

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- $\alpha$ -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. Giua<sup>4)</sup> auf anderem Wege erhalten worden.

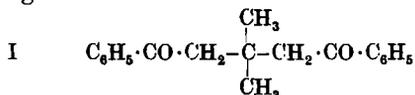
## 28. Hermann Stetter und Horst-Jürgen Krause: Notiz über die Synthese von 3.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pentan-dion-(1.5)

[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  $\beta,\beta$ -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  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure mit Benzol durchgeführt.



Das Säurechlorid wurde abweichend von der Vorschrift von H. Schinz und G. Tschudi<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Diphosphorpentachlorid auf das Anhydrid der  $\beta,\beta$ -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  $\beta,\beta$ -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  $\beta,\beta$ -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-

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2115 [1914].

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 33, 1865 [1950].

thylgruppen sterisch behindert, was auch durch die Modellbetrachtung wahrscheinlich gemacht wird.

Beispiele für eine derartige sterische Hinderung der Reaktion von Grignard-Verbindungen mit bestimmten Estern sind auch schon früher bekannt geworden. So vermag z. B. Malonester nur mit 3 Moll. Phenyl-magnesiumbromid zu reagieren<sup>2)</sup>. In diesem Falle vermag das energiereichere Phenyllithium die sterische Hinderung zu überwinden und ergibt das erwartete 1.1.3.3-Tetraphenyl-propan-diol-(1.3)<sup>3)</sup>. Auch im Falle des  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-esters kann mit Phenyllithium 3.3-Dimethyl-1.1.5.5-tetraphenyl-pentan-diol-(1.5) erhalten werden, wie G. Wittig und B. Obermann<sup>4)</sup> schon früher fanden.

### Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden unter dem Schmelzpunkt-Mikroskop bestimmt. Die für die Synthesen benötigte  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure wurde nach W. T. Smith und G. L. McLeod<sup>4)</sup> hergestellt.

$\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-dichlorid: Eine Mischung von 71 g (0.5 Mol)  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Darst. nach W. H. Perkin und J. F. Thorpe<sup>5)</sup>) und 106 g (0.51 Mol) Diphosphorpentachlorid werden in einem 250-cem-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer unter Rühren auf dem Dampfbad solange erwärmt, bis eine homogene Lösung eingetreten ist (15–20 Min.). Längeres Erhitzen muß unbedingt vermieden werden, da sonst unter Dunkelfärbung Zersetzung eintritt. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorides i. Vak. wird das Säurechlorid fraktioniert. Ausb. 77.2 g (78.4% d.Th.); Sdp.<sub>2</sub> 74–76°.

Zur Charakterisierung wurde das Dianilid hergestellt.

$\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-dianilid: Zu einer ätherischen Lösung von 2 g Anilin läßt man 2 g des Dichlorids langsam zutropfen. Das Gemisch wird unter Kühlung in das fünffache Volumen verd. Salzsäure eingetragen. Nach dem Absaugen des Äthers i. Vak. wird der abgeschiedene Kristallbrei abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 149° (korr.).

$C_{19}H_{22}O_2N_2$  (310.4) Ber. C 73.52 H 7.14 N 9.03 Gef. C 73.80 H 7.20 N 9.34

3.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pentandion-(1.5)

1. Darstellung nach Friedel-Crafts: In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, gibt man 150 g (1.12 Mol) fein gepulvertes Aluminiumchlorid und 750 cem (8.5 Mol) trockenes, thiophenfreies Benzol. Unter Kühlung in einem Eisbad läßt man innerhalb von 45 Min. 98.5 g (0.5 Mol)  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-dichlorid, welches mit absol. Benzol verdünnt ist, zutropfen. Während der Zugabe wird intensiv gerührt. Nach Zugabe des Säurechlorides entfernt man die Kühlung und rührt noch weitere 2 Stdn. bei Zimmertemperatur. Darauf gibt man das Reaktionsgemisch langsam unter Rühren in eine Mischung von 0.5 kg Eis und 200 cem konz. Salzsäure. Nach dem Abtrennen der Benzolschicht schüttelt man die wäßrige Lösung nochmals mit Benzol aus und wäscht die vereinigten Benzol-Lösungen mit verd. Natriumcarbonatlösung und darauf mit Wasser. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man einen zähen Sirup, der nach dem Anreiben mit einer kleinen Menge Methanol kristallin erstarrt. Dieses Rohprodukt wird unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 97 g (69.3% d.Th.) Diketon vom Schmp. 89°. Durch erneutes Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 40–80°) erhält man das Diketon analysenrein; Schmp. 93° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Äthanol; wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Methanol; schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

$C_{19}H_{20}O_2$  (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.29, 81.53 H 7.32, 7.22

Für die zweite Analyse wurde das nach der folgenden Vorschrift bereitete Präparat verwendet.

<sup>2)</sup> W. Diltthey u. E. Last, Ber. dtach. chem. Ges. **37**, 2639 [1904].

<sup>3)</sup> Ber. dtach. chem. Ges. **67**, 2056, 2059 [1934].

<sup>4)</sup> Org. Syntheses **31**, 40 [1951]. <sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **79**, 753 [1901].

2. Darstellung durch Grignard-Synthese: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, gibt man zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid in 150 ccm absol. Äther (hergestellt aus 7,5 g Magnesium und 47,1 g (0,3 Mol) Brombenzol) unter Kühlung und Rühren tropfenweise 21,6 g  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-diäthylester, der mit 125 ccm absol. Äther verdünnt wurde. Nach Zugabe des Esters rührt man noch 30 Min. bei Zimmertemperatur. Darauf setzt man zu dem Reaktionsgemisch unter gleichzeitiger Außenkühlung 90 g Eis und 70 ccm 15-proz. Salzsäure hinzu. Nach dem Abtrennen der ätherischen Schicht schüttelt man die wäßr. Lösung noch zweimal mit Äther aus und trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Kristallbrei aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 27 g (96,4% d.Th.) des Diketons vom Schmp. 91°. Nach erneutem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man Kristalle vom Schmp. 93° (korr.).

Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und Vergleich der 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone.

2,4-Dinitrophenyl-hydraxon: Zu einer Suspension von 0,5 g 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon in 30 ccm Äthanol gibt man 0,7 g des Diketons und erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich ein rotes Öl ab, das bei längerem Aufbewahren im Eisschrank erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man rote Kristalle vom Schmp. 196° (korr.).

$C_{31}H_{28}O_8N_8$  (640,6) Ber. N 17,49 Gef. N 17,70

## 29. Friedrich Weygand\*) und Emil Rauch: Darstellung einiger trifluoracetylierter Zuckerderivate

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]  
(Eingegangen am 1. Dezember 1953)

2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -*D*-glucose läßt sich nach der Trifluoressigsäure-anhydrid-Methode von Stacey mit Benzoesäure zu einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -2,3,4,6-Tetraacetyl-benzoyl-*D*-glucose benzoylieren. Das Verhältnis  $\alpha$ : $\beta$ -Verbindung hängt von den Versuchsbedingungen ab. Aus Benzyl- $\beta$ -*D*-glucosid ist durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure-anhydrid und Natriumtrifluoacetat das 2,3,4,6-Tetrakis-trifluoracetyl-benzyl- $\beta$ -*D*-glucosid vom Schmp. 102° leicht darstellbar; die Benzyl-Gruppe konnte aber durch katalytische Hydrierung nicht entfernt werden. Falls dies gelänge, wäre es durch Veresterung mit Carbonsäuren in 1-Stellung nach Stacey und Umesterung durch Erwärmen mit Methanol möglich gewesen, in 1-Stellung beliebig veresterte Glucosen (und andere Zucker) herzustellen. Schließlich wird die Pentakis-trifluoracetyl- $\beta$ -*D*-glucose beschrieben.

M. Stacey<sup>1)</sup> gebührt das Verdienst, die Verwendungsmöglichkeiten von Trifluoressigsäure und insbesondere von Trifluoressigsäure-anhydrid in der organischen Chemie gezeigt zu haben. In erster Linie ist hier die Veresterungsmethode mit Trifluoressigsäure-anhydrid zu erwähnen. Beim Zusammenbringen einer Carbonsäure mit Trifluoressigsäure-anhydrid bildet sich zunächst ein gemischtes Anhydrid, das mit Alkoholen die Carbonsäureester liefert. Diese Methode gestattet die Veresterung unter sehr milden Bedingungen, ermöglicht aber auch Veresterungen, die auf andere Weise kaum auszuführen sind<sup>2)</sup>.

\*) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Tübingen.

<sup>1)</sup> 1. Mittell.: E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow u. J. M. Tedder, J. chem. Soc. [London] 1949, 2976; 8. Mittell.: M. R. Pettit, M. Stacey u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1953, 3081.

<sup>2)</sup> Vergl. W. Baker, W. D. Ollis u. T. S. Zeally, J. chem. Soc. [London] 1952, 1447