

Christoph Rüchardt*), Otto Krätz und Sieglinde Eichler*)

Reaktionen von Pyridin-*N*-oxid mit Säureanhydriden¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. Februar 1969)

Aromatische Carbonsäure- und tert.-Alkancarbonsäure-anhydride reagierten beim Erhitzen mit Pyridin-*N*-oxid in der für Acetanhydrid bekannten Weise²⁾ zu α -Acyloxy-pyridin bzw. α -Pyridon. α -Aryl- und α -vinyl-substituierte Alkancarbonsäure-anhydride wurden dagegen wesentlich leichter unter Decarboxylierung zu den um ein C-Atom niedrigeren Aldehyden bzw. Ketonen oxidiert. α -Alkyloxy-alkancarbonsäure-anhydride bildeten mit Pyridin-*N*-oxid entsprechend Ameisensäureester; daneben entstanden, teils in guter Ausbeute, Halbestere der Formaldehyd-acetale. Aus Umsetzungen von α -Phenoxy- oder α -Acetoxy-alkancarbonsäure-anhydriden ließen sich nur Sekundärprodukte isolieren. Die Oxydation von sek.-Alkan- bzw. Cycloalkan-carbonsäure-anhydriden verlief uneinheitlich zu α -Pyridon und Ketonen. Andere Acylierungsmittel ließen sich nur in Ausnahmefällen mit Pyridin-*N*-oxid in guten Ausbeuten oxydativ decarboxylieren. Anhand der präparativen Ergebnisse werden mechanistische Zusammenhänge der verschiedenen Reaktionen diskutiert.

Pyridin-*N*-oxid (**1**) reagiert wie andere tert.-Aminoxide³⁾ mit Säureanhydriden primär zu *N*-Acyloxy-pyridiniumcarboxylaten **2**,⁴⁾ (vgl. auch 1.c.⁵⁾). Die Folgereaktionen der Acylierung von α -Picolin-*N*-oxid²,⁶⁾ und γ -Picolin-*N*-oxid²,⁷⁾ wurden durch Deprotonierung der *N*-Acyloxy-picoliniumsalze zu *N*-Acyloxy-methylenbasen, z. B. **3**, und anschließende Sekundärprozesse gedeutet. (Vgl. hierzu auch 1.c.^{5a},^d.) Dies ist bei **2** nicht möglich.

*) Neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster (Westf.), Orléans-Ring 23.

1) Aus der Dissertat. O. Krätz, Univ. München 1968.

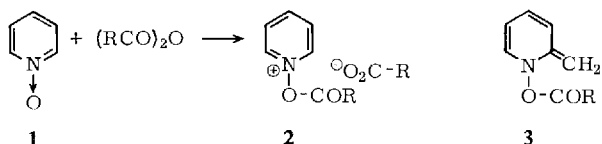
2) E. Ochiai, Aromatic Amine-*N*-Oxides, Elsevier Publ. Co., New York 1967; A. R. Katritzky, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 395 (1956).

3) R. Huisgen, F. Bayerlein und W. Heydkamp, Chem. Ber. **92**, 3223, 3241 (1959); V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954); V. J. Traynelis und R. F. Martello, ebenda **80**, 6590 (1958); S. Oae, T. Kitao und Y. Kitaoka, ebenda **84**, 3359, 3366 (1962); V. J. Traynelis, A. I. Gallagher und R. F. Martello, J. org. Chemistry **26**, 4365 (1961); W. R. Gilberston und E. K. Ralph, J. Amer. chem. Soc. **87**, 175 (1965); R. Huisgen und W. Kolbeck, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 783.

4) C. W. Muth und R. S. Darlak, J. org. Chemistry **30**, 1909 (1965), und dort zit. Lit.; R. K. Smalley und H. Suschitzky, J. chem. Soc. [London] **1964**, 755, zeigen die Reversibilität der Acylierung von Pyridin-*N*-oxid auf.

5) ^{5a}) R. Huisgen, W. Heydkamp und F. Bayerlein, Chem. Ber. **93**, 363 (1960); ^{5b}) D. Buckley, S. Dunstan und H. B. Henbest, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4901; ^{5c}) J. M. Fayadh, D. W. Jessop und G. A. Swan, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 236; ^{5d}) R. Kreher und H. Pawelczyk, Angew. Chem. **76**, 536 (1964); ^{5e}) J. C. Crano, J. org. Chemistry **31**, 3615 (1966).

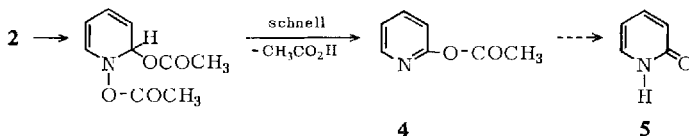
6) ^{6a}) P. W. Ford und J. M. Swan, Austr. J. Chem. **18**, 867 (1965), und dort zit. Lit.; ^{6b}) S. Oae, S. Tamagaki, T. Negoro, K. Ogino und S. Kozuka, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 917; ^{6c}) C. M. Muth, R. S. Darlak, M. L. De Matte und G. F. Chovanec, J. org. Chemistry



Wesentlich langsamer verläuft daher die Reaktion von Pyridin-*N*-oxid (1) mit Acetanhydrid (erst bei 135°) zu α -Acetoxy-pyridin (4) bzw. α -Pyridon (65%) (5)²⁾ und den Nebenprodukten *N*-[Pyridyl-(2)]-pyridon-(2) (16%), 2-Amino-pyridin, Pyridin und Bipyridyl-(2.4)⁸⁾.



Als Mechanismus wird auf Grund von kinetischen Versuchen⁹⁾ und Markierungsexperimenten¹⁰⁾ ein intermolekularer Verlauf der Umlagerung von 2 in 4 und Essigsäure angenommen (s. a. l. c.¹¹⁾).



Warum statt 4 auch bei direkter Destillation α -Pyridon (5) isoliert wird, ist nicht befriedigend geklärt. Möglicherweise überträgt 4 den Acylrest auf weiteres 1. Aus Benzoesäureanhydrid und 1 isolierten wir allerdings nach Erhitzen auf 200° in Dekalin 58% α -Benzoyloxy-pyridin neben 2% CO₂, 12% Pyridin und Benzoesäure. Mit Pivalinsäure- und Bicyclo[2.2.2]-octan-carbonsäure-(1)-anhydrid bei 200° war wieder α -Pyridon Hauptprodukt.

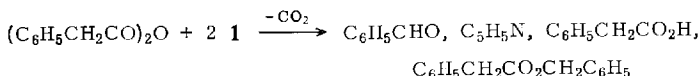
Andere Säureanhydride bildeten jedoch bei der Acylierung von 1 durch Oxydation CO₂. Dies wurde von Cohen et al.¹¹⁾ und uns¹²⁾ unabhängig bei der Umsetzung von 1 mit Phenylelessigsäure-anhydrid gefunden. Koenig¹³⁾ beobachtete eine gleichartige Oxydation von Phenylelessigsäure-anhydrid mit γ -Picolin-*N*-oxid. Die CO₂-Bildung aus α -Picolin-*N*-oxid und Phenylelessigsäure-anhydrid ist durch radikalische Fragmentierung der *N*-Acyloxy-methylenbase 3 (R = C₆H₅CH₂) verursacht^{6g)}.

Reaktion von Pyridin-*N*-oxid mit Arylessigsäure-anhydriden

Phenylelessigsäure-anhydrid wurde bei 80–120° von 2 Mol 1 bis zu 73% CO₂ oxydiert. In guter Ausbeute entstanden Benzaldehyd, Pyridin und Phenylelessigsäure.

- 33, 2762 (1968); ^{6d)} S. Kozuka, S. Tamagaki, T. Negoro und S. Oae, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 923; ^{6e)} R. Bodalski und A. R. Karitzky, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 257; ^{6f)} V. J. Traynelis und R. F. Martello, J. org. Chemistry **80**, 6590 (1958); ^{6g)} T. Cohen und J. H. Fager, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5701 (1965); ^{6h)} T. Koenig, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4045 (1966); ⁶ⁱ⁾ S. Okuda, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **3**, 316 (1955).
- ⁷⁾ T. Cohen und G. L. Deets, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3939 (1967).
- ⁸⁾ D. M. Pretorius und P. A. de Villiers, J. South African Chem. Soc. XVIII, 48 (1965), C. A. **63**, 14807f (1965).
- ⁹⁾ J. H. Markgraf, H. B. Brown, S. C. Mohr und R. G. Peterson, J. Amer. chem. Soc. **85**, 958 (1963).
- ¹⁰⁾ S. Oae und S. Kozuka, Tetrahedron [London] **21**, 1971 (1965).
- ¹¹⁾ T. Cohen, I. H. Song und J. H. Fager, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 237; T. Cohen, I. H. Song, J. H. Fager und G. L. Deets, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4968 (1967).
- ¹²⁾ C. Richardt, S. Eichler und O. Krätz, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 233.
- ¹³⁾ T. Koenig, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3127; **1967**, 2751.

Daneben gelang uns im Unterschied zu *Cohen et al.*¹¹⁾ der Nachweis von 2–5% Phenylelessigsäure-benzylester.



p-Methoxy-phenylelessigsäure-anhydrid verhielt sich fast ebenso wie das unsubstituierte Anhydrid, *p*-Nitro-phenylelessigsäure-anhydrid reagierte rascher, aber mit nur schlechter Ausbeute (Tab. 1). Diphenylelessigsäure-anhydrid bildete die größten CO₂-Mengen und über 50% Benzophenon.

Tab. 1. Umsetzung von Arylessigsäure-anhydriden (RR'CHCO)₂O mit Pyridin-*N*-oxid (1)^{a)}

R	R'	Mol/l	Zeit (Std.n.)	CO ₂	Produkt ^{b)}
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ^{c,d)}	0.11	18	0.77	Benzophenon (0.52)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ^{c,d)}	1.00	21	0.93	Benzophenon ^{e)}
C ₆ H ₅	H ^{d,t)}	0.50	16	0.47	Benzaldehyd (0.46)
C ₆ H ₅	H ^{c,s)}	0.25	24	0.73	Benzaldehyd ^{e)}
C ₆ H ₅	H ^{d,h)}	0.50	39	0.56	Benzaldehyd (0.85)
<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	H ^{c,v)}	0.25	40	0.65	Anisaldehyd (0.71)
<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	H ^{d,h)}	0.50	86	0.44	Anisaldehyd ^{e)}
<i>p</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄	H ^{d,h)}	0.50	23	0.21	<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd (0.20)

a) 2 Mol Pyridin-*N*-oxid pro Mol Anhydrid; alle Versuche unter N₂; Ausbeuten in Mol/Mol Anhydrid.

b) Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt.

c) In Chlorbenzol.

d) Bei 80°.

e) Nur qualitativ nachgewiesen.

f) In Benzol.

g) Bei 120°.

h) In Acetonitril.

Schon jetzt sei erwähnt, daß es sich nicht um eine Radikalreaktion handelt^{11,12)}. Diphenylelessigsäure-anhydrid lieferte zwar auch Spuren Tetraphenyläthan. Aus Phenylelessigsäure-anhydrid erhielt man aber laut gaschromatographischer Analyse weder Toluol, Bibenzyl oder 2- bzw. 4-Benzyl-pyridin noch Benzylalkohol. Sauerstoff wurde nicht aufgenommen und beeinflusste die Produktbildung nicht. Bei 80° in Styrol oder Acrylnitril trat keine nennenswerte Polymerisation ein. Durch Thermolyse von tert.-Butyl-phenylperacetat¹⁴⁾ bei 80° in Gegenwart von 1 Mol Pyridin-*N*-oxid erzeugte Benzyl-Radikale wurden zu weniger als 2% Benzaldehyd oxydiert.

Die Beobachtung dieser neuen Oxydationsreaktion regte dazu an, ihre Anwendungsbreite von der zu Pyridon führenden Reaktion des Acetanhydrids abzugrenzen. Auch die Esterbildung kann gelegentlich zum Hauptweg werden.

Reaktion ungesättigter Carbonsäureanhydride mit Pyridin-*N*-oxid

Wegen der ähnlichen Reaktivität von Benzyl- und Allylverbindungen setzten wir Vinylessigsäure-anhydrid (6) mit 2 Mol Pyridin-*N*-oxid bei 140° in Chlorbenzol um. Es entstanden in rascher Reaktion (etwa 90% Umsatz in 30 Sek.) 0.69–0.73 Mol CO₂

¹⁴⁾ P. D. Bartlett und D. M. Symons, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1753 (1960); P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

und 0.24–0.78 Mol Acrolein pro Mol Anhydrid (als Dinitro-phenylhydrazon isoliert). Vinylessigsäure-allylester war nicht nachweisbar.

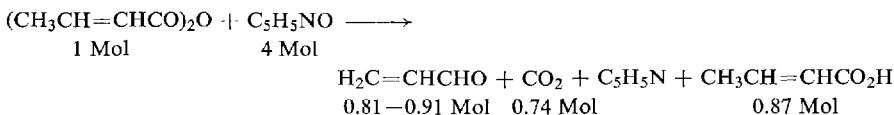


Die Ausbeutedifferenz ist durch rasche Bildung schwarzer Polymerisate aus Acrolein bedingt. Bei langsamem Eintropfen des Anhydrids zum *N*-Oxid **1** wurde durch gleichzeitiges Abdestillieren bis zu 0.78 Mol Acrolein pro Mol **6** isoliert (s. Tab. 2).

Tab. 2. Reaktion von Vinylessigsäure-anhydrid (**6**) mit Pyridin-*N*-oxid (**1**) bei 140° in Chlorbenzol; Eintropfen des Anhydrids

Eintropfdauer (Min.)	Ausb. (Mol/Mol Anhydrid)	
	CO ₂	Acrolein
0	0.72	0.24
15	—	0.41
35	0.73	0.64
60	0.69	0.78

Die aus einem Versuch in Tetralin in 81proz. Ausb. isolierte Carbonsäure bestand zu 88% aus Crotonsäure und nur mehr zu 12% aus Vinylessigsäure. Führt man den Versuch bei 100° über 13 Stdn. durch, so isolierte man 71% Säure, die zu 71% aus nicht isomerisierter Vinylessigsäure und nur zu 29% aus Crotonsäure bestand. Die leichte Isomerisierung der Vinylessigsäure und ihres Anhydrids¹⁵⁾ ist bekannt. Umgekehrt entstanden beim Erhitzen von 1 Mol// Crotonsäure-anhydrid mit 4 Mol// **1** in Chlorbenzol auf 140°, allerdings wesentlich langsamer, 87% Crotonsäure, daneben aber ebenfalls 81–91% Acrolein.



Aus dem isomeren Methacrylsäure-anhydrid bildeten sich bei 140° zwar 37% CO₂ und 45–77% Pyridin, es konnten aber keine monomeren Oxydationsprodukte isoliert werden. Ohne **1** decarboxylierte das Anhydrid bei 140° nur zu 10%. Methacrylsäure wurde von **1** erst bei 200° zu 78% CO₂ oxydiert.

Diese Versuche ließen die Vermutung aufkommen, daß primär eine Isomerisierung zum β,γ-ungesättigten Anhydrid bzw. *N*-Acyloxy-pyridiniumsalz nötig ist – die beim Methacrylsäurerest unmöglich ist – oder daß eine gemeinsame Allyl-Zwischenstufe aus β,γ- und α,β-ungesättigtem Anhydrid hervorgeht. Es wurden daher weitere ungesättigte Carbonsäureanhydride der Oxydation unterworfen, um zu prüfen, ob ein Gemisch allylisomerer Produkte entsteht (s. Tab. 3).

Es fällt auf, daß Penten-(2)-säure-anhydrid (**7**) spezifisch Crotonaldehyd, das isomere Tiglinsäure-anhydrid (**8**) andererseits Methyl-vinyl-keton lieferte. Mit gleicher Spezifität bildete Hexen-(2)-säure-anhydrid (**9**) 3-Äthyl-acrolein (**10**) und 4-Methyl-penten-(2)-säure-anhydrid (**11**) Senecioaldehyd (**12**). Die Abwesenheit isomerer

¹⁵⁾ L. J. Dolby und G. N. Riddle, J. org. Chemistry **32**, 3481 (1967), und dort zit. Lit.

Tab. 3. Reaktion von 1 Mol α,β -ungesättigtem Carbonsäureanhydrid mit 2 Mol Pyridin-*N*-oxid (**1**) bei 140° in Chlorbenzol oder Phthalsäure-diäthylester

Anhydrid	Zeit (Min.)	CO ₂	Ausb. (Mol/Mol Anhydrid) weitere Produkte	
H ₃ C-CH ₂ -CH=CH-CO ₂ O	7	100	0.78	H ₃ C-CH=CH-CHO (0.59) H ₃ C-CH ₂ -CH=CH-CO ₂ H (0.90)
(H ₃ C-CH=C-CO ₂ O) CH ₃	8	370	0.53	H ₂ C=CH-CO-CH ₃ (0.35) H ₃ C-CH=C-CO ₂ H (0.80) CH ₃ α -Pyridon
(H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH-CH-CO ₂ O) 9	65	0.63		C ₅ H ₇ -CH=CH-CHO (0.49) 10 n-C ₃ H ₇ -CH=CH-CO ₂ H (0.91)
[(CH ₃) ₂ CH-CH=CH-CO ₂ O] 11	60-180	0.63		(CH ₃) ₂ C=CH-CHO (0.37) 12 i-C ₃ H ₇ -CH=CH-CO ₂ H (0.80)
(C ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ O)	1200	0.01		α -Pyridon (0.38) C ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ H (0.46)

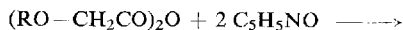
Carbonylverbindungen wurde in jedem Fall NMR-spektroskopisch gesichert, die Ausbeuten waren allerdings nur mäßig. Pyridin wurde in allen Beispielen qualitativ nachgewiesen, α -Pyridon (**5**) war nur in der Reaktion von Tiglinsäure-anhydrid (**8**) und Zimtsäure-anhydrid feststellbar. Von Bedeutung ist die Isomerenfreiheit der zurückgewonnenen Säuren (NMR-Spektren), da die β,γ -ungesättigten Säuren teils vergleichbare Stabilität besitzen, z. B. im Falle der 4-Methyl-pentensäure.

Die Oxydation von Säureanhydriden mit **1** bei 140° ist an die Anwesenheit eines aziden α - bzw. γ -Wasserstoffs im Anhydrid gebunden. Ebenso wie Pivalinsäure-anhydrid und aromatische Carbonsäureanhydride reagierten auch Zimtsäure- und α,α -Dimethyl-vinylessigsäure-anhydrid erst bei 200° mit **1**, dann allerdings unter Entwicklung von 20 bzw. 100% CO₂. Definierte Oxydationsprodukte waren nicht isolierbar. Die CO₂-Entwicklung aus α,β -ungesättigten Anhydriden mit azidem γ -Wasserstoff folgte den für Autokatalyse typischen S-Kurven. Von Koenig¹³⁾ war Basenkatalyse der Reaktion des Phenylessigsäure-anhydrids mit γ -Picolin-*N*-oxid festgestellt worden. Auch die Reaktion von Crotonsäure-anhydrid mit **1** wurde durch Pyridinzusatz beschleunigt, die Gasentwicklung folgte aber weiter einer S-Kurve. Tiglinsäure- und Methacrylsäure-anhydrid spalteten erst nach einer Induktionsperiode und wesentlich langsamer mit **1** CO₂ ab.

Reaktion von α -Alkoxy- und α -Aryloxy-carbonsäure-anhydriden mit Pyridin-*N*-oxid

Angeregt durch eine Hypothese, daß Carbonium-Ionen Zwischenstufen der Reaktion seien¹²⁾ (s. u.), wurden auch α -Alkoxy- und α -Aryloxy-carbonsäure-anhydride der Oxydation mit Pyridin-*N*-oxid unterworfen, da Carbonium-oxonium-Ionen eine besonders hohe Bildungstendenz besitzen.

Aus Äthoxyessigsäure-anhydrid (**13**, R = C₂H₅) entstanden dabei neben Äthoxyessigsäure und CO₂ als Oxydationsprodukt Ameisensäure-äthylester (**14**, R = C₂H₅) und in unerwartet hoher Ausbeute Äthoxyessigsäure-äthoxymethylester (**15**, R = C₂H₅).

**13**CO₂, RO-CHO, C₅H₅N, RO-CH₂CO₂CH₂-OR, RO-CH₂CO₂H**14****15**

Hielt man während der Reaktion eine hohe *N*-Oxid-Konzentration aufrecht, so entstand viel **14** und weniger **15**. Tropfte man andererseits das *N*-Oxid langsam zum Anhydrid, so bildete sich ausschließlich **15** (Tab. 4). Der Ester **15** ($R = C_2H_5$) wurde durch Spektren, Analyse und unabhängige Synthese charakterisiert.

Tab. 4. Reaktionen von Äthoxy- und Isopropoxyessigsäure-anhydrid (**13**, $R = C_2H_5$ bzw. $i-C_3H_7$) mit **1** bei 140° in 10 ccm Chlorbenzol

R	1 (mMol)	13 (mMol)	Zeit (Stdn.)	Ausb. (Mol/Mol Anhydrid)		
				CO ₂	14	15
C ₂ H ₅	40	10	4	0.85	0.44	0.22
C ₂ H ₅	20	10	2.5	0.73	0.20	0.45
C ₂ H ₅	30 ^{a)}	30	3	0.76 ^{b)}	0	0.74
<i>i</i> -C ₃ H ₇	40 ^{c)}	10	18	0.82	0.69	—
<i>i</i> -C ₃ H ₇	60 ^{c)}	30	2.5	—	0.11	0.56
<i>i</i> -C ₃ H ₇	40 ^{d)}	30	3.0	0.76	0.01	0.59
<i>i</i> -C ₃ H ₇	30 ^{e)}	30	18	0.82	0	0.81

a) Pyridin-*N*-oxid (**1**) wurde langsam eingetropf.

b) 20stdg. Parallelversuch in $1/3$ Konz.

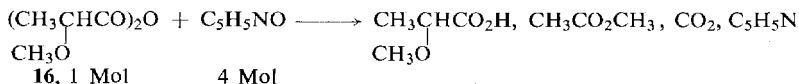
c) *N*-Oxid **1** innerhalb 2 Stdn. eingetropf.

d) *N*-Oxid **1** innerhalb 1 Stde. eingetropf.

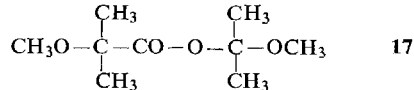
e) In *o*-Dichlorbenzol.

Entsprechende Verhältnisse traf man bei der Reaktion von Isopropoxyessigsäure-anhydrid (**13**, $R = i-C_3H_7$) mit **1** (Tab. 4). Außer den angeführten Produkten isolierte man Pyridin und Isopropoxyessigsäure in guten Ausbeuten. Die CO₂-Ausbeute war wieder von der Reaktionsführung unabhängig, nicht aber das Produktverhältnis **14**:**15**. **15**, $R = i-C_3H_7$, war bei 140° stabil, zersetzte sich aber bei 200° langsam in Formaldehyd, Propanol-(2) und CO₂ und reagierte mit Pyridin-*N*-oxid bei 200° zu 43% **14** ($R = i-C_3H_7$) und 80% Isopropoxyessigsäure. Unter drastischen Bedingungen können also auch schwächere Acylierungsmittel als Anhydride wie z.B. Ester oxydiert werden (s. u.).

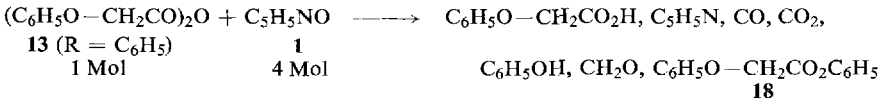
α -Methoxy-propionsäure-anhydrid (**16**) gab mit 4 Mol **1** bei 140° in langsamer Reaktion keinen Halbacetalester, sondern nur 0.45 Mol Essigsäure-methylester als Produkt der Oxydation, 0.77 Mol Säure und 0.51–0.55 Mol CO₂ pro Mol Anhydrid.



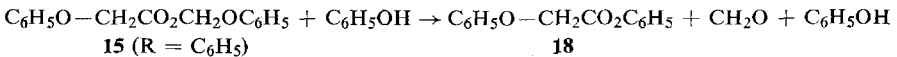
Noch langsamer reagierte α -Methoxy-isobuttersäure-anhydrid mit **1**; ihm fehlt wieder der acide α -Wasserstoff. Da bei 140° in *o*-Dichlorbenzol nur 19% CO₂ entstanden, führte man die Umsetzung bei 200° in Tetralin bzw. Diphenyläther unter Basenkatalyse mit Chinolin durch. Man isolierte CO₂ (0.96–1.56 Mol/Mol Anhydrid), Aceton (0.83–1.51 Mol/Mol Anhydrid) und Methanol (1.01–1.35 Mol/Mol Anhydrid). Die Ausbeuten waren von der Reaktionsdauer abhängig, da α -Methoxy-isobuttersäure die Reaktion selbst auch einging. Als in einem 1:1-Ansatz **1** langsam mit etwas Chinolin zum Anhydrid in Diphenyläther bei 200° getropft wurde, konnte man keinen α -Methoxy-isobuttersäure- $[\alpha$ -methoxy-isopropylester] (**17**) isolieren. Als Hauptprodukte waren α -Pyridon und Säure entstanden.



Auch Phenoxyessigsäure-anhydrid (**13**, R = C₆H₅) bildete mit 4 Mol **1** bei 140° andere als die erwarteten Produkte. CO und Phenol entstanden vermutlich durch Thermolyse primär gebildeten Ameisensäure-phenylesters, da ihre Ausbeuten im Versuch **13**:**1** = 1:4 (0.65 Mol CO und 0.46 Mol Phenol pro Mol Anhydrid) wesentlich höher waren als im 1:1-Ansatz (0.16 Mol CO und 0.05 Mol Phenol pro Mol Anhydrid), obwohl die CO₂-Ausbeute nur von 0.71 auf 0.55 Mol/Mol Anhydrid zurückging.



Phenoxyessigsäure-phenylester (**18**) bildete sich vielleicht aus Phenol mit restlichem Anhydrid, möglicherweise auch aus Phenoxyessigsäure-phenoxyester (**15**, R = C₆H₅) mit Phenol durch Umesterung. Diese Reaktion könnte als Kettenreaktion ablaufen und die Bildung von 0.2 Mol Formaldehyd pro Mol Anhydrid im 1:1-Ansatz erklären:



Reaktionen von α -Acetoxy-carbonsäure-anhydriden mit Pyridin-*N*-oxid

Ähnlich den α -Alkoxyssäure-anhydriden sollten sich α -Acetoxy-carbonsäure-anhydride verhalten. *Cohen* hat bereits festgestellt^{7,11}), daß *O*-Acetyl-mandelsäure mit Acetanhydrid und 4 Mol **1** in siedendem Benzol 45% CO₂, 48% Benzaldehyd und 56% Pyridin liefert. Ähnlich erhielten wir aus Acetoxyessigsäure-anhydrid (**19**) bei 140° mit 4 Mol **1** in Chlorbenzol CO₂, Essigsäure, Formaldehyd, Acetoxyessigsäure und Pyridin in den Ausbeuten der Tab. 5. α -Pyridon war nicht nachweisbar. Acetoxyessigsäure selbst reagierte unter diesen Bedingungen nicht nennenswert. Analog verhielt sich α -Acetoxy-propionsäure-anhydrid (**20**, s. Tab. 5).

Tab. 5. Reaktion von α -Acetoxy-carbonsäure-anhydriden mit 4.0 Mol Pyridin-*N*-oxid

Anhydrid	Temp.	Produkte; Ausb. (Mol/Mol Anhydrid)
$(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ 19	140°	CO ₂ (0.80); CH ₃ CO ₂ H (0.54); CH ₂ O (0.10); CH ₃ ^O CO-CH ₂ CO ₂ H; Polymere
$(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCO})_2\text{O}$ 20 CH ₃	140°	CO ₂ (0.74); CH ₃ CO ₂ H (0.47); CH ₃ CHO (0.24); CH ₃ ^O CO- ^O CHCO ₂ H (0.23); Polymere CH ₃
$(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ 21 CH ₃	200°	CO ₂ (1.57–1.81); CH ₃ CO ₂ H (0.88); Harz; CH ₃ COCH ₃ (0.73)

Die niedrigen Aldehydausbeuten ließen sich durch Variation der Reaktionsführung nicht steigern. Die reichliche Polymerenbildung dürfte dafür verantwortlich sein. Auffallend war die Aceton-Bildung aus α -Acetoxy-isobuttersäure-anhydrid (**21**), da **21** keinen aciden α -Wasserstoff besitzt; die Reaktion entspricht der des α -Methoxy-isobuttersäure-anhydrids (s. oben). Bei 200° reagierte allerdings auch α -Acetoxy-isobuttersäure selbst mit **1** zu 93% CO₂ und 49% Aceton neben Polymeren. Unter diesen Bedingungen könnte die Säure selbst als Acylierungsmittel für **1** wirken.

Reaktionen von Cycloalkancarbonsäuren mit Pyridin-*N*-oxid

Acetanhydrid und Anhydride der Alkan-carbonsäuren-(1) bilden mit Pyridin-*N*-oxid α -Pyridon^{1,8-11}. Aus sek. Alkancarbonsäure-anhydriden wie Isobuttersäure-anhydrid entstehen daneben Ketone durch Oxydation^{11,16}. Cycloalkancarbonsäure-anhydride verhielten sich ähnlich (Tab. 6).

Tab. 6. Reaktion cyclischer Carbonsäureanhydride mit Pyridin-*N*-oxid in Chlorbenzol (140°) bzw. Tetralin (200°)

Anhydrid der	Temp.	Ausb. (Mol/Mol Anhydrid)			
		CO ₂	Cycloalkanon	Säure	Pyridon
Cyclobutancarbonsäure	200°	0.19	0.08	1.08	0.75
Cyclohexancarbonsäure	140°	0.34	0.33 ^{a)}	1.31	0.19
4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure ^{b)}	140°	0.24	0.15	1.12	0.84
2.3-Dipropyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1) ^{c)}	200°	0.72	—	—	—

a) Zusätzlich 0.03 Mol Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylester pro Mol Anhydrid.

b) *cis-trans*-Isomerengemisch.

c) Es wurde ein Gemisch der Säure mit Acetanhydrid eingesetzt.

4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure-anhydrid wurde gewählt, um am erwarteten¹⁷⁾ 4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure-[4-tert.-butyl-cyclohexylester] die Stereochemie der Esterbildung zu untersuchen. Selbst nach langsamem Eintropfen von 1 Moläquiv. **1** zum Anhydrid ließ sich jedoch kein Ester auffinden.

Oxydation anderer Acylierungsmittel mit Pyridin-*N*-oxid und Versuche zur präparativen Durchführung der Reaktion

Für die präparative Durchführung der oxydativen Decarboxylierung sind Säureanhydride wenig geeignet, da man von vornherein auf 50% Ausbeute verzichtet. *Cohen* oxydierte Säuren mit Acetanhydrid und Pyridin-*N*-oxid¹¹), wobei intermediär gemischte Anhydride entstehen. Die Umlagerung des *N*-Acetoxy-pyridiniumsalzes zu α -Pyridon ist so langsam, daß Umacylierung und Oxydation der zugesetzten Säure zum Reaktionsabschluß führt.

16) *V. J. Traynelis* und *A. I. Gallagher*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5760 (1965).

17) *H. Hart* und *D. P. Wyman*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4891 (1959). Diese Hypothese wurde aufgestellt, da für beide Reaktionen eine „Carboxyl-Inversion“ (s.u.) als Mechanismus angenommen werden kann^{18,13}).

18) *D. B. Denney* und *N. Sherman*, *J. org. Chemistry* **30**, 3760 (1965); *D. B. Denney* und *D. Z. Denney*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2455 (1962).

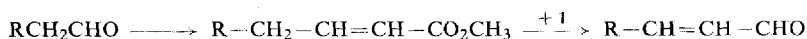
Wir suchten andere Acylierungsmittel als geeignete Ausgangsstoffe der Oxydation. Säurechloride eigneten sich nicht, verschiedene Ester (Tab. 7) waren den Anhydriden unterlegen.

Tab. 7. Reaktion verschiedener Acylierungsmittel ($c = 1.0 \text{ Mol/l}$) mit 4 Mol/l Pyridin-*N*-oxid

Acylierungsmittel	Lösungsmittel	Temp.	Zeit (Std.n.)	% Ausb.	
				CO ₂	C ₆ H ₅ CHO
α -Phenylacetoxy-pyridin	Dekalin	140°	19	17	31
Phenylelessigsäure-benzylester	Chlorbenzol	140°	6	0	0
Phenylelessigsäure	Tetralin	200°	21	23	18
Phenylelessigsäure-äthylester	Tetralin	200°	24	14	--
Phenylelessigsäure-phenylester	Tetralin	200°	18	82	71

Nur der Phenylester der Phenylelessigsäure reagierte dem Anhydrid vergleichbar gut. Die Oxydation des α -Acyloxy-pyridins zeigt, daß Pyridon-Bildung und Oxydation nicht nur als Konkurrenz-, sondern auch als Folgereaktionen möglich sind.

Als nächstes wurde die Oxydation von Arylestern der Crotonsäure systematisch untersucht, da die oxydative Decarboxylierung der Ester α,β -ungesättigter Säuren eine neue Kettenverlängerung von Aldehyden ermöglichen würde, entsprechend:



Die Ergebnisse der Tab. 8 zeigen, daß besser acylierende Ester und höhere Temperaturen zwar die Acrolein-Ausbeute steigerten, diese aber durchweg wenig befriedigte.

Tab. 8. Reaktion von Crotonsäureestern $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}$ mit Pyridin-*N*-oxid

R	Temp.	Zeit (Std.n.)	% Ausb.	
			CO ₂	Acrolein
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	140°	4	7	--
$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	140°	23	22	--
$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	200°	21	35	19
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-(2.4)$	200°	21	42	36
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-(2.4.6)$	160°	19	37	35
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-(2.4.6)$	200°	22	72	48

Die Umsetzung der Carbonsäuren mit Acetanhydrid und Pyridin-*N*-oxid nach Cohen¹¹⁾ war vorteilhafter, wie Beispiel 1 der Tab. 9 zeigt, mit höher substituierten ungesättigten Säuren allerdings gleichfalls unbefriedigend.

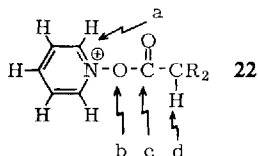
Tab. 9. Oxydation ungesättigter Carbonsäuren mit 5.0 Mol Pyridin-*N*-oxid in Gegenwart von 3.0 Mol Acetanhydrid

Carbonsäure	Temp.	Zeit (Std.n.)	Lösungsmittel	% Ausb.	
				CO ₂	Aldehyd
Crotonsäure	140°	14	Chlorbenzol	70	62
Penten-(2)-säure	140°	18	Chlorbenzol	97	35
Tiglinsäure	140°	21	Phthalester	66	9
4-Methyl-penten-(2)-säure	140°	3	Phthalester	--	24

Diskussion der Reaktionsmechanismen

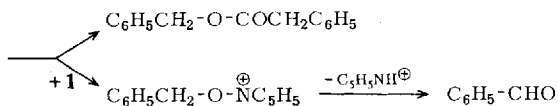
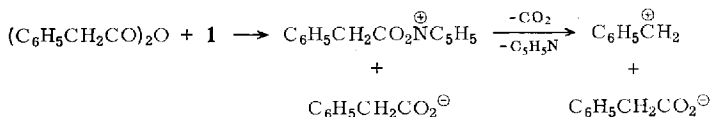
Die Ergebnisse dieser Arbeit und neuerer Publikationen von *Cohen*¹¹⁾ und *Koenig*¹³⁾ zeigen, daß Pyridin-*N*-oxid (**1**) mit Säureanhydriden sehr unterschiedlich reagieren kann. Acetanhydrid und die meisten Anhydride ohne aciden α -Wasserstoff gaben hauptsächlich α -Pyridon bzw. α -Acyloxy-pyridin in *langsamer* Reaktion. Aus Anhydriden mit acidem α -Wasserstoff entstanden Carbonylverbindungen oder Ester. Eine eindeutige Interpretation des Oxydationsmechanismus ist noch nicht möglich, da die bisherigen Ergebnisse meist qualitativer Natur sind. *O*-Acylierte Aminoxide sind den Peroxiden verwandt, man muß daher, wie dort, mit der Konkurrenz verschiedener Mechanismen bei Zerfallsreaktionen rechnen^{19, 20)}. Einige Reaktionswege, wie der Radikalzerfall am Beispiel des Phenylelessigsäure-anhydrids (s. oben), lassen sich jedoch ausschließen.

Als gesichert darf die Bildung der *N*-Acyloxy-pyridiniumsalze (z. B. **22**) gelten. Diese besitzen vier elektrophile Zentren, die in **22** mit a–d gekennzeichnet sind. Angriff des Carboxylat-Ions bei a führt zum α -Acyloxy-pyridin (s. oben), bei c zur Rückbildung des *N*-Oxids durch Acylablösung. Die Ablösung des Protons bei d bietet eine attraktive Alternative für den Basenangriff und wird weiter unten diskutiert.



Zur Frage von Carbonium-Ionen-Zwischenstufen

Die ersten Ergebnisse der oxydativen Decarboxylierung ließen sich gut durch *heterolytische Fragmentierung* von **22** deuten, wie am Beispiel der Reaktion des Phenylelessigsäure-anhydrids gezeigt sei.



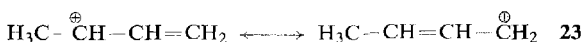
Esterbildung und Oxydation sind dabei Konkurrenzreaktionen des Carbonium-Ions, wobei erstere in den Vordergrund rückt, wenn man mit Unterschub an *N*-Oxid

¹⁹⁾ *C. Rüchardt*, Fortschr. chem. Forsch. 6, 251 (1966).

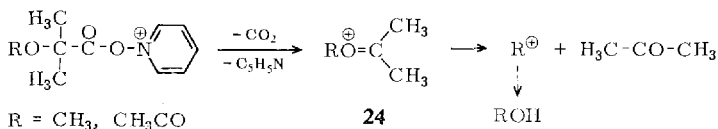
^{20a)} *E. G. E. Hawkins*, Organic Peroxides, E. und F. F. Spon Ltd., London 1961;

^{20b)} *A. G. Davies*, Organic Peroxides, Butterworths, London 1961; ^{20c)} *J. O. Edwards*, Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience, New York-London 1962.

arbeitet. Ähnliche ionische Fragmentierungen²¹⁾ kennt man bei Peroxiden²²⁾. Die bekannte²³⁾ Spaltung von *N*-Benzyloxy-pyridiniumsalzen unter Basenkatalyse konnte für die hier diskutierten Reaktionen ausgeschlossen werden¹¹⁾. Dieser Mechanismus erklärt auch nicht die beobachtete Notwendigkeit aciden Wasserstoffs in α -Stellung und die fehlende Reaktivität tert.-Carbonsäure-anhydride. Eindeutig widerlegt ist er für die Versuche mit ungesättigten Säureanhydriden, da man nach vorheriger Doppelbindungsverschiebung aus Penten-(2)-säure-anhydrid (**7**) und Tiglinsäure-anhydrid (**8**) über das gleiche Carbonium-Ion **23** Crotonaldehyd und Methyl-vinyl-keton in gleichem Verhältnis erhalten müßte. **7** gibt jedoch spezifisch Crotonaldehyd, **8** spezifisch Methyl-vinyl-keton.



Möglicherweise ist dieser Fragmentierungsmechanismus jedoch für die Oxydation des α -Methoxy- und α -Acetoxy-isobuttersäure-anhydrids (**21**) verantwortlich, da hier besonders stabile Carbonium-Oxonium-Ionen **24** auftreten können:



Auch für die Esterbildung bei α -Alkoxy-essigsäuren kommt er in Frage; deren Ausbleiben bei α -Methoxy-propionsäure-anhydrid (**16**) könnte durch bevorzugte Deprotonierung des Carbonium-Ions verursacht sein.

Zur Frage der Carboxyl-Inversion als Reaktionsmechanismus

In Analogie zu Acylperoxiden könnte das *N*-Acyloxy-pyridiniumsalz durch Carboxyl-Inversion^{13, 17, 18, 21)} (Angriff b in **22**) in ein Acylium-Ion **25** der Kohlensäure übergehen, das mit Pyridin-*N*-oxid oxydiert wird oder sich mit Carboxylat zu gemischten Anhydriden **26** der Kohlensäure vereinigt. Letztere decarboxylieren bekanntlich zu Estern^{24, 25)}.

*Koenigs*¹³⁾ und unsere Versuche, Chlorameisensäure-benzylester bzw. -isopropylester mit Pyridin-*N*-oxid zu Benzaldehyd bzw. Aceton zu oxydieren, schlugen fehl. Daß Säurechloride im Gegensatz zu Anhydriden nicht von Pyridin-*N*-oxid zu Carbonylverbindungen oxydativ decarboxyliert werden können, ist nicht eindeutig interpretierbar. *Koenig*¹³⁾ gelang es, aus der Reaktion von Chlorameisensäure-benzylester mit 4-Picolin-*N*-oxid bei Zusatz von Tetramethylammonium-phenylacetat Phenyl-essigsäure-benzylester zu isolieren, nicht aber Benzaldehyd. Unverständlich bleibt,

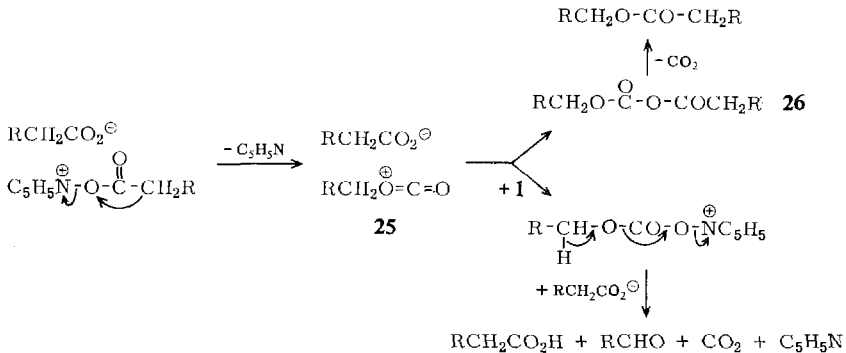
²¹⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1 (1967).

²²⁾ C. Rüchardt und H. Schwarzer, *Angew. Chem.* **74**, 251 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 217 (1962); *Chem. Ber.* **99**, 1878 (1966); H. H. Hart und R. A. Cipriani, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3697 (1962); T. Suchiro, H. Tsuruto und S. Hibing, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 674 (1967).

²³⁾ W. Feeley, W. H. Lehn und V. Boekelheide, *J. org. Chemistry* **22**, 1135 (1957).

²⁴⁾ C. Rüchardt und O. Krätz, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 5915.

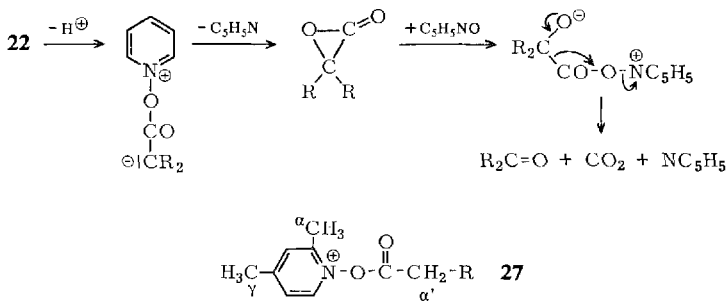
²⁵⁾ R. C. L. Chow und D. S. Tarbell, *J. org. Chemistry* **32**, 2188 (1967), und dort zit. Lit.



warum tert.-Alkylcarbonsäuren nicht mit **1** zu Estern reagieren, da tert.-Alkylreste die höchste Wanderungstendenz zum O-Sextett besitzen^{19,26}). Die Pyridon-Bildung trat erst bei 200° ein, Ester wurden in keinem Beispiel gefunden.

α -Lactone als mögliche Zwischenstufen

Die Bedingung des aciden α -Wasserstoffs berücksichtigt ein Vorschlag *Koenigs*¹³), bei dem durch Deprotonierung des *N*-Acyloxy-pyridiniumsalzes (Angriff d in **22**) ein Betain bzw. α -Lacton entsteht. Interessant ist dabei der Vergleich der Acidität der Wasserstoffatome in *O*-Acyl-picoliniumsalzen **27**.

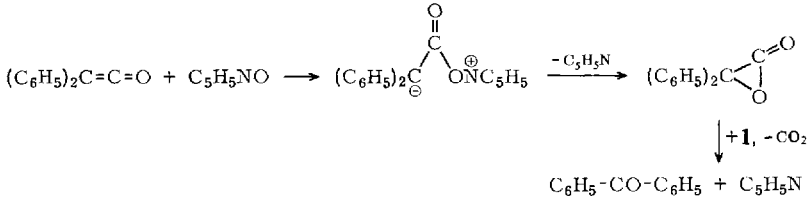


Ist $\text{R} = \text{H}$, dann gilt die Aciditätsreihe $\alpha > \gamma > \alpha'$, für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ andererseits ist $\alpha > \alpha' > \gamma$, da α -Picolin-*N*-oxid Phenylessigsäure-anhydrid nur zum geringen Teil oxydiert⁶), während die Oxydationsreaktion mit γ -Picolin-*N*-oxid zum Hauptweg wird¹³). *Koenig* versuchte die α -Lacton-Bildung durch kinetische Messungen zu stützen¹³). Die von uns²⁴) früher unter den Bedingungen der kinetischen Messungen als zu gering gefundenen Aldehyd-Ausbeuten beruhten auf Wasserspuren im Acetonitril; unsere Kritik war unberechtigt¹³).

Die von *Koenig*¹³) und uns²⁷) beobachtete Oxydation des Diphenylketens mit Pyridin-*N*-oxid zu Benzophenon im aromatischen Solvens läßt sich am einfachsten über ein α -Lacton deuten.

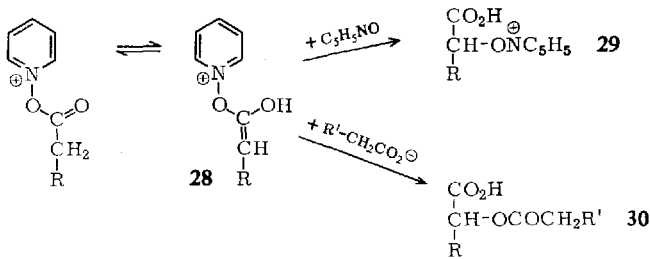
²⁶) I. c. 20b), S. 153, und P. A. S. Smith in P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Bd. 1, S. 457, Interscience New York-London 1963.

²⁷) S. Eichler, Versuche 1964.



Das gleiche Lacton wurde von *Bartlett* und *Gortler* als Zwischenstufe der Thermolyse des Diphenyl-dipermalonsäure-di-tert.-butylesters nachgewiesen, wobei Polymerisation zu Benzilsäure-polyester oder Solvolyse die Folgereaktionen waren²⁸⁾. Wir thermolysierten diesen Persäureester daher einmal in Abwesenheit und einmal mit Überschuß **1**, um die Oxydation des α -Lactons mit **1** zu Benzophenon zu prüfen. Aus beiden Reaktionen isolierte man fast gleiche Ausbeuten an CO_2 (0.78 bzw. 0.86 Mol/Mol Perester) und Benzophenon (0.24 bzw. 0.25 Mol/Mol Perester). Die Oxydation der α -Lacton-Zwischenstufe wird hierdurch als Reaktionsschritt unwahrscheinlich. Auch die spezifische Oxydation der ungesättigten Säureanhydride wäre schwer verständlich, da γ -Lactonbildung bei weitem bevorzugt sein sollte.

Beim Carboxyl-Inversions-Mechanismus von *Koenig* bleibt auch der Einfluß der Reaktionsführung auf das Ausbeuteverhältnis an Oxydationsprodukt bzw. Ester ungeklärt (s. oben), es sei denn, das α -Lacton wird reversibel gebildet. Nicht ganz frei von dieser Schwierigkeit ist auch ein Vorschlag *Cohens*¹¹⁾, in dem eine *basenkatalysierte Tautomerisierung des N-Acyloxy-pyridiniumsalzes zu 28* gefordert wurde:



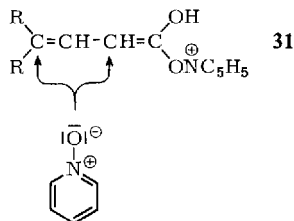
Anders als bei der elektrophilen Halogenierung von Enolen soll dabei ein nucleophiler Angriff von **1** oder Carboxylat zu **29** bzw. **30** unter Austritt von Pyridin folgen. **29** kann durch Abspaltung von CO_2 und Pyridin in die Carbonylverbindung übergehen oder durch Verlust eines Pyridinium-Ions eine α -Ketosäure bilden, wofür experimentelle Anhaltspunkte bestehen¹¹⁾. *O*-Acetyl-mandelsäure (**30**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$) wurde aus der Reduktion von **1** mit Phenyllessigsäure und Acetanhydrid als Nebenprodukt isoliert¹¹⁾. Der Mechanismus wurde durch die Oxydation von α -Halogenensäuren zu gleichen Produkten gestützt²⁹⁾, da die gleiche Zwischenstufe durch $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entstehen kann.

Überraschend bleibt auch hier die spezifische Oxydation der ungesättigten Anhydride; man sollte auch einen Angriff des Pyridin-*N*-oxids in 4-Stellung von **31** erwar-

²⁸⁾ P. D. Bartlett und L. B. Gortler, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1864 (1963), s. a. l. c. 20c), S. 1 ff.

²⁹⁾ T. Cohen und I. H. Song, J. org. Chemistry **31**, 3058 (1966).

ten, wobei γ -Ketosäuren entstehen müßten. Diese ließen sich aber NMR- und IR-spektroskopisch nicht nachweisen.



Die meist geringen Ausbeuten bei Einsatz der ungesättigten Carbonsäureanhydride lassen es möglich erscheinen, daß die Produkte des Angriffs in 4-Stellung in den polymeren Rückstand eingehen.

Nimmt man reversible Enolisierung an, so sollten die zurückisolierten α,β - und β,γ -ungesättigten Carbonsäuren als Gemisch der thermodynamisch bestimmten Zusammensetzung anfallen, was nicht der Fall ist. Ist die Enolisierung irreversibel und vom raschen Angriff des *N*-Oxids gefolgt, so bleibt unverständlich, wie die Esterbildung von der *N*-Oxid-Konzentration beeinflusst wird. Allerdings wurden beide Phänomene an verschiedenen Beispielen beobachtet. Die leichte Oxydation der α -Alkoxy-carbonsäuren scheint zudem problematisch, da die von drei Sauerstoff-funktionen flankierte elektronenreiche Doppelbindung³⁰⁾ der Zwischenstufe **28** ($R = \text{CH}_3\text{O}$) einem nucleophilen Angriff schwer zugänglich sein sollte. Vielleicht erklärt dies die hohe Ausbeute an Estern in diesen Beispielen?

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen, den Professoren *T. Cohen* und *T. Koenig* für Korrespondenz und Privatmitteilungen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind nicht korrigiert; in den NMR-Spektren diente TMS als innerer Standard.

Darstellung der Carbonsäureanhydride

Es wurden 3 Verfahren angewendet. Sämtliche Anhydride wurden IR-spektroskopisch auf Abwesenheit von Carbonsäure oder Carbonsäurechlorid untersucht.

Verfahren A: In die Suspension von 1.0 Mol trockenem pulverisiertem *Natriumsalz der Carbonsäure* in 700 ccm Benzol rührte man unter Feuchtigkeitsausschluß langsam 1.0 Mol *Säurechlorid* in 300 ccm Benzol ein. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde zentrifugiert und das Solvens i. Vak. abgezogen. Man reinigte durch Kristallisation oder Destillation.

*Verfahren B*³¹⁾: Die *Carbonsäure* wurde mit *Acetanhydrid* unter langsamem Abdestillieren von Essigsäure umanhydridisiert. Zum Schluß wurde fraktioniert destilliert.

*Verfahren C*³²⁾: 0.41 Mol *Äthoxyacetylen* in 30 ccm absol. Äther wurden in 30 Min. mit 0.21 Mol *Carbonsäure* versetzt. Nach 2 Std. Kochen isolierte man das *Anhydrid* durch Destillation.

³⁰⁾ *R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 754 (1968); s. a. *J. Hine*, *L. G. Mahone* und *C. L. Liotta*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5911 (1968).

³¹⁾ *D. A. Ballard* und *W. M. Dehn*, *Org. Syntheses* **1**, 91 (1932).

³²⁾ *J. F. Arens* in *R. A. Raphael*, *E. C. Taylor* und *H. Wynberg*, *Advances org. Chem.* **2**, 117 (1960); *L. Fieser* und *M. Fieser*, *Reagents of Organic Synthesis*, S. 357, John Wiley, New York 1967.

Für folgende literaturbekannten Anhydride wird nur das Verfahren der Darstellung und die Lit. angegeben, in der entsprechende phys. Daten bzw. das Syntheseprinzip beschrieben wurden:

*Phenyllessigsäure-anhydrid*³³⁾ (A, 50%); *p-Nitro-phenyllessigsäure-anhydrid*^{33a)} (A, 80%); *Diphenyllessigsäure-anhydrid*^{33b)} (B, 70%); *Pivalinsäure-anhydrid*³⁴⁾ (B, 62%); *Benzoesäure-anhydrid*³⁵⁾ (A, 51%); *Cyclobutancarbonsäure-anhydrid*³⁶⁾ (B, 78%); *Cyclohexancarbonsäure-anhydrid*³⁷⁾ (B, 62%); *Methacrylsäure-anhydrid*³⁸⁾ (B, 40%); *Zimtsäure-anhydrid*³⁹⁾; *Äthoxyessigsäure-anhydrid*⁴⁰⁾ (A, 95%); *Phenoxyessigsäure-anhydrid*⁴¹⁾ (A, 59%).

Folgende Anhydride wurden erstmals dargestellt oder besser als in der Lit. charakterisiert:

p-Methoxy-phenyllessigsäure-anhydrid wurde analog Verfahren A zu 50% bereitet. Schmp. 77–78° (aus Cyclohexan bzw. Äther). — IR (KBr): 1800, 1745/cm.

$C_{18}H_{18}O_5$ (313.3) Ber. C 68.78 H 5.77 Gef. C 69.21 H 6.08

4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure-anhydrid mit Schmp. 110–128° (aus Cyclohexan) erhielt man zu 60% nach A aus einem *cis-trans*-Isomerengemisch der Säure mit Schmp. 103–106°. — IR (KBr): 1817, 1748/cm.

Bicyclo[2.2.2]octan-carbonsäure-(1)-anhydrid entstand nach B aus der Säure⁴²⁾ in farblosen Kristallen mit Schmp. 148–149°. — IR (KBr): 1795, 1730/cm.

$C_{18}H_{26}O_3$ (290.4) Ber. C 74.44 H 9.03 Gef. C 74.37 H 9.17

*Crotonsäure-anhydrid*⁴³⁾: Nach A zu 48%, Sdp.₁₂ 113.5–114.5° (Lit.⁴³⁾: 113.5–114.5°/12 Torr). — IR (Film): 1793, 1730/cm. — NMR (rein): dd τ 8.07 (3H); m 2.5–3.3 (1H); m 3.8–4.4 (1H).

Vinyllessigsäure-anhydrid (6): 66% Ausb. nach A; Sdp.₁₇ 98–100°. — IR (Film): 1832, 1760/cm. — NMR (rein): d τ 6.80 (2H); m zwischen 3.5 und 5.1 (3H); d bei 8.07 durch 11% Crotonsäure-anhydrid als Verunreinigung.

Tiglinsäure-anhydrid (8): 56% Ausb. nach A; Sdp.₁₂ 133–135° (Lit.⁴⁴⁾: 133–135°/12 Torr). IR (Film): 1825, 1780/cm. — NMR (rein): m bei τ 8.2 und 6.0 im Verhältnis 6:1.

Penten-(2)-säure-anhydrid (7): Nach B zu 78%, Sdp._{0.05} 80–85°. — IR (Film): 1790 und 1745/cm. — NMR (CCl₄): t τ 8.9 (3H; $J = 7.0$ Hz); m 7.7 (2H); aufgespaltenes d 4.2 (1); dt um 2.8 (1H) mit $J = 15.5$ und 6.5 Hz.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.97 H 7.81

Hexen-(2)-säure-anhydrid (9): Aus *Hexen-(2)-säure* mit Schmp. 32–33° (Lit.⁴⁵⁾: 36–37° nach A in 55proz. Ausb. mit Sdp._{0.05} 112°. — IR (Film): 1785 und 1730/cm. — NMR (rein):

³³⁾ T. H. Durrant, J. chem. Soc. [London] **121**, 49 (1922); ^{33a)} G. N. Walker, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6698 (1955); ^{33b)} W. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1952**, 6.

³⁴⁾ F. C. Whitmore und W. S. Forster, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2967 (1942).

³⁵⁾ S. C. J. Olivier und G. Berger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 616 (1927).

³⁶⁾ F. Richter und H. Reeb, Helv. chim. Acta **6**, 457 (1923).

³⁷⁾ P. D. Bartlett und P. N. Rylander, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4275 (1951).

³⁸⁾ Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. L. Rubinstein) Amer. Pat. 2 143 924, C. 1939 II, 731.

³⁹⁾ V. Lampe, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1347 (1918).

⁴⁰⁾ M. Sommelet, Ann. Chimie **9**, 493 (1906).

⁴¹⁾ S. M. McElvain und T. P. Carney, J. Amer. chem. Soc. **68**, 5599 (1946).

⁴²⁾ C. A. Grob und P. Brenneisen, Helv. chim. Acta **41**, 1184 (1958).

⁴³⁾ A. Luniak, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 915, 1854 (1909).

⁴⁴⁾ K. Zeile und A. Heusner, Z. Naturforsch. **12b**, 661 (1957).

⁴⁵⁾ A. A. Morton und H. F. Holden, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1679 (1947).

t τ 9.1 (3H); m 8.5 (2H) und m 7.8 (2H); d 4.1 (1H; $J = 15.0$ Hz) und d ($J = 15.0$ Hz) von t ($J = 7.0$ Hz) bei 2.9 (1H).

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.37 H 8.82

4-Methyl-penten-(2)-säure-anhydrid (11): Aus der Säure⁴⁶⁾ (Sdp.₁₂ 110–112°) nach A zu 50%, Sdp.₃ 97°. — IR (Film): 1780 und 1723/cm. — NMR (rein): d τ 8.92 (6H; $J = 6.5$ Hz); m 7.5 (1H); dd 4.15 (1H; $J = 15.0$ und ~ 1 Hz); dd 2.9 (1H; $J = 15.0$ und 6.5 Hz).

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.20 H 8.82

α,α -Dimethyl-vinylessigsäure-anhydrid erhielt man in 62proz. Ausb. nach B aus der Säure⁴⁷⁾. n_D^{20} 1.4300 (Lit.⁴⁷⁾: 1.4295, Sdp.₁₆ 100–103°. — IR (Film): 1808 und 1755/cm. — NMR (rein): τ 8.71 (6H); q 4.95 (2H) und 4.0 (1H).

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.21 H 8.90

Isopropoxyessigsäure-anhydrid (13, R = i -C₃H₇): 65% Ausb. nach B; Sdp.₁₂ 130–132°; n_D^{20} 1.4229. — IR (Film): 1845 und 1750/cm. — NMR (rein): d τ 8.81 (6H; $J = 6.0$ Hz); Septett 6.15 (1H); s 5.60 (2H).

$C_{10}H_{18}O_5$ (218.2) Ber. C 55.03 H 8.25 Gef. C 55.07 H 8.59

α -Methoxy-propionsäure-anhydrid (16): Nach B zu 63%, Sdp.₁₂ 105–107°, n_D^{20} 1.4162. — IR (Film): 1845 und 1755/cm. — NMR (CCl₄): d τ 8.53 (3H; $J = 7.0$ Hz); q 6.05 (1H); s 6.60 (3H).

$C_8H_{14}O_5$ (190.2) Ber. C 50.52 H 7.42 Gef. C 50.43 H 7.70

α -Methoxy-isobuttersäure-anhydrid: Nach C zu 60%, Sdp.₁₂ 107–109°. — IR (Film): 1828 und 1752/cm.

$C_{10}H_{18}O_5$ (218.2) Ber. C 55.03 H 8.25 Gef. C 54.68 H 8.34

Acetoxyessigsäure-anhydrid (19): Ausb. 65% nach B, Sdp.₁ 140–143° (Lit.⁴⁸⁾: 178–180°/20 Torr). — IR (Film): 1850 und 1760/cm. — NMR (CCl₄): s τ 5.31 (3H); s 7.89 (2H).

α -Acetoxy-propionsäure-anhydrid (20): Nach B zu 60%, Sdp.₂ 107–110°, Schmp. 43–45°, farbl. grobe Kristalle. — IR (Film): 1835 und 1740/cm. — NMR (CCl₄): d τ 8.47 (3H; $J = 3.5$ Hz); s 7.90 (3H); q 4.95 (1H).

$C_{10}H_{14}O_7$ (246.2) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.78 H 5.90

α -Acetoxy-isobuttersäure-anhydrid (21): 62% nach B; Sdp._{0.5} 105–107°, Schmp. 52–55°. — IR (Film): 1822 und 1725/cm. — NMR (CCl₄): s τ 8.45 (12H); s 7.95 (6H).

$C_{12}H_{18}O_7$ (274.3) Ber. C 52.55 H 6.62 Gef. C 52.26 H 6.71

Darstellung der Ester

Folgende Ester wurden in üblicher Weise aus dem Säurechlorid und Alkohol in Benzol mit zugesetztem Pyridin bereitet. Ihre physikalischen Eigenschaften stimmten mit den beschriebenen überein: *Phenylessigsäure-benzylester*⁴⁹⁾ und *-phenylester*⁵⁰⁾, *Crotonsäure-allylester*⁵¹⁾, *-thiophenylester*⁵²⁾, *-[2,4-dichlor-phenylester]*⁵³⁾ und *-[2,4,6-trichlor-phenylester]*⁵⁴⁾, *4-tert.*

46) E. L. Foreman und S. M. McElvain, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1439 (1940).

47) H. Kwart und R. K. Müller, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5403 (1954).

48) O. Dimroth und R. Schweizer, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1378 (1923).

49) H. Weland und F. G. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **446**, 65 (1926).

50) W. Autenried und G. Thomae, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 435 (1924).

51) V. P. Golendeer, J. allg. Chem. (russ.) **10**, 1408 (1940); C. **1941** II, 2194.

52) A. A. Schlepich und F. B. Zienty, J. org. Chemistry **29**, 1910 (1964).

53) E. Ziegler und K. Gelfert, Mh. Chem. **90**, 1822 (1959).

54) S. Sakai, Japan Pat. 5075 (1955), C. A. **51**, 17994 (1957).

Butyl-cyclohexancarbonsäure-[4-tert.-butyl-cyclohexylester] (Isomerenmischung)⁵⁵), *Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylester*⁵⁶), *Phenoxyessigsäure-phenylester*⁵⁷), *Chlorameisensäure-isopropylester*⁵⁸).

4-Methyl-penten-(2)-säure-[2.4.6-trichlor-phenylester]: Ausb. 65%, farbl. Öl mit Sdp.₁ 128–130°. — IR (Film): 1757 und 1115/cm.

$C_{12}H_{11}Cl_3O_2$ (293.6) Ber. C 49.00 H 3.70 Gef. C 49.00 H 3.86

Pivalinsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester]: Farbl. Öl mit Sdp.₁ 114–117°, 55% Ausb. — IR (Film): 1760 und 1185/cm.

$C_{11}H_{11}Cl_3O_2$ (281.6) Ber. C 46.91 H 3.94 Gef. C 46.58 H 3.88

Äthoxyessigsäure-äthoxymethylester (**15**, R = C₂H₅): 10.0 g (0.50 Mol) *Natrium-äthoxyacetat* wurden unter Eiskühlung langsam unter Rühren mit 12.0 g (0.85 mMol) *Chlormethyl-äthyl-äther*⁵⁹) versetzt. Nach 1 Stde. bei Raumtemp. wurde restlicher α -Halogenäther bei Normaldruck, das Produkt (6.55 g, 81%) bei 80–83°/11 Torr destilliert. — IR (Film): 1760/cm. — NMR (CCl₄): τ 8.80 (6H); m zwischen 6.1 und 6.7 (4H); s 6.00 (2H); s 5.74 (2H).

Phenylessigsäure-[pyridyl-(2)-ester]: Zu 4.20 g (35.0 mMol) α -*Pyridon-Natrium*⁶⁰) tropft man unter kräftigem Rühren 4.62 g (35.0 mMol) *Phenylessigsäure-chlorid*. Das gelbe Öl wurde bei 130–170° (Bad) destilliert und erstarrte zu farblosen Kristallen mit Schmp. 48–51°. Ausb. 2.68 g (35%). — IR (KBr): 1760/cm.

Reinigung von Pyridin-N-oxid und den Lösungsmitteln

Pyridin-N-oxid (**1**) wurde mehrmalig bei 90–92°/0.001 Torr destilliert und im Exsiccator über P₂O₅ gelagert (Lit.²¹): Sdp.₁₅ 138–140°).

Die aromatischen *Lösungsmittel* wurden durch mehrstdg. Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen über CaCl₂ und frakt. Destillation gereinigt. Acetonitril wurde mit CaCl₂ vorgetrocknet, vom P₂O₅ abdestilliert und über frisch geschmolzenem K₂CO₃ oder besser über Molekularsieb aufbewahrt¹³).

Umsetzungen von Säureanhydriden, Estern und Säuren mit Pyridin-N-oxid (**1**) unter N₂

1. *Kohlendioxid-Ausbeute bei Reaktionen von Pyridin-N-oxid mit Säureanhydriden*: Die Umsetzungen wurden in einem magnetisch gerührten 100-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und angeschlossener Kühlfalle (CO₂/Trichloräthylen), der zwei Natronasbestrohre folgten, durchgeführt. Das Gefäß wurde mit N₂ gespült, der ein Natronasbestrohr passiert hatte, und mit einem elektrisch beheizten Ölbad thermostatisiert. Die gravimetrisch bestimmte CO₂-Ausbeute findet sich bei den Versuchsbeschreibungen.

2. *Diphenylessigsäure-anhydrid*: 1.90 g (20.0 mMol) **1** und 4.06 g (10.0 mMol) *Anhydrid* lieferten in 10 ccm Chlorbenzol innerhalb 21 Stdn. bei 80° 400.6 mg (9.25 mMol, 92.5%) CO₂. Der gleiche Ansatz bildete bei 50° 342.4 mg (77.8%), bei 120° 397.3 mg (90.2%) CO₂.

4.06 g (10.0 mMol) *Anhydrid* und 1.90 g (20.0 mMol) **1** wurden 18 Stdn. bei 80° in 90 ccm Chlorbenzol erhitzt, wobei 338.7 mg (7.72 mMol, 77%) CO₂ entwickelt wurden. Chlorbenzol und Pyridin wurden bei 50–60 Torr abdestilliert. *Pyridin* wurde nach Extraktion qualitativ

⁵⁵) H. Lau und H. Hart, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4899 (1959).

⁵⁶) B. S. Friedmann und S. M. Cotton, J. org. Chemistry **26**, 3754 (1961).

⁵⁷) Henkel und Cie, (Erf. W. Gründel, R. Heise und H. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 908 496, C. A. **52**, 10195 h (1958).

⁵⁸) C. S. Hamilton und C. Sly, J. Amer. chem. Soc. **47**, 435 (1925).

⁵⁹) C. S. Marvel und P. K. Porter, Org. Syntheses I, 377 (1932).

⁶⁰) T. Szokow, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2650 (1925).

als *Pikrat* mit Schmp. 166–168° (Lit.⁶¹): 167°) nachgewiesen. Der Destillationsrückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit verd. Natronlauge mehrmals extrahiert. Durch Ansäuern mit konz. Salzsäure isolierte man 1.64 g (7.76 mMol) *Diphenyllessigsäure* mit Schmp. 145–147° (Lit.⁶¹): 145°). Nach Abdestillieren des CH₂Cl₂ fällte man aus dem Rückstand in Äthanol 1.90 g (5.24 mMol, 52%) *2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Benzophenons* mit Schmp. 227–230° (Lit.⁶¹): 239°).

Aus einem Ansatz von 4.75 g (50 mMol) **1** und 20.30 g (50 mMol) *Anhydrid* in 100 ccm Chlorbenzol isolierte man nach 11 Stdn. bei 100° 11.0 g (50 mMol, 100%) *Diphenyllessigsäure*. Aus dem Rückstand der Destillation kristallisierten nach Anreiben mit Benzol 155 mg *Tetraphenyläthan* mit Schmp. 210–211° und Misch-Schmp. ohne Depression.

3. Derivate der Phenyllessigsäure

Phenyllessigsäure-anhydrid: Beim 16stdg. Erwärmen von 3.80 g (40.0 mMol) **1** mit 5.08 g (20.0 mMol) *Phenyllessigsäure-anhydrid* in 40 ccm Benzol auf 80° unter N₂ entwickelten sich 410 mg (46.6%) CO₂. Nach Abdestillieren des Benzols hinterblieben 7.85 g Rückstand. Davon wurden 4.40 g in Äthanol mit *Pikrinsäure* versetzt, wobei 4.70 g *Pikrat* mit Roh-Schmp. 145–165° erhalten wurden, das sich als Gemisch von *Pyridin*- und *Pyridin-N-oxid-pikrat* erwies. Aus weiteren 3.45 g Destillationsrückstand erhielt man mit *Dinitrophenylhydrazin* 1.15 g (46%) *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* mit Schmp. 240° (aus Äthanol/Essigester), Misch-Schmp. ohne Depression. Aus einem Parallelversuch isolierte man 3.55 g (26 mMol) *Phenyllessigsäure* mit Schmp. 74–76° (Lit.⁶¹): 76°). Ein Parallelversuch in Chlorbenzol unter Sauerstoff ergab 45% CO₂, 46% Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon und 89% *Pyridin-pikrat*. Nach der Reaktion von 2.54 g (10.0 mMol) *Anhydrid* mit 1.90 g (20.0 mMol) **1** in 75 ccm Benzol analysierte man im Destillationsrückstand gaschromatographisch 51 mg (0.22 mMol) bzw. 40 mg (0.18 mMol) *Phenyllessigsäure-benzylester*. Die Identifizierung erfolgte durch Retentionsvergleich in mehreren gaschromatographischen Kolonnen, z. B. 3 m Apiezon L (Kieselgur) bei 220°. Als Standard diente Benzophenon.

Nach Verseifung und erneuter Gaschromatographie analysierte man auf der gleichen Säule bei 151° 46 mg (0.43 mMol) *Benzylalkohol*. Vor der Verseifung war Benzylalkohol nicht nachweisbar (Silikonöl 550, 154°).

Bei einem Parallelversuch wurde der Retentionszeitvergleich als qualitative Analyse in einer Säule mit Carbowax 4000 – Dioleat durchgeführt. Das Ergebnis war innerhalb der Fehlergrenze unverändert.

Setzte man *Anhydrid* und **1** im Verhältnis 1:1 ein, so analysierte man 0.70 mMol *Phenyllessigsäure-benzylester*. Wenn **1** langsam zum *Anhydrid* getropft wurde, stieg die Ausb. auf 1.1 mMol an. Eine Probe des Esters wurde präparativ gaschromatographisch isoliert und durch den Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authent. Probe identifiziert.

In gleicher Weise wurden die Reaktionen verschiedener Derivate der Phenyllessigsäure mit *Pyridin-N-oxid* durchgeführt und aufgearbeitet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 10.

Polymerisationsversuche: Weder die Polymerisation von Acrylnitril noch die von Styrol wurde gestartet, wenn man die Monomeren mit *Pyridin-N-oxid* und Phenyllessigsäure-anhydrid, Diphenyllessigsäure-anhydrid oder Acetanhydrid auf 80° erwärmte. Durch γ -Picolin-*N*-oxid und α -Picolin-*N*-oxid und Phenyllessigsäure-anhydrid wurden beide Monomeren bei 80° polymerisiert.

⁶¹ R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, 3. Aufl., John Wiley, New York 1948.

Tab. 10. Reaktion von Derivaten der Phenylelessigsäure $ArCH_2CO_2R$ mit Pyridin-*N*-oxid (I)

R	mMol	mMol I	Solvens	ccm	Zeit (Std.)	Temp.	mg CO_2	mg ArCHO- DNP
<i>Ar</i> = C_6H_5								
$C_6H_5CH_2$	20.0	80.0	$C_6H_5Cl^{a)}$	20	6	140°	1	—
C_2H_5	20.0	80.0	Tetralin ^{a)}	65	24	200°	120	—
H	20.0	40.0	Tetralin ^{b)}	10	22	200°	200	957
α -Pyridyl	7.65	37.0	Dekalin	15	19	140°	58	630
C_6H_5	20.0	80.0	Tetralin ^{a)}	10	18	200°	723	3750
$OC(CH_3)_3$	20.0	20.0	C_6H_6	40	18	80°	795 ^{c)}	—
Anhydrid	120.0	20.0	CH_3CN	20	40	80°	248	2420
<i>Ar</i> = 4- $CH_3O-C_6H_4$								
Anhydrid	10.0	20.0	C_6H_5Cl	40	12	120°	288 ^{d)}	2240
<i>Ar</i> = 4- $O_2N-C_6H_4$								
Anhydrid	10.0	20.0	CH_3CN	20	23	80°	92	650 ^{e)}

a) Zusatz von 20.0 mMol Chinolin.

b) Zusatz von 10.0 mMol Chinolin.

c) 1.5% Toluol und 7.5% Pyridin wurden gaschromatographisch bestimmt.

d) 194 mg aus dem gleichen Ansatz in 20 ccm Acetonitril.

e) 1.99 g *p*-Nitro-phenylelessigsäure durch Basenextraktion.

4. Pivalinsäurederivate

Pivalinsäure-anhydrid: 9.30 g (50.0 mMol) *Anhydrid* und 19.0 g (200 mMol) **1** wurden 13 Std. in 50 ccm Dekalin auf 200° erhitzt, wobei 125 mg (50 mMol/Mol *Anhydrid*) CO_2 entwickelt wurden. Durch Destillation isolierte man anschließend 6.65 g (1.30 Mol/Mol *Anhydrid*) *Pivalinsäure*, 6.01 g **1** und 4.29 g (0.91 Mol/Mol *Anhydrid*) α -*Pyridon* (**5**) mit Schmp. 108° (Lit.⁶²⁾: 106–107°).

Pivalinsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester]: Aus 2.82 g (10.0 mMol) *Ester* und 3.80 g (40.0 mMol) **1** entwickelten sich in 10 ccm Diphenyläther bei 200° innerhalb 19 Std. 41.8 mg (9%) CO_2 . α -*Pyridon* (**5**) wurde qualitativ nachgewiesen.

5. *Cyclobutancarbonsäure-anhydrid*: 3.68 g (20.2 mMol) *Anhydrid*, 7.60 g (80 mMol) **1** und 2.58 g (20.0 mMol) *Chinolin* wurden in 20 ccm Tetralin 16 Std. auf 200° erhitzt, wobei sich 169.0 mg CO_2 (0.19 Mol/Mol *Anhydrid*) entwickelten. In eine zwischen Reaktionsgefäß und Natronasbestrohr geschaltete Kühlfalle war *Cyclobutanon* destilliert, das als *Dinitrophenylhydrazon* (432 mg, 0.08 Mol/Mol *Anhydrid*, Schmp. 142–147°, Lit.⁶¹⁾: 146°) bestimmt wurde. Durch Vakuumdestillation isolierte man 1.44 g (0.75 Mol/Mol *Anhydrid*) α -*Pyridon* mit Schmp. 108° und 2.18 g (1.08 Mol/Mol *Anhydrid*) *Cyclobutancarbonsäure*.

6. *Cyclohexancarbonsäure-anhydrid*: 10.7 g (44.8 mMol) *Anhydrid* erhitzte man 15 Std. mit 18.8 g (198 mMol) **1** in 50 ccm Chlorbenzol auf 140°, wobei 673.0 mg CO_2 (0.34 Mol/Mol *Anhydrid*) entstanden. Bei einem Parallelansatz in Dekalin hatten sich 45% CO_2 gebildet. Man destillierte 32% *Cyclohexanon* (als *Dinitrophenylhydrazon*, 3.98 g mit Schmp. 158–160°, Lit.⁶¹⁾: 160–162°) und 0.70 g (19%) α -*Pyridon*. Der Rückstand bestand aus 7.55 g (1.31 Mol/Mol *Anhydrid*) *Cyclohexancarbonsäure* und 0.21 g eines farb. Öls, das durch IR- und gaschromatographischen Retentionszeit-Vergleich (Silikonöl SE 30, 3 m, 182°) als *Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylester* erkannt wurde (Ausb. 2–3%).

7. *4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure-anhydrid*: 7.00 g (20.0 mMol) *Anhydrid-Isomeren-gemisch* lieferten mit 7.60 g (80.0 mMol) **1** in 20 ccm Chlorbenzol bei 140° in 18 Std. 209.2 mg

62) W. Koenigs und R. Geigy, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 589 (1884).

(24%) CO_2 , 1.58 g (0.84 Mol/Mol Anhydrid) α -Pyridon mit Schmp. 108°, 1.04 g (15%) 4-tert.-Butyl-cyclohexanon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] mit Schmp. 143–145° (Lit.⁶³): 151.3–153°) und 4.12 g (1.12 Mol/Mol Anhydrid) Säure. 4-tert.-Butyl-cyclohexancarbonsäure-[4-tert.-butyl-cyclohexylester] war selbst kapillarchromatographisch nicht nachweisbar.

Auch in einem 1:1-Ansatz unter langsamem Zutropfen des *N*-Oxids zum Anhydrid entstand der Ester nicht. Die CO_2 -Ausb. sank auf 10%.

8. *Bicyclo[2.2.2]octan-carbonsäure-(1)-anhydrid*: Aus der Reaktion von 2.90 g (10.0 mMol) Anhydrid, 3.80 g (40.0 mMol) **1** und 1.29 g (10.0 mMol) Chinolin in 10 ccm Tetralin isolierte man nach 19 Stdn. bei 200° 19.7 mg (4%) CO_2 , 305 mg α -Pyridon (32%) und 1.26 g (0.45 Mol/Mol Anhydrid) Carbonsäure.

9. 2,3-Dipropyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1) und Acetanhydrid: 1.68 g (10.0 mMol) Säure⁶⁴ und 3.06 g (30.0 mMol) Acetanhydrid wurden 30 Min. bei 100° gehalten und anschließend bei 140° mit 4.75 g (50.0 mMol) **1** in 12 ccm Tetralin versetzt. Nach 18 Stdn. bei 140° isolierte man 111 mg CO_2 (25%), nach weiterem 22stdg. Erhitzen auf 200° insgesamt 315 mg CO_2 (0.72 Mol/Mol Anhydrid) und 85% Pyridin (2.61 g als Pikrat). Weitere Produkte, insbesondere Cyclopropenon oder Octin, waren nicht nachweisbar. Lediglich 22 ccm nicht an Natronasbest absorbierbares Gas wurden aufgefangen, das nach dem IR-Spektrum aus Methan und CO bestand.

Ohne Pyridin-*N*-oxid entwickelten sich bei 200° nur 8% CO_2 .

10. *Benzoessäure-anhydrid*: 11.3 g (50.0 mMol) Anhydrid bildeten mit 4.75 g (50.0 mMol) **1** in 25 ccm Dekalin bei 200° in 19 Stdn. 37.3 mg (2%) CO_2 , 464 mg Pyridin (0.12 Mol/Mol Anhydrid), 4.12 g Benzoessäure (0.60 Mol/Mol Anhydrid) und 5.00 g Destillat im Siedebereich 170–200°/2 Torr. Es bestand aus wenig Benzoesäure-anhydrid, etwas Benzoessäure und hauptsächlich aus α -Benzoyloxy-pyridin (0.58 Mol/Mol Anhydrid) (IR, Film, CO 1750/cm; qualitativer N-Nachweis nach Lassaigne).

Aus 1.77 g des Esters isolierte man nach Verseifung mit 2*n* NaOH 0.97 g Benzoessäure und 0.49 g α -Pyridon. Erhitzte man α -Benzoyloxy-pyridin in Dekalin auf 200° mit 4 Mol **1**, so bildete sich kein CO_2 , aber Benzoessäure und Pyridon.

11. *Derivate ungesättigter Carbonsäuren*

Crotonsäure-anhydrid: 3.75 g (39.5 mMol) **1** und 1.47 g (0.96 mMol) Anhydrid erhitzte man in 10 ccm Chlorbenzol 18 Stdn. auf 140° im N_2 -Strom: 290 mg (0.75 Mol/Mol Anhydrid) CO_2 . In einer angeschlossenen –78°-Falle sammelten sich dabei 0.87 Mol Acrolein/Mol Anhydrid an (2.06 g Dinitrophenylhydrazon mit Schmp. und Misch-Schmp. 165–166° aus Äthanol/Essigester). 0.87 Mol Crotonsäure pro Mol Anhydrid wurden durch alkalische Extraktion isoliert. Ohne **1** bildete sich unter den Versuchsbedingungen kein CO_2 . Da Acrolein leicht polymerisiert, hing die Ausb. stark von den Versuchsbedingungen ab. In einem Parallelversuch wurden α -Pyridon oder Crotonsäure-allylester vergeblich gesucht.

In gleicher Weise wurden eine Reihe Crotonsäurederivate und andere α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate mit Pyridin-*N*-oxid umgesetzt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 11.

Vinylessigsäure-anhydrid (**6**): Von den in Tab. 2 angeführten Versuchen wird nur ein Beispiel beschrieben: Innerhalb 60 Min. tropfte man bei 140° 1.54 g (10.0 mMol) Anhydrid in 5.0 ccm Chlorbenzol zu 3.80 g (40.0 mMol) **1** in 5.0 ccm Chlorbenzol, wobei jeder Tropfen fast momentan reagierte. Nach 4 Stdn. waren durch den N_2 -Strom in die angeschlossene Kühlfalle 0.78 Mol Acrolein/Mol **6** getragen worden (1.84 g Dinitrophenylhydrazon mit

⁶³ E. L. Eliel und M. N. Rerick, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1367 (1960).

⁶⁴ C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1871 (1966).

Tab. 11. Reaktion von $RR'CH-CH=CH-COX$ mit Pyridin-*N*-oxid (1)

X	mMol	mMol 1	Sol- vens ^{a)}	ccm	Zeit (Stdn.)	Temp.	CO ₂ (mg)	DNP ^{b)} (mg)
<i>R = H; R' = H</i>								
OH	12	41 ^{c)}	I	10	14	140°	368	1750
OCH ₂ CH=CH ₂	30	120	I ^{d)}	30	4	140°	30	—
SC ₆ H ₅	20	80	II ^{e)}	20	5	200°	309	939
OC ₆ H ₃ Cl ₂ -(2.4)	10	40	II	10	21	200°	184	851
OC ₆ H ₂ Cl ₃ -(2.4.6)	10	40	II	10	22	200°	317	1120
<i>R = C₂H₅; R' = H</i>								
Anhydrid 9	20	80	III	20	8	140°	536 ^{f)}	2530 ^{g,h)}
<i>R = CH₃; R' = H</i>								
Anhydrid 7	20	80	I	20	18	140°	691	—
	20	80	III	15	4	140°	—	2950 ^{h,i)}
OH	10	50	III ^{k)}	12	18	140°	425	873
<i>R = R' = CH₃</i>								
Anhydrid II	15	60	III	20	1	140°	—	1550 ^{l)}
	5	20	I	3	21	140°	135	—
OH	20	100	III ^{m)}	10	4	140°	—	1280
OC ₆ H ₃ Cl ₂ -(2.4)	5	20	IV	5	21	200°	98	1280

^{a)} C₆H₃Cl = I; Tetralin = II; Phthalsäure-diäthylester = III; Diphenyläther = IV.

^{b)} Dinitrophenylhydrazon des Aldehyds RR'C=CH-CHO.

^{c)} + 0.9 mMol Pyridin + 15 mMol Acetanhydrid.

^{d)} + 30 mMol Chinolin.

^{e)} + 10 mMol Chinolin.

^{f)} In Chlorbenzol bestimmt.

^{g)} Schmp. 158–160° (Lit.⁶¹⁾; 160°; NMR (CDCl₃) $\overset{a}{H_3}C-\overset{b}{CH_2}-\overset{c}{CH}=\overset{d}{CH}-\overset{e}{CHO}$: a: t τ 8.90 (3H); b: Quintett 7.82 (2H); c: zwei t um 3.10 (1H); d: q 4.00 (1H); e: 0.5 (1H) (*J*_{ab} = 8, *J*_{bc} = 8, *J*_{cd} = 16, *J*_{de} = 8 Hz).

^{h)} In Tetralin: 18 mMol NMR-reine Hexen-(2)-säure bzw. Penten-(2)-säure.

ⁱ⁾ Schmp. 182–187° (Lit.⁶¹⁾; 190°.

^{k)} + 30 mMol Acetanhydrid.

^{l)} Schmp. 177–179° (Lit.⁶²⁾; 179°; NMR des Senecioaldehyds (CDCl₃): s τ 6.25 (3H); s 6.02 (3H); m 4.15 (1H);

^{d)} -2.03 (1H, *J* = 8 Hz).

^{m)} + 60 mMol Acetanhydrid.

Roh.-Schmp. 152–154° und Schmp. 165° aus Äthanol/Essigester, Lit.⁶¹⁾; 165°). CO₂-Ausb. 305 mg. Weder Pyridon noch Ester waren bei diesen oder den anderen Versuchen der Tab. 2 nachweisbar.

Aus einem Versuch von 3.08 g (20.0 mMol) *Anhydrid* in 20 ccm Tetralin mit 7.60 g (80.0 mMol) **1** bei 140° wurden nach 5 Min. Reaktionsdauer 1.39 g (81%) eines Gemisches von 88% *Crotonsäure* und 12% *Vinyllessigsäure* (NMR-Analyse) isoliert. Aus einem über 13 Stdn. bei 100° durchgeführten Versuch isolierte man 71% Säuregemisch, bestehend aus 71% *Vinyllessigsäure* und 29% *Crotonsäure* (NMR-Analyse).

Methacrylsäure-anhydrid: Aus 4.62 g (30.0 mMol) *Anhydrid* und 11.4 g (120 mMol) **1** in 30 ccm *o*-Dichlorbenzol mit 3.87 g *Chinolin* entstanden innerhalb 18 Stdn. bei 140° unter starker Verfärbung der zeitweise fluoreszierenden Lösung 495 mg CO₂ (37%) und 1.08 g (45%) *Pyridin* (77% im Parallelversuch), das in die angeschlossene Falle destilliert war. *Methacrylsäure-isopropenylester* war — auch bei abgewandelten Versuchsbedingungen — in keiner Destillationsfraktion nachweisbar. Der Destillationsrückstand war ein schwarzes Glas. Aus den säurehaltigen Destillationsfraktionen (IR) isolierte man durch Extraktion 3.60 g telomere Säuren (1.15 Mol/Mol *Anhydrid*). Ohne *Pyridin-N*-oxid entstanden im gleichen Versuch nur 10% CO₂.

Aus 1.72 g (20.0 mMol) *Methacrylsäure* und 3.80 g (40.0 mMol) **1** entstanden bei 200° in 20 Stdn. 688 mg (0.78 Mol/Mol Säure) CO₂ und schwarzes Polymerisat.

⁶²⁾ E. A. Braude und E. R. Jones, J. chem. Soc. [London] 1945, 500.

Tiglinsäure-anhydrid (8)

Identifizierung von Methyl-vinyl-keton als Reaktionsprodukt: Zu 2.73 g (15.0 mMol) *Anhydrid 8* in 5.0 ccm Phthalester tropfte man bei 140° in 10 Min. 5.70 g (60.0 mMol) **1** in 10.0 ccm Phthalester (Schwarzfärbung). Innerhalb 3.5 Stdn. entwickelten sich 329 mg (0.50 Mol/Mol **8**) CO₂. In der angeschlossenen Falle hatte sich eine stechend riechende Flüssigkeit angesammelt, die in CCl₄ aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen sowie mit MgSO₄ getrocknet wurde. IR- und NMR-Spektren stimmten mit den Spektren reinen *Methyl-vinyl-ketons* überein und sicherten die Abwesenheit von Crotonaldehyd. — NMR: CH₃ s τ 7.79 (3 H); —CH= m 3.80 (1 H); =CH₂ m 4.68 (2 H).

CO₂- und Pyridon-Bestimmung: Aus 1.95 g (21.5 mMol) **1** und 0.93 g **8** in 5.0 ccm Chlorbenzol entstanden in 15.5 Stdn. bei 140° 121 mg CO₂ (53%). *α*-Pyridon ließ sich nur qualitativ im teerigen Destillationsrückstand IR-spektroskopisch nachweisen.

Methyl-vinyl-keton- und Tiglinsäure-Bestimmung: Innerhalb 10 Min. tropfte man 1.82 g (10.0 mMol) **8** in 5.0 ccm Phthalester bei 140° zu 3.80 g (40.0 mMol) **1** in 5.0 ccm Phthalester. In der angeschlossenen Kühlfalle fällte man nach 6 Stdn. mit *Dinitrophenylhydrazin* 0.39 g des gelben, erstmals von *Nazarov* et al.⁶⁶⁾ beschriebenen Derivates unbekannter Struktur⁶⁷⁾ mit Schmp. 208–210° (Lit.⁶⁷⁾; 210°). Verlängerte man die Eintropfdauer auf 6 Stdn., so isolierte man 0.86 g des gleichen Derivates. Durch Extraktion und Destillation wurden 1.26 g (0.94 Mol/Mol **8**) reine *Tiglinsäure* erhalten.

Aus 4.75 g (50.0 mMol) **1**, 1.10 g *Tiglinsäure* (11.0 mMol) und 3.06 g *Acetanhydrid* (30.0 mMol) entstanden bei 140° in 21 Stdn. 323 mg CO₂ (0.66 Mol/Mol *Tiglinsäure*), aber nur 231 mg *DNP-Derivat*^{66,67)}.

Zimtsäure-anhydrid: 2.47 g (8.80 mMol) *Zimtsäure-anhydrid* erhitzte man mit 4.06 g (42.3 mMol) **1** 21 Stdn. in 22 ccm Benzol auf 140°. Es entstanden 6 mg CO₂ (0.01 Mol/Mol Anhydrid), 500 mg (0.38 Mol/Mol Anhydrid) *α*-Pyridon und 930 mg (0.46 Mol/Mol Anhydrid) *Zimtsäure*. Die CO₂-Ausb. in Tetralin bei 200° war 0.20 Mol/Mol Anhydrid.

α,α-Dimethyl-vinyllessigsäure-anhydrid: Beim Erhitzen von 2.10 g (10.0 mMol) *Anhydrid* mit 3.80 g (40.0 mMol) **1** in 10.0 ccm Diphenyläther auf 200° waren nach 18 Stdn. 444 mg CO₂ (1.01 Mol/Mol Anhydrid), 1.32 Mol *Pyridin* (isoliert als 4.08 g Pikrat) und 0.50 Mol *α,α-Dimethyl-vinyllessigsäure* pro Mol Anhydrid (0.57 g) entstanden. Isopropen war aus der Reaktionslösung auch i. Vak. nicht zu erhalten.

Aus *α,α-Dimethyl-vinyllessigsäure* entstanden bei 200° mit 2 Mol **1** nur 17% CO₂.

12. *α-Alkoxy-carbonsäure-anhydride*

Äthoxyessigsäure-anhydrid (13, R = C₂H₅): Aus 1.90 g (10.0 mMol) **13** (R = C₂H₅) und 3.80 g (40.0 mMol) **1** entstanden bei 4stdg. Erhitzen in 10.0 ccm Chlorbenzol auf 140° 373 mg (0.85 Mol/Mol Anhydrid) CO₂. Es erfolgte momentane Reaktion. In die angeschlossene Falle waren im Stickstoffstrom 2.89 g eines Gemisches von *Pyridin* (IR) und *Ameisensäure-äthylester* destilliert, von dem letzterer bei 50–80° abdestilliert wurde (Ausb. gaschromatographisch 328 mg = 0.44 Mol/Mol Anhydrid, 20% Nonylphthalat auf Kieselgel, 3 m, 89°). Aus dem Reaktionsrückstand destillierten bei 83–84°/12 Torr 357 mg (22%) *Äthoxyessigsäure-äthoxymethylester (15, R = C₂H₅)*. — IR (Film): 2980, 2880, 1760, 1120, 930/cm. —

NMR (CDCl₃) $\overset{a}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{b}{\text{CH}_2}-\overset{c}{\text{O}}-\overset{d}{\text{CH}_2}-\text{CO}-\text{O}-\overset{e}{\text{CH}_2}-\overset{f}{\text{O}}-\overset{g}{\text{CH}_2}-\overset{h}{\text{CH}_3}$: a + f: t τ 8.90 (6 H); b + e: Quintett 6.45 (4 H); c: s 6.00 (2 H); d: s 4.75 (2 H).

C₇H₁₄O₄ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.60 Gef. C 52.09 H 8.60

⁶⁶⁾ I. N. *Nazarov*, L. A. *Kazitsyna* und I. I. *Zeretskaya*, Zhur Obshchei Khim. (J. allg. Chem., russ.) **27**, 606 (1957), C. A. **51**, 16383e (1957).

⁶⁷⁾ H. J. *Shine*, J. org. Chemistry **24**, 1790 (1959).

Aus einem Parallelversuch dreifacher Ansatzgröße isolierte man durch Extraktion 3.35 g (0.58 Mol/Mol Anhydrid) *Äthoxyessigsäure*. Die Ergebnisse weiterer Versuche finden sich in Tab. 4.

Isopropoxyessigsäure-anhydrid (**13**, R = i-C₃H₇): Aus Tab. 4 wird nur ein charakteristischer Versuch beschrieben: Aus 3.80 g (40.0 mMol) **1** und 2.18 g (10.0 mMol) **13** (R = i-C₃H₇) bildeten sich in 10 ccm *o*-Dichlorbenzol bei 140° innerhalb 18 Stdn. 369 mg (0.82 Mol/Mol Anhydrid) CO₂. Durch Destillation in einer versilberten 15-cm-Kolonnen und quantitative Gaschromatographie (20% Nonylphthalat auf Kieselgel) isolierte man 607 mg (0.69 Mol/Mol Anhydrid) *Ameisensäure-isopropylester* (**14**, R = i-C₃H₇), Sdp.₇₆₀ 50–98°. — NMR (CDCl₃): Septett τ 4.85 (1 H); d 8.72 (6 H); s 2.00 (1 H).

Bei 98–120° destillierten 1.10 g *Pyridin* (0.69 Mol/Mol Anhydrid) und ab 130°/13 Torr *Pyridin-N-oxid* und *Isopropoxyessigsäure*, von der durch Extraktion 1.17 g (0.99 Mol/Mol Anhydrid) isoliert wurden.

Tropfte man in einem 1:1-Ansatz von je 30.0 mMol **1** und **13** (R = i-C₃H₇) das *N-Oxid* in 2 Stdn. zum Anhydrid, so entstanden 1.08 g (0.82 Mol/Mol **1**) CO₂. Bei der anschließenden Destillation isolierte man 4.53 g (0.81 Mol/Mol **1**) *Isopropoxyessigsäure-isopropoxymethylester* (**15**, R = i-C₃H₇) als würzig riechende Flüssigkeit mit Sdp.₁₂ 100–110°. — IR (Film): 2980, 1760, 1440, 1120, 930/cm. — NMR (CDCl₃) (CH₃)₂CH—O—CH₂—CO—O—CH₂—O—CH(CH₃)₂: a + f: d τ 8.84 (12 H); b + e: Septett 6.30 (2 H); c: s 6.00 (2 H); d: 4.70 (2 H).

C₉H₁₈O₄ (190.2) Ber. C 56.82 H 9.54 Gef. C 56.64 H 9.58

Isopropoxyessigsäure-isopropoxymethylester (**15**, R = i-C₃H₇): 1.79 g (9.45 mMol) **15** (R = i-C₃H₇) wurden innerhalb 5 Min. bei 200° zu 3.80 g (40.0 mMol) **1** und 1.29 g (10.0 mMol) *Chinolin* in 5.0 ccm Diphnyläther getropft. Nach 18 Stdn. hatten sich 33.4 mg (8%) CO₂ entwickelt, in der angeschlossenen Kühlfalle hatten sich 12% *Paraformaldehyd* (IR-Vergleich, DNP-Schmp. 166°, Lit.⁶¹): 166°) sowie 0.38 g (43%) *Ameisensäure-isopropylester* und 0.11 g (13%) *Isopropylalkohol* neben *Pyridin* abgeschieden (Gaschromatographie: XE-60 Säule der Fa. Varian-Aerograph, 3 m, 70°). Durch Destillation des schwarzen Reaktionsrückstandes und Extraktion isolierte man 0.90 g *Isopropoxyessigsäure* (80%).

Die Beschreibung verschiedener Kontrollversuche findet sich in l. c.⁶⁸.

α-Methoxy-propionsäure-anhydrid (**16**): Aus 1.90 g (10.0 mMol) **16** und 3.80 g (40.0 mMol) **1** entstanden in 10 ccm Chlorbenzol innerhalb 21 Stdn. in langsamer Reaktion bei 140° 244 mg (0.55 Mol/Mol **16**) CO₂. In der angeschlossenen Kühlfalle hatten sich 345 mg (45%) *Essigsäure-methylester* (Siliconöl DC 11 auf Kieselgel, 3 m, 45°) angesammelt. Durch Destillation und Extraktion isolierte man 0.81 g (77%) *α-Methoxy-propionsäure*. *α-Methoxy-propionsäure*-[*α*-methoxy-äthylester] war auch bei inverser Reaktionsführung nicht nachweisbar.

α-Methoxy-isobuttersäure-anhydrid reagierte noch langsamer mit **1**. 4.36 g (20.0 mMol) *Anhydrid* bildeten mit 7.60 g (80.0 mMol) **1** in 20 ccm Diphnyläther bei 200° folgende CO₂-Ausb.: Nach 16 Stdn. 1.10 g (1.25 Mol/Mol Anhydrid); nach 22 Stdn. 1.22 g (1.38 Mol/Mol Anhydrid); nach 44 Stdn. 1.37 g (1.56 Mol/Mol Anhydrid); gaschromatographisch (XE 60 Siliconöl auf Kieselgel, 3 m, 25°) analysierte man 862 mg (1.35 Mol/Mol Anhydrid) *Methanol* und 1.95 g (1.51 Mol/Mol Anhydrid) *Aceton*.

13. *Phenoxyessigsäure-anhydrid* (**13**, R = C₆H₅)

a) Aus 2.90 g (10.0 mMol) *Anhydrid* und 3.98 g (41.9 mMol) **1** in 10.0 ccm Chlorbenzol bildete sich bei 140° innerhalb 5 Min. stürmisch Gas. Nach 15 Stdn. wurden 314 mg (0.71 Mol/

⁶⁸) Dissertat. O. Krätz, Univ. München 1968.

Mol **13**, R = C₆H₅) CO₂ im angeschlossenen Natronasbestrohr ausgewogen. Im Parallelversuch isolierte man im Azotometer nach Dumas 0.64 Mol/Mol **13** (R = C₆H₅) Kohlenmonoxid (IR-Spektrum).

b) 5.74 g (20.0 mMol) *Anhydrid* und 7.60 g (80.0 mMol) **1** wurden in 20.0 ccm Chlorbenzol 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Es wurde mit dreimal 30 ccm 2*n* NaOH extrahiert. Der mit CO₂ gesättigten wäbr. Phase entzog man durch Perforieren mit Äther *Phenol*, das als *Tri-bromderivat*⁶¹⁾ isoliert wurde (3.07 g, 0.46 Mol/Mol *Anhydrid*) mit Schmp. 91–93° (Lit.⁶¹⁾: 95°). Durch Ansäuern der wäbr. Lösung und erneute Perforation erhielt man 2.07 g *Phenoxyessigsäure* (0.65 Mol/Mol *Anhydrid*) mit Schmp. 98–99° (Lit.⁶¹⁾: 96°).

c) Tropfte man 2.85 g (30.0 mMol) **1** in 20 ccm Chlorbenzol innerhalb 2.5 Stdn. zu 8.58 g (30.0 mMol) *Anhydrid* in 10 ccm Chlorbenzol bei 140°, so isolierte man durch Destillation bei 45–57°/0.5 Torr 7.78 g farbl. Destillat, dem die sauren Bestandteile durch Natriumhydrogencarbonat entzogen wurden. Die erneute Destillation lieferte 2.39 g (0.35 Mol/Mol **13**, R = C₆H₅) *Phenoxyessigsäure-phenylester* (**18**) als farbl. Nadeln mit Schmp. 59–60°. — IR (KBr): 1793, 1190/cm. — NMR (CDCl₃): m um τ 3 (10 H); s 5.35 (2 H).

Aus einer an die Apparatur angeschlossenen Falle isolierte man 0.86 g *Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds* (20%), das durch Misch-Schmp. charakterisiert wurde.

14. *α*-Acetoxy-carbonsäure-anhydride

Acetoxyessigsäure-anhydrid (**19**): 2.18 g (10.0 mMol) **19** und 3.80 g (40.0 mMol) **1** wurden in 10 ccm Chlorbenzol bei 140° vereinigt, wobei unter Aufschäumen Reaktion eintrat. Nach 7.5 Stdn. wog man 351 mg CO₂ (0.80 Mol/Mol **19**) aus. Im Parallelversuch sammelten sich in einer angeschlossenen, mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefüllten Falle 238 mg Niederschlag mit Schmp. 160–163° (Lit.⁶¹⁾ für *CH₂O-DNP*: 166°, Ausb. 0.10 Mol/Mol **19**. Die Kolbenrückstände der beiden Ansätze wurden gemeinsam destilliert. Mit Chlorbenzol destillierten 0.65 g *Essigsäure* über (acidimetrisch und gaschromatographisch bestimmt, 0.54 Mol/Mol **19**). Die weiteren Fraktionen bestanden aus **1** und *Acetoxyessigsäure*.

α-Acetoxy-propionsäure-anhydrid (**20**): Bei gleicher Versuchsführung wie oben isolierte man aus 3.80 g (40.0 mMol) **1** mit 2.44 g (10.0 mMol) **20** in 10 ccm Chlorbenzol nach 17 Stdn. bei 140° 326 mg CO₂ (0.74 Mol/Mol **20**), 0.55 g (0.24 Mol/Mol **20**) *Acetaldehyd*-[2,4-dinitrophenylhydrazon] mit Schmp. 148–152° (Lit.⁶¹⁾: 168°, ohne Depression beim Misch-Schmp., und 0.56 g (0.47 Mol/Mol **20**) *Essigsäure* sowie 0.55 g (0.23 Mol/Mol **20**) *α*-Acetoxy-propionsäure. Ein Ester konnte selbst bei inverser Reaktionsführung nicht isoliert werden.

α-Acetoxy-isobuttersäure-anhydrid (**21**): 5.48 g (20.0 mMol) **21** wurden mit 7.60 g (80.0 mMol) **1** und 2.58 g (20.0 mMol) *Chinolin* in 20 ccm Diphenyläther 20 Stdn. auf 200° erhitzt. Es entstanden dabei 1.59 g (1.81 Mol/Mol **21**) CO₂ (Hauptmenge innerhalb 3 Stdn.). In der Falle hatten sich 4.69 g Flüssigkeit angesammelt. Aus 1.09 g davon erhielt man 0.81 g *Aceton*-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (0.73 Mol/Mol **21**). Aus 1.87 g des Destillats ließen sich mit Äther 0.21 g *Essigsäure* (Acidimetrie und Gaschromatographie) isolieren. Durch Extraktion der ersten Fraktionen der Destillation des Rückstandes isolierte man weitere 0.46 g *Essigsäure*, also insgesamt 0.88 Mol/Mol **21**.

α-Acetoxy-isobuttersäure: Aus 2.92 g (20.0 mMol) *α*-Acetoxy-isobuttersäure bildeten sich mit 3.80 g (40.0 mMol) **1** und 1.29 g (10.0 mMol) *Chinolin* bei 200° in 15.5 Stdn. 818 mg (0.93 Mol/Mol Säure) CO₂ und 579 mg (0.49 Mol/Mol Säure) *Aceton* (gaschromatographisch). *Essigsäure* und *Pyridin* wurden qualitativ nachgewiesen. Für Kontrollversuche s. l. c.⁶⁸⁾.

15. *Chlorameisensäure-benzylester* bzw. *-isopropylester*: Zu 0.78 g (9.80 mMol) *Pyridin* und 3.78 g (39.7 mMol) **1** in 5.0 ccm Phthalester tropfte man bei 140° innerhalb 5 Min. 1.70 g (10.0 mMol) *Chlorameisensäure-benzylester* in 5.0 ccm Phthalester. Es entwickelte sich

quantitativ CO_2 ; durch Destillation und Fällung isolierte man 296 mg rohes *Benzaldehyd*-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (11%). Führte man die Reaktion mit *Benzylchlorid* anstelle von Chlorameisensäure-benzylester durch, so isolierte man 8% *Benzaldehyd* als DNP-Derivat. Aus *Chlorameisensäure-isopropylester* entstand unter ähnlichen Bedingungen fast quantitativ CO_2 , aber kein Aceton.

16. *Di-OO-tert-butyl-diphenyldiperoxymalonat*: 385 mg (0.96 mMol) umkristallisierter *Perester* mit Schmp. 66–67° (Zers.) (Lit.²⁸); 66.4–67.6°, Zers.) wurden mit 400 mg (4.20 mMol) **1** in 5.0 ccm Cumol 18 Stdn. auf 70° erwärmt, wobei sich 36.5 mg CO_2 (86%) entwickelten. Man fällte 89.4 mg *Benzophenon*-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (25%) mit Schmp. 231–235° (Lit.⁶¹); 239°. Beim gleichen Versuch ohne **1** erhielt man 33.3 mg CO_2 (78%) und 83.2 mg DNP-Derivat (24%).

[70/69]