

## JÜRGEN FALBE, HANS-JÜRGEN SCHULZE-STEINEN und FRIEDHELM KORTE

### Hydroxy- $\beta$ -lactone aus 3.4-Epoxy-carbonsäuren

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

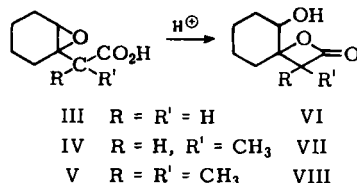
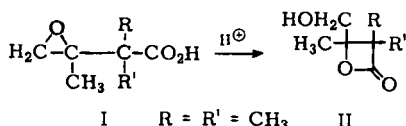
(Eingegangen am 15. November 1963)

3.4-Epoxy-carbonsäuren lassen sich in schwach saurem Medium in Hydroxy- $\beta$ -lactone umlagern. Die Reaktion ist auch mit Epoxy-lactonen durchführbar. Dagegen werden unter gleichen Reaktionsbedingungen aus 3.4-Epoxy-carbonsäureestern  $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lactone erhalten.

Ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester können mittels Peressigsäure in die entsprechenden Epoxyverbindungen übergeführt werden<sup>1)</sup>. Es ist bekannt, daß die Hydrolyse des Oxiranringes sowohl im alkalischen wie auch im sauren Medium zu Dihydroxycarbonsäuren führt<sup>2)</sup>, wie z. B. im Fall der 9.10-Epoxy-stearinsäure<sup>3)</sup>.

3.4-Epoxy-carbonsäuren sollten dementsprechend zu 3.4-Dihydroxy-carbonsäuren hydrolysiert werden. Da einerseits eine 4-Hydroxy-carbonsäure spontan in das  $\gamma$ -Lacton übergeht und andererseits eine 3-Hydroxy-carbonsäure nicht zum  $\beta$ -Lacton cyclisiert werden kann<sup>4)</sup>, sollten aus 3.4-Dihydroxy-carbonsäuren  $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lactone entstehen.

Entgegen dieser Erwartung fanden wir nun, daß 3.4-Epoxy-carbonsäuren in wäßriger Lösung mittels katalytischer Mengen Schwefelsäure in guten Ausbeuten in Hydroxy- $\beta$ -lactone umgelagert werden können. Wenn die  $\beta$ -Stellung der Epoxy-carbonsäuren alkylsubstituiert ist und das  $\gamma$ -C-Atom wenigstens 1 H-Atom trägt (I, III–V), führt die Umlagerung ausschließlich zu  $\beta$ -Lactonen (II, VI–VIII):



Die  $\alpha$ -Stellung der eingesetzten Carbonsäuren kann ein- oder zweifach alkylsubstituiert sein (R und R').

Ist die  $\beta$ -Stellung der Epoxycarbonsäure nicht alkylsubstituiert, so besteht das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Hydroxy- $\beta$ -lacton und Hydroxy- $\gamma$ -lacton.

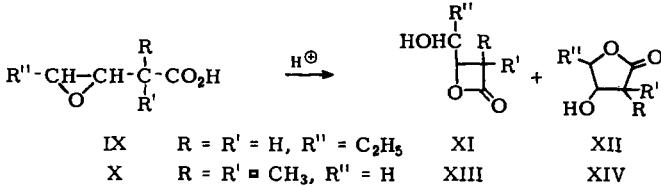
1) TH. W. FINDLEY, D. SWERN und J. T. SCANLON, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 412 [1945].

2) D. SWERN, *Chem. Reviews* **45**, 25 [1949].

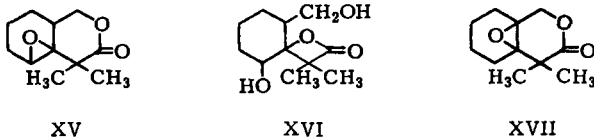
3) D. SWERN, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1239 [1948].

4) H. E. ZAUGG, in: R. ADAMS, *Org. Reactions*, Vol. VIII, S. 307, John Wiley and Sons, New York 1954.

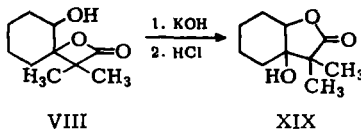
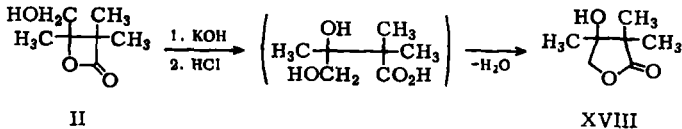
So wurden aus den Epoxycarbonsäuren IX und X die Lactongemische XI/XII und XIII/XIV erhalten. Aus IR-Spektren und Dünnschichtchromatogrammen wurde für das Gemisch XI/XII ein Verhältnis von  $\beta$ - zu  $\gamma$ -Lacton von etwa 1 : 2, und für XIII/XIV von etwa 3 : 2 bestimmt. Eine chromatographische Trennung der jeweiligen Isomeren lieferte die reinen Lactone XI–XIV.



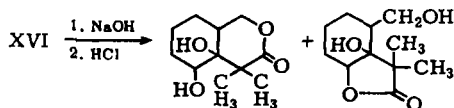
Die beschriebene Reaktion ist nicht auf freie Epoxysäuren beschränkt. So wurde aus dem bicyclischen Epoxy- $\delta$ -lacton XV, welches sich weniger hydrolysenstabil als sein in anderem Zusammenhang erwähntes Isomeres XVII<sup>5)</sup> erwies, das Dihydroxy- $\beta$ -lacton XVI gewonnen:



Die beschriebenen Hydroxy- $\beta$ -lactone wurden durch C,H-Analyse und IR-Spektren, insbesondere durch die oberhalb von 1800/cm auftretende Carbonylbande identifiziert. Um die  $\beta$ -Lacton-Struktur auch auf chemischem Wege sicherzustellen, wurden – gemäß dem folgenden Schema – die  $\beta$ -Lactone II und VIII durch alkalische Hydrolyse und Ansäuern des Hydrolysen Gemisches in die isomeren  $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lactone übergeführt, welche sich identisch mit den auf anderem Wege (siehe unten) erhaltenen Produkten XVIII und XIX erwiesen.



Das Dihydroxy- $\beta$ -lacton XVI wurde ebenso hydrolysiert und lieferte erwartungsgemäß – entsprechend der Stellung der beiden freien Hydroxylgruppen – ein Gemisch aus Dihydroxy- $\gamma$ - und Dihydroxy- $\delta$ -lacton:

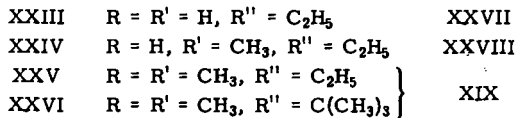
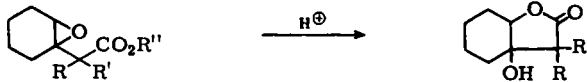
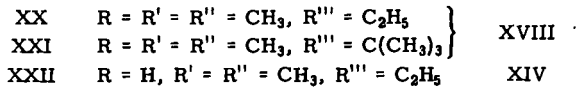
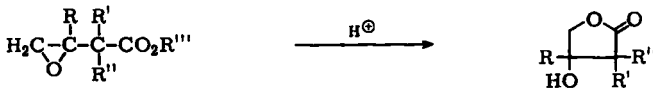


<sup>5)</sup> J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. 96, 920 [1963].

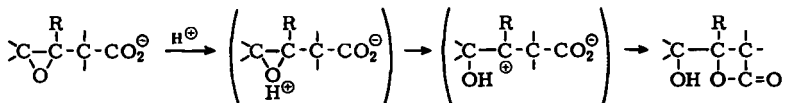
Beim Ansäuern der Hydrolysegemische wurden in keinem Falle  $\beta$ -Lactone zurückgebildet. Dieser Befund steht im Einklang mit der eingangs zitierten Tatsache, daß sich aus  $\beta$ -Hydroxysäuren keine  $\beta$ -Lactone bilden<sup>4)</sup>.

Die aufgeführten  $\beta$ -Lactone können aus den 3,4-ungesättigten Carbonsäuren bzw. aus dem ungesättigten bicyclischen  $\delta$ -Lacton in einem Einstufenprozeß ohne Isolierung der Epoxyverbindungen erhalten werden, wenn man mittels handelsüblicher Peressigsäure epoxydiert und aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch die Essigsäure im Hochvakuum abdestilliert. Die in der Peressigsäure enthaltenen, von der Darstellung herrührenden Spuren an Schwefelsäure sowie die Essigsäure wirken in diesem Falle als Katalysatoren.

Es war naheliegend, auch offenkettige Ester von 3,4-Epoxy-carbonsäuren den gleichen Reaktionsbedingungen zu unterwerfen. Die folgenden Äthyl- und tert.-Butylester ergaben jedoch keine  $\beta$ -Lactone, sondern ausschließlich die  $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lactone, zum Teil identisch mit bereits oben behandelten  $\gamma$ -Lactonen.



Diese experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Ringschluß zum  $\beta$ -Lacton etwa nach dem folgenden Schema über ein Carbonium-Ion erfolgt:



Es ist bekannt, daß die Öffnung des Oxiranrings besonders leicht an der Bindung zwischen dem O-Atom und demjenigen C-Atom erfolgt, das am stärksten durch Alkylreste substituiert ist<sup>6,7)</sup>. Dies erklärt vor allem die guten Ausbeuten an  $\beta$ -Lactonen aus den Epoxyssäuren I und III – V und dem Epoxy- $\delta$ -lacton XV, die in  $\beta$ -Stellung ein tertiäres C-Atom besitzen. Ferner wird die gleichzeitige Bildung von  $\beta$ - und

<sup>6)</sup> S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON, in: Elderfield, Heterocyclic Compounds I, S. 49, John Wiley and Sons, New York 1950.

<sup>7)</sup> R. E. PARKER und N. S. ISAACS, Chem. Reviews 59, 744 [1959].

$\gamma$ -Lactonen aus den Epoxysäuren IX und X verständlich, da diese je ein sekundäres C-Atom in  $\beta$ - und in  $\gamma$ -Stellung besitzen, so daß die Ringöffnung des Epoxyds an beiden C—O-Bindungen etwa gleich begünstigt ist.

Während der  $\delta$ -Lactonring in XV leicht geöffnet wird und damit nach dem beschriebenen Mechanismus auch das  $\beta$ -Lacton entsteht, erfolgt die Verseifung der Äthylester- und selbst der tert.-Butylestergruppe langsamer als die Hydrolyse des Oxiranringes, so daß das Carboxylat-Ion bei seiner Entstehung kein Carbonium-Ion vorfindet, sondern zwei Hydroxylgruppen in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung. Der Ringschluß führt in diesem Falle erwartungsgemäß ausschließlich zu den  $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lactonen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 221 gemessen, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Scheiben, Festkörper in KBr. Die Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop-Heiztisch, Fa. Leitz, bestimmt und sind unkorrigiert.

#### Ausgangsmaterialien

Die Darstellung der ungesättigten Carbonsäure-äthylester  $R^4R^5C=CR^1-CR^2R^3CO_2C_2H_5$  (Ausgangsverbindungen für die Epoxyde XX und XXII—XXV) erfolgte durch Reformatsky-Synthese der Hydroxyester  $R^4R^5CH-CR^1(OH)-CR^2R^3CO_2C_2H_5$  aus den Aldehyden bzw. Ketonen  $R^4R^5CH-CO-R^1$  und  $Br-CR^2R^3CO_2C_2H_5$  und anschließende Wasserabspaltung mittels  $KHSO_4$  oder  $P_2O_5$ .

Die ungesättigten Säuren (Ausgangsverbindungen für die Epoxyde I, III—V und X) wurden durch Verseifung der entsprechenden Ester gewonnen.

Die tert.-Butylester XXI und XXVI wurden durch Veresterung der Säuren mit Isobuten im Rührautoklaven analog l. c.<sup>8)</sup> erhalten.

Für die Epoxydierungen wurde handelsübliche 40-proz. Peressigsäure (Elektrochemische Werke München) verwendet.

3,3,4-Trimethyl-4-hydroxymethyl-oxetanon-(2) (II): 60 g (0,47 Mol) 2,2,3-Trimethyl-buten-(3)-säure-(1) wurden in 100 ccm Methylenchlorid gelöst und mit 2,5 g Natriumacetat versetzt. Unter Rühren ließ man 100 g (0,52 Mol) 40-proz. Peressigsäure über einen Zeitraum von 1½ Stdn. zutropfen und hielt die Temperatur durch gelindes Kühlen auf 15—20°. Nach ca. 20stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde überschüss. Persäure durch Zufügen einer Spatelspitze Palladium auf Tierkohle (5-proz.) zersetzt und noch einige Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, bis die Sauerstoffentwicklung beendet war und eine Probe mit KJ und Stärkelösung negativ verlief. Dann wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung im Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel und darauf im Hochvak. bei einer Badtemperatur von 20—30° von Essigsäure und nicht umgesetzter Carbonsäure befreit. Rohausb. 57 g  $\beta$ -Lacton II, aus Essigester Schmp. 66°, Ausb. 55 g (81 % d. Th.). IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1805/cm.

$C_7H_{12}O_3$  (144,2) Ber. C 58,30 H 8,39 Gef. C 57,7 H 8,7

Wie für II beschrieben, wurden weiter gewonnen:

2-Hydroxy-4'-oxo-spiro[cyclohexan-1,2'-oxetan] (VI): Aus 70 g (0,5 Mol) Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1). Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Essigester Ausb. 55 g (70 % d. Th.), Schmp. 117—118°. IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1815/cm.

$C_8H_{12}O_3$  (156,2) Ber. C 61,51 H 7,75 Gef. C 61,6 H 7,4

<sup>8)</sup> G. S. FONKEN und W. S. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 74, 832 [1952].

*2-Hydroxy-4'-oxo-3'-methyl-spiro[cyclohexan-1.2'-oxetan] (VII)*: Aus 154 g (1.0 Mol) *Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(1)*. Nach Umkristallisieren des kristallinen Rohproduktes aus Essigester Schmp. 106°, Ausb. 88 g (53% d. Th.). IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1802/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.8 H 8.4

*2-Hydroxy-4'-oxo-3'.3'-dimethyl-spiro[cyclohexan-1.2'-oxetan] (VIII)*: Aus 33.6 g (0.20 Mol) *Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)*. Ausb. 35.0 g (95% d. Th.), Schmp. 56° (aus Essigester). IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1800/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Ber. C 65.20 H 8.75 Gef. C 65.5 H 8.6

*3.4-Epoxy-hexansäure-(1) (IX)*: 57 g (0.5 Mol) *Hexen-(3)-säure-(1)*<sup>9)</sup> wurden, wie für II beschrieben, epoxydiert und aufgearbeitet. Es wurden 65 g eines öligen Rohproduktes erhalten, das nach dem IR-Spektrum hauptsächlich aus der *Epoxyssäure IX* und geringen Mengen an Hydroxy- $\beta$ - und - $\gamma$ -lacton bestand. Rohausb. 92% d. Th.

*4-[1-Hydroxy-propyl]-oxetanon-(2) (XI) und 4-Hydroxy-5-äthyl-tetrahydrofuranon-(2) (XII)*: 15 g der rohen *Epoxyssäure IX* wurden in 50 ccm 3-proz. Schwefelsäure 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extrahieren der Lösung mit Äther, Trocknen der Extrakte über MgSO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 9 g eines öligen Rohproduktes erhalten, welches aus Hydroxy- $\beta$ - und - $\gamma$ -lacton bestand und mit wenig Carbonsäure verunreinigt war. Rohausb. 60% d. Th.

Die isomeren Lactone waren unter gaschromatographischen Bedingungen nicht stabil. Eine analytische Trennung erfolgte durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel (Merck) mittels Essigester/Methanol (95 : 5). Das Chromatogramm zeigte zwei Hauptprodukte im Verhältnis von etwa 1 : 2 mit den  $R_F$ -Werten 0.81 und 0.66. Die präparative Trennung erfolgte durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Merck) mit Benzol/Essigester (95 : 5). Das zuerst eluierte Produkt erwies sich als das *Hydroxy- $\beta$ -lacton XI*. IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1820/cm.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130.1) Ber. C 55.39 H 7.75 Gef. C 55.2 H 7.8

Als zweites Produkt wurde das  *$\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lacton XII* eluiert. IR-Spektrum: C=O ( $\gamma$ -Lacton) 1770/cm.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130.1) Ber. C 55.39 H 7.75 Gef. C 55.1 H 8.3

*3.3-Dimethyl-4-hydroxymethyl-oxetanon-(2) (XIII) und 4-Hydroxy-3.3-dimethyl-tetrahydrofuranon-(2) (XIV)*: 21 g (0.18 Mol) *2.2-Dimethyl-buten-(3)-säure-(1)* wurden in der für II beschriebenen Weise epoxydiert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (17.9 g = 74% d. Th.) bestand aus Hydroxy- $\beta$ -lacton und - $\gamma$ -lacton. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Essigester/Methanol (95 : 5)) zeigte zwei Produkte im Verhältnis von etwa 3 : 2 mit  $R_F$  0.96 und 0.88. Die präparative säulenchromatographische Trennung erfolgte auf Kieselgel (Benzol/Aceton (95 : 5)). Zuerst wurde das *Hydroxy- $\beta$ -lacton XIII* eluiert. IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1820/cm.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130.1) Ber. C 55.39 H 7.75 Gef. C 56.2 H 8.2

Das zweite Produkt erwies sich als das  *$\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -lacton XIV* und war identisch mit der aus dem Ester XXII gewonnenen Verbindung (s. weiter unten). IR-Spektrum: C=O ( $\gamma$ -Lacton) 1770/cm.

*4a.5-Epoxy-4.4-dimethyl-perhydro-2-benzopyranon-(3) (XV)*: 27 g (0.15 Mol) *4.4-Dimethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-3H-2-benzopyranon-(3)*<sup>10)</sup> wurden wie bei II epoxydiert. Nach etwa 20 stg.

<sup>9)</sup> S. E. BOXER und R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. [London] 1931, 746.

<sup>10)</sup> J. FALBE, H. WEITKAMP und F. KORTE, Zur Synthese bicyclischer Lactone vom Typ des DL-Iridomyrmecins, Tetrahedron [London] 19, 1479 [1963].

Einwirkung der *Peressigsäure* wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert, der ätherische Extrakt neutral gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 29 g kristallines Rohprodukt, aus Essigester/Benzin 40–60° (1 : 1) Schmp. 89.5°, Ausb. 22 g (72% d. Th.). IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton) 1735/cm.

$C_{11}H_{16}O_3$  (196.2) Ber. C 67.33 H 8.22 Gef. C 67.5 H 8.5

*2-Hydroxy-4'-oxo-3',3'-dimethyl-6-hydroxymethyl-spiro[cyclohexan-1,2'-oxetan]* (XVI): 7 g (36 mMol) des *Epoxy- $\delta$ -lactons XV* wurden mit 700 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 18 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei allmählich eine klare Lösung entstand. Nach erschöpfendem Ausäthern wurde der Ätherextrakt neutral gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 5 g kristallines Rohprodukt, das mit dem eingesetzten Epoxy- $\delta$ -lacton noch verunreinigt war. Aus Essigester/Benzin 40–60° (1 : 1) farblose Kristalle vom Schmp. 151°, Ausb. 4.7 g (62% d. Th.). IR-Spektrum: C=O ( $\beta$ -Lacton)-Bande (aufgespalten) 1810 und 1820/cm.

$C_{11}H_{18}O_4$  (214.3) Ber. C 61.65 H 8.47 Gef. C 62.0 H 8.6

Mol.-Gew. 212 (massenspektrometrisch)

*Hydrolytische Umlagerung des  $\beta$ -Lactons II*: 10 g des  $\beta$ -Lactons wurden mit 80 g 10-proz. Kalilauge versetzt und 2 Stdn. bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen säuerte man mit verd. Salzsäure bis zum pH-Wert 3 an und ätherte nach 1 stdg. Rühren aus. Ausb. 8.6 g eines öligen Produktes, das bald kristallisierte. Eine Probe wurde aus Äther umkristallisiert, Schmp. 103–106°, IR-spektroskopisch identifiziert als *Hydroxy- $\gamma$ -lacton XVIII*, identisch mit dem Produkt aus den Estern XX und XXI (s. unten).

*Hydrolytische Umlagerung des  $\beta$ -Lactons VIII*: 10 g des  $\beta$ -Lactons wurden, wie vorstehend mit 60 g 10-proz. Kalilauge hydrolysiert. Beim Ansäuern fiel ein farbloses, kristallines Produkt aus. Nach 1/2 stdg. Rühren wurde das Gemisch ausgeäthert und man gewann 8.8 g der kristallisierten Verbindung. Aus Äther Schmp. 151°, nach dem IR-Spektrum *Hydroxy- $\gamma$ -lacton XIX*, identisch mit dem Produkt aus den Estern XXV und XXVI (s. unten).

*Hydrolytische Umlagerung des  $\beta$ -Lactons XVI*: 300 mg des  $\beta$ -Lactons wurden mit 10 ccm  $n/10$  NaOH versetzt, 1 Stde. bei 40° gerührt und, da keine vollständige Hydrolyse eingetreten war, noch 1/2 Stde. auf 90° erwärmt. Eine Rücktitration mit  $n/10$  HCl gegen Phenolphthalein ergab einen Hydrolysegrad von 85%. Das Hydrolysenprodukt wurde auf pH 6 angesäuert und ausgeäthert. Es bestand laut IR-Spektrum aus einem Gemisch von *Hydroxy- $\gamma$ -lacton* (CO 1775/cm) und *Hydroxy- $\delta$ -lacton* (CO 1730/cm).

*3,4-Epoxy-2,2,3-trimethyl-buttersäure-äthylester (XX)*: Die Epoxydierung von 78 g (0.5 Mol) *2,2,3-Trimethyl-buten-(3)-säure-(1)-äthylester* und die Aufarbeitung erfolgten, wie unter II beschrieben. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes lieferte 50 g (58% d. Th.) des *Epoxyesters XX*, Sdp.<sub>11</sub> 78–81°, sowie 16 g (21% d. Th.) des *Hydroxy- $\gamma$ -lactons XVIII*, Sdp.<sub>0.07–0.1</sub> 73–88°, Schmp. 99° (aus Benzin, 40–80°), Schmp. 105–106° (aus Äther).

*3,4-Epoxy-2,2,3-trimethyl-buttersäure-tert.-butylester (XXI)*: Die Epoxydierung von 25 g (0.135 Mol) *2,2,3-Trimethyl-buten-(3)-säure-(1)-tert.-butylester* und die Aufarbeitung erfolgten, wie unter II beschrieben. Ausb. 20.5 g (75% d. Th.) des rohen *Epoxyesters*.

*3,4-Epoxy-2,2-dimethyl-buttersäure-äthylester (XXII)*: 60 g (0.42 Mol) *2,2-Dimethyl-buten-(3)-säure-(1)-äthylester* lieferten, wie unter II beschrieben, 58 g des rohen *Epoxyesters*, der bereits viel *Hydroxy- $\gamma$ -lacton XIV* enthielt.

*1.2-Epoxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester (XXIII)*: Analog wie bei II ergaben 42 g (0.25 Mol) *Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester* 47 g öliges Rohprodukt, das nach fraktionierter Destillation 37 g (80% d. Th.) des *Epoxyesters XXIII* lieferte. Sdp.<sub>0.6</sub> 73–74°, Sdp.<sub>0.25</sub> 67°.

$C_{10}H_{16}O_3$  (184.2) Ber. C 65.20 H 8.75 Gef. C 65.3 H 8.7

*1.2-Epoxy-cyclohexan-[ $\alpha$ -propionsäure]-(1)-äthylester (XXIV)*: Die Epoxydierung von 91 g (0.5 Mol) *Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(1)-äthylester* und die Aufarbeitung erfolgten, wie unter II beschrieben. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert und lieferte 69 g (70% d. Th.) des *Epoxyesters XXIV*. Sdp.<sub>0.6</sub> 50–51°.

$C_{11}H_{18}O_3$  (198.3) Ber. C 66.62 H 9.15 Gef. C 66.4 H 9.0

*1.2-Epoxy-cyclohexan-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-äthylester (XXV)*: 78.5 g (0.4 Mol) *Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-äthylester* wurden wie bei II epoxydiert und nach dem Zersetzen der überschüss. Persäure durch Eingießen in Eiswasser und Ausäthern aufgearbeitet. Das Rohprodukt, 82 g, war mit wenig Carbonsäure verunreinigt. Die fraktionierte Destillation lieferte 77.3 g (91% d. Th.) des *Epoxyesters XXV*. Sdp.<sub>10</sub> 119°.

$C_{12}H_{20}O_3$  (212.3) Ber. C 67.92 H 9.49 Gef. C 67.6 H 9.7

*1.2-Epoxy-cyclohexan-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-tert.-butylester (XXVI)*: 21.3 g (0.095 Mol) *Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-tert.-butylester* epoxydierte man, wie für II beschrieben, zersetzte überschüss. Persäure durch Eingießen in Eiswasser und arbeitete mit Äther auf. Ausb. 21.4 g (93% d. Th.) kristalliner *Epoxyester XXVI*, Schmp. 45–46°, aus Benzin 40–80° Schmp. 45.5–46.5°.

$C_{14}H_{24}O_3$  (240.3) Ber. C 69.96 H 10.07 Gef. C 68.6 H 10.3

*4-Hydroxy-3.3.4-trimethyl-tetrahydrofuranon-(2) (XVIII)*: 20.0 g *Epoxyester XX* wurden mit 100 ccm 3-proz. Schwefelsäure versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Extrahieren mit Äther, Trocknen des Extraktes über  $MgSO_4$  und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 13.6 g Rohprodukt erhalten, welches, fraktioniert destilliert, 7.5 g (45% d. Th.) des kristallinen  $\gamma$ -*Lactons XVIII* lieferte. Sdp.<sub>0.2</sub> 100–108°, Schmp. 105–106° (aus Äther).

$C_7H_{12}O_3$  (144.2) Ber. C 58.30 H 8.39 Gef. C 58.4 H 8.1

In gleicher Weise wurde *XVIII* auch aus dem *Epoxy-tert.-butylester XXI* erhalten. Sdp.<sub>0.15</sub> 103–105°, Schmp. 105–106° (aus Äther).

$C_7H_{12}O_3$  (144.2) Ber. C 58.30 H 8.39 Gef. C 58.2 H 8.5

#### *4-Hydroxy-3.3-dimethyl-tetrahydrofuranon-(2) (XIV)*

a) 10 g *Epoxyester XXII* wurden in 50 ccm 3-proz. Schwefelsäure 40 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Durch Extrahieren mit Äther wurden 7 g des rohen  $\gamma$ -*Lactons XIV* erhalten.

b) 10 g *Epoxyester XXII* wurden in 50 ccm äther. 3-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. bei 40° gerührt. Durch Extrahieren mit Äther wurden 8.1 g Rohprodukt erhalten. — Die Rohprodukte aus a) und b) wurden vereinigt fraktioniert destilliert und lieferten 9.3 g (45% d. Th.) des *Hydroxy- $\gamma$ -lactons XIV*. Sdp.<sub>0.05</sub> 81°.

$C_6H_{10}O_3$  (130.1) Ber. C 55.39 H 7.75 Gef. C 54.8 H 7.7

*3a-Hydroxy-perhydrobenzofuranon-(2) (XXVII)*: 20 g *Epoxyester XXIII* in 100 ccm 3-proz. Schwefelsäure wurden 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Ausäthern gewann man 18 g Rohprodukt, das bei der fraktionierten Destillation 8 g des  $\gamma$ -*Lactons XXVII* lieferte. Ausb. 47% d. Th., Sdp.<sub>0.06</sub> 138°.

$C_8H_{12}O_3$  (156.2) Ber. C 61.51 H 7.75 Gef. C 61.9 H 8.1

*3a-Hydroxy-3-methyl-perhydrobenzofuranon-(2) (XXVIII) und 3-Methyl-2.4.5.6.7.7a-hexahydro-benzofuranon-(2)*: Man rührte 15.0 g *Epoxyester XXIV* in 50 ccm 3-proz. Schwefelsäure 40 Std. bei Raumtemperatur und erhielt durch Extrahieren mit Äther 12.9 g Rohprodukt, welches fraktioniert destilliert wurde. Ausb. 6.0 g (46% d. Th.) *Hydroxy- $\gamma$ -lacton XXVIII*, Sdp.<sub>0.05</sub> 106°, Schmp. 32°.

$C_9H_{14}O_3$  (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 62.8 H 8.2

Eine tiefer siedende Fraktion erwies sich als das um ein Mol  $H_2O$  ärmere, ungesättigte  $\gamma$ -Lacton. Ausb. 2.7 g (23% d. Th.), Sdp.<sub>0.1</sub> 83°.

$C_9H_{12}O_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 69.7 H 7.7

*3a-Hydroxy-3,3-dimethyl-perhydrobenzofuranon-(2) (XIX)*: 20.0 g (0.095 Mol) *Epoxyester XXVI* wurden in 400 ccm 3-proz. Schwefelsäure 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und, da keine klare Lösung entstanden war, noch 1 Tag bei 60° gerührt. Nach Abkühlen war ein farbloses, kristallines Produkt ausgefallen (8 g), Schmp. 139–150°. Durch Ausäthern der wäbr. Phase wurden weitere 5.7 g gewonnen, Gesamtausb. 13.7 g (78% d. Th.), Schmp. 150.5 bis 151.5° (aus wenig Äther).

$C_{10}H_{16}O_3$  (184.2) Ber. C 65.20 H 8.76 Gef. C 65.1 H 9.1

In gleicher Weise wurde *XIX* auch aus dem *Epoxyäthylester XXV* erhalten.

---