

kohol versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 50° wurde bei Atmosphärendruck vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedunstet. Es hinterblieben 4.0 g (70% d.Th.) Rückstand; Schmp. 67–68° (aus Isopropanol).

$C_{15}H_{16}O_2S_2$ (292.4) Ber. C 61.61 H 5.52 S 21.93 Gef. C 61.79 H 5.35 S 22.10

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt auch durch Anlagerung von Benzylmercaptan an Phenyl-vinyl-sulfon bei Gegenwart alkalischer Mittel wie Kaliumcarbonat.

Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-bromid (XII): 9.0 g Methyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfid (X) in 40 ccm Aceton wurden mit 5.0 g Methylbromid 3 Tage im Einschlußrohr stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit und mit reinem Aceton gewaschen. Farblose Nadeln, Schmp. (Zers.) 133–134° (aus Isopropanol); Ausb. 7.7 g (60% d.Th.).

$C_{10}H_{15}O_2S_2Br$ (311.3) Ber. C 38.59 H 4.86 S 20.60 Br 25.68

Gef. C 38.13 H 5.18 S 20.78 Br 25.45

Spaltung von Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-hydroxyd: 0.355 g Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-bromid XII wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Schütteln mit 0.1*n* NaOH bis zur einige Minuten bestehenden Rotfärbung von Phenolphthalein titriert. Verbr. 11.2 ccm 0.1*n* NaOH (entspr. 90.6 mg Bromwasserstoff); ber. 11.4 ccm 0.1*n* NaOH.

Während der Alkalizugabe schied sich ein Öl ab, das bald durchkristallisierte. Schmp. 67–68° (aus Isopropanol); der Misch-Schmelzpunkt mit Vinyl-phenyl-sulfon gab keine Erniedrigung. Ausb. 82 mg (43% d.Th.).

Die Isolierung der Spaltungsprodukte läßt sich auch durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf 50° und Auffangen von Dimethylsulfid in einer Vorlage mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd durchführen. Aus 1.341 g Sulfonium-Salz wurden nach Zugabe von 43.1 ccm 0.1*n* NaOH 0.406 g (100% d.Th.) Dimethylsulfon vom Schmp. und Misch-Schmp. 108–109° (aus Alkohol) erhalten.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Die wäßr. Phase benötigte 0.8 ccm 0.1*n* HCl zur Neutralisation gegen Phenolphthalein, so daß 42.3 ccm 0.1*n* NaOH (ber. 43.1 ccm 0.1*n* NaOH) verbraucht worden waren; bei der anschließenden Bestimmung nach Volhard wurden 42.0 ccm 0.1*n* AgNO₃ verbraucht (ber. 43.1 ccm 0.1*n* AgNO₃). Die benzolische Lösung wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid i. Vak. eingedunstet und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Schmp. 67–68°; eine Mischung mit Vinyl-phenyl-sulfon gab keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 0.60 g (83% d.Th.).

130. Hermann Stetter und Karl Heinz Steinacker: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, IV. Mitteil.*): Darstellung von Orthocarbonsäureestern des *cis*-Phloroglucits

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 20. April 1953)

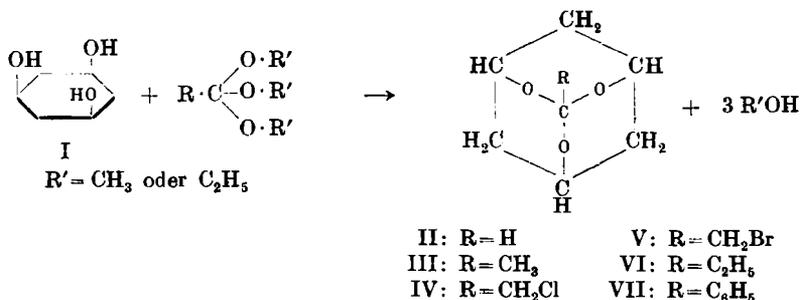
Durch Umesterung von *cis*-Phloroglucit mit Orthocarbonsäureestern konnten cyclische Orthocarbonsäureester des *cis*-Phloroglucits erhalten werden, denen das Ringsystem des 2.4.10-Trioxa-adamantans zugrunde liegt.

In der II. Mitteilung¹⁾ waren durch Umsetzung von *cis*-Phloroglucit (I) mit Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid die entsprechenden Phosphorsäureester erhalten worden, denen Urotropin-Struktur zukommt.

*) III. Mitteil.: H. Stetter u. M. Dohr, Chem. Ber. 86, 589 [1953].

¹⁾ II. Mitteil.: H. Stetter u. K. H. Steinacker, Chem. Ber. 85, 451 [1952].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten wurde versucht, Orthocarbonsäure-ester des *cis*-Phloroglucits mit der gleichen Struktur zu erhalten, also Verbindungen, denen das Ringsystem des 2.4.10-Trioxa-adamantan (II)²⁾ zugrunde liegt. Nach längeren vergeblichen Versuchen, diese Orthoester-Bildung zu erreichen, gelang es schließlich, die Orthoester durch Umesterung nach einer von K. Freudenberg und W. Jacob³⁾ bei der Umesterung von Monoaceton- und Diaceton-glucose mit Orthoameisensäureester angewandten Methode auf einfache Weise in hoher Ausbeute zu erhalten. Hierzu gibt man zu einer Aufschlammung von *cis*-Phloroglucit in absol. Methanol Methyl- oder Äthyl-ester von Orthocarbonsäuren und fügt eine geringe Menge Chlorwasserstoff hinzu. Nach kurzer Zeit geht der *cis*-Phloroglucit, der in Methanol nur wenig löslich ist, in Lösung. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt die erwarteten cyclischen Orthoester als schön kristallisierte Verbindungen, deren Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung die berechneten Werte ergab.



2.4.10-Trioxa-adamantan (II) selbst wurde durch Umesterung von *cis*-Phloroglucit mit Orthoameisensäure-äthylester in 75-proz. Ausbeute erhalten. Die Verbindung weist neben dem hohen Schmelzpunkt von 220° sehr hohe Flüchtigkeit auf. Bereits bei Zimmertemperatur tritt merkliche Sublimation auf.

Es wurden ferner die Orthoester des *cis*-Phloroglucits mit Essigsäure (III), Chloressigsäure (IV), Bromessigsäure (V), Propionsäure (VI) und Benzoesäure (VII) dargestellt. Die Ausbeuten betragen 65–98% d. Theorie. Mit größer werdendem Rest R nehmen in der aliphatischen Reihe die Schmelzpunkte stark ab (Tafel 1). Zugleich wird auch die Neigung zur Sublimation geringer.

Tafel 1. Schmelzpunkte der Orthoester

Verbindung	II	III	IV	V	VI
R	R=H	R=CH ₃	R=CH ₂ Cl	R=CH ₂ Br	R=C ₂ H ₅
Schmelzpunkt	219–220°	126°	107°	95°	38°

Ganz ähnliche Abnahmen der Schmelzpunkte mit größer werdenden aliphatischen Seitenketten bei Ringsystemen mit Urotropin-Struktur hatten schon A. Fredga und H. Bauer⁴⁾ in der Reihe der Tetraalkyl-hexathia-adamantane beobachtet.

²⁾ Nomenklatur s. II. Mitteil.¹⁾.

³⁾ Chem. Ber. 80, 325 [1947].

⁴⁾ Arkiv för Kemi 2, 113 [1950].

In ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden sich die Orthocarbonsäureester des *cis*-Phloroglucits von den ringoffenen Orthocarbonsäureestern durch eine größere Stabilität der Orthoester-Bindung. Diese höhere Beständigkeit äußert sich einmal darin, daß diese Orthoester von wäßrigen Mineralsäuren wesentlich langsamer verseift werden als die ringoffenen Orthoester. Am auffallendsten aber ist ihre Beständigkeit gegen metallorganische Verbindungen. Während normale Orthocarbonsäureester z. B. mit Grignard-Verbindungen und lithiumorganischen Verbindungen sehr glatt zu Acetalen und Äthern reagieren, erweisen sich die Orthocarbonsäureester des *cis*-Phloroglucits gegenüber diesen Verbindungen als völlig stabil. Sie können auch nach längerer Einwirkung eines Überschusses der metallorganischen Verbindung unverändert wiedergewonnen werden. Diese Stabilität der Orthoester-Bindung ermöglicht es, Carboxygruppen durch die Orthoester-Bildung mit *cis*-Phloroglucit vorübergehend so zu schützen, daß sie von metallorganischen Verbindungen nicht angegriffen werden. Über die präparativen Möglichkeiten dieser Maskierung von Carboxygruppen soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sind wir für die Überlassung einer größeren Menge Phloroglucin zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Durchführung der Umesterung

0.1 Mol wasserfreier, feingepulverter *cis*-Phloroglucit⁵⁾ und 0.2 Mol des Orthocarbonsäureesters (Methyl- oder Äthylester) werden zu 50 ccm absol. Methanol, das 0.5 g Chlorwasserstoff enthält, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach einiger Zeit geht *cis*-Phloroglucit, der in Methanol nur wenig löslich ist, in Lösung. Am nächsten Tage neutralisiert man die Salzsäure durch Hinzufügen von wasserfreiem Kaliumcarbonat und dampft i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit absol. Äther extrahiert. Zurück bleiben Kochsalz und unveränderter *cis*-Phloroglucit. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man aus der äther. Lösung die cyclischen Orthoester.

Dargestellte Verbindungen

2.4.10-Trioxa-adamantan(II): Durch Umesterung von *cis*-Phloroglucit mit Orthoameisensäure-trimethyl- oder -triäthylester. Die Reinigung kann durch Sublimation oder Umkristallisieren aus Ligroin erfolgen. Ausb. 75% d. Th.; Schmp. (im zugeschmolzenen Röhrchen) 219–220°. Die Verbindung sublimiert bereits merklich bei Zimmertemperatur und ist schwach hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Äthanol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Dioxan und Essigester, schwer in Petroläther und Ligroin.

$C_7H_{10}O_3$ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.15 H 7.07 Mol.-Gew. 127 (i. Borneol)

3-Methyl-2.4.10-trioxa-adamantan(III): Darstellung durch Umesterung von *cis*-Phloroglucit mit Orthoessigsäure-trimethyl- oder -triäthylester. Die Reinigung kann durch Sublimation oder Umkristallisieren aus Ligroin erfolgen. Ausb. 70% d. Th.; Schmp. (im zugeschmolzenen Röhrchen) 126°. Die Verbindung sublimiert im Kofler-Block ab 40°. Die Löslichkeiten sind die gleichen wie bei II.

$C_8H_{12}O_3$ (156.2) Ber. C 61.51 H 7.75 Gef. C 61.39 H 7.73

⁵⁾ Darstellung s. II. Mitteilung¹⁾.

