

überstieg nicht 25°. Nach 1.5 Stdn. war die oxydierende Substanz zu über 90% verschwunden. Man goß auf Eis und machte durch vorsichtige Zugabe von 30-proz. Natronlauge alkalisch. Dann extrahierte man kontinuierlich mit Äther und trocknete mit Kaliumcarbonat. Der Abdampfückstand des Äthers schied auf Zusatz von 8 g Pikrinsäure in 300 ccm Äthanol 9.35 g *Pyrrrolizidin-pikrat* ab, weitere 0.4 g erhielt man aus der Mutterlauge. Die Ausbeute betrug 34.6% (ber. auf Dibromamin) bzw. 28.6% (ber. auf 4-Amino-heptan). Schmp. 257° (Äthanol) (Lit.²⁾: 257°).

$C_7H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (340.3) Ber. C 45.88 H 4.74 N 16.47 Gef. C 45.94 H 4.68 N 16.30

Das aus dem Pikrat durch verd. Natronlauge in Freiheit gesetzte *Pyrrrolizidin* siedete bei 146° (Lit.⁷⁾: 146°).

Pikrolonat: Schmp. 228° (Zers.) (Lit.²⁾: 227°). *Chloroplatinat*: Schmp. 204° (Zers.) (Lit.²⁾: 205°).

HANS-DIETRICH STACHEL

Oxalyl-ketenacetal

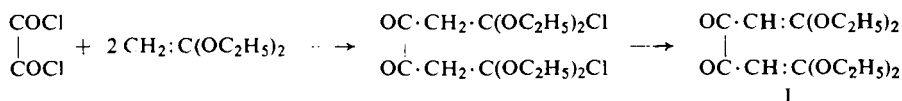
Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 28. November 1959)

Oxalyl-ketenacetal wird aus Oxalylchlorid und überschüssigem Ketenacetal dargestellt. Die Struktur wird an Hand der Spektren und der Hydrolyse diskutiert.

Acyl-ketenacetale sind in den letzten Jahren mehrfach beschrieben worden^{1,2)}. Die größte Bedeutung unter den zu ihrer Herstellung verwendeten Methoden hat zweifellos die direkte Acylierung von Ketenacetalen nach McELVAIN¹⁾, welche die Einführung vielfältiger Acyl-Reste in teilweise ausgezeichneten Ausbeute gestattet. Die Reaktion bietet sich zur Herstellung von Acyl-essigestern an, die aus den Acyl-ketenacetalen durch Hydrolyse quantitativ entstehen. Der Vorteil dieser Methode bei wertvollen Säuren als „Esterkomponente“ liegt auf der Hand.

Im Hinblick auf die entsprechende Bildung von Derivaten der 3,4-Dioxo-adipinsäure interessierte die Herstellung des bisher noch nicht beschriebenen Oxalyl-ketenacetals. Man erhält eine Verbindung der richtigen Zusammensetzung in 90-proz. Ausbeute durch Zugabe von Oxalylchlorid zu überschüssigem Ketenacetal (Mol.-Verhältnis 1:6) in absol. Äther. Oxalylchlorid reagiert dabei glatt mit beiden Säurechlorid-Gruppen. Bei geeigneter Reaktionsführung beobachtet man zwei Reaktionsphasen, und zwar zunächst eine etwas schwä-



cher, nach einigen Sekunden eine etwas stärker exotherme Reaktion. Anschließend fällt das kristallisierte Reaktionsprodukt aus. Man wird die Beobachtung wohl so deuten können,

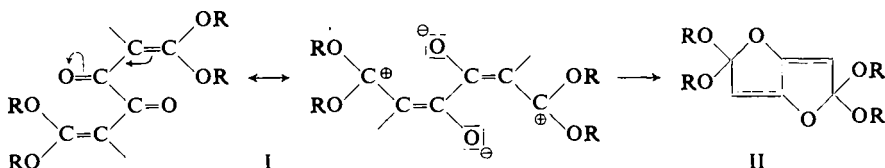
¹⁾ S. M. McELVAIN und G. R. McKAY JR., J. Amer. chem. Soc. **78**, 6086 [1956].

²⁾ C. O. PARKER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4944 [1956]; K. R. HUFFMAN und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6341 [1958].

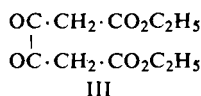
daß zunächst Addition des Säurechlorids an die Doppelbindung des Ketenacetals erfolgt. Anschließend wird Chlorwasserstoff abgespalten, der sich mit überschüssigem Ketenacetal umsetzt.

Nur formal handelt es sich also um die Acylierung eines „vinylgen Alkohols“.

Die zueinander γ -ständigen funktionellen Gruppen in I können eine zum Ringschluß günstige Lage einnehmen, so daß, insbesondere über die zwitterionische Grenzform des Oxalyl-ketenacetals I, Bildung des bicyclischen Bis-Orthoesters II möglich schien:



Das ist jedoch nicht der Fall: Das UV-Spektrum weist Maxima bei 304, 267 und 226 bis 227 $m\mu$ auf. Zumindest die längstwellige Bande wäre beim Orthoester II kaum verständlich. Im IR-Spektrum beobachtet man Banden bei 1644/ cm (6.08 μ) und 1587/ cm (6.30 μ). Das entspricht der Lage von Banden, die an normalen Acyl-ketenacetalen festgestellt wurden¹⁾.



Oxalyl-ketenacetal ist nur bei vollständigem Ausschluß der Luft-feuchtigkeit längere Zeit haltbar. Mit Spuren von Wasser hydrolysiert die Verbindung, in Übereinstimmung mit der Formulierung I, zu 3.4-Dioxo-adipinsäure-diäthylester (III), der bereits bekannt ist³⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT bin ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxalyl-ketenacetal (I): Die feuchtigkeitsgeschützte Lösung von 7.0 g (0.06 Mol) frisch destilliertem *Ketenacetal* in 70 ccm absol. Äther wird bei 0° unter ständigem Schütteln tropfenweise mit 1.25 g (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* versetzt. Man beläßt die bräunliche Lösung unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bis zur vollständigen Abscheidung des Kristallisates im Eiswasser-Bad. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit absol. Äther und kristallisiert sofort aus 10–12 ccm Acetanhydrid um. Dabei ist unnötiges Erhitzen zu vermeiden.

Die gelben, groben Nadeln werden mit Äther bis zur Geruchsfreiheit gewaschen. In zugeschmolzenen Gefäßen haltbar. Schmp. unscharf bei 139–144° (Linström); Ausb. 2.0 g (70% d. Th.). Schwerlöslich in CCl_4 , Methanol, Äther.

$C_{14}H_{22}O_6$ (286.3) Ber. C 58.72 H 7.75 Gef. C 58.74 H 7.81

3.4-Dioxo-adipinsäure-diäthylester (III) entsteht aus I beim Aufbewahren an der Luft oder beim Stehenlassen der alkoholischen Suspension mit einer Spur konz. Schwefelsäure. Farblose Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp.³⁾ 78–80°.

³⁾ R. FITTIG, C. DAIMLER und H. KELLER, Liebigs Ann. Chem. **249**, 183 [1888].