

HERBERT KOCH und JOSEF FRANKEN

**Darstellung einiger neuer methylsubstituierter Adamantan-
derivate mit Hilfe der Carbonsäuresynthese**

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
(Eingegangen am 5. Juli 1962)

Ausgehend vom 1-Methyl-adamantan werden nacheinander die drei weiteren tertären Wasserstoffatome durch Methygruppen ersetzt mit dem 1.3.5.7-Tetramethyl-adamantan als Endprodukt. Die Reaktionsfolge umfaßt die mehrfach wiederholte Carboxylierung mit Hilfe der Hydridübertragung und die jeweilige Überführung der Carboxyl- über die Hydroxymethyl- in die Methylgruppe.

Vor einiger Zeit berichteten W. HAAF und H. KOCH¹⁾ über eine Variante der Carbonsäuresynthese, nämlich die Carboxylierung von Paraffinen und Cycloparaffinen mit Hilfe der Hydridübertragung. Auf das Adamantan angewandt, liefert diese Methode in sehr guter Ausbeute die Adamantan-carbonsäure-(1)²⁾. Als Hydrid-acceptor eignet sich bei der Umsetzung besonders gut das tert.-Butylcarbonium-Ion, das eines der vier tertären Wasserstoffatome des Adamantans als Hydrid-Ion unter Bildung von Isobutan abzieht. Das aus dem Adamantan entstandene Carbonium-Ion reagiert dann mit Kohlenoxyd und Wasser zur Carbonsäure weiter³⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Ergebnisse, die wir bei der mehrfach wiederholten Anwendung dieser Methode nach jeweiliger Überführung der Carboxylgruppe über die Hydroxymethyl- in die Methylgruppe beim Adamantangerüst erzielt haben.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war das 1-Methyl-adamantan (I). Die einfache Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gelang kürzlich P. VON R. SCHLEYER und R. D. NICHOLAS⁴⁾ durch Isomerisierung verschiedener Methyl-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decane mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid.

Dieser Weg wurde auch von uns eingeschlagen, und zwar gingen wir zunächst von einem definierten Isomeren, dem 9-Methyl-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan, aus. Wir stellten dann größere Mengen aus der Vorlauffaktion eines hydrierten technischen Methylcyclopentadien-Dimeren dar. Bei Raumtemperatur werden hauptsächlich die in dieser Fraktion angereicherten Monomethylverbindungen zum 1-Methyl-adamantan umgelagert, das man dann durch fraktionierte Destillation ohne Schwierigkeit von den weitgehend unverändert gebliebenen Dimethyl-Isomeren trennen kann.

Die Carboxylierung des 1-Methyl-adamantans (I) unter Hydridübertragung liefert in guter Ausbeute ausschließlich die 3-Methyl-adamantan-carbonsäure-(1) (II).

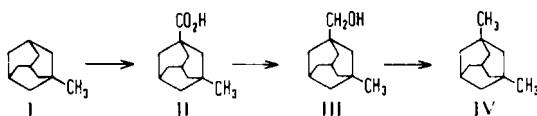
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 638, 122 [1960].

²⁾ H. KOCH und W. HAAF, Angew. Chem. 72, 628 [1960].

³⁾ H. KOCH und W. HAAF, Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958].

⁴⁾ Tetrahedron Letters [London] 9, 305 [1961]; s. auch: H. KOCH und J. FRANKEN, Brennstoff-Chem. 42, 90 [1961].

Diese lässt sich leicht über die Hydroxymethylverbindung (III) und deren Tosylat in das 1,3-Dimethyl-adamantan (IV) überführen.



Durch erneute Kohlenoxydreaktion gelangten wir auf diesem Weg zum 1,3,5-Tri-methyl-adamantan und schließlich in einer letzten Reaktionsfolge zum 1,3,5,7-Tetra-methyl-adamantan.

Über die von uns dargestellten Adamantanderivate gibt die folgende Tabelle Auskunft. Ein Vergleich der bei der Carboxylierung mit Hilfe der Hydridübertragung (Kohlenwasserstoff → Carbonsäure) erzielten Ausbeuten zeigt ihre Abhängigkeit von der Zahl der im Molekül vorhandenen tertiären Wasserstoffatome. Wir fanden bei der 3-Methyl-adamantan-carbonsäure-(1) 72 %, bei der 3,5-Dimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) ca. 50 % und bei der 3,5,7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) nur noch 38.5 %. H. KOCH und W. HAAF erhielten aus Adamantan selbst die Adamantan-carbonsäure-(1) in 80-proz. Ausbeute²⁾.

Übersicht über die hergestellten Adamantanderivate

	Ausb. % d. Th.	physikal. Daten	Derivate Schmp.
3-Methyl-adamantan-carbon-säure-(1)	72	Schmp. 96–98°	Amid: 103–104°
3-Methyl-1-hydroxymethyl-adamantan	89.5	Sdp. ₁₃ 130–131° Schmp. 36–42°	Tosylat: 45°
1,3-Dimethyl-adamantan	*)	Sdp. ₇₆₀ 201.5° n_{D}^{20} 1.4783 (Lit. ⁵⁾ : Sdp. 210°, n_{D}^{20} 1.4768)	
3,5-Dimethyl-adamantan-carbonsäure-(1)	49.5	Schmp. 106.5–108°	Amid: 119–120°
3,5-Dimethyl-1-hydroxymethyl-adamantan	92.5	Sdp. ₃ 111–115° Schmp. 55–56°	Tosylat: 56.5°
1,3,5-Trimethyl-adamantan	82	Sdp. ₁₉ 88–89.5° n_{D}^{20} 1.4751	
3,5,7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1)	38.5	Schmp. 140.5–141°	Amid: 105–106°
3,5,7-Trimethyl-1-hydroxy-methyl-adamantan	98.5	Schmp. 104–105°	Tosylat: 97°
1,3,5,7-Tetramethyl-adamantan	52.5	Schmp. 67° (Lit. ⁵⁾ : 66–67°)	

*) Dargestellt durch Isomerisierung von Dimethyl-tetrahydro-dicyclopentadien.

Da die Carboxylierungs- und Hydridübertragungsreaktionen über einen Carbo-nium-Ionen-Mechanismus verlaufen und daher Isomerisierungen nicht auszuschließen waren, mußten wir die erhaltenen Produkte auf Einheitlichkeit prüfen. Dazu wurden die Carbonsäuren in Form ihrer Methylester und die aus den Säuren synthetisierten Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch untersucht⁶⁾.

⁵⁾ Chem. Listy **52**, 1150 [1958]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 4004 [1959].

⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. G. SCHOMBURG für die unter seiner Leitung durchgeföhrten gas-chromatographischen Analysen.

In keinem Falle ergaben sich Hinweise für die Anwesenheit von Isomeren, d. h. alle Umsetzungen hatten sich ausschließlich an den Brückenkopf-C-Atomen des Adamantans abgespielt.

Von den Methyladamantanen konnten die bereits beschriebenen Verbindungen 1.3-Dimethyl- und 1.3.5.7-Tetramethyl-adamantan anhand der von S. LANDA und Z. KAMYCEK⁵⁾ veröffentlichten IR-Spektren identifiziert werden. 1.3.5-Trimethyl-adamantan ist bisher offenbar noch nicht synthetisiert worden. Ein eindeutiger Konstitutionsbeweis für diese von uns erhaltene Verbindung auf Grund ihres IR-Spektrums

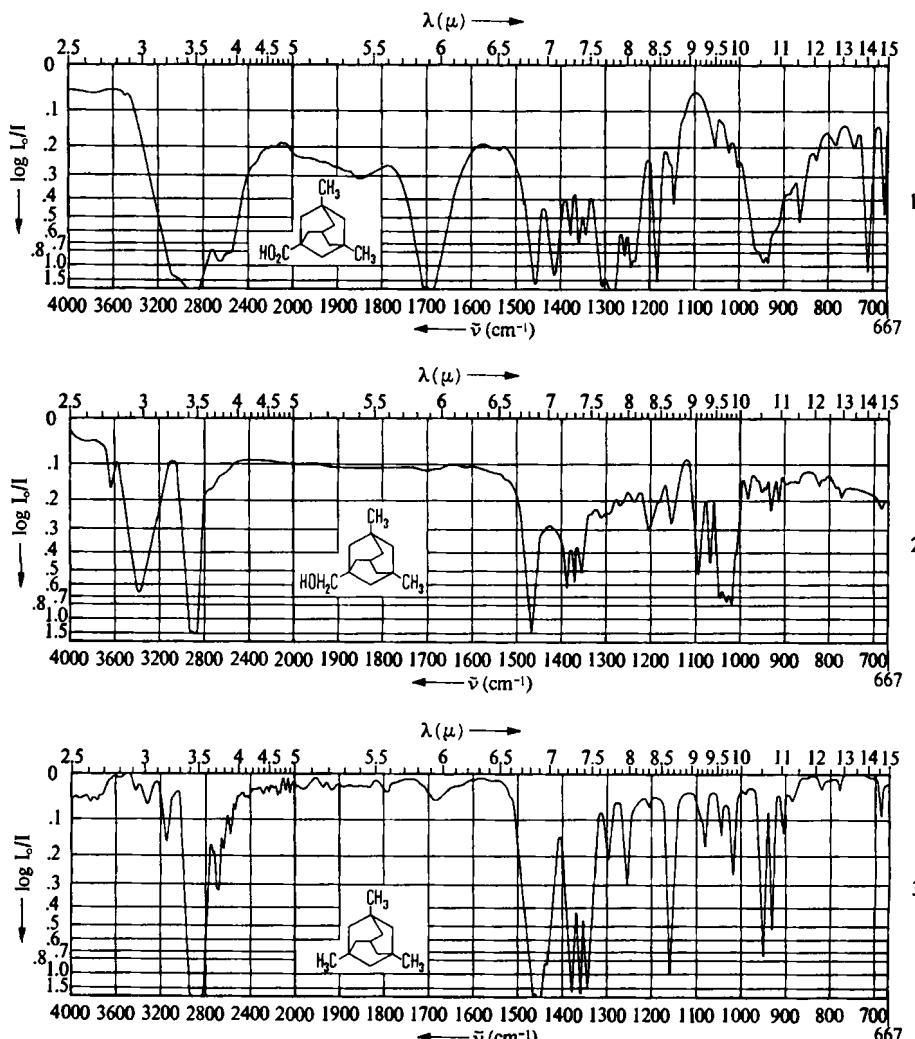


Abbildung 1–3. IR-Spektren von
 1. 3,5-Dimethyl-adamantan-carbonsäure-(1),
 2. 3,5-Dimethyl-1-hydroxymethyl-adamantan (im Bereich 4000–1300 in CCl_4 , darunter in CS_2);
 3. 1,3,5-Trimethyl-adamantan (unverdünnt)

ist ohne Vergleichsspektrum nicht möglich. Das erkennt man z. B. schon beim Vergleich der IR-Spektren des Adamantans und seines gleichsymmetrischen 1.3.5.7-Tetramethyllderivates, wobei der Einfluß der Substituentenmassen sehr deutlich zu Tage tritt. Die von R. MECKE und H. SPIESECKE⁷⁾ dem Ringgerüst des Adamantans zugeordneten Banden bei 1101 und 966/cm haben bei der Tetramethylverbindung eine beträchtliche kurzwellige Verschiebung (1250 und 1018/cm) erfahren. Zu dieser Bandenverschiebung kommt bei unterschiedlichen Substituenten nun noch eine durch die geringere Symmetrie des Moleküls hervorgerufene Vermehrung der Banden hinzu. Bei den in Abbild. 1 – 3 wiedergegebenen IR-Spektren der von uns dargestellten 1.3.5-trisubstituierten Adamantanverbindungen läßt sich eine Zuordnung der ω -Ringschwingungen des Adamantangerüstes überhaupt nicht mehr vornehmen⁸⁾.

Für das Protonenresonanzspektrum des 1.3.5-Trimethyl-adamantans sind theoretisch vier Signale im Verhältnis 1 : 6 : 6 : 9 zu fordern. Das bei unserer Verbindung gefundene Verhältnis 1.2 : 6.2 : 6.0 : 8.7 stimmte gut mit dem theoretischen überein, so daß bereits auf diesem Wege der Konstitutionsbeweis für das 1.3.5-Trimethyl-adamantan als erbracht angesehen werden kann.

Jeden Zweifel konnten wir darüber hinaus durch die Carboxylierung dieses Kohlenwasserstoffes ausschließen, die einheitlich die 3.5.7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) ergab. Aus ihr erhielten wir durch Reduktion als einzigen Kohlenwasserstoff das 1.3.5.7-Tetramethyl-adamantan. Die nach H. STETTER und Mitarbb.⁹⁾ durchgeführte Bromierung führte ebenfalls zu einem einheitlichen Produkt, nämlich dem 1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan, aus dem wir nach der Ameisensäure-Methode³⁾ in 30-proz. Ausbeute wieder die 3.5.7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) in die Hand bekamen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Synthese der Carbonsäuren aus den Methyladamantanen führten wir mit Hilfe der Hydridübertragungsreaktion nach der von H. KOCH und W. HAAF²⁾ beschriebenen Methode durch.

1-Methyl-adamantan stellten wir zunächst durch Isomerisierung von 9-Methyl-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decans mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur in Anlehnung an P. VON R. SCHLEYER und R. D. NICHOLAS⁴⁾ her.

Die Darstellung des 9-Methyl-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decans geschah nach der Reaktionsfolge:
Dicyclopentadien (DP) $\xrightarrow{+HCl}$ 9-Chlor-dihydro-DP¹⁰⁾ $\xrightarrow{H_2}$ 9-Chlor-tetrahydro-DP (TDP)¹⁰⁾ $\xrightarrow[\text{Äther}]{Mg}$ Grignard-Verbindung + CO₂ \rightarrow TDP-carbonsäure-(9) $\xrightarrow{LiAlH_4}$ 9-Hydroxymethyl-TDP $\xrightarrow[\text{Dimethylanilin}]{SOCl_2}$ 9-Chlormethyl-TDP $\xrightarrow[\text{Äther}]{Mg}$ Grignard-Verbindung \rightarrow 9-Methyl-TDP. Zu den einzelnen Reaktionsstufen ist noch folgendes zu bemerken:

⁷⁾ Chem. Ber. 88, 1997 [1955].

⁸⁾ Herrn Dr. E. G. HOFFMANN, unter dessen Leitung die IR- und Protonenresonanz-Spektren gemessen und ausgewertet wurden, möchten wir für seine wertvolle Hilfe danken.

⁹⁾ H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

¹⁰⁾ H. A. BRUSON und T. W. RIENER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1178 [1945].

Die Hydrierung des 9-Chlor-dihydro-DP wurde mit einem frisch reduzierten Kobalt-Thorium-Kontakt bei 100° und 120—150 at H₂-Druck im Autoklaven durchgeführt (Sdp.₁₀ 96—102°; n_D²⁰ 1.5111. Lit.: Für das exo-Isomere: Sdp.₂₀ 117—118°; n_D²⁰ 1.5098¹¹).

Die TDP-carbonsäure-(9) erhielten wir durch Eintropfen der Grignard-Verbindung des 9-Chlor-TDP in ein Äther/Trockeneis-Gemisch unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Ausb. 82% d. Th.; Sdp.₄ 148—150°; Säure-Zahl 314 (theor. 312); n_D²⁰ 1.5094.

9-Hydroxymethyl-TDP entstand durch Reduktion des Methylesters der TDP-carbonsäure-(9) mit Lithiumalanat in Äther in guter Ausbeute (Sdp._{2,5} 108—112°).

9-Chlormethyl-TDP: Zu 245 g des 9-Hydroxymethyl-TDP wurden 200 g Dimethylanilin und 240 g Thionylchlorid in 300 ccm Chloroform zugefügt und die Reaktionsmischung allmählich aufgeheizt. Nach 7 Stdn. war die Gasentwicklung beendet. Nach Zugabe von 250 ccm 20-proz. Salzsäure zum erkalteten Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, neutralgewaschen und mit geglühtem Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Äthers erhielten wir das 9-Chlormethyl-TDP mit einem Siedebereich 108—120°/11 Torr. Ausb. 246 g (83% d. Th.).

Zum 9-Methyl-TDP gelangten wir über die Grignard-Verbindung des 9-Chlormethyl-TDP. Bei dem Kohlenwasserstoff handelt es sich vorwiegend um das exo-Isomere, da bei der Chlorwasserstoff-Anlagerung an das Dicyclopentadien sich die ursprüngliche endo-Form in die exo-Form umlagert¹²). Die Feinfraktionierung am 1-m-Drehband ergab eine Kernfraktion mit Sdp.₂₀ 87—89.5°; die Brechungsindices n_D²⁰ lagen zwischen 1.4861 und 1.4882.

Darstellung des 1-Methyl-adamantans aus der Vorlauffraktion eines hydrierten technischen Methylcyclopentadien-Dimeren: 200 ccm der Fraktion, die etwa 50% C₁₁-Kohlenwasserstoffe enthielt, wurden mit 34 g (0.25 Mol) AlCl₃ in einen mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven von 300 ccm Inhalt gegeben, 22 g Chlorwasserstoff und anschließend Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 at aufgepreßt. Nach 5 stdg. Schütteln bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt mit Pentan versetzt, wobei sich der Kontakt als braunelbe Flüssigkeit abschied. Nach dem Waschen mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser wurde das Pentan entfernt und der Rückstand am 1-m-Drehband feinfraktioniert. Die erste Frakt. mit Sdp.₇₆₀ 194.5—195° bestand einheitlich aus 1-Methyl-adamantan. Weder das isomere 2-Methyl-adamantan noch andere Kohlenwasserstoffe wurden im C₁₁-Bereich gefunden. Im C₁₂-Bereich isolierten wir etwa 25% als 1,3-Dimethyl-adamantan, während der Rest aus isomeren Dimethyl-TDP bestand.

1,3-Dimethyl-adamantan stellten wir als Ausgangsmaterial für die Fortführung der Aufbaureihe durch Isomerisierung von hydriertem technischem Dimethyl-DP mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff unter H₂-Druck im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 50 und 100° dar. Ein Ansatz lieferte z. B. aus 41 g Dimethyl-TDP 30 g Kohlenwasserstoffe, die laut gaschromatographischer Analyse zu 95% aus 1,3-Dimethyl-adamantan bestanden, entspr. einer Ausb. von 70%. Sdp.₇₆₀ 201.5°; n_D²⁰ 1.4783.

3-Methyl-adamantan-carbonsäure-(1) (II) aus 1-Methyl-adamantan (I): Zu einer Mischung von 250 g 99-proz. Schwefelsäure, 4.5 g (0.03 Mol) I und 20 ccm n-Hexan wurde unter kräftigem Rühren bei 17—19° eine Mischung aus 14.8 g (0.23 Mol) tert.-Butanol und 28 g (0.61 Mol) 99-proz. Ameisensäure innerhalb von 3 Stdn. zugetropft. Nach einer weiteren Stde. wurde mit Eis zersetzt, die Säuren ließen sich über ihre Kalisalze isolieren. I. Vak. destillierte man die Trimethylessigsäure ab, löste den Rückstand in Methanol und fällte daraus die Säure durch Zugabe von Wasser. Ausb. 4.5 g, nach Umkristallisieren aus Pentan 4.2 g (72% d. Th.), Schmp. 96—98°, Amid-Schmp. 103—104°.

¹¹⁾ G. T. YOUNGBLOOD und P. WILDER JR., J. org. Chemistry 21, 1430 [1956].

¹²⁾ P. D. BARTLETT und A. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 68, 6 [1946].

3-Methyl-1-hydroxymethyl-adamantan (III): 2.8 g II in 50 ccm absol. Äther wurden unter Röhren in eine Lösung von 5 g Lithiumalanat in 100 ccm absol. Äther getropft, nach 15 stdg. Kochen mit Methanol und 20-proz. Schwefelsäure zersetzt und die äther. Lösung nach Waschen mit verd. Kalilauge und Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat eingedampft. Ausb. an Alkohol III, i. Vak. destilliert, 2.4 g (89.5% d. Th.), Sdp.₁₃ 130–131°, Schmp. 36–42°. Das *p*-Toluolsulfonat stellten wir nach W. G. DAUBEN und J. B. ROGAN¹³⁾ dar. Schmp. 45°.

3.5-Dimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) aus 1.3-Dimethyl-adamantan: Eingesetzt wurden 16.5 g (0.1 Mol) des Kohlenwasserstoffes in 100 ccm n-Hexan, 470 g 96-proz. Schwefelsäure, 30 g (0.48 Mol) *tert.-Butanol* und 35 g (0.8 Mol) 99-proz. Ameisensäure. Reaktionstemperatur 15–19°, Reaktionsdauer 3 Stdn. und 1 Stde. Nachreaktion. Ausb. 10.4 g (49.8% d. Th.), Schmp. 106.5–108° (aus Methanol/Wasser). Amid-Schmp. 119–120° (aus Hexan).

3.5-Dimethyl-1-hydroxymethyl-adamantan wurde durch Reduktion von 50 g 3.5-Dimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) in 200 ccm absol. Äther mit 32 g Lithiumalanat, gelöst in 500 ccm absol. Äther, erhalten. Reaktionszeit 20 Stdn., Ausb. 43 g (92.5% d. Th.), Sdp.₃ 111–115°, Schmp. 55–56° (aus Methanol).

***p*-Toluolsulfonat des 3.5-Dimethyl-1-hydroxymethyl-adamantans:** Nach der Vorschrift von R. L. KRONENTHAL und E. J. BECKER¹⁴⁾ wurden 43 g (0.22 Mol) 3.5-Dimethyl-1-hydroxymethyl-adamantan, in 200 ccm Pyridin gelöst, unter Eiskühlung mit 60 g (0.3 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid portionsweise versetzt. Nach 45 stdg. Stehenlassen bei 0° wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Ausb. 72 g (94% d. Th.), Schmp. 54–56°; nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 56.5°.

1.3.5-Trimethyl-adamantan: 70 g (0.18 Mol) des Tosylats in 250 ccm absol. Äther wurden unter Röhren in eine Lösung von 18 g Lithiumalanat in 250 ccm absol. Äther getropft. Nach 70 stdg. Kochen wurde aufgearbeitet. Ausb. 31 g (82% d. Th.), Sdp.₁₉ 88–89.5°, n_D^{20} 1.4751.

3.5.7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1) aus 1.3.5-Trimethyl-adamantan: Eingesetzt wurden 15 g (0.07 Mol) Kohlenwasserstoff in 100 ccm n-Hexan, 470 g 96-proz. Schwefelsäure, 30 g *tert.-Butanol*, 55 g 99-proz. Ameisensäure. Reaktionstemperatur 15–19°, Eintröpfdauer: 2½ Stdn., Nachreaktionszeit 2 Stdn. Ausb. 7.2 g (38.5% d. Th.) aus Methanol/Wasser, Schmp. 140.5–141° (aus Methanol). Amid-Schmp. 105–106° (aus Hexan).

3.5.7-Trimethyl-1-hydroxymethyl-adamantan erhielten wir durch Reduktion von 19.5 g der Säure mit LiAlH_4 nach 17 stdg. Kochen. Aufarbeitung, wie bereits beschrieben, erbrachte 18 g (98.5% d. Th.) mit Schmp. 104–105° (aus Hexan).

***p*-Toluolsulfonat:** 18 g Alkohol in 120 ccm Pyridin wurden mit 40 g *p*-Toluolsulfochlorid unter Eiskühlung versetzt und nach 36 stdg. Stehenlassen bei 0° auf Eiswasser gegossen. Ausb. 31 g (99% d. Th.), Schmp. 97° (aus Hexan).

1.3.5.7-Tetramethyl-adamantan durch Reduktion des Tosylats: 27 g Tosylat in 250 ccm absol. Äther wurden mit 7 g Lithiumalanat 45 Stdn. reduziert. Ausb. 11.5 g (80.5% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir 8.5 g (52.5% d. Th.) mit Schmp. 67° (Lit.⁵⁾: 66–67°).

1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan stellten wir in Anlehnung an die Arbeitsweise von H. STETTER und Mitarbb.⁹⁾ dar. Wir erhitzten 15 g 1.3.5-Trimethyl-adamantan und 50 ccm Brom während 20 Stdn. auf 63° und versetzten das erkaltete Reaktionsgemisch mit 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 300 ccm Wasser. Das überschüss. Brom wurde mittels Kaliumhydrogensulfits entfernt. Ausb. 21 g (98% d. Th.), Schmp. 101–102° (aus Methanol).

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 5002 [1957].

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 1095 [1957].

Carboxylierung des Bromderivates nach der Ameisensäure-Methode: Zu 200 g 98-proz. Schwefelsäure ließen wir unter intensivem Rühren zwischen 17 und 21° im Verlauf von 3 Stdn. gleichzeitig 18 g *1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan*, gelöst in 75 ccm n-Hexan, und 14 g 99-proz. *Ameisensäure* tropfen. Eine Stde. danach zersetzen wir durch Aufgießen auf Eis und trennten die in Hexan aufgenommenen Produkte mittels Kalilauge in Säure- und Neutralbestandteile. Wir erhielten 5 g (30% d. Th.) einer Säure vom Schmp. 140–141°, die als *3.5.7-Trimethyl-adamantan-carbonsäure-(1)* identifiziert wurde. Aus den Neutralanteilen ließ sich das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt zurückgewinnen.

Methylester der 3-Methyl-, 3.5-Dimethyl- und 3.5.7-Trimethyl-adamantan-carbonsäuren-(1): Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden jeweils 1–2 g der drei Säuren mit einem Gemisch aus 10 ccm Borfluorid-Monomethanolat und 20 ccm *Methanol* 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Eiswasser zersetzt. Die wäßr. Phase wurde mehrmals mit Pentan ausgeschüttelt, die organische Lösung mit 20 ccm 5*n* KOH extrahiert, mit Wasser neutralgewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend wurde die Hauptmenge Pentan abdestilliert und der noch in wenig Pentan gelöste Methylester gaschromatographisch untersucht.
