

# FRIEDHELM KORTE und KARL HEINZ BÜCHEL

## $\alpha$ -Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung, X<sup>1)</sup>

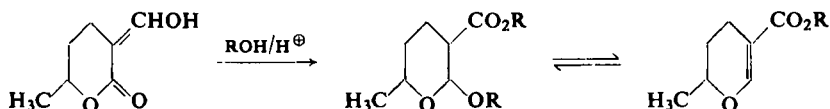
### $\alpha$ -Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung in wäßriger Salzsäure

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 10. Dezember 1958)

Durch Umlagerung von  $\alpha$ -Acyl- $\delta$ -lactonen in wäßriger Salzsäure lassen sich auf einfache Weise Dihydropyran-carbonsäuren-(3) darstellen.  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -lactone werden unter diesen Bedingungen decarboxyliert.  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ - und - $\delta$ -lactone reagieren mit konz. Salzsäure zu  $\gamma$ - und  $\delta$ -Chlor-ketonen.

Die Umlagerung von  $\alpha$ -Acyl-lactonen wurde bisher in absolutem Alkohol/HCl durchgeführt, wobei die Lactoncarboxylgruppe umgeestert wird und in dem entstehenden Heterocyclus in 3-Stellung als Carbalkoxygruppe auftritt<sup>2)</sup>.

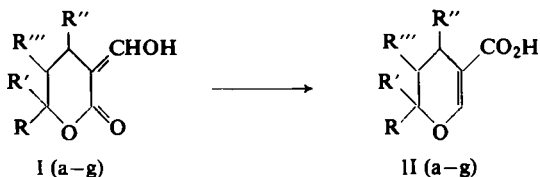


$\alpha$ -Acyl- $\delta$ -lactone bilden sich nach dem Lösen in wäßriger NaOH beim Ansäuern zurück<sup>3)</sup>.

Wir fanden nun, daß bei längerem Einwirken von wäßriger Salzsäure  $\alpha$ -Acyl-lactone hydrolytisch geöffnet werden und sich in Abhängigkeit von Ringgröße und Acylrest zu definierten Endprodukten stabilisieren. Die Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung ist also grundsätzlich auch in Wasser/H<sup>+</sup> durchführbar. Dihydropyran-carbonsäuren-(3) werden dadurch besonders leicht zugänglich.

#### 1. $\alpha$ -ACYL- $\delta$ -LACTONE

Werden die  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\delta$ -lactone Ia–e in konz. Salzsäure bei 25° gelöst, so fallen nach einiger Zeit die entsprechenden Dihydropyran-carbonsäuren-(3)



a: R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = R''' = H

b: R = -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R' = R'' = R''' = H

c: R = R'' = CH<sub>3</sub>, R' = R''' = H

d: R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = H

e: R = R' = R''' = H, R'' = CH<sub>3</sub>

f: R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = H, R''' = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

g: R = R'' = CH<sub>3</sub>, R' = H, R''' = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

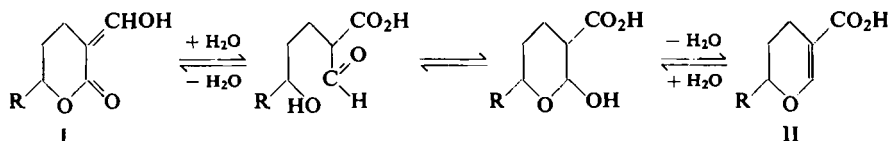
<sup>1)</sup> IX. Mittel.: F. KORTE, J. FALBE und A. ZSCHOCKE, Tetrahedron 3, im Druck; VIII. Mittel.: F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. 91, 1397 [1958].

<sup>2)</sup> F. KORTE und Mitarbb.,  $\alpha$ -Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung I–VIII. Mittel.

<sup>3)</sup> F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 88, 138 [1955].

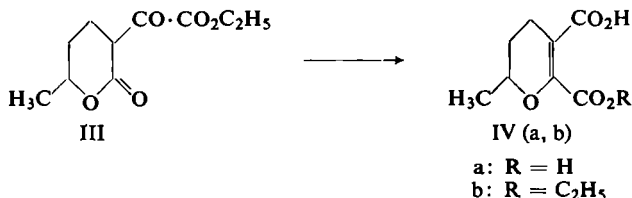
IIa–e in großer Reinheit als farblose Kristalle aus und können abgesaugt werden. Die Ausbeuten liegen über 90 % d. Th. Bei den  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\gamma$ -carbäthoxy-lactonen If und g bleibt die Estergruppe unverseift, und es lassen sich die Halbestere If und g isolieren.

Die Umsetzung ist als Folge von Gleichgewichtsreaktionen anzusehen, welche Ausgangs- (I) und Endprodukte (II) über die ringoffenen Formen und die Halbacetale miteinander verknüpft.

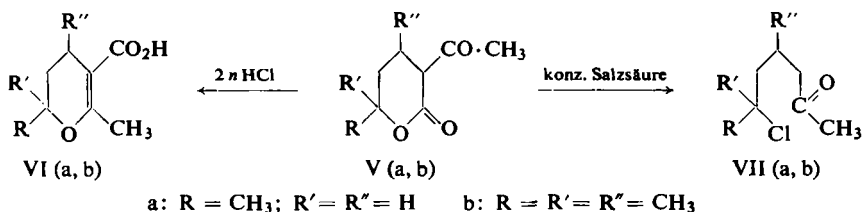


Die Säuren II fallen aus und verschieben das Gleichgewicht nach rechts. Die Reaktionen verlaufen in umgekehrter Richtung, wenn man die Carbonsäuren II in 30-proz. Perchlorsäure löst und mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Man erhält die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der  $\alpha$ -Hydroxymethylen-lactone I in quantitativer Ausbeute.

Das  $\alpha$ -Äthoxalyl- $\delta$ -caprolacton (III) liefert bei der Umlagerung in konz. Salzsäure die 6-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-dicarbonsäure-(2,3) (IVa) oder deren Halbestere IVb.



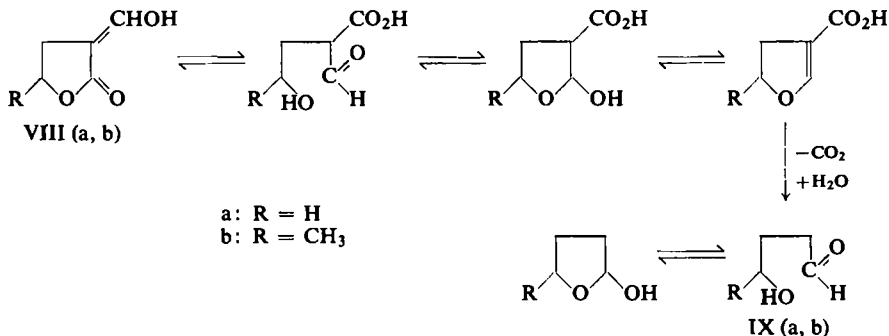
Die  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -lactone Va und b werden beim Auflösen in konz. Salzsäure schon bei Raumtemperatur decarboxyliert; es lassen sich  $\delta$ -Chlor-ketone VIIa und b isolieren. In verdünnter Salzsäure und unter Eiskühlung gelingt jedoch auch Umlagerung zu den Carbonsäuren VIa und b.



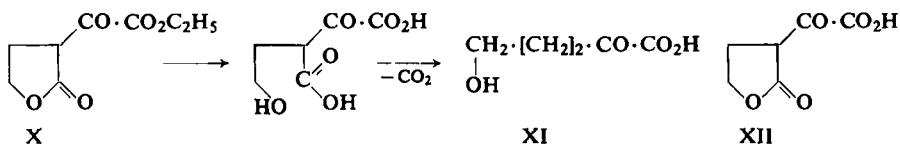
## 2. $\alpha$ -ACYL- $\gamma$ -LACTONE

$\alpha$ -Hydroxymethylen- $\gamma$ -lactone VIIIa und b lagern sich auf diese Weise nicht in präparativ befriedigender Ausbeute zu Dihydrofuran-carbonsäuren-(3) um, da letztere sehr leicht in wäßrigen Mineralsäuren decarboxyliert werden. Geringe Mengen

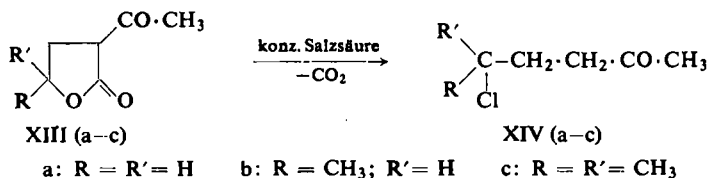
Dihydrofurancarbonsäure lassen sich bei Reaktionstemperaturen zwischen 0 und 25° isolieren. Hier wird das Gleichgewicht durch Zersetzung der Carbonsäure zu IX a und b nach rechts verschoben. Durch Erhitzen verläuft die Reaktion vollständig in dieser Richtung. Die  $\gamma$ -Hydroxyaldehyde IX lassen sich als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone fassen.



Ähnlich verhält sich  $\alpha$ -Äthoxalyl- $\gamma$ -butyrolacton (X). Hier findet beim Erwärmen in wäßrigen Mineralsäuren Decarboxylierung zur  $\delta$ -Hydroxy- $\alpha$ -keto-valeriansäure (XI) statt, die sich quantitativ als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon abtrennen läßt.



Löst man X in konz. Salzsäure und läßt bei Raumtemperatur stehen, so wird lediglich die Äthoxalylgruppe verseift, und es fällt das  $\alpha$ -Oxalyl- $\gamma$ -butyrolacton (XII) aus. Analog verhält sich das  $\alpha$ -Äthoxalyl-*N*-methyl-butylolactam.  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -lactone XIII a–c werden dagegen schon bei Raumtemperatur in konz. Salzsäure zu den  $\gamma$ -Chlor-ketonen XIV a–c decarboxyliert.



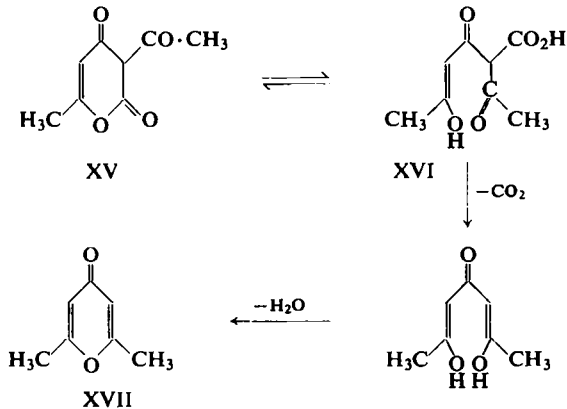
In verdünnter Salzsäure entstehen dagegen aus XIII a–c bei leichtem Erwärmen ebenfalls durch Decarboxylierung  $\gamma$ -Hydroxy-ketone.

Im Zusammenhang mit diesen Umlagerungen von  $\alpha$ -Acyl-lactonen in wäßriger Salzsäure sei die seit langem bekannte Reaktion der Dehydracetsäure (XV) in konz. Salzsäure zu 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron<sup>4)</sup> (XVII) erwähnt. Da die Dehydracetsäure ein  $\alpha$ -Acyl-lacton ist, läßt sich die Reaktion in das Schema der Hydroxyalkylden-lacton-

<sup>4)</sup> N. COLLIE, J. chem. Soc. [London] 59, 617 [1891].

*Umlagerung einordnen.* Eine Pyron-carbonsäure-(3) ist hier nicht zu erwarten, da sie als  $\beta$ -Ketosäure leicht decarboxyliert wird.

Wir versuchten nun, Dehydracetsäure (XV) in Alkohol/H<sup>+</sup> umzulagern, um wie bei den bisher untersuchten  $\alpha$ -Acyl-lactonen<sup>2)</sup> die 3-Carbalkoxy-Verbindung zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß Dehydracetsäure bei 25° in alkoholischer, 50%



Chlorwasserstoff enthaltender Lösung unverändert bleibt, beim Sieden in der gleichen Lösung jedoch decarboxyliert wird, wobei das Hydrochlorid des 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyrons (XVII) entsteht. Eine ähnliche Decarboxylierung unter veresternden Bedingungen ist von uns schon früher beobachtet worden<sup>5)</sup>. Der Chlorwasserstoff setzt sich mit dem Alkohol zu Alkylchlorid und Wasser um; das letztere öffnet den Lactonring zu einer  $\beta,\beta'$ -Diketo-carbonsäure XVI, die — ähnlich instabil wie Methantricarbonsäure — decarboxyliert wird. Bei der weiteren Reaktion zu XVII wird wieder Wasser abgespalten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*6-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (IIa)*: 100 g  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\delta$ -caprolacton<sup>6)</sup> (Ia) werden in 300 ccm konz. Salzsäure suspendiert und 3 Stdn. gerührt. Die gebildete Dihydropyrancarbonsäure wird abgesaugt, die Mutterlauge mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt, wobei ein weiterer Teil der Säure auskristallisiert. Die Kristalle werden mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 91 g (91% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 114–116°, UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.06). Durch Ausäthern der Mutterlauge läßt sich noch weitere Pyran-carbonsäure isolieren.

*6-Isopropyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (IIb)*<sup>7)</sup>: 2 g  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\delta$ -isopropyl- $\delta$ -valerolacton (Ib) werden in 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und 60 Stdn. bei 0° stehengelassen. Die gebildete Dihydropyransäure wird abfiltriert, die Mutterlauge mit dem gleichen Vol. verdünnt und bei 0° stehengelassen. Dabei fällt ein weiterer Teil der Säure aus.

<sup>5)</sup> F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 90, 2139 [1957].

<sup>6)</sup> Die als Ausgangssubstanzen benutzten  $\alpha$ -Acyl-lactone sind in den Arbeiten l.c.<sup>2)</sup> beschrieben.

<sup>7)</sup> F. KORTE, K. H. BÜCHEL und L. SCHIFFER, Chem. Ber. 91, 765 [1958].

Die Kristalle werden mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 1.88 g (94 % d. Th.) krist. Carbonsäure. Schmp. 70–72°, UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  238 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.0).

Auf gleiche Weise wie IIb werden aus den entsprechenden  $\alpha$ -Acyl-lactonen gewonnen:

4.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (IIc): Ausb. 1.9 g (95 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 85°; aus Wasser Nadeln vom Schmp. 92–93°. UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.10).

$C_8H_{12}O_3$  (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.28 H 7.73

4.6.6-Trimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (II d)<sup>8)</sup>: Ausb. 90 % d. Th., Schmp. 95–97°.

4-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (IIe): Ausb. 3.2 g (92 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 134° (Subl.). UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.01).

$C_7H_{10}O_3$  (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.38 H 7.04

5-Carbäthoxy-6-methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (II f): 3 g  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\gamma$ -carbäthoxy- $\delta$ -caprolacton (If) werden in 12 ccm konz. Salzsäure gelöst und 3 Tage bei 0° stehengelassen. Die auskristallisierte Säure wird abgesaugt, die Mutterlauge mit 6 ccm Wasser verdünnt und bei 0° aufbewahrt, wobei weitere Säure ausfällt. Die Kristalle werden mit Eiswasser gewaschen und über  $H_2SO_4$  getrocknet. Ausb. 2.5 g (80 % d. Th.). Aus Benzol/Petroläther Schmp. 112–113°. UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.98).

$C_{10}H_{14}O_5$  (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 55.96 H 6.51

5-Carbäthoxy-4.6-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (II g): Aus  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -carbäthoxy- $\delta$ -caprolacton<sup>9)</sup> (I g), wie bei II f beschrieben. Ausb. 60 % d. Th. farblose Nadeln vom Schmp. 99–102° (aus Benzol/Petroläther), UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  235 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.02).

$C_{11}H_{16}O_5$  (228.2) Ber. C 57.88 H 7.07 Gef. C 57.99 H 7.10

6-Methyl-5.6-dihydro-4H-pyran-dicarbonensäure-(2,3) (IVa): 10 g  $\alpha$ -Äthoxyl- $\delta$ -caprolacton (III) werden in 40 ccm konz. Salzsäure gelöst und 24 Stdn. bei etwa 25° stehengelassen. Man saugt die ausgefallene Carbonsäure ab, verdünnt die Mutterlauge mit 60 ccm Wasser und läßt bei 0° stehen, wobei erneut Säure auskristallisiert. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhält man noch weitere Säure. Ausb. 7.6 g (87 % d. Th.). Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 172–176° (Subl.), UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  244 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.86).

$C_8H_{10}O_5$  (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.45 H 5.45

Wird das Reaktionsgemisch sofort nach dem Lösen des Acyl-lactons unterhalb von 0° aufbewahrt, so kristallisiert der Halbester IVa aus. Schmp. 127°, UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  246 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.90).

$C_{10}H_{14}O_5$  (264.2) Ber. C 56.07 H 6.47 Gef. C 55.72 H 6.07

2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (VIa)<sup>5)</sup>: 4 g  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -caprolacton (Va) werden in 16 ccm 2*n* HCl suspendiert und 5 Stdn. unter Eiskühlung gerührt, wobei die entstehende Carbonsäure teilweise decarboxyliert wird. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Ausb. 1 g (25 % d. Th.), UV-Absorption:  $\lambda_{\max}$  244 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.08), ( $\lambda_{\max}$  in  $n/10$  NaOH: 236 m $\mu$ ).

2.4.6.6-Tetramethyl-5.6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)<sup>5)</sup> (VIb): Aus  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ - $\delta$ -dimethyl- $\delta$ -caprolacton (Vb) wie bei Va beschrieben. Schmp. 109°, Ausb. 29 % d. Th.

<sup>8)</sup> F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 1683 [1955].

<sup>9)</sup> K. GÖHRING, Diplomarb. Univ. Bonn 1958.

*6-Chlor-heptanon-(2) (VIIa)*: 10 g *Va* werden in 25 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit setzt die Decarboxylierung ein. Man läßt 10 Stdn. bei 25° stehen, bringt die Lösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf p<sub>H</sub> 3–4 und schüttelt 4 mal mit je 50 ccm Äther aus. Die vereinigten Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 3.9 g (40 % d. Th.) *Chlorketon VIIa* als farblose, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 82°.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ClO (148.6) Ber. C 56.58 H 8.82 Gef. C 56.92 H 9.12

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gefällt aus 30-proz. Perchlorsäure. Gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 89° (aus Methanol).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (328.7) Ber. N 17.05 Gef. N 17.05

*Umlagerung von α-Hydroxymethylen-γ-butyrolacton (VIIIa)*: Die Lösung von 1 g VIIIa in 10 ccm 2*n* HCl wird zum Sieden erhitzt bis zum Ende der CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Bei der Zugabe von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin zu der Lösung fällt das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *γ-Hydroxy-butyraldehyds* (IXa) aus, das aus Wasser mehrmals umkristallisiert wird; Schmp. 118–120° (Lit.<sup>10</sup>): 120–122°. Läßt man VIIIa bei 0–25° in salzsaurer Lösung stehen, so kann man daraus geringe Mengen von Dihydrofuran-carbonsäure-(3) isolieren.

*Umlagerung von α-Äthoxalyl-γ-butyrolacton (X)*: Die Lösung von 1 g X in 2*n* HCl wird zum Sieden erhitzt, wobei eine zügige CO<sub>2</sub>-Entwicklung eintritt. Nach 1 Stde. wird zur Reaktionslösung eine 10-proz. Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin gegeben und das ausgefallene 2.4-Dinitro-phenylhydrazon der *α-Keto-δ-hydroxy-valeriansäure* (XI) nach kurzer Zeit abfiltriert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 220–222° (aus Wasser) (Lit.<sup>11</sup>): 223–226°. Kristall-Modifikationsänderung bei 90–95°.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (312.2) Ber. N 17.95 Gef. N 17.96

*α-Oxalyl-γ-butyrolacton (XII)*: 10 g *α-Äthoxalyl-γ-butyrolacton* (X) werden in 40 ccm konz. Salzsäure gelöst und 6 Tage bei 25° stehengelassen. Es scheiden sich 52 g (61 % d. Th.) XII in derben Kristallen aus. Schmp. 124° (aus Wasser). Die Verbindung enthält ein Mol. Kristallwasser. UV-Absorption: λ<sub>max1</sub> 208 mμ (log ε = 3.34), λ<sub>max2</sub> 271 mμ (log ε = 3.86).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (176.1) Ber. C 40.91 H 4.64 Gef. C 40.65 H 4.58

Getrocknet bei 100° i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die wasserfreie Verbindung hat einen Schmp. von 155°.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (158.1) Ber. C 45.58 H 3.83 Gef. C 45.97 H 3.92

*α-Oxalyl-N-methyl-γ-butyrolactam*: 2 g *α-Äthoxalyl-N-methyl-γ-butyrolactam*<sup>12</sup> werden in 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und 14 Tage bei 25° stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Ausb. 1.4 g (81 % d. Th.). Blaue Enolreaktion mit FeCl<sub>3</sub>, Schmp. 171° (Subl.). UV-Absorption: λ<sub>max1</sub> 206 mμ (log ε = 3.85), λ<sub>max2</sub> 277 mμ (log ε = 4.26).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (171.3) Ber. C 49.12 H 5.26 N 8.19 Gef. C 48.96 H 5.24 N 8.15

*5-Chlor-pentanon-(2) (XIVa)*: 20 g *α-Acetyl-γ-butyrolacton* (XIIIa) werden in 60 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach wenigen Minuten setzt Decarboxylierung ein, und das Reaktionsgemisch färbt sich braun. Man läßt 10 Stdn. bei 25° stehen, bringt die Lösung mit Natriumcarbonat auf p<sub>H</sub> 3–4 und schüttelt 5 mal mit je 50 ccm Äther aus. Die Extrakte

<sup>10</sup>) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 1688 [1955].

<sup>11</sup>) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2161 [1957].

<sup>12</sup>) G. RÖMER, Dissertat. Univ. Bonn 1958.

werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 11.9 g (63 % d. Th.) *Chlorketon XIVa* als farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 57–60° (Lit.<sup>13</sup>): Sdp.<sub>20</sub> 71–72°).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{ClO}$  (120.6) Ber. C 49.76 H 7.55 Gef. C 49.56 H 7.55

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Das wie oben bereitete Derivat kristallisiert aus Methanol in gelben Nadeln vom Schmp. 128°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_4$  (300.7) Ber. N 18.63 Gef. N 18.50

Auf gleiche Weise werden hergestellt:

*5-Chlor-hexanon-(2) (XIVb)*: Aus  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -valerolacton (XIIIb). Fruchtartig riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 65–68°, Ausb. 33 % d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$  (134.6) Ber. C 53.54 H 8.24 Gef. C 53.81 H 8.69

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Nadeln vom Schmp. 93° (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_4$  (314.7) Ber. N 17.80 Gef. N 17.92

*5-Chlor-5-methyl-hexanon-(2) (XIVc)*: Aus  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl-butylolacton (XIIIc). Fruchtartig riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 75–76°, Ausb. 39 % d. Th.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClO}$  (148.6) Ber. C 56.58 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 55.97 H 9.12 Cl 23.74

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangefarbene Prismen vom Schmp. 95–96° (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_4$  (328.7) Ber. N 17.05 Gef. N 17.09

*2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron (XVII)*: 16.8 g (0.1 Mol) *Dehydracetsäure* (XV) werden mit 150 ccm absol., 50 % Chlorwasserstoff enthaltendem Äthanol versetzt und 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert den Alkohol i. Vak. ab und erhält das krist. Hydrochlorid des Dimethyl- $\gamma$ -pyrons. Schmp. 83–85°. UV-Absorption:  $\lambda_{\text{max}_1}$  245 m $\mu$ ,  $\lambda_{\text{max}_2}$  208 m $\mu$ . Aus dem Hydrochlorid wird mit starker Kalilauge *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron* (XVII) freigesetzt und durch Ausäthern isoliert. Schmp. 130–132° (Lit.<sup>4</sup>): 132°. UV-Absorption:  $\lambda_{\text{max}_1}$  245 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.09),  $\lambda_{\text{max}_2}$  208 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.81).

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 1 gemessen.

<sup>13</sup>) N. D. ZELINSKY und E. F. DENGIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3360 [1922].