

FRIEDHELM KORTE, KARL-HEINZ BÜCHEL, DIETER SCHARF
und ALBRECHT ZSCHOCKE

α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, XI¹⁾

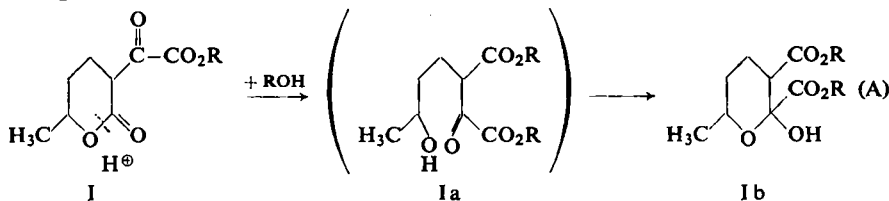
**Ringöffnungsmechanismus und Enolisierungstendenz bei
 α -Acyl-lactonen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 10. Dezember 1958)

Primäre, sekundäre und tertiäre α -Acyl- δ -lactone sowie sekundäre und tertiäre α -Acyl- γ -lactone werden synthetisiert und umgelagert. Die Bildung von 2-Hydroxy-tetrahydropyranderivaten läßt sich durch den Ringöffnungsmechanismus deuten. Die Enolgehalte verschiedener α -Acyl- γ - und - δ -lactone werden bestimmt und verglichen. Sekundäre und tertiäre α -Hydroxymethylen- γ -lactone lassen sich als reine *trans*-Enole isolieren.

Beim Studium der α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung von α -Äthoxalyl- δ -lactonen war aufgefallen, daß das sekundäre α -Äthoxalyl- δ -caprolacton I²⁾ zu einem 2-Hydroxy-tetrahydropyranderivat Ib umgelagert wird, während das tertiäre α -Äthoxalyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton³⁾ II ein 2-Methoxy-tetrahydropyranderivat IIc ergibt.



Dieser unterschiedliche Reaktionsverlauf wurde mit verschiedenen Mechanismen der Alkoholyse von Lactonen erklärt³⁾, wobei sich die Mechanismen der protonenkatalysierten Esterhydrolyse nach C. K. INGOLD⁴⁾ auf Lactone übertragen lassen. Danach sollten sich primäre und sekundäre Lactone unter Spaltung der Acyl-O-Bindung (A), die tertiären Lactone dagegen unter Spaltung der Alkyl-O-Bindung (B) öffnen.

Diese Vorstellung wurde inzwischen erhärtet durch die Umlagerung von weiteren sekundären α -Äthoxalyl- δ -lactonen⁵⁾. Die Synthese und Umlagerung von primären α -Äthoxalyl- δ -lactonen stand noch aus. Wir haben deshalb β -Methyl- δ -valerolacton

¹⁾ X. Mitteil.: F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Chem. Ber. **92**, 877 [1959], vorstehend.

²⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2150 [1957].

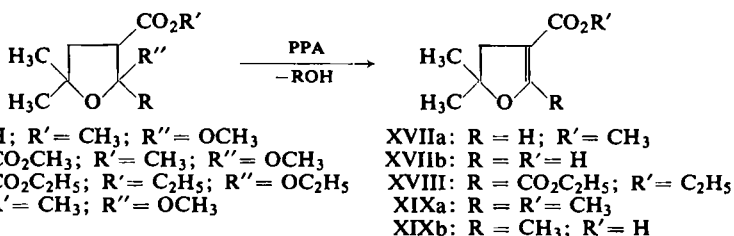
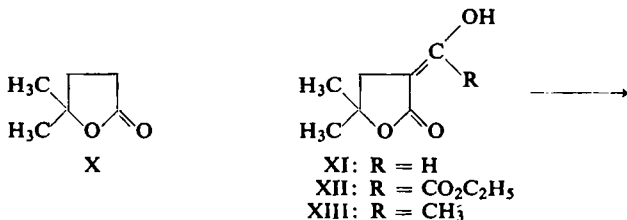
³⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2152 [1957].

⁴⁾ Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 767 ff., Cornell University Press, Ithaca, New York 1953.

⁵⁾ F. KORTE, K. H. BÜCHEL und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2280 [1957].

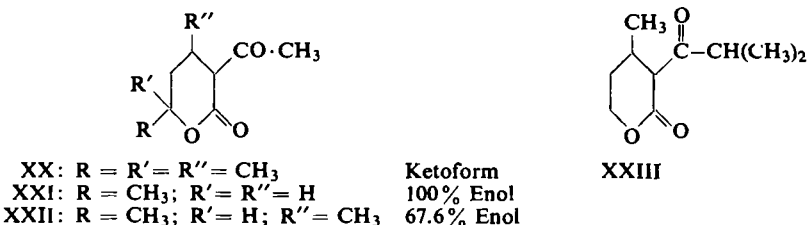
Furanring eine 2-Hydroxygruppe nicht mehr sterisch gehindert ist. Es müßten also trotz verschiedener Öffnungsmechanismen stets die gleichen Endprodukte entstehen. Dies wurde auch experimentell bestätigt. So ergibt die Umlagerung von primären und sekundären α -Äthoxalyl- γ -lactonen 2-Alkoxy-tetrahydrofuranerivate⁶⁾. Zur weiteren Bestätigung haben wir noch das tertiäre α -Äthoxalyl- γ - γ -dimethyl-butylolacton (XII) hergestellt und umgelagert.

Das hierzu benötigte γ - γ -Dimethyl-butylolacton (X) wurde mittels Grignard-Synthese⁷⁾ aus Lävulinsäure hergestellt und mit Äthylformiat, Oxalsäure-diäthylester und Äthylacetat zu den α -Acylverbindungen XI, XII und XIII kondensiert,



die in siedendem chlorwasserstoffhaltigem absol. Alkohol zu XIV, XV und XVI umgelagert werden. Aus dem tertiären α -Äthoxalyl- γ - γ -dimethyl-butylolacton (XII) entsteht wie aus den homologen primären und sekundären γ -Lactonen ein 2-Alkoxy-tetrahydrofuranerivat (XV). Damit ist gezeigt, daß bei den α -Äthoxalyl- γ -lactonen die Umlagerungsprodukte keine Aussage über den Lactonring-Öffnungsmechanismus zulassen.

Bei der Synthese von α -Acetyl- δ -lactonen war aufgefallen, daß auf Grund von UV-Spektren und Enoltitrationen das kristallisierte α -Acetyl- β - δ -dimethyl-caprolacton (XX) in der Ketoform vorliegt, das α -Acetyl- δ -caprolacton XXI dagegen zu 100 % enolisiert ist⁸⁾.



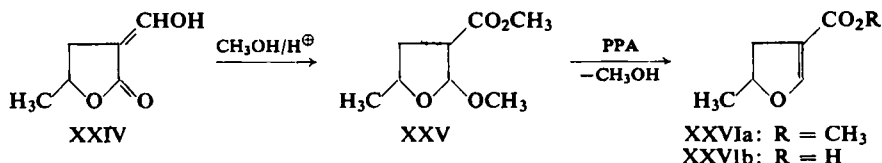
6) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 90, 2153 [1957].

7) PH. K. PORTER, J. Amer. chem. Soc. 45, 1086 [1923].

8) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 90, 2137 [1957].

Früher war von uns vermutet worden, daß die auffallende Verschiebung zugunsten der Ketoform bei XX durch den α -ständigen, verzweigten Substituenten hervorgerufen wird⁹⁾. Um dies zu bestätigen, haben wir jetzt α -Acetyl- β -methyl- δ -valerolacton (V) und α -Acetyl- β -methyl- δ -caprolacton (XXII) synthetisiert. Es zeigt sich aber, daß V zu 38.7% und XXII zu 67.6% enolisiert ist. Die β -Methylgruppe kann daher nicht allein Ursache der geringen Enolisierung von XX sein.

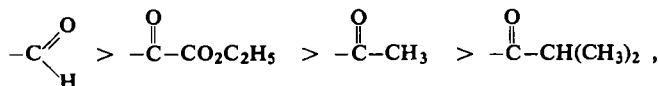
Um einen Überblick über die Keto-Enol-Tautomerie von α -Acyl-lactonen zu erhalten, wurden deren Enolgehalte bestimmt und das noch benötigte sekundäre α -Hydroxymethylen- γ -valerolacton (XXIV) hergestellt, das sich zu XXV und zu XXVI umlagern läßt.



Für die Enolgehalte (nach K. H. MEYER ohne Lösungsmiteleinfluß) ergeben sich folgende Werte:

	R = H	(III)	100 %
	R = CO ₂ C ₂ H ₅	(IV)	71 %
	R = CH ₃	(V)	38.7%
	R = -CH(CH ₃) ₂	(XXIII)	17.7%
	R = H; R' = -CH(CH ₃) ₂ ¹⁰⁾		96–100 %
	R = H; R' = CH ₃		98 %
	R = CO ₂ C ₂ H ₅ ; R' = CH ₃		83 %
	R = H; R' = H	(XXIV)	81 %
	R = H; R' = CH ₃	(XI)	73 %
	R = CO ₂ C ₂ H ₅ ; R' = CH ₃	(XII)	68 %
	R = CH ₃ ; R' = CH ₃	(XIII)	2 %

Der Enolisierungsgrad der α -Acyl-lactone hängt demnach neben der Ringsubstitution auch von der Natur des Acylrestes ab. Es ergibt sich für die Stärke der Elektromerierfähigkeit der Acylreste die Reihenfolge



die von uns früher schon bei anderen α -Acyl-lactonen beobachtet wurde^{5, 10)}. Die gleiche Reihenfolge des Enolisierungsgrades wurde von ARNDT¹¹⁾ für offenkettige β -Ketoester angegeben.

⁹⁾ F. KORTE, *Angew. Chem.* **68**, 383 [1956].

¹⁰⁾ K. H. LÖHMER, *Dissertat. Univ. Bonn* 1957; F. KORTE, K. H. BÜCHEL und L. SCHIFFER, *Chem. Ber.* **91**, 765 [1958].

¹¹⁾ F. ARNDT, H. SCHOLZ und E. FROBEL, *Liebigs Ann. Chem.* **521**, 111 [1935].

J. B. CONANT und A. F. THOMPSON JR.¹²⁾ konnten an α -substituierten Acetessigestern zeigen, daß bei größerer Verzweigung des α -Substituenten eine Verringerung des Enolgehaltes auftritt. Bei den cyclischen α -Acyl-lactonen bedeutet eine Erhöhung der Ringsubstitution eine größere Verzweigung sowohl des α -Substituenten als auch der Alkoholkomponente. Dementsprechend ist das Acyl-lacton XX stärker verzweigt als V und XXI und XXII und auch am wenigsten enolisiert. Wie weit sich ein Einfluß der Verzweigung der Alkoholkomponente — z.B. bei tertiären β -Ketoestern — auf den Enolgehalt auswirkt, ist bisher nicht untersucht. Eine Verringerung des Enolgehaltes von δ -Lactonen bei tertiärem Bindungszustand des δ -C-Atoms ist aber nachweisbar. Dabei fällt auf, daß der Enolgehalt in der Reihenfolge tertiäres, primäres, sekundäres Lacton ansteigt, wie durch Vergleich der Verbindung XX (0 % Enol), V (38.7 % Enol) und XXII (67.7 % Enol) ersichtlich ist. Auch das tertiäre α -Acetyl- γ -lacton XIII weist im Vergleich zu den homologen α -Acetyl- γ -lactonen den geringsten Enolgehalt auf.

α -Acetyl- γ -butyrolacton	4 % Enolform
α -Acetyl- γ -valerolacton	7 % Enolform
α -Acetyl- γ , γ -dimethyl- γ -butyrolacton (XIII)	2 % Enolform

Die Enolisierung der α -Acetyl- γ -lactone ist stark zurückgedrängt, die Substitution im Lactonring bedingt aber eine *gleichsinnig abgestufte Änderung des Enolisierungsgrades* wie die Substitution der entsprechenden α -Acetyl- δ -lactone.

Eine ausgeprägte Bevorzugung der *trans*-Enolisierung zeigen die Hydroxymethylen- γ -lactone XI und XXIV. Die frisch destillierten Reinprodukte von XI und XXIV geben eine blauviolette Enolreaktion mit FeCl_3 in Methanol und weisen nach der K. H. MEYERSchen Rücktitrationmethode¹³⁾ Gesamt-Enolgehalte von 73 % (XI) und 81 % (XXIV) auf¹⁴⁾. Der über die Kupferchelate jodometrisch ermittelte *cis*-Enol-Anteil¹⁵⁾ liegt für beide Verbindungen unter 5 %. Durch Umkristallisieren der Reindestillate von XI und XXIV aus absol. Benzol erhält man Kristallfraktionen, die mit FeCl_3 in Methanol keine Enolreaktion mehr zeigen, nach der Titrationsmethode nach K. H. MEYER jedoch zu 98–100 % enolisiert sind und im UV-Bereich bei λ_{max} 242m μ ($\log \epsilon = 4.1$) absorbieren. Es liegen also reine *trans*-Enole vor.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE auch an dieser Stelle für eine Sachbeihilfe.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 4039 [1932].

¹³⁾ K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2718 [1911].

¹⁴⁾ Die angegebenen Zahlen stellen Mindestwerte dar, siehe hierzu: H. HENECKA, Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag, Heidelberg 1950, S. 125.

¹⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, 4. Auflage, S. 390, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

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

β -Methyl- δ -valerolacton: Hergestellt nach R. J. LONGLEY, W. S. EMERSON und A. J. BLARDI-NELLI¹⁶⁾, wobei das Lacton in 3 Stufen über 3-Methyl-pentandiol-(1.5) und 2-Methoxy-4-methyl-3.4-dihydro-2H-pyran in 56-proz. Ausb., bez. auf das Diol, erhalten wird.

α -Hydroxymethylen- β -methyl- δ -valerolacton (III): 12 g (0.3 g-Atom) unter Xylol fein verteiltes Kalium spült man mit 300 ccm absol. Äther in den Reaktionskolben und läßt unter Rühren eine Mischung von 34.2 g *β -Methyl- δ -valerolacton* (0.3 Mol), 30 g *Äthylformiat* (0.4 Mol) und 50 ccm absol. Äther im Verlauf 1 Stde. langsam zutropfen. Es fällt ein orange-rotes Salz aus, das sich als feste Kruste am Kolbenrand absetzt. Nach 1½stdg. Rühren wird der Äther vom festen Salz abgossen, neuer Äther zugegeben und das Kaliumsalz durch Zugabe von 30 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die wäbr. Phase noch 3mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Man trocknet die Extrakte über Na₂SO₄ und destilliert den Äther ab. Der gelbliche, ölige Rückstand kristallisiert nach 12 stdg. Aufbewahren bei 0° vollkommen durch. Rohausb. 34 g (80% d. Th.). Aus Aceton/Wasser umkristallisiert, erhält man 20.5 g (51% d. Th.) farbl. Kristalle vom Schmp. 76–78°, UV-Absorption: λ_{\max} 252.5 m μ (log ϵ = 3.94). FeCl₃-Reaktion in Methanol: Violet.

C₇H₁₀O₃ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.31 H 6.88

α -Äthoxalyl- β -methyl- δ -valerolacton (IV): 20 g pulverisiertes Kalium (0.5 g-Atom) suspendiert man in 300 ccm absol. Äther und läßt eine Mischung von 57 g *β -Methyl- δ -valerolacton* (0.5 Mol), 80 g *Oxalsäure-diäthylester* (0.55 Mol) und 100 ccm absol. Äther so zutropfen, daß der Äther gleichmäßig siedet. Die Aufarbeitung erfolgt, wie bei III angegeben. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Die *Äthoxalyl-verbinding IV* destilliert bei 95–96°/0.2 Torr (Ölbadtemperatur 145–150°). Ausb. 565 g (53% d. Th.). Die Substanz absorbiert im UV bei λ_{\max} 278 m μ (log ϵ = 3.69). FeCl₃-Reaktion in Methanol: Bordeaux-rot.

C₁₀H₁₄O₅ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 56.05 H 6.66

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Gefällt nach G. D. JOHNSON¹⁷⁾. Aus Äthanol goldgelbe Nadelchen, getrocknet über P₂O₅ bei 100°. Schmp. 165–166°.

C₁₆H₁₈N₄O₈ (394.3) Ber. C 48.73 H 4.60 N 14.21 Gef. C 48.25 H 4.48 N 14.59

α -Acetyl- β -methyl- δ -valerolacton (V): 18 g Natriumhydrid (0.75 Mol) suspendiert man in 177 g absol. Äthylacetat (2 Mol) und läßt eine Mischung von 57 g *β -Methyl- δ -valerolacton* (0.5 Mol) und 177 g *Äthylacetat* (2 Mol) innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Die Reaktion springt nach gelindem Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung an. Es wird etwa 40 Stdn. gerührt, bis alles Natriumhydrid gelöst ist. Die grüngelbe Lösung wird in 300 ccm Eiswasser eingerührt, 2mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die wäbr. Phase mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert, mit 200 g Ammoniumsulfat versetzt und 5mal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Der nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält 9 g farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 62–65°, woraus nach mehrmaligem Fraktionieren 1.5 g (2% d. Th.) analysenreines Produkt vom Sdp._{0.2} 63° isoliert werden kann. UV-Absorption: λ_{\max} 265 m μ (log ϵ = 3.64). FeCl₃-Reaktion in Methanol: Violet. Enolgehalt durch Titration nach K. H. MEYER: 38.7%.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.53 H 7.75 Gef. C 61.76 H 8.04

¹⁶⁾ Org. Syntheses 34, 29, 71 [1954]; 35, 87 [1955].

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 5888 [1951].

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol gelbe Blättchen, getrocknet über P_2O_5 bei 100° , Schmp. $182.5 - 184^\circ$.

$C_{14}H_{16}N_4O_6$ (336.3) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.66 Gef. C 49.91 H 4.79 N 16.58

2-Methoxy-4-methyl-3-carbomethoxy-tetrahydropyran (VI): 20 g *III* löst man in 200 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Methanol, beläßt die Lösung 36 Stdn. bei 25° , rührt sie in 300 ccm gesätt. K_2CO_3 -Lösung ein und schüttelt 4mal mit je 200 ccm Äther aus. Die Extrakte werden über $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Falls der Rückstand noch durch Wasser getrübt ist, wird nochmals mit absol. Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ nachgetrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält zwei Fraktionen.

1. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} $35 - 38^\circ$ (Ölbadtemperatur 70°). Ausb. 12.8 g (48.3% d. Th.). Diese Fraktion besitzt im UV-Bereich ein Maximum bei $238 m\mu$, $\alpha = 14.9$. Sie besteht zu 17% aus *4-Methyl-3-carbomethoxy-5,6-dihydro-4 H-pyran (VIII)*.

2. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} $38 - 40^\circ$ (Ölbadtemperatur 70°). Ausb. 4.5 g (17% d. Th.). Diese Fraktion zeigt keine UV-Absorption bei $238 m\mu$ und ist reines *VI*.

$C_7H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.37 H 8.89

2-Hydroxy-4-methyl-2,3-dicarbäthoxy-tetrahydropyran (VII): 28.5 g *IV* läßt man in 300 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Äthanol 60 Stdn. bei 25° stehen, rührt die Lösung unter Kühlung in 400 ccm gesätt. K_2CO_3 -Lösung ein und schüttelt 4mal mit je 150 ccm Äther aus. Die weitere Aufarbeitung erfolgt, wie bei *VI* angegeben. Der ölige Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl vom Sdp._{0.2} $87 - 88^\circ$ (Ölbadtemperatur 130°). Ausb. 25 g (73% d. Th.). Die Substanz zeigt keine Enolreaktion mit $FeCl_3$ und besitzt im IR-Spektrum eine scharfe OH-Bande bei $3425/cm$.

$C_{12}H_{20}O_6$ (260.3) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.42 H 7.78

4-Methyl-3-carbomethoxy-5,6-dihydro-4 H-pyran (VIII): 12.8 g *VI* werden mit 3 Tropfen Polyphosphorsäure (PPA) versetzt und unter Durchperlen eines trockenen Luftstromes 2.5 Stdn. bei 100° gehalten. Nach anschließender Destillation bei 1.5 Torr wird erneut wie oben mit PPA behandelt und anschließend nochmals destilliert. 6 g (56% d. Th.) gehen konstant beim Sdp. 59° als farbl. Öl über. UV-Absorption: λ_{max} $238 m\mu$ ($\log \epsilon = 4.13$).

$C_8H_{12}O_3$ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.54 H 7.71

4-Methyl-2,3-dicarbäthoxy-5,6-dihydro-4 H-pyran (IX): 11.2 g *VII* werden mit 3 Tropfen PPA versetzt und zur Wasserabspaltung 2mal, wie bei *VIII* angegeben, auf 100° erhitzt und anschließend destilliert. Man erhält 8 g (77% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp._{0.2} 92° (Ölbadtemp. 135°). Die Substanz absorbiert im UV bei λ_{max} $243 m\mu$ ($\log \epsilon = 3.86$).

$C_{12}H_{18}O_5$ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49 Gef. C 59.74 H 7.38

α -Isobutyryl- β -methyl- δ -valerolacton (XXIII): 18 g Natriumhydrid (0.75 Mol) suspendiert man in 232.3 g absol. Isobuttersäure-äthylester (2 Mol) und läßt eine Mischung von 57 g *β -Methyl- δ -valerolacton* (0.5 Mol) und 232.3 g *Isobuttersäure-äthylester* (2 Mol) innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Die Reaktion beginnt unter Wasserstoffentwicklung und gelblicher Verfärbung der Lösung. Nach 24stdg. Rühren ist alles Natriumhydrid gelöst. Das Reaktionsgemisch wird aufgearbeitet, wie bei *V* angegeben, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. 1.4 g (1.5% d. Th.). *α -Isobutyryl- β -methyl- δ -valerolacton (XXIII)* destillierte als farbl. Öl bei $74^\circ/0.2$ Torr (Ölbadtemp. 115°). UV-Absorption: λ_{max} $268 m\mu$ ($\log \epsilon = 3.35$). $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol: Violett.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 64.82 H 9.19

γ - γ -Dimethyl- γ -butyrolacton (X): Hergestellt aus Lävulinsäure mit *Methylmagnesiumjodid* nach PH. K. PORTER⁷⁾.

Das Rohprodukt wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält aus 116 g Lävulinsäure 60 g Lacton (53% d. Th.) vom Sdp._{0.9} 78–80° (Lit.⁷⁾: Sdp.₇₆₀ 205–218°, 30–35% Ausb.). Das IR-Spektrum zeigt eine ausgeprägte γ -Lactonbande bei 1767/cm.

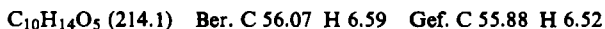
α -Hydroxymethylen- γ - γ -dimethyl- γ -butyrolacton (XI): Zu einer Suspension von 3.8 g (0.16 g-Atom) Na in 150 ccm absol. Äther wird 1 ccm absol. Äthanol gegeben und 1 Stde. gerührt. Dieser Suspension läßt man dann mit mäßiger Geschwindigkeit eine Mischung von 18.5 g (0.16 Mol) X, 13.5 g (0.18 Mol) *Äthylformiat* und 150 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 24stdg. Rühren wird die Reaktionslösung unter Kühlung mit verd. Salzsäure versetzt und 8mal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte trocknet man über MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Es verbleibt ein goldgelbes Öl, das i. Vak. fraktioniert wird. Man erhält 15 g (65% d. Th.) eines farbl. Öls mit Sdp._{0.15} 84–86°, das nach einiger Zeit krist. erstarrt. Aus absol. Benzol farblose, rhombische Säulen vom Schmp. 86°. FeCl₃-Reaktion in Methanol negativ. UV-Absorption: λ_{\max} 242 m μ (log ϵ = 4.13).



2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Gefällt in 30-proz. Perchlorsäure, umkristallisiert aus absol. Benzol. Gelbe Nadeln vom Schmp. 219–220°.



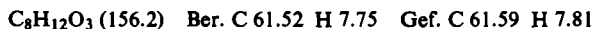
α -Äthoxalyl- γ - γ -dimethyl- γ -butyrolacton (XII): Zu einer Suspension von 4.7 g (0.2 g-Atom) gepulvertem Na in 120 ccm absol. Äther wird 1 ccm absol. Äthanol gegeben und 1 Stde. gerührt. Sodann läßt man langsam eine Mischung von 25 g (0.2 Mol) X und 50 g (0.3 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* in 80 ccm absol. Äther zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird nach 24stdg. Rühren, wie bei XI angegeben, aufgearbeitet. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Farbloses Öl vom Sdp._{0.5} 118–123°, das nach einiger Zeit krist. erstarrt. Aus Ligroin Schmp. 65–67°. Ausb. 30 g (63% d. Th.). Enolreaktion mit FeCl₃ in Methanol: Rotviolett. UV-Absorption: λ_{\max} 275 m μ (log ϵ = 3.80).



*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*¹⁸⁾: Gefällt in 30-proz. Perchlorsäure, umkristallisiert aus Methanol, gelbe Nadeln vom Schmp. 150°.



α -Acetyl- γ - γ -dimethyl- γ -butyrolacton (XIII): Der Suspension von 24 g (1 Mol) gepulvertem Natriumhydrid (SCHUCHARDT) in 132 g (1.4 Mol) Äthylacetat und 100 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren ein Gemisch von 40 g (0.35 Mol) X und 132 g (1.4 Mol) *Äthylacetat* bei Raumtemperatur langsam zutropfen. Eventuell ist es nötig, die Reaktion durch mäßiges Erwärmen in Gang zu bringen. Nach 24stdg. Rühren wird das Gemisch mit 200 ccm verd. Salzsäure versetzt und 4mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Das nach Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält, neben wenig Acetessigestern im Vorlauf, beim Sdp._{0.05} 59–61° 23 g (43% d. Th.) farbloses *Acetylprodukt XIII*, das mit FeCl₃ in Methanol eine violette Enolreaktion gibt. UV-Absorption: λ_{\max_1} 251 m μ (log ϵ = 3.11), λ_{\max_2} 205 m μ (log ϵ = 2.63).



Im Nachlauf kristallisiert wenig Tetramethyl-,dibutolacton¹⁹⁾ aus, Schmp. 120–122°.

¹⁸⁾ Diplomarbeit A. KINDLER Univ. Bonn 1958.

¹⁹⁾ W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 596, 153 [1955].

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von XIII: Das wie oben bereitete Derivat kam aus Methanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 176—177°.

$C_{14}H_{16}N_4O_6$ (336.3) Ber. N 16.66 Gef. N 16.33

2-Methoxy-5.5-dimethyl-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (XIV): 17 g XI werden in 200 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Methanol gelöst und 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung rührt man unter Kühlung in 100 ccm gesätt. K_2CO_3 -Lösung und arbeitet auf, wie bei VI angegeben. Das zurückbleibende, kümmelartig riechende Öl wird i. Vak. fraktioniert: 14.5 g (64% d. Th.) farbl. Öl vom Sdp._{0.9} 84—85°. Nach dem UV-Spektrum (λ_{max} 251 m μ , log ϵ = 2.8) enthält die Verbindung noch 4% an XVII, das durch mehrfaches Fraktionieren entfernt werden kann.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.46 H 8.45

2-Methoxy-5.5-dimethyl-2.3-dicarbomethoxy-tetrahydrofuran (XVa)¹⁸⁾: 10 g XII werden in 150 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Methanol gelöst und 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird in 100 ccm gesätt. K_2CO_3 -Lösung eingerührt und aufgearbeitet, wie bei VI angegeben. Der ölige Rückstand ergibt, i. Vak. fraktioniert, 8.5 g (61% d. Th.) eines Öles vom Sdp._{0.02} 63°.

$C_{11}H_{18}O_6$ (246.2) Ber. C 53.65 H 7.37 Gef. C 53.56 H 7.32

2-Äthoxy-5.5-dimethyl-2.3-dicarbäthoxy-tetrahydrofuran (XVb): Analog aus XII und 5% Chlorwasserstoff enthaltendem Äthanol. Sdp._{0.1} 76—78°.

2-Methoxy-2.5.5-trimethyl-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (XVI): 10 g XIII werden in 100 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Methanol gelöst und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend läßt man noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und arbeitet auf, wie bei VI angegeben. Man erhält 9 g (70% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 36—41°. Das Produkt absorbiert im UV bei λ_{max} 255 m μ (α = 43.0) und enthält demnach 49% der Dihydropyranverbindung XIXa.

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. *) C 61.45 H 8.63 Gef. C 61.42 H 8.68

*) Einschließlich Korrektur für 49% an XIXa.

5.5-Dimethyl-3-carbomethoxy-4.5-dihydro-furan (XVIIa): 7 g XIV werden mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 2 Stdn. unter Durchperlen eines trockenen N_2 -Stromes auf 125° erhitzt, wobei intensive Methanolabspaltung eintritt. Nach deren Beendigung wird eine Spatelspitze $NaHCO_3$ zugegeben und i. Vak. 2 mal destilliert. Farbl. Öl vom Sdp._{0.9} 75—76°. Ausb. 4.4 g (86% d. Th.). UV-Absorption: λ_{max} 251 m μ (log ϵ = 4.2).

$C_8H_{12}O_3$ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.30 H 7.88

5.5-Dimethyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3) (XVIIb): 2.6 g Ester XVIIa werden mit 1.3 g KOH in 10 ccm Wasser gelöst, 24 Stdn. bei 50° geschüttelt, bis klare Lösung eintritt. Unter Eiskühlung bringt man die Lösung mit verd. Salzsäure auf p_H 3, wobei die Carbonsäure ausfällt. Sie wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert: 2 g (83% d. Th.). Farbl. Nadeln vom Schmp. 99°. UV-Absorption: λ_{max} 249 m μ (log ϵ = 4.03).

$C_7H_{10}O_3$ (142.1) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.96 H 7.05

5.5-Dimethyl-2.3-dicarbäthoxy-4.5-dihydro-furan (XVIII): 5 g XVb werden mit 2 Tropfen Polyphosphorsäure (PPA) versetzt und 2 Stdn. auf 100° erhitzt, wie bei VIII beschrieben. Das Produkt ergibt, 2 mal destilliert, ein farbloses Öl vom Sdp._{0.1} 74°. Ausb. 4.0 g (91% d. Th.). UV-Absorption: λ_{max} 258 m μ (log ϵ = 3.94).

$C_{12}H_{18}O_5$ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49 Gef. C 59.17 H 7.45

2.5.5-Trimethyl-3-carbomethoxy-4.5-dihydro-furan (XIXa): 8 g XVI werden mit 2 Tropfen PPA versetzt und 2 Stdn. auf 100° erhitzt, wie bei VIII beschrieben. Das Produkt ergibt, 2mal i. Vak. fraktioniert, 6.0 g (90% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 81–82°, UV-Absorption: λ_{\max} 255 m μ (log ϵ = 4.17).

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.20 H 8.33

2.5.5-Trimethyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3) (XIXb): 2 g XIXa werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.5 g KOH in 5 ccm Wasser versetzt. Man rührt 24 Stdn., bis klare Lösung eintritt. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert und die wäbr. Phase mit verd. Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Die ausgefallene Carbonsäure wird getrocknet und aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (58% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 121–122°. UV-Absorption: λ_{\max} 254 m μ (log ϵ = 4.03).

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.19 H 7.80

α -Acetyl- β -methyl- δ -caprolacton (XXII): Der Suspension von 14.4 g (0.6 Mol) fein gepulvertem Natriumhydrid in 176 g (2 Mol) absol. Äthylacetat läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren 52 g (0.4 Mol) β -Methyl- δ -caprolacton und 44 g (0.5 Mol) absol. Äthylacetat zutropfen. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaktion in Gang gebracht und später durch Kühlung auf 5–10° gehalten. Das NaH geht in Lösung. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch mit 250 ccm Eiswasser versetzt und mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die wäbr. Schicht wird mit verd. Salzsäure unter Kühlung auf p_H 3 gebracht und 4 mal mit je 120 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden einmal kurz mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl ergibt, i. Vak. fraktioniert, neben wenig Acetessigester (rote Enolreaktion mit FeCl₃ in 50-proz. Methanol, Sdp._{0.05} 35–38°) beim Sdp._{0.05} 68–70° 19 g (28% d. Th.) farblose Acetylverbindung XXII. Enolreaktion in 50-proz. Methanol mit FeCl₃: Violett. UV-Absorption: λ_{\max_1} 262 m μ (log ϵ = 3.9), λ_{\max_2} 204 m μ (log ϵ = 3.2).

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.25 H 8.37

α -Hydroxymethylen- γ -valerolacton (XXIV): Zu einer Suspension von 35 g pulverisiertem Natrium (1.5 g-Atom) in 400 ccm absol. Äther gibt man 4 ccm absol. Äthanol und rührt 1 Stunde. Eine Mischung von 146 g (1.46 Mol) γ -Valerolacton, 125 g Äthylformiat (1.7 Mol) und 800 ccm absol. Äther läßt man so zutropfen, daß die Reaktion ständig in Gang bleibt. Das sich breiig abscheidende Natriumsalz wird durch gutes Turbinieren gleichmäßig verteilt. Man läßt 20 Stdn. stehen, zersetzt mit Eiswasser und nimmt die Ätherschicht ab. Die wäbr. Phase säuert man unter Rühren mit verd. Salzsäure an und schüttelt 8mal mit je 150 ccm Äther aus. Das nach dem Trocknen der vereinigten Extrakte über MgSO₄ und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl liefert bei 72°/0.15 Torr 82 g (44% d. Th.) farbl. Öl, das nach einiger Zeit krist. erstarrt. Violette Enolreaktion mit FeCl₃. Umkristallisieren aus absol. Benzol gibt farbl. Nadeln vom Schmp. 61°, Enolgehalt 98%. Negative Enolreaktion mit FeCl₃ in Methanol. UV-Absorption: λ_{\max} 242 m μ (log ϵ = 4.1).

C₆H₈O₃ (128.0) Ber. C 56.25 H 6.25 Gef. C 56.10 H 6.25

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Das wie oben bereitete Derivat kristallisiert aus Methanol/Wasser (1:1) in gelben Nadeln vom Schmp. 170–171°.

C₁₂H₁₄N₄O₆ (308.2) Ber. C 46.75 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.84 H 3.89 N 18.20

2-Methoxy-5-methyl-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (XXV): 9.4 g XXIV werden in 500 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Methanol gelöst und 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie bei XIV angegeben. Man erhält 5.5 g (60% d. Th.) farb-

lose Flüssigkeit vom Sdp.₉ 84°. Die UV-Absorption bei 250 m μ ($\log \epsilon = 2.65$) zeigt noch 3.2% an Dihydrofuranverbindung XXVIa an, die durch Fraktionieren entfernt werden kann.

$C_8H_{14}O_4$ (174.2) Ber. C 55.18 H 8.04 Gef. C 55.40 H 8.07

5-Methyl-3-carbomethoxy-4.5-dihydro-furan (XXVIa): 76 g XXV werden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und im trockenen N₂-Strom etwa 2 Stdn. auf 125° erhitzt, bis die Methanolabspaltung beendet ist. In der Ausfrierfalle haben sich 13.0 g *Methanol* kondensiert (ber. 14.0 g). Nach dem Versetzen mit einer Spatelspitze NaHCO₃ wird das zurückbleibende Öl 2mal i. Vak. fraktioniert: 50 g (81% d. Th.) farbl. Öl vom Sdp.₉ 75°. UV-Absorption: λ_{\max} 250 m μ ($\log \epsilon = 4.15$).

$C_7H_{10}O_3$ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.95 H 7.23

5-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3) (XXVIb): 4 g Ester XXVIa werden mit 2 g KOH in 20 ccm Wasser verseift, wie bei XVIIb beschrieben. Die isolierte *Carbonsäure* kristallisiert aus Ligroin in derben Kristallen vom Schmp. 61°. UV-Absorption: λ_{\max} 249 m μ ($\log \epsilon = 4.02$).

$C_6H_8O_3$ (128.2) Ber. C 56.24 H 6.29 Gef. C 56.49 H 6.28

Bestimmung des Enolgehaltes: Es wurde nach der Rücktitrationmethode für Enole nach K. H. MEYER¹³⁾ gearbeitet. Ca. 200 mg Substanz werden in 5–10 ccm 5% Brom enthaltendem absol. Methanol bei –20° gelöst. Danach gibt man *sofort* 5 ccm einer 10-proz. methanol. β -Naphthollösung und 5 ccm einer 10-proz. methanol. KJ-Lösung zu und erwärmt die Mischung 25 Min. auf 40°. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur titriert man das ausgeschiedene Jod mit n_{10} Na₂S₂O₃.

RANDOLPH RIEMSCHEIDER

Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, VIII¹⁾

Über den räumlichen Bau von DDT-Analogen mit behinderter freier Drehbarkeit ihrer Molekülkomponenten

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem *)

(Eingegangen am 15. Dezember 1958)

Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Dipolmomente einiger *o,o'*-disubstituierter DDT-Analogen (β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[X-phenyl]-äthane, β,β -Dichlor- α,α -bis-[X-phenyl]-äthene und β -Chlor- α,α -bis-[X-phenyl]-äthene) mit behinderter freier Drehbarkeit ihrer Molekülkomponenten zeigt, daß die Lage der Benzolringe und ihrer Substituenten in den meisten Fällen, aber nicht ausnahmslos, symmetrisch ist.

Die aus Betrachtungen an Stuart- bzw. Stuart-Briegleb-Modellen^{2,3)} erkennbare Behinderung der freien Drehbarkeit der Molekülkomponenten *o,o'*-disubstituierter

*) *Anschrift für den Schriftverkehr*: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

¹⁾ VII. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 90, 2720 [1957].

²⁾ R. RIEMSCHEIDER, Chim. et Ind. (Paris) 72, 261, 435 [1954]; Z. Naturforsch. 9b, 95 [1954]. ³⁾ R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforsch. 11b, 38 [1956].