

setzt. Nach Reinigung über eine kurze Aluminiumoxydsäule und Entfernung des Petroläthers kristallisierte der Ester aus. Nach Umkristallisation aus Methanol wurden tiefdunkelblaue, flache Nadeln erhalten. Schmp. 51.5–52° (Kofler), Ausb. 35 mg.

Der i.Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknete Ester gab folgende Analysenwerte (die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Labor im Max-Planck-Institut Mühlheim (Ruhr), durchgeführt):

	Berechnet für		1. Schmp. 50–51°	Gefunden*)	
	C ₁₇ H ₂₀ O ₂	C ₁₆ H ₁₈ O ₂		2. 51.5–52°	3. 51.5–52°
C	79.66	79.30	79.87	79.41	79.45
H	7.86	7.49	7.40	7.58	7.57
O	12.48	13.21	12.77	13.26	13.32

*) Die analysierten Substanzen wurden aus getrennten Ansätzen gewonnen.

Ein in üblicher Weise hergestelltes TNB des Esters schmolz nach mehrmaliger Umkristallisation bei 122°. Weiteres Umkristallisieren führte zu keiner Erhöhung.

Die Spektren (s. d. Abbild.) im sichtbaren Bereich wurden mit einem Unicam-Quarz-Spektrophotometer SP 500 aufgenommen; Küvettschichtdicke 1.00 cm, Konzentration des Cham-Azulencarbonsäure-methylesters: 0.00247 Mol/l, des Cham-Azulens (aus Kamille isoliert) 0.00218 Mol/l, Lösungsmittel Hexan: Benzol 1:1. Abstand der Meßpunkte zwischen 1 und 5 m μ .

Hrn. Prof. Dr. R. Criegee danke ich für die Genehmigung zur Benutzung des Photometers, Hrn. Dipl. Chem. G. Laber für die Durchführung der Messungen.

27. Hermann Stetter und Karl Heinz Steinacker: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, V. Mitteil.*): Über die Maskierung von Carboxygruppen durch Orthoesterbildung mit *cis*-Phloroglucit

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 30. November 1953)

Durch Orthoesterbildung mit *cis*-Phloroglucit können Carboxygruppen vorübergehend gegen den Angriff von metallorganischen Verbindungen geschützt werden. Am Beispiel eines Halb-Orthoesters der Bernsteinsäure wird die präparative Bedeutung dieser Maskierung gezeigt.

In der letzten Mitteilung dieser Reihe konnte gezeigt werden, daß das Ringsystem des 2.4.10-Trioxa-adamantans mit magnesiumorganischen und lithiumorganischen Verbindungen nicht reagiert. Bei der Einwirkung dieser metallorganischen Verbindungen erhält man zwar einen Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um Additionsverbindungen der metallorganischen Verbindungen an das Ringsystem handelt, die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert aber die cyclischen Orthoester unverändert zurück. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß dieses Verhalten der cyclischen Orthoester des Phloroglucits dazu dienen kann, Carboxygruppen durch Orthoesterbildung mit *cis*-Phloroglucit vorübergehend gegen die Einwirkung metallorganischer

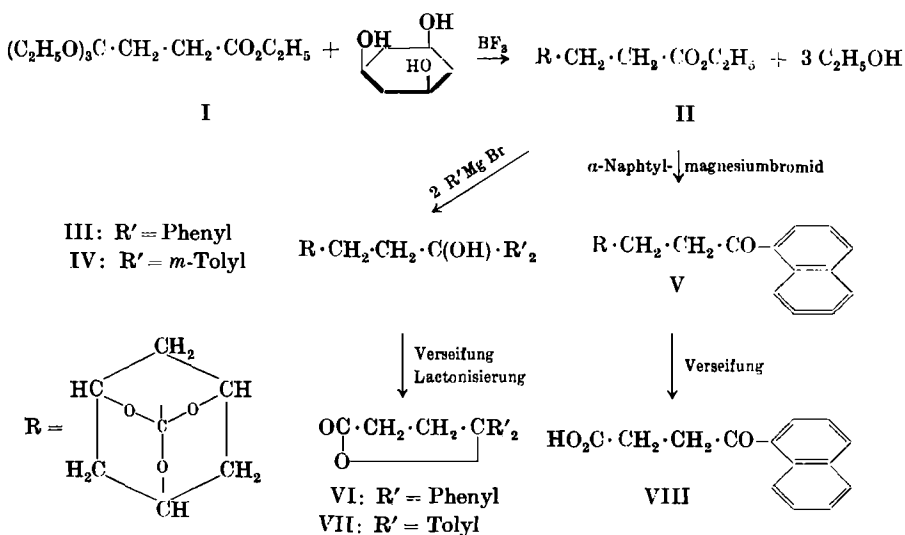
*) IV. Mitteil.: H. Stetter u. K. H. Steinacker, Chem. Ber. 86, 790 [1953].

Verbindungen zu schützen. In der vorliegenden Mitteilung soll an einigen Beispielen die präparative Bedeutung dieser Maskierung von Carboxygruppen gezeigt werden.

Als Beispiel sollte im Molekül der Bernsteinsäure unter Erhaltung einer der beiden Carboxygruppen eine Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen vorgenommen werden.

Als Ausgangsmaterial diente Halborthobernsteinsäure-tetraäthylester(I), der aus β -Cyan-propionsäure-äthylester über den salzsauren Iminoäther in 65-proz. Ausbeute erhalten werden kann.

Die Umesterung dieses Orthoesters mit *cis*-Phloroglucit nach der in der letzten Mitteilung beschriebenen Methode ergab β -[2.4.10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäure-äthylester (II) (Schmp. 50°).



Bei dieser Umesterung führt Chlorwasserstoff als Katalysator allerdings nur zu mäßigen Ausbeuten. Durch Anwendung von Bortrifluorid als Katalysator konnte die Ausbeute aber bis auf 71% d. Theorie gesteigert werden.

Die Umsetzung des β -[2.4.10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäure-äthylesters(II) mit Phenyl-magnesiumbromid und *m*-Tolyl-magnesiumbromid ergab wie erwartet nur eine Reaktion mit der Äthylester-Gruppierung, während die Orthoesterbindung unangegriffen blieb. 1-Oxy-1.1-diphenyl (bzw. -di-*m*-tolyl)-3-[2.4.10-trioxa-adamantyl-(3)]-propan (III bzw. IV) bildeten sich mit Ausbeuten von 82 und 80% d. Theorie.

Bemerkenswert erscheint es, daß bei der Umsetzung von II mit α -Naphthyl-magnesiumbromid nur eine Reaktion mit 1 Mol. Grignard-Verbindung eintritt unter Bildung von 1- α -Naphthyl-3-[2.4.10-trioxa-adamantyl]-propan-(3) (V). Zweifellos liegt hier ein Fall von sterischer Hinderung für den Eintritt des zweiten Naphthylrestes vor. Eine ähnliche sterische Behinderung

der Reaktion mit α -Naphthyl-magnesiumbromid ist früher schon bei der Umsetzung mit Benzoesäure-äthylester beobachtet worden¹⁾.

Die Verseifung der so erhaltenen Reaktionsprodukte mit verdünnten Mineralsäuren ergab aus Verbindung III und IV unter gleichzeitiger Lactonisierung γ - γ -Diphenyl (bzw. γ - γ -Di-*m*-tolyl)-butyrolacton (VI bzw. VII) (Ausb. 97 bzw. 90%) d.Th.). Aus Verbindung V konnte entspr. bei der Verseifung 3- α -Naphthyl-propanon-(3)-carbonsäure-(1) (VIII) in 75-proz. Ausbeute erhalten werden. Der bei der Verseifung freiwerdende *cis*-Phloroglucit kann praktisch vollständig wiedergewonnen werden.

Damit ist die präparative Möglichkeit, Carboxylgruppen durch die Orthoesterbildung mit *cis*-Phloroglucit vorübergehend gegen den Einfluß von metallorganischen Verbindungen zu schützen, bewiesen.

Dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Beschreibung der Versuche

Halborthobornsteinsäure-tetraäthylester (I): In ein Gemisch von 63.5 g (0.5 Mol) β -Cyan-propionsäure-äthylester, 500 ccm absol. Äther und 25 g (0.55 Mol) absol. Äthanol leitet man unter Eiskühlung 20 g (0.55 Mol) trockenen Chlorwasserstoff. Die Temperatur des Reaktionsgemisches darf hierbei nicht über 5–10° steigen. Das Reaktionsgemisch wird darauf im Eisschrank aufgehoben. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation des salzsauren Iminoäthers. Nach 2 Tagen werden die Kristalle eiskalt abgesaugt und zur Entfernung überschüss. Salzsäure mehrfach mit absol. Äther, der auf –40° gekühlt wurde, gewaschen. Die letzten Reste von Salzsäure entfernt man im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd. Die Ausbeute an salzsaurem Iminoäther beträgt 67 g (70% d.Th.). Bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Eisschrank läßt sich die Ausbeute bis auf 78 g (82% d.Th.) erhöhen.

62.7 g (0.3 Mol) des salzsauren Iminoäthers werden mit 207 g (4.5 Mol) absol. Äthanol versetzt und unter öfterem Umschütteln zwei Tage bei ca. 30° stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit geht der salzsaure Iminoäther in Lösung. Zugleich scheidet sich Ammoniumchlorid ab. Nach dieser Zeit kühlt man das Reaktionsgemisch auf 0° und saugt das ausgeschiedene Ammoniumchlorid ab, das mehrfach mit absol. Äther ausgewaschen wird. Zu dem Filtrat gibt man geglühte Pottasche und destilliert den Äther und das Äthanol i.Vak. auf dem Wasserbad ab. Der zurückbleibende Halborthoester wird von der Pottasche abgetrennt und i.Vak. destilliert. Man erhält 59 g (79% d.Th.) Halborthobornsteinsäure-tetraäthylester (I) vom Sdp.₁₆ 125–128°. Der reine Ester siedet bei 127–128°/18 Torr. n_D^{20} : 1.414₂.

$C_{12}H_{24}O_5$ (248.2) Ber. C 58.02 H 9.75 Gef. C 57.90 H 9.71

2-[2.4.10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäure-äthylester (II): 13.2 g (0.1 Mol) fein gepulverter *cis*-Phloroglucit (Darst. siehe H. Stetter u. K. H. Steinacker²⁾) werden zu einer Lösung von 27.3 g (0.11 Mol) Halborthobornsteinsäure-tetraäthylester (I) in 50 ccm absol. Äthanol gegeben. In dieses Gemisch leitet man wenige Blasen Bortrifluorid und läßt unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, wobei *cis*-Phloroglucit vollständig in Lösung geht. Man fügt nun wenig wasserfreies Kaliumcarbonat hinzu und engt das Reaktionsgemisch i.Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit absol. Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der cyclische Halborthoester II aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 13 g (71% d.Th.), Schmp. 50° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Leicht löslich in

¹⁾ C. S. Schoepfle, J. Amer. chem. Soc. 44, 188 [1922].

²⁾ Chem. Ber. 85, 453 [1952].

Äthanol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Dioxan; schwer löslich in Wasser und Ligroin.

$C_{12}H_{18}O_6$ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49 Gef. C 59.59 H 7.45

Umsetzung von II mit Grignard-Verbindungen

1-Oxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.10-trioxa-adamantyl-(3)]-propan (III): Man stellt sich in der üblichen Weise aus 9.4 g (0.06 Mol) Brombenzol und 1.5 g (0.06 Gr.-Atomen) Magnesiumspänen in 20 ccm absol. Äther eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid dar. Unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser gibt man hierzu langsam eine Lösung von 4.8 g (0.02 Mol) der Verb. II. Die Reaktion erfolgt unter Erwärmung und Niederschlagbildung. Man erhitzt darauf noch $\frac{1}{2}$ Sdde. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 20 g Ammoniumchlorid in 50 ccm Wasser, der 100 g Eis zugesetzt wurden, eingetragen. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die wäbr. Lösung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherschicht mittels Natriumsulfats wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (82% d.Th.); Schmp. 164°.

Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Dioxan; wenig löslich in Äthanol; schwer löslich in Wasser und Ligroin.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.97 H 6.97

1-Oxy-1.1-di-*m*-tolyl-3-[2.4.10-trioxa-adamantyl-(3)]-propan (IV): Die Reaktion wird wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Ansatz: Grignard-Lösung aus 8.6 g (0.05 Mol) *m*-Brom-toluol und 1.2 g (0.05 Gr.-Atomen) Magnesiumspänen in 20 ccm absol. Äther; dazu 4.8 g (0.02 Mol) Verb. II. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man einen Sirup, der erst nach längerem Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Diphosphorpentoxyd kristallin erstarrt. Umkristallisieren aus Ligroin. Ausb. 6 g (80% d.Th.); Schmp. 131°.

$C_{24}H_{28}O_4$ (380.5) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.54 H 7.40

1- α -Naphthyl-3-[2.4.10-trioxa-adamantyl-(3)]-propanon-(3) (V): 6.21 g (0.03 Mol) α -Naphthylbromid werden mit 0.75 g (0.03 Gr.-Atom) Magnesiumspänen in 20 ccm absol. Äther zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Dabei scheidet sich die Grignard-Verbindung ölig ab. Nach Zugabe von 30 ccm absol. Benzol erhält man eine homogene Lösung und fügt nun erst eine Lösung von 4.8 g (0.02 Mol) der Verb. II hinzu. Die Zugabe und Zersetzung erfolgt wie in den vorhergehenden Beispielen. Da die erhaltene Verbindung in Wasser schwer löslich ist, wird sie abfiltriert und mit dem aus der Äther-Benzol-Schicht isolierten Anteil vereinigt. Durch Umkristallisieren aus viel Äthanol erhält man die Verbindung rein. Ausb. 6.1 g (94% d.Th.). Schmp. 185°.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 73.74 H 6.48

Verseifung der Orthoester

γ - γ -Diphenyl-butyrolacton (VI): Verb. III wird mit der sechsfachen Menge 2*n* H_2SO_4 1 Sdde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das Lacton in Äther auf und kristallisiert es nach dem Abdestillieren des Äthers aus Methanol-Wasser um. Man erhält γ - γ -Diphenyl-butyrolacton (VI) vom Schmp. 91° in 97-proz. Ausbeute.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.68 H 5.84

Diese Verbindung ist schon früher von M. V. Anger³⁾ auf einem anderen Wege erhalten worden.

Nach dem Fällen der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd erhält man durch Einengen der wäbr. Lösung *cis*-Phloroglucit praktisch vollständig zurück.

γ - γ -Di-*m*-tolyl-butyrolacton (VII): Verbindung IV wird, wie im voranstehenden Beispiel beschrieben, verseift. Man erhält das Lacton vom Schmp. 101° in 90-proz.

³⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 49, 346 [1888].

Ausbeute. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in Äthanol, Aceton und Dioxan; schwer löslich in Wasser und Ligroin.

$C_{16}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.07 H 7.06

Zum Trocknen darf die Verbindung nicht über 60° erhitzt werden.

3- α -Naphthyl-propanon-(3)-carbonsäure-(1) (VIII): Verb. V wird mit der dreifachen Menge $2nH_2SO_4$ 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Ketosäure scheidet sich dabei als Öl auf der Oberfläche ab. Nach dem Extrahieren mit Chloroform wird sie aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 75% d.Th.; Schmp. 131–132°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.71 H 5.41

Diese Säure ist bereits früher von M. Giua⁴⁾ auf anderem Wege erhalten worden.

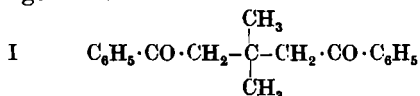
28. Hermann Stetter und Horst-Jürgen Krause: Notiz über die Synthese von 3.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pentan-dion-(1.5)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 30. November 1953)

Die Darstellung von 3.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pentan-dion-(1.5) aus β,β -Dimethyl-glutarsäure auf zwei verschiedenen Wegen wird beschrieben.

Für bestimmte Untersuchungen benötigten wir größere Mengen von 3.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pentan-dion-(1.5) (I). Die Synthese dieses Diketons wurde nach Friedel-Crafts aus dem Säurechlorid der β,β -Dimethyl-glutarsäure mit Benzol durchgeführt.



Das Säurechlorid wurde abweichend von der Vorschrift von H. Schinz und G. Tschudi¹⁾ durch Einwirkung von Diphosphorpentachlorid auf das Anhydrid der β,β -Dimethyl-glutarsäure dargestellt. Diese Art der Darstellung des Säurechlorides bewährte sich bei größeren Ansätzen besser als die genannte Vorschrift, welche die direkte Einwirkung von Diphosphorpentachlorid auf die Säure beschreibt. Die Friedel-Crafts-Synthese ergab das gesuchte Diketon I vom Schmp. 93° in 69.3-proz. Ausbeute. Zur näheren Charakterisierung wurde das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon dargestellt.

Eine weitere interessante Darstellung des Diketons I wurde in der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf den β,β -Dimethyl-glutarsäure-diäthylester gefunden. Man erhält es auf diese Weise in der ausgezeichneten Ausbeute von 96% d.Theorie. Auch bei großem Überschuß von Phenyl-magnesiumbromid wird ausschließlich I erhalten.

Diese ungewöhnliche Reaktionsweise des β,β -Dimethyl-glutarsäure-esters ist zweifellos im Sinne einer sterischen Hinderung zu erklären. Die Reaktion, die normalerweise zum 3.3-Dimethyl-1.1.5.5-tetraphenyl-pentan-diol-(1.5) führen müßte, bleibt auf der Stufe des primären Additionsproduktes von 2 Moll. Phenyl-magnesiumbromid an 1 Mol. des Diesters stehen. Die weitere Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid ist offenbar durch die benachbarten Me-

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2115 [1914].

¹⁾ Helv. chim. Acta 33, 1865 [1950].