Natriumsulfat, ließ über Nacht stehen, erhitze nach Verjagen des Äthers den Rückstand 8 Stdn. auf dem Dampfbad, goß dann auf 30 g konz. Schwefelsäure und Eisstückchen enthaltendes Wasser und zog abermals mit Äther aus. Nach der üblichen Aufarbeitung und zweimaliger Vakuumdestillation erhält man 50.7 g 2 (72%), Sdp.<sub>2</sub> 72°,  $n_D^{21.8}$  1.4573,  $d_4^{21.8}$  1.0105.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$  (170.2) Ber. 1  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  26.47 Gef.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  26.07

<sup>2)</sup> F. Korte und H. Machleidt, Chem. Ber. **88**, 138 (1955).

<sup>3)</sup> Gy. Gál, G. Tokár und I. Simonyi, Magy. Kém. Foly. **61**, 268 (1955), C. A. **52**, 8084f (1958).

<sup>4)</sup> Über die  $\beta$ -Methyl-sorbinsäuren siehe R. Kuhn und M. Hoffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 651 (1932).

*Semicarbazon*: Schmp. 141°.

$C_{10}H_{17}N_3O_3$  (227.3) Ber. C 52.85 H 7.54 N 18.49  $I\ C_2H_5O$  19.83  
Gef. C 53.00 H 7.42 N 18.52  $C_2H_5O$  20.16

Schmp. des Semicarbazons<sup>5)</sup> von Isopropyliden-acetessigester (4) 247°.

*Decarboxylierung von  $\delta$ -Oxo- $\beta$ -methyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -hexensäure (3)*: 30 g **2** wurden nach *Claisen*<sup>6)</sup> verseift. Die rohe, ölige Säure destillierte man bei 40 Torr, trocknete das Destillat mit Calciumchlorid und destillierte abermals bei gewöhnlichem Druck. Ausb. 8.0 g *Mesityloxyd* (5) (50 %) vom Sdp.<sub>760</sub> 126–131°,  $n_D^{20}$  1.4419. *Semicarbazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 166°.

*4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron (6)*: 58.4 g **2** in 200 ccm absol. Äthanol wurden mit 30 g *Aluminium-äthylat* 40 Stdn. gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand auf Eis und verd. Schwefelsäure gegossen, die wäbr. Mischung mit Äther ausgezogen, die äther. Lösung getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand erstarrte zu einer gelben Kristallmasse (40 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Äthanol erhielt man 20 g **6**, farblose Kristalle vom Schmp. 47.0°.

$C_7H_8O_2$  (124.1) Ber. C 67.73 H 6.49 Gef. C 67.72 H 6.29

*Katalytische Hydrierung von 6*: 15.8 g **6** in 150 ccm Eisessig nahmen in Gegenwart von 8.1 g Platinschwarz 2.66 Moläquivv. *Wasserstoff* auf (8618 ccm, 728 Torr, 23°). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Eisessigs wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung mit 10 mal 20 ccm gesätt. Hydrogencarbonatlösung ausgezogen, der Auszug mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht und mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers destillierte man den öligen Rückstand i. Vak. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 108°, identisch mit  $\beta$ -Methyl-capronsäure (7). Ausb. 5.2 g. Die Säure wurde nach *Korte* und *Machleidt*<sup>7)</sup> in das *p*-Toluidid übergeführt, Schmp. 85° (Lit.<sup>7)</sup>: 86–87°).

$C_{14}H_{21}NO$  (219.3) Ber. C 76.67 H 9.65 N 6.39 Gef. C 76.76 H 9.48 N 6.37

*Reduktion von  $\delta$ -Oxo- $\beta$ -methyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -hexensäure-äthylester (2)*: 53 g **2**, 40 g *Aluminiumisopropylat* und 22 g *Aluminiumisopropylatmonochlorid*<sup>3)</sup> in 170 ccm absol. Isopropylalkohol und 85 ccm absol. Benzol wurden 1 Stde. gekocht. Nach Abdestillieren von 20 ccm Lösungsmittel und Zugabe von 20 ccm Lösungsmittelgemisch 1 : 1 kochte man 1 Stde. weiter. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis im Destillat kein Aceton mehr nachgewiesen werden konnte (2,4-Dinitro-phenylhydrazin). Schließlich wurde die Lösung eingeeengt, der Rückstand auf 60 g konz. Schwefelsäure und Eis gegossen und mit Äther ausgezogen. Nach üblichem Aufarbeiten erhielt man 20 g **8** vom Sdp.<sub>2</sub> 80–82°,  $n_D^{20}$  1.4750 (Lit.<sup>8)</sup>:  $n_D^{20}$  1.4746).

*$\beta$ -Methyl-sorbinsäure (9)*: Man löste 1.1 g *Natrium* (48 mg-Atom) in wenig absol. *Methanol* und dampfte zur Trockene. Zur Suspension des Rückstandes in 100 ccm absol. Äther ließ man 6.0 g (53 mMol) **8** in 25 ccm absol. Äther tropfen, versetzte nach 12stdg. Rühren mit 50 ccm kaltem Wasser, saugte nach Abtrennen des Äthers und Ansäuern der wäbr. Phase das ausgefallene kristalline Produkt ab, wusch mit Wasser und trocknete i. Vak. Schmp. 97.5°, Ausb. 3.0 g (50%). Aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 100.3°.

$C_7H_{10}O_2$  (126.1) Ber. C 66.65 H 7.99

Gef. C 66.66 H 8.01 Äquiv.-Gew. 129.3 (alkalimetr.)

Die Säure nahm bei der katalytischen Hydrierung 2.03 Moll. Wasserstoff auf.

<sup>5)</sup> L. G. Jupp, G. A. R. Kon und E. H. Lockton, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1642.

<sup>6)</sup> L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 703 (1905).

<sup>7)</sup> F. Korte und H. Machleidt, Chem. Ber. **88**, 141 (1955).

<sup>8)</sup> F. G. Young, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1347 (1949).