

Notiz zur Autoxidation von 3-Alkyl-2,4-pentandionen

Willy Weiss und Hans Musso *

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 7. Mai 1984

Note on the Autoxidation of 3-Alkyl-2,4-pentanediones

Acetic acid (2) and 2,3-diketones (3) as well as 3-hydroxy-2-ketones (4) are formed as main products from 3-methyl- and 3-ethyl-2,4-pentanediones 1 under the influence of air.

Bei der Herstellung reiner 3-substituierter 2,4-Pentandione (1) wurde beobachtet, daß Acetylacetone (1a), das vollständig in der Ketoform vorliegende 3-*tert*-Butylderivat 1e und das vollständig enolisierte 3-Phenylderivat 1f praktisch unbegrenzt ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen haltbar sind. 3-Methylacetylacetone (1b) geht bei der Destillation zwar farblos über, wird aber bereits nach wenigen Minuten gelb, beim 3-Ethylderivat (1c) dauert es einige Stunden, beim 3-Isopropylderivat 1d Wochen.

Die saure und alkalische Spaltung von β -Diketonen ist hinreichend bekannt^{1–3}). Um die Zersetzungsprodukte der reinen Verbindungen aufzuklären, wurden 1b und c in verschlossenen Kölben an der Luft und im Licht bei Raumtemperatur aufbewahrt und nach einem bzw. vier

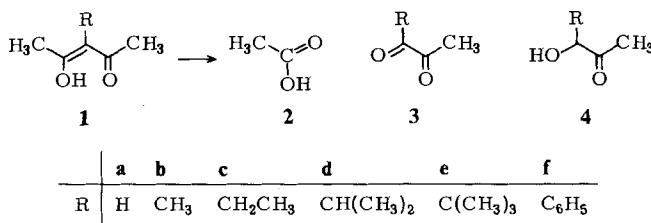


Tabelle: Autoxidationsprodukte von 1b und c in %

3-Methylacetylacetone (1b) nach 24 h	96.0
Aceton	0.2
Acetaldehyd	0.1
Essigsäure (2)	2.0
2,3-Butandion (3b)	1.0
3-Hydroxy-2-butanon (4b)	0.4
3-Ethylacetylacetone (1c) nach 4 d	95.0
Acetaldehyd	0.1
Propionaldehyd	0.2
Essigsäure (2)	1.2
2,3-Pentandion (3c)	1.4
3-Hydroxy-2-pentanon (4c)	0.6

Tagen analysiert. Die Autoxidationsprodukte wurden im analytischen GC nachgewiesen und präparativ abgetrennt und an Hand authentischer Proben identifiziert. Die Tabelle zeigt das Ergebnis.

Die Gelbfärbung wird durch die α -Diketone **3** hervorgerufen. Die Hauptprodukte, Essigsäure (2) und die α -Diketone **3**, erklärt das Formelschema. Zum Mechanismus haben wir keine weiteren Versuche unternommen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Analytische GC: Perkin-Elmer Sigma 1 B und 3; präparative GC: Varian Aerograph 920. – MS: Varian MAT-CH 5.

Die Vergleichsverbindungen **3** und **4** wurden nach Lit.^{4–6)} hergestellt.

¹⁾ H. J. Harries, G. Parry und J. Burgess, Inorg. Chim. Acta **31**, 233 (1978).

²⁾ 2a) H. Henecka, Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen, S. 129 ff., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. – 2b) L. J. Beckham und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1119 (1934).

³⁾ J. L. Ault, H. J. Harries und J. Burgess, Inorg. Chim. Acta **25**, 65 (1977).

⁴⁾ Org. Synth., Coll. Vol. II, S. 509 (1943).

⁵⁾ G. M. Rubottom, M. A. Vazques und D. R. Pelegrina, Tetrahedron Lett. **1974**, 4319.

⁶⁾ H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).

[157/84]