

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

95. Jahrg. Nr. 2

S. 281—580

FRIEDHELM KORTE und KERSTEN TRAUTNER

Acyl-lacton-Umlagerung, XVIII¹⁾Die Umlagerung von α -Cyan-lactonen

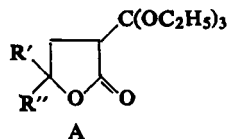
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. Juni 1961)

Die basenkatalysierte und reversible Umlagerung der α -Cyan- γ -lactone I und der α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -lactone IX zu 2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydro-furanen II wird bewiesen und ihr Reaktionsmechanismus erörtert. Die Reaktion wird auf α -Cyan- γ - γ -dimethyl- δ -valerolacton (XXII) übertragen, das zum 2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIII) umlagert. 2-Amino-3.4.5-tricarbäthoxy-furan (XXVIII) lagert zum 3.4.5-Tricarbäthoxy-pyrrolon (XXIX) um.

UMLAGERUNG VON α -CYAN- γ -LACTONEN

Um die Anwendungsbreite der Acyl-lacton-Umlagerung²⁾ kennenzulernen, haben wir die α -Acylgruppe durch den Cyanrest ersetzt und α -Cyan- γ - und δ -lactone synthetisiert. Die Umlagerung von Acyl-lactonen wird durch Protonen katalysiert. Bei den Cyan-lactonen versagt diese Methode, dagegen gelingt die Umlagerung durch basenkatalysierte Solvolyse: Beim Erhitzen der α -Cyan- γ -lactone I³⁾ mit $1/10$ Mol Natriumäthylat in absol. Äthanol werden die 2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydrofurane II erhalten^{2a)}. Ihre Struktur wird bewiesen durch Überführung in die 2,2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-tetrahydrofurane IV, indem man die cyclischen Imidsäureester II mit der stöchiometrischen Menge Chlorwasserstoff in überschüssigem absol. Äthanol umsetzt; dabei sind die Imidsäureester-hydrochloride III als Zwischenprodukte anzunehmen. Die cyclischen Orthoester IV weisen im IR-Spektrum nur eine C=O(Ester)-Bande bei 1740/cm auf; damit sind ihre Isomeren A ausgeschlossen, die C=O(Lacton)-Banden bei 1770/cm erwarten lassen⁵⁾. Bei der Darstellung des Orthoesters IVa wird als Nebenprodukt 1-Carbäthoxy-1-carbamoyl-cyclopropan (V) isoliert, das zum 1.1-Dicarboxy-cyclopropan



¹⁾ XVII. Mittel.: F. KORTE und H. CHRISTOPH, Chem. Ber. 94, 1966 [1961].

²⁾ F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Angew. Chem. 71, 709 [1959].

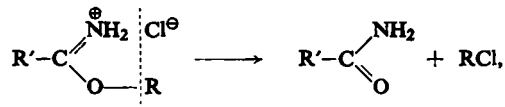
^{2a)} Wegen der Enamidform vgl. I. c.⁴⁾

³⁾ S. A. GLICKMAN und A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. 67, 1012 [1945].

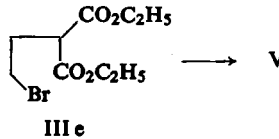
⁴⁾ F. KORTE und K. TRAUTNER, Chem. Ber. 95, 295 [1962], nachstehend.

⁵⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 143/144, Tab. 11 Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

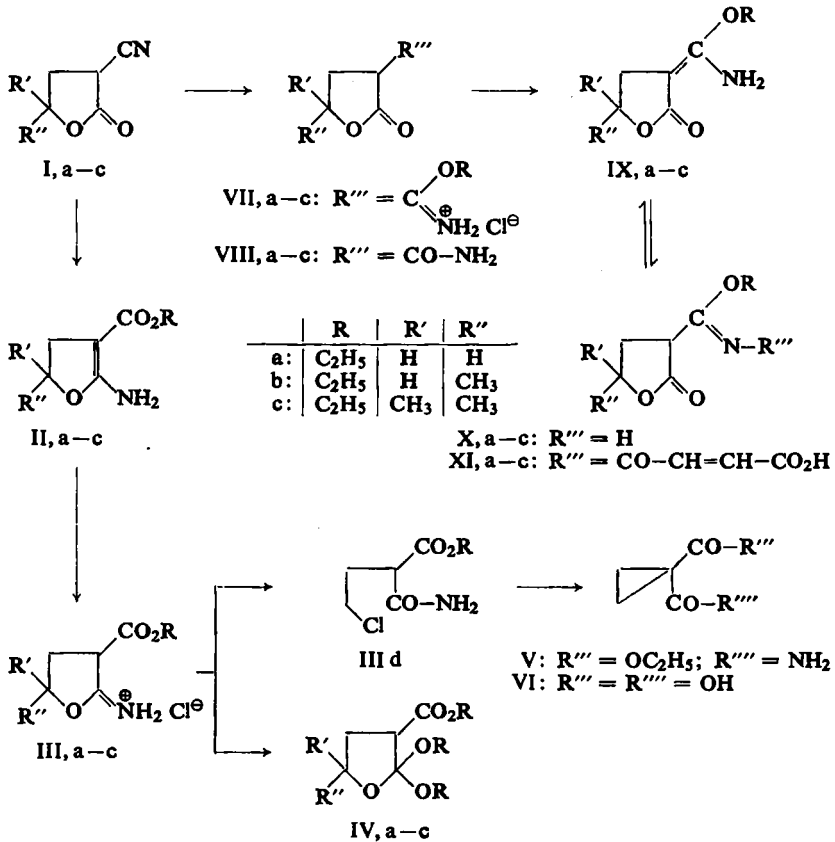
(VI) verseift werden kann. Das Zwischenprodukt III d erklärt die Bildung eines Cyclopropanrings: Einerseits entsteht III d analog zur allgemeinen Reaktion:



wobei das Alkylchlorid in unserem Fall nicht entweichen kann; andererseits ist die Reaktion III e \rightarrow V bekannt ^{6a)}:

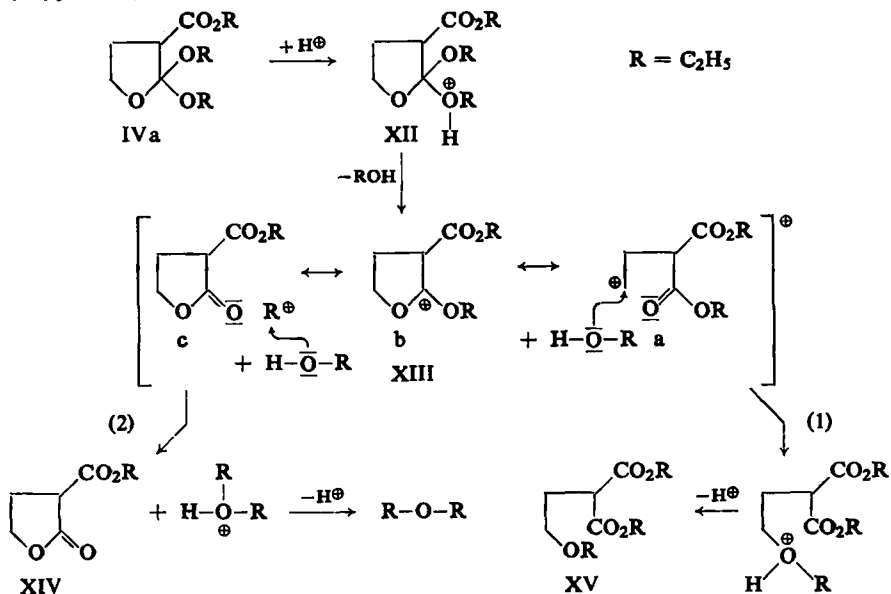


[β -Brom- α thyl]-malonsäure-di α thylester (III e) gibt nach 12stdg. Schütteln in Ammoniaklösung das Amid V neben anderen Produkten.



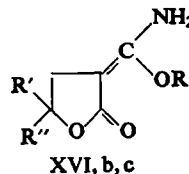
⁶⁾ W. KÜSTER und F. GRASSNER, a) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 145, 49 [1925]; b) ebenda 145, 48 [1925].

Nur cyclische Orthoester können die von H. MEERWEIN und Mitarbb.⁷⁾ gefundene protonenkatalysierte Isomerisierung des 2,2-Diäthoxy-tetrahydrofurans zum γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester eingehen; die Reaktion wird zum Konstitutionsbeweis des Orthoesters IVa herangezogen, der unter Protonen-Katalyse zum $[\beta$ -Äthoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester (XV) (34% d. Th.) und α -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XIV) (45% d. Th.) reagiert.



Das Carbäthoxy-butylolactonium-Ion XIII entsteht durch Alkoholabspaltung aus dem aktivierten Orthoester-Kation XII. Unter Annahme der mesomeren Strukturen XIII (a \leftrightarrow b \leftrightarrow c) läßt sich das gleichzeitige Auftreten von $[\beta$ -Äthoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester (XV) und α -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XIV) deuten: XIII kann sowohl von der Grenzstruktur a aus gemäß Weg (1) oder von der Grenzstruktur c aus gemäß Weg (2) das Alkoholmolekül alkylieren.

Aus den Cyan-lactonen I erhält man nach der Methode von A. PINNER⁸⁾ mit stöchiometrischen Mengen Äthanol und Chlorwasserstoff die Imidsäureester-hydrochloride VII. Beim Erwärmen spalten sie Äthylchlorid ab zu γ -Lacton- α -carbonsäureamiden VIII; dieser Schritt entspricht dem oben beschriebenen IIIa \rightarrow IIId. Mit kalter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung lassen sich aus den Hydrochloriden VII die Imidsäureester IX in Freiheit setzen^{2a)}; sie sind isomer mit den durch Umlagerung erhaltenen Imidsäureestern II und reagieren mit Maleinsäure-anhydrid zu N- $[\beta$ -Carboxy-acryloyl]- α -carbiminoäthoxy- γ -lactonen XI, die im UV-Bereich oberhalb von 210m μ nicht absorbieren (vgl. Tab. 2) und sich daher von den Imidsäureestern ableiten.



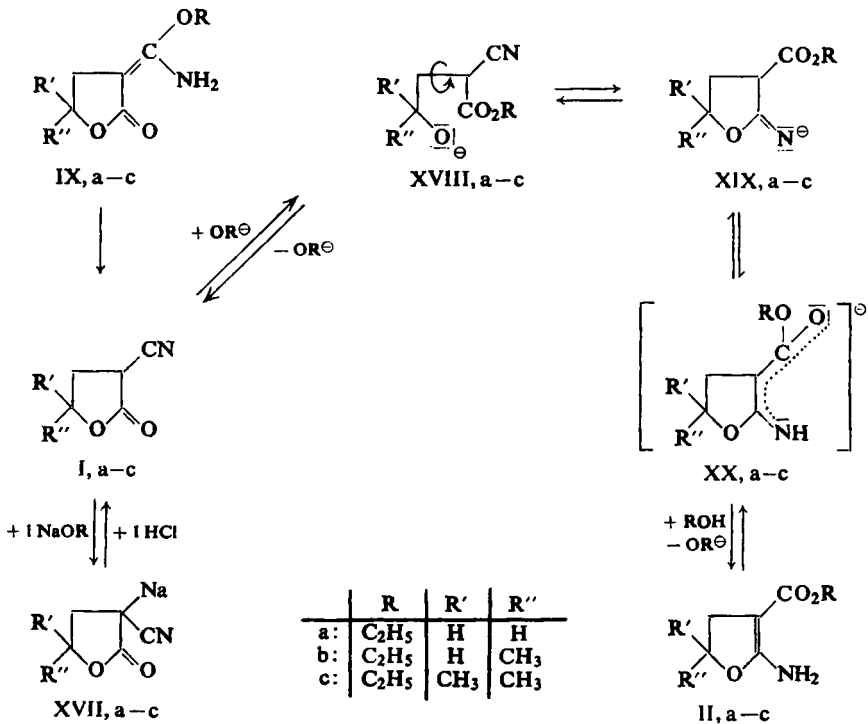
⁷⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSÉ, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956].

⁸⁾ A. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate, Verlag R. Oppenheim, Berlin 1892.

GLICKMAN und COPE³⁾ hatten auf den gleichen Wegen 1945 bereits folgende Verbindungen synthetisiert: I, b, c, II, b, c, VII, b, c und IX, b, c; sie vermuteten, daß die isomeren Imidsäureester II, b, c und IX, b, c entweder Strukturisomere darstellen — wie oben bewiesen — oder *cis-trans*-Isomere XVI, b, c und IX, b, c. Jedoch gelang ihnen keine Konstitutionszuordnung.

UMLAGERUNG VON α -[AMINO-ÄTHOXY-METHYLEN]- γ -LACTONEN; DER MECHANISMUS DER CYAN-LACTON-UMLAGERUNG

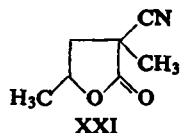
1. Die α -Cyan-lactone I bilden mit 1 Mol. Natriumäthylat in absol. Äthanol *in der Kälte* lösliche Natriumsalze XVII, die beim Abdestillieren des Äthanol als kristalline Pulver anfallen.



Versetzt man ihre alkoholischen Lösungen in der Kälte mit 1 Äquiv. Salzsäure, so werden die α -Cyan-lactone I zurückgebildet. (Die folgenden Reaktionen unter 2. und 3. werden in absol. Äthanol bei 60–75° ausgeführt).

2. Mit katalytischer Menge Natriumäthylat ($1/10$ Mol.) bilden die α -Cyan-lactone I die Imidsäureester II. Dabei wird der Lactonring geöffnet unter Addition des Alkoholat-Anions zu XVIII; diese Zwischenprodukte lagern intramolekular das eigene Alkoholat an die CN-Gruppe zu XIX an (Umlagerung). Daraus entstehen die tautomeren mesomeriestabilisierten Anionen XX, für deren Bildung ein tertiäres α -C-Atom Voraussetzung ist.

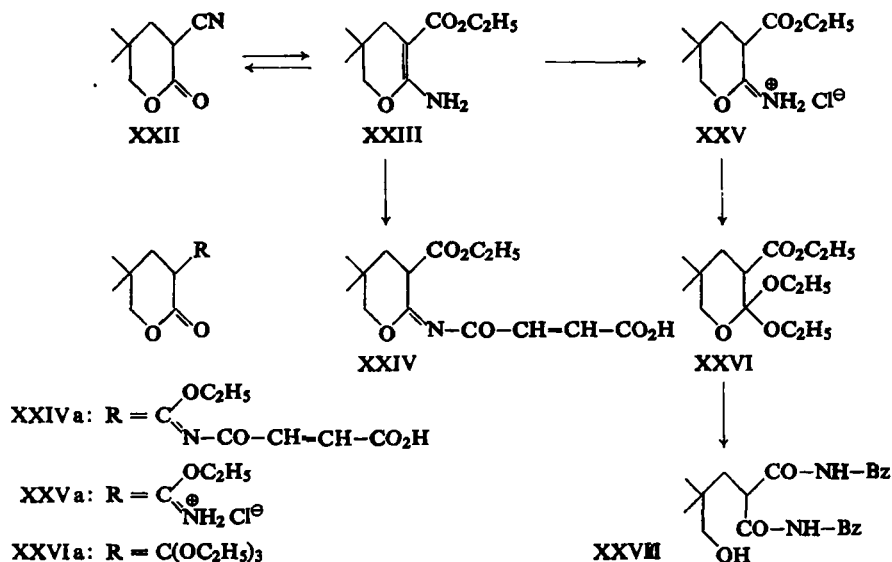
Tatsächlich läßt sich α -Cyan- α -methyl- γ -valerolacton (XXI) mit quartärem α -C-Atom nicht umlagern. In der Folgereaktion $XX \rightarrow II$, wird der Katalysator OR^\ominus zurückgebildet. Werden die α -Cyan-lactone I mit 1 Mol. Natriumalkoholat durch Salzbildung aus dem Gleichgewicht entfernt, so ist die Umlagerung umkehrbar: $II \rightarrow XX \rightarrow \dots \rightarrow I \rightarrow XVII$. Beim Aufarbeiten des Reaktionsansatzes gemäß 1. werden die α -Cyan-lactone I isoliert.



3. Mit katalytischer Menge Natriumäthylat ($1/10$ Mol.) lassen sich die α -[Aminoäthoxy-methylen]- γ -lactone IX in ihre Isomeren II umlagern. Es wird angenommen, daß primär Alkohol unter Bildung der Cyan-lactone I abgespalten wird, die dann, wie unter 2. beschrieben, weiter reagieren. Es tritt keine Umlagerung ein bei Anwesenheit von 1 Mol. Natriumäthylat, weil die α -Cyan-lactone I als Salze XVII abgefangen werden. Beim Ansäuern des Reaktionsansatzes nach 1. lassen sich die α -Cyan-lactone I isolieren.

UMLAGERUNG VON α -CYAN- γ - γ -DIMETHYL- δ -VALEROLACTON (XXII)

α -Acyl- δ -lactone lagern bereits bei 0° um⁹⁾, hingegen erfordert die Umlagerung von α -Acyl- γ -lactonen eine ca. 60° höhere Temperatur²⁾. Bei den α -Cyan-lactonen liegen die Verhältnisse genau umgekehrt: α -Cyan- γ -lactone lagern bei $60-75^\circ$ um, während das δ -Lacton XXII¹⁰⁾ mit $1/10$ Mol. Natriumäthylat in Äthanol erst bei 150° 2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIII) liefert.



Durch Erhitzen mit 1 Mol. Natriumäthylat wird die Umlagerung rückläufig: unter Abspaltung von Äthanol entsteht das α -Cyan-lacton XXII. Mit Maleinsäure-anhydrid erhält man aus XXIII den N -[β -Carboxy-acryloyl]-imidsäureester XXIV, der oberhalb

⁹⁾ F. KORTE und K. TRAUTNER, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ R. E. BOWMAN und J. F. CAVALLA, J. chem. Soc. [London] 1954, 1171.

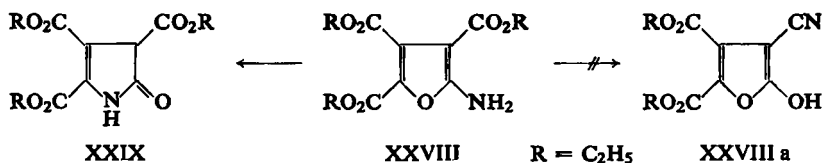
von 211 $m\mu$ (s. Tab. 2) keine UV-Absorption zeigt und sich daher nicht von der Enamidform XXIII ableiten kann. Mit stöchiometrischer Menge Chlorwasserstoff in überschüssigem absol. Äthanol entsteht über das Hydrochlorid XXV der Orthoester XXVI. Da die C=O-Frequenzen von Estern und δ -Lactonen gleich liegen⁵⁾, lassen sich im Gegensatz zur 5-Ring-Reihe durch das IR-Spektrum die isomeren Strukturen XXVa und XXVIa nicht ausschließen; diese würden dann vorliegen, wenn das Cyan-lacton XXII nicht umlagert. Der Orthoester XXVI reagiert mit Benzylamin an beiden Carboxylfunktionen gleichzeitig zum Bisbenzylamid XXVII. Neben der Bildungsweise in Analogie zur 5-Ring-Reihe sprechen zwei weitere Beobachtungen für die Konstitution des cyclischen Imidsäureesters XXIII und seiner Folgeprodukte XXIV, XXV und XXVI:

1. Mit $n/_{10}$ NaOH wird von dem Derivat XXIV nur 1 Äquiv. verbraucht; von dem Isomeren XXIVa wäre ein Verbrauch von 2 Äquiv. zu erwarten, da δ -Caprolacton unter den gleichen Bedingungen sofort gespalten wird (die *N*-[β -Carboxy-acryloyl]-imidsäureester XI erfordern zwei Äquivalente).

2. Der Orthoester XXVI verbraucht bei 20° kein Alkali, vielmehr wird er erst nach 10 Stdn. bei 100° von 0.855 *n* KOH unter Verbrauch zweier Äquivalente verseift. Von dem isomeren Orthoester XXVIa würde man den Verbrauch eines Äquivalentes schon bei Raumtemperatur erwarten.

UMLAGERUNGSVERSUCHE VON 2-AMINO-FURANEN

Da die 2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydro-furane II zu α -Cyan- γ -lactonen I reagieren, wurde versucht, 2-Amino-3.4.5-tricarbäthoxy-furan (XXVIII)¹¹⁾ zu 2-Hydroxy-3-cyan-4.5-dicarbäthoxy-furan (XXVIIIa) umzulagern. Statt dessen entsteht beim Erhitzen mit 1 Mol. Natriumäthylat in absol. Äthanol 3.4.5-Tricarbäthoxy-pyrrolon (XXIX). Dessen Struktur folgt aus der Elementaranalyse, die XXIX als isomer zum



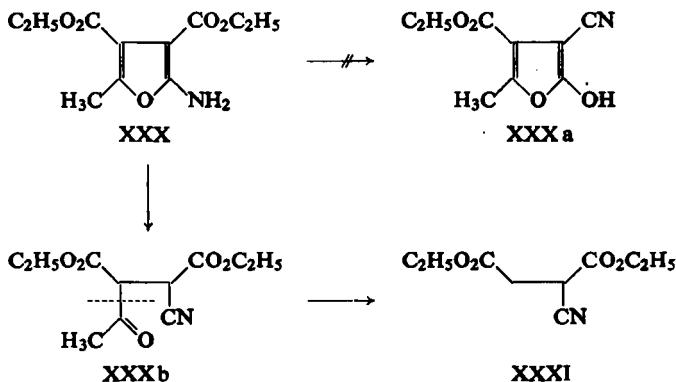
2-Amino-furan XXVIII ausweist; die Äthoxylgruppenbestimmung läßt die Anwesenheit dreier Carbäthoxygruppen zu; das IR-Spektrum zeigt anstelle zweier NH-Banden (NH₂-Gruppe) nur eine NH-Bande bei 3265/cm, die vergleichbar mit der des Pyrrolidons bei 3268/cm (CCl₄) ist¹²⁾. Das UV-Spektrum mit drei Maxima bei 222, 270 und 312 $m\mu$ deutet auf ein konjugiertes heterocyclisches System.

Die Formulierung von XXIX als Pyrrolon-(2) anstelle eines 2-Hydroxy-pyrrols geschieht in Analogie zu anderen Vertretern der Verbindungsklasse, die in Hinblick

¹¹⁾ F. KORTE und K. TRAUTNER, Chem. Ber. 95, 307 [1962].

¹²⁾ H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON und J. R. DANGL, Infrared Determination of Organic Structures, S. 162, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton—New York—Toronto—London 1949.

auf diese Tautomerie untersucht worden sind^{13,14}). Unter gleichen Bedingungen wurde versucht, 2-Amino-3,4-dicarbäthoxy-5-methyl-furan (XXX)¹¹) zu XXX a umzulagern;



dies gelang nicht, vielmehr trat Säurespaltung — vermutlich über die isomere offene Form XXX b — zu α -Cyan-bernsteinsäure-diäthylester (XXXI) ein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 1 in Methanol, die IR-Spektren mit dem doppelstrahligen Perkin-Elmer, Modell 21, mit Natriumchlorid-Prisma gemessen.

Wegen der optischen Daten der Verbindungen II, a-c, III, a-c, VII, a-c, IX, a-c, XXIII und XXV vgl. I. c.⁴).

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2-Amino-3-carbäthoxy-4,5-dihydro-furan (IIa): 93 g (0.84 Mol) α -Cyan- γ -butyrolacton (Ia)¹⁵) werden in einer Lösung von 1.92 g (0.084 g-Atom) Natrium in 340 ccm absol. Äthanol 12 Stdn. bei 60° gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 5.0 g (0.084 Mol) Eisessig neutralisiert und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Der rotbraune Rückstand wird in 250 ccm Chloroform aufgenommen, mit 100 ccm Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Im Säbelkolben gehen 81 g (61%) IIa mit dem Sdp._{0.01} 80–85° über. Aus Äther/Petroläther (40–60°) farblose Kristalle vom Schmp. 52–53°.

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 Gef. C 53.49 H 7.04 N 8.57

2-Amino-3-carbäthoxy-5-methyl-4,5-dihydro-furan (IIb) wird aus 62.8 g α -Cyan- γ -valerolacton (Ib)³) analog zu IIa dargestellt. Ausb. 60 g (69%). Sdp._{0.01} 76–80°, aus Äther/n-Hexan farblose Kristalle vom Schmp. 38.5–39° (Lit.³): 39.5–40.5°); UV-Absorption: λ_{\max} 271.5 m μ (log ϵ = 4.29) in Äthanol.

2-Amino-3-carbäthoxy-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-furan (IIc) wurde nach I. c.³) dargestellt mit folgender Änderung: während 16 Stdn. wurde bei 75° umgelagert. Ausb. 75%; Sdp._{0.01}

¹³) C. A. GROB und P. ANKLI, a) Helv. chim. Acta 32, 2010 [1949]; b) ebenda 32, 2023 [1949].

¹⁴) C. A. GROB und H. UTZINGER, Helv. chim. Acta 37, 1256 [1954].

¹⁵) W. W. FEOFILAKTOW und A. S. ONISCHTSCHENKO, J. Chim. gén. USSR 9, 304 [1939]; C. 1939 II, 3079.

75–80°, aus Äther/Petroläther (40–60°) (1:3) farblose Kristalle vom Schmp. 63–64° (Lit.³⁾: Ausb. 11.6%; Schmp. 64.5–65.5°; UV-Absorption: λ_{\max} 272 m μ ($\log \epsilon = 4.35$) in Äthanol.

Hydrochlorid (IIIc): UV-Absorption: λ_{\max} 208 m μ ($\log \epsilon = 2.13$) in Methanol.

2.2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-tetrahydrofuran (IVa): In eine trockene Schriff-Flasche mit Einleitungsrohr und Trockenrohr (CaCl₂) füllt man 170 ccm absol. Äthanol und leitet unter Eiskühlung 10.4 g (0.285 Mol) trockenen Chlorwasserstoff ein; der Gehalt wird titrimetrisch kontrolliert. Dazu wird eine Lösung von 45.2 g (0.288 Mol) *IIa* in 125 ccm absol. Äthanol gegeben, die Flasche mit einem Schriffstopfen gut verschlossen und 45 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln in einen Thermostaten von 30° gestellt. Von 10.2 g (66% d. Th.) Ammoniumchlorid wird dekantiert, der Alkohol i. Vak. unter Rühren abdestilliert, das zurückbleibende Öl in 100 ccm Äther aufgenommen, mit 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl hält man über Nacht bei 0°, saugt von 5.5 g (12.2% d. Th.) *1-Carbäthoxy-1-carbamoyl-cyclopropan (V)* ab und destilliert. Ohne Vorlauf gehen 20.7 g (31%) *IVa* vom Sdp._{0.01} 48–52° über; das farblose Öl enthält eine im UV bei 259 m μ absorbierende Substanz ($\alpha = 4.5$), die erst durch mehrmaliges Fraktionieren als höhersiedender Bestandteil entfernt werden kann. IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1738/cm.

C₁₁H₂₀O₅ (232.3) Ber. C 56.88 H 8.68 Gef. C 56.82 H 8.50

Neben 6.2 g Nachlauf vom Sdp._{0.01} 52–56° bleibt ein Rückstand von 9 g.

2.2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-5-methyl-tetrahydrofuran (IVb) wird wie *IVa* dargestellt. 49.5 g (0.29 Mol) *IIb* geben 13.1 g (91%) Ammoniumchlorid und 34.0 g (48%) *IVb* vom Sdp._{0.01} 57–58°. IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1744/cm.

C₁₂H₂₂O₅ (246.3) Ber. C 58.51 H 9.00 Gef. C 58.54 H 9.04

Die UV-Absorption bei λ_{\max} 260 m μ ($\alpha = 2.0$) geht erst nach mehrmaligem Fraktionieren zurück. 14.5 g Nachlauf vom Sdp._{0.01} 58°.

2.2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-tetrahydrofuran (IVc) wird wie *IVa* dargestellt. 52.3 g *IIc* geben 12.5 g (83%) Ammoniumchlorid und 26.1 g (36%) *IVc* vom Sdp._{0.01} 53–58°. Die UV-Absorption bei λ_{\max} 259 m μ ($\alpha = 7.0$) geht erst nach mehrmaligem Fraktionieren zurück. IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1734/cm.

C₁₃H₂₄O₅ (260.3) Ber. C 59.98 H 9.29 Gef. C 60.36 H 9.09

21.7 g Nachlauf vom Sdp._{0.01} 58–61°; 10 g Rückstand.

1-Carbäthoxy-1-carbamoyl-cyclopropan (V) (Bildung s. *IVa*) wird aus Äthanol/Petroläther (40–60°) (3:2) umkristallisiert. Schmp. 126.5–127° (Lit.¹⁶⁾: 126°). UV-Spektrum und IR-Spektrum (CHCl₃) s. Tab. 1; die Esterbande liegt hier bemerkenswert tief: ν_{CO} (Ester) 1702/cm.

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 C₂H₅O 28.7

Gef. C 53.39 H 7.15 N 9.05 C₂H₅O 28.8

1.1-Dicarboxy-cyclopropan (VI): 2.0 g (12.8 mMol) *V* werden 18 Stdn. in einer Lösung von 1.7 g KOH in 15 ccm Wasser/Äthanol (2:1) unter Ammoniakentwicklung verseift. Der Alkohol wird anschließend i. Vak. abdestilliert, die restliche Lösung wird mit 15 ccm 2 *n* H₂SO₄ versetzt und einmal mit 20 ccm, zweimal mit je 10 ccm Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird der Äther abdestilliert. Der feste Rückstand wird zweimal aus Essigester/Ligroin (60–95°) (1:1) umkristallisiert. 0.9 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp.

¹⁶⁾ C. F. H. ALLEN und R. BOYER, Canad. J. Res. 9, 159 [1933]; C. 1934 I, 1474.

136–138° (Lit.^{6b}): 138°). UV-Absorption: λ_{\max} 208 m μ ($\log \epsilon = 1.93$); IR-Spektrum (CHCl₃): ν_{CO} 1750/cm.

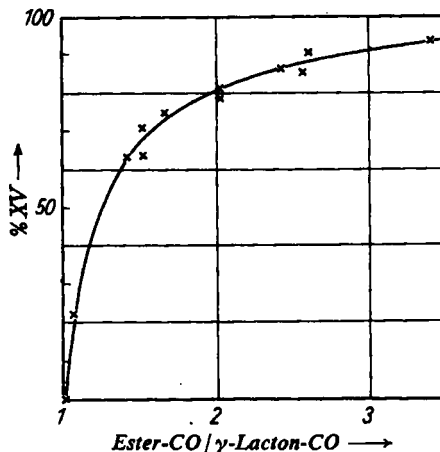
C₅H₆O₄ (130.1) Ber. C 46.16 H 4.65 Gef. C 46.15 H 4.68

[β -Äthoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester (XV) und α -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XIV) aus 2.2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-tetrahydrofuran (IVa): Zu 11.4 g (49 mMol) IVa läßt man unter Rühren 1.5 g konz. Schwefelsäure so zutropfen, daß die Temperatur der Mischung nicht über 50° steigt. Nach dem Abkühlen auf 25° gießt man in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahiert zweimal mit je 50 ccm Äther und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 10 g Rohöl, das nach einem Vorlauf von 1.2 g bei der Destillation in vier Fraktionen zerlegt wird:

Fraktion	Sdp. ₁₀	Menge g	CO (Ester) CO(Lacton)	XV %	XV g	n_D^{20}
1	120–128°	0.5	2.96	91	0.45	1.4267
2	128–131°	3.4	1.88	78	2.65	1.4330
3	131–140°	1.0	1.56	69	0.69	1.4360
4	140–142°	2.5	1.04	6	0.15	1.4460

Es bleibt ein Rückstand von 1 g. Aus dem Prozentgehalt der einzelnen Fraktionen berechnet sich die Gesamtausbeute an XV zu 34%, die von XIV zu 45%. Zum Vergleich: Nach l. c.¹⁷ dargestellter Ester XV vom Sdp.₁₀ 127.5–129° hatte n_D^{20} 1.4249; nach l. c.¹⁸ dargestelltes Lacton XIV vom Sdp._{0.01} 85–86° hatte n_D^{20} 1.4480.

Analoge Ergebnisse erhält man beim Arbeiten in absol. Äthanol als Lösungsmittel. — Der Prozentgehalt an XV ergibt sich aus dem IR-Spektrum der Fraktionen, die Eichkurve (Abbild.) durch Messung von Gemischen bekannter Zusammensetzung aus XIV und XV (13-proz. Lösungen in CCl₄) und Auftragen des Prozentgehaltes an XV gegen das Verhältnis der linearen Längen der Ester- (1730/cm) und der γ -Lactonbande (1785/cm). Die Bandenlänge wird von der Verlängerung der hier zwischen 2500 und 1900/cm zur Abszisse parallelen Untergrundlinie an bis zur Spitze gemessen.



Eichkurve zur Bestimmung des %-Gehalts von [β -Äthoxy-äthyl]-malonester (XV) im Gemisch mit α -Carbäthoxy- γ -butyrolacton (XIV)

¹⁷) K. J. CROWLEY, D. J. MILLIN und N. POLGAR, J. chem. Soc. [London] 1957, 2932.

¹⁸) W. TRAUBE und E. LEHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1976 [1901].

Die Identifizierung der beiden Bestandteile gelingt durch Trennung im Gaschromatographen GC-2 (Fa. Beckman) an einer präparativen, 3 m langen Säule, gefüllt mit Silicon BR/M auf Sterchamol 20:100, 0.2–0.3 mm. Die Retentionszeiten der Komponenten der Frakt. 2 stimmen überein mit denen einer Testmischung aus 50% XIV und 50% XV.

α -Carbiminoäthoxy- γ -butyrolacton-hydrochlorid (VIIa): 20.0 g (0.18 Mol) Ia¹⁵⁾ werden in eine dickwandige Saugflasche eingewogen und mit 12 g absol. Dioxan, 10 g absol. Äther und 8.4 g (0.18 Mol) absol. Äthanol versetzt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz werden 7.2 g (0.198 Mol) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 46-stündigem Aufbewahren unter Verschluss bei 0° hat sich ein fester Kristallkuchen abgeschieden, der zerkleinert und schnell abgesaugt wird; man digeriert mit einer Mischung von 40 ccm absol. Äther und 20 ccm absol. Dioxan, saugt erneut ab und bewahrt über P₂O₅ auf. Ausb. 22.2 g (64%).

α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -butyrolacton (IXa): 33 g VIIa werden bei 0° unter kräftigem Rühren in ein Gemisch von 46 g Natriumhydrogencarbonat, 500 ccm Wasser und 250 ccm Äther portionsweise eingetragen. Zwischen Äther- und Wasserphase scheiden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Silikagel getrocknet werden. Ausb. 15.2 g (36%, bezogen auf Ia) vom Schmp. 106.5–107°. Nach Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol (1:1) Schmp. 108–108.5°.

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 Gef. C 53.37 H 7.06 N 9.02

104 g *α -Carbiminoäthoxy- γ -valerolacton-hydrochlorid (VIIb)* werden aus 105 g *α -Cyan- γ -valerolacton (Ib)* dargestellt³⁾. Ausb. 60%.

23 g *α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -valerolacton (IXb)* werden aus 37.5 g Ib dargestellt³⁾. Ausb. 45% (bezogen auf Ib). Schmp. 95–96°. Lit.³⁾: Ausb. 46% (bezogen auf Ib). Schmp. 96–97°. UV-Absorption: λ_{\max} 278 m μ (log ϵ = 4.25) in Äthanol.

70 g *α -Carbiminoäthoxy- γ -isocapro lacton-hydrochlorid (VIIc)* werden aus 53 g *α -Cyan- γ -isocapro lacton (Ic)* dargestellt³⁾. Ausb. 86%.

15.7 g *α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -isocapro lacton (IXc)* werden aus 53 g *α -Cyan- γ -isocapro lacton (Ic)* dargestellt³⁾. Ausb. 64% (bezogen auf Ic). Schmp. 110.5–112°. Lit.³⁾: Ausb. 83% (bezogen auf Ic). Schmp. 110–112°. UV-Absorption: λ_{\max} 278 m μ (log ϵ = 4.33) in Äthanol.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für γ -Lacton- α -carbonsäureamide VIII: Man wiegt das *α -Carbiminoäthoxy- γ -lacton-hydrochlorid VII* in einen trockenen Erlenmeyerkolben ein, der durch ein Glasrohr mit einer Kühlfalle dicht verbunden ist. Es wird 1.5 Stdn. in einem 125 bis 130° heißen Ölbad erhitzt, wobei sich Äthylchlorid in der mit Trockeneis/Methanol gekühlten Falle abscheidet.

γ -Butyrolacton- α -carbonsäureamid (VIIIa): 22.2 g (0.115 Mol) VIIa spalten 5.5 g (74% d. Th.) Äthylchlorid ab. Der Rückstand wird in 20 ccm absol. Äthanol aufgeköcht; man filtriert von 1.3 g Ammoniumchlorid ab, destilliert den Alkohol i. Vak. ab und fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf gehen 8.5 g (57%) VIIIa vom Sdp._{0.01} 119–125° über, die in der Vorlage erstarren. Schmp. 87–89° (aus Äthanol). UV-Absorption und IR-Spektrum (CHCl₃) s. Tab. 1.

C₅H₇NO₃ (129.1) Ber. C 46.51 H 5.47 N 10.85 Gef. C 46.56 H 5.37 N 10.84

γ -Valerolacton- α -carbonsäureamid (VIIIb): 19.6 g (0.095 Mol) VIIb spalten 5.6 g (92% d. Th.) Äthylchlorid ab. Der Rückstand, 12.7 g (94%), erstarrt über Nacht und wird aus Äthanol/Ligroin (60–95°) umkristallisiert. Schmp. 79–81°. UV-Absorption und IR-Spektrum (CHCl₃) s. Tab. 1.

C₆H₉NO₃ (143.1) Ber. C 50.34 H 6.34 N 9.79 Gef. C 50.56 H 6.38 N 9.77

γ-Isocapro-lacton-α-carbonsäureamid (VIIIc): 20.0 g (0.09 Mol) *VIIc* spalten 5.0 g (87% d. Th.) Äthylchlorid ab. Der Rückstand wird in 20 ccm absol. Äthanol aufgeköcht; man filtriert von etwas Ammoniumchlorid ab, destilliert den Alkohol i. Vak. ab und kristallisiert 10 g (71%) *VIIIc* aus Äthanol um. Schmp. 132.5–133.5°. UV-Absorption und IR-Spektrum (CHCl₃) s. Tab. 1.

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 Gef. C 53.59 H 7.05 N 8.94

Malonsäure-äthylester-amid wurde durch Zersetzung von Malonmonoimidsäure-diäthylesterhydrochlorid nach A. PINNER¹⁹⁾ dargestellt und durch Destillation gereinigt; Sdp._{0.01} 84–86°; es erstarrte in der Vorlage und schmolz bei 45° (Lit.¹⁹⁾: 50°). UV-Absorption und IR-Spektrum (CHCl₃) s. Tab. 1.

Tab. 1. IR-Spektren (in Chloroform) und UV-Absorption von Malonsäure-äthylester-amid und Derivaten

Formel	NH ₂ (Amid)	C=O γ-Lact.	C=O Ester	C=O Amid I	Amid II	λ _{max} (mμ)	log ε
VIII	a	3465 3360	1760	—	1697 1590	204	2.57
	b	3505 3390	1761	—	1694 1595	212	2.33
	c	3460 3350	1748	—	1692 1588	207	2.46
H ₂ C—CO—NH ₂ OC—O—C ₂ H ₅ V	3520 3300	—	1730	1695	1587	212	2.32
	3460 3330	—	1702	1663	1568	205	2.74

Allgemeine Darstellungsvorschrift für N-[β-Carboxy-acryloyl]-α-carbiminoäthoxy-γ-lactone XI²⁰⁾: 50 mMol α-[Amino-äthoxy-methylen]-γ-lacton *IX* werden in 20 ccm trockenem Benzol unter gelindem Erwärmen gelöst. Unter Rühren läßt man 50 mMol *Maleinsäure-anhydrid* in 10 ccm trockenem Benzol so zutropfen, daß die Mischung schwach siedet; die Reaktion wird durch Erhitzen während 15 Min. auf dem Dampfbad vervollständigt. Nach dem Erkalten saugt man vom fast quantitativ ausgefallenen farblosen β-Carboxy-acryloylamid ab und kristallisiert 3–4 mal aus Aceton um. Die Derivate sind nur kurze Zeit haltbar.

Titration: 0.2–0.4 mMol der Verbindungen werden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit überschüss. *n*/₁₀ NaOH 2 Min. auf dem 60° warmen Wasserbad behandelt. Bei Raumtemperatur wird die unverbrauchte Lauge mit *n*/₁₀ HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

N-[β-Carboxy-acryloyl]-α-carbiminoäthoxy-γ-butyrolacton (XIa) aus 4.1 g (26 mMol) *IXa* und 2.55 g (26 mMol) *Maleinsäure-anhydrid*. Schmp. 155–159°. UV-Absorption und IR-Spektrum (KBr) s. Tab. 2.

Titration: 0.0518 g verbr. 4.32 ccm *n*/₁₀ NaOH; ber. für 2 Äquivv.: 4.06 ccm.

C₁₁H₁₃NO₆ (255.2) Ber. C 51.76 H 5.13 N 5.49 Gef. C 51.40 H 5.12 N 6.16

N-[β-Carboxy-acryloyl]-α-carbiminoäthoxy-γ-valerolacton (XIb) aus 14.1 g (83 mMol) *IXb* und 8.1 g (83 mMol) *Maleinsäure-anhydrid*. Schmp. 152–155°. UV-Absorption und IR-Spektrum (KBr) s. Tab. 2.

C₁₂H₁₅NO₆ (269.2) Ber. C 53.53 H 5.62 N 5.20 Gef. C 53.15 H 5.41 N 5.40

Titration: 0.1118 g verbr. 8.36 ccm *n*/₁₀ NaOH; ber. für 2 Äquivv.: 8.30 ccm.

¹⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 479 [1895].

²⁰⁾ S. M. McELVAIN und J. P. SCHRÖDER, J. Amer. chem. Soc. 71, 44 [1949].

N-[β -Carboxy-acryloyl]- α -carbiminoäthoxy- γ -isocapro lacton (*XIc*) aus 16.7 g (90 mMol) *IXc* und 8.8 g (90 mMol) Maleinsäure-anhydrid. Schmp. 156–158°. UV-Absorption und IR-Spektrum s. Tab. 2.

$C_{13}H_{17}NO_6$ (283.3) Ber. C 55.12 H 6.05 N 4.95 Gef. C 55.54 H 6.05 N 5.14

Titration: 0.196 g verbr. 13.90 ccm n_{10} NaOH; ber. für 2 Äquivv.: 13.84 ccm.

Maleinsäure-monomid wurde nach R. ANSCHÜTZ²¹⁾ dargestellt, aus Wasser Schmp. 175 bis 177° (Lit.²²⁾: 172–173°, korr.). UV-Absorption und IR-Spektrum (Äthanol) s. Tab. 2.

Tab. 2. IR-Spektren (KBr) und UV-Absorption der *N*-[β -Carboxy-acryloyl]-imid säureester

Formel	C=O	C=O Carboxyl		λ_{\max} (m μ)	log ϵ	
XI	a	1765	1713	1570	209	4.04
	b	1756	1720	1570	210	4.02
	c	1750	1710	1585	210	4.03
HC-CO-NH ₂ ^{a)}	—	1693	1583	210	4.15	
HC-CO ₂ H						
XXIV	1756	1725	1598	211	4.27	

a) in Äthanol gemessen von 1450–1800/cm.

α -Cyan- γ -butyrolacton (*Ia*) aus 2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydro-furan (*IIa*): 15.7 g (0.1 Mol) *IIa* werden in einer Lösung von 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 50 ccm absol. Äthanol 12 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 6 g (0.1 Mol) Eisessig neutralisiert, das Äthanol i. Vak. abdestilliert und mit 10 ccm Wasser versetzt. Man extrahiert mit 30 ccm Benzol, darauf mit 10 ccm und trocknet die vereinten Extrakte über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Benzols hinterbleiben 8.3 g Rohöl, aus dem man durch Fraktionieren 3.2 g (29%) *Ia* vom Sdp._{0.01} 94–100° gewinnt. Das IR-Spektrum ist mit dem eines authent. Präparats identisch.

α -Cyan- γ -valerolacton (*Ib*) aus 2-Amino-3-carbäthoxy-5-methyl-4.5-dihydro-furan (*IIb*): 4.8 g *Ib* werden aus 15.9 g *IIb* wie *Ia* aus *IIa* dargestellt. Ausb. 41%; Sdp._{0.01} 85°. Das IR-Spektrum ist mit dem eines authent. Präparats identisch.

α -Cyan- γ -isocapro lacton (*Ic*) aus 2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-4.5-dihydro-furan (*IIc*): Die Reaktion wurde mit 67% Ausbeute bereits beschrieben³⁾.

α -Cyan- γ -isocapro lacton (*Ic*) aus α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -isocapro lacton (*IXc*): Die Reaktion ist bekannt³⁾.

2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydro-furan (*IIa*) aus α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -butyrolacton (*IXa*): 8.2 g (52 mMol) *IXa* werden in einer Lösung von 0.12 g Natrium (5 mg-Atom) in 25 ccm absol. Äthanol 14 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 0.3 g (5 mMol) Eisessig neutralisiert, das Äthanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 10 ccm Wasser versetzt. Man extrahiert mit 20 ccm Chloroform, darauf mit 10 ccm und trocknet die Extrakte über Na₂SO₄. Nach 0.3 g Vorlauf gehen 3.5 g (43%) *IIa* vom Sdp._{0.01} 69–75° über. Das Produkt erstarrt in der Vorlage. UV-Absorption: λ_{\max} 271 m μ (log ϵ = 4.20); das IR-Spektrum ist identisch mit dem eines aus *Ia* gewonnenen Präparats.

2-Amino-3-carbäthoxy-5-methyl-4.5-dihydro-furan (*IIb*) aus α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -valerolacton (*IXb*): 8.8 g *IIb* werden aus 15 g *IXb* wie *IIa* aus *IXa* dargestellt. Ausb. 59%;

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 259, 137 [1890].

²²⁾ I. J. RINKES, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 821 [1926].

Sdp._{0.01} 65—71°, aus Äther/Petroläther (35—50°): Schmp. 38°. Das IR-Spektrum ist mit dem eines aus Ib dargestellten Präparats identisch.

2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-4.5-dihydro-furan (IIc) aus α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -isocapro-lacton (IXc): 5.8 g IIc werden aus 9.3 g IXc wie IIa aus IXa dargestellt; statt bei 70° wird bei 75° gearbeitet. Ausb. 62%; Sdp._{0.01} 70—75°, aus Äther/Petroläther (40—60°) Schmp. 63—64°. Das IR-Spektrum ist mit dem eines aus Ic dargestellten Präparats identisch.

α -Cyan- α -methyl- γ -valerolacton (XXI): 115 g (0.78 Mol) Natriumsalz²³⁾ von Ib werden mit 115 g (0.81 Mol) Methyljodid in 350 ccm absol. Benzol 8 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser zersetzt, die benzol. Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 48 g (44%) XXI, Schmp. 73—74°. UV-Absorption: λ_{\max} 215 m μ (log ϵ = 1.96). IR-Spektrum (CHCl₃): ν_{CN} 2250/cm, ν_{CO} (Lacton) 1783/cm.

C₇H₉NO₂ (139.2) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.70 H 6.53 N 10.13

Bei dem Versuch, XXI unter den gleichen Bedingungen wie Ia umzulagern, wurde nur ein uneinheitliches Öl erhalten, dessen IR-Spektrum OH-, CN-, γ -Lacton-, Ester- und Doppelbindungsbanden aufwies.

2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIII): 15.3 g (0.1 Mol) α -Cyan- γ - γ -dimethyl- δ -valerolacton (XXII)¹⁰⁾ werden in einer Lösung von 0.23 g (0.01 g-Atom) Natrium in 50 ccm absol. Äthanol 9 Stdn. bei 150° und 10 at Stickstoff im Autoklaven gerührt. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit 0.6 g (0.01 Mol) Eisessig, destilliert den Alkohol i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 10 ccm Wasser. Man extrahiert XXIII mit 40 ccm Chloroform, darauf mit 10 ccm und trocknet die vereinten Lösungen über Na₂SO₄. Die Destillation liefert 12.1 g (61%) farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 71—78°.

C₁₀H₁₇NO₃ (199.2) Ber. C 60.26 H 8.60 N 7.03 Gef. C 60.45 H 8.73 N 7.41

N-[β -Carboxy-acryloyl]-2-imino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-tetrahydropyran (XXIV) wird wie XIa dargestellt mit folgender Abänderung: Das Benzol wird aus dem gelbgefärbten Reaktionsansatz i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Öl zweimal aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 143—145°. UV-Absorption und IR-Spektrum (KBr) s. Tab. 2.

C₁₃H₁₉NO₆ (297.3) Ber. C 56.56 H 6.44 N 4.71 Gef. C 56.59 H 6.36 N 5.12

α -Cyan- γ - γ -dimethyl- δ -valerolacton (XXII) aus 2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIII): 17.8 g (90 mMol) XXIII werden in einer Lösung von 2.05 g (0.09 g-Atom) Natrium in 45 ccm absol. Äthanol 11 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit einer Mischung von 8 g konz. Salzsäure und 10 g Eis, destilliert das Äthanol i. Vak. ab und extrahiert den Rückstand mit 50 ccm Benzol. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 8.3 g (60%) rohes XXII zurückbleiben; aus Isopropylalkohol/Petroläther (40—60°): 4.4 g vom Schmp. 77—78°. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem eines authent. Präparats.

2.2-Diäthoxy-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-tetrahydropyran (XXVI): Zu 10.9 g (0.30 Mol) Chlorwasserstoff in 170 ccm absol. Äthanol (vgl. IVa) gibt man eine Lösung von 60.7 g (0.304 Mol) XXIII in 140 ccm absol. Äthanol und läßt den Ansatz bei 30° 46 Stdn. stehen. Dann werden 31.7 g (86% d. Th.) Ammoniumchlorid abgesaugt, das Äthanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen. Man schüttelt mit 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet über K₂CO₃. Bei der Destillation fängt man zwei Fraktionen auf:

²³⁾ F. KORTE, H. J. NIESSEN und K. TRAUTNER, Liebigs Ann. Chem., i. Druck.

1. *Frakt.*: 34.9 g (42%) *XXVI* vom Sdp._{0.01} 52–56°. UV-Absorption: λ_{\max_1} 211 m μ (log $\epsilon = 2.09$), λ_{\max_2} 250 m μ (log $\epsilon = 1.82$); IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1735/cm; n_D^{25} 1.4368
C₁₄H₂₆O₅ (274.4) Ber. C 61.29 H 9.55 Gef. C 61.44 H 9.56

2. *Frakt.*: Nach einem Zwischenlauf gehen 17.5 g eines nicht näher untersuchten farbloser Öls vom Sdp._{0.01} 110–135° über. UV-Absorption: λ_{\max_1} 211 m μ ($\alpha = 0.40$), λ_{\max_2} 253 m μ ($\alpha = 0.39$); IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1735/cm; n_D^{25} 1.4517. Zerlegt man durch erneute Destillation in 4 Fraktionen, bleibt n_D^{25} unverändert.

Gef. C 63.75 H 9.37 N 3.84

Verseifung von XXVI: Die eingewogene Menge *XXVI* wird mit überschüss. Lauge in de angegebenen Zeit bei bestimmter Temperatur zur Reaktion gebracht; die unverbrauchte Laug wird mit n_{10} HCl zurücktitriert.

Einwaage <i>XXVI</i> in g	ccm n_{10} NaOH	Zeit (Min.)	°C	Verbrauch n_{10} NaOH	Äquivalent (Carboxyl)
0.1539	13.22	15	20	0.20	0.036
0.1805	16.90	120	100	5.08	0.77
0.1960	15.00	315	100	10.40	1.45
0.1945	5.00 ^{a)}	600	100	1.670 ^{a)}	2.01
δ -Caprolacton					
0.1193 ^{b)}	19.00	15	20	10.40	0.995

a) 0.855 n KOH; b) die Probe war frisch destilliert.

Bis-benzylamid XXVII: 5.5 g (20 mMol) *XXVI* werden mit 3.2 g (30 mMol) *Benzylami* 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Man destilliert i. Vak. ur verändertes Ausgangsmaterial ab und kristallisiert den festen Rückstand zweimal aus Benzol/Ligroin (60–95°) um. 0.2 g (2.7%) farblose Nadeln vom Schmp. 175.5–177°. UV-Absorption: λ_{\max} 209 m μ (log $\epsilon = 4.04$). IR-Spektrum (KBr): ν_{NH_2} 3230/cm, ν_{CO} 1655/cm.

C₂₂H₂₈N₂O₃ (368.5) Ber. C 71.71 H 7.66 N 7.60 Gef. C 71.62 H 7.56 N 7.89

3.4.5-*Tricarbäthoxy-pyrrolon (XXIX)*: 12.0 g (40 mMol) 2-Amino-3.4.5-tricarbäthoxy-fura (XXVIII)¹¹⁾ werden unter Rühren in eine Lösung von 0.92 g (40 mg-Atom) Natrium in 20 ccm absol. Äthanol in der Siedehitze eingetragen. Nach wenigen Minuten scheidet sich aus der rotbraunen Lösung eine gelbe Substanz aus. Man erhitzt noch 1/4 Stde. unter Rückfluß, versetzt nach dem Erkalten mit 20 ccm 2 n HCl, extrahiert mit 50 ccm Chloroform und trocknet übe Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Ligroin (65 bi 90°) umkristallisiert. Ausb. 5 g (42%) *XXIX*, Schmp. 170–170.5°. Die farblosen Kristalle sin unlöslich in Methanol, löslich in Chloroform und Acetonitril. UV-Spektrum (in Acetonitril): λ_{\max_1} 222 m μ (log $\epsilon = 4.02$), λ_{\max_2} 270 m μ (log $\epsilon = 4.05$), λ_{\max_3} 312 m μ (log $\epsilon = 3.98$). IR-Spektrum (KBr): ν_{NH} 3265/cm; 1742, 1733, 1704, 1690, 1605 und 1575/cm.

C₁₃H₁₇NO₇ (299.3) Ber. C 52.17 H 5.73 N 4.68 C₂H₅O 45.2
Gef. C 52.15 H 5.29 N 4.62 C₂H₅O 45.5

α -Cyan-bernsteinsäure-diäthylester (*XXXI*) aus 2-Amino-3.4-dicarbäthoxy-5-methyl-fura (*XXX*): 4.82 g (20 mMol) *XXX*¹¹⁾ werden in einer Lösung von 0.46 g (20 mg-Atom) Natrium in 10 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die rotbraune Lösung wird Vak. eingeengt und der Rückstand mit 10 ccm 2 n HCl versetzt. Man extrahiert zweimal m je 10 ccm Benzol, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert. 2.0 g (50%) farbloses Öl vom Sdp._{0.1} 77–82° (Lit.²⁴⁾: Sdp.₁₄ 157–160°. UV-Absorption: λ_{\max} 241 m μ (log $\epsilon = 2.57$); IF Spektrum (CCl₄): ν_{CN} 2270/cm, ν_{CO} (Ester) 1760/cm.

C₉H₁₃NO₄ (199.2) Ber. C 54.26 H 6.58 N 7.03 Gef. C 54.37 H 6.65 N 7.35

²⁴⁾ A. HALLER und L. BARTHE, Ann. Chimie Physique [6] 18, 283 [1889].