

FRIEDHELM KORTE, HANS EFFEROTH und FLORIAN WÜSTEN

Acyl-lacton-Umlagerung, XXXII¹⁾Umlagerung von α -Acyl-dilactonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 18. Januar 1964)

Dilactone²⁻⁸⁾ reagieren unter den Bedingungen der Esterkondensation nur mit einer Methylengruppe. Dagegen lassen sich Dicarbonsäureester in Gegenwart der doppelten Menge des Kondensationsmittels mit beiden Carbonylgruppen im Verhältnis 1:2 mit γ -Butyrolacton kondensieren. Beide Reaktionsprodukte können zu Tetrahydrofuranderivaten umgelagert werden. Die Umlagerung von α,α' -Oxalyl-bis-butylolacton in wäßriger Salzsäure/Dioxan führt zum 10-Oxo-1,6-dioxa-spiro[4.5]decan.

Bei den bisherigen Untersuchungen umlagerungsfähiger Acyllactone⁹⁾ enthielten diese nur eine umlagerungsfähige Gruppierung. Unbekannt war der Verlauf der Umlagerung bei Acyllactonen, deren Molekül die Möglichkeit zu mehrfacher Umlagerung bietet. Für diese Untersuchungen eignen sich am besten die Kondensationsprodukte von Dilactonen mit Mono- und Dicarbonsäureestern und von Lactonen mit Dicarbonsäureestern.

β -Propionyl-glutarsäure-dilacton²⁾ und Oxalsäure-diäthylester lassen sich mit Natriumhydrid als Kondensationsmittel zu α -Äthoxalyl- $[\beta$ -propionyl-glutarsäure-dilacton] (I) kondensieren. Obgleich das gebildete Natriumsalz der α -Äthoxalyl-Verbindung im Reaktionsmedium Tetrahydrofuran gelöst bleibt, tritt bei Überschuß von Kondensationsmittel und Ester keine weitere Reaktion ein. β -Acetyl-glutarsäure-dilacton³⁾ ergibt bei der Kondensation mit Oxalsäure-diäthylester mit einer Reihe verschiedener Kondensationsmittel (Tab. 1) ebenfalls nur das Monosubstitutionsprodukt.

Bei der Esterkondensation von γ -Keto-pimelinsäure-dilacton^{4,10,11)} und Malonsäure-isopropylidenester^{5,12,13)} mit Oxalsäure-diäthylester erhält man als Hauptprodukt die Monoäthylester der γ -Keto-pimelinsäure (Tab. 2) bzw. Malonsäure.

1) XXXI. Mitteil.: F. KORTE und H. WAMHOFF, Chem. Ber. 97, 1970 [1964], vorstehend.

2) N. MEHTA und W. E. MCEWEN, J. Amer. chem. Soc. 75, 1, 240 [1953].

3) R. FITTIG und E. ROTH, Liebigs Ann. Chem. 314, 16 [1901].

4) J. VOLHARD, Liebigs Ann. Chem. 267, 206, 48 [1892].

5) A. N. MELDRUM, J. chem. Soc. [London] 93, I 598 [1908].

6) R. FITTIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2145 [1897].

7) A. MICHAEL und J. ROSS, J. Amer. chem. Soc. 55, 3684 [1933].

8) H. LEUCHS und O. SPLETTSTÖSSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 301 [1907].

9) F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Angew. Chem. 71, 709 [1959]; Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band III, S. 136, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

10) F. KORTE und K. H. BÜCHEL, unveröffentlicht.

11) H. EFFEROTH, Dissertat. Univ. Bonn 1960, S. 12, 42, 55.

12) H. HENECKA, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 554, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

13) D. DAVIDSON und S. A. BERNHARD, J. Amer. chem. Soc. 70, 3426 [1948].

Tab. 1. Kondensation von β -Acetyl-glutarsäure-dilacton mit Oxalester

Kond.-Mittel	Kond.-Mittel (Mol)	Dilacton (Mol)	Oxalester (Mol)	Reakt.-Temp.	Reakt.-Dauer (Stdn.)	log ϵ (281 m μ)	Ausb. *) (%)
NaOC ₂ H ₅	2	1	4	25°	16	3.62	45
KOC ₂ H ₅	1.5	1	3	25°	8	3.60	43
BrMgNR ₂	1.1	1	2	25°	24	—	—
NaH	1.5	1	4	50°	60	3.70	54

*) Die Ausbeuten an α -Äthoxalyl-[β -acetyl-glutarsäure-dilacton] beziehen sich auf das Rohöl. Die Berechnung erfolgt nach $\frac{\epsilon(\text{Rohöl})}{\epsilon(\text{theoret.})} \cdot 100$, wobei $\epsilon(\text{theoret.}) = 3.97$ angenommen wird.

Tab. 2. Kondensation von γ -Keto-pimelinsäure-dilacton mit Oxalsäure-diäthylester zu γ -Keto-pimelinsäure-monoäthylester

Kond.-Mittel	Kond.-Mittel (Mol)	Dilacton (Mol)	Oxalester (Mol)	Reakt.-Temp.	Reakt.-Dauer (Stdn.)	log ϵ (247 m μ)	Ausb. *) (%)
NaOC ₂ H ₅	2	1	4	25°	24	3.25	22
NaOC ₂ H ₅	1	1	4	25°	10	2.95	11
NaOC ₂ H ₅	2	1	4	25°	5	3.42	33
KOC ₂ H ₅	1	1	3	25°	6	2.64	5.3
BrMgNR ₂	1.1	1	3	25°	3	Enolreakt. negativ	
NaH	2	1	4	60°	60	keine Reaktion!	

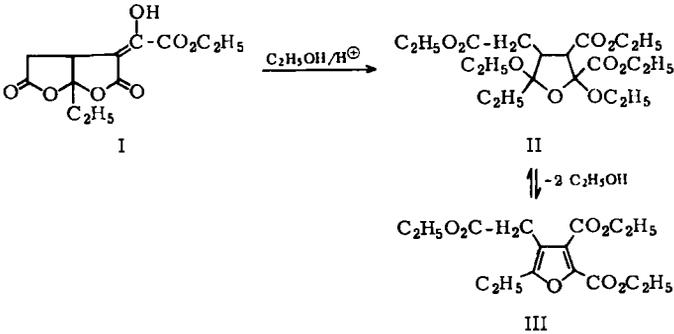
*) Die Ausbeuten an Monoäthylester beziehen sich auf das Rohöl und berechnen sich nach $\frac{\epsilon(\text{prakt.})}{\epsilon(\text{theoret.})} \cdot 100$, wobei für $\epsilon(\text{theoret.}) = 8100$ oder log $\epsilon = 3.91$ angenommen wird.

Analog erhält man den Monoäthylester bei der Kondensation von β -Propionyl-glutarsäure-dilacton mit Ameisensäure- oder Essigsäure-äthylester. Die Bildung der acylierten Dilactone kann in diesen Fällen nur an der positiven Enolreaktion, an Hand der UV-Absorption und der in einigen Fällen möglichen Isolierung der 2.4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen werden. Die schlechten Ausbeuten bei der Esterkondensation lassen sich aus der Anhydridnatur der Dilactone erklären¹¹⁾.

Im Gegensatz zu den vorstehenden Reaktionen, bei denen nur die eine Methylengruppe mit dem Estercarbonyl reagiert, lassen sich im umgekehrten Fall die beiden Carbonylgruppen des Oxalsäure-diäthylesters mit γ -Butyrolacton kondensieren. Dabei entsteht in 65-proz. Ausbeute α,α' -Oxalyl-bis-butyrolacton (IV). Analog gelingt die Synthese von α,α' -Terephthalyl- und α,α' -Carbonyl-bis-butyrolacton.

Da bei den durchgeführten Kondensationen nur α -Äthoxalyl-[β -propionyl-glutarsäure-dilacton] (I), α,α' -Terephthalyl- und α,α' -Oxalyl-bis-butyrolacton (IV) in guten Ausbeuten erhältlich waren, beschränken sich folgende Umlagerungsversuche auf diese Verbindungen.

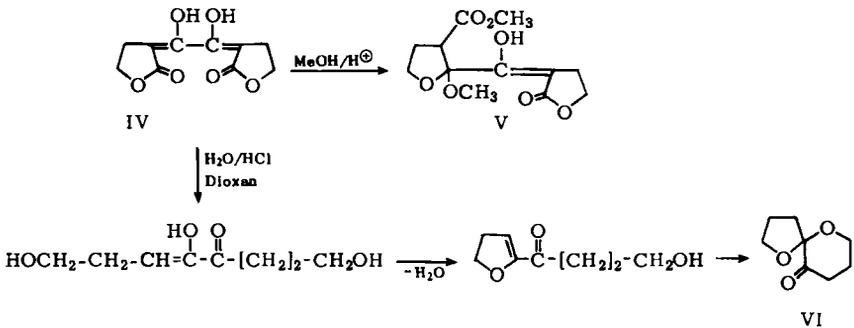
Beim Lösen von I in 5-proz. äthanolischer Salzsäure bleibt nach kurzer Zeit die Enolreaktion mit Eisen(III)-chlorid aus. Im UV verschwindet die charakteristische Bande bei 273 m μ . Die Aufarbeitung liefert in 50-proz. Ausbeute [2.5-Diäthoxy-5-äthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-tetrahydrofuryl-(4)]-essigsäure-äthylester (II).



Da die Acetalbildung nur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes abläuft, wird das Umlagerungsprodukt in mäßigen Ausbeuten erhalten. Diese Tatsache wurde schon früher bei Untersuchungen an Halbacetal-lactonen¹⁰⁾ beobachtet.

Die Diäthoxy-tetrahydrofuran-Verbindung spaltet beim Destillieren über Polyphosphorsäure Äthanol ab, und es entsteht in 77-proz. Ausbeute [5-Äthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-furyl-(4)]-essigsäure-äthylester (III).

Die Umlagerung von α,α' -Oxalyl-bis-butylolacton (IV) in 5-proz. methanolischer Salzsäure führt zu einem Produkt, das noch eine positive Enolreaktion zeigt. Diesem kommt die Konstitution des [2-Methoxy-3-methoxycarbonyl-tetrahydrofuryl-(2)]-[2-oxo-tetrahydrofuryl-(3)]-ketons (V) zu. Von Interesse erscheint dabei die Tatsache, daß die Umlagerung nur an *einem* Lactonring erfolgt. Der Versuch, die Umlagerung des zweiten Lactonringes durch energiereichere Reaktionsbedingungen zu erzwingen, führt zur völligen Zersetzung.



Einen eigenartigen Verlauf nimmt die Umlagerung von IV in wäßriger Salzsäure/Dioxan, bei der zunächst unter Decarboxylierung ein Hydroxyketon entsteht, das in der Kälte langsam weiter zerfällt, sich in der Hitze aber durch Ringschluß stabilisiert. In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgt Anlagerung der zweiten OH-Gruppe an die Doppelbindung des Dihydrofuranringes, der sich vorher aus der Enolform des Hydroxyketons unter Wasserabspaltung gebildet hat. Die Konstitution des entstandenen 10-Oxo-1.6-dioxa-spiro[4.5]decans (VI) wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt. Ferner ist ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon darstellbar.

α,α' -Terephthalyl-bis-butylolacton ergibt beim Erhitzen in konz. wäßriger Salzsäure 1.4-Bis-[4-chlor-butaryl]-benzol. Die Umlagerung in methanolischer Salzsäure führt zu Substanzgemischen, die sich dünnschichtchromatographisch an Silicagel und Al_2O_3 in 7 Komponenten auftrennen lassen. Die Konstitutionsermittlung dieser Umlagerungsprodukte ist noch nicht abgeschlossen¹⁴⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 1 gemessen. Die Molgewichte wurden aus den höchsten Massenbanden von Massenspektren bestimmt. Die Aufnahme erfolgte mit dem Massenspektrometer CH-4, Atlaswerke AG, Bremen.

α -Äthoxalyl- $[\beta$ -propionyl-glutarsäure-dilacton] (I): 48 g Natriumhydrid (50-proz. Emulsion) werden in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert und dazu unter Rühren 85 g (0.50 Mol) β -Propionyl-glutarsäure-dilacton²⁾ und 280 g Oxalsäure-diäthylester in 800 ccm Tetrahydrofuran getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage bei 60° gerührt. Das nicht umgesetzte NaH setzt sich als graue Masse am Boden ab, die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert und unter Eiskühlung mit 150 ccm NaCl-haltigem Eiswasser durchgeschüttelt. Die wäßr. Schicht wird mit 100 ccm Chloroform extrahiert, anschließend mit 2 ccm Äther versetzt und unter Rühren und Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert (pH 3–4). Nach Abtrennen der Ätherschicht schüttelt man die wäßr. Phase mit 100 ccm Tetrahydrofuran, anschließend 2 mal mit je 100 ccm Äther und wieder mit 100 ccm Tetrahydrofuran aus. Die getrockneten Auszüge hinterlassen, vom Lösungsmittel befreit, ein gelbes Öl, aus dem sich nach Reiben farblose Kristalle ausscheiden. Aus Aceton Ausb. 17.2 g (13% d. Th.) I, Schmp. 140–141°. UV-Absorption: λ_{max} 273 m μ (log ϵ = 3.98). FeCl_3 -Reaktion in Methanol: dunkelrot.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (270.2) Ber. C 53.33 H 5.22 Gef. C 52.94 H 5.23

[2.5-Diäthoxy-5-äthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-tetrahydrofuryl-(4)]-essigsäure-äthylester (II): 10.0 g I werden in 200 ccm 5-proz. äthanol. Salzsäure gelöst. Nach 48 Stdn. wird die Lösung bei 0° in 200 ccm konz., wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung eingetropft. Die untere, wäßr. Schicht wird 2 mal mit je 100 ccm Äther extrahiert und der abgetrennten oberen Schicht zugefügt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 10.6 g eines gelben, viskosen Öls, das i. Hochvak. fraktioniert wird. Ausb. 7.5 g (49% d. Th.), Sdp._{0.01} 122–127°. UV: λ_{max} 212 m μ (log ϵ = 2.82).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_9$ (418.5) Ber. C 57.4 H 8.19 Gef. C 57.6 H 8.18

[5-Äthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-furyl-(4)]-essigsäure-äthylester (III): 5.0 g II werden mit 3 Tropfen Polyphosphorsäure versetzt, unter Durchsaugen eines Luftstromes 1 Stde. auf 100° erhitzt und anschließend fraktioniert. Ausb. 3.0 g (77% d. Th.), Sdp._{0.01} 124–126°. UV: λ_{max} 273 m μ (log ϵ = 3.94).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (326.0) Ber. C 58.88 H 6.80 Gef. C 58.23 H 6.95

β -Propionyl-glutarsäure-monomethylester: Zu 5.0 g (0.10 Mol) Natriumhydrid und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran werden langsam unter Rühren 17 g (0.10 Mol) β -Propionyl-glutarsäure-dilacton und 30 g Ameisensäure-äthylester in 100 ccm Tetrahydrofuran getropft. Weiter wird wie unter I verfahren; man erhält 13.8 g eines dunkelgelben Öls. Fraktionierung i. Vak. liefert 6.5 g farbloses Öl, Sdp._{0.01} 118°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (216.2) Ber. C 55.54 H 7.46 Gef. C 55.28 H 7.36

¹⁴⁾ F. WÜSTEN, Dissertat. Univ. Bonn 1963, S. 78.

Kondensation von β -Acetyl-glutarsäure-dilacton³⁾ mit Oxalsäure-diäthylester: Zu 5 g Natriumhydrid, in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert, läßt man langsam unter Rühren ein Gemisch von 15.5 g (100 mMol) β -Acetyl-glutarsäure-dilacton³⁾, 58 g Oxalsäure-diäthylester und 100 ccm Tetrahydrofuran tropfen. Nach 14 Stdn. Rühren wird noch 60 Stdn. bei 60° weitergerührt. Danach folgt die übliche Aufarbeitung. Beim Versuch, das Rohöl i. Hochvak. zu fraktionieren, tritt bei 160° vollständige Verharzung ein. Es läßt sich auch nicht zur Kristallisation bringen.

α -Äthoxalyl- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-dilacton]-2.4-dinitro-phenylhydrazon: 6 g des vorstehenden Rohöls werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 3 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 120 ccm 30-proz. Perchlorsäure versetzt. Der sich abscheidende gelbe Niederschlag wird aus Propanol und Tetrahydrofuran/Ligroin umkristallisiert. Schmp. 123—124°.

$C_{17}H_{16}N_4O_{10}$ (436.3) Ber. C 46.79 H 3.70 N 12.84 Gef. C 46.60 H 3.52 N 12.33

Kondensation von β -Acetyl-glutarsäure-dilacton mit Ameisensäure-äthylester: Zu 4.6 g (0.20 Mol) fein verteiltem Natrium in 50 ccm absol. Äther werden unter Rühren 1/2 ccm absol. Äthanol und anschließend 10 ccm einer Lösung von 15.6 g (100 mMol) β -Acetyl-glutarsäure-dilacton und 30 g Ameisensäure-äthylester in 100 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Sobald die Reaktion in Gang gekommen ist, wird der Rest der Mischung innerhalb von 2 Stdn. zutropft. Nach 20 Stdn. Rühren wird auf 40° erwärmt, anschließend der orangegelbe Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Ausb. 25 g.

Das Salz wird in 100 ccm Eiswasser gelöst, und nach Überschichten mit 100 ccm Äther wird mit verd. Salzsäure angesäuert (pH 3—4) und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 10.5 g eines gelben Öls, das bei der Destillation i. Vak. (0.01 Torr) verharzt. UV: λ_{\max} 248 m μ (log ϵ = 3.05).

Hydroxymethylen- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-dilacton]-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Das wie oben bereitete Derivat kristallisiert aus Propanol in gelben Nadeln vom Schmp. 115—116° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_4O_8$ (364.3) Ber. C 46.16 H 3.32 N 15.38 Gef. C 46.35 H 3.29 N 15.41

γ -Keto-pimelinsäure-monoäthylester: Die Kondensation von γ -Keto-pimelinsäure-dilacton⁴⁾ mit Ameisensäure-äthylester bzw. Oxalsäure-diäthylester in der beschriebenen Weise führt mit fein verteiltem Natrium oder Natriumhydrid als Kondensationsmittel in Tetrahydrofuran in 62-proz. Ausb. zu γ -Keto-pimelinsäure-monoäthylester. Farblose Kristalle aus Benzol/Ligroin oder Äther. Schmp. 69°, Sdp.-_{0.01} 139—140°.

$C_9H_{14}O_5$ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.30 H 6.91

α,α' -Carbonyl-bis-butylolacton: 23 g Natrium werden, fein zerteilt, in 500 ccm Benzol suspendiert. Man erhitzt bis zum Sieden und tropft dann unter Rühren ein Gemisch von 86 g Butyrolacton und 125 g Diäthylcarbonat in 300 ccm absol. Benzol ein. Nach 2—3 Stdn. destilliert man 300 ccm Benzol-Äthanol-Azeotrop ab, gibt 400 ccm Benzol zu und destilliert nach 1 Stde. erneut ab. Man läßt noch 2 Stdn. schwach sieden, dann einige Stdn. abkühlen und gibt unter Turbinieren 500 g Eis und 1 l Wasser zu. Die wäbr. Phase wird 2 mal mit 400 ccm Äther ausgeschüttelt. Anschließend zersetzt man unter Eiskühlung mit *n* HCl, wobei unter Schäumen auch überschüss. Diäthylcarbonat verseift wird. Die wäbr. Lösung wird mit 400 g Ammoniumchlorid versetzt und 3 mal mit je 300 ccm Chloroform extrahiert. Nach Trocknen destilliert man das Chloroform i. Vak. ab und läßt das erhaltene Rohöl 2—3 Tage im Kühlschrank stehen. Dabei scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit tiefgekühltem Äther (−25°) gewaschen werden. Ausb. 6 g farblose Kristalle, Schmp. 85—86° (aus Äther); keine Enolreaktion. UV: λ_{\max} 280 m μ (log ϵ = 3.78).

$C_9H_{10}O_5$ (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.92 H 5.22 Mol.-Gew. 198

Das Rohöl liefert nach Hochvakuumdestillation in 60-proz. Ausb. *α -Äthoxycarbonylbutyrolacton*.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.2 g *α , α' -Carbonyl-bis-butyrolacton* werden in 15 ccm Äthanol gelöst und mit einer äthanol. Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 30-proz. Phosphorsäure versetzt. Über Nacht scheiden sich rote Nadeln ab, die aus Aceton umkristallisiert werden. Schmp. 186°.

$C_{15}H_{11}N_4O_8$ (359.3) Ber. C 48.08 H 2.96 N 14.81 Gef. C 47.96 H 2.88 N 14.64

α , α' -Oxalyl-bis-butyrolacton (IV): 46 g *Natrium* (2.0 g-Atom) werden, fein zerteilt, in 1000 ccm absol. Benzol suspendiert. Man erwärmt auf 40–50° und läßt dann eine Mischung von 172 g *Butyrolacton* und 150 g frisch über K_2CO_3 destilliertem *Oxalsäure-diäthylester* in 400 ccm Benzol unter kräftigem Rühren zutropfen. Die Reaktion beginnt sofort und verläuft je nach Zulaufgeschwindigkeit mehr oder minder heftig. Nachdem alles zutropft ist, läßt man noch weitere 2–4 Stdn. schwach sieden. Nach 24 Stdn. werden unter Rühren 50 ccm Methanol zugegeben, und, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, 800 g Eis und 1200 ccm Wasser eingetragen. Die wäbr. Phase wird abgetrennt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit 500 ccm Äther von Benzolresten befreit. Anschließend wird unter Außenkühlung mit Eis/Kochsalz ein 2:1-Gemisch von 2*n* HCl/Eis zugegeben, bis ein pH-Wert von 3 erreicht ist. Nach 20 Min. hat sich ein voluminöser, käsiger Niederschlag abgesetzt, von dem die Hauptmenge Flüssigkeit dekantiert wird. Dieser wird abgesaugt und die wäbr. Phase mit 200 ccm Äther versetzt, wobei weiterer Niederschlag ausfällt, der in 1 l Wasser suspendiert und erneut abgesaugt wird. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis das abfließende Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Danach wird mit tiefgekühltem Methanol, dann mit Äther (–25°) trocken gewaschen und anschließend bei 35–40° i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Man erhält ein farbloses Produkt. Ausb. 147 g (65% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle, die bei 158° sublimieren. Enolreaktion in Methanol: blauviolett. UV: λ_{max} 296 m μ ($\log \epsilon = 3.55$).

$C_{10}H_{10}O_6$ (226.2) Ber. C 53.10 H 4.46 Gef. C 53.37 H 4.54

α , α' -Terephthalyl-bis-butyrolacton: 46 g *Natrium* werden, fein zerteilt, in 800 ccm absol. Benzol suspendiert. Man gibt unter Rühren 2 ccm absol. Äthanol hinzu und erhitzt bis zum schwachen Sieden. Anschließend wird ein Gemisch aus 200 g *Terephthalsäure-dimethylester* in 600–800 ccm absol. Benzol (in der Wärme gelöst) und 172 g *Butyrolacton* innerhalb von 5 Stdn. zutropft. Danach erhitzt man noch weitere 5 Stdn. bis zum schwachen Sieden. Dabei muß kräftig weitergerührt werden. Nach 48 Stdn. wird aufgearbeitet. Unter Rühren gibt man zunächst 30 ccm Methanol zu, turbinert dann mit 600 g Eis und 1 l Wasser und trennt die wäbr. Lösung ab, die 4 mal mit 200 ccm Äther durchgeschüttelt und anschließend i. Vak. von Ätherresten befreit wird. Beim Ansäuern mit 2*n* HCl/Eis fällt ein farbloses Produkt aus, das abgesaugt und mit Wasser und Äther HCl-frei gewaschen wird. Nach 24 Stdn. Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 50° erhält man aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 195°; in Methanol in der Kälte unlöslich, stark verzögerte Enolreaktion, die erst beim Erhitzen mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung auftritt; Farbe violett.

$C_{16}H_{14}O_6$ (302.3) Ber. C 63.57 H 4.67 Gef. C 63.45 H 4.86

10-Oxo-1,6-dioxa-spiro[4.5]decan (VI): 111.3 g *α , α' -Oxalyl-bis-butyrolacton* werden in 400 ccm Dioxan gelöst und mit 100 ccm 5*n* HCl versetzt. Anschließend wird 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach Zugabe von Ammoniumsulfat läßt sich das Dioxan von der wäbr. Phase abtrennen, die dann 6 Stdn. mit Äther perkoliert wird. Dioxan und Ätherauszug werden zusammengegeben, getrocknet und anschließend erst unter Normaldruck, dann bei 10 Torr über

eine 40-cm-Füllkörperkolonne mit einem Rücklaufverhältnis 10:1 am Kolonnenkopf fraktioniert destilliert. Nach langsamem Abdestillieren des Dioxans geht bei Sdp.₁₀ 87° ein eigentümlich riechendes, farbloses Öl über, das i. Hochvak. mehrmals destilliert wird, Sdp._{0.05} 34°, Ausb. 32 g (40% d. Th.).

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

Gef. C 61.65 H 7.82 Mol.-Gew. 140

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.5 g *10-Oxo-1,6-dioxa-spiro[4.5]decan* werden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 40 ccm einer gesätt. äthanol. Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 30-proz. Phosphorsäure versetzt. Rote Nadeln, aus Äthanol mehrmals umkristallisiert: Schmp. 171 bis 172°.

$C_{14}H_{16}N_4O_6$ (336.3) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.66 Gef. C 49.60 H 4.79 N 16.53

[2-Methoxy-3-methoxycarbonyl-tetrahydrofuryl-(2)]-[2-oxo-tetrahydrofuryl-(3)]-keton (V): 56 g *α,α'-Oxalyl-bis-butyrolacton* werden in 400 ccm 4-proz. methanol. Salzsäure unter Feuchtigkeitsausschluß 40—60 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einrühren in wäßr., überschüss. Natriumhydrogencarbonatlösung wird 4 mal mit 400—500 ccm Chloroform extrahiert. Die Chloroformauszüge werden getrocknet, das Chloroform wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin (100—120°) umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 107—108°, Ausb. 42 g (60% d. Th.); rotviolette Enolreaktion. UV: λ_{max} 248 m μ ($\log \epsilon = 4.05$).

$C_{12}H_{16}O_7$ (272.3) Ber. C 52.94 H 5.92 Gef. C 53.06 H 6.08

1,4-Bis-[4-chlor-butyryl]-benzol: 30 g *α,α'-Terephthalyl-bis-butyrolacton* werden in 200 ccm siedendem Dioxan gelöst und mit 50 ccm 1 n HCl versetzt. Anschließend wird 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisieren lange Nadeln aus, die in heißem Ligroin gelöst, mit A-Kohle gekocht und danach noch 2 mal aus Petroläther umkristallisiert werden. Farblose Nadeln, Schmp. 67°. Rohausb. 60% d. Th. UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) 252 (4.46), 205 m μ (4.05).

$C_{14}H_{16}Cl_2O_2$ (286.9) Ber. C 58.5 H 5.57 Cl 24.6 Gef. C 58.2 H 5.47 Cl 24.9

Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]: 0.5 g *1,4-Bis-[4-chlor-butyryl]-benzol* werden in 20 ccm Äthanol gelöst und mit einer phosphorsauren Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in Äthanol versetzt. Bei Erwärmen fällt ein orangerotes, amorphes Pulver aus, das mit Äthanol gewaschen und anschließend getrocknet wird. Es ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Schmp. 222°. Auf Grund des Analysenergebnisses haben beide Carbonylgruppen mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* reagiert. Damit erklärt sich die Unlöslichkeit.

$C_{26}H_{24}Cl_2N_8O_8$ (646.8) Ber. C 48.28 H 3.72 N 17.32 Gef. C 48.24 H 3.94 N 17.13