

Die vereinigten Ätherlösungen werden schnell mit 2mal 150 ccm gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein krist. Rückstand (22.8 g), der i. Vak. getrocknet und aus Benzol/Benzin umkristallisiert wird. Prismen vom Schmp. 176–178°; Ausb. 13.5 g (26.2% d. Th.): Säure „B“.

$C_{10}H_{18}O_4$  (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 Gef. C 59.29 H 8.86

2-Methoxy-4.6.6-trimethyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-chlorid (XX): 26.6 g Säure XVIII werden in 175 ccm absol. Tetrahydrofuran und 11.0 g absol. Pyridin (entspr. 1.05 Moll.) gelöst und bei 0° unter Rühren 15.7 g Thionylchlorid (9.6 ccm, entspr. 1 Mol.) in 50 ccm absol. Äther eingetropft. Man rührt 4 Stdn. bei Zimmertemperatur, versetzt mit 200 ccm absol. Benzin (90–100°), kühlt auf etwa 0° und filtriert vom Hydrochlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Sdp.<sub>0.05</sub> 54–55°; Ausb. 16.3 g (56% d. Th.).

*p*-Toluidid: 308 mg Säurechlorid werden in 10 ccm absol. Äther gelöst und zu 390 mg *p*-Toluidin (2.5 Moll.) in 40 ccm absol. Äther gegeben. Das Hydrochlorid fällt aus. Nach 12 Stdn. wird mit 20 ccm Äther verdünnt, mit 2 × 30 ccm 0.5*n* HCl und mit 30 ccm *n* NH<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterläßt beim Abdestillieren Kristalle, die aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert werden. Farblose lange Nadeln, die bei 150° sublimieren und bei 160–162° schmelzen.

$C_{17}H_{25}O_3N$  (291.4) Ber. C 70.07 H 8.65 N 4.81 Gef. C 69.90 H 8.56 N 5.13

### 238. Friedhelm Korte\*<sup>1)</sup> und Hans Machleidt: Synthesen in der Pyranreihe, III. Mitteil.:<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Oxymethylenlacton-Umlagerung am $\gamma$ -Butyrolacton

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 29. Juli 1955)

Aus  $\gamma$ -Butyrolacton wird über das Natriumsalz der  $\alpha$ -Oxymethylen-Verbindung in Methanol/H<sup>+</sup> in 82-proz. Ausbeute das 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran erhalten. Dieses wird unter Abspaltung von Methanol in Gegenwart von H<sup>+</sup> in das 3-Carbomethoxy-4.5-dihydro-furan übergeführt. Die entsprechenden freien Carbonsäuren lassen sich im Gegensatz zu den Pyrancarbonsäuren leicht decarboxylieren und zeigen bereits den Charakter von  $\beta$ -Ketosäuren. Ferner wird gezeigt, daß die Oxymethylenlacton-Umlagerung umkehrbar ist.

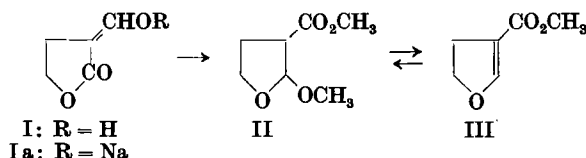
In der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde die Umlagerung von  $\alpha$ -Oxymethylen- $\delta$ -lactonen beschrieben. Um den Einfluß der Ringgröße auf diese Umlagerung zu untersuchen, haben wir die Reaktion auf das  $\gamma$ -Butyrolacton übertragen. Da die schon früher<sup>2)</sup> beschriebene Darstellung des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons (I) unbefriedigend verlief, wurde die Isolierung der freien Oxymethylenverbindung umgangen und das bei der Esterkondensation anfallende Natriumsalz des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons (Ia) direkt mit 2*n* HCl in absol. Methanol 12 Stdn. bei 65° umgelagert. Dabei wird das 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (II) in einer Gesamtausbeute von 82% erhalten.

\*<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Bonn.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: F. Korte u. H. Machleidt, Chem. Ber. 88, 1676 [1955].

<sup>2)</sup> F. Korte u. H. Machleidt, Chem. Ber. 88, 136 [1955].

Entsprechend wird aus dem  $\delta$ -Caprolacton über das Natriumsalz der Oxy-methylenverbindung das 2-Methoxy-3-carbomethoxy-6-methyl-tetrahydro-pyran in einer Ausbeute von 89 % dargestellt. Dieses Verfahren ist immer dann durchführbar, wenn sich die Natriumsalze der Oxymethylenverbindungen schwer in Äther lösen und gut absaugen lassen.

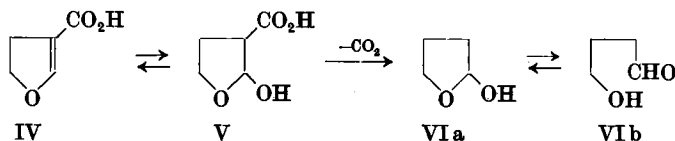


Das bei der Umlagerung von  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolacton (I) entstandene 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (II) enthält auf Grund eines schwachen Absorptionsmaximums bei 252 m $\mu$  noch etwa 2–3 % eines ungesättigten Esters, der als 3-Carbomethoxy-4,5-dihydrofuran (III) identifiziert wurde. III entsteht in 79-proz. Ausbeute, wenn das 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran nach Zusatz katalytischer Mengen H<sup>+</sup> im Stickstoffstrom auf 125° erhitzt wird und das abgespaltene Methanol kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Das krist. 3-Carbomethoxy-4,5-dihydrofuran (III) absorbiert im UV bei  $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.03$ , in Methanol. Die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums im UV gegenüber den 5,6-Dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-estern ( $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ m}\mu$ ) ist durch die Ausbildung eines ungesättigten 5-Ringes zu erwarten<sup>3)</sup>.

Im Gegensatz zum entsprechenden 5,6-Dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3)-ester läßt sich III mit wäßriger Kalilauge rasch (exotherm) zu IV verseifen. Hieraus entsteht mit Thionylchlorid das sehr reaktionsfähige 4,5-Dihydrofuran-carbonsäure-(3)-chlorid, welches zur Identifizierung in das entsprechende *p*-Toluidid übergeführt wurde.

Bei der rasch verlaufenden Verseifung des 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofurans (II) mit wäßriger Kalilauge erhält man die 2-Methoxy-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) als farbloses, wasserlösliches Öl, welches sich unter vorsichtigen Bedingungen i. Hochvak. unter geringer Zersetzung destillieren läßt. Beim Erhitzen, besonders in Gegenwart von Spuren starker Säuren, tritt Decarboxylierung unter Zerfall in 1 Mol. Kohlendioxyd und 2-Methoxy-tetrahydrofuran bzw. 2,3-Dihydrofuran und Methanol ein, welche in 85-proz. Ausbeute als  $\gamma$ -Oxy-butyraldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] isoliert werden können. Die Decarboxylierung erfolgt auch langsam bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen mit Wasser.

Auch das 3-Carboxy-4,5-dihydrofuran (IV) verliert, wenn auch langsamer, beim Erhitzen in Wasser Kohlendioxyd. Beim Erhitzen in 0.5 *n* HClO<sub>4</sub> oder

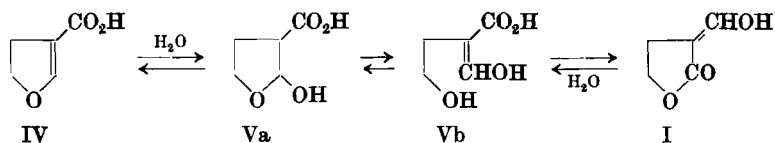


<sup>3)</sup> W. M. Schubert u. W. H. Sweeney, J. Amer. chem. Soc. 77, 2298 [1955].

HCl ist die Abspaltung von 1 Mol.  $\text{CO}_2$  bereits nach einigen Minuten beendet. Aus der Lösung läßt sich das entstandene 2-Oxy-tetrahydrofuran (VIa) bzw. der tautomere  $\gamma$ -Oxy-butyraldehyd (VIb)<sup>4)</sup> quantitativ als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon isolieren. Unter diesen Bedingungen ist die Decarboxylierung und Hydrolyse auch auf die Methylester der beschriebenen Carbonsäuren übertragbar.

Die zum Vergleich untersuchten entsprechenden Pyranerivate sind gegen Hydrolyse und Decarboxylierung viel beständiger: Die 6-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) benötigt zur quantitativen Decarboxylierung die 4–6fache Zeit. Aus der Lösung läßt sich 5-Oxy-hexanal-(1) als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nur in geringer Ausbeute fassen. Analog verhält sich 2-Methoxy-3-carboxy-6-methyl-tetrahydropyran und die entspr. 4,6,6-Trimethyl-Verbindung. Die Decarboxylierung der entspr. Methylester verläuft noch langsamer, wobei nur 53–60% der theoret. Menge an Kohlendioxyd abgespalten werden. Aus den Lösungen lassen sich, wahrscheinlich wegen Sekundärreaktionen, keine 2,4-Dinitro-phenylhydrazone mehr fassen.

Auf Grund dieser verschiedenen Stabilität war es von Interesse, die 4,5-Dihydro-furan-carbonsäure-(3) (IV) mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 30-proz. Perchlorsäure umzusetzen. Das dabei quantitativ erhaltene Hydrazon ist aber nicht das  $\gamma$ -Oxy-butyraldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon], sondern auf Grund der Analyse und des Misch-Schmelzpunktes mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons identisch. Dieses entsteht auch, wenn die Oxymethylenverbindung mit Dinitrophenylhydrazin in 30-proz. Perchlorsäure umgesetzt wird.

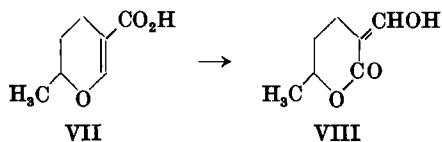


Zur Deutung des Reaktionsverlaufes muß angenommen werden, daß in Gegenwart von  $\text{H}^+$  unter Addition von Wasser die Doppelbindung von IV unter Bildung von 2-Oxy-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) (Va) aufgehoben wird, welche mit der entsprechenden ringoffenen Form (Vb), der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -oxymethylen-buttersäure, im Gleichgewicht vorliegt. Diese tritt nun mit der Oxymethylengruppe in Gegenwart von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Reaktion und führt unter Ringschluß zum Derivat des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons. Durch die Schwerlöslichkeit des Hydrazons wird das Gleichgewicht völlig zum  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolacton (I) hin verschoben. Auch findet die Reaktion so schnell statt, daß keine Decarboxylierung eintreten kann.

Versucht man, das 2-Methoxy-3-carboxy-tetrahydrofuran unter diesen Bedingungen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin umzusetzen, so erhält man ein Gemisch der Hydrazone vom  $\gamma$ -Oxy-butyraldehyd und  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolacton, wobei letzteres stark überwiegt und auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Methanol quantitativ abgetrennt werden kann. Mit diesem Verfahren ist es möglich, den Anteil an bereits decarboxylierter 2-Methoxy-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) zu bestimmen.

<sup>4)</sup> W. Herold, Z. physik. Chem., Abt. B 16, 213 [1932].

In der Pyranreihe wird eine völlig analoge Reaktion der 6-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-carbonsäure-(3) (VII) beobachtet, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Hydrazon des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\delta$ -caprolactons (VIII) in quantitativer Ausbeute liefert.



Die eingangs beschriebene Umlagerung des Oxymethylenlactons I in das 2-Methoxy-tetrahydrofuran-Derivat II wird durch eine Folge von Gleichgewichten, welche denen zwischen I, Vb und Va entsprechen, ausgelöst. Unter dem Einfluß von Methanol/H<sup>+</sup> öffnet sich zunächst unter Umesterung der Lactonring. Eine Decarboxylierung ist unter diesen Umständen ausgeschlossen. Anschließend bildet sich ein cyclisches Halbacetal, und von hier aus wird schließlich das Gleichgewicht durch Verätherung der Lactol-Hydroxylgruppe weitgehend zugunsten der Verbindung II verschoben. Der gleiche Mechanismus gilt sinngemäß auch für die entsprechenden Umlagerungen in der Pyranreihe.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche

**2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran (II)<sup>2</sup>:** Zu einer Suspension von 35 g gepulv. Natrium (1.5 g-Atome) in 300 ccm absol. Äther werden 3 ccm absol. Äthanol zugegeben und 2 Stdn. gerührt. Sodann tropft man langsam eine Lösung von 130 g  $\gamma$ -Butyrolacton (1.5 Mol) und 120 g Äthylformiat (1.6 Mol) in 600 ccm absol. Äther ein. Es scheidet sich cremefarbiges Natriumsalz ab, das nach Stehenlassen über Nacht scharf abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen wird. Man trägt dann das Natriumsalz in 1250 ccm absol. 2*n*HCl/Methanol ein und erhitzt 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird in 3000 ccm überschüss. Kaliumcarbonatlösung eingerührt und mit 6mal 450 ccm Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Ätherlösungen werden, mit 2mal 800 ccm Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl. Sdp.<sub>13</sub> 85–86°; Ausb. 131 g (82% d. Th.).

**2-Methoxy-3-carbomethoxy-6-methyl-tetrahydropyran:** Das Natriumsalz der Esterkondensation aus 26 g gepulv. Natrium (1.05 g-Atome), 123 g  $\delta$ -Caprolacton (1 Mol) und 88 g Äthylformiat (1 Mol) in 1000 ccm absol. Äther wird nach 48 Stdn. abgesaugt, mit etwas absol. Äther gewaschen und in 1500 ccm absol. 1*n*HCl/Methanol eingetragen. Nach 48stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird der Ansatz wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation ergibt ein farbloses Öl, Sdp.<sub>0.01</sub> 45–46°, Ausb. 146 g (89% d. Th.), welches auf Grund der Absorption im UV bei 240 m $\mu$  ( $\alpha$  = 12.0) 13.6% 3-Carbomethoxy-6-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran enthält.

**3-Carbomethoxy-4,5-dihydro-furan (III):** 33.0 g 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran werden nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure im Ölbad unter Durchperlen eines trockenen Stickstoffstromes auf 125° erhitzt, bis die Methanolabspaltung beendet ist (etwa 1 Stde.). In der Ausfrierfalle haben sich 6.35 g Methanol kondensiert (ber. 6.75 g). Nach dem Versetzen mit einer Spatelspitze KHCO<sub>3</sub>

wird das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl, welches beim Reiben kristallin erstarrt. Sdp.<sub>10</sub> 70°; Ausb. 20.8 g (79% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Petroläther werden 15.05 g derbe Prismen vom Schmp. 36.5–37.5° erhalten.

$C_6H_8O_3$  (128.1) Ber. C 56.24 H 6.29 Gef. C 56.29 H 6.35

3-Carboxy-4.5-dihydro-furan (IV): 13.2 g krist. Methylester III werden mit einer Lösung von 7.5 g Kaliumhydroxyd (entspr. 1.3 Mol) in 50 ccm Wasser geschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wird in der Kälte unter Rühren auf  $p_H$  3.5 mit Salzsäure angesäuert und die ausgefallene krist. Carbonsäure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 9.4 g (80% d. Th.). Aus Benzol umkristallisiert, werden farbl. Prismen erhalten, Schmp. 176.7°.

$C_5H_6O_2$  (114.1) Ber. C 52.63 H 5.30 Gef. C 52.74 H 5.28

4.5-Dihydro-furan-carbonsäure-(3)-chlorid: 7.2 g fein gepulv. Säure IV werden mit 20 ccm absol. Benzin (90–100°) und 10 ccm Thionylchlorid (puriss.) auf 40 bis 50° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Man destilliert das Lösungsmittel und den Überschuß am  $SOCl_2$  i. Vak. ab. Der beim Erkalten kristallin erstarrende Rückstand wird aus absol. Petroläther umkristallisiert. Farbl. Spieße, Schmp. 40–41° (6.2 g) (75% d. Th.).

*p*-Toluidid: 499 mg Säurechlorid in 10 ccm absol. Äther werden zu einer Lösung von 1.01 g *p*-Toluidin (entspr. 2.5 Mol) in 50 ccm absol. Äther gegeben. Es fällt Hydrochlorid. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit 3 mal 30 ccm kalter 0.5*n* HCl und 50 ccm *n*  $NH_3$  gewaschen und die Ätherlösung abdestilliert. Es hinterbleiben 564 mg eines krist. Rückstands, die, aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert, 506 mg Tafeln ergeben, welche bei 130–135° in polarisiertem Licht einen Umwandlungspunkt zeigen und bei 166–166.5° schmelzen.

$C_{12}H_{13}O_2N$  (203.2) Ber. C 70.94 H 6.35 N 7.11 Gef. C 70.92 H 6.40 N 7.00

2-Methoxy-3-carboxy-tetrahydrofuran: 40 g II werden mit einer Lösung von 18.3 g Kaliumhydroxyd (entspr. 1.3 Mol) in 100 ccm Wasser geschüttelt. Die Lösung erwärmt sich, so daß gekühlt werden muß. Nach wenigen Minuten ist Lösung eingetreten. Nach Stehenlassen über Nacht wird unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure auf  $p_H$  3.5 unter Rühren angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit 4 mal 150 ccm Äther schnell ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit 2 mal 200 ccm gesättigter Ammoniumsulfatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers i. Vak. hinterbleiben 31.5 g Öl, das in kleinen Portionen destilliert wird. 4.85 g ergaben 4.23 g farbl. Öl, Sdp.<sub>0.03</sub> 81°.

Hydrolyse und Decarboxylierung der Pyran- und Furanderivate: In einem 75-ccm-Schliffkölbchen mit Seitenansatz werden 150–300 mg der Substanz eingewogen und mit 20 ccm 0.5*n*  $HClO_4$  (oder 0.5*n* HCl) versetzt. Man verbindet mit einem kleinen Dimroth-Kühler, der hintereinander mit einem Calciumchlorid-, einem Diphosphorpentoxyd- und, zur Absorption des Kohlendioxyds, mit einem Natronasbest-Röhrchen versehen ist. Nach Einsetzen der Kapillare wird unter Durchperlen eines kohlendioxydfreien Stickstoffstromes die Lösung unter Rückfluß erhitzt. Ist die Decarboxylierung beendet, so versetzt man mit der ber. Menge (1 Mol.) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (2-proz. Lösung in 30-proz. Perchlorsäure), worauf das Hydrazon kristallisiert. Man läßt 12 Stdn. bei etwa 0° stehen, saugt das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (2.4-DNPhz.) ab, wäscht mit kalter 30-proz. Perchlorsäure und Wasser und trocknet i. Vak. über  $P_2O_5$ .

2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydrofuran: 352 mg ergaben 91.5 mg  $CO_2$  und 507 mg (89.8%) 2.4-DNPhz. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmp. 120–122°, identisch (Misch-Schmp.) mit dem 2.4-DNPhz. des  $\gamma$ -Oxy-butyralsdehyds.

$C_7H_{12}O_4$  (116.7) Ber.  $CO_2$  26.4 Gef.  $CO_2$  26.0

$C_{10}H_{12}O_5N_4$  (268.2) Ber. C 44.78 H 4.51 N 20.89 Gef. C 44.97 H 4.50 N 20.87

3-Carboxy-4.5-dihydro-furan: 229 mg ergaben 87.3 mg  $CO_2$  und 446 mg 2.4-DN-Phz. Gelbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 122°, wie oben.

$C_5H_6O_3$  (114.1) Ber.  $CO_2$  38.5 Gef.  $CO_2$  38.1

3-Carboxy-6-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran: 192 mg ergaben 60.5 mg  $\text{CO}_2$  und 83 mg 2,4-DNPhz. Gelbe Nadeln, aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 119–121°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (142.2) Ber.  $\text{CO}_2$  30.9 Gef.  $\text{CO}_2$  31.5

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$  (296.2) Ber. C 48.64 H 5.44 N 18.91 Gef. C 47.98 H 5.20 N 19.36

Umlagerung von 3-Carboxy-4,5-dihydro-furan: 220 mg fein gepulv. 3-Carboxy-4,5-dihydro-furan werden mit einer äquimol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (380 mg) in 20 ccm 30-proz. Perchlorsäure 5 Stdn. geschüttelt. Das gelbe ausgefallene 2,4-DNPhz. wird abgesaugt, mit kalter 30-proz. Perchlorsäure und Wasser gewaschen und i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Gelbe kleine Prismen, Schmp. 178–180°, schwer löslich in Methanol und Wasser. Aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 180–182°.

Der Misch-Schmp. des 2,4-DNPhz. mit dem 2,4-DNPhz. des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons zeigt keine Depression.

276 mg Natrium- $\alpha$ -oxymethylen- $\gamma$ -butyrolacton (Ia) in 5 ccm Wasser werden zu einer äquimol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (400 mg) in 20 ccm 30-proz. Perchlorsäure gegeben und 5 Stdn. geschüttelt. Man saugt das gelbe 2,4-DNPhz. ab, wäscht mit 30-proz. Perchlorsäure und Wasser und trocknet i. Vak.; Ausb. 416 mg. Gelbe Prismen aus Benzol, Schmp. 181–182°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$  (294.2) Ber. C 44.90 H 3.43 N 19.04 Gef. C 45.05 H 3.47 N 19.06

\*) 2 Stdn. bei 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, mit  $\text{SiO}_2$  verbrannt.

Umlagerung von 3-Carboxy-6-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran: Mit 304 mg 3-Carboxy-6-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran und 425 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wie beim 3-Carboxy-4,5-dihydro-furan beschrieben; jedoch wird der Ansatz vor dem Absaugen über Nacht stehengelassen. Ausb. 446 mg. Gelbe Prismen aus Pyridin-Benzol, Schmp. 196–197° (i. Hochvak. 2 Stdn. bei 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet), die mit dem 2,4-DNPhz. des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\delta$ -caprolactons identisch sind und bei der Misch-Schmp.-Bestimmung keine Depression ergeben.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$  (322.3) Ber. C 48.45 H 4.38 N 17.39 Gef. C 48.49 H 4.27 N 17.28

351 mg  $\alpha$ -Oxymethylen- $\delta$ -caprolacton werden mit einer äquimol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (490 mg) in 25 ccm 30-proz. Perchlorsäure 5 Stdn. geschüttelt. Nach Aufbewahren über Nacht wird das gelbe kristalline 2,4-DNPhz. abgesaugt, mit 30-proz. Perchlorsäure und Wasser gewaschen. Ausb. 708 mg vom Schmp. 195–196°. Zur Analyse wird i. Hochvak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$  (322.3) Ber. C 48.45 H 4.38 N 17.39 Gef. C 48.46 H 4.49 N 17.31

Das Hydrazon ist bereits analysenrein und gibt nach dem Umkristallisieren aus Pyridin/Benzol unveränderte Analysenwerte.

Umlagerung von 3-Carboxy-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran: Mit 323 mg 3-Carboxy-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran wie beim entspr. 6-Methyl-dihydropyran-Derivat beschrieben. Ausb. 589 mg; Schmp. 121–123°. Der Misch-Schmp. des Hydrazons zeigt keine Depression mit dem 2,4-DNPhz. des  $\alpha$ -Oxymethylen- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $\delta$ -caprolactons, das aus 341 mg  $\alpha$ -Oxymethylen- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $\delta$ -caprolacton und 400 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wie oben dargestellt wird. Aus Pyridin/Benzol umkristallisiert, werden kleine gelbe Stäbchen erhalten. Schmp. 220–222° nach 2stdg. Trocknen i. Hochvak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 100°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$  (350.3) Ber. C 52.01 H 5.20 N 15.88 Gef. C 52.01 H 5.18 N 15.93