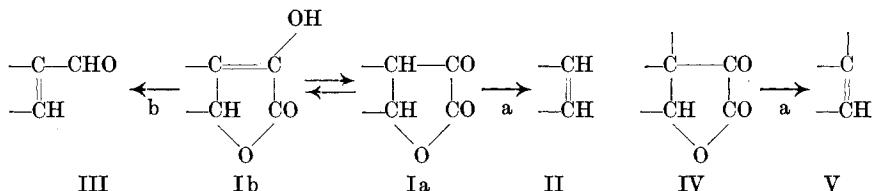


187. Die thermische Zersetzung von α -Keto- γ -lactonenvon M. Hinder¹⁾, H. Schinz und C. F. Seidel.

(28. VI. 47.)

Thermische Zersetzung sind an Lactonen schon oft studiert und z. T. zu präparativen Methoden ausgearbeitet worden²⁾. Auch über die Pyrolyse von α -Ketolactonen liegen einige Beobachtungen vor. Das enolisierbare α -Keto- β , γ -diphenyl- γ -lacton geht nach Erlenmeyer unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenmono- und -dioxyd in Stilben über³⁾. Plattner und Jampolsky erhielten dagegen aus dem ebenfalls enolisierten Hexahydro-cumarandion-(2,3) und dem o-methylierten Homologen unter Abspaltung von Kohlendioxyd den α , β -ungesättigten Tetrahydro-benz- bzw. -tolylaldehyd⁴⁾.

Enolisierbare α -Keto- γ -lactone (Ketoform Ia, Enolform Ib) können sich also bei der thermischen Spaltung im Sinne von a unter



Bildung von II oder im Sinne von b unter Bildung von III zersetzen. Bei nicht enolisierbaren, d. h. β -disubstituierten α -Keto- γ -lactonen ist dagegen nur Spaltung nach a unter Bildung von V möglich. Im Nachstehenden wird die Pyrolyse einer Anzahl von α -Keto- γ -lactonen⁵⁾ mit verschiedenen Substituenten beschrieben.

A. Thermische Zersetzung nicht enolisierbarer α -Keto- γ -lactone und über ein neues Verfahren zur Darstellung α -substituierter Acrylsäure-ester.

Von nicht enolisierbaren α -Keto- γ -lactonen wurden nur Vertreter untersucht, bei denen der eine Substituent in β -Stellung Alkyl und der andere Carboxäthyl waren.

¹⁾ Vgl. auch Diss. M. Hinder.

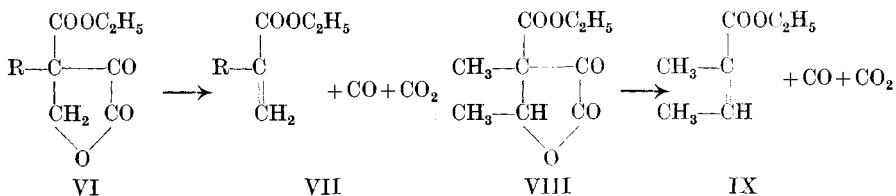
²⁾ Das bekannteste Beispiel ist vielleicht die Pyrolyse des β -Carboxy- γ -phenyl- γ -lactons (sog. Phenyl-paraconsäure) zu β -Benzal-propionsäure, R. Fittig, A. 216, 97 (1882); 255, 1 (1889). Andere Beispiele siehe Erlenmeyer sen., B. 13, 305 (1880); Einhorn, B. 16, 2211 (1883); H. Staudinger, B. 41, 1358 (1908), A. 380, 253 (1911), 401, 277 (1913).

³⁾ Erlenmeyer jun., A. 333, 171 (1904).

⁴⁾ Helv. 26, 687 (1943). Über ein Beispiel aus den Sterinen siehe Helv. 24, 1459 (1941).

⁵⁾ Über die Darstellung der zu unsrern Versuchen benutzten α -Keto- γ -lactone siehe unsere frühere Abhandlung Helv. 30, 1349 (1947).

Die α -Keto- β -alkyl- β -carboxäthyl- γ -lactone (VI) ($R =$ Methyl, n-Amyl, Allyl) lieferten bei der Zersetzung in Stickstoffatmosphäre und bei Badtemperaturen von 250—320° die entsprechenden α -alkylierten Acrylsäure-ester (VII). Im Falle des Methylderivates



konnte die Ausbeute wegen der sehr leicht eintretenden Polymerisation des Methylacrylates nicht bestimmt werden. Bei den höhern Gliedern ($R =$ Amyl, Allyl) betrug sie 70—85%.

Es wurde auch ein Vertreter mit einem Substituenten in γ -Stellung untersucht. Das α -Keto- β,γ -dimethyl- β -carboxäthyl- γ -lacton (VIII) lieferte 90% α -Methyl-crotonsäure-ester (IX)¹⁾. Der noch glattere Verlauf der Thermolyse an diesem Beispiel zeigt den günstigen Einfluss des γ -ständigen Alkylrestes.

Dass bei den energischen Reaktionsbedingungen die Doppelbindung nicht etwa in die längere Kette wandert, wurde durch Ozonabbau bewiesen.

Die üblichen Verfahren zur Darstellung α -substituierter Acrylsäure-ester, von denen in der Literatur eine Reihe beschrieben sind²⁾, bestehen in der Hauptsache aus zwei Gruppen. Die erste führt von Ketonen über die Cyanhydrine (oder deren Derivate), die hierauf der Abspaltung von Wasser (bzw. einem Derivat davon) unterworfen werden. Bei der zweiten Gruppe wird formal an einen Carbonsäure-ester in α -Stellung Formaldehyd angelagert und das entstandene Produkt dehydratisiert. Die Verfahren der ersten Gruppe kommen besonders für Methacrylsäure-ester in Frage, da als Ausgangsmaterial das billige Aceton verwendet werden kann. Diejenigen der zweiten Gruppe, zu denen auch unsere neue Methode gehört, dürften sich eher zur Darstellung von Acrylsäure-estern mit grösseren Substituenten in α -Stellung eignen.

Das einfachste bisher bekannte Verfahren dieser Gruppe besteht darin, dass man α -Brom-fettsäure-ester nach *Reformatsky* mit Formaldehyd kondensiert und den erhaltenen β -Oxy-ester dehydratisiert. Durch vergleichende Versuche konnten wir uns davon überzeugen,

¹⁾ Die γ -substituierten α -Keto- β -alkyl- β -carboxäthyl- γ -lactone sind jedoch ziemlich schwierig herzustellen, so dass die Methode zur Darstellung von α,β -dialkylierten Acrylsäure-estern keine grosse praktische Bedeutung besitzt.

²⁾ z. B. *Blaise* und *Luttringer*, Bl. [3] 33, 762 (1905); *Mannich* und *Ganz*, C. 1923, I, 334 (Angabe der Originalliteratur stimmt nicht); *Mannich* und *Ritsert*, B. 57, 1116 (1924); ferner eine ziemlich umfangreiche Patentliteratur.

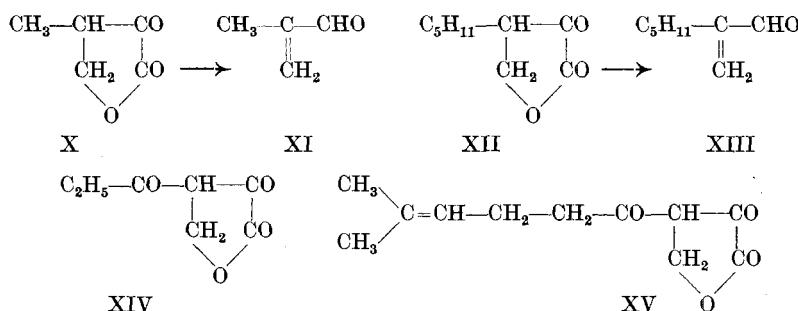
dass auf diese Weise bei weitem nicht so hohe Ausbeuten erhalten werden, wie nach dem neuen Verfahren.

Wie wir bereits in einer früheren Publikation¹⁾ erwähnten, erhält man bei der Kondensation von Äthoxaryl-phenyl- und Äthoxaryl-naphthyl-essigsäure-ester mit Formaldehyd statt der erwarteten Lactonester (VI) ($R = C_6H_5$, $C_{10}H_7$) die entsprechenden α -Phenyl-bzw. α -Naphthyl-acrylsäure-ester. Diese stellen nichts anderes dar, als die Produkte, welche man von der thermischen Spaltung zu erwarten hat; sie findet in diesem Falle lediglich schon bei Zimmertemperatur statt.

B. Thermische Zersetzung enolisierbarer α -Keto- γ -lactone.

Die β -monoalkylierten Ketolactone X und XII zersetzen sich in Stickstoffatmosphäre bei ca. 300° im Sinne von b unter Bildung der α -substituierten Acroleine XI und XIII²⁾. Beim Methylderivat ist die Ausbeute wegen der leichten Polymerisierbarkeit des Aldehyds geringer als beim höhern Homologen.

Die Pyrolyse der β -acylierten Vertreter α -Keto- β -propionyl- und α -Keto- β -[5'-methyl-hexen-(4')-on-(1')-yl]- γ -lacton (XIV und XV) verläuft mit schlechter Ausbeute und nicht einheitlich. Offenbar findet Zersetzung gleichzeitig nach a und b statt. Weder durch fraktionierte Destillation der Zersetzungprodukte noch durch Krystallisation der Semicarbazone konnten einheitliche Produkte gewonnen werden.

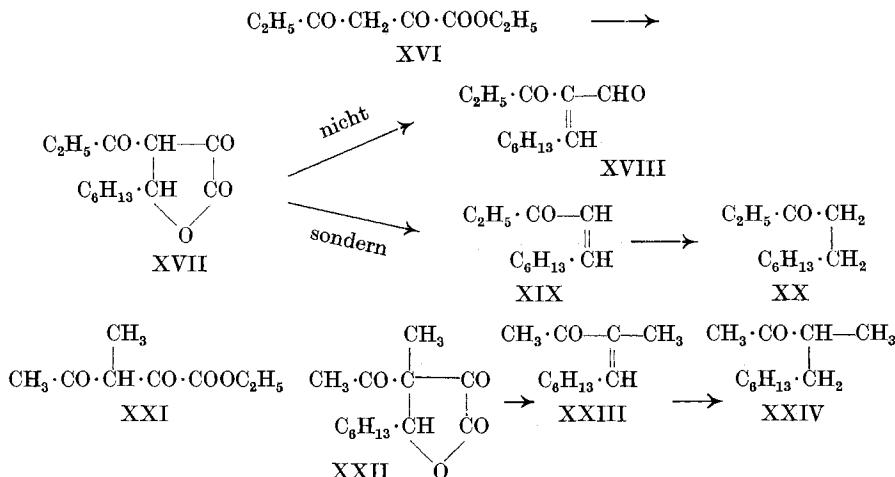


Ein schönes Beispiel einer glatt verlaufenden Pyrolyse, das zugleich in eindrücklicher Weise den Einfluss von γ -Substituenten zeigt, bietet dagegen das α -Keto- β -propionyl- γ -n-hexyl- γ -lacton (XVII). Dabei entsteht quantitativ n-Undecen-(4)-on-(3) (XIX). Bildung von Aldehyd (XVIII) liess sich nicht nachweisen. Substanz XIX zeigt als α , β -ungesättigtes Keton positiven Legal-Test. Nach Hydrieren zur gesättigten Verbindung XX fällt die Probe negativ aus. Dadurch ist

¹⁾ l. c.

²⁾ Dies sind also zwei schöne Beispiele für das Verfahren von Plattner und Jampolsky, l. c., zur Darstellung α , β -ungesättigter Aldehyde.

ein weiterer, eindeutiger Beweis dafür erbracht, dass die Äthoxalyl-verbindung des Methyl-äthyl-ketons, die zur Bereitung des Ketolactons diente¹⁾, die Konstitution XVI besitzt. Wenn sie nämlich



Formel XXI besäße, müsste sich daraus das Lacton XXII bilden, das keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigen würde²⁾. Dieses ergäbe bei der Spaltung das ungesättigte Keton XXIII, welches auch nach Absättigen der Doppelbindung (XXIV) als Methyl-keton einen positiven Legal-Test aufweisen müsste.

Wir danken der Firma Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Succrs., Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾

A. Darstellung α -substituierter Acrylsäure-ester durch thermische Zersetzung von α -Keto- β -alkyl- β -carboxäthyl- γ -lactonen.

α -n-Amyl-acrylsäure-äthylester.

2,4 g α -Keto- β -n-amyl- β -carboxäthyl-butylrolacton werden in einem 20 cm³ fassenden Claisen-Kolben mit hoch angesetztem Abflussrohr im trockenen Stickstoffstrom bei Atmosphärendruck in einem Metallbad auf 270–300° erhitzt. Die Substanz kommt in starkes Sieden und es destillieren 1,55 g einer wasserklaren, stark riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 174° über. Bei zu hoher Badtemperatur oder zu starkem Stickstoffstrom kann unzersetzer Lactonester mitgerissen werden und es können Verluste an dem leichtflüchtigen Acrylester auftreten. Die Vorlage wird mit Eiswasser gekühlt. Nach ca. 10 Minuten ist die Zersetzung beendet und es hinterbleibt ein geringer, dunkelgefärbter Rückstand.

¹⁾ Siehe unsere frühere Abhandlung, I. c.

²⁾ Das aus der Äthoxalyl-verbindung des Methyl-äthyl-ketons bei der Kondensation mit Oenanthon erhältene Lacton zeigte aber mit Eisen(III)-chloridlösung eine tiefrote Färbung, siehe unsere frühere Mitteilung, I. c.

³⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Zur weiteren Reinigung wird der Ester im Vakuum destilliert. Sdp. 76° (11 mm). Er absorbiert in der Kälte kein Brom.

3,807 mg Subst. gaben 9,873 mg CO₂ und 3,686 mg H₂O
 $C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,54 H 10,66%
 Gef. „ 70,77 „ 10,83%

Verseifung zur Säure. 1,0 g des Esters wird mit 2,5 cm³ 20-proz. methanolischer Kalilauge 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird hierauf verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und zur Entfernung von Spuren Neutralteilen mit Äther ausgezogen. Aus der wässrigen Lösung wird die α -n-Amyl-acrylsäure durch Ansäuern und Extraktion mit Äther gewonnen. Man erhält 0,63 g der scharf riechenden Substanz vom Sdp. 116–118° (11 mm).

$d_4^{16,5}$ 0,9294; $n_D^{16,5}$ 1,4482; M_D ber. für C₈H₁₄O₂ 140,21 gef. 40,94
 3,898 mg Subst. gaben 9,639 mg CO₂ und 3,465 mg H₂O
 $C_8H_{14}O_2$ Ber. C 67,57 H 9,92%
 Gef. „ 67,48 „ 9,95%

Ozonisation des Esters. 300 mg des α -Amyl-acrylsäure-esters werden in 6 cm³ Tetrachlorkohlenstoff bei 0° während 30 Minuten mit einem schwachen Ozonstrom behandelt, unter Benützung eines früher angegebenen Systems¹⁾ zur Festhaltung von während der Ozonisation in flüchtiger Form entweichenden Spaltprodukten. Es werden etwa 30% der theoretischen Menge Formaldehyd²⁾ in Form der Dimedonverbindung erhalten. Diese schmilzt nach Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol bei 193–194° und gibt mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

α -Allyl-acrylsäure-äthylester.

1,06 g α -Keto- β -allyl- β -carboxäthyl-butyrolacton werden in der oben beschriebenen Weise bei 290–310° Badtemperatur innert 15 Minuten zersetzt, wobei 0,51 g Öl vom Sdp. 130–140° überdestillieren. Das Destillat wird zusammen mit demjenigen eines zweiten Ansatzes von 1,74 g Ketolactonester verarbeitet. Neben wenig Ausgangsmaterial werden so 1,58 g des α -Allyl-acrylsäure-äthylesters isoliert. Sdp. 103° (140 mm).

d_4^{15} 0,9236; n_D^{15} 1,4407; M_D ber. für C₈H₁₂O₂ 139,86 gef. 40,99

α -Methyl-acrylsäure-äthylester.

6,7 g α -Keto- β -methyl- β -carboxäthyl-butyrolacton werden bei 200–250° Badtemperatur im Stickstoffstrom der Zersetzung unterworfen. Die 3,6 g Destillat enthalten infolge zu rascher Destillation noch unzersetzten Ketolactonester. Bei erneuter Destillation des Reaktionsproduktes geht ein Teil des Methacrylsäure-esters bei 105 mm zwischen 62–63° über, während der grössere Teil als gummiähnliche Masse im Kolben zurückbleibt. Das Destillat polymerisiert sich nach einigen Tagen ebenfalls. Die Ausbeute kann infolge der raschen Polymerisation nicht bestimmt werden.

α -Methyl-crotonsäure-äthylester.

3,4 g α -Keto- β , γ -dimethyl- β -carboxäthyl-butyrolacton werden analog den vorangegangenen Beispielen bei 240–260° Badtemperatur zersetzt. Es werden 2,45 g eines

¹⁾ H. L. Simon, Ad. Kaufmann jun. und H. Schinz, Helv. **29**, 1139 (1946).

²⁾ Nach bei Dextropimarsäure gemachten Erfahrungen findet man auf diese Weise 30–35% der theoretischen Menge Formaldehyd (Privatmitteilung C. F. Seidel). Demnach besteht unser Produkt praktisch vollständig aus der Methylenform.

wasserhellen Destillats von würzigem Geruch und vom Sdp. 135—145° aufgefangen. Erneute Destillation liefert 2,05 g des reinen Esters, entspr. 90% der Theorie.

Sdp. 141° (735 mm); d_4^{20} 0,9200; n_D^{20} 1,4310¹⁾ M_D ber. für $C_7H_{12}O_2$ 1 35,71 gef. 36,04
3,988 mg Subst. gaben 9,570 mg CO_2 und 3,338 mg H_2O

$C_7H_{12}O_2$	Ber. C 65,59	H 9,44%
	Gef. „ 65,49	„ 9,37%

Verseifung zur Säure. 220 mg α -Methyl-erotonsäure-äthylester werden mit 0,95 cm³ 2-n. Natronlauge in 1 cm³ Methanol 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wird die überschüssige Lauge zurücktitriert. (Verbrauch 4,0 cm³ 0,1-n. HCl, entspr. 85-proz. Verseifung). Nach Entfernung unverseiften Esters wird die Säure wie üblich aufgearbeitet und destilliert. Das Destillat erstarrt teilweise und schmilzt nach Abpressen auf Ton bei 52°. Da der Schmelzpunkt der reinen Angelicasäure (45°) tiefer liegt, muss es sich um Tiglinsäure handeln, der evtl. noch Angelicasäure beigemengt ist. Die Tiglinsäure könnte sich vielleicht z. T. durch Umwandlung aus Angelicasäure in der alkalischen Lösung gebildet haben.

B. Thermische Zersetzung enolisierbarer α -Keto- γ -lactone.

α -Methyl-acrolein aus α -Keto- β -methyl- γ -lacton.

0,9 g α -Keto- β -methyl- γ -lacton vom Smp. 90° werden im Stickstoffstrom und mit Hilfe einer Apparatur, wie sie im Kapitel A beschrieben wurde, zersetzt. Für das Methyl-derivat muss ein Kolben mit besonders hoch angesetztem Entbindungsrohr verwendet werden. Das letztere wird gut mit Wasser und die Vorlage mit Kältemischung gekühlt. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz langsam braun. Bei einer Badtemperatur von 280—300° werden 0,2 g Destillat von stechendem Geruch erhalten, in dem sich auch Spuren Wasser befinden. Der Rückstand ist völlig verharzt. Das Destillat liefert ein sofort ausfallendes p-Nitro-phenylhydrazon vom Rohschmelzpunkt 150—152°. Nach 2-mal Umkristallisieren aus Methanol wird der konstante Smp. 157—158° erreicht. Feine, metallisch glänzende, rotbraune Nadeln. Bei der Mischprobe mit dem Derivat von synthetischem α -Methyl-acrolein wird keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet.

3,795 mg Subst. gaben 8,146 mg CO_2 und 1,810 mg H_2O

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (aus C_6H_6O)	Ber. C 58,52	H 5,40%
	Gef. „ 58,58	„ 5,34%

α -n-Amyl-acrolein aus α -Keto- β -n-amyl- γ -lacton.

2,1 g α -Keto- β -n-amyl-butyrolacton werden wie oben bei 240—250° Badtemperatur zersetzt. Bei einer zweiten Destillation sieden 1,01 g (entspr. 65%) bei 81° (48 mm). Das Produkt ist wasserklar und besitzt starken, würzigen Geruch.

d_4^{14} 0,8562; n_D^{14} 1,4423; M_D ber. für $C_8H_{14}O$ 1 38,69 gef. 39,02

3,420 mg Subst. gaben 9,531 mg CO_2 und 3,372 mg H_2O
$C_8H_{14}O$ Ber. C 76,14 H 11,18%

Gef. „ 76,05 „ 11,03%

Semicarbazone. Das aus 200 mg bereitete Derivat fällt nach kurzer Zeit in feinen, glänzenden Blättchen aus der alkoholisch-wässrigen Ansatzlösung aus. Nach zwimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Produkt scharf bei 149,5—150° (200 mg).

3,736 mg Subst. gaben 8,068 mg CO_2 und 3,117 mg H_2O

2,580 mg Subst. gaben 0,515 cm³ N_2 (14°, 734 mm)

$C_9H_{17}ON_3$	Ber. C 58,98	H 9,35	N 22,93%
	Gef. „ 58,93	„ 9,34	„ 22,94%

¹⁾ Nach *v. Auwers* und *Wissenbach*, B. 56, 724 (1923), zeigt Angelicasäure-äthylester Sdp. 142°, $d_4^{19,5}$ 0,9178; n_D^{20} 1,4304; Tiglinsäure-äthylester Sdp. 152°; $d_4^{19,5}$ 0,9247; n_D^{20} 1,4350.

Thermische Spaltung von α -Keto- β -[5'-methyl-hexen-(4')-on-(1')-yl]- γ -lacton¹⁾.

10,5 g Ketolacton werden bei 240—280° zersetzt. Das Destillat ist uneinheitlich und enthält neben einem gelben Öl noch Wasser. Der ätherlösliche Anteil von 1,8 g wird durch Fraktionierung in zwei Teile vom Sdp. 86—89° (12 mm) bzw. 89—91° getrennt.

Die Analysenwerte liegen zwischen den für C₁₀H₁₄O₂ (C 72,26, H 8,49) und C₉H₁₄O (C 78,21 H 10,21%) berechneten. Die Substanz hat sich also wahrscheinlich gleichzeitig im Sinne von a und b zersetzt. Ein schmierig erhaltenes Semicarbazon vom Smp. ca. 167 konnte auch durch öfteres Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten werden.

n-Undecen-(4)-on-(3) aus α -Keto- β -propionyl- γ -hexyl- γ -lacton¹⁾.

Durch Zersetzung von 3,1 g α -Keto- γ -propionyl- γ -hexyl- γ -lacton bei 250—260° Badtemperatur werden nach 10 Minuten 2,15 g eines schwach gelblichen Öles erhalten, das mit fuchsinschwefliger Säure keine Aldehydreaktion zeigt. Nochmalige Destillation liefert 1,91 g von 102—105° (11 mm) destillierende Substanz von starkem, angenehmem Geruch. Bringt man den Rückstand von 0,25 g unzersetzen Ausgangsmaterial in Abzug, so beläuft sich die Ausbeute auf 95,5%.

4,108 mg Subst. geben 11,804 mg CO₂ und 4,401 mg H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,51 H 11,98%

Gef. „ 78,42 „ 11,98%

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt das für α , β -ungesättigte Ketone charakteristische Maximum bei 225 m μ (log ε = 3,82). Die analysenreine Substanz gibt einen stark positiven Legal-Test (nach Fieser).

Hydrierung. 580 mg des Ketons werden mit 140 mg vorhydriertem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in Feinsprit hydriert. Innert 15 Minuten wird die 1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Das gesättigte Keton siedet bei 103—104° (11 mm). Es gibt im Legal-Test keine Färbung. Das Semicarbazon des hydrierten Ketons schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 89—90°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

188. Sulla costituzione dell'acetale dell'acetonossalato d'etile
di A. Rossi e A. Lauchenauer.

(28 VI 47)

Claisen²⁾ ottenne per trattamento dell'acetonossalato d'etile con il cloridrato dell'imminoformiato d'etile e alcool un acetale dietilico, per il quale ammise, pur esprimendo una certa riserva, la costituzione I.

Noi preparammo, secondo il metodo generale di Kühn³⁾, con il glicol etilenico, il benzene e con una piccola quantità d'acido benzolsolfonico, l'acetale etilenico, al quale attribuimmo in un primo

¹⁾ Mitbearbeitet von F. Zobrist, Diplomarbeit 1943/44.

²⁾ B. 40, 3909 (1907).

³⁾ J. pr. [2] 156, 103 (1940).