

Reduktion von Diacetyldioxim (XIX): 1.16 g (0.01 Mol) XIX in 100 ccm Tetrahydrofuran. 1.14 g (0.03 Mol) LiAlH₄. Rührdauer 2 Stdn. Das 2,3-Diamino-butan-dihydrochlorid wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 299–303° (*meso*: 325° (Zers.); *racem.*: 253–254°³²⁾). Ausb. 1.1 g (68% d. Th.).

C₄H₁₂N₂·2HCl (161.1) Ber. N 17.39 Gef. N 17.41

Reduktion von syn-Benzöldioxim (XX): 1.2 g (0.005 Mol) XX in 150 ccm Äther. 0.57 g (0.015 Mol) LiAlH₄. Rührdauer 2 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, das *meso*- α,α' -Diphenyl-äthylendiamin, aus Ligroin und aus Äther umkristallisiert. Schmp. 119° (Lit.³³⁾: 120–121°). Ausb. 0.8 g (75% d. Th.).

C₁₄H₁₆N₂ (212.3) Ber. N 13.20 Gef. N 13.18

FRIEDHELM KORTE und HANS MACHLEIDT

α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, V¹⁾

DIE UMLAGERUNG VON α -ACETYL- δ - UND - γ -LACTONEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. April 1957)

Es wird über die Synthese von α -Acetyl- δ -lactonen berichtet. Diese werden bei der Methanolyse in Gegenwart von H⁺ zu 2-Methoxy-2-methyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-estern umgelagert, welche unter den Bedingungen der Reaktion mit den entsprechenden 5,6-Dihydro-pyran-Derivaten im Gleichgewicht stehen. Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der Zahl und Stellung der Methylsubstituenten ab und läßt sich aus deren gegenseitiger sterischer Behinderung erklären. α -Acetyl- γ -lactone lassen sich nach dem gleichen Prinzip umlagern, wobei die entsprechenden Furan-Derivate entstehen.

In früheren Mitteilungen^{1,2)} wurde berichtet, daß bei der H⁺-katalysierten Methanolyse von α -Hydroxymethylen- δ -lactonen die entsprechenden 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydropyran-Derivate gebildet werden, welche mit den 3-Carbomethoxy-5,6-dihydro-4H-pyranen im Gleichgewicht stehen. Der Vergleich der Umlagerung von α -Acetyl-lactonen und α -Hydroxymethylen-lactonen war von Interesse, da sich oxo-cyclo-tautomere Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone in ihren Gleichgewichten unterscheiden, wobei Hydroxyketone mehr in der ringoffenen Form vorliegen³⁾. Ebenso sinkt die Bildungstendenz semicyclischer Ketale mit steigender Ringgröße⁴⁾.

³²⁾ E. STRACK und H. SCHWANEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1006 [1934].

³³⁾ G. GROSSMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2298 [1889].

¹⁾ IV. Mitteil.: F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. 90, 1290 [1957].

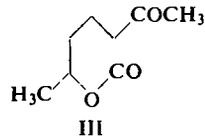
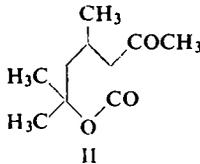
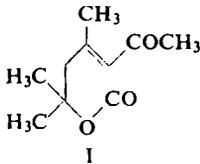
²⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 88, 1676 [1955].

³⁾ W. HEROLD, Z. physik. Chem., Abt. B 16, 213 [1932]; W. LÜTTKE, Chem. Ber. 83, 571 [1950].

⁴⁾ R. CRIEGEE und W. SCHNORRENBERG, Liebigs Ann. Chem. 560, 141 [1948].

SYNTHESE VON α -ACETYL- δ -LACTONEN II, III, VII

Durch Modifizierung des Verfahrens von R. N. LACEY⁵⁾ gelang es, α -Acetyl- β , δ -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ - δ -hexenolacton (I) mit Pd/Aktivkohle zu α -Acetyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton (II) in 92-proz. Ausbeute zu hydrieren.

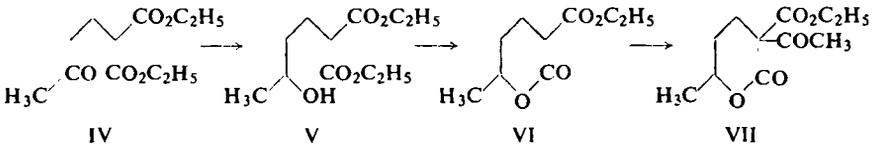


Bemerkenswert ist, daß die Enolreaktion von II (Schmp. 59–60°) in 50-proz. wäßrigem Methanol verzögert ist. Der Beginn der Violettfärbung erfolgt erst nach einigen Minuten, während die volle Farbtiefe nach 10–15 Min. erreicht ist. Ein aus den Mutterlaugen der Kristallisationen erhaltenes Öl zeigt sofortige Enolreaktion. Beim Kristallisieren wandelt sich das Öl in die kristalline Substanz II um, welche beim sofortigen Messen im UV keine Absorption zeigt. Nach 6–24 Stdn. werden dagegen folgende Gleichgewichtswerte gefunden: $\lambda_{\max} = 266 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2.98$ (Methanol), $\log \epsilon = 3.21$ (Heptan). In Übereinstimmung mit diesen Befunden ergibt die Titration nach K. H. MEYER sofort nach dem Auflösen der Kristalle von II in Methanol keinen Enolgehalt, während nach 6 Stdn. und 24 Stdn. wie auch nach 7 Tagen 2.7% Enol nachweisbar sind. Das kristallisierte Lacton II liegt also in der Ketoform vor.

α -Acetyl- δ -caprolacton (III) stellten wir durch Esterkondensation^{6,7)} dar. Die Umsetzung von 1.5 Moll. Natriumhydrid in 8 Moll. Äthylacetat mit 1 Mol. Caprolacton gab mit 21–35-proz. Ausbeute das krist. Lacton III. Diese Reaktion ist auch auf das β , δ -Dimethyl- δ -caprolacton übertragbar.

Enoltitrationen und UV-Absorption zeigen, daß das kristalline Lacton III vollständig in der Enolform vorliegt. In methanolischer Lösung liegt III im Gleichgewicht zu 81% als Enol vor.

Da die Ausbeute an III unbefriedigend war, versuchten wir die Synthese auf folgendem Weg.



α -Carbäthoxy- δ -keto-capronsäure-äthylester (IV) wird zum Hydroxyester V hydriert und durch Destillation in Gegenwart von Polyphosphorsäure in α -Carbäthoxy- δ -caprolacton (VI) übergeführt. Bei der Acylierung mit Acetylchlorid bildet sich das α -Acetyl- α -carbäthoxy- δ -caprolacton (VII), welches aber durch Hydrolyse und

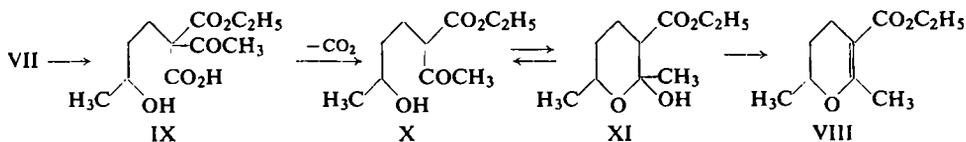
⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 816.

⁶⁾ F. W. SWAMER und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 72, 1352 [1950]; vgl. N. GREEN und F. B. LA-FORGE, ebenda 70, 2287; F. B. LA-FORGE, N. GREEN und W. A. GERSDORFF, ebenda 70, 3707 [1948].

⁷⁾ W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 158 [1955].

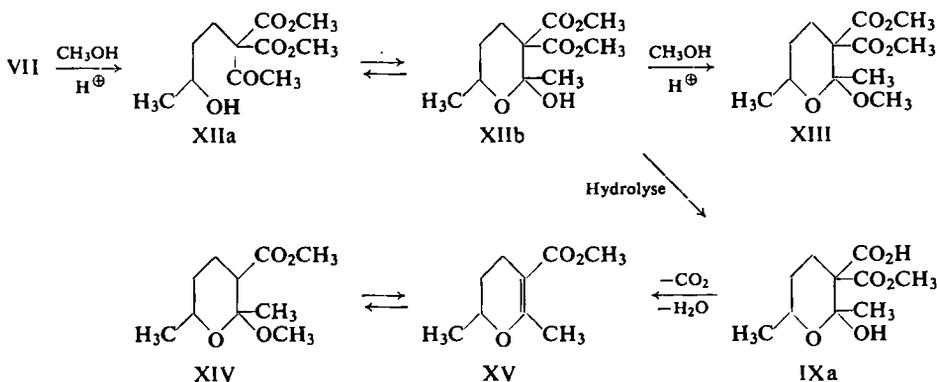
Decarboxylierung nicht in das gesuchte III umgewandelt werden kann. Man erhält bei derartigen Versuchen unter Säurespaltung δ -Caprolacton. Die partielle Ketonspaltung von VII in Eisessig bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure nach der Methode von R. E. BOWMAN⁸⁾ liefert unter Abspaltung von 0,4 Mol. CO₂ 3-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran (VIII).

Zur Deutung des Reaktionsverlaufes muß angenommen werden, daß unter dem Einfluß von H⁺ und geringen Mengen Wasser der Lactonring von VII geöffnet wird, wobei die Hydroxycarbonsäure IX entsteht. Diese wird decarboxyliert zum [γ -Hydroxybutyl]-acetessigsäure-äthylester (X), welcher oxo-cyclo-tautomer mit XI vorliegt. Durch Wasserabspaltung bildet sich hieraus das stabile Dihydropyran-Derivat VIII.



UMLAGERUNG DER LACTONE II, III UND VII

Beim Erhitzen von VII in absol. *n* HCl/Methanol entstehen unter Decarboxylierung 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XV) und das entsprechende 2-Methoxy-Produkt XIV. Daneben wird nach dem normalen Umlagerungsmechanismus der 2-Methoxy-2,6-dimethyl-tetrahydropyran-dicarbon säure-(3,3)-dimethylester (XIII) erhalten:



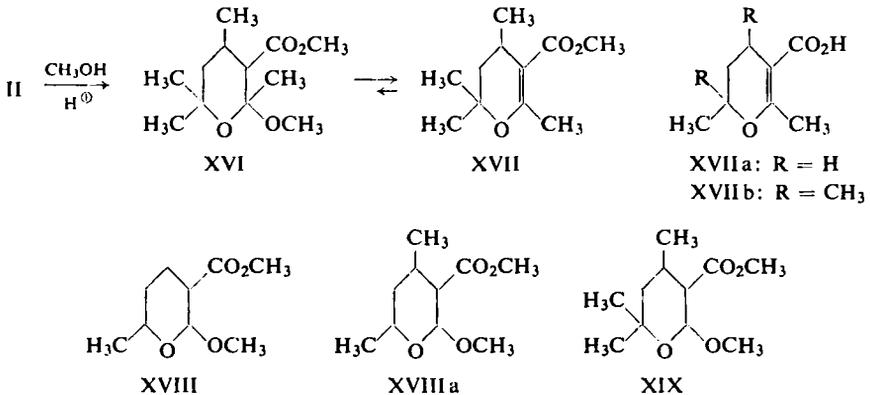
Das zur Öffnung des Lactonringes (VII) benötigte Wasser entstammt einmal dem Lösungsmittel. Durch Ausfrieren läßt sich Methylchlorid nachweisen, das der Umsetzung zwischen Methanol und Chlorwasserstoff unter Bildung der äquivalenten Menge Wasser entstammt. Weiteres Wasser bildet sich bei der Reaktion zum Dihydropyran-Derivat XV.

Auffällig ist an der Umlagerungsreaktion, daß in absol. Methanol/Salzsäure eine Decarboxylierung stattfindet (IXa \rightarrow XV). Die Hydroxycarbonsäure IXa ist ähnlich instabil wie die Methantricarbonsäure.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 322.

Nach dem Stehenlassen einer 1*n* Lösung von α -Acetyl- δ -caprolacton (III) in absol. *n*HCl/Methanol bei 25° erhält man nach Aufarbeiten unter alkalischen Bedingungen ein Gleichgewichtsgemisch von 44 % XIV und 56 % XV. Durch Vakuumdestillation in Gegenwart katalytischer Mengen Polyphosphorsäure läßt sich XIV unter Abspaltung der berechneten Menge Methanol völlig in XV umwandeln.

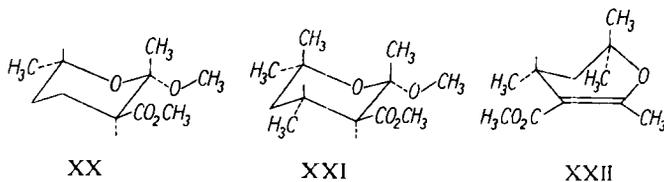
Unterwirft man II der gleichen Umlagerung, so erhält man nur 10 % des Tetrahydropyran-Derivates XVI neben 90 % des ungesättigten Produktes XVII, welches nur unter energischen alkalischen Bedingungen zur Carbonsäure XVIIb verseift werden kann.



Im Vergleich zu dem 2-Methoxy-6-methyl- (XVIII), 2-Methoxy-4,6-dimethyl- (XVIIIa) und dem 2-Methoxy-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-methylester (XIX) wird also durch die Einführung einer 2-Methyl-Gruppe das Gleichgewicht zu Gunsten des ungesättigten 5,6-Dihydro-pyran-esters verschoben, da sich die entsprechenden ungesättigten Anteile im Falle der Ester XVIII, XVIIIa und XIX mit 13–18 % nicht wesentlich voneinander unterscheiden^{2,9)}.

Die überwiegende Bildung des ungesättigten Esters XVII läßt sich durch den sterischen Einfluß der beiden Methylgruppen in 2- und 6-Stellung erklären (1,3-Substitution).

Nach den Ergebnissen von R. E. REEVES¹⁰⁾ kann für XIV die spannungsfreie Konformation XX*) angenommen werden, welche eine 6-e-Methyl-Gruppe, eine 3-e-Carbomethoxy-Gruppe und eine 2-a-Methyl-Gruppe besitzt, da raumerfüllende



⁹⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 136 [1955].

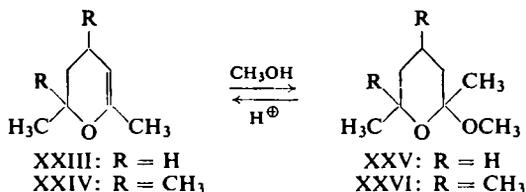
¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 212, 215, 2116 [1950]; **72**, 1499 [1951]; Advances Carbohydrate Chem. **6**, 108 [1951].

*) Die vorliegende Projektion für das Racemat XIV wurde willkürlich gewählt.

Substituenten die stabilere äquatoriale Lage einnehmen¹¹⁾ und die gewinkelte polare 2-Methoxy-Gruppe eine *trans*-Stellung zur Carbomethoxy-Gruppe bevorzugt.

Bei der Tetramethyl-Verbindung XVI ist dagegen am C-6 das Wasserstoffatom durch eine axiale Methylgruppe ersetzt (XXI). Diese tritt mit der 2-a-Methyl-Gruppe in Wechselwirkung, wodurch eine sterische Behinderung verursacht wird. Daher verschiebt sich das Gleichgewicht zum ungesättigten 5.6-Dihydro-pyran XVII, welches in dem spannungsfreien Halbsessel der Konformation XXII vorliegt.

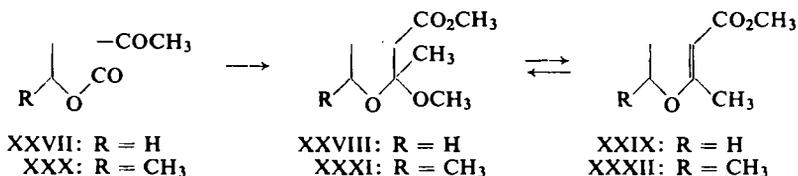
Zur Prüfung dieses Effektes wurden die Vinyläther-Ketalgleichgewichte der entsprechenden 2-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-Derivate XXIII und XXIV untersucht. Diese sind durch Decarboxylierung aus XVIIa bzw. XVIIb in guter Ausbeute zugänglich.



Die Verbindungen zeigen in absol. 0.25*n* HCl/Methanol einen raschen Abfall der UV-Absorption bei 210m μ . Nach 24 Stdn. enthält die Lösung des Tetramethylderivats XXVI noch 4.7%, die des Dimethylderivats XXV weniger als 0.2% an ungesättigtem Ausgangsprodukt. Die Einführung einer axialen 6-Methyl-Gruppe an Stelle von H verschiebt somit das vorstehend formulierte Gleichgewicht nach links.

UMLAGERUNG VON α -ACETYL- γ -LACTONEN¹²⁾

Beim Erhitzen von α -Acetyl- γ -butyrolacton (XXVII) in 1*n* HCl/Methanol bildet sich ein Gleichgewichtsgemisch von 36% XXVIII und 64% XXIX.



Durch Destillation in Gegenwart katalytischer Mengen Polyphosphorsäure kann XXVIII vollständig in XXIX übergeführt werden. Bei der Verseifung entstehen die entsprechenden Carbonsäuren, die auffallend leicht decarboxyliert werden können. Die Umlagerung von α -Acetyl- γ -valerolacton (XXX) ergibt in analoger Weise ein Gemisch, das neben XXXI zu 58% aus 2.5-Dimethyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXXII) besteht und durch Destillation mit Polyphosphorsäure vollständig in XXXII übergeführt werden kann.

¹¹⁾ W. KLYNE, Progress in Stereochemistry, Butterworths Scientific Publications, London 1954; D. H. R. BARTON und R. C. COOKSON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 44 [1956].

¹²⁾ A. HALLER und F. MARCH, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 137, 11 [1903].

Diese Befunde zeigen, daß die Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung auch bei α -Acetyl-lactonen glatt gelingt. Dabei entstehen bevorzugt Dihydropyran- bzw. Dihydrofuran-Derivate.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle UV-Spektren sind, soweit nicht anders vermerkt, in Methanol gemessen.

α -Acetyl- β,δ -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ - δ -hexenolacton (I) wurde nach R. N. LACEY⁵⁾ dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Äther unter Zusatz von Petroläther (65–75°) erhält man farblose Tafeln vom Schmp. 49–50°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 251 mg I (1 Mol.) werden in 2ccm Methanol zu einer Lösung von 300 mg (1.1 Moll.) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 18ccm 30-proz. Perchlorsäure gegeben, mit 3ccm Wasser versetzt und geschüttelt. Die gelbe Fällung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 264 mg gelbe, lange Blättchen; Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren 196–198°.

$C_{16}H_{18}O_6N_4$ (362.3) Ber. C 53.03 H 5.01 N 15.46 Gef. C 52.85 H 4.97 N 15.32

α -Acetyl- β,δ -dimethyl- δ -caprolacton (II)

a) 95 g I in 210ccm Essigester werden in Gegenwart von 7.0 g 5-proz. Palladium-Aktivkohle bei 45–55° und 110at Wasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt. Nach ca. 3.5 Stdn. wird nach dem Erkalten vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Kühlen und Reiben kristallisiert. Ausb. 93.4 g, aus Äther/Petroläther (60–75°) umkristallisiert, 68.4 g (71.5% d. Th.) dünne Tafeln. Beim weiteren Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man Tafeln vom Schmp. 59–60°. Die Enolreaktion mit Eisen(III)-chlorid in 50-proz. methanol. Lösung ist verzögert. Der Beginn der Färbung erfolgt nach ca. 5 Min., während die volle Farbtiefe erst nach 10 bis 15 Min. erreicht ist.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.18 H 8.83

Die Mutterlaugen aller Kristallisationen werden vereinigt und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt ein Öl, welches mit Eisen(III)-chlorid-Lösung in 50-proz. Methanol sofort eine violette Enolreaktion gibt. Beim Stehenlassen tritt eine weitere Kristallisation ein. Man kristallisiert aus Äther/Petroläther (60–70°) um und erhält 12.1 g Blättchen vom Schmp. 57–58.5°. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und zur weiteren Kristallisation stehen gelassen, die kristallinen Anteile werden aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Beim mehrfachen Wiederholen der Kristallisationen erhält man so insgesamt noch 7.5 g Acetylderivat vom Schmp. 57–58°. Gesamtausbeute 92% d. Th.

Die zunehmend anfallende Mutterlauge zeigt mit Eisen(III)-chlorid in 50-proz. Methanol eine verzögerte, schwache violette Enolreaktion.

b) Zu einer Suspension von 7.1 g (1.5 Moll.) NaH in 70 g (4 Moll.) absol. Äthylacetat läßt man unter Rühren eine Lösung von 28 g (1 Mol.) β,δ -Dimethyl- δ -caprolacton (puriss., aus Petroläther unter Zusatz von etwas Äther umkrist.) in 70 g (4 Moll.) Äthylacetat langsam zutropfen. Die Reaktion wird, wie beschrieben, eingeleitet. Nach 12stdg. Aufbewahren bei 25° wird, wie bei III beschrieben, aufgearbeitet und das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert; Sdp._{0.03} 81–82°, 13.5 g (37% d. Th.). Das farblose Öl kristallisiert beim Reiben. Aus Äther/Petroläther werden Tafeln vom Schmp. 58–59° erhalten, die mit II identisch sind (Misch-Schmp.).

UV-Absorption: λ_{\max} 266 m μ , $\log \epsilon = 3.21$ (n-Heptan); $\log \epsilon = 2.98$ (CH₃OH) nach 6 und 12 Std.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von II: 243 mg II in 2ccm Methanol werden mit einer Lösung von 290 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 15ccm 30-proz. Perchlorsäure (1.1 Moll.) versetzt. Der gelbe, krist. Niederschlag wird mit etwas kalter 30-proz. Perchlorsäure und Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert; 228 mg lange, goldgelbe Nadeln, die bei 183–185° und bei weiterem Umkristallisieren und 2stdg. Trocknen bei 100° i. Hochvak. über P₂O₅ bei 189–190° schmelzen.

C₁₆H₂₀O₆N₄ (364.3) Ber. C 52.74 H 5.53 N 15.83 Gef. C 52.52 H 5.43 N 15.68

α -Acetyl- δ -caprolacton (III): Zu 9.5 g (1.5 Moll.) fein gepulv. Natriumhydrid (DEGUSSA, 90-proz.) in 185 g (8 Moll.) absol. Äthylacetat läßt man unter Rühren 30 g (1 Mol.) δ -Caprolacton erst bei Raumtemperatur, später bei 0–5° langsam eintropfen. Nach Zugabe von ca. 1ccm beginnt die Reaktion unter Erwärmung und Wasserstoff-Entwicklung. Eventuell ist es nötig, die Reaktion durch mäßiges Erwärmen in Gang zu bringen. Das NaH geht dabei in Lösung. Nach 10stdg. Stehenlassen bei 25° wird vorsichtig in 500ccm Eiswasser eingerührt und zweimal mit 150ccm Äther ausgeschüttelt. Unter alkalischen Bedingungen muß die Aufarbeitung rasch durchgeführt werden, da sonst leicht Säurespaltung eintritt. Die wäbr. Lösung wird nun mit verd. Schwefelsäure unter Kühlen angesäuert, mit (NH₄)₂SO₄ versetzt und viermal mit 250ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit zweimal 50ccm Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält neben wenig Acetessigester (Sdp._{0.05} 35°) beim Sdp._{0.03} 68° 11.3 g (29% d. Th.) eines farblosen Öls, welches beim Kühlen kristallisiert. Aus Äther/Petroläther werden lange, farblose Nadeln erhalten, die bei 32–33° schmelzen und mit Eisen(III)-chlorid in 50-proz. Methanol eine violette Enolreaktion zeigen. UV-Absorption: λ_{\max} 266 m μ , $\log \epsilon = 3.97$ (CH₃OH) nach 6 und 12 Std.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.48 H 7.64

Aus den höher siedenden Fraktionen werden 10.3 g eines farblosen Öls vom Sdp._{0.03} 92° erhalten.

Gef. C 60.73 H 8.46

α -Carbäthoxy- δ -keto-capronsäure-äthylester (IV): Dieser Ester muß für die Hydrierung mit Raney-Ni besonders rein sein. Der für die Michael-Addition verwendete Malonsäure-diäthylester wird daher i. Vak. mehrmals über Polyphosphorsäure destilliert. 480 g Malonester (3 Mol) werden mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 50ccm absol. Äthanol und unter Kühlung (10–20°) bei lebhaftem Rühren langsam tropfenweise mit 140 g reinem Methylvinylketon (2 Mol) versetzt. Nach 24stdg. Aufbewahren bei 0° wird mit eiskalter verd. Schwefelsäure angesäuert, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. fraktioniert und nochmals über Raney-Ni i. Vak. destilliert. 305 g (66.5% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp._{0.03} 86°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von IV: Beim Schütteln von 280 mg IV (1 Mol.) mit einer Lösung von 240 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (1 Mol.) in 20ccm 30-proz. Perchlorsäure fällt ein bald kristallisierendes Öl aus. Nach kurzem Stehenlassen bei 0° wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 460 mg (92% d. Th.). Aus Äthanol/Wasser goldgelbe Blättchen vom Schmp. 65.5–66.5°.

C₁₇H₂₂O₈N₄ (410.4) Ber. C 49.75 H 5.40 N 13.65 Gef. C 49.47 H 5.26 N 13.62

α -Carbäthoxy- δ -caprolacton (VI): 200 g IV werden mit ca. 15 g Raney-Ni W 5¹³) und 1ccm Triäthylamin versetzt und bei 200at Wasserstoff und 90° hydriert. Man steigert die Tempera-

¹³) H. ADKINS und H. R. BILLICA, J. Amer. chem. Soc. 70, 695 [1948].

tur vorsichtig auf 90°, da die Hydrierung bereits bei 70° einsetzt und exotherm verläuft. Man beachte die Warnung von H. ADKINS und H. R. BILLICA¹³⁾. Bei einer Hydrierung wurde ebenfalls ab 100° ein plötzlicher Druck- und Temperaturanstieg beobachtet. Wenn die Wasserstoffaufnahme beendet ist (ca. 4 Stdn.), wird nach Erkalten der Katalysator abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nach dem Abdestillieren wird das zurückbleibende Öl, welches nunmehr mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 30-proz. HClO₄ nicht mehr reagieren darf, mit möglichst kurzem Destillationsaufsatz i. Hochvak. destilliert. Dabei tritt teilweise die Abspaltung von Äthanol ein. Das Rohprodukt wird mit 3 Tropfen Polyphosphorsäure versetzt, i. Vak. mit einer Ausfrierfalle bei ca. 0.5 bis 0.05 Torr auf 130° im Ölbad bis zur Beendigung der Äthanolabspaltung erhitzt und sodann fraktioniert. Neben etwas Vorlauf vom Sdp._{0.05} 45–55° destilliert beim Sdp._{0.03} 78–79° ein farbloses Öl, 116 g (72% d.Th.).

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.17 H 7.73

α-Acetyl-α-carbäthoxy-δ-caprolacton (VII): Zu einer Suspension von 13.0 g (1 Atom) fein gepulv. Natrium in 800ccm absol. Äther gibt man unter Rühren und mäßiger Kühlung 100 g (1 Mol.) VI in 100ccm absol. Äther tropfenweise zu und rührt bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, wobei sich ein farbloses Na-Salz bildet. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird unter Rühren langsam mit 43 g (1 Mol.) Acetylchlorid in 100ccm absol. Äther versetzt und bis zur Beendigung der Reaktion noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit 400ccm Wasser, säuert mit Essigsäure an, wäscht die Ätherphase mit etwas NaHCO₃-Lösung und trocknet über MgSO₄. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Ausb. 90 g (73% d.Th.) farbloses Öl vom Sdp._{0.03} 94°.

C₁₁H₁₆O₅ (228.2) Ber. C 57.88 H 7.07 Gef. C 57.68 H 6.98

Hydrolyse des α-Carbäthoxy-δ-caprolactons (VI): 9.3 g VI (0.05 Mol) werden mit einer Lösung von 8.4 g (0.15 Mol) KOH in 50ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt. Sodann wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die Lösung mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdestillieren ein Öl, welches auf Zusatz von Polyphosphorsäure i. Vak. destilliert wird.

Man erhält bei 55–56°/0.05 Torr 3.48 g (61% d.Th.) eines farblosen Öls, welches beim Reiben und Kühlen kristallisiert und mit δ-Caprolacton identisch ist.

Partielle Ketonspaltung des α-Acetyl-α-carbäthoxy-δ-caprolactons (VII): 10.2 g VII werden in einem 50-ccm-Schliffkölbchen in 25ccm Eisessig gelöst und mit 0.25ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man gibt einen Platintetraeder als Siedestein hinzu und verschließt das Kölbchen mit einer 30cm langen Kapillare, an der sich ein CaCl₂- und ein Natronasbeströhrchen befinden. Sodann wird 30 Stdn. auf 45° erhitzt. Gef. CO₂ 765 mg (0.4 Moll.).

Die Lösung wird bei 35° Badtemperatur i. Vak. etwas eingeeengt und in eine Lösung von überschüss. KHCO₃ in 300ccm Wasser eingerührt. Die Neutralfraktion wird fünfmal mit je 125ccm Äther ausgeschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält bei 50–51°/0.05 Torr 2.46 g (30% d.Th.) eines farblosen Öls, welches beim Kühlen und Reiben kristallisiert. Aus Petroläther (60–75°) kommen derbe Nadeln, die bei 32–33° schmelzen und mit 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (VIII) identisch sind.

Die höher siedende Fraktion beim Sdp._{0.01} 86–87° ist nach Siedepunkt und IR-Spektrum unverändertes α-Acetyl-α-carbäthoxy-δ-caprolacton.

Umlagerung von α-Acetyl-α-carbäthoxy-δ-caprolacton (VII): 37.5 g VII werden in 155ccm (30 Moll.) absol. 1 n HCl/Methanol mit einem Platintetraeder als Siedestein unter Durchleiten von Stickstoff in einem 250-ccm-Schliffkolben erhitzt, der mit einem gut wirksamen NS-14.5-Rückflußkühler verbunden ist. Daran schließen sich zwei mit CO₂ gesättigte Calciumchlorid-

Trockenröhrchen und ein gewogenes Natronasbestrohr an. Hinter dem Natronasbestrohr wurden in einer Ausfrierfalle bei -80° weitere flüchtige Anteile kondensiert. Vor Beginn wird die Apparatur mit Stickstoff durchgespült. Die CO_2 -Abspaltung ist nach ca. 10 Stdn. beendet. Gef. CO_2 3.46 g (0.48 Moll.). In der Ausfrierfalle haben sich in dieser Zeit 3.85 g Methylchlorid kondensiert.

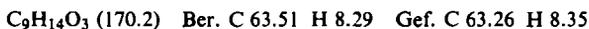
Nach dem Stehenlassen über Nacht wird die Lösung in 600 ccm einer überschüss. KHCO_3 enthaltenden Lösung eingerührt, so daß die Lösung schwach alkalisch bleibt. Man schüttelt die Neutralfraktion viermal mit je 250 ccm Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit zweimal 100 ccm Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne in 3 Fraktionen getrennt.

1.	Sdp. _{0.04} 48°	9.9 g	(33.1% d.Th.)
2.	Sdp. _{0.03} 84°	8.0 g	(18.9% d.Th.)
3.	Sdp. _{0.03} $87-89^\circ$	5.8 g	(14.3% d.Th.)

Die nochmalige Feindestillation ergibt 3 Fraktionen folgender Siedepunkte:

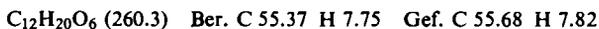
1. *Frakt.* Sdp.₁₁ $94-95^\circ$, 7.6 g eines farblosen Öls, welches im UV bei λ_{max} 248 μ , $\alpha = 45.5$, absorbiert und demnach zu $100\alpha/\alpha_o = 64\%$ aus 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XV), $\alpha_o = 71.0$, und 2-Methoxy-2.6-dimethyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-methylester (XIV) besteht. Die Analyse zeigt daher einen entsprechend erhöhten C-Wert.

Zur Methanol-Abspaltung werden 5.6 g dieses Umlagerungsproduktes mit einem Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und i. Vak., wie nachstehend beschrieben, langsam destilliert. Gef. CH_3OH 325 mg, ber. CH_3OH 318 mg. Man erhält 4.3 g (84% d. Th.) eines farblosen Öls, welches mit XV identisch ist.



UV-Absorption: λ_{max} 248 μ , $\log \epsilon = 4.10$.

2. *Frakt.* Sdp._{0.02} 78° , 4.7 g eines farblosen Öles, welches beim Stehenlassen kristallisiert und auf Grund der Analyse dem 2-Methoxy-2.6-dimethyl-tetrahydropyran-dicarbonsäure-(3.3)-dimethylester (XIII) entspricht.



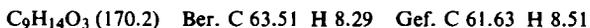
Beim Umkristallisieren aus Äther/Petroläther ($60-75^\circ$) werden kleine Prismen vom Schmp. $63-64^\circ$ erhalten. Keine Absorption im UV.

3. *Frakt.* Sdp._{0.02} 81° , 3.25 g eines zähen Öls, welches dem 2-Hydroxy-2.6-dimethyl-tetrahydropyran-dicarbonsäure-(3.3)-dimethylester (XIb) entspricht.



Umlagerung von α -Acetyl- δ -caprolacton (III): 15.4 g III werden in 150 ccm absol. 0.75 *n* HCl/Methanol 3 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Sodann wird in eine Lösung von überschüss. Kaliumcarbonat in 500 ccm Wasser eingerührt, so daß die Lösung alkalisch bleibt, und die Neutralfraktion fünfmal mit je 175 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung wird fraktioniert. 14.4 g (80% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp._{0.05} $41-44^\circ$.

Dieses Produkt absorbiert im UV bei 248 μ , $\alpha = 39.6$, und besteht demnach aus 56% 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XV) neben 2-Methoxy-2.6-dimethyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-methylester (XIV). Dem entsprechen auch die C, H-Werte.



2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XV): 14.3 g des vorstehenden Umlagerungsproduktes werden mit einem kleinen Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und i. Vak. beim Sdp.₁₂ 92° langsam destilliert. Das flüchtige, abgespaltene Methanol wird in einer Ausfrierfalle bei -80° kondensiert und sodann i. Vak. in eine klein gewogene Ausfrierfalle umdestilliert. Gef. CH₃OH 1.12 g, ber. CH₃OH 1.20 g. Bei der nochmaligen Fraktionierung erhält man 11.5 g (87% d. Th.) eines farblosen Öls.

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.37 H 8.39

UV-Absorption: λ_{\max} 248 m μ , log ϵ = 4.10.

2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)¹⁴⁾ (XVIIa): 10.8 g XV werden mit einer Lösung von 8 g KOH in 80 ccm Methanol unter Zusatz von 5 ccm Wasser 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei im Laufe dieser Zeit noch zweimal 5 ccm Wasser zugegeben werden. Man destilliert i. Vak. das Methanol ab, versetzt mit weiteren 100 ccm Wasser und säuert unter Kühlung mit verd. Salzsäure an. Es fällt die krist. Carbonsäure, die mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 7.0 g (70% d. Th.). Aus Benzol/Benzin (60-75°) umkristallisiert, werden 6.1 g zu Drusen vereinigte prismatische Nadeln erhalten, die ab 100° sublimieren und bei 131-132° schmelzen.

UV-Spektrum: λ_{\max} 236 m μ , log ϵ = 3.78 (0.1 n NaOH).

2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIII)¹⁴⁾: 6.0 g XVIIa, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, werden im Ölbad langsam erhitzt, bis die Decarboxylierung und die Destillation von XXIII bei 105-110° beginnt. Das übergegangene Öl wird nochmals fraktioniert. Man erhält 3.4 g (80% d. Th.) eines farblosen Öls, welches bei 120° siedet und im UV in Methanol bei λ_{\max} 210 m μ , log ϵ = 3.53, absorbiert. Dieser Wert ist auch nach 24 Stdn. unverändert.

35.4 mg XXIII werden in 25 ccm absol. 0.25 n HCl/Methanol gelöst und bei 25° 24 Stdn. stehengelassen. Die Absorption bei 210 m μ ist sodann auf E = 0.080, α = 0.056, gefallen und ändert sich nach weiteren 12 Stdn. nicht. Der Anteil des nicht umgesetzten Dihydropyrans beträgt $100\alpha/\alpha_0$ = 0.18%.

Umlagerung von α -Acetyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton (II): Die Lösung von 68.5 g II läßt man in 700 ccm absol. n HCl/Methanol 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, rührt dann in 2.8 l einer überschüss. Kaliumcarbonat enthaltenden Lösung ein, so daß die Lösung alkalisch bleibt, schüttelt fünfmal mit je 500 ccm Äther aus und wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit 400 ccm Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt die Vak.-Destillation 59 g farbloses Öl vom Sdp._{0.04} 45-46° (80% d. Th.), das auf Grund der Absorption im UV bei λ_{\max} 248 m μ , α = 42.6, 89% 2.4.6.6-Tetramethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XVII) und etwas 2-Methoxy-Produkt XVI enthält. Die Analyse zeigt einen entsprechend erniedrigten C-Wert.

2.4.6.6-Tetramethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-methylester (XVII): 55.4 g des vorstehend beschriebenen Umlagerungsproduktes werden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und bei 97-98°/12 Torr langsam destilliert. Das bei der Destillation abgespaltene Methanol wird in einer Ausfrierfalle bei -80° kondensiert und zur quantitat. Bestimmung i. Vak. bei Zimmertemperatur langsam in eine kleine gewogene Ausfrierfalle umdestilliert. Gef. CH₃OH 830 mg. Das Pyranderivat wird nochmals fraktioniert. Man erhält 47.8 g (88% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₂ 97°; n_D^{20} 1.4703.

C₁₁H₁₈O₃ (198.2) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.41 H 9.01

UV-Absorption: λ_{\max} 248 m μ , log ϵ = 3.98.

¹⁴⁾ R. G. FARGHER und W. H. PERKIN jr., J. chem. Soc. [London] **105**, 1353 [1914].

2.4.6.6-Tetramethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (XVIIb): 15.3 g XVII werden mit einer Lösung von 9.0 g KOH (2 Moll.) in 5 ccm Wasser und 60 ccm Äthanol 6 Tage unter Rückfluß erhitzt, bis auf Zusatz von weiterem Wasser keine starke Trübung mehr eintritt. Man destilliert das Lösungsmittel nach Zusatz von 100 ccm Wasser i. Vak. ab, wobei der unverseifte Ester mit flüchtig ist. Die zurückbleibende wäßrige Lösung wird mit Wasser auf ein Volumen von 100 ccm und durch mit Eis verd. Salzsäure auf saure Reaktion gebracht. Man saugt die ausgefallene krist. Carbonsäure scharf ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet i. Vak. Ausb. 8.9 g (63 % d. Th.), Schmp. 108–109°. Beim Umkristallisieren aus Petroläther (60–75°) werden kleine prismatische Nadeln erhalten, die ab 100° sublimieren und bei 109–110° schmelzen. Zur Analyse wird 24 Stdn. i. Hochvak. über P₂O₅ bei 40° getrocknet.

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.10 H 8.73

Chlorid von XVIIb: 12.0 g XVIIb werden mit 10 ccm Thionylchlorid, puriss., und 50 ccm absol. Petroläther (60–75°) $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Nach dem Erkalten wird von dem ausgefallenen unlöslichen, schwarzbraunen Produkt unter Zusatz von etwas Carboraffin und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit über eine G4-Fritte abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält 9.4 g (71 % d. Th.) eines fast farblosen Öls, welches in der Kälte kristallisiert und bei 50–51°/0.05 Torr siedet.

p-Toluidid von XVIIb: 301 mg des vorstehenden Säurechlorids werden in 50 ccm absol. Äther mit einer Lösung von 400 mg p-Toluidin (2.5 Moll.) in 30 ccm absol. Äther versetzt und 24 Stdn. bei 25° stengelassen. Die Ausscheidung des seidenglänzenden p-Toluidinhydrochlorids erfolgt nur langsam. Sodann wird mit zweimal 40 ccm 1 n HCl und 40 ccm 1 n NH₃ gewaschen und die Ätherlösung i. Vak. eingedampft. Ausb. 375 mg eines krist. Rückstandes, der aus Cyclohexan 271 mg farblose Nadeln ergibt, die ab 120° sublimieren und bei 161–162° schmelzen.

C₁₇H₂₃O₂N (273.4) Ber. C 74.69 H 8.48 N 5.12 Gef. C 74.96 H 8.37 N 4.98

2.4.6.6-Tetramethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIV): 7.2 g XVIIb werden im Ölbad langsam erhitzt, bis Decarboxylierung und Destillation beginnen. Sdp. 120–135°. Man wiederholt diese Destillation zur vollständigen Decarboxylierung und erhält nach der Fraktionierung 4.20 g (77 % d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp. 135°.

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.10 H 11.50 Gef. C 77.30 H 11.55

Dieses Produkt absorbiert in Methanol im UV bei λ_{\max} 210 m μ , log ϵ = 3.54, und zeigt nach 24 Stdn. keine Abnahme der Extinktion. Werden 30.2 mg dieser Substanz in 25 ccm absol. 0.25 n HCl/Methanol 24 Stdn. bei 25° stengelassen, so fällt die Extinktion bei 210 m μ auf E = 1.390, α = 1.16. Der Anteil des nicht umgesetzten Dihydropyrans beträgt $100\alpha/\alpha_0$ = 4.70%.

α -Acetyl- γ -butyrolacton (XXVII) wurde nach J. L. KNUNJANZ¹⁵⁾ dargestellt, jedoch wurde nur eine Ausbeute von 35–45 % d. Th. erzielt. Sdp._{0.05} 61°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 206 mg XXVII werden in einer Reibschale mit einer Lösung von 317 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 20 ccm 30-proz. Perchlorsäure versetzt. Das zuerst ausfallende gelbe, zähe Hydrazon wird zerrieben, bis die Kristallisation vollständig ist. Man saugt ab, wäscht mit kalter 30-proz. HClO₄ und Wasser und trocknet i. Vak. über P₂O₅. Aus n-Propanol werden nach zweimaligem Umkristallisieren 280 mg gelbe rhombische Plättchen erhalten, Schmp. 158–159°.

C₁₂H₁₂O₆N₄ (308.2) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.96 H 4.04 N 18.31

¹⁵⁾ C. 1934 II, 2381.

Umlagerung von α -Acetyl- γ -butyrolacton: 125 g XXVII werden mit 900 ccm absol. 0.5 *n* HCl/Methanol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung wird in 2500 ccm einer überschüss. KHCO₃ enthaltenden Lösung eingerührt. Die Neutralfraktion wird achtmal mit je 280 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigte Ätherlösung zweimal mit je 300 ccm Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Dabei tritt bereits bei der Destillation teilweise Methanol-Abspaltung ein (ca. 6 g). Neben einem nicht einheitlichen Vorlauf bei Sdp.₁₂ 52–58° (21.4 g) erhält man als Hauptfraktion 59.6 g (40 % d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₂ 74–77°. Das Produkt absorbiert im UV bei λ_{\max} 257 m μ , $\alpha = 55.2$, und besteht demnach zu 63.5 % aus 2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXIX) und aus 2-Methoxy-2-methyl-tetrahydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXVIII). Die Analyse zeigt einen entsprechend erhöhten C-Wert.

2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXIX): 57.9 g des Umlagerungsproduktes werden mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und zur Abspaltung von Methanol, wie bei XV beschrieben, langsam i. Vak. destilliert. Gef. CH₃OH 4.2 g, ber. CH₃OH 3.9 g. Nach der nochmaligen Fraktionierung erhält man 50.2 g (93 % d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₁ 72–73°, welches beim Reiben kristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Petroläther werden prismatische Nadeln vom Schmp. 31.5–32.5° erhalten.

C₇H₁₀O₃ (142.1) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.22 H 7.05

UV-Absorption: λ_{\max} 257 m μ , log $\epsilon = 4.15$.

2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3): 30 g XXIX werden mit einer Lösung von 15.5 g KOH (1.3 Moll.) in 100 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stengelassen. Man säuert unter Zusatz von Eis mit verd. Salzsäure vorsichtig unter Rühren an (ρ_H ca. 3) und saugt die ausgefallene krist. Säure scharf ab, wäscht mit etwas Eiswasser und trocknet i. Vak. über P₂O₅. Ausb. 19.3 g (71.5 % d. Th.). Aus Benzol/Benzin (90–100°) erhält man beim Umkristallisieren zu Drusen vereinigte Prismen, die ab 140° sublimieren und bei 153–154° schmelzen.

C₆H₈O₃ (128.2) Ber. C 56.22 H 6.29 Gef. C 55.99 H 6.22

UV-Absorption: λ_{\max} 250 m μ , log $\epsilon = 3.95$ (0.1 *n* NaOH).

Hydrolyse und Decarboxylierung: 306.4 mg 2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3) werden in 15 ccm *n* HClO₄, wie bereits beschrieben¹⁶⁾, unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 490 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 30 ccm 30-proz. HClO₄ werden 638 mg (79 % d. Th.) 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Pentanol-(1)-ons-(4)¹⁷⁾ vom Schmp. 150–153° erhalten; nach Umkristallisieren aus *n*-Propanol/Wasser orangefarbene Nadeln vom Schmp. 155–156°.

C₁₁H₁₄O₅N₄ (282.2) Ber. C 46.81 H 5.00 N 19.85 Gef. C 46.77 H 5.07 N 19.89

α -Acetyl- γ -valerolacton (XXX): 46 g Natrium (2 Mol) werden in 600 ccm absol. Methanol gelöst und unter mäßiger Kühlung mit 260 g Acetessigester (2 Mol) und 128 g dest. Propylenoxyd (1.1 Mol) versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei 25° wird das überschüss. Methanol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 500 ccm Wasser aufgenommen, mit Eis und verd. Schwefelsäure angesäuert und das Acetylderivat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit etwas Wasser und Trocknen über MgSO₄ erhält man durch fraktionierte Destillation i. Vak. ein farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 112°. Ausb. 157 g (55.5 % d. Th.). Die Enolreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Wasser ist violett.

C₇H₁₀O₃ (142.2) Ber. C 59.11 H 7.09 Gef. C 59.25 H 7.08

¹⁶⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 88, 1684 [1955].

¹⁷⁾ G. EGLINTON, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 2873.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 328 mg *XXX* werden mit einer Lösung von 460 mg *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 25ccm 30-proz. HClO_4 geschüttelt. Das ausgefallene Hydrazon wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 699 mg (94% d.Th.), Schmp. 158–165°. Aus *n*-Propanol/Petroläther (70–90°) werden orangefarbene Plättchen oder Nadelbüschel vom Schmp. 173–175° erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (322.3) Ber. C 48.45 H 4.38 N 17.39 Gef. C 48.39 H 4.20 N 17.20

Umlagerung von α -Acetyl- γ -valerolacton (XXX): 131 g *XXX* werden in 1000ccm absol. 0.75 *n* HCl /Methanol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach 48stdg. Aufbewahren bei 25° wird in eine Lösung von überschüss. KHCO_3 in 2.8l Wasser eingerührt und die Neutralfraktion fünfmal mit je 400ccm Äther aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit je 350ccm Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Hierbei wird bereits auch in Abwesenheit von H^{\oplus} Methanol abgespalten. Man erhält 67.8 g (43% d.Th.) einer Fraktion vom Sdp.₁₁ 75–78°, welche im UV bei λ_{max} 257 $\text{m}\mu$, $\alpha = 45.2$, absorbiert und somit aus 58% *2,5-Dimethyl-4,5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXXII)*, $\alpha_0 = 78.0$, und aus 42% *2-Methoxy-2,5-dimethyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-methylester (XXXI)* besteht. Die Analyse zeigt daher einen entsprechend erhöhten C-Wert.

2,5-Dimethyl-4,5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-methylester (XXXII): 48.5 g des Umlagerungsproduktes werden mit 2 Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und i. Vak., wie bei XV beschrieben, destilliert. Gef. CH_3OH 3.15 g, ber. CH_3OH 3.65 g. Man erhält nach dem Fraktionieren bei 76°/11 Torr 41.2 g (92% d.Th.) eines farblosen Öls, welches in der Kälte kristallisiert.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.31 H 7.80

UV-Absorption: λ_{max} 257 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.09$

2,5-Dimethyl-4,5-dihydro-furan-carbonsäure-(3): 40.8 g *XXXII* werden in 150 ccm Methanol mit einer Lösung von 19 g KOH in 50ccm Wasser versetzt. Die Verseifung erfolgt exotherm, wobei klare Lösung eintritt. Man läßt 12 Stdn. bei 25° stehen, destilliert das überschüss. Methanol i. Vak. ab, versetzt mit 150ccm Wasser und säuert mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung vorsichtig an. Nach dem Absaugen, Waschen mit Eiswasser und Trocknen i. Vak. werden 22.4 g (60.5% d.Th.) der Carbonsäure vom Schmp. 94° erhalten. Prismen aus Benzol/Benzin vom Schmp. 96–97°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.1) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.02 H 7.06

UV-Absorption: λ_{max} 250 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3.99$ (0.1 *n* NaOH).