

Dieter Hausigk *)

Notiz über die Spaltung aromatischer Ketone mit Kalium-tert.-butylat

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 30. Oktober 1970)

Die Spaltung nichtenolisierbarer Ketone durch Natriumamid (*Haller-Bauer-Reaktion*¹⁾) kann auch mit anderen basischen Spaltungsreagentien vorgenommen werden. Mit alkoholischer Lauge findet nur Reduktion statt; aus Benzophenon erhält man Benzhydrol²⁻⁴⁾.

Die Spaltung von Benzophenon-Derivaten und Fluorenen durch Ätzkalischmelze ist ausführlich beschrieben⁵⁻⁹⁾. Kürzlich wurde über die Spaltung von *p*-Chinonen mit Kalium-tert.-butylat berichtet^{10,11)}. Diese Arbeiten basierten auf den ersten Spaltversuchen von aromatischen Ketonen, hauptsächlich Benzophenon, mit Kalium-tert.-butylat¹²⁾. Diese gegenüber der Alkalischmelze unter milderen Bedingungen ablaufende Reaktion wurde an weiteren aromatischen Ketonen untersucht.

Die Spaltung gelingt in teilweise quantitativer Ausbeute durch 16stündiges Erwärmen mit Kalium-tert.-butylat in Anisol/Wasser auf 150°. Das Mol-Verhältnis Keton : Kalium-tert.-butylat : Wasser beträgt 1 : 10 : 3. Mit zunehmender Menge Wasser und mit weniger Kalium-tert.-butylat werden die Ausbeuten der Spaltprodukte geringer. Die Spaltung findet nicht statt, wenn an Stelle von Wasser tert.-Butylalkohol verwendet wird oder wenn andere Kaliumalkoholate, wie Kaliumäthylat oder Kaliumisopropylat, eingesetzt werden.

Die Spaltprodukte sind aromatische Carbonsäuren und aromatische Kohlenwasserstoffe. Als saures Spaltprodukt entsteht vorwiegend diejenige Carbonsäure, deren Ringsystem einen geringeren Anellierungsgrad aufweist als der gleichzeitig gebildete aromatische Kohlenwasserstoff.

Für den Mechanismus dieser Reaktion sind verschiedene Vorschläge gemacht worden^{1,12)}.

Überraschenderweise läßt sich auch Acetophenon zu 74% in Benzoesäure (und wahrscheinlich Methan) spalten, obwohl eigentlich eine Aldol-Kondensation zu Dypnon zu erwarten wäre¹³⁾. Bei der Reaktion von Acetophenon mit 50proz. Kalilauge erhält man bei 150° nur 5% Benzoesäure¹⁴⁾, während bei methylsubstituierten Acetophenonen die Ausbeuten an Toluylsäuren bis auf 20% steigen¹⁵⁾.

*) Neue Anschrift: Rütgerswerke AG, 41 Duisburg-Meiderich.

1) K. E. Hamlin und A. W. Weston in *Org. Reactions*, Vol. IX, 1 (1957).

2) P. J. Montague, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **28**, 451 (1909).

3) A. Zagoumenny, *Liebigs Ann. Chem.* **184**, 174 (1877).

4) J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* **318**, 183 (1901).

5) N. S. Koslow, P. N. Fedossejew und L. J. Olifsson, *Chem. J. Ser. A., J. allgem. Chem.* **6** (68), C. **1936/II**, 1919.

6) N. S. Koslow, P. N. Fedossejew und W. S. Lasarew, *Chem. J. Ser. A., J. allgem. Chem.* **6** (68), 485 (1936), C. **1937/I**, 1932.

7) W. E. Bachmann, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 737 (1935).

8) G. Lock und E. Rödiger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 861 (1939).

9) E. H. Huntress und M. K. Seikel, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 816 (1939).

10) D. G. Davies und P. Hodge, *Chem. Commun.* **1968**, 953.

11) D. Hausigk, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 2447.

12) G. A. Swan, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 1408.

13) H. Adkins und F. W. Cox, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1151 (1938).

14) G. Lock und E. Böck, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 916 (1937).

15) N. S. Koslow, P. N. Fedossejew und J. Drabkin, *Chem. J. Ser. A., J. allgem. Chem.* **6** (68), 1686 (1936), C. **1937/I**, 2369.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Fräulein G. Trapka)

Die unkorrigierten Schmelzpunkte wurden im Apparat nach *Tottoli* bestimmt. Für gaschromatographische Arbeiten wurde ein Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750, mit einem FID benutzt; 2-m-Säule, 3 mm Durchmesser, gefüllt mit 3% UCCW-982 auf Chromosorb AW-DMCS (80–100 mesh). Wasser- und alkoholfreies Kalium-tert.-butylat war ein Handelsprodukt der Fa. Dynamit Nobel AG. Die Darstellung der aromatischen Ketone erfolgte nach Literaturangaben¹⁶⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Spaltung aromatischer Ketone: 10 mmol eines Ketons, 10 Äquiv. Kalium-tert.-butylat und 3 Äquiv. Wasser pro Carbonylgruppe werden in 250 ccm absol. Anisol aufgeschlämmt bzw. gelöst und unter kräftigem Rühren 16 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 ccm Wasser zugegeben und die wäßr. Phase von der Anisolschicht abgetrennt. Zur besseren Trennung ist es manchmal erforderlich, noch etwas Diäthyläther zuzugeben. Ungelöste aromatische Kohlenwasserstoffe werden abfiltriert.

Aufarbeitung der Anisolschicht: Die (mit Diäthyläther verdünnte) Anisollösung wird über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand enthält unumgesetztes Keton sowie die gebildeten Kohlenwasserstoffe. Er wird zusammen mit vorher abgetrennten Feststoffen gaschromatographisch untersucht. Nach dem Umkristallisieren lassen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf Grund ihrer Schmelzpunkte und UV-Spektren bestimmen¹⁷⁾.

Aufarbeitung der wäßr. Phase: Diese wird einmal mit 100 ccm Diäthyläther ausgeschüttelt. Die abgetrennte äther. Lösung wird zusammen mit der Anisollösung aufgearbeitet. Die wäßr. Lösung wird unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Die dabei teilweise ausfallenden Carbonsäuren werden abfiltriert, die salzsaure Lösung wird anschließend noch dreimal mit je 80 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte werden getrocknet (MgSO₄) und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Ein aliquoter Teil der Säuren wird mit Methanol/BF₃ verestert und die Ester gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung erfolgt durch Peakverstärkung sowie durch Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Proben. Weitere Charakterisierungsmerkmale der reinen Säuren sind Schmelzpunkte und Säurezahlen.

Benzophenon (1.8 g): 1.1 g Benzoesäure; Benzol wurde gaschromatographisch nachgewiesen, die Menge ist jedoch quantitativ nicht genau zu bestimmen.

1.2-Dibenzoyl-benzol (2.9 g): 2.3 g Säuren enthalten 99% Benzoesäure und Spuren Phthalsäure; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

1.3-Dibenzoyl-benzol (2.9 g): 2.2 g Säuren enthalten 99% Benzoesäure und 1% Isophthalsäure; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

1.4-Dibenzoyl-benzol (2.9 g): 2.2 g Säuren enthalten 99% Benzoesäure und Spuren Terephthalsäure; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

4-Benzoyl-biphenyl (2.6 g): 1.2 g Benzoesäure; 1.5 g Biphenyl.

1-Benzoyl-naphthalin (2.3 g): 1.3 g Säuren enthalten 92% Benzoesäure und 8% α -Naphthoesäure; 1.2 g Naphthalin; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

¹⁶⁾ G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. III/1, Kap. 31, John Wiley & Sons Ltd., London 1964.

¹⁷⁾ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I und II, Academic Press Inc. Ltd., London 1964.

2-Benzoyl-naphthalin (2.3 g): 1.3 g Säuren enthalten 91% Benzoessäure und 9% β -Naphthoesäure; 1.2 g Naphthalin; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

6-Benzoyl-chrysen (3.3 g): 1.2 g Benzoessäure; 2.2 g Chrysen.

1-Benzoyl-pyren (3.1 g): 1.2 g Benzoessäure; 2.0 g Pyren.

1.3.6.8-Tetrabenzoyl-pyren (6.2 g): 4.9 g Benzoessäure; 2.0 g Pyren.

1-[Naphthoyl-(1)]-naphthalin (2.8 g): 1.7 g α -Naphthoesäure; 1.3 g Naphthalin.

2-[Naphthoyl-(1)]-naphthalin (2.8 g): 1.6 g Säuren enthalten 42% α -Naphthoesäure und 58% β -Naphthoesäure; 1.2 g Naphthalin.

1-[Naphthoyl-(1)]-pyren (3.6 g): 1.7 g α -Naphthoesäure; 2.0 g Pyren.

2.6-Di-[naphthoyl-(1)]-naphthalin (4.4 g): 2.0 g Säuren enthalten 94% Naphthalin-dicarbon-säure-(2.6), 5% α -Naphthoesäure und Spuren β -Naphthoesäure; 1.1 g Naphthalin.

Pivalophenon (1.6 g): 0.7 g Pivalinsäure; Benzol gaschromatographisch nachgewiesen.

Acetophenon (1.2 g): 0.9 g Benzoessäure.

[27/71]