

FRIEDRICH NERDEL, PETER WEYERSTAHL  
und ULRICH KRETZSCHMAR

Über substituierte Pivalophenone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Februar 1959)

Die Darstellung des Monobrom-, Monojod- und Trimethoxy-pivalophenons werden beschrieben. Die Halogenverbindungen erleiden bei der Einwirkung wäßriger Alkalien eine hydrolytische Spaltung. Die Methoxyverbindung ist gegen Alkalien stabil.

Nachdem wir gefunden hatten, daß das Tribrom-pivalophenon sehr leicht einer hydrolytischen Spaltung<sup>1)</sup> unterliegt, wollten wir klären, ob für diese Spaltung die dreifache Bromsubstitution notwendig ist. Wir haben deshalb das Monobrom-, das Monojod- und das Trimethoxy-pivalophenon dargestellt. Brom-pivalophenon erhielten wir durch Umsetzung von Hydroxy-pivalophenon, das bereits M. S. NEWMAN, B. I. MAEGERLEIN und W. B. WHEATHY<sup>2)</sup> aus Isobutyrophenon mit Formaldehyd dargestellt hatten, mit Bromwasserstoffsäure. Nach den Angaben von NEWMAN soll Isobutyrophenon mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt werden, wobei eine große Menge Keton zurückgewonnen wird. Wir fanden, daß durch Verlängerung der Reaktionszeit die Ausb. an Hydroxy-pivalophenon gesteigert wird, der Umsatz aber immer noch gering bleibt. Homogenisiert man das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Alkohol, so wird praktisch alles Isobutyrophenon umgesetzt; aber es entsteht nicht das Hydroxy-pivalophenon, sondern das  $\alpha,\gamma$ -Dihydroxy-neopentylbenzol. Dieses bildet sich auch bei sehr langer Reaktionszeit in Abwesenheit von Alkohol. Das Hydroxy-pivalophenon reagiert sowohl mit Hydroxyl- als auch mit Carbonylreagenzien; wir konnten ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon und ein *p*-Nitrobenzoat darstellen. Durch Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure geht es in Brom-pivalophenon über, ebenso mit Jodwasserstoffsäure in Jod-pivalophenon. Das Brom-pivalophenon bildet im Gegensatz zum Tribrom-pivalophenon ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon und ein Phenylsemicarbazon. Auch vom Jod-pivalophenon erhielten wir ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das  $\alpha,\gamma$ -Dihydroxyneopentylbenzol läßt sich ebenfalls in Brom-pivalophenon überführen. Es bildet mit überschüssigem Acetylchlorid ein Diacetat, mit einem Mol. Acetylchlorid wird nur die primäre Hydroxylgruppe verestert. Durch Oxydation des Monoacetats mit Chromsäure erhielten wir das Acetoxy-pivalophenon, das mit Bromwasserstoffsäure unmittelbar Brom-pivalophenon liefert.

Weiterhin interessierte uns die Friedel-Crafts-Reaktion des Brom-pivaloylchlorids mit Benzol. Es war hier die Frage, ob das Säurechlorid wie das Tribrom-pivaloyl-

<sup>1)</sup> F. NERDEL, A. HEYMONS und H. GANSAU, Chem. Ber. 91, 944 [1958].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 2112 [1946].

chlorid<sup>1)</sup> zum entsprechenden Pivalophenon umgesetzt werden kann oder ob analog dem Pivaloylchlorid<sup>3)</sup> unter CO-Abspaltung  $\omega$ -Brom-tert.-butylbenzol entsteht.

Brom-pivaloylchlorid ist bereits von E. FOURNEAU und G. FLORENCE<sup>4)</sup>, allerdings sehr unrein, dargestellt worden. Wie E. BLAISE und A. MARCHILLY<sup>5)</sup> fanden, läßt sich  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit Zink und Polyoxymethylen in Benzol zum Hydroxy-pivalinsäureester umsetzen. Die Verseifung dieses Esters gelingt mit alkoholischer Kalilauge. Die Bromierung der Hydroxy-pivalinsäure bereitete BLAISE und MARCILLY Schwierigkeiten. Mit Phosphor-pentabromid erhielten sie nur Spuren einer unreinen Brom-pivalinsäure. M. KOHN und L. SCHMIDT<sup>6)</sup> führten die Bromierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 80–100° durch; sie erhielten eine bessere Ausb., aber auch kein reines Produkt. Aus der so dargestellten Säure erhielt FOURNEAU<sup>4)</sup> mit Thionylchlorid das Säurechlorid.

Wir fanden, daß zur Überführung der Hydroxy-pivalinsäure in Brom-pivalinsäure einfaches Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure genügt, wobei in guter Ausb. eine sehr reine Brom-pivalinsäure entsteht. Ihr Schmp. liegt 10° höher, als von KOHN und SCHMIDT<sup>6)</sup> angegeben. Die Umsetzung mit Thionylchlorid zum Säurechlorid verläuft etwas träge, jedoch nach mehrstündigem Kochen quantitativ.

Die Hydroxy-pivalinsäure durch Kochen mit Thionylchlorid direkt in das Chlor-pivaloylchlorid zu überführen gelang nicht. Hierbei entstand eine Verbindung der Summenformel  $C_5H_8Cl_2O_3S$ , wahrscheinlich der Chlorsulfinsäureester des Hydroxy-pivalinsäurechlorids.

Bei der Friedel-Crafts-Reaktion des Brom-pivaloylchlorids mit Benzol entstand kein Brom-pivalophenon, sondern ein Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{16}H_{18}$ ; er war identisch mit dem von C. MORITZ und R. WOLFFENSTEIN<sup>7)</sup> dargestellten *meso*-2,3-Diphenyl-butan. Seine Entstehung ist wohl so zu erklären, daß zunächst unter CO-Abspaltung  $\omega$ -Brom-tert.-butylbenzol entsteht, das mit weiterem Benzol unter Wanderung einer Methylgruppe den Kohlenwasserstoff liefert. Im Gegensatz hierzu liefert Acetoxy-pivaloylchlorid, das bereits von E. BLAISE und J. HERMANN<sup>8)</sup> beschrieben wurde, nach Friedel-Crafts mit Benzol in recht guter Ausbeute Acetoxy-pivalophenon, von dem wir bereits wußten, daß es mit Bromwasserstoffsäure Brom-pivalophenon ergibt.

Das Trimethoxy-pivalophenon konnten wir aus dem Säurechlorid weder nach Friedel-Crafts noch durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen erhalten<sup>9)</sup>. Wir haben jetzt aus Pentaerythrit-trimethyläther durch Oxydation nach OPPENAUER Trimethyl-pentaerythrose dargestellt, die mit Phenylmagnesiumbromid das [ $\omega$ . $\omega'$ . $\omega''$ -Trimethoxy-tert.-butyl]-phenyl-carbinol lieferte. Durch Oxydation mit Chromsäure entstand hieraus das Trimethoxy-pivalophenon. Aus diesem konnten wir zwar kein Semicarbazon, wohl aber nach der Vorschrift von R. L. SHRINER und R. C. FUSON<sup>10)</sup> ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon erhalten.

<sup>3)</sup> M. F. GRUNDY, W. W. HSÜ und E. ROTHSTEIN, J. chem. Soc. [London] 1952, 4136.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 43, 212 [1928].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 31, 111, 155 [1904].      <sup>6)</sup> Mh. Chem. 28, 1056 [1907].

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 434 [1899].

<sup>8)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 480 [1908].

<sup>9)</sup> F. NERDEL, A. HEYMONS und H. CROON, Chem. Ber. 91, 938 [1958].

<sup>10)</sup> R. L. SHRINER und R. C. FUSON, Systematic Identification of Organic Compounds, S. 171 und 201; John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

Die nachstehende Tab. zeigt sehr deutlich die abnehmende Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe mit zunehmender  $\alpha$ -Substitution. Aus der gleichlaufenden Farbaufhellung der Dinitrophenylhydrazone kann man auf eine zunehmende sterische

Bildung der Dinitrophenylhydrazone in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung  
(nach SHRINER-FUSON)

Keton	Reakt.-Zeit* (Min.)	Reakt.-Temp. (°C)	Farbe d. Derivats
Acetophenon	sofort	25	ziegelrot
Propiophenon	0.17	25	orangerot
Isobutyrophenon	0.17	25	orange
Pivalophenon	3	25	gelborange
Brom-pivalophenon	ca. 30	25	gelborange
Jod-pivalophenon	ca. 30	25	gelborange
Trimethoxy-pivalophenon	60	80	gelb
Tribrom-pivalophenon	—	—	—

\*) Beginn der Kristallabscheidung

Hinderung der Mesomerie im System Benzolkern/Dinitrophenylhydrazon-Gruppierung schließen, wie dies R. HUISGEN<sup>11)</sup> für die 1.2-Benzocyclen-(1)-one-(3) steigender Ringgröße untersuchte. Am Modell läßt sich zeigen, daß schon beim Isobutyrophenonhydrazon keine coplanare Einstellung der beiden Benzolringe möglich ist, wenn die freie Drehbarkeit der Methylgruppen erhalten bleiben soll. Das Dinitrophenylhydrazon des Trimethoxy-pivalophenons hat die rein gelbe Farbe der Derivate aliphatischer Ketone; hier ist also die Konjugation der Phenylkerne völlig verlorengegangen. Das Brom-pivalophenon erleidet ebenso wie das Tribrom-pivalophenon bei Einwirkung wäßriger Alkalien eine komplexe Fragmentierung<sup>12)</sup>. Es läßt sich in quantitativer Ausbeute Benzoesäure isolieren; das zweite Bruchstück, in diesem Falle Isobutylen, wurde nachgewiesen. Das Jod-pivalophenon wird analog gespalten, während das Trimethoxy-pivalophenon selbst nach 3stdg. Kochen mit 20-proz. alkoholischer Lauge unverändert wiedergewonnen wurde.

Der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*o*-Hydroxy-pivalophenon: In 600 ccm 40-proz. Formalin werden 60 g Kaliumhydroxyd gelöst. Diese Lösung wird mit 148 g (1.0 Mol) *Isobutyrophenon* unter kräftigem Rühren 80 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach sorgfältiger Fraktionierung erhält man 20 g *Hydroxy-pivalophenon* vom Sdp.<sub>1</sub> 138°;  $n_D^{20}$  1.5315. 115 g *Isobutyrophenon* werden zurückgewonnen.

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.13 H 8.02

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon* (nach SHRINER und FUSON<sup>10)</sup>): Orangegelbe Kristalle vom Schmp. 191.5–192.5° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_4O_5$  (358.3) Ber. C 56.98 H 5.06 N 15.64 Gef. C 57.03 H 4.76 N 16.52

*p*-Nitro-benzoat: 0.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid werden mit 0.5 g *Hydroxy-pivalophenon* vorsichtig über kleiner Flamme verschmolzen, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Das heiße

<sup>11)</sup> Chem. Ber. **85**, 830 [1952].

<sup>12)</sup> C. A. GROB, Experientia [Basel] **13**, 126 [1957].

Gemisch wird in kaltes Wasser gegossen, abfiltriert und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schwach grünliche, glänzende, weiche Nadeln, Schmp. 77°.

$C_{18}H_{17}NO_5$  (327.3) Ber. C 66.04 H 5.24 N 4.28 Gef. C 66.37 H 5.30 N 4.49

*α,γ-Dihydroxy-neopentylbenzol*: 74 g (0.5 Mol) *Isobutyrophenon* werden mit 300 ccm 40-proz. *Formalin* und 200 ccm 10-proz. äthanol. Kalilauge 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird der Alkohol mit einem Teil des Wassers abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers werden durch Destillation 21 g *Isobutyrophenon* zurückgewonnen. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen. Ausb. 61 g (68 % d. Th.). Schmp. 81–81.5° (aus Benzol). In Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht, in Petroläther und Wasser schwer löslich.

$C_{11}H_{16}O_2$  (180.4) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 73.16 H 8.99

*Bis-p-nitrobenzoat*: Schmp. 111.5° (aus Petroläther/Äthanol (2:1)).

$C_{25}H_{22}N_2O_8$  (478.5) Ber. C 62.76 H 4.64 N 5.85 Gef. C 61.86 H 5.05 N 5.05

*ω-Brom-pivalophenon*: 50 g (0.28 Mol) *ω-Hydroxy-pivalophenon* werden mit 200 ccm rauchender *Bromwasserstoffsäure* 20 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die anfangs homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.3</sub> 118–119°; Ausb. 43.5 g (64 % d. Th.);  $n_D^{20}$  1.5492. Geht man vom Acetoxy-pivalophenon aus, so beträgt die Ausb. 72 % d. Th.

Durch mehrfaches Destillieren i. Feinvak. unter Verwendung einer kurzen Kolonne kann *Brom-pivalophenon* völlig farblos und analysenrein erhalten werden.  $n_D^{20}$  1.5489.

$C_{11}H_{13}BrO$  (241.1) Ber. C 54.79 H 5.43 Br 33.14 Gef. C 54.62 H 5.18 Br 33.06

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Hellrote Kristalle vom Schmp. 169° (aus Äthanol/Essigester (10:1)).

$C_{17}H_{17}BrN_4O_4$  (421.3) Ber. C 48.17 H 4.07 Br 18.97 Gef. C 48.71 H 4.07 Br 19.19

*Phenylsemicarbazon*: Farblose Kristalle vom Schmp. 186° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{20}BrN_3O$  (374.3) Ber. C 57.76 H 5.39 Br 21.35 Gef. C 57.81 H 5.44 Br 21.69

*Spaltung des Brom-pivalophenons*: 32 g (0.15 Mol) *Brom-pivalophenon* werden mit einer Lösung von 25 g (0.4 Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ccm 70-proz. Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Die Öffnung des Kühlers ist mit zwei Waschflaschen verbunden, die mit je 5 ccm *Brom* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gefüllt sind. Nach 1 stdg. Kochen ist die Spaltung vollendet. Zum Kolbenrückstand werden 50 ccm Wasser gegeben, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Sodann wird die wäbr. Phase angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle werden nach Eiskühlung abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausb. 15.3 g (84 % d. Th.) *Benzoessäure* vom Schmp. 122°. Der Inhalt der Waschflaschen wird in 50 ccm Wasser gegossen und so viel Natriumhydrogensulfid unter Umschütteln zugegeben, bis die organische Phase farblos geworden ist. Danach wird diese Schicht abgetrennt, mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Mit einer kurzen Kolonne wird der überschüss. Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt und der Rückstand destilliert: *1,2-Dibrom-2-methylpropan* vom Sdp. 147–151°;  $n_D^{20}$  1.5114 (Lit.<sup>13)</sup>; Sdp. 149°;  $n_D^{20}$  1.5119).

<sup>13)</sup> W. KRESTINSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2757 [1922].

*ω*-Jod-pivalophenon: 3.5 g (0.02 Mol) *ω*-Hydroxy-pivalophenon werden mit 15 ccm konz. Jodwasserstoffsäure 5 Min. gekocht. Die anfangs homogene Lösung hat sich dann in zwei Schichten getrennt. Nach dem Abkühlen wird, wie üblich, aufgearbeitet und destilliert. Sdp.<sub>0.05</sub> 150–151°; Ausb. 1.5 g (26 % d. Th.).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>JO (288.1) Ber. C 45.85 H 4.55 J 44.05 Gef. C 45.78 H 4.55 J 49.17

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Hellrote Kristalle vom Schmp. 155° (aus Äthanol).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>JN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (458.3) Ber. C 43.60 H 3.66 J 27.10 Gef. C 44.01 H 3.69 J 26.41

*α,γ*-Diacetoxy-neopentylbenzol: 12 g (0.07 Mol) *α,γ*-Dihydroxy-neopentylbenzol werden mit 5 ccm Acetylchlorid übergossen und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des überschüss. Acetylchlorids wird der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.4</sub> 127–128°. Nach einigen Stunden erstarrt das Produkt langsam zu einer farblosen krist. Masse. Ausb. 15 g (91 % d. Th.). Schmp. 56–56.5° (aus Petroläther (30–50°)).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (264.3) Ber. C 68.18 H 7.63 2CH<sub>3</sub>CO 32.57  
Gef. C 68.08 H 7.57 CH<sub>3</sub>CO 32.07

*α*-Hydroxy-*γ*-acetoxy-neopentylbenzol: 18 g (0.1 Mol) *α,γ*-Dihydroxy-neopentylbenzol werden mit 7.8 g (0.1 Mol) Acetylchlorid übergossen und 1/2 Stde. auf 80° erwärmt. Danach wird das Produkt bei 0.4 Torr destilliert. Der bei 131–132° übergehende Anteil besteht zu annähernd 90 % aus dem Monoacetat. Der Rest ist unverändertes Diol, das Auftreten von Diacetat wurde nicht beobachtet. Ausb. 16 g (72 % d. Th.) farbloses, viskoses Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5113.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 1CH<sub>3</sub>CO 19.36  
Gef. C 69.01 H 7.84 CH<sub>3</sub>CO 17.64

*ω*-Acetoxy-pivalophenon: 11 g (0.05 Mol) *α*-Hydroxy-*γ*-acetoxy-neopentylbenzol werden in 30 ccm Eisessig gelöst. Dazu wird teilweise eine Lösung von 4 g (0.04 Mol) Chromsäure in 50 ccm Eisessig gegeben. Das Gemisch erwärmt sich von selbst auf etwa 40°. Nach beendiger Zugabe wird über Nacht stehengelassen und danach in 20 ccm Wasser gegossen. Die wäbr. Lösung wird dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätheranteile werden mit verdünnter Natriumcarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird bei 0.4 Torr destilliert. Von 120–126° geht ein farbloses Öl über, das im Brechungsindex (n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5087) mit Acetoxy-pivalophenon, das auf anderem Wege erhalten wurde, übereinstimmt. Ausb. 7 g (67 % d. Th.).

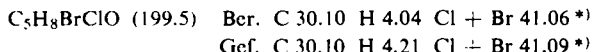
Versuch zur Darstellung von Chlor-pivaloylchlorid: 4.2 g (0.035 Mol) Hydroxy-pivalinsäure werden mit 9.0 g (0.075 Mol) Thionylchlorid übergossen und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Gemisch bei 12 Torr destilliert. Von 108–115° geht eine farblose Flüssigkeit über, die stark nach Säurechlorid riecht. Sdp.<sub>12</sub> 113–114°. Ausb. 5.2 g (94 % d. Th.). Die Verbindung enthält Cl und S, ist also sicher nicht Chlor-pivaloylchlorid. Wahrscheinlich handelt es sich um den Chlorsulfinsäureester des Hydroxy-pivaloylchlorids.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (219.1) Ber. C 27.41 H 3.68 Cl 32.37 S 14.63  
Gef. C 27.95 H 3.74 Cl 33.92 S 11.63

Brom-pivalinsäure: 36 g (0.3 Mol) Hydroxy-pivalinsäure werden mit 200 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen und 24 Stdn. auf 95–100° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 500 ccm Wasser verdünnt und zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die äther. Lösung wird mit Wasser bromwasserstofffrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bleiben 48 g (88 % d. Th.) gelbe, große Kristalle vom Schmp. 46–48°. Diese rohe Brom-pivalinsäure ist für die Verarbeitung auf Säurechlorid genügend rein. Schmp. 52° (aus Petroläther (30–50°)).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub> (181.0) Ber. C 33.17 H 5.01 Br 44.14 Gef. C 33.78 H 5.16 Br 43.31

*Brom-pivaloylchlorid*: 36 g (0.2 Mol) *Brom-pivalinsäure* werden mit 30 g (0.25 Mol) *Thionylchlorid* übergossen und 4 Stdn. unter Rückfluß auf 80° erwärmt. Danach wird der Kolbeninhalt destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 64.5°;  $n_D^{20}$  1.4808; Ausb. 34 g (87 % d. Th.).

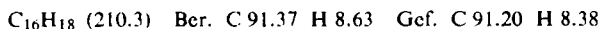


\*) Als Cl ermittelt

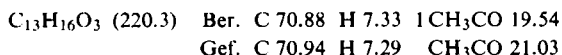
*Umsetzung von Brom-pivaloylchlorid mit Benzol nach Friedel-Crafts*: Zu einer Suspension von 10 g (0.075 Mol) Aluminiumchlorid in 500 ccm Benzol werden vorsichtig 15 g (0.075 Mol) Brom-pivaloylchlorid gegeben. Die Reaktion setzt unter Chlorwasserstoffentwicklung sofort ein. Ist sie beendet, wird das Gemisch auf Eis gegossen und die benzol. Schicht abgetrennt. Diese wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols wird bei 0.6 Torr destilliert:

1. bis 100°: 2.5 g gelbliche Flüssigkeit
2. 100–130°: 4.5 g gelbes Öl
3. 130–220°: 1.0 g rotes Öl
4. 220–230°: 4.0 g gelbes, sehr dickes Öl
5. Rückstand: 1.5 g schwarzes Harz

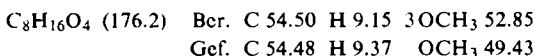
Frakt. 2 schied beim Abkühlen farblose Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und vorsichtig mit Äther gewaschen: farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 127° (aus Äthanol/Wasser (10:1)). Misch-Schmp. mit *meso-2,3-Diphenyl-butan* 126.5–127°. Die IR-Spektren beider Verbindungen stimmen überein. Aus den anderen Fraktionen konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden.



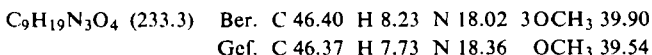
*Acetoxy-pivalophenon*: 18 g (0.1 Mol) *Acetoxy-pivaloylchlorid* läßt man unter Umschütteln einer Suspension von 16 g (0.12 Mol) Aluminiumchlorid in 100 ccm Benzol zutropfen. Die Reaktion kommt unter HCl-Entwicklung rasch in Gang. Nach ihrer Beendigung wird, wie üblich, aufgearbeitet und destilliert. Bei 1 Torr geht zwischen 130 und 140° ein blaßgelbes Öl über, das fast reines *Acetoxy-pivalophenon* ist. Ausb. 10 g (45 % d. Th.);  $n_D^{20}$  1.5072. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.



*Tris-methoxymethyl-acetaldehyd (Trimethyl-pentaerythrose)*: 107 g *Pentaerythrit-trimethyläther* werden bei Gegenwart von 41 g *Aluminiumisopropylat* mit 120 g *Zimtaldehyd* nach den Angaben von H. SCHINZ und A. LAUCHENAUER<sup>14)</sup> oxydiert. Das Rohdestillat, das 32 % Aldehyd enthielt, wurde zur Entfernung des nicht umgesetzten Alkohols mit Borsäure verestert<sup>15)</sup> und erneut destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 98–100°.



*Semicarbazon*: Schmp. 200° (aus Äthanol).



[ $\omega,\omega',\omega''$ -Trimethoxy-tert.-butyl]-phenyl-carbinol: Der Grignard-Lösung aus 1.6 g Magnesium und 10 g *Brombenzol* in 150 ccm Äther läßt man unter Rühren eine Lösung von 10.5 g

<sup>14)</sup> Helv. chim. Acta 32, 1265 [1949].

<sup>15)</sup> F. O. ZEITSCHEL, Engl. Pat. 252570; C. 1926 II, 1786.

*Tris-methoxymethyl-acetaldehyd* in 20 ccm Äther zutropfen. Schon nach Zusatz weniger ccm bildet sich eine dicke weiße Fällung. Um die Mischung rührfähig zu erhalten, wird weiterer Äther, insgesamt 600 ccm, zugesetzt. Es wird wie üblich aufgearbeitet und destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 93°; Rohausb. 5.6 g (32.5 % d. Th.). Das Destillat erstarrte. Schmp. 64–65° (aus Petroläther (50–80°)).

$C_{14}H_{22}O_4$  (254.3) Ber. C 66.20 H 8.73 Gef. C 66.16 H 8.85

*Trimethoxy-pivalophenon*: 3.09 g [ $\omega.\omega'.\omega''$ -Trimethoxy-*tert.*-butyl]-phenyl-carbinol werden in Eisessig bei 40° mit 0.9 g Chromtrioxyd oxydiert. Das Keton wird destilliert und aus Petroläther umkristallisiert. Sdp.<sub>0,4</sub> 160°; Schmp. 30–31°; Ausb. 2 g (65 % d. Th.).

$C_{14}H_{20}O_4$  (252.3) Ber. C 66.64 H 8.01 3OCH<sub>3</sub> 37.30 Gef. C 66.94 H 8.13 OCH<sub>3</sub> 34.81

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Kristalle vom Schmp. 137° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{24}N_4O_7$  (432.4) Ber. C 55.55 H 5.60 N 12.96 3OCH<sub>3</sub> 21.53  
Gef. C 55.72 H 5.76 N 13.04 OCH<sub>3</sub> 21.30

*Versuch zur alkalischen Spaltung des Trimethoxy-pivalophenons*: 0.150 g Trimethoxy-pivalophenon werden mit 1 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Anschließend versetzt man die Lösung mit 10 ccm Wasser und destilliert zur Entfernung des Methanols 9 ccm über eine kleine Kolonne. Aus der trüben Flüssigkeit scheiden sich über Nacht einige ölige Tröpfchen ab, die, in Äther aufgenommen, nach Verdampfen des Äthers mit 0.25 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, 0.165 g des gelben 2.4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp. 135°, entsprechend 65 % des eingesetzten Ketons, ergeben. Die alkalisch-wäßr. Phase schied nach Ansäuern keine Benzoesäure aus.