

1-Methyl-3-methoxy-12-oxy-ar, AB-cholansäure-methylester: 9.7 g 1-Methyl-3,12-dioxy-ar, AB-cholansäure-methylester (VIIIc) wurden in 300 ccm Äthanol auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. In die siedende Lösung ließ man im Laufe 1 Stde. aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig je 140 ccm Dimethylsulfat und 50-proz. Kalilauge tropfen. Es wurde noch eine weitere $\frac{1}{2}$ Stde. zur Nachverseifung gekocht, dann ein Teil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Nach Eingießen in Wasser wurde unter Rühren mit verd. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt, und die ausgeschiedene Säure abfiltriert. Sie wurde i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet, anschließend mit Diazomethan verestert. Nach Umkristallisieren aus Methylencchlorid/Methanol wurden 7.3 g 1-Methyl-3-methoxy-12-oxy-ar, AB-cholansäure-methylester vom Schmp. 147–148° erhalten.

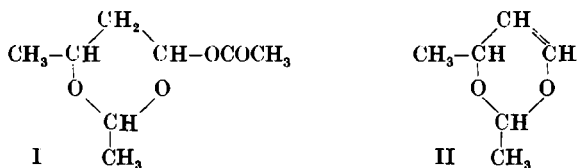
$C_{26}H_{34}O_4$ (410.6) Ber. C 75.90 H 8.34 OCH_3 15.11 Gef. C 76.16 H 8.39 OCH_3 20.82

186. Heinz Uelzmann*): Notiz über die Konstitution des Verseifungsproduktes $C_8H_{14}O_4$ aus Vinylacetat

(Eingegangen am 8. Juni 1954)

Das Produkt der alkalischen Verseifung von Vinylacetat in Wasser unter 15°, $C_8H_{14}O_4$, wird als Acetyl-aldoxan erkannt; bei entsprechender alkalischer Verseifung von Vinylpropionat entsteht Propionyl-aldoxan.

Die Verbindung $C_8H_{14}O_4$, welche von W. O. Herrmann und W. Haehnel bei alkalischer Verseifung von Vinylacetat in wäßriger Dispersion unter 15° analog der nachstehend beschriebenen Verseifung des Vinylpropionats erhalten wurde¹⁾, konnte als Acetyl-aldoxan (I) erkannt werden, das von E. Späth,



R. Lorenz und E. Freud²⁾ sowie von E. Hanschke³⁾ schon auf anderem Wege dargestellt worden war. Die Reaktionen (Hydrolyse zu Acetaldehyd bzw. Crotonaldehyd, Essigsäure und Acetaldehyd und Alkohololyse mit HCl zu den entsprechenden Acetalen und Essigsäureester⁴⁾) sprechen für diese Formel und die Konstanten stimmen mit den Angaben von Späth und Hanschke praktisch völlig überein (Sdp.₂₄ 101–102°, n_D^{20} 1.4322). Doppelbindungen oder acide H-Atome konnten nicht nachgewiesen werden.

Der von Herrmann und Haehnel beobachtete Übergang von I in polymerisationsfähiges Acetaldehyd-divinylacetal ($C_8H_{10}O_2$) bei 170° unter Zusatz hochsiedender Carbonsäuren⁵⁾ wäre so zu verstehen, daß durch Abspaltung von Essigsäure oder der an

* Caracas (Venezuela), La Florida, Calle Negrin 36–1.

¹⁾ R. Decker u. H. Holz (Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. GmbH) München, Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. P 3869 D 120, 6. 2. 1942/13. 9. 1951.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 57 [1943]. ³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 180 [1943].

⁴⁾ R. Decker u. H. Holz (Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. GmbH) München, Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. P 3890 D 120, 12. 6. 1943/13. 9. 1951.

⁵⁾ R. Decker u. H. Holz (Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. GmbH) München, Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. P 3879 D 120, 18. 12. 1942/31. 10. 1951; Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. P 4689 D 120, 25. 10. 1943/31. 10. 1951.

deren Stelle getretenen höheren Carbonsäure zunächst das ungesättigte Dioxan II entsteht, das sich durch Ringöffnung unter Wanderung eines Protons zum Divinylacetal isomerisiert. Es wird vermutet, daß es sich bei der von Herrmann und Haehnel isolierten Verbindung $C_8H_{10}O_2$ auch um ein Gemisch von II und Acetaldehyd-divinylacetal handeln könnte.

Durch alkalische Verseifung von Vinylpropionat bei 5–10° wurde Propionyl-aldoxan erhalten.

Propionyl-aldoxan: 1 kg Vinylpropionat (10 Mol) wurden mit 400 ccm Wasser versetzt und bei 5 bis 10° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 266 g Ätznatron (6.6 Mol) in 800 ccm Wasser innerhalb von 100 Min. tropfenweise zugegeben. Nach Verlauf 1 Stde. wurden nochmals 100 g Vinylpropionat zugefügt, um einen Überschuß zu behalten. Nachdem alle Natronlauge zugegeben war, wurde noch 10 bis 15 Min. gerührt und das Reaktionsgemisch, welches noch schwach alkalisch war, mit wenigen Tropfen Eisessig neutral gestellt. Die obere Schicht wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Im schwachen Vak. wurde zunächst das überschüssige Vinylpropionat zurückgewonnen, dann bei 20 Torr das Hauptprodukt destilliert; dabei gingen ca. 400 g bei 108 bis 114° über, entspr. einer Ausbeute von ca. 64%. Das reine Produkt siedet bei 110°/17 Torr.

$C_8H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.38 H 8.57 Gef. C 57.57 H 8.57

187. Alfred Treibs und Karl Hintermeier: Synthesen mit Acetessigsäure-*tert.*-butylester*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 9. Juni 1954)

Durch Addition von *tert.*-Butanol an Diketen ist der Acetessigsäure-*tert.*-butylester leicht zugänglich. Die daraus nach bekannten Verfahren dargestellten α -substituierten Acetessigsäure-*tert.*-butylester gehen beim Erhitzen mit geringen Mengen katalytisch wirksamer *p*-Toluolsulfonsäure unter Abspaltung von Isobutylene und Kohlendioxyd in Ketone über, die sich so in einfacher Weise darstellen lassen.

Die katalytische Spaltbarkeit von *tert.*-Butylestern zu Carbonsäuren und *i*-Butylen wurde von Hauser und Mitarbb.¹⁾ zu einer eleganten Synthese von β -Ketonsäureestern ausgenutzt. Der Mg-Malonsäure-äthyl-*tert.*-butylester wird dabei mit einem Carbonsäurechlorid umgesetzt, der gemischte Acylmalonester durch Erhitzen mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure zum β -Ketonsäureester zerlegt. Das Verfahren verläuft recht glatt, weist allerdings den Nachteil auf, daß der gemischte Malonester nur umständlich zu erhalten ist, da das Zwischenprodukt Malonsäure-äthylester-chlorid, nur mit Hilfe von Phthalylchlorid in guter Ausbeute entstand. G. S. Fonken und W. S. Johnson²⁾ führten Keton-Synthesen durch entsprechende Reaktionen mit Malonsäure-di-*tert.*-butylester aus.

*) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Aachen, 1. 5. 1953.

¹⁾ D. S. Breslow, E. Baumgarten u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1286 [1944], **67**, 1273 [1945], **69**, 1019 [1947].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 831 [1952].