

threo-Form IVa: Wie vorstehend wurden aus 0.5 g *erythro*-Brom-acetoxy-stearinsäure IIa 0.30 g (80% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 86–89° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol zeigte das Produkt den Schmp. 93–93.5° und wurde durch Mischprobe mit einem authent. Präparat¹⁰⁾ als *threo*-9.10-Dihydroxy-stearinsäure (IVa) identifiziert.

$C_{18}H_{36}O_4$ (316.5) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.06 H 11.28

Die Misch-Schmpp. von IV und IVa mit den Nebenprodukten der Epoxyd-Bildung (s. oben) zeigten keine Depression.

HERMANN STETTER und ELLI RAUSCHER

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XIX¹⁾

Zur Kenntnis des β -[Adamantyl-(1)]- β -oxo-propionsäure-äthylesters

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. April 1960)

Meinem lieben Kollegen, Herrn Prof. Dr. Erich Schmidt, zum 70. Geburtstag

Es werden eine Reihe von Reaktionen, ausgehend von dem durch Kondensation von Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid mit Äthoxymagnesium-malonester leicht zugänglichen β -[Adamantyl-(1)]- β -oxo-propionsäure-äthylester, beschrieben.

Kondensiert man Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I) mit Äthoxymagnesium-malonsäure-diäthylester nach der Methode von R. E. BOWMAN²⁾, so erhält man an Stelle des zu erwartenden Acylmalonesters β -[Adamantyl-(1)]- β -oxo-propionsäure-äthylester (II) in 85-proz. Ausbeute, dessen Entstehung wahrscheinlich durch Alkoholyse des primär entstandenen Acylmalonesters zu erklären ist. Mit Phenylhydrazin ergab II 1-Phenyl-3-[adamantyl-(1)]-pyrazolon-(5) (III).

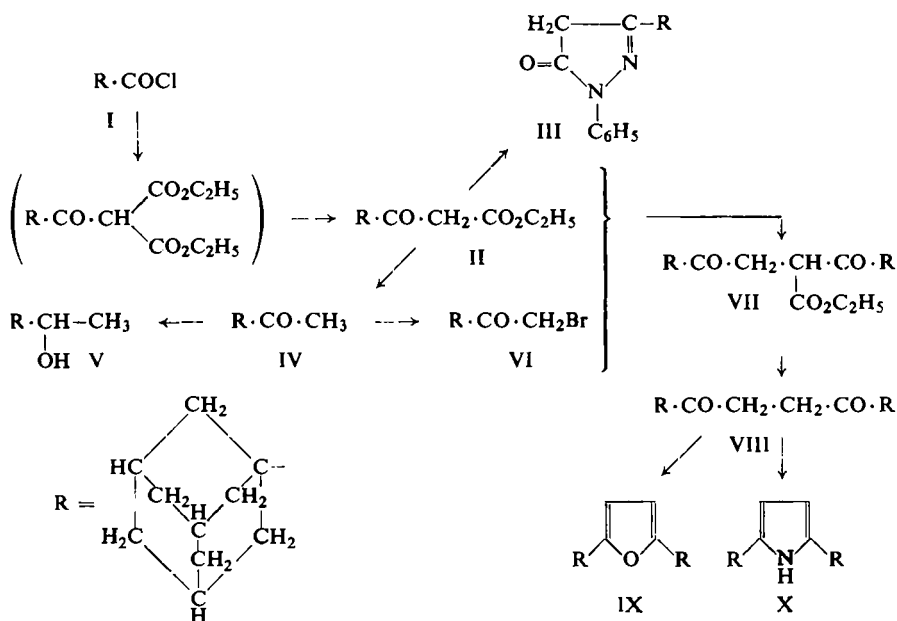
Aus II wurde durch Ketonspaltung mittels Eisessig/Schwefelsäure Methyl-adamantyl-(1)-keton (IV) in hoher Ausbeute erhalten. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen blieben die Versuche zur Herstellung von Adamantyl-(1)-äthylen durch Dehydratisierung von 1-[Adamantyl-(1)]-äthanol-(1) (V), das durch Lithiumalanat-Reduktion des Ketons IV leicht zugänglich ist, erfolglos.

Das aus dem Keton IV durch Bromierung leicht zugängliche Brommethyl-adamantyl-(1)-keton (VI) ergab bei der Kondensation mit der Natriumverbindung von II und anschließender Ketonspaltung des Esters VII 1.4-Di-[adamantyl-(1)]-butandion-(1.4) (VIII). Aus VIII konnte durch Dehydratisierung mittels Schwefelsäure 2.5-

¹⁾ XVIII. Mittel.: H. STETTER und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 1366 [1960].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 322.

Di-[adamantyl-(1)]-furan (IX) und durch Kondensation mit Ammoniak 2.5-Di-[adamantyl-(1)]-pyrrol (X) erhalten werden.



Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die großzügige Unterstützung durch Sachmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

β-[Adamantyl-(1)]-*β*-oxo-propionsäure-äthylester (II): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 3.6 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne unter Erwärmen mit einem Gemisch aus 11 ccm absol. Benzol und 1 ccm absol. Äthanol zur Reaktion gebracht, worauf man ein Gemisch aus 24.0 g Malonsäure-diäthylester, 7.0 g absol. Äthanol und 30 ccm absol. Benzol in der Weise zutropfen läßt, daß die Lösung von selbst im Sieden bleibt. Anschließend erhitzt man noch so lange, bis alles Magnesium gelöst ist. Das überschüss. Äthanol wird über eine kleine Kolonne mit dem Benzol als azeotropes Gemisch abdestilliert.

Zu dem zurückbleibenden *Äthoxymagnesium-malonsäureester* gibt man unter Eiskühlung und gutem Rühren 19.8 g *Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid*³⁾, gelöst in 30 ccm absol. Benzol, tropfenweise innerhalb von 30–40 Min. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß, worauf man erkalten läßt. Nach Zugabe von Eisstückchen fügt man so viel verd. Schwefelsäure hinzu, bis sich klare Schichten ausbilden. Die Benzolschicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der überschüss. Malonester bei 1 Torr vorsichtig abgezogen, wobei die Badtemperatur langsam auf 100° gesteigert wird. Der Rückstand destilliert bei 108–110°/0.06 Torr als farblose Flüssigkeit. Ausb. 80–85% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.4) Ber. C 71.97 H 8.86 Gef. C 72.03 H 8.88

³⁾ Herst.: H. STETTER und E. RAUSCHER, Chem. Ber. 93, 1161 [1960].

1-Phenyl-3-[adamantyl-(1)]-pyrazolon-(5) (III): 1.0 g *II* läßt man mit einem Gemisch aus 1 ccm *Phenylhydrazin*, 4 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser bei Raumtemp. stehen. Nach 15 Min. beginnt die Abscheidung von Kristallen. Nach 3 Stdn. saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.8 g (67% d. Th.), Schmp. 138–139°.

$C_{19}H_{22}N_2O$ (294.4) Ber. N 9.52 Gef. N 9.36

Methyl-adamantyl-(1)-keton (IV): Für die Herst. dieses Ketons genügt es, den nach dem Abdestillieren des überschüss. Malonesters zurückbleibenden Ketoester *II* ohne weitere Reinigung zu verwenden. 25 g dieses Rückstandes werden 3–4 Stunden mit einem Gemisch aus 50 ccm Eisessig, 30 ccm Wasser und 5.5 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten gießt man in 300 ccm Eiswasser, wobei sich das Keton als schnell erstarrendes Öl abscheidet. Nach dem Abtrennen kristallisiert man aus Methanol/Wasser um. Ausb. 94–96% d. Th., Schmp. 53–54°.

$C_{12}H_{18}O$ (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 81.19 H 10.18

*Oxim von IV*⁴⁾: Farblose Blättchen aus Dioxan/Wasser. Schmp. 182–184°.

$C_{12}H_{19}NO$ (193.3) Ber. N 7.25 Gef. N 7.14

*2,4-Dinitrophenylhydrazon von IV*⁴⁾: Orangefarbene Nadeln aus Essigsäure-äthylester/Äthanol. Schmp. 219–220°.

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ (358.4) Ber. N 15.63 Gef. N 15.53

α-[Adamantyl-(1)]-äthanol (V): Die Lösung von 8.9 g *IV* in 100 ccm absol. Äther läßt man einer Lösung von 1.5 g Lithiumalanat in 75 ccm absol. Äther innerhalb von 30 Min. unter Rühren zutropfen, erhitzt noch 30 Min. zum Sieden und versetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser und verd. Schwefelsäure. Die äther. Schicht wird abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und darauf eingengt. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes erhält man 8.5 g (96% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 75–76°.

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.71 H 10.96

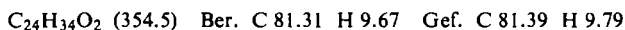
Brommethyl-adamantyl-(1)-keton (VI): 8.9 g *IV*, gelöst in 20 ccm absol. Äther, werden unter Eiskühlung mit einer Spaltelspitze Aluminiumbromid versetzt, worauf man unter Rühren 8 g *Brom* tropfenweise zugibt. Das *Brom* wird sehr schnell verbraucht, wobei das Reaktionsprodukt sich zum größten Teil kristallin abscheidet. Die Kristalle werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus wenig Methanol umkristallisiert. Aus der äther. Lösung erhält man nach dem Versetzen mit Wasser und Abdestillieren des Äthers noch einen weiteren Anteil. Ausb. 10.1 g (78% d. Th.), Schmp. 78–79°.

$C_{12}H_{17}BrO$ (257.2) Ber. Br 31.08 Gef. Br 31.18

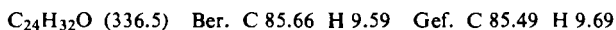
1,4-Di-[adamantyl-(1)]-butandion-(1,4) (VIII): Aus 15 g *II* wird unter starkem Rühren mit 1.4 g Natrium (gepulvert) in 150 ccm Äther die Natriumverbindung hergestellt. Die Reaktion setzt ziemlich heftig ein, wobei nach etwa 1 Stde. die Abscheidung der Natriumverbindung beginnt. Die vollständige Umsetzung dauert 1–2 Tage. Der so erhaltenen Suspension läßt man eine Lösung von 15.5 g *VI* innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren bei Raumtemp. zutropfen und erhitzt dann noch 1–2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Abfiltrieren des Natriumbromids destilliert man den Äther ab und erhitzt den sirupösen Rückstand von *VII* ohne weitere Reinigung mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen auf 0° kristallisiert das Reaktionsprodukt

⁴⁾ Nach R. L. SHRINER und R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, S. 171, John Wiley & Sons, New York 1948.

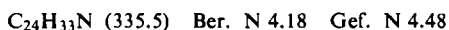
aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 9.2 g (43% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 132–133°.



2.5-Di-[adamantyl-(1)]-furan (IX): Die Lösung von 1.0 g VIII in 10 ccm konz. Schwefelsäure wird 15 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen, das blaßgelbe Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abpressen auf Ton wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (84% d. Th.), Schmp. 217°.



2.5-Di-[adamantyl-(1)]-pyrrol (X): 3.5 g VIII werden mit einer Lösung von 2 g Ammoniak in 10 ccm Methanol 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (95% d. Th.), Schmp. 227–228°.



KURT HEYNS, WOLFGANG WALTER und HARRY SCHARMANN

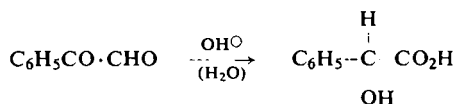
Beitrag zum Mechanismus der Disproportionierung des Phenylglyoxals zu Mandelsäure

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

(Eingegangen am 25. April 1960)

Die in alkalischer Lösung verlaufende, intramolekulare Disproportionierung von Phenylglyoxal, dessen Wasserstoff in der Aldehydgruppe durch Deuterium ersetzt ist, erfolgt ausschließlich unter intramolekularer Verschiebung des Deuteriums an das C-Atom 2 der entstehenden Mandelsäure. Eine in alkalischen Lösungen von Phenylglyoxal zu beobachtende polarographische Oxydationsstufe wird in Anlehnung an den Hydridionen-Verschiebungsmechanismus der Disproportionierungsreaktion als Umladung der Hydridionen zu Protonen gedeutet. Die entsprechende Oxydationsstufe bei anorganischen Hydriden wurde beim Natriumborhydrid gefunden.

Für die Deutung des Reaktionsverlaufes der alkali-katalysierten Disproportionierung von Phenylglyoxal zu Mandelsäure:



sind zwei experimentelle Befunde von besonderer Bedeutung.