

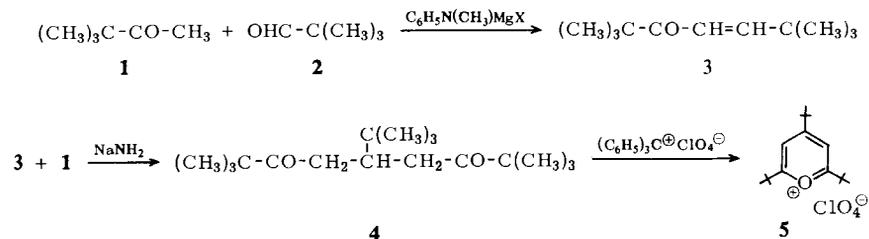
Wolfgang Rundel

Notiz über die Darstellung von 2.2.8.8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-(3.7) und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 1. Juli 1968)

Eine Notiz von *Dimroth* und *Mach*¹⁾ veranlaßt mich zur Mitteilung des in Tübingen ausgearbeiteten Synthesewegs²⁾ für das 1.5-Diketon **4** und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat (**5**). Auf dem im Formelschema angegebenen Weg erhält man durch Kondensation von Pinakolon (**1**) mit Pivalinaldehyd (**2**) nach *Colonge*³⁾ über das Ketol das α,β -ungesättigte Keton **3**. Michael-Addition einer weiteren Molekel Pinakolon führt zu **4**, das durch kurzes Erhitzen mit 1 Mol Trityl-perchlorat in Eisessig in das Pyryliumsalz **5** übergeht.



Der Autor dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Hilfe und Herrn Professor Dr. *Eugen Müller* für vielfältige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2.2.6.6-Tetramethyl-A⁴-heptonon-(3) (**3**): Zu dem nach *Colonge*^{3a)} bereiteten *Magnesiummethylanylid* ($1/3$ Mol) in Äther/Benzol tropft man unter Rühren die Lösungen von $1/3$ Mol *Pivalinaldehyd* (28.5 g) und (nach $1/2$ stdg. Rühren) $1/3$ Mol *Pinakolon* (33 g) in je ca. 50 cem absol. Benzol. Nach 24 Stdn. schüttelt man mit einer zur Zersetzung der Mg-Salze und zur Bindung des Methylanylins ausreichenden Menge $2n$ HCl, entfernt aus der organischen Phase das Lösungsmittel, destilliert nach Zugabe von etwas Jod (zur Beschleunigung der Wasserabspaltung) langsam im Säbelkolben und erhält 36 g (65%) kristallin erstarrendes **3** vom Sdp. 194°. Nach Kristallisation aus wenig Methanol bei -5° Schmp. 42–43°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.44 H 11.81

NMR (in CDCl_3): τ AB-System 3.0/3.6 ($J = 15$ Hz); 8.83, 8.9 (tert.-Butyl).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 146–147° (Lit.⁴⁾; 145–146°).

1) *K. Dimroth* und *W. Mach*, *Angew. Chem.* **80**, 489 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 460 (1968).

2) *l. c.*¹⁾, Anm.⁴⁾.

3) ^{3a)} *J. Colonge*, *Bull. Soc. chim. France* [5] **1**, 1101 (1934); ^{3b)} *J. Colonge*, ebenda [5] **2**, 57 (1935).

4) *K. B. Wiberg* und *T. W. Hutton*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5367 (1954); **3** ist dort als Flüssigkeit vom Sdp.₂₉ 87° beschrieben.

2.2.8.8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-(3.7) (4): Zur Lösung von 36 g **3** und 21.5 g *Pinakolon* (je 21.5 mMol) in 150 ccm Toluol (oder Benzol) gibt man *Natriumamid*-Suspension (in Toluol oder Xylol) entsprechend 8.5 g Amid (21.5 mMol), und läßt 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Waschen mit Wasser, Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Entfernen geringer Mengen öligler Nebenprodukte liefert 43 g (75%) rohes, Umkristallisieren aus ca. 30 ccm Methanol 36 g (64%, neben weiteren Mengen aus der Mutterlauge) reines **4** vom Schmp. 53° und schwachem, an Campher erinnernden Geruch.

$C_{17}H_{32}O_2$ (268.4) Ber. C 76.06 H 12.02 Gef. C 76.56 H 12.04

NMR (in CCl_4): Multiplett um τ 7.7 (5 Prot.); 8.87, 9.13 (2 und 1 tert.-Butyl).

2.4.6-Tri-tert.-butyl-pyryliumperchlorat (5): 7.0 g des 1.5-Diketons **4** und 9.0 g *Triphenylmethyl-perchlorat* (je 26 mMol) werden in 50 ccm Eisessig p. a. 30 Min. gerade am Sieden gehalten. Durch Zugabe von 150 ccm absol. Äther nach dem Erkalten kristallisieren 8.0 g (87%) **5** als farblose feine Nadeln. Nach Waschen mit absol. Äther Schmp. 266—267° (korr.). Umkristallisation aus wenig Eisessig unter Zusatz von Äther.

$C_{17}H_{29}O]ClO_4$ (348.9) Ber. Cl 10.15 Gef. Cl 10.34

NMR (in CD_3COCD_3): τ 1.85 (2 Prot.), 8.4, 8.5 (2 und 1 tert.-Butyl).

[273/68]