

235. Über die Decarboxylierung von 1,2,3-Tricarbonsylverbindungen: 5,6-Diaryl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyrone.

II. Mitteilung über Reduktone¹⁾

von H. Dahn und H. Hauth²⁾.

(14. X. 57.)

In der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die Herstellung von 5,6-Diaryl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyronen (II) durch desaminierende Dehydrierung der synthetisch leicht zugänglichen 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyrimidinone (I)³⁾⁴⁾. II gehört zur Klasse der Tricarbonsylverbindungen, Stoffe, die bekanntlich zu Decarboxylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen neigen; in der vorliegenden Mitteilung geben wir die Resultate von Decarboxylierungsversuchen mit II wieder⁵⁾.

Erhitzt man II (Ar = Ar' = Phenyl) in 2-n. wässriger Säure, so lassen sich volumetrisch oder gravimetrisch ca. 90% d. Th. CO₂ nachweisen. Aus der Reaktionslösung wurden in 76% Ausbeute farblose Nadeln einer nicht reduzierenden Verbindung C₁₆H₁₂O₃ isoliert, die nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit dem bekannten⁶⁾⁷⁾ 2-Keto-3,4-diphenyl-butyrolacton (III) vom Smp. 212–213° identisch war. Reduktonartig reduzierende Verbindungen konnten daneben nicht nachgewiesen werden; im Gegensatz zum Verhalten verwandter Dehydro-reduktone, z. B. 4-Phenyl-2,3-diketo-butyrolacton⁸⁾, Dehydro-ascorbinsäure⁹⁾, Alloxan¹⁰⁾, Chinisatin¹¹⁾, 2,3,4-Triketo-thiachroman¹²⁾ und anderer Tricarbonsylverbindungen ist die Decarboxylierung von II also nicht von einer Reduktonbildung begleitet, offenbar weil hier keine reduzierend wirkenden Zwischenprodukte gebildet

¹⁾ 10. Mitteilung: H. Dahn & H. Hauth, *Helv.* **40**, 2249 (1957).

²⁾ Aus der Dissertation H. Hauth, Basel 1957.

³⁾ H. Dahn, R. Fischer & Lotte Loewe, *Helv.* **39**, 1774 (1956).

⁴⁾ H. Dahn, Lotte Loewe & H. Hauth, *Helv.* **40**, 1521 (1957).

⁵⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Dahn & H. Hauth, *Chimia* **10**, 262 (1956).

⁶⁾ E. Erlenmeyer jun. & N. Knight, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2222 (1894); E. Erlenmeyer jun., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 3119 (1905).

⁷⁾ W. Dieckmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 1033 (1910), Anm. 2.

⁸⁾ H. Dahn & H. Hauth, *Helv.* **39**, 1366 (1956).

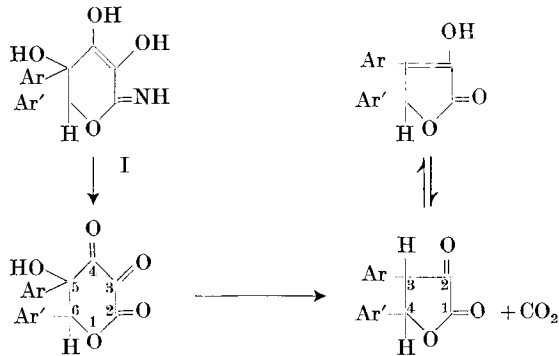
⁹⁾ R. W. Herbert, E. L. Hirst, E. Percival, R. Reynolds & F. Smith, *J. chem. Soc.* **1933**, 1270; H. Hasselquist, *Arkiv f. Kemi* **7**, 121 (1954); H. v. Euler & H. Hasselquist, *Arkiv f. Kemi* **8**, 67 (1955).

¹⁰⁾ F. Wöhler & J. Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* **26**, 308 (1838); G. M. Richardson & R. K. Cannon, *Biochem. J.* **23**, 68 (1923).

¹¹⁾ L. Kalb, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 1460 (1911).

¹²⁾ F. Arndt & B. Eistert, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **62**, 36 (1929).

werden, die einen Teil des Ausgangsmaterials zum Endiol reduzieren könnten⁸⁾ 12).



II Ar = Ar' = Phenyl

IIa Ar = Phenyl, Ar' = m-Chlorphenyl

IIb Ar = Ar' = m-Nitrophenyl

IIc Ar = m-Nitrophenyl, Ar' = Phenyl

III Ar = Ar' = Phenyl

IIIa Ar = Phenyl, Ar' = m-Chlorphenyl

IIIb Ar = Ar' = m-Nitrophenyl

IIIc Ar = m-Nitrophenyl, Ar' = Phenyl

Da bei der Bildung von III die 5-ständige tertiäre HO-Gruppe von II abgespalten wird, war mit dem intermediären Auftreten von Carboniumionen und daher mit Umlagerungen z. B. vom *Wagner-Meerwein*'schen Typus zu rechnen. Um dies zu prüfen, wurde die Decarboxylierung mit 5-Phenyl-6-m-chlorphenyl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyron (IIa) wiederholt, in dem die beiden Benzolkerne von II durch Monosubstitution differenziert waren. Hierbei wurden 94% CO₂ und 72% 2-Keto-3-phenyl-4-m-chlorphenyl-butyrolacton (IIIa) erhalten, dessen Identität durch unabhängige Synthese aus Phenylbrenztraubensäure und m-Chlorbenzaldehyd gesichert wurde. Dies zeigt, dass die Decarboxylierung von II ohne Platzänderung der Arylgruppen vor sich geht. In analoger Weise lieferten die nitrosubstituierten Tricarbonsäureverbindungen IIb und IIc die entsprechenden Fünfringlactone IIIb und IIIc in befriedigenden Ausbeuten. Die Gewinnung der Ketolactone III auf dem hier angegebenen Wege über die Reduktone I geht auf allen Stufen sehr glatt vonstatten und dürfte in manchen Fällen dem klassischen Verfahren⁶⁾ 7) der Kondensation von Arylbrenztraubensäuren vorzuziehen sein.

Die Keto-diaryl-butyrolactone III sind wohlkristallisierte Verbindungen; infolge Enolisation zeigen sie grüne bis violette FeCl₃-Reaktion. Die Enoltitration ergab für III in alkoholischer Lösung ca. 50% Enolgehalt¹³⁾. Demgemäss besitzt das UV.-Absorptionsspektrum in Feinsprit eine kräftige K-Bande des Enols bei 286 m μ sowie die R-Bande der Ketoform als Schulter bei ca. 340 m μ (Fig. 1). Das IR.-Spektrum der Substanz III in Nujol zeigt Banden bei 3,07 μ (intermolekular assoziierte HO-Gruppe) und 5,78 μ (α , β -ungesättigtes

¹³⁾ Versuch von P. D. Dr. Lotte Loewe.

Lacton), woraus hervorgeht, dass im festen Zustand die Enolform vorliegt, wie es bereits für α -Keto-butyrolacton und α -Keto- β -phenyl-butyrolacton festgestellt worden war¹⁴).

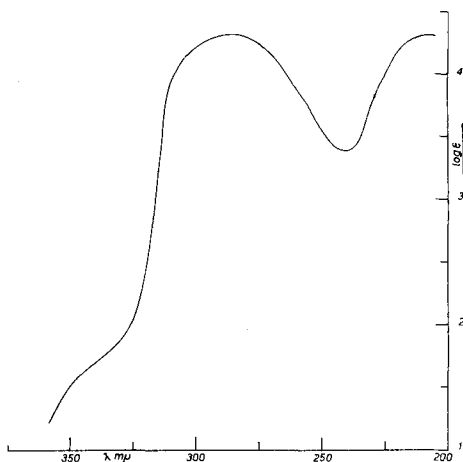
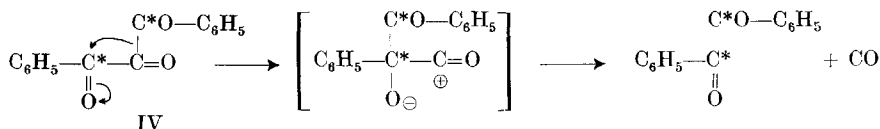


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektrum von 2-Keto-3,4-diphenyl-butyrolacton (III) in Feinsprit (gemessen mit einem Spektrophotometer Unicam SP-500).

Die Decarboxylierung von II lässt sich unter Herausspaltung entweder der endständigen oder der mittelständigen Carbonylgruppe formulieren. Die Frage, welche Carbonylgruppe aus Tricarbonylverbindungen als CO₂ bzw. CO fortgeht, ist bisher nur in zwei Fällen entschieden worden. *Roberts et al.*¹⁵) fanden mit Hilfe von radioaktiver Indizierung, dass bei der Reaktion von Diphenyl-triketon (IV) mit NaOH (\rightarrow Benzoin + CO₂) oder mit AlCl₃ (\rightarrow Benzil + CO) die *mittlere* Carbonylgruppe herausgespalten wird. Zur Erklärung wurde angenommen, dass eine Benzoylgruppe anionotrop in einer Art von Benzilsäure-Umlagerung an das C-Atom einer endständigen Carbonylgruppe wandert:



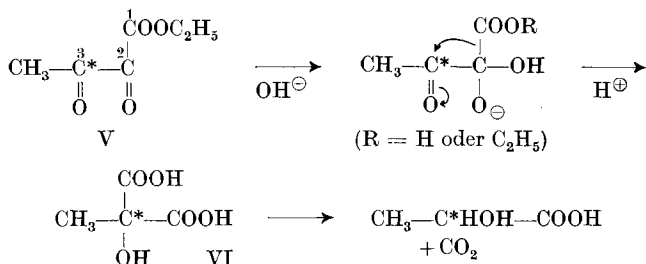
Eine analoge Wanderung einer Carboxyl- oder Carbäthoxylgruppe wurde von *Neville et al.*¹⁶) bei der alkalischen Decarboxylierung von α, β -Diketo-buttersäureester (V) festgestellt; als erstes Pro-

¹⁴) *H. Hift & H. R. Mahler*, J. biol. Chem. **198**, 908 (1952).

¹⁵) *J. D. Roberts, D. Smith & C. Lee*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 618 (1951).

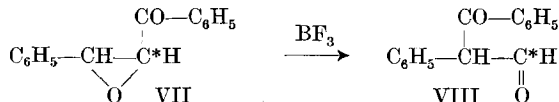
¹⁶) *H. Davis, E. Grovenstein & O. K. Neville*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3304 (1953).

dukt wurde Methyltartronsäure (VI) isoliert, in der die ursprünglich vorhandene und die aus C-2 neu gebildete Carboxylgruppe ununterscheidbar geworden waren. Die ehemaligen C-1 und C-2 werden daher bei der Decarboxylierung zu Milchsäure in gleicher Weise betroffen.



Die Decarboxylierung II \rightarrow III lässt sich in analoger Weise über die Benzilsäureumlagerung einer Acylgruppe formulieren.

Anionotrope C—C-Wanderungen von Acylgruppen (an Stelle von Alkyl- oder Arylgruppen) sind ungewöhnlich; bei Acylwanderungen handelt es sich sonst meistens um Kationotropie. Immerhin lassen sich für die Acyl-Anionotropie ausser den genannten Benzilsäure-Umlagerungen (für die noch weitere Beispiele zu vermuten sind) auch solche Analogien anführen, die unter dem Einfluss elektrophiler Agentien vor sich gehen. Z. B. konnte *House*¹⁷⁾ bei der Umlagerung von Chalkonoxyd (VII) zu Formyl-desoxybenzoin (VIII) Acylwanderung nachweisen:



Weitere Beispiele sind: die Bildung von Artemisiaketon durch Retropinakolinumlagerung nach *Eschenmoser, Schinz* et al.¹⁸⁾, die Wanderung einer Carbäthoxylgruppe bei der Umlagerung von Phenyl-oxypivalinsäure zu Dimethylatropasäure¹⁹⁾ sowie die Carboxylwanderung bei der Umlagerung von Cinen- in Geronsäure²⁰⁾.

Um im vorliegenden Fall zu entscheiden, ob bei der Decarboxylierung von II Acylwanderung eintritt oder nicht, wurde radioaktive Indizierung benutzt. Zu diesem Zweck wurde C-2-markiertes I*⁴⁾ zu 5,6-Diphenyl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyron-2-¹⁴C (II*) dehydriert und dieses mit 2-n. HCl decarboxyliert. Bei Acylwanderung wäre völlige oder teilweise Abspaltung von (unmarkiertem) C-3 als CO₂ und entsprechende Verringerung der Aktivität zu erwarten. Die im Experiment entwickelte CO₂-Menge betrug 93% (bezogen auf II-Monohydrat); diese wies im Rahmen des Versuchsfehlers die gleiche molpezifische Aktivität auf wie II* (Tab. 1). Das aus der

¹⁷⁾ H. O. House, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1235 (1954); **78**, 2298 (1956).

¹⁸⁾ A. Eschenmoser, H. Schinz, R. Fischer & J. Colonge, Helv. **34**, 2329 (1951).

¹⁹⁾ E. Blaise & A. Courtot, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **141**, 724 (1905); Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 360, 589 (1906).

²⁰⁾ J. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1617 (1955); J. Meinwald & C. Cornwall, ibid. **77**, 5991 (1955).

Reaktionslösung in 75% Ausbeute isolierte Fünfringlacton III besass dagegen nur geringe Aktivität, die zudem bei jeder Umkristallisation auf fast die Hälfte sank; als die molspezifische Aktivität von III hierbei auf weniger als 1% von derjenigen des Ausgangsmaterials II* gefallen war, wurde wegen Erreichen der Fehlergrenze abgebrochen. Die verunreinigende Aktivität von III stammte aus der Mutterlauge, die in der Tat die gleiche geringe spezifische Aktivität (bezogen auf die Gewichtseinheit organischer Substanz) zeigte wie rohes III; angesichts der CO₂-Ausbeute von weniger als 100% dürfte die geringe Mutterlaugeaktivität von Nebenreaktionen herrühren. Das Ergebnis zeigt, dass bei der Decarboxylierung ausschliesslich die 2-ständige Carbonylgruppe von II (Lactongruppe) abgespalten wird, dass hier also ein anderer Mechanismus vorliegt als bei den oben erwähnten Umlagerungen¹⁵⁾¹⁶⁾.

Tabelle 1.

Verteilung der Radioaktivität bei der sauren Verseifung von II*.

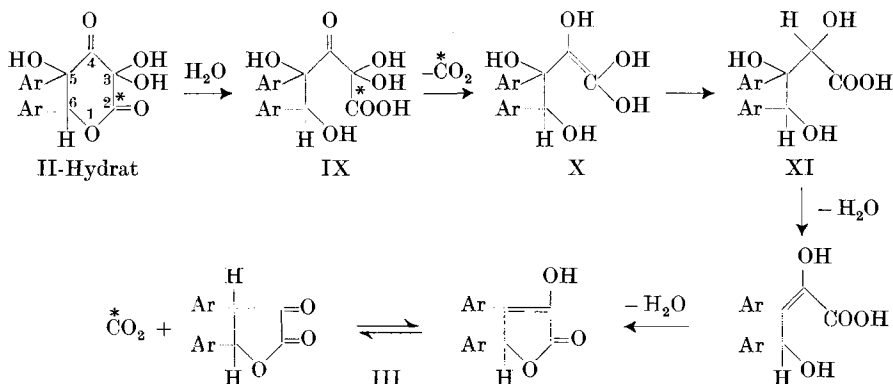
Substanz	Molspez. Aktivität ipm/mMol · 10 ⁻⁶	Substanz	Spez. Aktivität ipm/mg C
I*	1,53	Rohes III aus II	538
II* (Monohydrat)	1,49	Mutterlauge	555
BaC*O ₃ aus II*	1,47		
III aus II, roh	0,14		
III, gereinigt	0,01		

Zur Deutung dieser Befunde lässt sich ein Reaktionsweg der Decarboxylierung II → III formulieren, der über folgende Stufen verläuft: II ist bereits in fester Form hydratisiert, und zwar an C-3¹⁾; durch Hydrolyse des Lactonringes entsteht das α, β -Diketosäurehydrat IX. β -Ketosäuren werden sehr leicht decarboxyliert, wobei als erstes Produkt, auf direktem Wege oder über einen cyclischen Mechanismus, das Enol des sich bildenden Ketons entsteht²¹⁾. Im Falle von IX ist das entsprechende Zwischenprodukt als Entriol X zu formulieren; Entriole konnten in verwandten Fällen als Zwischenprodukte von endlicher Lebensdauer nachgewiesen werden²²⁾. Die weitere Umwandlung des Entriols X zum Ketolacton III dürfte über mehrere rasche Stufen verlaufen, deren Reihenfolge einstweilen nicht festgelegt werden kann. Eine Möglichkeit besteht in der „Ketisierung“ von X zur α, β, γ -Trihydroxysäure XI, die als β -Hydroxysäure Wasser abspaltet und als γ -Hydroxysäure den Lactonring schliesst, wodurch die Enolform von III entsteht. Es ist jedoch auch eine Variante denkbar, in der „Ketisierung“ und Wasserabspaltung von X in einer Stufe

²¹⁾ K. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. **58**, 240 (1936); B. R. Brown, Quart. Reviews **5**, 131 (1951).

²²⁾ H. Dahn & G. Rotzler, unveröffentlichte Versuche.

vor sich gehen⁵), oder eine andere, in der zuerst der Lactonring durch Addition an die Entriolgruppe in X geschlossen wird.



Nachdem sich gezeigt hatte, dass die saure Decarboxylierung der Tricarbonylverbindung II nach einem anderen Mechanismus (ohne Umlagerung) verläuft als die alkalische Decarboxylierung von Diphenyltriketone¹⁵) und von Diketobuttersäureester¹⁶) (mit Umlagerung), fragten wir uns, ob auch II unter anderen Reaktionsbedingungen die Decarboxylierung *mit* Umlagerung zeigen könnte. Zu diesem Zweck wurde II den verschiedenen von *Roberts et al.*¹⁵) angewendeten Reaktionsbedingungen unterworfen. In keinem Fall war jedoch die Bildung von III zu beobachten (s. experimentellen Teil). Mit AlCl_3 in indifferenten Lösungsmitteln wurden nur 0,3–0,5 Mol CO_2 entwickelt, daneben in einzelnen Versuchen CO; es resultierte ein öliges Gemisch, das Benzaldehyd enthielt. — In *verd. NaOH* bei 20° waren nur 0,15 Mol CO_2 nachweisbar; es bildeten sich rasch Benzoin und Benzaldehyd, daneben waren α, β -Diphenylglycerinsäure, Oxalsäure und eine geringe Menge an 5,6-Diphenyl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyron¹) isolierbar; letzteres muss durch Reduktion eines Teils von II entstanden sein, offenbar mit Hilfe eines reduzierend wirkenden Abbauprodukts. III wurde nicht gefunden, obwohl es unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Vermutlich stehen unter alkalischen Bedingungen Aldolspaltungen im Vordergrund.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind korrigiert (*Kofler-Block*); Zersetzungspunkte wurden bei raschem Aufheizen (10°/min) bestimmt. Zur Analyse wurden die Substanzen bei 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet.

Decarboxylierungsapparatur. Zur Decarboxylierung wurden die Substanzen mit *verd. wässriger Säure* in einem Zweihalskolben mit Gasleitungsrohr und Rückflusskühler unter Durchleiten von CO_2 -freiem N_2 erhitzt. An den Rückflusskühler war zur Bestimmung des CO_2 mittels Kugelschliff ein Absorptionsgefäß mit Ablasshahn nach

Dauben et al.²³⁾ (jedoch mit schräggestellter Glasfritte) mit 40 ml 0,1-n. carbonatfreier NaOH abgeschlossen. Nach beendeter Reaktion wurde die Absorptionsflüssigkeit in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gespült und durch Zusatz von 5 ml n. NH₄Cl-Lösung und 10 ml 0,15-n. BaCl₂-Lösung BaCO₃ gefällt. Dieses wurde über eine Glasfritte abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Für kleine BaCO₃-Mengen (< 40 mg) bei markierten Verbindungen wurde eine nach Anderson et al.²⁴⁾ montierte Glasfritte, die zwischen den plangeschliffenen Scheiben eines Filterrohres nach van Slyke et al.²⁵⁾ eingespannt war, verwendet.

Decarboxylierung von 5, 6-Diphenyl-5-hydroxy-3, 4-diketo-tetrahydro-2-pyron (II). Mit HCl. 635 mg II (2,0 mMol Monohydrat¹⁾) wurden mit 30 ml 2-n. HCl 60 min auf 100° erhitzt. Es wurden 347 mg BaCO₃ (87%) gebildet. Die aus dem Reaktionsgemisch ausgeschiedenen Kristalle wurden nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 387 mg (76%) vom Smp. 212–213°. Der Misch-Smp. mit authentischem III (s. u.) zeigte keine Depression. Die Mutterlauge enthielt 12 mg Benzaldehyd (3%), bestimmt durch Titration mit Hydroxylamin-HCl.

Mit Wasser, Eisessig oder AlCl₃ unter verschiedenen Bedingungen verlief die Reaktion wenig einheitlich (Ergebnisse s. Tab. 2). Zur Prüfung auf CO wurde hinter das CO₂-Absorptionsgefäß eine 0,05-proz. wässrige PdCl₂-Lösung geschaltet. In den Versuchen mit AlCl₃ wurde vor und hinter den Decarboxylierungskolben je ein Rohr mit Mg(ClO₄)₂ gebracht.

Tabelle 2.
Decarboxylierung von II.

Milieu	Temp.	% CO ₂	CO	% III
Wasser	100°	56	–	26
Eisessig	120°	78	–	46
Eisessig + 2 Mol Cu(OCOCH ₃) ₂	120°	79	–	30
AlCl ₃ -Benzol	80°	33	–	– (Öl)
AlCl ₃ -Nitrobenzol	100°	37	+	–
AlCl ₃ -CS ₂	50°	0	–	–
AlCl ₃ trocken	140°	50	+	–
II ohne Zusatz	140°	55	–	–

Mit Natronlauge. 4,1 g II (13 mMol Monohydrat) wurden mit 30 ml 2-n. NaOH unter N₂ bei 20° stehengelassen. Aus der orangefarbenen Lösung begannen sich nach ca. 5 min farblose Nadeln abzuscheiden. Nach 3 Std. wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 480 mg (17%) farblose Prismen vom Smp. 134–136° = Benzoin (Mischprobe). — Die Extraktion der alkalischen Mutterlauge mit Äther ergab 234 mg gelbbraunes Öl, das intensiv nach Benzaldehyd roch. — Die wässrige Reaktionslösung wurde in einem Zweihalskolben unter N₂ mit 2-n. H₂SO₄ angesäuert und das entstandene CO₂ wie beschrieben absorbiert: 395 mg BaCO₃ (15%). Beim Ansäuern schieden sich farblose Kristalle aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden; mit kaltem Äther liess sich ein Teil der Kristalle lösen. Der ätherlösliche Teil der Kristalle reduzierte Tillmans' Reagens; nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther wurden 252 mg (6%) farblose Prismen vom Smp. 199–201° erhalten, die sich papierchromatographisch als 5, 6-Diphenyl-3, 4, 5-trihydroxy-5, 6-dihydro-2-pyron¹⁾ identifizieren liessen. — Der in kaltem Äther nicht lösliche Teil der Kristalle wurde aus Methanol-Benzol-Petrol-

²³⁾ W. G. Dauben, J. Reid & P. Yankwich, *Analyt. Chemistry* **19**, 828 (1947).

²⁴⁾ R. Ch. Anderson, Y. Delabarre & A. A. Bothner-By, *Analyt. Chemistry* **24**, 1298 (1952).

²⁵⁾ D. van Slyke, R. Steele & J. Plazin, *J. biol. Chemistry* **192**, 769 (1951).

äther umkristallisiert: 485 mg (14%) farblose Prismen vom Smp. 208—210°; Misch-Smp. mit authentischer α , β -Diphenylglycerinsäure²⁶⁾ ohne Depression. — Die saure Mutterlauge wurde anschliessend mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft; es blieben 1,06 g gelbes Öl zurück (26% der eingesetzten Substanzmenge), das schwach reduzierte, aus dem aber keine Kristalle gewonnen werden konnten. — Schliesslich wurde die saure wässrige Phase noch im *Kutscher-Steudel*'schen Apparat 44 Std. mit Äther extrahiert. Es wurden aus dem Äther 0,72 g gelbes Öl erhalten, aus dem sich durch Zusatz von wenig abs. Äther 92 mg Oxalsäure (8%) vom Smp. 186—188° (Mischprobe; Diphenylaminreaktion²⁶⁾) gewinnen liessen.

Decarboxylierung von 5-Phenyl-6-m-chlorphenyl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyron (IIa). 500 mg IIa (1,4 mMol Monohydrat¹⁾) wurden wie beschrieben mit 30 ml 2-n. HCl unter Rückfluss gekocht. Nach 15 min begann die CO₂-Entwicklung; gleichzeitig schieden sich Kristalle aus. Nach 1 Std. wurden 266 mg BaCO₃ (94%) gewonnen. Die Reaktionslösung wurde nach Erkalten filtriert, die gelblichen Kristalle mit Wasser und Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 295 mg (73%) farblose Blättchen vom Smp. 189—191°. *Tillmans*' Reagens wurde nicht entfärbt; der Misch-Smp. mit authentischem IIIa (s. u.) zeigte keine Depression.

Decarboxylierung von 5,6-Di-m-nitrophenyl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyron (IIb). 820 mg IIb (2,0 mMol Monohydrat¹⁾) wurden in 25 ml 2-n. HCl unter Rückfluss gekocht. Nach 10 min begann die CO₂-Entwicklung, bald darauf schieden sich Kristalle aus; nach 60 min wurden 322 mg BaCO₃ (82%) gewonnen. Die Reaktionslösung lieferte farblose Kristalle; nach Umkristallisieren aus Äthanol 415 mg (60%) Nadeln vom Smp. 224—225° = 2-Keto-3,4-di-m-nitrophenyl-butyrolacton (IIIb). Die FeCl₃-Reaktion in Äthanol war violettstichig braun. Zur Analyse wurde 16 Std. bei 70° getrocknet.

C ₁₆ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 56,14	H 2,95	N 8,19%
(342,3)	Gef. ,, 56,41	,, 3,23	,, 8,47%

Decarboxylierung von 5-m-Nitrophenyl-6-phenyl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyron (IIc). 546 mg IIc (1,5 mMol Monohydrat¹⁾) wurden in 20 ml 2-n. HCl unter Rückfluss gekocht. Nach 5 min begann die CO₂-Entwicklung, bald darauf schieden sich Kristalle aus; nach 60 min wurden 257 mg BaCO₃ gewonnen (86%). Die Reaktionslösung lieferte (nach Umkristallisieren aus Methanol) 240 mg (53%) farblose Kristalle vom Smp. 205—207° = 2-Keto-3-m-nitrophenyl-4-phenyl-butyrolacton (IIIc). FeCl₃-Reaktion in Äthanol: graustichig violett. Zur Analyse wurde 44 Std. bei 50° getrocknet.

C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N	Ber. C 64,64	H 3,73	O 26,91%
(297,3)	Gef. ,, 64,46	,, 3,78	,, 26,97%

2-Keto-3,4-diphenyl-butyrolacton (III)⁶⁾⁷⁾. 1,64 g Phenylbrenztraubensäure²⁷⁾ (10 mMol) und 1,06 g Benzaldehyd (10 mMol) wurden mit 5 ml reinem Eisessig 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde die gelbe Lösung mit einigen Tropfen Wasser versetzt, worauf Kristallisation eintrat. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen, getrocknet und aus 15 ml Äthanol umkristallisiert: 1,60 g (63%) farblose Nadeln vom Smp. 212—213°. FeCl₃ Reaktion in Äthanol: grün.

Die *Enoltitrationsen* wurden nach 24stündigem Stehen der Lösungen bei 20° und Kühlen auf 0° wie üblich durchgeführt. 248; 249; 252 mg Subst. verbrauchten 9,40; 9,40; 10,00 ml 0,1-n. Thiosulfatlösung. Enolgehalt: 47,9; 46,1; 50,1%¹³⁾.

Enolat. 180 mg III (0,71 mMol) wurden mit 10 ml 2-n. NaOH 2 Std. bei 20° stehen gelassen. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden darauf abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 190 mg vom Smp. 265—268°; in Äthanol grüne FeCl₃-Reaktion. — Nach Ansäuern mit 2-n. H₂SO₄ wurden 175 mg (97%) III (Smp. 211—213°) zurückerhalten.

²⁶⁾ *F. Feigl & O. Frehden*, Mikrochemie **18**, 272 (1935); *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. **2**, p. 257 (1954).

²⁷⁾ *R. Herbst & D. Shemin*, Org. Synth. Coll. Vol. **2**, 1, 519 (1943).

Die Umsetzung von III mit Phenylhydrazin ergab je nach den Bedingungen das Phenylhydraziniumsalz⁶⁾ (Smp. 131—133°) oder das Phenylhydrazon⁶⁾ (Smp. 181—183°). Umsetzungsversuche mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Phenylendiamin liessen III unverändert. — Durch Kochen mit wässrigem Methanol wurde III nicht zersetzt.

2-Keto-3-phenyl-4-m-chlorphenyl-butyrolacton (IIIa). 1,64 g Phenylbrenztraubensäure (10 mMol) und 1,40 g m-Chlorbenzaldehyd (10 mMol) wurden mit 5 ml reinem Eisessig 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten schieden sich aus der gelben Lösung Kristalle aus, die abfiltriert, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und aus 10 ml Äthanol umkristallisiert wurden: 1,58 g (55%) farblose Kristalle vom Smp. 189—191°. FeCl₃-Reaktion in Äthanol: grün. Zur Analyse wurde 18 Std. bei 60° getrocknet.

C ₁₆ H ₁₁ ClO ₃	Ber. C 67,02	H 3,87	Cl 12,36	O 16,74%
(286,7)	Gef. „ 66,92	„ 4,06	„ 12,18	„ 17,01%

Phenylhydrazon: 500 mg IIIa (1,74 mMol), 560 mg Phenylhydrazin (5,2 mMol), 50 mg Kaliumacetat und 0,5 ml Eisessig wurden 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der roten Lösung schieden sich beim Stehen bei –15° gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen wurden. Die Mutterlauge wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit eisgekühlter 2-n. HCl und Eiswasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es blieben gelbe Kristalle zurück, die zusammen mit den direkt aus der Reaktionsmischung abfiltrierten aus Methanol-Wasser (7:1) umkristallisiert wurden: 250 mg (37%) gelbe Prismen vom Smp. 171—173°. Mit FeCl₃ in Äthanol grüne Farb-reaktion. Zur Analyse wurde 24 Std. bei 75° getrocknet.

C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 70,12	H 4,55	Cl 9,42%
(376,8)	Gef. „ 69,91	„ 4,66	„ 9,25%

Versuche mit radioaktiver Indizierung.

5, 6-Diphenyl-5-hydroxy-3, 4-diketo-tetrahydro-2-pyron-2-¹⁴C (II*). 160 mg 5, 6-Diphenyl-3, 4, 5-trihydroxy-5, 6-dihydro-2-pyrimid-2-¹⁴C (I*)⁴⁾ (0,54 mMol) von der molspezif. Aktivität 1,53·10⁶ ipm/mMol wurden in 4,5 ml 2-n. H₂SO₄ suspendiert und unter Rühren in 8 min bei 20° mit 2,5 ml 10-proz. NaNO₂-Lösung versetzt. Nach 30 min wurde die wässrige Lösung mit Äther extrahiert, der Äther gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei 20° eingedampft. Es blieben 165 mg (97%) farbloses zähes Öl zurück, das zu einem Schaum erstarrte. Zur Aktivitätsbestimmung⁴⁾ wurde 15 Std. bei 20°/12 Torr über CaCl₂ und 1 Std. bei 20°/0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität 428 ± 1; 430 ± 1 ipm²⁸⁾.

Substanzaktivität 1,49 ± 0,002; 1,49 ± 0,003; Mittelwert 1,49 ± 0,002·10⁶ ipm/mMol.

Decarboxylierung von II*. 57,47; 59,67 mg II* (Monohydrat) wurden wie beschrieben mit 10 ml 2-n. HCl 1 Std. unter Rückfluss gekocht und das entwickelte CO₂ als BaCO₃ gefällt. CO₂-Ausbeute 93,4; 92,4%.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität (unter Berücksichtigung der Totzeitkorrektur²⁹⁾) 7340 ± 28; 7554 ± 45 ipm.

Substanzaktivität 1,44 ± 0,01; 1,49 ± 0,01; Mittelwert 1,47 ± 0,006·10⁶ ipm/mMol.

Die aus der Reaktionslösung ausgeschiedenen Kristalle beider Decarboxylierungsansätze wurden zusammen abfiltriert, gewaschen und getrocknet; zusammen 70 mg (75%) III. Infolge Schwerlöslichkeit verlief die Verbrennung mit Kaliumpersulfat³⁰⁾ nur unvollständig (ca. 50%); wo nötig wurde auf „unendlich dicke“ Schicht korrigiert.

²⁸⁾ Standardfehler der Zählung; Gesamtproduzierbarkeit ca. 2%.

²⁹⁾ Bestimmt nach der Zweipunktmethode mit Testpräparaten von Polymethacrylsäure-methylester-Folie des *Radiochemical Centre*, Amersham, England.

³⁰⁾ Vgl. *M. Calvin*, *Isotopic Carbon*, p. 94 (1949).

Ba¹⁴CO₃-Aktivität 43 ipm (roh; daraus spezif. Aktivität 538 ± 5 ipm/mg; Substanzaktivität 0,14 ± 0,0014 · 10⁶ ipm/mMol); 9,2 ± 1,4 ipm (zweimal aus Alkohol umkristallisiert und 16 Std. bei 55°/0,01 Torr über CaCl₂ getrocknet); 3,2 ± 0,3 ipm (viermal aus Alkohol umkristallisiert und wie vorher getrocknet). Substanzaktivität (viermal umkristallisiertes Präparat) 0,01 ± 0,001 · 10⁶ ipm/mMol.

In der Mutterlauge waren nach Isolierung von III noch ca. 30 mg organische Substanz (Einwaage minus III minus CO₂) vorhanden. 8% des Volumens der vereinigten Mutterlauge wurden mit Kaliumpersulfat wie üblich³⁰) oxydiert.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität 106 ± 1 ipm. Spezifische Aktivität 555 ± 6 ipm/mg C.

Zusammenfassung.

Beim Erwärmen in saurer Lösung werden 5,6-Diaryl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyrone (II) zu 2-Keto-3,4-diaryl-butyrolactonen (III) decarboxyliert. Hierbei tritt keine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts ein. Versuche mit radioaktiver Markierung zeigten, dass — im Gegensatz zur alkalischen Decarboxylierung anderer Tri-carbonylverbindungen — ausschliesslich die endständige Carbonylgruppe (Lactongruppe) abgespalten wird. Ein Reaktionsweg zur Deutung dieser Befunde wird vorgeschlagen.

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

236. Produits à odeur de violette.

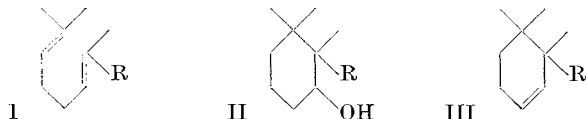
59^e communication¹).

Triméthyl-1, 1, 2-(butène-2¹-one-2³)-yl-2-cyclohexène-3, un isomère de l' α -ionone.

par Cl. Daesslé²) et H. Schinz.

(14 X 57)

En 1945, *H. Schinz & H. L. Simon*³) ont décrit un alcool monoterpénique synthétique avec une chaîne di-isoprénique irrégulière symétrique I, R = CH₂OH. Plus tard, *H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz*⁴) ont préparé l'acide correspondant I, R = COOH ainsi que son produit de cyclisation II, R = COOH. Ce dernier a, d'autre part,



¹) 58^e comm. Helv. **37**, 2196 (1954).

²) Voir Thèse, EPF, Zurich, à paraître.

³) Helv. **28**, 774 (1945).

⁴) Helv. **36**, 1877 (1953).