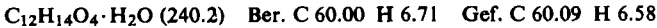
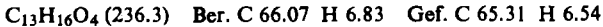


[ $\alpha$ -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure: Verseifung des Esters nach der Methode von W. WISLICENUS<sup>11)</sup>. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Wasser, das ohne Zersetzung der Säure nicht entfernt werden konnte. Schmp. 72°, Ausb. 78% d. Th.



[ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-propyl]-malonsäure: Verseifung des Esters analog. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Wasser, das auch bei 8tägigem Aufbewahren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. nicht vollständig abgegeben wurde. Schmp. 128°, Ausb. 64% d. Th.



[ $\alpha$ -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure-dichlorid: Die mit einem Mol. Wasser kristallisierende Säure wird portionsweise und unter Eiskühlung in überschüss. Thionylchlorid eingetragen und das Gemisch 3 Tage auf 50° erwärmt. Sdp.<sub>12</sub> 148°, Ausb. 92% d. Th.

[ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-propyl]-malonsäure-dichlorid: Darstellung analog. Sdp.<sub>12</sub> 152°, Ausb. 65% d. Th.

Die Umsetzung der Säurechloride mit Acetessigester erfolgte ebenso wie die Verseifung der 5-Carbäthoxygruppe und die Decarboxylierung der erhaltenen Carbonsäuren gemäß den bereits beschriebenen Methoden<sup>1)</sup>.

<sup>11)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1093 [1894].

## KARL-HEINZ BOLTZE und KARLHEINZ HEIDENBLUTH<sup>1)</sup>

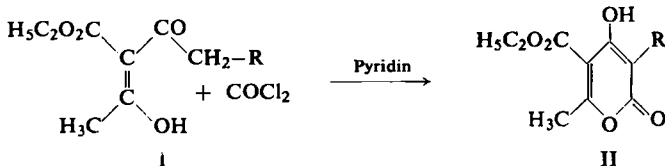
### Zur Synthese 3-substituierter 4-Hydroxy-pyrone-(2), III<sup>2)</sup>

### Reaktionen mit Phosgen

Aus dem Institut für Pharmakologie der Universität Jena  
(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Arylacetyl-acetessigester in Gegenwart von Pyridin entstehen nicht die erwarteten 3-substituierten 4-Hydroxy-pyrone-(2), sondern die cyclischen Kohlensäureester der Dienolformen der Arylacetyl-acetessigester.

Im Hinblick auf die Kondensation von Acetessigester mit monosubstituierten Malonsäure-dichloriden zu 4-Hydroxy-pyron-(2)-Derivaten<sup>3)</sup> lag es nahe anzunehmen, daß C-Arylacetyl-acetessigester mit Phosgen in analoger Weise reagieren würden:



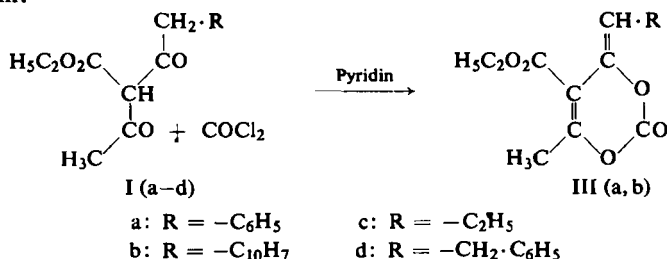
<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. K. HEIDENBLUTH, Univ. Jena 1957.

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: K. H. BOLTZE und K. HEIDENBLUTH, Chem. Ber. 92, 982 [1959], vorstehend.

<sup>3)</sup> K.-H. BOLTZE und K. HEIDENBLUTH, Chem. Ber. 91, 2849 [1958].

Eine ähnliche Reaktion mit Natrium als Basenäquivalent ist auf dem 4-Hydroxy-cumaringebiet bereits beschrieben worden<sup>4)</sup>.

Unsere Versuche, das Kaliumsalz des Phenylacetyl-acetessigesters mit Phosgen umzusetzen, führten jedoch nicht zum Erfolg. In Pyridin hingegen wurden gut kristallisierende, mit den 3-Aryl-4-hydroxy-6-methyl-pyronen-(2)<sup>3)</sup> isomere, doch nicht identische Verbindungen erhalten. Diese Verbindungen, die gegenüber Natriumhydrogencarbonat- und Natriumcarbonatlösung keinerlei saure Eigenschaften zeigen, gehen beim Schütteln mit verd. Natronlauge langsam in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich unter Kohlendioxidentwicklung ein Öl ab, das mit Hilfe des Kupferkomplexes als der zugrundeliegende Arylacetyl-acetessigester identifiziert wurde. Demnach entstehen bei dieser Reaktion die neutralen Kohlensäureester der Dienolform:



In alkoholischer Lösung zeigen diese Verbindungen eine intensiv rote Enolreaktion. Da das Absorptionsmaximum des Eisenchelatkompleses gegenüber dem des zugrundeliegenden Arylacetyl-acetessigesters deutlich verschoben ist, scheint es sich dabei nur um eine partielle Alkoholyse zu handeln.

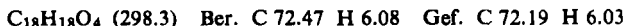
Die Bildung cyclischer Kohlensäureester bleibt aus, wenn die CH-Acidität der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe des Acylrestes abgeschwächt ist. So führt die Umsetzung von C-Butyryl-acetessigester (Ic) und C-[ $\beta$ -Phenyl-propionyl]-acetessigester (Id) mit Phosgen nicht zu Verbindungen des Typs III.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

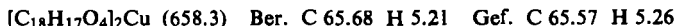
#### a) Darstellung der Ausgangssubstanzen

Die C-Acylierung des Acetessigesters wurde nach dem Verfahren von M. VISCONTINI und K. ADANK<sup>5)</sup> durchgeführt. Zur Darstellung des C-Phenylacetyl-acetessigesters (Ia) vgl. C. BÜLOW und E. HALLER<sup>6)</sup>.

C-[ $\alpha$ -Naphthylacetyl]-acetessigester (Ib): Reinigung über das Kupfersalz ohne Destillation. Ausb. 25 % d. Th.



Kupfersalz: Blaue Nadeln aus Äthanol, Schmp. 148°.



<sup>4)</sup> G. BADCOCK, F. DEAN, A. ROBERTSON und W. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] 1950, 903.

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 35, 1342 [1952].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 929 [1902].

*C*-[ $\beta$ -Phenyl-propionyl]-acetessigester (*Id*): Reinigung über das Kupfersalz ohne Destillation. Ausb. 31 % d. Th.

$C_{15}H_{18}O_4$  (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 69.02 H 7.23

Kupfersalz: Blaue Nadeln aus Äthanol, Schmp. 128°.

$[C_{15}H_{17}O_4]_2Cu$  (586.1) Ber. C 61.47 H 5.85 Gef. C 61.6 H 5.8

b) *Umsetzung mit Phosgen*

0.05 Mol *I* gibt man zu einer Lösung von 10 g *Phosgen* in 40 ccm Toluol und läßt unter Kühlung im Kältegemisch 16 ccm Pyridin zutropfen. Man rührt noch 2 Stdn. im Eisbad und gießt am nächsten Morgen auf Eis/Salzsäure. Nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  treibt man das Toluol i. Vak. ab, preßt den Rückstand auf Ton und kristallisiert um. Weitere Reinigung durch Hochvakuumsublimation.

*Cyclischer Kohlensäureester des C-Phenylacetyl-acetessigesters (IIIa)*: Gelbliche Blättchen aus Benzol, Schmp. 108°, Ausb. 29 % d. Th.

$C_{15}H_{14}O_5$  (274.3) Ber. C 65.58 H 5.15 Gef. C 65.68 H 5.2

*Cyclischer Kohlensäureester des C-[ $\alpha$ -Naphthylacetyl]-acetessigesters (IIIb)*: Gelbe Nadeln aus Benzol/Petroläther, Schmp. 125°, Ausb. 51 % d. Th. Im UV-Licht gelbgrüne Fluoreszenz.

$C_{19}H_{16}O_5$  (324.3) Ber. C 70.36 H 4.97 Gef. C 70.71 H 5.06

c) *Totalhydrolyse*: Eine Probe der Verbindung *IIIb* wurde in kalte 2*n* NaOH eingetragen und nach vollständiger Lösung angesäuert. Aus der äther. Lösung des abgeschiedenen Öls fiel beim Schütteln mit wäbr. Kupferacetatlösung der Kupferkomplex des *C*-[ $\alpha$ -Naphthylacetyl]-acetessigesters (*Ib*) aus. Ausb. praktisch quantitativ.

## HORST PRACEJUS

### 2.2-Dimethyl-chinuclidon-(6), ein mesomeriefreies Säureamid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

2.2-Dimethyl-chinuclidon-(6) wird durch eine 12stufige Synthese in racemischer und optisch aktiver Form dargestellt. Dieses „Lactam“ ist aus sterischen Gründen keiner Säureamidmesomerie fähig. Die sich daraus ergebenden Eigenschaften — Basizität, Reaktivität und spektrales Verhalten — werden untersucht und diskutiert.

Bicyclische Lactame, deren N-Atom den „Kopf“ eines niedergliedrigen, symmetrischen Brückenringesystems (z. B. vom Chinuclidin-Typ) bildet, sollten praktisch frei von Säureamidmesomerie sein. Die Orbitale des Carbonyl- $\pi$ -Elektronenpaares und des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff zeigen nämlich in solchen Verbindungen wegen der starr pyramidalen Konfiguration des N-Atoms ein Minimum an Über-