

144. Emil Buchta und Günter Scheuerer¹⁾: Versuche zur Synthese von Steroiden, IX. Mitteil.²⁾: 2-[2-Methyl-cyclopentyl]-9-methyl- $\Delta^{4,10}$ bzw. 5,10 -oktalon-(1)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 14. Dezember 1955)

Der über [2-Methyl-cyclopentyliden]-cyanessigsäure-äthylester zugängliche [2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester wird mit β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthylbromid zum [β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester umgesetzt; Verseifung, Decarboxylierung und Cyclisierung liefert das ungesättigte Keton.

In Weiterführung unserer Versuche berichten wir in der vorliegenden Arbeit über ein Oktalon-(1)-Derivat, das die Ringe A, B und D des Steranskeletts mit der angulären Methylgruppe zwischen A/B enthält. Beim Aufbau dieses ungesättigten Ketons bedienten wir uns wie in früheren Arbeiten³⁾ zur Darstellung entsprechend substituierter Tetralon-(1)-Derivate der Malonester-Synthese. Da zuerst an die Kondensation des [β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-malonsäure-diäthylesters mit *o*-Methyl-cyclopentylbromid gedacht war, mußten wir uns mit der Gewinnung des Bromids beschäftigen.

Alle Versuche, 2-Methyl-cyclopentanol-(1), das wir durch LiAlH₄-Reduktion des 2-Methyl-cyclopentanons-(1) erhielten, in präparativ guter Ausbeute in das Bromid überzuführen, schlugen fehl. C. D. Nenitzescu und Mitarbb.⁴⁾ erwähnen die Verbindung einmal als Zwischenprodukt bei der Darstellung von [2-Methyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure aus dem 2-Methyl-cyclopentanol-(1). Nach ihren Angaben läßt man auf den Alkohol bei 70° 2 Stdn. lang Bromwasserstoffsäure (*d* 1.49) einwirken. Leider werden in der kurzen Notiz weder Siedepunkt noch Ausbeute angegeben. Wir arbeiteten die Vorschrift nach und erhielten fast quantitativ 3-Methyl-cyclopenten-(1) (Sdp. 70°) und 1-Methyl-cyclopenten-(1) (Sdp. 75°). Dieses Ergebnis überraschte nicht, da bekannt ist, daß bei der Veresterung sekundärer alicyclischer Alkohole mit Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Wasser beträchtliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstehen. Auch beim Arbeiten mit PBr₃ ohne Lösungsmittel bei 0° erhielten wir zu 75% wiederum die beiden Kohlenwasserstoffe und das gewünschte Bromid, das bei 148–150° unter HBr-Entwicklung als dunkelgrüne, trübe Flüssigkeit überging. Durch Vakuumdestillation fiel es bei Sdp.₁₅ 46–47° farblos und klar an und war frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, jedoch betrug die Ausbeute nur 10%. Änderung der Versuchsbedingungen, wie z. B. Umsetzung in Äther unter Eiskühlung, führte zum gleichen Ergebnis. Die beste Ausbeute (44%) ergab sich beim Arbeiten in Benzol-Lösung bei Raumtemperatur und Isolierung der Substanz ohne Wasserdampfdestillation. Aber auch hier bekamen wir kein vollkommen reines Produkt. Aus den Analysenwerten ließ sich errechnen, daß das Bromid ungefähr 5% nicht umgesetzten Alkohol enthielt, der wegen des fast gleichen Siedepunktes nicht abtrennbar war.

Die Kondensation des Bromids mit der Kaliumverbindung des [β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-malonsäure-diäthylesters verlief negativ. Bei der Aufarbeitung wurde der Malonester zurückgewonnen; die beobachtete Bildung von Kaliumbromid ist wiederum durch die Abspaltung von HBr aus dem *o*-Methyl-cyclopentylbromid zu erklären.

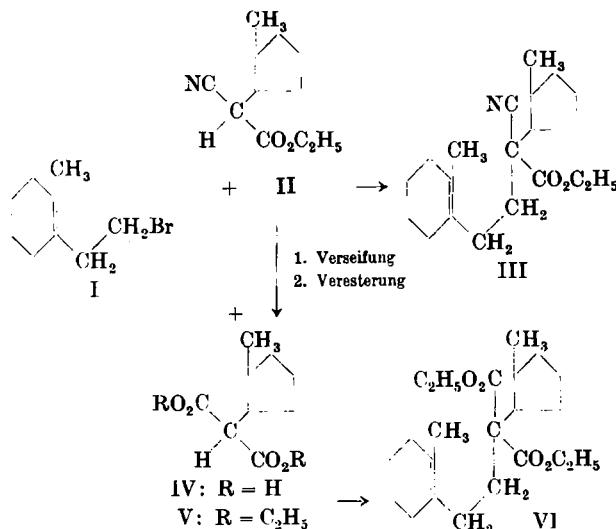
¹⁾ Dissertation. G. Scheuerer, Erlangen 1954.

²⁾ VIII. Mitteil.: E. Buchta u. H. Weidinger, Liebigs Ann. Chem. **597**, 126 [1955].

³⁾ E. Buchta u. S. Dauner, Chem. Ber. **81**, 247 [1948]; E. Buchta, H. Galster u. F. Luther, Chem. Ber. **82**, 126 [1949]. ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2062 [1938].

Da wir so nicht weiterkamen, mußte ein Weg beschritten werden, der nicht über das Bromid führte. Nach Untersuchungen von P. Ruggli, O. Leupin und A. Businger⁵⁾ sowie W. Braker, E. J. Pribyl und W. A. Lott⁶⁾ ist bei Malonester-Synthesen die Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäureestern den Halogenkomponenten dann vorzuziehen, wenn letztere dazu neigen, leicht Halogenwasserstoff abzuspalten. Den *p*-Toluolsulfonsäureester des 2-Methyl-cyclopentanols-(1) stellten wir dar aus den Komponenten in Benzol-Lösung mit Pyridin als Salzsäure bindendes Mittel. Nach viertätigem Stehenlassen bei Raumtemperatur war Pyridin-hydrochlorid ausgefallen, und nach der Aufarbeitung resultierte der Ester als hellgelbes, leicht bewegliches Öl. Da W. Hückel und H. Kindler⁷⁾ dieses Tosylat nicht zur Kristallisation bringen konnten, versuchten wir es durch Hochvakuumdestillation zu reinigen. Bei einer Ölbadtemperatur von 170°/0.3 Torr trat aber totale Zersetzung unter Verkohlung ein. In einer nach Abschluß unserer Versuche erschienenen Arbeit gelang es W. Hückel und W. D. Sauerland⁸⁾, das rohe *p*-Toluolsulfonat durch Anreiben mit Petroläther bei -70° kristallin zu erhalten. Der *p*-Toluolsulfonsäureester des *cis*-2-Methyl-cyclopentanols-(1) schmilzt bei 14.2°, die *trans*-Form bei 34.4°. Unser rohes *p*-Toluolsulfonat ergab mit Malonsäure-diäthylester in einer Ausbeute von 8% den [2-Methyl-cyclopentyl-(1)]-malonsäure-diäthylester.

Nachdem auch dieser Weg für präparative Zwecke nicht geeignet war, kamen wir über andere Zwischenprodukte zum Ziel. Der von E. Buchta und H. Schildknecht⁹⁾ beschriebene [2-Methyl-cyclopentyliden]-cyanessigsäure-äthylester wurde mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther zum [2-Methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (II) hydriert, welcher als Kaliumsalz in siedendem Toluol mit β-[2-Methyl-Δ¹-cyclohexenyl]-äthylbromid (I) in einer Ausbeute von 60 % zum [β-(2-Methyl-Δ¹-cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (III) umgesetzt wurde.



Die Verseifung von III, Decarboxylierung zur α,γ-disubstituierten Buttersäure und Cyclisierung hätte das gewünschte Oktalon-(1)-Derivat ergeben sollen. Allein die große Widerstandsfähigkeit der Nitrilgruppe gegenüber verseifenden Mitteln verhinderte eine

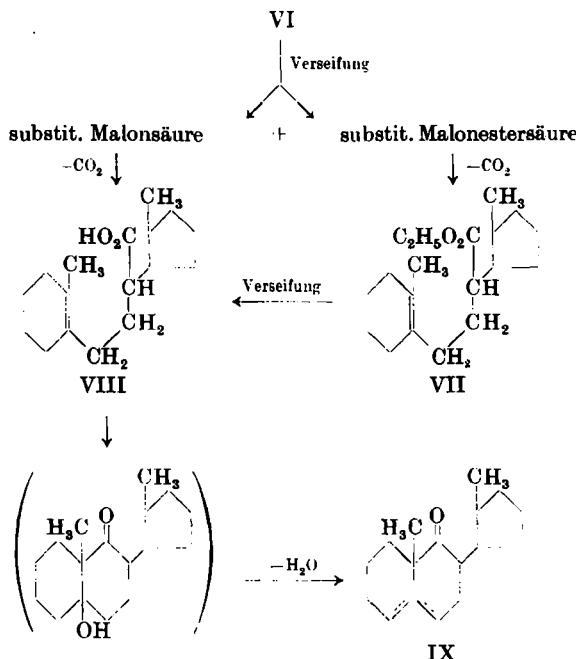
⁵⁾ Helv. chim. Acta **24**, 339 [1941]. ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 868 [1947].

⁷⁾ Chem. Ber. **80**, 202 [1947]. ⁸⁾ Chem. Ber. **87**, 1003 [1954].

⁹⁾ Dissertat. H. Schildknecht, Erlangen 1953.

Fortführung in diesem Sinne. Die übliche Verseifungsmethode disubstituierter Cyanessigester durch Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure, welche, unter gleichzeitiger Decarboxylierung, die Buttersäure ergibt, schlug fehl. Bei 70 stdg. Kochen mit wäßrig-methanolischer Kalilauge konnte zwar Ammoniak in geringer Menge nachgewiesen werden, aber auch hier konnten wir nicht die Malonsäure in nennenswertem Umfang isolieren. Ebensowenig änderten sich die Verhältnisse, als amyalkoholisches Kali als verseifendes Agens, zwecks Erhöhung der Reaktionstemperatur, verwendet wurde. In geringer Menge (etwa 10%) konnte beim Ansäuern des alkalischen Auszuges eine Verbindung isoliert werden, die decarboxylierte, aber eine einwandfreie Sicherstellung des entstandenen Produkts war nicht möglich.

Diese Erfahrungen zwangen uns, folgenden Umweg zu wählen: II wurde mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge zur [2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure (IV) verseift. Es zeigte sich, daß schon in der Verbindung II die Nitrilgruppe gegenüber verseifenden Agentien sehr resistent ist, so daß erst nach zweitägigem Kochen vollständige Hydrolyse eintritt. IV wurde in den Ester V übergeführt, der nach Kondensation mit I den [β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester (VI) ergab. Während sich der [2-Methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (II) über die Kaliumverbindung mit dem Bromid I bei eintägigem Kochen in Toluol in einer



Ausbeute von 60 % zum Cyanessigester III umsetzt, kondensiert sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen der [2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester (V) aber nur mit 17 % zu VI. Verantwortlich für die geringe Reaktionsfreudigkeit muß, da alle anderen Substituenten gleich sind, die im Vergleich zur Nitrilgruppe räumlich wesentlich größere Carbäthoxygruppe gemacht werden. Wenn wir diese Reaktionshemmung sterischen Gründen zu-

schreiben, so muß es möglich sein, durch Volumenverminderung der reagierenden Stoffe und Erhöhung der Schwingungsenergie bessere Ausbeuten zu erzielen. Deshalb kondensierten wir nachfolgend nicht mehr über das Kaliumsalz, sondern über die zwar reaktionsträgere, aber kleinere Natriumverbindung und erhöhten die Reaktionstemperatur durch Arbeiten in Xylo um rund 30°. Die Ausbeuten stiegen so um das Doppelte, nämlich auf 36–40 %. Darüber hinaus konnte durch Änderung der Mengenverhältnisse der Partner keine Ausbeutesteigerung mehr erzielt werden.

Die Verseifung von VI führte zu einem Gemisch von substit. Malonsäure und Malonestersäure, aus dem erstere nicht abgetrennt werden konnte. Zur Trennung des Gemisches macht man sich die Tatsache zunutze, daß nach der Decarboxylierung Ester VII und Säure VIII durch Destillation rein erhalten werden können.

Zum Ringschluß wurde die Säure VIII mit $ZnCl_2$ in einem Gemisch aus Acetanhydrid/Eisessig¹⁰⁾ erhitzt, wobei das ungesättigte Keton IX in einer Ausbeute von 50 % entstand. Die Lage der Doppelbindung wurde nicht bestimmt. IX setzt sich nicht mit Ketonreagenzien um. Der Grund dürfte in einer sterischen Behinderung der CO-Gruppe durch die in den beiden *o*-Stellungen befindlichen Methyl- und *o*-Methyl-cyclopentyl-Reste zu suchen sein.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sprechen wir für eine Forschungsbeihilfe unseren aufrichtigen Dank aus.

Beschreibung der Versuche

2-Methyl-cyclopentanol-(1): In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rückflußkübler, Rührer, Tropftrichter, $CaCl_2$ -Rohr) werden 7.8 g $LiAlH_4$ (20% Überschuß) in 200 ccm absol. Äther durch kurzes Aufkochen möglichst gut suspendiert. Nach dem Abkühlen läßt man 68 g 2-Methyl-cyclopentanon-(1), in 50 ccm absol. Äther gelöst, unter starkem Rühren so zutropfen, daß der Äther stets schwach siedet. Hierbei scheidet sich die weiße Komplexverbindung aus, und nach beendeter Zugabe des Ketons röhrt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter gelindem Kochen unter Rückfluß weiter. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und starkem Rühren wird mit 50 ccm Wasser tropfenweise zersetzt; die Ätherschicht abgetrennt und 8–10-proz. Schwefelsäure hinzugegeben, bis das Aluminiumhydroxyd größtenteils wieder gelöst ist. Die wäßrige Phase wird ausgeäthert, die Ätherlösungen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers i. Vak. (da bei Normaldruck eine beträchtliche Menge 2-Methyl-cyclopentanol-(1) mit übergeht) wird der Rückstand fraktioniert. Sdp. 145 bis 148°. Ausb. 62 g (89.5% d. Th.).

$C_6H_{12}O$ (100.1) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.02 H 11.83

[2-Methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (II): In einem 1-l. Kolben werden 15 g [2-Methyl-cyclopentyliden]-cyanessigsäure-äthylester sofort mit aus 20 g Reinstaluminium frisch dargestelltem Aluminiumamalgam bedeckt, 550 ccm feuchter Äther hinzugegeben und 8 Std. zum schwachen Sieden erhitzt; hernach überläßt man die Reaktion noch 2 Tage bei Raumtemperatur sich selbst. In dieser Zeit hat fast das ganze Aluminiumamalgam reagiert, was daran zu sehen ist, daß jeder Aluminiumstreifen beiderseits mit einer Haut von Aluminiumhydroxyd bedeckt ist, womit gleichzeitig ein Aufquellen bis zur Kolbenhälfte verbunden ist. Das Aluminiumhydroxyd wird abgenutscht und sehr sorgfältig mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten Ätherlö-

¹⁰⁾ W. S. Johnson u. J. W. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 67, 1360, 1366 [1945].

sungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Sdp.₁₉ 145–147°. Ausb. 11.5 g (76% d.Th.). Farblose Flüssigkeit von schwachem Blausäuregeruch, die Brom in CCl_4 nicht entfärbt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$ (195.2) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17 Gef. C 67.71 H 8.59 N 6.81

[β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (III): In einem 500-cm³-Kolben (Rückflußkübler, CaCl_2 -Rohr) werden 2 g Kalium in 80 ccm absol. Toluol fein granuliert und nach dem Erkalten vorsichtig 10 g [2-Methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (II) hinzugegeben. Unter starker Wärmetönung fällt das weiße Kaliumsalz aus. Anschließend kocht man $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß, damit die letzten Kaliumreste umgesetzt werden. Nach dem Erkalten fügt man 12 g β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthylbromid (I), in 12 ccm absol. Toluol gelöst, hinzu und kocht 24 Stdn. unter Rückfluß bei einer Ölbadtemperatur von 140–150°. In dieser Zeit ist die anfangs zähflüssig dicke Masse durch Ausscheidung von KBr leicht beweglich geworden. Nach dem Abkühlen wird in 300 ccm Wasser gegossen, von der Toluolschicht abgetrennt und die alkalische wäßrige Schicht ausgeäthert. Die vereinigten gelben Toluol- und Ätherlösungen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel und den nicht umgesetzten Ausgangsstoffen verbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der i. Hochvak. destilliert wird. Sdp._{0.2} 151–152°. Ausb. 9.5 g (59% d.Th.). Sehr zähes, schwach gelbliches Öl, das Brom in Eisessig unter Ausscheidung eines schweren, farblosen Öles entfärbt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$ (317.4) Ber. C 75.67 H 9.84 N 4.41 Gef. C 75.25 H 9.92 N 4.47

[2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure (IV): Zu einer Lösung von 15 g [2-Methyl-cyclopentyl]-cyanessigsäure-äthylester (II) in 30 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd in 48 ccm Wasser. Die klare gelbe Lösung wird 2 Tage bei einer Ölbadtemperatur von 110–120° unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Alkohols hinterbleibt eine hellrote wäßrige Lösung, aus der sich teilweise das Kaliumsalz ausgeschieden hat. Nach Zugabe des doppelten Volumens Wasser werden die nicht vorseiften Produkte durch Ätherextraktion entfernt. Die wäßr. Lösung wird mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert, ausgeäthert (zum Schluß wird die wäßr. Lösung mit Natriumchlorid gesättigt); die gesamten Ätherextrakte werden zweimal mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers i. Vak. verbleibt ein gelber, zäher Rückstand, der nach einiger Zeit vollkommen kristallisiert. Die Säure kann aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 145–146° unter Decarboxylierung. Rohausb. 13.5 g (94% d.Th.).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.00 H 7.63

[2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester (V): 12 g rohe Säure IV werden mit 120 g absol. Äthanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 7 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüss. Alkohols verbleibt ein dunkelroter Rückstand, der nach dem Erkalten in 150–200 ccm Wasser gegossen wird, wobei sich der Ester als schweres, braunes Öl abscheidet. Man nimmt in Äther auf, schüttelt zuerst mit 2n Na_2CO_3 , dann zweimal mit Wasser durch und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert. Sdp.₂₀ 147–149°. Ausb. 9.8 g (61.5% d.Th.). Farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem fruchtartigem Geruch.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 64.44 H 9.15 Gef. C 64.41 H 9.17

[β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester (VI): In einem 250-cm³-Kolben (Rückflußkübler, CaCl_2 -Rohr) werden 2.2 g Natrium in 50 ccm absol. Xylol fein granuliert, nach dem Erkalten mit weiteren 120 ccm absol. Xylol versetzt und 24 g [2-Methyl-cyclopentyl]-malonsäure-diäthylester (V) hinzugegeben. Man heizt im Ölbad langsam auf 170° und kocht 2 Stdn. bei dieser Temperatur unter Rückfluß. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das in Xylol lösliche Natriumsalz. Nach dem Abkühlen fügt man 30.5 g β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthylbromid (I), in 10 ccm absol. Xylol gelöst, hinzu und erhitzt 24 Stdn. bei einer Ölbadtemperatur von 170–180° unter Rückfluß. Durch Abscheidung

von Natriumbromid wird die anfangs klare Lösung trübe. Nach dem Erkalten gießt man in 400 ccm Wasser, trennt die Xyloolschicht ab und äthert die wäßrige alkalische Lösung viermal aus. Die vereinigten gelben Xylool- und Ätherlösungen wäscht man mit Wasser neutral und trocknet sie mit Natriumsulfat. Die Lösungsmittel und nicht umgesetzten Ausgangsstoffe werden i. Vak. abdestilliert und der rote Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Sdp._{0,12} 168–170°. Ausb. 14 g (38.5% d.Th.). Zähes, farbloses Öl, das Brom in Eisessig entfärbt.



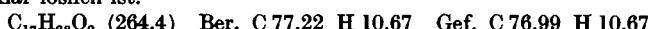
Verseifung und Decarboxylierung von VI: Zu 13 g VI gibt man eine Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol und kocht 24 Stdn. bei einer Ölbadtemperatur von 110–115° unter Rückfluß. Nach dem Erkalten destilliert man das Methanol i. Vak. vom ausgefallenen Kaliumsalz ab. Es bleibt ein bräunlicher fester Rückstand, der sich in 300 ccm Wasser klar löst. Man säuert unter Eiskühlung mit 2n H₂SO₄ bis zum Farbumschlag von Kongorot an und schüttelt die entstehende milchige Emulsion erschöpfend mit Äther aus, wobei man zuletzt mit NaCl sättigt. Die Ätherlösung wird einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein nicht kristallisierbarer brauner Rückstand, der aus einem Gemisch von substit. Malonsäure und Malonestersäure besteht.

Der Rückstand wird im Ölbad bei 160–165° decarboxyliert; die Kohlendioxyd-Entwicklung ist nach 2 Stdn. beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion erhöht man aber noch innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. die Temperatur auf 190°. Das zähe Produkt wird direkt destilliert und so der disubstituierte Essigsäure-äthylester von der disubstituierten Essigsäure getrennt.

[β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-essigsäure-äthylester (VII): Sdp._{0,1} 149–153°. Ausb. 3.4 g (32.8% d.Th.). Farbloses Öl, das Brom in Eisessig entfärbt.



[β -(2-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl)-äthyl]-[2-methyl-cyclopentyl]-essigsäure (VIII): Sdp._{0,05} 166–169°. Ausb. 4.6 g (49% d.Th.). Äußerst zähes, farbloses Öl, das Brom in Eisessig entfärbt. Mit 2n Na₂CO₃ bildet sich das feste Natriumsalz, das in Wasser klar löslich ist.



Verseifung von VII: 3 g VII werden mit einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung wird das Methanol abdestilliert und der braune Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wird einmal ausgeäthert (der Äther verworfen) und unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure bis zum Umschlag von Kongorot angesäuert. Man äthert die saure Lösung erschöpfend aus und trocknet mit Natriumsulfat. Sdp._{0,05} 171–174°. Ausb. 2.1 g (79% d.Th.).



2-[2-Methyl-cyclopentyl]-9-methyl- $\Delta^{4,10}$ bzw. 5,10 -oktalon-(1) (IX): Die Lösung von 8 g VIII in 80 ccm frisch dest. Acetanhydrid wird mit einer solchen von 1.02 g wasserfreiem Zinkchlorid in 51 ccm frisch dest. Eisessig versetzt und unter Durchleiten eines trockenen Stickstoffstroms 4½ Stdn. bei einer Ölbadtemperatur von 160° unter Rückfluß erhitzt. Die vorher farblose Lösung ist dann permanganatfarben geworden. Man zerstört mit 80 ccm Methanol und saugt die Lösungsmittel i. Vak. am Wasserbad ab. Die erhaltene violette Schmiede wird in Äther aufgenommen und dieser nacheinander mit Wasser, 2n HCl, Wasser, 2n NaOH und dreimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die dunkelrote Ätherlösung wird i. Vak. vom Äther befreit und die Substanz durch zweimalige Destillation gereinigt. Sdp._{0,05} 137–141°. Ausb. 3.6 g (49% d.Th.). Gelbstichiges Öl, das Brom in Eisessig entfärbt.

