

chungen von der Linearität zwischen den  $W_r$ - und  $z$ -Werten auftreten werden.

Über die Deutung dieser Gesetzmässigkeiten, ihre Erweiterung auf andere thermische Daten und andere Körperklassen soll demnächst berichtet werden.

## Zusammenfassung.

Es wird an Hand der Verbrennungswärme von 70 Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Klassen gezeigt, dass diese als eindeutige Funktionen ihrer Symmetriegruppe dargestellt werden können, so dass man in vielen Fällen aus der Verbrennungswärme auf den sterischen Bau von Molekülen unbekannter Struktur wichtige Schlüsse ziehen kann.

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

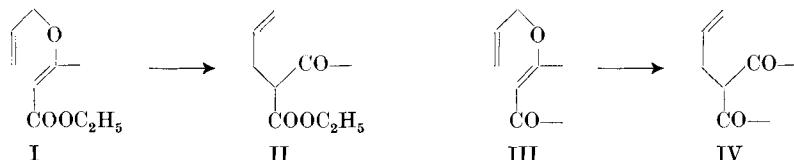
## 242. Über die *Claisen*-Umlagerung beim Dimethyl-allyl-enoläther des Acetessigesters

von K. Brack<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(14, VIII, 51.)

## Allgemeines.

Die *Claisen-Umlagerung* tritt allgemein bei Allyl-enol- und Allyl-phenol-äthern auf. Diese Umlagerung wurde 1912 von *L. Claisen*<sup>2)</sup> entdeckt, als er Allyl-enoläther von Acetessigester (I) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhielt. Dabei erhielt er als Reaktionsprodukt  $\alpha$ -Allyl-acet-essigester (II).



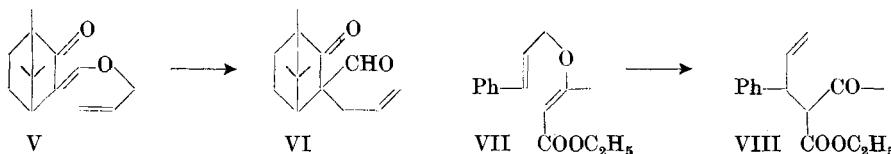
Auf dieselbe Art gelang es ihm, Allyl-enoläther von Acetyl-aceton (III) bzw. Allyl-enoläther von **Oxymethylencampher** (V) in IV bzw. VI umzulagern.

In der Folge gelangte die *Claisen-Umlagerung* in der aromatischen Chemie zu grosser Bedeutung, während aus der aliphatischen Chemie bis heute nur wenige weitere Beispiele bekannt sind.

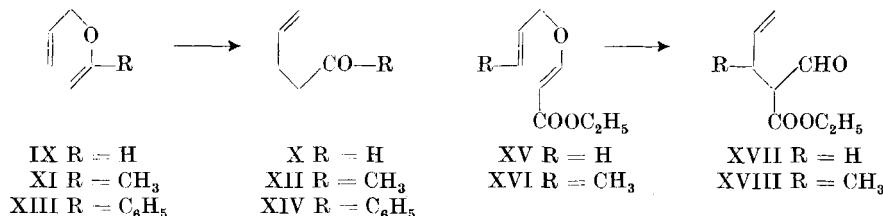
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. *K. Brack*, ETH. (erscheint demnächst).

<sup>2)</sup> B. 45, 3157 (1912).

Durch *W. M. Lauer & E. I. Kilburn*<sup>1)</sup> wurde die Umlagerung des Cinnamyl-enoläthers von Acetessigester (VII) in  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenyl-allyl]-acetessigester (VIII) untersucht.

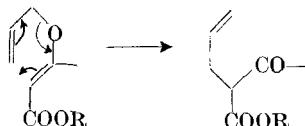


*Ch. D. Hurd & M. A. Pollack*<sup>2)</sup> gelang es, durch Erhitzen Allyl-vinyl-äther (IX) in Allyl-acetaldehyd (X), Allyl- $\alpha$ -methylvinyl-äther (XI) in Allyl-aceton (XII) und Allyl- $\alpha$ -phenylvinyl-äther (XIII) in  $\gamma$ -Butenyl-phenyl-keton (XIV) umzulagern.



*W. J. Croxall & J. O. van Hook*<sup>3)</sup> führten ebenfalls einige Claisen-Umlagerungen aus. Durch Erhitzen des Allylathers (XV) bzw. des Crotylathers (XVI) von Oxymethylen-essigsäure-äthylester erhielten sie XVII bzw. XVIII.

Für diese Umlagerungen der Allyl-enol- und Allyl-phenol-äther wurde von mehreren Autoren<sup>4)</sup> ein „cyclischer Mechanismus“ vorgeschlagen.



Dieser steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Claisen-Umlagerung bei aliphatischen Allyl-enol-äthern intramolekular und nicht intermolekular vor sich geht, wie Versuche mit Gemischen bewiesen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **59**, 2586 (1937).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **60**, 1905 (1938).

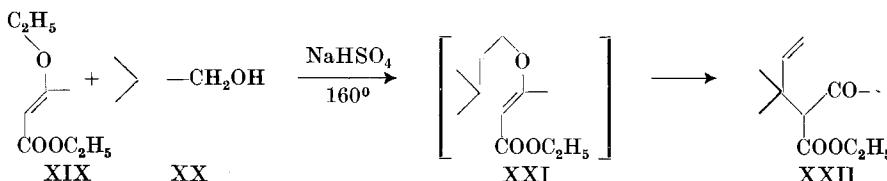
<sup>3)</sup> Am. Soc. **72**, 803 (1950).

<sup>4)</sup> *A. C. Cope & E. M. Hardy*, Am. Soc. **62**, 441 (1940); *A. C. Cope, K. E. Hoyle & D. Heyl*, Am. Soc. **63**, 1843 (1941); *A. C. Cope, C. M. Hofmann & E. M. Hardy*, Am. Soc. **63**, 1852 (1941); *Ch. D. Hurd & M. A. Pollack*, J. Org. Chem. **3**, 550 (1939).

<sup>5)</sup> *H. B. Watson*, Ann. Repts. Soc. **1939**, 206; *Ch. D. Hurd & L. Schmerling*, Am. Soc. **59**, 107 (1937).

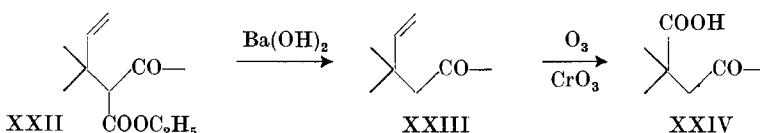
*Claisen-Umlagerung beim  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allyl-enoläther von Acetessigester.*

Der  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allyl-enoläther des Acetessigesters (XXI) sollte nach der von *Croxall & van Hook* (loc. cit.) zur Darstellung des Allyl- bzw. Crotyl-äthers von Oxymethylen-essigsäure-äthylester (XV) bzw. (XVI) angewandten Methode hergestellt werden. In einem Rundkolben mit aufgesetzter *Widmer*-Kolonne wurde ein Gemisch von Acetessigester-äthyl-enoläther (XIX) und  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allyl-alkohol (XX) mit wasserfreiem Natriumbisulfat als Katalysator im Laufe mehrerer Stunden von 130 auf 160° erhitzt, wobei der durch Umätherung gebildete Äthylalkohol fortlaufend abdestillierte.



Als Reaktionsprodukt dieser Umätherung konnte jedoch in keinem Fall  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allyl-enoläther von Acetessigester (XXI) gefasst werden, sondern man erhielt immer direkt den Ketoester XXII. Bei den für die Umätherung notwendigen Bedingungen hatte also gleichzeitig auch die *Claisen*-Umlagerung stattgefunden.

Die Konstitution des Ketoesters XXII wurde auf folgende Weise bewiesen: Durch Kochen mit Barytlauge wurde das Keton XXIII hergestellt. Aus diesem wurde durch Ozonisation und nachfolgende Oxydation mit Chromtrioxyd Mesitonsäure (XXIV) vom Smp. 75—75,5° erhalten, die mit einem synthetischen Kontrollpräparat identisch war.



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

**Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.**

Umätherung von XIX mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allylalkohol (XX) und Umlagerung zu 3,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-hexen-(1)-on-(5) (XXII). In einem Rundkolben mit aufgesetzter einfacher *Widmer*-Kolonne wurden 43 g Äthyl-enoläther von Acetessigester (XIX<sup>2)</sup> 34 g durch Schütteln mit wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  gut getrockneter  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allylalkohol (XX) und ca. 0,1 g  $\text{NaHSO}_4$  als Katalysator während 5 Stunden von 130 auf 160° erhitzt. Dabei destillierte der freiwerdende Äthylalkohol fortlaufend ab. Der Rückstand wurde vom  $\text{NaHSO}_4$  abdekantiert und fraktioniert destil-

<sup>1)</sup> Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach *A. Michael & G. H. Carlson*, Am. Soc. **57**, 162 (1935),

liert. Dabei wurden neben 8,5 g Vorlauf (hauptsächlich  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allylalkohol) 45 g 3,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-hexen-(1)-on-(5) (XXII) vom Sdp.<sub>11</sub> = 97—110° erhalten.

Eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>12</sub> = 103—104° zeigte folgende Daten:

$d_4^{17} = 0,9785$ ;  $n_D^{17} = 1,4489$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{11}H_{18}O_3$   $\bar{n} = 54,19$ ;  $M_D$  gef. = 54,33.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 85—86°.

3,756 mg Substanz gaben 7,430 mg  $CO_2$  und 2,010 mg  $H_2O$   
 $C_{17}H_{22}O_6N_4$  Ber. C 53,96 H 5,86% Gef. C 53,99 H 5,99%

3,3-Dimethyl-hexen-(1)-on-(5) (XXIII). 23 g Ketoester XXII wurden mit 26 g  $Ba(OH)_2$ , 8 aq in 345 cm<sup>3</sup> Wasser und 1 cm<sup>3</sup> Methanol während 36 Stunden am Rückfluss gekocht (Bad 140—150°). Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 175 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Aufarbeiten mit Sodalösung und Wasser erhielt man bei der Destillation 10,3 g Keton XXIII vom Sdp.<sub>60</sub> = 69—75°.

$d_4^{17} = 0,8488$ ;  $n_D^{17} = 1,4335$ ;  $M_D$  ber. für  $C_8H_{14}O$   $\bar{n} = 38,69$ ;  $M_D$  gef. = 38,68.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 92—93°.

3,678 mg Subst. gaben 7,376 mg  $CO_2$  und 1,975 mg  $H_2O$   
 $C_{14}H_{18}O_4N_4$  Ber. C 54,89 H 5,92% Gef. C 54,73 H 6,01%

Mit dem bei 86—87° schmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) („Methylheptenon“) wurde eine starke Schmelzpunktsdepression (Mischschmelzpunkt 69—70°) erhalten.

Oxydativer Abbau des Ketons XXIII zu Mesitonsäure (XXIV). 1 g über die Girard-Verbindung (P) gereinigtes Keton XXIII wurde bei Zimmertemperatur in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig ozonisiert, bis die Bromprobe negativ war. Dann wurde in mehreren Portionen 1 g Chromtrioxyd, gelöst in Eisessig und Wasser, zugegeben. Nach 2 Stunden wurde zur Zersetzung der überschüssigen Chromsäure etwas Methanol zugefügt. Anschliessend wurde die Essigsäure bei 40° und verminderter Druck abgesogen. Der Rückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther 3mal extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wässriger Natronlauge gelöst und die Neutralteile mit Äther abgetrennt. Die wässrige Lösung wurde erneut angesäuert und mit Äther extrahiert. Dabei wurden 0,45 g Mesitonsäure (XXIV) erhalten. Nach einmaligem Sublimieren am Hochvakuum zeigte die Säure XXIV den Smp. 75—75,5°.

3,866 mg Subst. gaben 8,248 mg  $CO_2$  und 2,889 mg  $H_2O$   
 $C_7H_{12}O_3$  Ber. C 58,31 H 8,39% Gef. C 58,22 H 8,36%

Mit synthetischer Mesitonsäure vom Smp. 75—76<sup>1)</sup> trat keine Depression des Mischschmelzpunktes auf.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Herrn Dr. A. Eschenmoser danken wir für anregende Diskussionen.

### Zusammenfassung.

Bei der Umätherung von Acetessigester-äthyl-enoläther mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-allylalkohol wurde unter gleichzeitiger Claisen-Umlagerung direkt 3,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-hexen-(1)-on-(5) erhalten. Durch Ketonspaltung zu 3,3-Dimethyl-hexen-(1)-on-(5) und oxydativen Abbau desselben zu Mesitonsäure wurde die Konstitution des Umlagerungsproduktes bewiesen.

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

<sup>1)</sup> Dargestellt von A. Kaufmann (Diss. ETH. 1949) durch Kondensation von Mesitolsäure mit  $KCN$ .