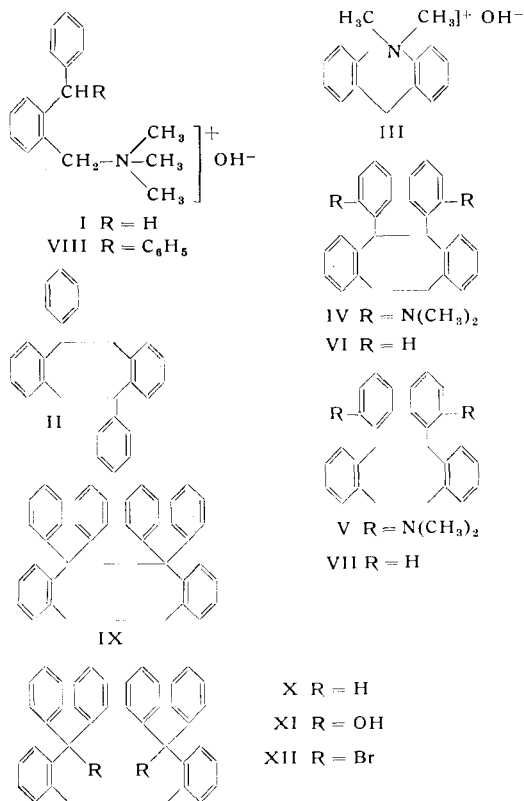


Legierung in Dioxan und anschließende Hydrolyse in Verbindung X, Fp = 169 °C, übergeht, die aus o-Benzhydryl-benzylbromid und Mg oder Ag synthetisiert wurde. Auch die eindeutige Synthese des Kohlenwasserstoffes gelang ausgehend vom Dibenzyl-o,o'-dicarbonsäure-dimethylester durch Umsatz mit überschüssigem Phenyllithium über XI, Fp = 248–250 °C, Ersatz der beiden



Hydroxyle durch Brom mit PBr₃ zu XII, Fp = 184–187 °C (Zers.), und Behandeln des Dibromides mit Silberstaub in Benzol. Das synthetische Produkt schmolz ebenfalls bei 159 °C, zeigte mit dem durch Hofmann-Abbau gewonnenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression und ließ sich in gleicher Weise durch K-Na-Legierung zur Verbindung X, Fp = 169 °C, aufspalten.

Erstaunlich ist die Beständigkeit der Verbindung IX, die als ringgeschlossenes Hexaphenyläthan-Derivat beim Erhitzen radikalartig zerfallen könnte. Beim Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln konnte jedoch bis zu den angewandten Temperaturen über 200 °C das Auftreten einer Radikalfärbung nicht beobachtet werden. Anscheinend verhindert die Achtringstruktur eine Radikaldissoziation.

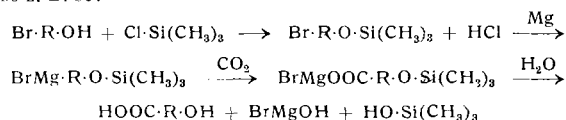
Eingegangen am 3. August 1956 [Z 376]

Schutz von Hydroxyl-Gruppen

Von Prof. Dr. F. RUNGE und Dr. phil. H. HERBST

Institut für technische Chemie der Universität Halle

Wir haben seit einiger Zeit mit Vorteil aliphatische oder aromatische Hydroxyl-Gruppen durch Umsatz mit Trimethyl-chlor-silan geschützt. Zu Grignard-Reaktionen z. B. braucht man nur die Oxyhalogen-Verbindung mit Trimethylchlorsilan, das heute käuflich ist, umzusetzen, um dann in ätherischer oder besser in einer Lösung von Tetrahydrofuran die Grignard-Reaktion vorzunehmen. Bei der folgenden Zersetzung mit Wasser oder verdünnten Säuren spaltet sich gleichzeitig Trimethylsilanol ab. Also z. B. so:



Ähnliche Umsetzungen solcher geschützten Hydroxyl-Verbindungen in Abwesenheit von Wasser, z. B. nach Friedel-Crafts und auch Halogenierungen sind möglich. Eine weitere Anwendung wäre die destillative Trennung isomerer Hydroxyl-Verbindungen, deren Siededifferenz nach ihrer „Siliconierung“ steigt.

Nähere Einzelheiten folgen an anderer Stelle.

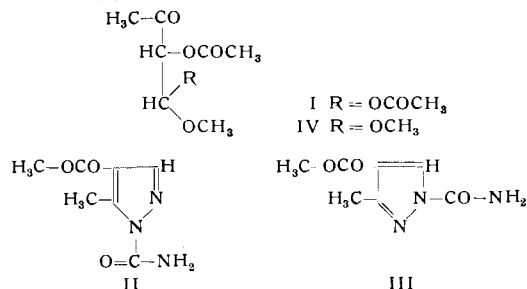
Eingegangen am 13. September 1956 [Z 385]

Einwirkung von Bleitetraacetat auf β -Ketobutyraldehyd-dimethylacetal

Von Dr. H. PLIENINGER und Dipl.-Chem. ROLF MÜLLER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Als Ausgangsprodukte für Synthesen alicyclischer Verbindungen benötigen wir Derivate des α -Hydroxy- β -ketobutyraldehyds. Zur Darstellung gingen wir von β -Ketobutyraldehyd-dimethylacetal*) aus, das wir in Eisessig mit Bleitetraacetat umsetzten. Das erwartete α -Acetoxy- β -ketobutyraldehyd-dimethylacetal IV entstand nur in sehr geringer Ausbeute. Das Hauptprodukt (Ausbeute 40%) war ein Hemiacetal der Struktur I.



Zur Sicherung der Konstitution wurden dargestellt: 1) Mit Semicarbazid das Pyrazol-Derivat II, das sich beim Umkristallisieren aus Wasser in das Isomere III umlagert; 2) mit Methanol das Dimethylacetal IV; 3) mit Glykol das Ketal des Hemiacetals.

Vom Vollacetal IV ausgehend wurde mit Lithiumaluminium-Hydrid α , β -Dioxy-butyraldehyd-dimethylacetal dargestellt und durch Kuhn-Roth-Bestimmung die endständige Methyl-Gruppe gesichert.

An der Reindarstellung des freien α -Hydroxy- β -ketobutyraldehyds, der ein Methylhomologes des Reduktions ist, wird noch gearbeitet.

Eingegangen am 17. September 1956 [Z 388]

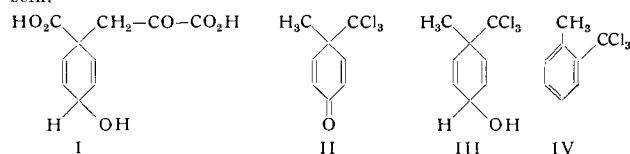
Die Dienol-Benzol-Umlagerung

Von Dr. H. PLIENINGER und GUNDA KEILICH

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Aromatisierung alicyclischer Verbindungen ist im Hinblick auf die Biosynthese aromatischer Naturstoffe von besonderer Bedeutung.

Nach der Isolierung der Prephensäure I aus Mutanten von *Neurospora* durch Davis¹⁾ und dem Nachweis ihres Übergangs in Phenyl-brenztraubensäure, scheint die Umlagerung des Dienol-Systems in das Benzol-System von allgemeiner Bedeutung zu sein.



Wir haben als einfaches Modell aus dem Dienon II nach Meerwein-Ponndorf mit 60% Ausbeute den sek. Alkohol III dargestellt, und die Eigenschaften dieses Dienols untersucht. Bisher fanden wir keine Anzeichen für eine cis-trans-Isomerie. Im Vergleich zu den tert. Alkoholen, die Th. Zincke²⁾ durch Einwirkung von Grignard-Reagentien auf das Dienon II erhalten hatte, ist der neu gewonnene Alkohol sehr beständig. Er verändert sich nicht beim kurzen Erhitzen über den Fp von 142 °C und beim Behandeln mit Alkali. Unter Luftabschluß hat sich die Verbindung seit zwei Monaten nicht verändert. Unter dem Einfluß von Mineralsäure entsteht 2-Trichlormethyltoluol (IV), eine Verbindung, die mit konz. Schwefelsäure in 2-Methylbenzoesäure übergeht. Der Mechanismus dürfte einer vinylogenen Wagner-Meerwein-Umlagerung entsprechen.

Ganz analog verlief die Reduktion des 4-Dichlormethyl-4-methyl-cyclohexadienons und die Umlagerung des Reaktionsprodukts zu 2-Methyl-benzalchlorid.

Wir schlagen für diese Reaktion den Namen „Dienol-Benzol-Umlagerung“ ähnlich der bereits eingebürgerten Bezeichnung „Dienon-Phenol-Umlagerung“ vor.

Eingegangen am 17. September 1956 [Z 387]

*) Freundliche Gabe der Chemischen Werke Hüls.

¹⁾ U. Weiss, C. Gilvarg, E. S. Mingioli u. B. D. Davis, Science [Washington] 119, 774 [1954].

²⁾ Th. Zincke, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 899 [1908].