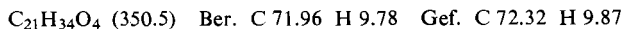
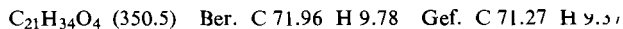


6.7- $\beta$ , $\beta$ -Dihydroxy-laevopimarsäure-methylester (I): Die Lösung von 6 g amorphem ätherlöslichem *Os-Addukt* in 300 ccm 2*n* methanol. KOH wurde mit 30 g Mannit bis zur Auflösung geschüttelt und anschließend 10 Stdn. stehengelassen, dann mit 2 l Wasser verdünnt: Es schied sich ein reinweißes Kristallinat von langen, dünnen Nadeln aus; Ausb. 2 g (80 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus der 4fachen Menge Methanol Schmp. 138–140°.



6.7- $\alpha$ , $\alpha$ -Dihydroxy-laevopimarsäure-methylester (II): 2.13 g des in Äther schwerlöslichen *Os-Adduktes* wurden in möglichst wenig Methanol gelöst, mit 30 g Mannit und mit 200 ccm 2*n* wäbr. KOH versetzt. Die erhaltene Emulsion wurde 1 Stde. geschüttelt: Reinweißer Niederschlag von II. Ausb. 1.05 g (quantitativ). Aus wäbr. Methanol umkristallisiert: Rhombische Blättchen. Schmp. 118–120°.



Tetrahydroxy-laevopimarsäure-methylester (III): Die Lösung von 3.48 g I in 10 ccm Pyridin wurde mit einer Lösung von 2.54 g OsO<sub>4</sub> versetzt, nach 10 Stdn. das Pyridin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand, wie bei II beschrieben, aufgearbeitet. Rohausb. an III 2.5 g. Das Produkt wurde aus der 100fachen Menge 25-proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 192–194°.



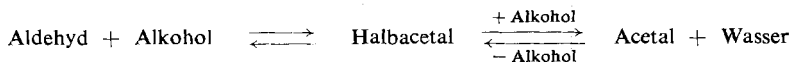
## ERNST SCHMITZ

### Herstellung von Acetalen in alkalischem Medium<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof  
(Eingegangen am 20. November 1957)

Formaldehyd, die drei Nitro-benzaldehyde, Iso- und Terephthal-dialdehyd lassen sich mit Dimethylsulfat und Alkali in Acetale überführen. *o*-Phthal-dialdehyd gibt unter den gleichen Bedingungen 1.3-Dimethoxy-phthalan.

Alle bekannten Verfahren zur Überführung von Aldehyden in Acetale beruhen darauf, daß das sich in Anwesenheit von *Säure* einstellende Gleichgewicht



entweder weitgehend auf der rechten Seite liegt oder durch Abfangen des Wassers nach der Seite des Acetals hin verschoben wird<sup>2)</sup>.

Zwar gibt es einige Verfahren, die es gestatten, aus Aldehydderivaten in Gegenwart von Alkali Acetale herzustellen, jedoch war es bisher nicht möglich, in alkalischem Medium die Aldehyde selbst zu acetalisieren.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil.: E. SCHMITZ, Angew. Chem. **68**, 375 [1956].

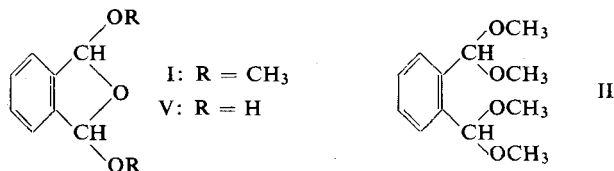
<sup>2)</sup> Zusammenfassung in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band VII, I, S. 418, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1954.

Zum Beispiel wird bei der Behandlung von Monosacchariden mit Dimethylsulfat und Alkali neben den alkoholischen Hydroxylen auch das Hydroxyl der Halbacetalgruppierung methyliert<sup>3)</sup>. Die alkalikatalysierte Anlagerung von Methanol an Vinyläther beschreiben W. FRANKE und Mitarbeiter<sup>4)</sup>. Auch durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenäthern mit Natriumalkoholat entstehen Acetale. Dieses Verfahren besitzt präparative Bedeutung, wenn der  $\alpha$ -Halogenäther durch Halogenierung eines Äthers gewonnen wird<sup>5)</sup>.

Die Acetalisierung eines Aldehyds müßte sich in alkalischem Medium besonders einfach gestalten, da eine Rückspaltung des Acetals wegen seiner Alkalibeständigkeit nicht eintreten könnte. Als geeignetes Alkylierungsmittel erwies sich Dimethylsulfat. *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd gehen beim Behandeln mit Dimethylsulfat und verdünnter Natronlauge in 85-proz. Ausbeute in die Dimethylacetale über. Die Reaktion läuft schon bei 0° innerhalb weniger Minuten ab und stellt das bisher einfachste Verfahren zur Acetalisierung der Nitrobenzaldehyde dar. Vergleichsweise erfordert die Herstellung des *m*-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetals in saurem Medium fünftägige Einwirkung von methanolischer Salzsäure auf den Aldehyd<sup>6)</sup>.

Benzaldehyd ist der alkalischen Acetalisierung unter den gleichen Bedingungen nicht zugänglich. Dagegen bestanden bei den Phthal-dialdehyden Aussichten auf ein Gelingen der Reaktion, da die Formylgruppe in ihrem induktiven Effekt etwa der Nitrogruppe entspricht. Tatsächlich wurden aus Isophthal-dialdehyd und Terephthal-dialdehyd die bisher noch nicht bekannten Tetramethylacetale erhalten. Bemerkenswert ist die große Luftempfindlichkeit des Terephthal-dialdehyd-tetramethylacetals, das sich nur durch Umkristallisieren unter Stickstoff schmelzpunktsrein gewinnen ließ<sup>\*)</sup>.

*o*-Phthal-dialdehyd reagiert ebenfalls glatt; das in 90-proz. Ausbeute isolierte Acetal enthält aber nur zwei Methoxygruppen. Die Verbindung besitzt keine freie Carbonylgruppe mehr, denn sie reagiert nicht mit alkalischer Hydroxylaminlösung, und im IR-Spektrum fehlt die für aromatische Aldehyde charakteristische Carbonylbande bei 1695 bis 1715 cm<sup>-1</sup> <sup>7)</sup>. Dem Acetal muß daher die Konstitution eines 1.3-Dimethoxyphthalans (I) zukommen.



Nach anderen Acetalisierungsverfahren wurden 1.3-Dialkoxy-phthalane aus aromatischen 1.2-Dialdehyden von F. WEYGAND, K. VOGELBACH und K. ZIMMERMANN<sup>8)</sup> und von M. R. POVELL und D. R. REXFORD<sup>9)</sup> erhalten.

3) W. HAWORTH und G. LEITCH, J. chem. Soc. [London] **1918**, 194.

4) W. FRANKE, R. KRAFT, D. TIETJEN und H. WEBER, Chem. Ber. **86**, 793 [1953].

5) Z. B.: P. MAITTE, Ann. Chimie [12] **9**, 471 [1954].

6) Org. Syntheses **29**, 72 [1949].

\*) Zur Isolierung von Acetal-hydroperoxyden siehe A. RIECHE und E. SCHMITZ, Angew. Chem. **69**, 545 [1957].

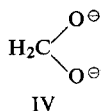
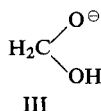
7) L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 105, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

8) Chem. Ber. **80**, 391 [1947]. 9) J. org. Chemistry **18**, 812 [1953].

Die Überführung des *o*-Phthal-dialdehyds in ein Tetramethylacetal gelingt nur nach der Dimethylsulfid-Methode von W. Voss<sup>10)</sup> und auch nur bei sehr langen Reaktionszeiten.

Als Vertreter der aliphatischen Aldehyde wurde schließlich noch Formaldehyd mit Dimethylsulfat und Alkali umgesetzt. Er ergab Formaldehyd-dimethylacetal in 42-proz. Ausbeute. Optimale Reaktionsbedingungen wurden nicht ausgearbeitet. Das Verfahren besitzt in diesem Falle keine präparative Bedeutung, da auf 30 g Formaldehyd 252 g Dimethylsulfat benötigt werden.

Die wenigen Beispiele lassen bereits erkennen, daß sich diejenigen Aldehyde in alkalischem Medium acetalisieren lassen, die eine besonders geringe Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoff besitzen. Neben Formaldehyd sind es solche Abkömmlinge des Benzaldehyds, deren Kernsubstituenten wie die Nitro- oder die Formylgruppe einen starken induktiven Effekt ausüben. Formaldehyd bildet in alkalischer Lösung die Ionen III und IV<sup>11)</sup>. Analoge Anionen dürften aus Hydroxylionen und den Nitro-



benzaldehyden bzw. Phthal-dialdehyden entstehen und deren lange bekannte Alkalilöslichkeit<sup>12)</sup> sowie ihren zur Methylierung mit Dimethylsulfat ausreichenden nucleophilen Charakter bedingen. *o*-Phthal-dialdehyd liegt, wie seine Alkalilöslichkeit und seine glatte Überführung in 1.3-Dimethoxy-phthalan (I) zeigen, in alkalischer Lösung als Anion des 1.3-Dihydroxy-phthalans (V) vor.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Arbeitsweise:* 5 g Aldehyd, gelöst in 10–30 ccm Methanol, wurden mit der berechneten Menge Dimethylsulfat vermischt (8.4 g für Nitro-benzaldehyde, 18.8 g für Iso- und Terephthal-dialdehyd und 9.4 g für *o*-Phthal-dialdehyd). Man ließ die Lösung innerhalb von 30 Min. unter Rühren und Eiskühlung in wäßr. 2*n* NaOH (1.3–1.5 Mol je Mol Dimethylsulfat) eintropfen, erhitzte anschließend 10 Min. auf dem Wasserbad und ätherte nach dem Erkalten aus. Nach Verjagen des Äthers wurde zur Abtrennung geringer Mengen des Aldehyds mit einer Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Natronlauge 10 Min. geschüttelt, mit Äther aufgenommen und mehrmals mit verd. Natronlauge extrahiert. Die vereinigten wäßr. Auszüge wurden ausgeäthert, der Ätherextrakt wurde wieder mehrmals mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen erhielt man nach Trocknen mit Kaliumcarbonat die reinen Acetale durch Vakuumdestillation (s. Tabelle).

*Methylierung von Formaldehyd:* 100 ccm 30-proz. Formalin (1 Mol) und 252 g Dimethylsulfat (2 Mol) ließ man aus zwei Tropftrichtern unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 2 Std. in 500 ccm 4*n* NaOH eintropfen. Bei der anschließenden Fraktionierung über eine

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **485**, 283 [1931].

<sup>11)</sup> R. J. L. MARTIN, Austral. J. Chem. **7**, 335 [1954].

<sup>12)</sup> R. SELIGMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 818 [1903]; J. THEILE und O. GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. **347**, 109 [1906].

## Eigenschaften der Acetale

Dargestelltes Acetal	Ausbeute in % d. Th.	Sdp.	Schmp.	$n_D^{20}$	Analyse
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd- dimethylacetal	85	131.5—133°/9 Torr (Lit. 13): 138—139°/11 Torr)	—	1.5180	Ber. OCH <sub>3</sub> 31.48 Gef. OCH <sub>3</sub> 31.31
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd- dimethylacetal	84	145—146°/9 Torr (Lit. 6): 141—143°/8 Torr)	—	1.5246	Ber. OCH <sub>3</sub> 31.48 Gef. OCH <sub>3</sub> 31.62
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- dimethylacetal	85	146—148°/9 Torr (Lit. 14): 153—155°/12 Torr)	28° (Lit. 14): 28°)	—	Ber. OCH <sub>3</sub> 31.48 Gef. OCH <sub>3</sub> 31.67
1,3-Dimethoxy-phthalan (I)	89	113.5—115°/11 Torr	—	1.5110	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 OCH <sub>3</sub> 34.44 Gef. C 66.63 H 6.65 OCH <sub>3</sub> 34.28
Isophthal-dialdehyd- tetramethylacetal	64	140—142°/11 Torr	—	1.4918	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 Gef. C 63.87 H 7.90
Terephthal-dialdehyd- tetramethylacetal	61	138—139°/9 Torr	53°*)	—	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 Gef. C 63.88 H 7.86

\*) Aus Methanol-Wasser unter Stickstoff umkristallisiert.

- 13) E. FISCHER und G. GIEBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 3058 [1897].  
14) E. BAMBERGER und F. ELGER, Liebigs Ann. Chem. 475, 301 [1928].

50-cm-Vigreux-Kolonnen gingen 32 g *Methylal* (42 % d. Th.) beim Sdp.<sub>760</sub> 41–45° über,  $n_D^{20}$  1.3545 (Lit.<sup>15)</sup>; Sdp.<sub>750</sub> 41.3–41.8°,  $n_D^{20}$  1.3540).

*o-Phthal-dialdehyd-tetramethylacetal (II)*: 5 g *o-Phthal-dialdehyd*, 10 g *Dimethylsulfid*, 10 ccm Methanol und 0.2 ccm 12-proz. methanolische Salzsäure wurden 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelte man mit 10 ccm konz. Natronlauge, verdünnte mit Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete mit Kaliumcarbonat. Bei der Destillation gingen 7.93 g rohes *II* (94 % d. Th.) beim Sdp.<sub>12</sub> 129–132° über, das nach dem  $n_D^{20}$  von 1.4931 noch 7 % *1.3-Dimethoxy-phthalan (I)* enthält. Das durch Fraktionierung erhaltene reine *o-Phthal-dialdehyd-tetramethylacetal (II)* siedete bei 128 bis 129°/10 Torr,  $n_D^{20}$  1.4918.

$C_{12}H_{18}O_4$  (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 Gef. C 63.62 H 7.71

<sup>15)</sup> J. W. BRÜHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 159 [1897].

## KARL SCHRIEVER, EUGEN BAMANN und CHRISTINE KRAUS

Zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe  
auf chemische Reaktionen, V\*)

### Desulfonierbarkeit und Fluoreszenzfarben der Amino-naphthalin-sulfonsäuren in Abhängigkeit von der Stellung der Sulfonsäuregruppe

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München  
(Eingegangen am 25. November 1957)

Desulfonierbarkeit und Fluoreszenzfarben der Amino-naphthalin-sulfonsäuren stehen in Abhängigkeit von der Stellung der Sulfonsäuregruppe. Die Abhängigkeit ist verursacht durch den vorhandenen induktiven und mesomeren Effekt der Sulfonsäuregruppe. — Die von FRIEDLÄNDER und LUCHT gemachte Annahme, es könne auf Grund der unterschiedlichen Desulfonierbarkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Sulfonsäuregruppe die Stellung derselben im Molekül angegeben werden, besitzt keine allgemeine Gültigkeit.

Behandelt man  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure mit Natriumamalgam, so wird die  $\alpha$ -ständige Sulfonsäuregruppe relativ leicht als Sulfit abgespalten, während eine Abspaltung der  $\beta$ -Sulfonsäuregruppe schärfere Bedingungen erfordert. Diese Erscheinung wurde von P. FRIEDLÄNDER und PH. LUCHT<sup>1)</sup> dahingehend verallgemeinert, daß die  $\alpha$ -ständige Sulfonsäuregruppe, z. B. in Naphthol-sulfonsäuren und Amino-

\*) IV. Mitteil.: K. SCHRIEVER, E. BAMANN und CH. KRAUS, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., im Druck.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 3028 [1893].