

FRIEDHELM KORTE und HANS MACHLEIDT

 α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, VI¹⁾DIE UMLAGERUNG VON α -ÄTHOXALYL- γ - UND - δ -LACTONEN

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

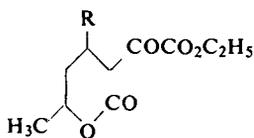
(Eingegangen am 29. April 1957)

Die Methanolyse von sekundären α -Äthoxalyl- δ -lactonen in Gegenwart von H^{\oplus} ergibt 2-Hydroxy-2.3-dicarbomethoxy-tetrahydropyran-Derivate. Die Methanolyse des tertiären α -Äthoxalyl- β,δ -dimethyl- δ -caprolactons ergibt dagegen ein 2-Methoxy-tetrahydropyran-Derivat. Dieser unterschiedliche Reaktionsverlauf läßt sich durch die verschiedenen Mechanismen der Methanolyse deuten, wonach sekundäre Lactone unter Spaltung der Acyl-O- und tertiäre Lactone unter Spaltung der Alkyl-O-Bindung geöffnet werden. — Durch sterische Hinderung bleibt die Ketalisierung des 2-Hydroxy-Produktes aus. Die Methanolyse von α -Äthoxalyl- γ -lactonen führt in normaler Weise zu 2-Methoxy-2.3-dicarbomethoxy-tetrahydrofuranen. Die Synthese der sehr beständigen 6-Methyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(2) wird beschrieben.

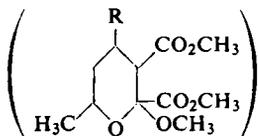
UMLAGERUNG VON α -ÄTHOXALYL- δ -LACTONEN

In früheren Mitteilungen ist über die Umlagerung von α -Hydroxymethylen-²⁾, α -Acetyl- - γ - und - δ -lactonen¹⁾ berichtet worden. Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion zu prüfen, unterwarfen wir α -Äthoxalyl- γ - und - δ -lactone den gleichen Reaktionsbedingungen.

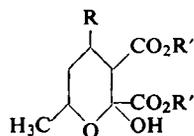
Als Ausgangsprodukt diente das α -Äthoxalyl- δ -caprolacton (I), da die Kondensation von δ -Caprolacton mit Oxalsäure-diäthylester zu besseren Ausbeuten führte als mit Oxalsäure-dimethylester. Läßt man auf $1\ n\ HCl$ /Methanol einwirken, so erhält man nicht, wie erwartet²⁾, II, sondern einen krist. Ester $C_{10}H_{16}O_6$, der die Formel III oder IIIb³⁾ haben muß.



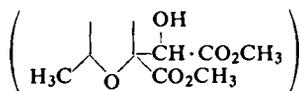
I: R = H
IV: R = CH₃



II: R = H



III: R = H, R' = CH₃
V: R = CH₃, R' = C₂H₅



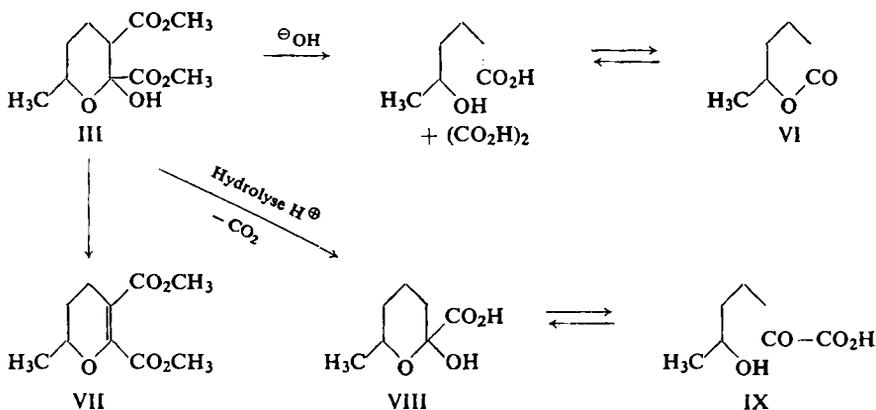
IIIb

¹⁾ V. Mittell.: F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 90, 2137 [1957], vorstehend.

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

³⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Angew. Chem. 67, 532 [1955].

Der neue Ester zeigt im UV keine Absorption und keine Enolreaktion mit Eisen-(III)-chlorid in Methanol. Im IR-Spektrum findet sich eine intensive OH-Bande bei 3460 cm^{-1} (in Chloroform). Nach ZEREWITINOFF wird 1 Atom akt. Wasserstoff pro Mol. gefunden, das somit einer OH-Gruppe entspricht. Trotz Ausbleibens einer Reaktion mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin muß die Konstitution III vorliegen, denn die milde Oxydation mit Chromtrioxyd in Pyridin nach Poos⁴⁾ läßt die Substanz unverändert. Ebenso entsteht kein *p*-Nitrobenzoat, was für eine tertiäre Hydroxylgruppe spricht. Bei der alkalischen Hydrolyse (Säurespaltung) erhält man δ -Caprolacton (VI) neben Oxalsäure.



Beim Decarboxylieren nach einer früher beschriebenen Methode⁵⁾ (Ketonspaltung) bildet sich die α -Keto- ϵ -hydroxy- δ -önanthsäure (IX), die wir als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifizierten.

Bei mehrfachem Destillieren mit Polyphosphorsäure geht III in VII über, dessen Konstitution durch Analyse und UV-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} 245\text{ m}\mu$ gesichert ist.

Die gleiche Umlagerungsreaktion führt beim α -Äthoxalyl- β -methyl- δ -caprolacton (IV) ebenfalls zu einem 2-Hydroxy-Produkt V. Auch V gibt kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, keine Enolreaktion oder UV-Absorption. An Stuart-Briegleb-Kalotten läßt sich zeigen, daß sowohl bei III als auch bei V durch sperrige Anordnung der zwei benachbarten äquatorialen Carbomethoxy-Gruppen einer gewinkelten axialen 2-Methoxy-Gruppe wenig Raum gegeben wird. Es sind Beispiele bekannt, daß bei sterisch gehinderter axialer Substitution die Reaktionsgeschwindigkeit einer Acylierung abnimmt⁶⁾.

Die sterische Hinderung der Hydroxygruppe in III wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Sowohl in KBr gepreßt, als auch in Chloroform-Lösung wird die gleiche scharfe OH-Bande bei 3460 cm^{-1} beobachtet. Es tritt also auch in festem Zustand keine OH-Assoziation ein⁷⁾.

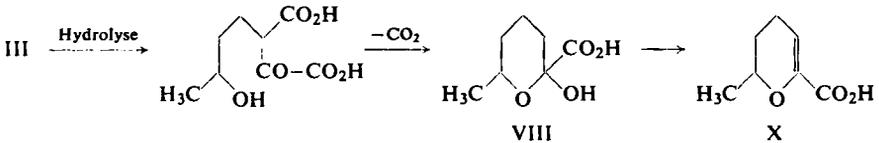
4) G. I. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER und L. H. SARETT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 425 [1953].

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

6) 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].

7) L. HOLLECK, H. MARSEN und H. J. EXNER, Z. Naturforsch. **9b**, 90 [1954].

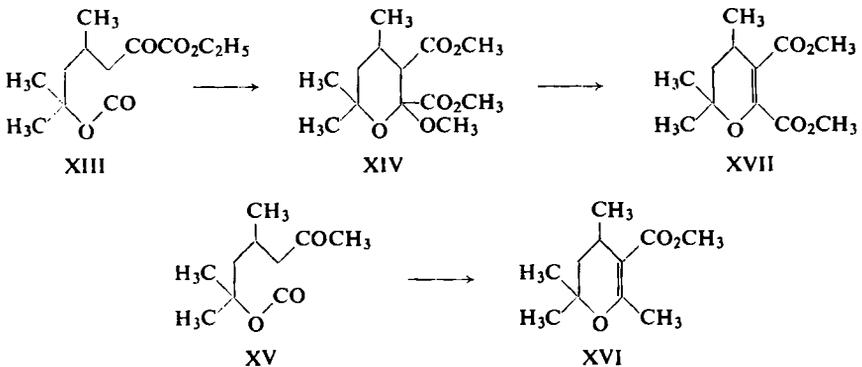
Um den Einfluß der Carboxylgruppe in 2-Stellung zu studieren, versuchten wir, aus α -Äthoxalyl- δ -caprolacton (I) durch Verseifung, Lactonringöffnung und Decarboxylierung das semicyclische Halbketal VIII darzustellen. Dieses konnte nicht erhalten



werden, sondern es entstand in guter Ausbeute durch Wasserabspaltung die 6-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(2) (X), welche sich durch ihre Stabilität gegenüber 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 30-proz. Perchlorsäure auszeichnet; bei 25° beobachtet man keine Reaktion, erst beim Erhitzen öffnet sich der Ring, und man erhält das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der α -Keto- ϵ -hydroxy-önanthsäure (IX). Unter den Bedingungen der Methanolyse entsteht aus X ein Gleichgewichtsgemisch aus XI und 13 % XII, das durch Destillation mit Polyphosphorsäure ganz in XII überführbar ist.



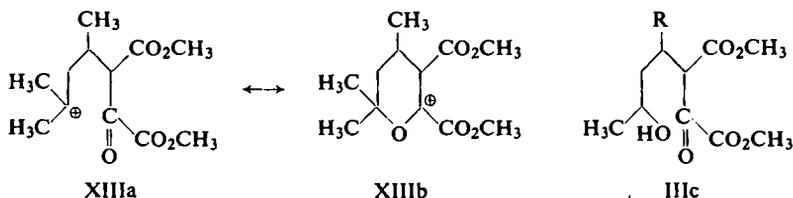
Zum Studium des Einflusses einer zusätzlichen Methylgruppe in 6-Stellung ist die Umlagerung des α -Äthoxalyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolactons (XIII) von Interesse. Beim entsprechenden α -Acetyl-Produkt XV entsteht, wie wir früher fanden¹⁾, infolge sterischer Hinderung überwiegend das Dihydropyran-Derivat XVI.



Aus XIII bildet sich jedoch weder ein 2-Hydroxy-tetrahydro- noch ein Dihydropyran, sondern das 2-Methoxy-Produkt XIV. Durch Destillation in Gegenwart geringer Mengen Polyphosphorsäure i. Vak. läßt sich XIV unter Abspaltung von 1 Mol. Methanol in XVII überführen.

Das unterschiedliche Verhalten der sekundären Lactone I bzw. IV und des tertiären Lactons XIII läßt sich durch verschiedene Reaktionsmechanismen bei der

Methanolyse deuten. Nach C. K. INGOLD⁸⁾ verläuft die durch Protonen katalysierte Hydrolyse bzw. Veresterung in Gegenwart von H^+ bei Estern tertiärer Hydroxyverbindungen unter Öffnung der Alkyl-O-Bindung, während Ester und Lactone primärer oder sekundärer Hydroxyverbindungen einer Öffnung der Acyl-O-Bindung unterliegen. Überträgt man diese Vorstellung auf die Lactone I, IV und XIII, so läßt sich die Umlagerung verstehen. XIII unterliegt als tertiäres Lacton der Alkylspaltung und geht über XIIIa und XIIIb in XIV über.

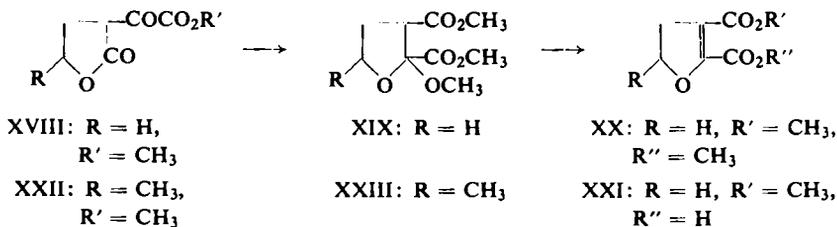


Die sekundären Lactone I bzw. IV unterliegen der normalen Umlagerungsreaktion, die durch Acyl-O-Spaltung des Lactonringes eingeleitet wird. Der als Zwischenprodukt entstehende δ -Hydroxy-ester IIIc cyclisiert sich dann zum 2-Hydroxy-tetrahydrofuran-Derivat III bzw. V.

Durch die bereits erwähnte sterische Behinderung der 2-Hydroxy-Gruppe bleibt die Ketalisierung von III bzw. V zum 2-Methoxy-Derivat aus. Es ist bemerkenswert, daß diese 2-Hydroxy-Derivate ganz in der cyclischen Form vorliegen, da sich eine Carbonylgruppe der offenen Form IIIc nicht nachweisen läßt. Auch in dem Lösungsmittel n-Heptan, welches die Enolisierung begünstigt, wird keine Absorption im UV beobachtet.

UMLAGERUNG VON α -ÄTHOXYALYL- γ -LACTONEN

Die Umlagerung der α -Äthoxalyl- γ -lactone gelingt wegen der größeren Stabilität der γ -Lactone nicht bei Zimmertemperatur. Hier erfolgt nur eine Umesterung. Beim Erhitzen erhält man aber aus α -Methoxalyl- γ -butyrolacton (XVIII) 2-Methoxy-2.3-dicarbomethoxy-tetrahydrofuran (XIX), welches in zwei isomeren Formen gewonnen wird. Da bei der Destillation mit Polyphosphorsäure aus beiden Formen



durch Methanolabspaltung das gleiche Dihydrofuran-Derivat XX entsteht, unterscheiden sie sich wahrscheinlich durch *cis-trans*-Anordnung der beiden Carbomethoxy-Gruppen. Bei der Verseifung von XX entsteht neben der Dicarbonsäure ein Halbesther,

⁸⁾ Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953.

der nur schwer decarboxylierbar ist. Da Dihydrofuran-3-carbonsäuren bereits bei Zimmertemperatur instabil sind, muß dem Halbester die Formulierung XXI gegeben werden.

Nach dem früher beschriebenen Verfahren⁵⁾ gelingt die Hydrolyse und Decarboxylierung von XIX, und man erhält in guter Ausbeute α -Keto- δ -hydroxy-valeriansäure als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Die Umlagerung von α -Methoxalyl- γ -valerolacton (XXII) ergab ebenfalls zwei isomere Formen des 2-Methoxy-2,3-dicarbomethoxy-5-methyl-tetrahydrofurans (XXIII).

Die Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung führt also bei primären und sekundären γ -Lactonen zu 2-Methoxy-tetrahydrofuran-Derivaten. Im Gegensatz zu den nicht ebenen δ -Lactonen beeinflussen sich am spannungsfreien 5-Ring die Substituenten nicht.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle UV-Spektren sind, wenn nicht anders vermerkt, in Methanol aufgenommen.

α -Methoxalyl- δ -caprolacton: Zu einer Suspension von 9.5 g gepulv. Natrium (1.05 Atome) in 250 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren 1 ccm absol. Methanol und nach 2 Stdn. langsam tropfenweise eine Lösung von 45 g δ -Caprolacton (VI) (1 Mol.) und 51 g Oxalsäuredimethylester (1.1 Moll.) in 700 ccm absol. Äther. Nach 48 stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird mit 500 ccm Wasser versetzt, die Ätherphase abgetrennt und die wäbr. Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man sättigt mit Ammoniumsulfat, schüttelt fünfmal mit je 200 ccm Äther aus und wäscht mit etwas Wasser. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält 42.2 g (53.5% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp._{0,01} 101–102°. Die Enolreaktion mit wäbriger Eisen(III)-chlorid-Lösung ist rotviolett.

$C_9H_{12}O_5$ (200.2) Ber. C 53.99 H 6.04 Gef. C 53.73 H 6.07

α -Äthoxalyl- δ -caprolacton (I): Zu einer Suspension von 15.4 g (0.67 g-Atome) fein gepulv. Natrium in 250 ccm absol. Äther gibt man 1 ccm absol. Äthanol und läßt nach 1 Stde. 104 g Oxalsäurediäthylester (0.71 Mol) und 74 g δ -Caprolacton (VI) (0.65 Mol) in 600 ccm absol. Äther zutropfen. Nachdem die Reaktion eingeleitet ist, wird mäßig gekühlt. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit 800 ccm Wasser versetzt, die Ätherlösung abgetrennt und wie vorstehend aufgearbeitet. Man erhält 98.5 g (71% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp._{0,03} 102–103°.

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 55.93 H 6.65

2-Hydroxy-6-methyl-tetrahydropyran-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (III): 105 g I in 1000 ccm absol. *n* HCl/Methanol werden 6 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Der Ansatz wird dann in eine Lösung von überschüss. $KHCO_3$ in 2.2 l Wasser eingerührt, so daß die Lösung alkalisch bleibt. Man extrahiert den Ester siebenmal mit je 450 ccm Äther und wäscht zweimal mit je 350 ccm Wasser. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein Öl, welches beim Erkalten kristallisiert. Aus Benzol/Petroläther (60–75°) umkristallisiert, werden 56.20 g farblose derbe Prismen vom Schmp. 93–95° erhalten. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand nochmals aus Benzol/Petroläther (60–75°) umkristallisiert. Man erhält weitere 10.41 g Prismen vom Schmp. 90–94°. Die wieder i. Vak. eingedampfte Mutterlauge liefert nach 14 Tagen weitere 4.3 g.

Die wäßr. KHCO_3 -Lösung wird mit verd. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt. Sodann wird nochmals fünfmal mit je 400 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung zweimal mit je 250 ccm Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 15.3 g eines krist. Rückstandes, der, aus Benzol/Petroläther (60–75°) umkristallisiert, 10.9 g Nadeln vom Schmp. 95–96° ergibt und mit dem oben isolierten Produkt identisch ist (Misch-Schmp.). Alle isolierten Fraktionen werden vereinigt und nochmals umkristallisiert. Man erhält 74.6 g (65.5% d. Th.) *III* vom Schmp. 95–97°. Beim weiteren Umkristallisieren aus Petroläther werden farblose Nadeln vom Schmp. 97° erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6$ (232.2) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.79 H 7.03

115.5 mg Subst. ergaben bei der Zerewitinoff-Bestimmung (bei 760 Torr, 0°): ber. CH_4 11.40 ccm, gef. CH_4 11.20 ccm. Alle vereinigten Mutterlaugen zeigten im UV in methanol. Lösung, $c = 0.0264$ g/l, keine Absorption ($\alpha = 3.0$).

Säurespaltung von III: 9.8 g (1 Mol.) *III* werden in eine noch heiße Lösung von 14.7 g (6 Moll.) KOH in 60 ccm Wasser gegeben. Die Substanz geht schnell in Lösung. Man hält 3 Stdn. bei 100° und läßt dann erkalten. Nach dem Aufbewahren über Nacht bei 0° zerreibt man das auskrist. *Kaliumoxalat* bei 0°, saugt ab und trocknet i. Vak. über P_2O_5 . Ausb. 6.6 g.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wird das Kaliumoxalat in 1000 ccm Wasser gelöst und als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Ausb. 4.01 g. Die Mutterlauge der Äther-Extraktion wird mit Wasser auf 600 ccm verdünnt, mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ gepuffert und die Oxalsäure wie oben gefällt; Ausb. 605 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (insgesamt 74% d. Th.).

Die Mutterlauge wird unter Zusatz von Eis mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther 5 Stdn. extrahiert. Das Volumen der wäßr. Phase beträgt 180 ccm. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl mit einem Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und i. Vak. fraktioniert. Man erhält 2.68 g (55.5% d. Th.) eines Öls vom Sdp._{0.02} 52°, welches in der Kälte kristallisiert und nach Sdp. und IR-Spektrum identisch ist mit δ -Caprolacton.

Ketonspaltung von III: 232 mg *III* werden in 15 ccm 1 *n* HClO_4 nach dem beschriebenen Verfahren⁵⁾ unter Rückfluß erhitzt. Gef. CO_2 46 mg, Ber. CO_2 44 mg.

Die wäßrige Lösung wird mit 198 mg (1 Mol.) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 10 ccm 30-proz. HClO_4 versetzt. Nach kurzem Erwärmen beginnt das Hydrazon zu kristallisieren. Nach Aufbewahren über Nacht bei 0° wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 318 mg (93% d. Th.), Schmp. 171–173°. Aus Methanol/Wasser umkristallisiert, werden gelbe Nadelchen erhalten, die bei 176° schmelzen und mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon der α -Keto- ϵ -hydroxy- δ -*önanthsäure* (*IX*) identisch sind (Misch-Schmp.).

6-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-dicarbonensäure-(2,3)-dimethylester (*VII*): Destilliert man 19.0 g *III* mit 3 Tropfen Polyphosphorsäure langsam i. Vak., so wird lebhaft Wasser abgespalten, das in einer Ausfrierfalle kondensiert wird (1.25 g). Man erhält 15.7 g (90% d. Th.) eines zähen Öls vom Sdp._{0.03} 95°. Die nochmalige Fraktionierung unter Zusatz eines kleinen Tropfens Polyphosphorsäure gibt 13.9 g eines zähen Öls vom Sdp._{0.02} 95°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 56.16 H 6.60

Absorption im UV: λ_{max} 245 m μ , $\log \epsilon = 3.93$.

α -Äthoxalyl- β -methyl- δ -caprolacton (*IV*): 25.6 g β -Methyl- δ -caprolacton⁹⁾ (0.2 Mol) und 37 g Oxalsäure-diäthylester (0.23 Mol) in 50 ccm absol. Äther läßt man nach Zugabe von 0.2 ccm absol. Äthanol unter Rühren zu einer Suspension von 4.6 g gepulv. Natrium

⁹⁾ F. G. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 71, 1346 [1949].

(0.2 g-Atome) in 250 ccm absol. Äther zutropfen. Es scheidet sich gelbbraunes Na-Salz aus. Tags darauf wird mit 500 ccm Eiswasser versetzt, die wäbr. Phase abgetrennt, mit Eisessig angesäuert, das ausgefallene Öl mit 2×150 ccm Äther aufgenommen und mit 100 ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. 22.8 g (50.0% d. Th.) farbloses Öl vom $\text{Sdp}_{0.1}$ 118°. Enolreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Wasser rotviolett.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (228.2) Ber. C 57.88 H 7.07 O 35.05 Gef. C 57.71 H 7.08 O 35.58

2-Hydroxy-4.6-dimethyl-tetrahydropyran-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (V): Die Lösung von 15.0 g *V* in 150 ccm 3% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Äthanol läßt man über Nacht stehen und gibt sie dann unter Rühren tropfenweise zu überschüss. Na_2CO_3 -Lösung. Das ausgefallene Öl wird zweimal in 150 ccm Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und das zurückbleibende Öl nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl vom $\text{Sdp}_{1.1}$ 103–104°, Ausb. 12.18 g (73% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (274.3) Ber. C 56.92 H 8.08 O 35.00 Gef. C 57.03 H 8.36 O 34.62

Zerewitinoff-Bestimmung (bei 760 Torr, 0°): 120.0, 135.0 mg Subst. lieferten 10.05, 10.90 ccm CH_4 , ber. 9.80, 11.05 ccm.

6-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(2) (X): Beim Erhitzen von 49.6 g α -Äthoxalyl- δ -caprolacton (*I*) in 250 ccm 4-proz. Schwefelsäure unter Rühren auf ca. 100° tritt CO_2 -Abspaltung ein, die nach ca. 1 Stde. beendet ist. Man erhitzt eine weitere Stunde unter Rühren, um das gebildete Äthanol abzudestillieren. Nach dem Erkalten wird die wäbr. Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt und achtmal mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten Ätherlösungen zweimal mit je 100 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, trocknet über MgSO_4 und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. bei 50 bis 90° getrocknet. Nach dem Erkalten tritt beim Reiben vollständige Kristallisation ein. Ausb. 30.9 g. Man trocknet i. Vak. über P_2O_5 , kristallisiert aus Äther/Petroläther (60–75°) um und erhält Nadelbüschel oder zu Drusen vereinigte Prismen, Schmp. 95–97°; Ausb. 25.9 g (78% d. Th.). Die Hochvak.-Sublimation bei 90° ergibt Nadeln, die ab 80° sublimieren und bei 97–98° schmelzen.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.1) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.15 H 7.15

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Man erhitzt eine Lösung von 150 mg *X* in 20 ccm warmem Wasser mit einer Lösung von 185 mg *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 10 ccm 30-proz. Perchlorsäure, läßt über Nacht stehen, saugt das Hydrazon ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. über P_2O_5 . Ausb. 327 mg (91% d. Th.); Schmp. 172–174°. Orange gelbe Nadelchen vom Schmp. 176–178° aus Methanol/Wasser, die in NaHCO_3 unter CO_2 -Entwicklung löslich sind und dem *Dinitrophenylhydrazon der α -Keto- ϵ -hydroxy-önanthsäure (IX)* entsprechen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$ (340.3) Ber. C 45.88 H 4.74 N 16.47 Gef. C 45.81 H 4.95 N 16.84

Methanolyse von X: 23.3 g *X* werden in 300 ccm absol. *n* HCl/Methanol 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Man rührt in eine Lösung von überschüss. KHCO_3 in 1200 ccm Wasser ein, so daß die Reaktion alkalisch bleibt, und schüttelt fünfmal mit je 250 ccm Äther aus. Nach dem Waschen der Extrakte mit je zweimal 100 ccm Wasser und Trocknen über MgSO_4 wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. $\text{Sdp}_{1.1}$ 91–92°, Ausb. 23.43 g (80% d. Th.). Das Produkt absorbiert im UV bei λ_{max} 243 $\text{m}\mu$, α – 6.30, und besteht demnach zu 13.2% aus dem *Methylester XII* und dem *2-Methoxy-6-methyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(2)-methylester (XI)*.

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

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 58.19 H 8.21

6-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(2)-methylester (XII): 22.13 g des bei der Methanolyse von X erhaltenen Estergemisches werden mit 2 Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und, wie beschrieben¹⁾, bei 12 Torr langsam destilliert. Gef. CH₃OH 3.63 g, ber. CH₃OH 3.27 g. Man erhält 15.58 g (77% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₁ 98°. Die zweite Fraktionierung ergibt 12.83 g vom Sdp.₁₁ 98°.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.37 H 7.68

Absorption im UV: λ_{\max} 243 m μ , log ϵ = 3.88.

Der Methylester (12.3 g) wird, in einer noch warmen Lösung von 5.8 g KOH (1.3 Moll.) in 50 ccm Wasser und 10 ccm Methanol gelöst, rasch verseift. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei 25° wird die Lösung i. Vak. vom Methanol befreit, mit 30 ccm Wasser versetzt und unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fällt die krist. Carbonsäure, die bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 5.6 g (50% d. Th.) vom Schmp. 98°.

Die wäbr. Phase wird viermal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und i. Vak. abdestilliert. Der krist. Rückstand ergibt nach dem Trocknen i. Vak. über P₂O₅ und Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (60–75°) noch 2.28 g (20.4% d. Th.) Prismen vom Schmp. 97–98°. Beim Umkristallisieren beider Fraktionen werden prismatische Nadeln vom Schmp. 98° erhalten, die mit der Säure X identisch sind (Misch-Schmp.).

Absorption im UV: λ_{\max} 237 m μ , log ϵ = 3.75 (0.1 n NaOH).

α -Äthoxalyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton (XIII): 37 g reines, krist. β , δ -Dimethyl- δ -caprolacton (dargestellt nach²⁾); die Hydrierung wurde jedoch mit 5% Pd-Aktivkohle bei 40° und 150 at H₂ in 93-proz. Ausbeute durchgeführt) und 42 g (1.1 Moll.) Oxalsäure-diäthylester in 350 ccm absol. Äther läßt man langsam einer Suspension von 6.3 g fein gepulv. Natrium in 300 ccm Äther unter Rühren zutropfen. Tags darauf wird mit 500 ccm Wasser versetzt, die Ätherlösung abgetrennt und noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase wird mit Eis versetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das abgeschiedene Öl wird viermal mit je 250 ccm Äther aufgenommen, zweimal mit je 60 ccm Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält 33.1 g (52.3% d. Th.) eines fast farblosen Öls vom Sdp._{0,03} 103 bis 104°, das mit Eisen(III)-chlorid in 50-proz. Methanol violette Enolreaktion gibt.

C₁₂H₁₈O₅ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49 Gef. C 59.24 H 7.41

2-Methoxy-4.6.6-trimethyl-tetrahydropyran-dicarbonensäure-(2.3)-dimethylester (XIV): 31.2 g XIII werden in 300 ccm absol. 0.75 n HCl/Methanol gelöst und 4 Tage bei 25° stehengelassen. Man rührt in 1200 ccm K₂CO₃-Lösung ein, so daß die Reaktion alkalisch bleibt, extrahiert viermal mit je 250 ccm Äther, wäscht den Extrakt zweimal mit je 80 ccm Wasser, trocknet über MgSO₄ und destilliert den Äther i. Vak. ab. Die fraktionierte Vak.-Destillation ergibt 30.0 g XIV (85% d. Th.) als farbloses Öl vom Sdp._{0,01} 74°.

C₁₃H₂₂O₆ (274.3) Ber. C 56.92 H 8.08 Gef. C 57.37 H 8.13

Im UV wird in methanol. Lösung ein schwaches Maximum bei 226 m μ beobachtet: c = 0.183 g/l, α = 1.0; in n-Heptan: c = 0.312 g/l, α = 1.30.

4.6.6-Trimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-dicarbonensäure-(2.3)-dimethylester (XVII): 16.2 g XIV werden mit 2 Tropfen Polyphosphorsäure versetzt und, wie bei VII beschrieben¹⁾, langsam bei 0.05 Torr destilliert. Ausb. 1.9 g (100% d. Th.) Methanol vom Sdp. 64° und 13.0 g (96% d. Th.) eines zähen Öls vom Sdp._{0,01} 79°.

C₁₂H₁₈O₅ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49 Gef. C 59.66 H 7.46

Absorption im UV: λ_{\max} 245 m μ , log ϵ = 3.84.

α-Äthoxalyl-γ-butyrolacton (XVIII, $R' = C_2H_5$): Zu einer Suspension von 35 g gepulv. Natrium (1.5 g-Atome) in 800 ccm absol. Äther werden 2 ccm absol. Äthanol gegeben. Nach 2 stdg. Rühren läßt man langsam unter weiterem Rühren eine Lösung von 129 g *γ-Butyrolacton* (1.5 Mol) und 219 g *Oxalsäure-diäthylester* (1.5 Mol) in 500 ccm absol. Äther zutropfen, saugt das entstandene gelbe Natriumsalz nach 12 Stdn. ab, wäscht mit etwas Äther und suspendiert in 500 ccm Wasser. Nach Zusatz von etwas Eis wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und nach dem Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat viermal mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Extrakte werden mit etwas Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält 171 g (61.5% d. Th.) eines farblosen Öls vom $Sdp_{0.05}$ 107–108°, welches beim Reiben kristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Benzin (90–100°) werden Nadeln erhalten, die bei 49–50° schmelzen. Die Enolreaktion mit wäbr. Eisen(III)-chlorid-Lösung ist violett.

$C_8H_{10}O_5$ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.80 H 5.42

α-Methoxalyl-γ-butyrolacton (XVIII): Das wie oben aus 35 g gepulv. Natrium (1.5 g-Atome) in 500 ccm absol. Äther, 129 g *γ-Butyrolacton* (1.5 Mol) und 177 g *Oxalsäure-dimethylester* (1.5 Mol) in 700 ccm absol. Äther erhaltene Natriumsalz liefert nach Suspension in 1800 ccm Eiswasser und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure krist. Methoxalylacton, welches nach kurzem Stehenlassen in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Farblose lange Nadeln aus Wasser, die nach dem Trocknen i. Vak. bei 136° schmelzen. Ausb. 47.3 g (18.3% d. Th.): Frakt. A.

Die angesäuerte wäbr. Lösung und die Mutterlauge der Kristallisation werden mit Ammoniumsulfat gesättigt und 16 mal mit je 500 ccm Äther ausgeschüttelt. Man wäscht zur Entfernung von freier Säure mit möglichst wenig Wasser (250 ccm je 4 l Äther) und erhält nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels einen krist. Rückstand, der i. Vak. getrocknet wird. Frakt. B: 78.5 g (30.4% d. Th.) vom Schmp. 92–100°.

43.3 g der Frakt. A werden aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält 15.8 g lange, derbe Nadeln, die bei 138.5–141° schmelzen und eine violette Enolreaktion mit wäbr. Eisen(III)-chlorid-Lösung zeigen. Beim weiteren Umkristallisieren aus Wasser erhält man Nadeln, die nach dem Trocknen i. Hochvak. über P_2O_5 beim Erhitzen ab 115° sublimieren und bei 140–142° schmelzen.

$C_7H_8O_5$ (172.1) Ber. C 48.84 H 4.68 Gef. C 48.90 H 4.72

78.5 g der Frakt. B werden mit den wäbrigen Mutterlauge der Frakt. A aus 350 ccm heißem Wasser umkristallisiert, wobei die Mutterlauge i. Vak. jeweils auf die Hälfte eingengt werden. Es kristallisieren insgesamt 65.3 g aus 4 Fraktionen, die alle nach dem Trocknen i. Vak. über P_2O_5 bei 100 bis 104° schmelzen. Beim weiteren Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von etwas Benzin (60–75°) erhält man derbe Prismen vom Schmp. 106.5 bis 108°. Die Reinigung gelingt auch durch Sublimation i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 90–95°. Das krist. Sublimat schmilzt bei 106–107°. Mit wäbriger Eisen(III)-chlorid-Lösung wird eine violette Enolreaktion erhalten.

$C_7H_8O_5$ (172.1) Ber. C 48.84 H 4.68 Gef. C 48.91 H 4.78

2-Methoxy-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (XIX): Man erhitzt die Lösung von 151.8 g XVIII oder eine äquivalente Menge XVIII, $R' = C_2H_5$, in 1200 ccm absol. 1 n HCl/Methanol 14 Stdn. unter Rückfluß, läßt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und rührt in eine Lösung von überschüss. Kaliumcarbonat in 2000 ccm Wasser ein, so daß die Lösung immer alkalisch bleibt. Die Neutralfraktionen werden achtmal mit je 350 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte zweimal mit je 300 ccm Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Man erhält beim $\text{Sdp}_{0.03}$ 72–73° 96.6 g (54% d. Th.) eines farblosen Öls, welches beim Stehenlassen langsam teilweise kristallisiert. Kein aktiv. H und keine Absorption im UV.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.47 O 44.00 Gef. C 49.37 H 6.48 O 44.15

Man läßt das Öl zur vollständigen Kristallisation mehrere Tage bei 0° stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle auf einem Glassintertiegel-G3 scharf ab. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis aus der Mutterlauge keine krist. Anteile mehr zu isolieren sind. Man erhält so 45.1 g derbe Kristalle, die, aus Benzol/Petroläther (90–100°) umkristallisiert, 31.8 g (17.9% d. Th.) derbe Prismen ergeben, die bei 58–60° schmelzen. Bei weiterem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (90–100°) schmelzen die farblosen Prismen bei 60–61°: *Frakt. A.*

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.47 Gef. C 49.69 H 6.46

Die oben erhaltene ölige Mutterlauge (51.5 g) wird nochmals i. Vak. fraktioniert. 38.6 g (21.8% d. Th.) farbloses Öl vom $\text{Sdp}_{0.03}$ 73°: *Frakt. B.*

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.47 Gef. C 49.44 H 6.59

Behandelt man die beiden isomeren *Frakt. A* und *B* des XVIII entsprechenden α -Methoxalyl- γ -butyrolactons in gleicher Weise mit absol. 1 *n* HCl/Methanol, so entsteht die Isomerenfraktion *A* von XIX (aus *Frakt. A* des α -Methoxalyl- γ -butyrolactons in 65-proz. Ausb.), ebenso erhält man dabei auch die Fraktion *B* vom $\text{Sdp}_{0.03}$ 73°.

4.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (XX): a) 12.4 g XIX, *Frakt. B*, werden mit 2 Tropfen Polyphosphorsäure und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und, wie beschrieben¹⁾, bei 0.05 Torr langsam destilliert. Gef. CH_3OH 1.77 g, ber. CH_3OH 1.81 g. Es geht bei 75–77°/0.05 Torr ein farbloses Öl über, welches nach nochmaliger Fraktionierung bei 75°/0.02 Torr siedet. Ausb. 9.2 g (88% d. Th.). Diese Substanz absorbiert im UV bei λ_{max} 261 μ , $\alpha = 43.6$, $\log \epsilon = 3.91$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ (186.1) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.60 H 5.49

b) Die gleiche Behandlung von 15.0 g XIX, *Frakt. A*, lieferte 2.29 g (ber. 2.20 g) CH_3OH und 10.75 g (84% d. Th.) eines Öls vom $\text{Sdp}_{0.02}$ 75°, welches nach der Absorption im UV und der Analyse mit dem obigen 4.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (XX) identisch ist.

Alkalische Verseifung von XX: 7.0 g XX werden unter Schütteln in einer Lösung von 4.6 g KOH (2.2 Moll.) in 50 ccm Wasser gelöst und 10 Stdn. bei 40° stehengelassen. Man säuert unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an (p_{H} 2.5–3.1, Gesamtvolumen 80 ccm) und extrahiert kontinuierlich mit Äther. Die vereinigten Ätherlösungen werden nach dem Trocknen über MgSO_4 i. Vak. eingedampft. Der krist. Rückstand wird i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 2.4 g. Die Substanz wird dreimal mit je 10 ccm heißem Benzol ausgezogen. Die benzol. Lösung wird i. Vak. eingedampft und der krist. Rückstand (1.5 g) aus Benzol/Cyclohexan unter Zusatz von absol. Äther umkristallisiert. Man fügt nur so viel absol. Äther hinzu, daß die wenige noch vorhandene, in Benzol unlösliche Carbonsäure gerade in der Mutterlauge gelöst bleibt. Andernfalls werden schmierige Produkte erhalten. Es kristallisieren 770 mg farblose Nadeln vom Schmp. 95–97°, die beim weiteren Umkristallisieren Nadelbüschel vom Schmp. 96–97° geben. Diese entsprechen dem 4.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.3)-monomethylester (XXI).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ (172.1) Ber. C 48.84 H 4.68 Gef. C 49.01 H 4.65

UV-Absorption: λ_{max} 264 μ , $\log \epsilon = 3.82$.

Die in Benzol unlösliche Carbonsäure, 460 mg, wird aus absol. Aceton/Benzol unter Zusatz einiger Tropfen Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält zu Drusen vereinigte, glitzern-
de Prismen, die bei 198° schmelzen und der 4,5-Dihydro-furan-dicarbon säure-(2,3) entsprechen.

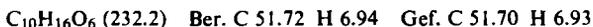


UV-Absorption: λ_{max} 282 m μ , log ϵ = 3.90.

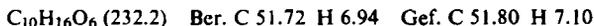
α -Methoxalyl- γ -valerolacton (XXII): In einem 4-l-Dreihalskolben gibt man zu einer Suspension von 23 g Natrium (1 g-Atom) in 1000 ccm absol. Äther 2 ccm absol. Methanol und läßt nach 2 Stdn. eine Lösung von 118 g Oxalsäure-dimethylester (1 Mol) und 100 g γ -Valerolacton (1 Mol) in 50 ccm absol. Äther zutropfen. Während der Zugabe des Ester-
gemisches muß mit ca. 2000 ccm absol. Äther verdünnt werden. Da das gebildete zähe,
schleimige Natriumsalz ein Rühren unmöglich macht, läßt man 48 Stdn. bei Zimmer-
temperatur stehen, versetzt dann mit ca. 1500 ccm Wasser, trennt die Ätherphase ab, versetzt
mit Eis und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Nach dem Sättigen mit (NH₄)₂SO₄ wird 7mal
mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigte Ätherlösung zweimal mit je 100 ccm Wasser
gewaschen und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird i. Vak. fraktioniert. Man
erhält 127 g (68.5% d. Th.) XXII als farbloses Öl vom Sdp._{0,01} 83–84°, welches beim Reiben
kristallisiert. Aus Äther/Petroläther (60–75°) werden 116.5 g derbe Prismen vom Schmp.
55–57° erhalten, die nach weiterem Umkristallisieren bei 57–58° schmelzen. Die Enolreaktion
mit Eisen(III)-chlorid in Wasser ist violett.



2-Methoxy-5-methyl-tetrahydrofuran-dicarbon säure-(2,3)-dimethylester (XXIII): Man erhitzt
die Lösung von 112 g XXII in 1000 ccm absol. 1 n HCl/Methanol 12 Stdn. unter Rückfluß,
läßt 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und rührt sie in eine Lösung von überschüss.
Kaliumcarbonat in 2.8 l Wasser ein. Nach fünfmaligem Ausschütteln mit je 500 ccm Äther
werden die vereinigten Ätherlösungen mit 400 ccm Wasser gewaschen und über MgSO₄
getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak.
fraktioniert. 99.5 g (71.5% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp._{0,01} 66°. Beim mehrtägigen Stehen-
lassen bei 0° tritt teilweise Kristallisation ein. Man saugt von dem krist. Produkt scharf ab.
Aus den Mutterlaugen erhält man beim weiteren Stehenlassen bei 0° noch eine krist. Fraktion,
die abgesaugt und zusammen mit der ersten Fraktion aus Cyclohexan/Petroläther (65–85°)
umkristallisiert wird. Man erhält 22.25 g derbe Prismen, die bei 46–50° schmelzen. Nach
weiterem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmelzen die Prismen bei 50–53°: *Frakt. A.*



Die öligen Mutterlaugen werden vereinigt und i. Vak. fraktioniert. Man erhält 58.2 g eines
farblosen Öles vom Sdp._{0,03} 70°: *Frakt. B.*



Hydrolyse und Decarboxylierung von XXIII: 344 mg XXIII werden in 15 ccm 1 n Perchlorsäure,
wie beschrieben⁵⁾, erhitzt. Gef. CO₂ 67.0 mg, ber. CO₂ 69.4 mg. Versetzt man mit einer
Lösung von 310 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (1 Mol.) in 10 ccm 30-proz. Perchlorsäure,
so kristallisieren gelbe Nadelchen aus. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei 0° wird ab-
gesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 464 mg. Aus Wasser
umkristallisiert, 354 mg (74% d. Th.) gelbe Nadelchen, die bei 165° schmelzen, wieder kri-
stallisieren und bei 220–225° erneut schmelzen. Beim weiteren Umkristallisieren aus Wasser
werden gelbe Nadelchen erhalten, die im polarisierten Licht bei 95° einen Umwandlungs-
punkt zeigen, bei 165° schmelzen, wieder erstarren und bei 223–226° schmelzen; sie lösen

sich in NaHCO_3 -Lösung unter CO_2 -Entwicklung und entsprechen dem *α-Keto-δ-hydroxy-valeriansäure-2.4-dinitrophenylhydrazon*. Zur Analyse wird bei 90° i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$ (231.2) Ber. C 42.31 H 3.87 N 17.95 Gef. C 42.48 H 3.97 N 17.58

386 mg XXIII werden, wie oben beschrieben, in 15 ccm 1 *n* HClO_4 decarboxyliert.

Gef. CO_2 71.0 mg Ber. CO_2 73.2 mg

GÜNTER KRESZE und HORST GOETZ

Zur Struktur der Fulvene

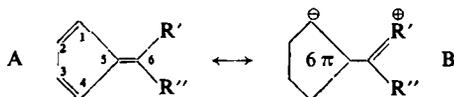
EIGENSCHAFTEN EINIGER PHENYLFULVENE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Es werden einige *p*-substituierte Phenylfulvene synthetisiert und ihre Dipolmomente, Molrefraktionen, UV- und IR-Spektren gemessen. An Hand dieser Befunde wird der Einfluß von Elektronendonator-Substituenten auf die Elektronenstruktur des Fulvensystems diskutiert.

Das Problem der Struktur der Fulvene ist seit der Entdeckung dieser Körperklasse immer wieder behandelt worden, Ergebnisse und offene Fragen sind in den kürzlich erschienenen Zusammenfassungen^{1,2)} zusammengestellt. Wir wollten zur Lösung dieses Problems einen Beitrag leisten durch Untersuchung des Einflusses, den polare Substituenten auf das Verhalten des Fulvensystems ausüben. Die Beantwortung dieser Frage ist wesentlich für die Entscheidung darüber, wie weit die polare (innermolekular-ionoide) Grenzformel B



Anteil an der Mesomerie der Grund- und Anregungszustände besitzt und welche Wirkungen sie auf die Eigenschaften des Systems ausübt: Mit steigendem Donatorcharakter der 6-ständigen Substituenten wird die Grenzformel B stabilisiert; dadurch wächst ihre Beteiligung an der Mesomerie. Untersucht man also den Einfluß der Donatorstärke von R' bzw. R'' auf die Eigenschaften ähnlicher Fulvene, so erhält man Aussagen über die Wirkung, die eine Vergrößerung des Anteils von B an der Mesomerie des Fulvensystems auf dessen Verhalten ausübt. Behandelt wurde der Sub-

¹⁾ J. H. DAY, Chem. Reviews 53, 167 [1953].

²⁾ E. D. BERGMANN in Progress in Organic Chemistry 3, S. 81, Butterworths Scientific Publications, London 1955.