

1666. K. E. Schulte, I. Mleinek und K. H. Schär*)

Zur Kenntnis der Acetylen-carbonsäuren

IX. Mitteilung: Die Bildung ungesättigter Lactone aus Alkensäuren

Aus der Technologischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts
der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 20. Dezember 1957)

In früheren Mitteilungen ¹⁾ ²⁾ haben wir darüber berichtet, daß in Gegenwart von Zinkcarbonat aus der Monopropargylmalonsäure α -Angelicalacton und aus der Dipropargylmalonsäure nebeneinander α -Propargyl- α -Angelicalacton, α -Propargyl- β -angelicalacton und Bis- α -angelicalacton- α, α' -spiran in exotherm verlaufender Reaktion erhalten wurden. Da sich hier ein neuer Weg zur Darstellung ungesättigter Lactone anzubieten scheint, untersuchten wir auch das Verhalten anderer Alkensäuren mit endständiger und nicht endständiger Dreifachbindung unter den aufgefundenen Reaktionsbedingungen. Über einige diesbezügliche Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst eine Anzahl disubstituierter Malonsäuren (I) dargestellt, bei denen der eine Substituent jeweils aus dem Propargylrest besteht. In Gegenwart von Zinkcarbonat lassen sich auch diese Säuren in der schon früher beschriebenen Weise in Lactone überführen; dabei ist es für den Eintritt der Lactonbildung ohne Bedeutung, ob vorher eine Decarboxylierung stattgefunden hat. Auch die Pentin-(4)-säure selbst und die α -substituierten Pentin-(4)-säuren (II) gehen diese Reaktion ein.

Da die endständige Acetylenbindung hier in der gleichen Stellung zur Carboxylgruppe steht wie bei der Monopropargylmalonsäure, war zu erwarten, daß α -substituierte Angelicalactone (III) entstehen; offen war die Frage nach der Lage der Doppelbindung in diesen substituierten γ -Lactonen. Sie wurde in der gleichen Weise wie bei den α -Propargylangelicalactonen²⁾ geklärt auf Grund des Reduktionsvermögens, z. B. gegenüber Tollens-Reagenz bzw. ammoniakalischer Silbernitratlösung sowie durch ihre Verseifbarkeit und Umsatzbereitschaft mit Anilin bei Zimmertemperatur zu den Aniliden der Ketosäuren (Tabelle 1), außerdem durch ihre Überführung in charakteristische Derivate. Neben den Semicarbazonen wurden vorwiegend die Anilide der Ketosäuren dargestellt mit zwei Ausnahmen: Das Furfuryl-angelicalacton wurde in das Anil-Anilid der α -Furfuryl-lävulinsäure überführt und das aus der Pentin-(4)-säure erhaltene α -Angelicalacton in das schon von J. Thiele u. Mitarb.³⁾ beschriebene Aniseryl- α -angelicalacton.

Aus diesen Befunden geht hervor, daß der zweite Substituent der Malonsäuren bzw. der α -ständige in den Pentin-(4)-säuren auf die Größe des Lactonringes keinen Einfluß ausübt — es entstehen stets ungesättigte γ -Lactone — dagegen

*) Auszug aus der Dissertation K. H. Schär, Freie Universität Berlin, 1957.

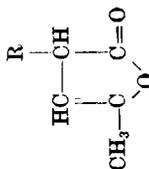
1) K. E. Schulte und K. Ph. Reiss, *Angew. Chem.* 67, 516 (1955).

2) K. E. Schulte und G. Nimke, diese Zeitschrift, im Druck.

3) J. Thiele, E. Lossow und R. Tischbein, *Liebigs Ann. Chem.* 319, 180 (1901).

Tabelle 1
Die dargestellten Lactone, ihre qualitativen Reaktionen und Verseifungsäquivalente

Lacton	R =	dargestellt aus:	Entfärbung v. Br ₂ /CHCl ₃	Redukt. v. Tollens Reagenz	Redukt. v. AgNO ₃ /NH ₃	Bildg. des Keto-säure-anilids	Verseifungs-äquivalent ber.: gef.:
	H—	Pentin-(4)-säure bzw. Mono-propargyl-malonsäure	+	+	+	+	1,00 0,99
	C ₂ H ₅ —	Aethyl-propargyl-malonsäure bzw. α-Aethyl-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 1,00
	n—C ₄ H ₉ —	n-Butyl-propargyl-malonsäure bzw. α-(n-Butyl)-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 0,99
	iso—C ₄ H ₉ —	iso-Butyl-propargyl-malonsäure bzw. α-(iso-Butyl)-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 0,98
	iso—C ₅ H ₁₁ —	iso-Amyl-propargyl-malonsäure bzw. α-(iso-Amyl)-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 1,02
	n—C ₈ H ₁₇ —	n-Octyl-propargyl-malonsäure bzw. α-(n-Octyl)-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 1,01
	CH ₂ =CH—CH ₂ —	Allyl-propargyl-malonsäure bzw. α-Allyl-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 0,99
		Furfuryl-propargyl-malonsäure bzw. α-Furfuryl-pentin-(4)-säure	+	+	+	+	1,00 1,01



Zeichenerklärung: + deutlich positiv, — negativ; —(+) schwache Reaktion.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

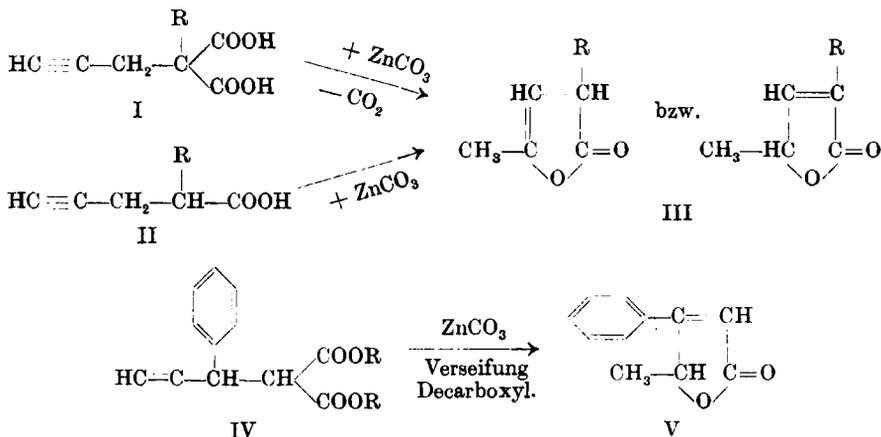
Lacton	R =	dargestellt aus:	Entfärbung v. Br ₂ /CHCl ₃	Redukt. v. Tollens Reagenz	Redukt. v. AgNO ₃ /NH ₃	Bildg. des Keton-säure-anilids	Verseifungs-äquivalent ber.: gef.:
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$		Phenyl-propargyl-malonsäure bzw. α-Phenyl-pentin-(4)-säure	+	+	—	—	1,00 0,99
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Dipropargyllessigsäure	+	+	—	—	1,00 1,02
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$		3-Phenyl-pentin-(4)-säure	+	+	—	—	1,00 0,99
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	n-C ₈ H ₁₁ —	Mono-octin-(2)-yl-(1)-malonsäure bzw. Decin-(4)-säure	+	—	—	+	1,00 1,00
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	CH ₃ —	Hexin-(5)-säure und Hexin-(4)-säure	+	— (+)	— (+)	+	
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$		5-Phenyl-pentin-(4)-säure	+	— (+)	— (+)	(Pyridon)	
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$		4-Phenyl-butin-(3)-säure	+	+	+	(Pyrolion)	

Zeichenerklärung: + deutlich positiv; — negativ; — (+) schwache Reaktion.

wohl auf die Lage der Doppelbindung. Ist nämlich der Substituent ein gesättigter aliphatischer Rest oder ein Allyl- bzw. Furfurylrest, so entsteht vorwiegend ein β,γ -ungesättigtes γ -Lacton, während ein Phenyl- oder Propargylrest das α,β -ungesättigte γ -Lacton bedingt.

Das Phenylangelicalacton erwies sich mit dem schon von *H. Erdmann*⁴⁾ aus α -Phenyl-lävulinsäure dargestellten als identisch. Der Autor hat jedoch über die Lage der Doppelbindung keine Angaben gemacht. Nach unseren Untersuchungen entsteht also auch bei dieser Reaktion das α -Phenyl- β -angelicalacton. Letzteres läßt sich nach *J. Thiele* u. Mitarb.⁵⁾ mit neutraler Permanganatlösung bei tiefer Temperatur in das α -Phenyl- α,β -dioxy-valerolacton überführen, eine Reaktion, die für α,β -ungesättigte γ -Lactone charakteristisch ist.

Überraschend war auch das Verhalten der Dipropargylessigsäure insofern, als sie schon bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Zinkcarbonat nach einiger Zeit quantitativ in α -Propargyl- β -angelicalacton übergeht. Auch der β -ständige Phenylrest bedingt die Bildung eines α,β -ungesättigten γ -Lactons. Aus dem 1-Phenylpropin-(2)-yl-(1)-malonsäureester (IV) entsteht schon bei der Verseifung in Gegenwart des Katalysators unter gleichzeitiger Decarboxylierung das β -Phenyl- β -angelicalacton (V).



Wir haben nun weiterhin das Verhalten anderer ω -Alkinsäuren untersucht und erhielten so u. a. aus der Hexin-(5)-säure (VI) das Hexen-(4)-olid-(5,1) (VII), ein Isomeres der Parasorbinsäure (Hexen-(2)-olid-(5,1), an die es durch seinen Geruch erinnert. Dieses Lacton wurde schon früher von *D. Vorländer* und *A. Knöttsch*⁵⁾ aus γ -Acetylbuttersäure dargestellt und über das Toluid der Ketosäure charakterisiert.

Von den längerkettigen ω -Acetylcabonsäuren haben wir bisher die Undecin-(10)-säure und die Heptadecin-(16)-säure untersucht. Während aus der Undecin-

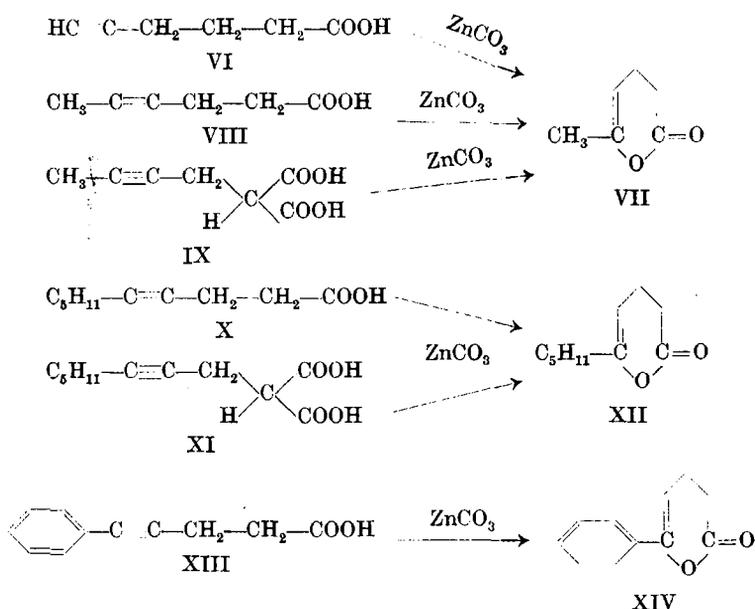
⁴⁾ *H. Erdmann*, Liebigs Ann. Chem. 254, 218 (1889).

⁵⁾ *D. Vorländer* und *A. Knöttsch*, Liebigs Ann. Chem. 294, 319 (1897).

säure kein Lacton zu erhalten war, reagiert die Heptadecinsäure in Gegenwart des Zinkcarbonats, allerdings sehr langsam und mit schlechten Ausbeuten, zu einem ungesättigten Lacton, mit dessen Untersuchung wir zur Zeit noch beschäftigt sind.

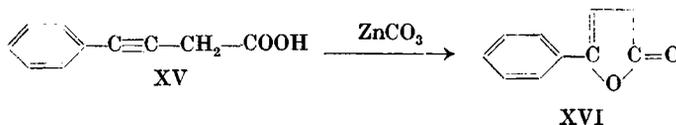
Auch Alkinsäuren mit nicht endständiger Dreifachbindung lassen sich in Gegenwart von Zinkcarbonat cyclisieren, wie wir am Beispiel der Hexin-(4)-säure und Decin-(4)-säure zeigen konnten. Der Ringschluß verläuft aber anders. Aus Hexin-(4)-säure (VIII), ebenso aus Monobutin-(2)-yl-(1)-malonsäure (IX) entsteht nicht, wie nach den bisherigen Befunden zu erwarten gewesen wäre, das Homoangelicalacton, sondern ebenfalls ein δ -Lacton, nämlich das Hexen-(4)-olid-(5,1) (VII). Aus der Decin-(4)-säure (X) bzw. der Octin-(2)-yl-(1)-malonsäure (XI) entsteht in 63%iger Ausbeute das 5-n-Amylpenten-(4)-olid-(5,1) (XII).

In der gleichen Weise verhält sich die 5-Phenylpentin-(4)-säure (XIII), die sich ebenfalls zu einem δ -Lacton, nämlich zum 5-Phenylpenten-(4)-olid-(5,1) (XIV), umsetzt.



Bei gleicher Lage der Dreifachbindung zur Carboxylgruppe bedingt also ein Substituent an der endständigen Acetylenbindung die Ausbildung eines δ -Lactons. Dieses andere Verhalten der am C_5 substituierten Pentin-(4)-säure dürfte erklärbar sein durch die elektronenabstoßende Wirkung des Alkyl- bzw. Phenylrestes, die einen partiell negativen Charakter des C_4 bedingt im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der endständigen Dreifachbindung, bei der das C_5 partiell negativ ist. Hierfür spricht auch das Verhalten der 4-Phenylbutin-(3)-säure (XV), die in

ein 4-Phenyl-buten-(3)-olid-(4,1) (XVI) übergeht, das von *Kugel*⁶⁾ bzw. *Thiele* und *Sulzberger*⁷⁾ aus Benzoylpropionsäure dargestellt und als Phenylcrotonlacton bezeichnet wurde. Die dargestellten Lactone sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Die Beschreibung der Versuche

1. Die Alkynylbromide

1-Brom-propin-(2), 1-Brom-butin-(2), 1-Brom-butin-(3), 1-Brom-(1)-phenyl-propin-(2)*) ($K_{p_{6-7}}$ 95—105°), 1-Brom-(3)-phenyl-propin-(2) ($K_{p_{18}}$ 132—136°) und 1-Brom-octin-(2) ($K_{p_{31}}$ 112—114°) wurden durch Bromierung der entsprechenden Alkohole mit Phosphortribromid dargestellt.

2. Die Alkynylmalonsäurediäthylester

Aus einer Lösung von 1 Mol Natrium in 500 ml absolutem Äthanol und 1 Mol Malonsäurediäthylester bzw. dem monosubstituierten Malonsäurediäthylester wurde die Monoalkyl-mono-Natrium-Verbindung bereitet und mit 0,97 Mol des erforderlichen Alkynylbromides unter Rückfluß und Rühren umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mehrfach ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Die auf diese Weise gewonnenen Alkynylmalonester sowie die Ausbeuten und Konstanten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Die Alkynylmalonsäurediäthylester

R_1	R_2	Kp	n_D^t	Ausbeute in %
H	Propargyl-	$K_{p_{11}}$ 112—117°		47,7
Propargyl-	Propargyl-	$K_{p_{11}}$ 129—132°		83,0
Aethyl-	Propargyl-	$K_{p_{19}}$ 126—130°		56,7
n-Butyl-	Propargyl-	$K_{p_{17}}$ 140—145°		
iso-Butyl-	Propargyl-	$K_{p_{16}}$ 137,5—138°	n_D^{20} 1,4421	75,3
iso-Amyl-	Propargyl-	$K_{p_{16}}$ 147,5—148,5°	n_D^{20} 1,4425	67,5
n-Octyl-	Propargyl-	K_{p_4} 151—152,5°	n_D^{20} 1,4461	70,0

*) Das Phenyl-äthynyl-carbinol wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. O. Isler, Hoffmann-La Roche, Basel, überlassen. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. Isler hierfür unseren Dank sagen.

⁶⁾ M. Kugel, Liebigs Ann. Chem. 299, 50 (1898).

⁷⁾ J. Thiele und N. Sulzberger, Liebigs Ann. Chem. 319, 196 (1901).

Tabelle 2 (Fortsetzung)

R ₁	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \diagdown \\ \text{C} \\ \text{R}_2 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		K _p	n _D ^t	Aus- beute in %
	R ₁	R ₂			
Allyl-	Propargyl-		K _{p18} 128,5—129,5°	n _D ¹⁹ 1,4406	83,5
H	Octin-(2)-yl-(1)-		K _{p5} 150—151°	n _D ²¹ 1,4481	51,3
			K _{p13,5} 170,5°		
Octin-(2)- yl-(1)-	Octin-(2)-yl-(1)-		K _{p0,13} 147—150°	n _D ²⁰ 1,4619	27,2
Furfuryl-	Propargyl-		K _{p8} 143,5—146,5°	n _D ²⁰ 1,4721	76,3
Phenyl-	Propargyl-		K _{p17} 182,5°	n _D ²⁰ 1,5072	53,0
H	[1-Phenyl-propin-(2)-yl-(1)]-		nicht isoliert		
H	[Butin-(3)-yl-(1)]-		K _{p11} 128—130°		8,1
H	[Butin-(2)-yl-(1)]-		K _{p15} 141—145°		71,0
H	[3-Phenyl-propin-(2)-yl-(1)]-		K _{p7} 188—190°		80,0

3. Die Alkinylmalonsäuren

Zur Darstellung der Alkinylmalonsäuren wurden die entsprechenden Ester mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in bekannter Weise verseift und wie üblich aufgearbeitet. Die bisher unseres Wissens noch nicht beschriebenen Säuren sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Die Alkinylmalonsäuren

Malonsäure	Fp	% Aus- beute	berechnet		gefunden	
			% C	% H	% C	% H
iso-Butyl-propargyl-	120,5° (Z.)	43,6	60,59	7,12	60,53	7,17
iso-Amyl-propargyl-	117°	51				
n-Octyl-propargyl-	82°	62,5	66,12	8,72	66,73	8,93
Allyl-propargyl-	105,5°	66,3	59,33	5,53	59,13	5,62
Mono-octin-(2)-yl-(1)-	93—94°	96,3	62,24	7,59	62,32	7,68
Bis-octin-(2)-yl-(1)-	129—130°	82,3	71,22	8,79	70,78	9,08
Furfuryl-propargyl-	126° (Z.)	76,3	59,45	4,53	58,38	4,42
Phenyl-propargyl-*)						
Mono-[1-phenyl-propin-(2)-yl-(1)]-*)						
Mono-[3-phenyl-propin-(2)-yl-(1)]-	146°	98	66,05	4,62	66,40	4,82

*) Nicht isoliert, da Decarboxylierung eintrat.

4. Die Alkensäuren

Die Malonsäuren wurden jeweils in einem geräumigen Kolben im Ölbad sehr langsam auf 175—190° erhitzt, bis die Kohlendioxidabspaltung beendet war und dann das Reaktionsprodukt entweder im Vakuum fraktioniert oder aus Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen umkristallisiert. Die α -substituierten Pentin-(4)-säuren wurden mit Ausnahme der 2-Phenyl-pentin-(4)-säure nicht isoliert.

2-Phenyl-pentin-(4)-säure

Ausb.: 75,3% d. Th., Fp. 98,5°.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174,19)	ber.: C 75,84	H 5,78
	gef.: „ 75,88	„ 5,81

5-Phenyl-pentin-(4)-säure

Ausb.: 90,8% d. Th., Fp. 98–99° (bearbeitet von *J. Reisch*)*).

Decin-(4)-säure

Ausb.: 95,0% d. Th., Fp. 36,5°

p-Brom-phenacylester, Fp. 87°.

$C_{18}H_{21}O_3Br$ (365,26)	ber.: C 59,18	H 5,79	Br 21,88
	gef.: „ 59,12	„ 5,82	„ 21,51

4-Phenyl-butin-(3)-säure (bearbeitet von *W. Hartmann***)*)

Aus Phenyl-äthynyl-magnesiumbromid und Äthylenoxyd wurde das 4-Phenyl-butin-(3)-ol-(1)⁹) hergestellt und in Aceton mit Chromtrioxyd/Schwefelsäure zur 4-Phenyl-butin-(3)-säure oxydiert. Ausb.: 27,1% d. Th., Fp. 73,5° (aus Ligroin).

$C_{10}H_8O_2$ (160,16)	ber.: C 74,99	H 5,03
	gef.: „ 75,60	„ 5,14

Die anderen in diese Untersuchung einbezogenen Alkensäuren wurden schon früher beschrieben:

Die Pentin-(4)-säure⁹), die Dipropargylelessigsäure⁹), die Hexin-(4)-säure⁹), die Hexin-(5)-säure¹⁰), die 10-Undecinsäure¹¹) und die 16-Heptadecinsäure¹²).

5. Die Lactone

10–20 g der Acetylen-carbonsäuren wurden in trockenem Zustand mit 0,1 g Zinkcarbonat innig vermischt und das Ganze in einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler an einer Stelle vorsichtig mit der Sparflamme erwärmt. Die Reaktion setzte unter Wärmeentwicklung und Aufschmelzen (bzw. gleichzeitiger Decarboxylierung) in stark exothermer Weise ein und breitete sich schnell über den ganzen Kolbeninhalt aus. Bei den Säuren mit nicht endständiger Dreifachbindung war eine etwas stärkere Wärmezufuhr erforderlich, bis die Reaktion eintrat, die nur unter weiterer vorsichtiger Erwärmung vollständig verlief. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde in Äther aufgenommen, von der sich flockig abscheidenden Zinkverbindung abfiltriert, nach Trocknen der Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert bzw. die feste Substanz umkristallisiert.

Die Cyclisierung der Dipropargylelessigsäure trat schon bei Zimmertemperatur ein. Hierzu wurden 5 g Säure und 0,1 g Zinkcarbonat innig vermischt und 8 Tage bei Raumtemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

6. Die Derivate der Lactone

a) Die Anilide

0,01 Mol Lacton wurde mit der äquivalenten Menge Anilin versetzt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen werden 2–3 ml absoluter Äther hinzugefügt. Aus der ätherischen

*) Aus der Dissertation *J. Reisch*, Freie Universität Berlin, 1958.

**) Aus der Dissertation *W. Hartmann*, Freie Universität Berlin, 1958.

⁹) *Faucconnau*, C. r. 199, 605 (1934).

⁹) *K. E. Schulte* und *K. Ph. Reiss*, Chem. Ber. 87, 964 (1954).

¹⁰) *K. E. Schulte* und *K. Ph. Reiss*, Chem. Ber. 86, 777 (1953).

¹¹) *F. Krafft*, Chem. Ber. 29, 2232 (1896).

¹²) *K. E. Schulte* und *I. Mleinek*, diese Zeitschrift, 290, 483 (1957).

Lösung scheidet sich das Anilid der Ketosäure nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank kristallin ab. Nach dem Abtrennen und mehrmaligem Waschen mit eiskaltem Äther wird das fast reine Produkt aus Alkohol oder Äther umkristallisiert.

b) Die Semicarbazone

0,01 Mol Lacton wurden mit 10 ml 10%iger Natronlauge durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade verseift. Die mit Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisierte gelbe Lösung wurde mit 0,01 Mol Semicarbazid-hydrochlorid versetzt, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und anschließend mit Eis gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

α -Angelicalacton (aus Monopropargyl-malonsäure bzw. Pentin-(4)-säure):

Ausb.: 50% d. Th., Kp_{12} 55—56°, Fp. 18—18,5°.

Aniseryl- α -angelicalacton Fp. 98,5—99°.

α -Äthyl- α -angelicalacton (aus Äthyl-propargyl-malonsäure bzw. α -Äthylpentin-(4)-säure):

Ausb.: 56,1% d. Th., Kp_{17} 73,5—76,5°, n_D^{20} 1,4520.

α -Äthyl-lävulinsäure-anilid Fp. 133,5°.

$C_{13}H_{17}O_2N$ (219,27)	ber.: C 71,20	H 7,81	N 6,38
	gef.: „ 71,03	„ 7,70	„ 6,83

α -n-Butyl- α -angelicalacton (aus n-Butyl-propargylmalonsäure bzw. α -n-Butylpentin-(4)-säure):

Ausb.: 57,8% d. Th., Kp_{14} 102,5—106°, n_D^{20} 1,4546.

α -n-Butyl-lävulinsäure-semicarbazon Fp. 170,5° (Literatur 174°¹³).

α -n-Butyl-lävulinsäure-anilid Fp. 99,5°.

$C_{15}H_{21}O_2N$ (247,32)	ber.: C 72,84	H 8,56	N 5,66
	gef.: „ 73,43	„ 8,72	„ 5,68

α -iso-Butyl- α -angelicalacton (aus iso-Butyl-propargyl-malonsäure bzw. α -iso-Butylpentin-(4)-säure):

Ausb.: 64,7% d. Th., Kp_{13} 102,5—105,5°, n_D^{20} 1,4518.

α -iso-Butyl-lävulinsäure-semicarbazon Fp. 189° (Z.), (Lit. Fp. 188—189°¹⁴, 192°^{14a}).

$C_{10}H_{19}O_3N_3$ (229,28)	ber.: C 52,37	H 8,35	N 18,32
	gef.: „ 52,25	„ 8,35	„ 17,98

α -iso-Amyl- α -angelicalacton (aus iso-Amyl-propargyl-malonsäure bzw. α -iso-Amylpentin-(4)-säure):

Ausb.: 53,8% d. Th., Kp_{14} 107,5—112,5°, n_D^{20} 1,4519.

α -n-Octyl- α -angelicalacton (aus n-Octyl-propargylmalonsäure bzw. α -n-Octylpentin-(4)-säure):

Ausb.: 71,7% d. Th., Kp_7 137°, Fp. 23,5°.

α -n-Octyl-lävulinsäure-anilid Fp. 83—83,5°.

$C_{19}H_{29}O_2N$ (303,43)	ber.: C 75,50	H 9,63	N 4,61
	gef.: „ 75,68	„ 9,91	„ 4,52

¹³) J. Colonge und R. Gélén, Bull. Acad. Sci. 5, 797—798 (1954).

¹⁴) H. Gault und T. Salomon, Ann. Chimie [10], 2, 207.

^{14a}) W. H. Perkin jr. und W. H. Bentley, Proceedings Chem. Soc. 1896/97, Nr. 184, 218—19.

α -n-Octyl-lävulinsäure-semicarbazon Fp. 147° (Z.).

$C_{14}H_{27}O_3N_3$ (285,38)	ber.: C 58,92	H 9,53	N 14,72
	gef.: „ 59,17	„ 9,61	„ 15,04

α -Allyl- α -angelicalacton (aus Allyl-propargyl-malonsäure bzw. α -Allyl-pentin-(4)-säure):

Ausb.: 63,2% d. Th., Kp_{15} 85—87°, n_D^{19} 1,4647.

α -Allyl-lävulinsäure-anilid Fp. 85°.

$C_{14}H_{17}O_2N$ (231,28)	ber.: C 72,70	H 7,41	N 6,05
	gef.: „ 73,07	„ 7,36	„ 6,29

α -Allyl-lävulinsäure-semicarbazon Fp. 162—163° (Z.).

$C_9H_{16}O_3N_3$ (213,23)	ber.: C 50,69	H 7,09	N 19,71
	gef.: „ 51,08	„ 7,09	„ 19,83

α -Furfuryl- α -angelicalacton (aus Furfuryl-propargylmalonsäure bzw. α -Furfuryl-pentin-(4)-säure):

Ausb.: 41,6% d. Th., Kp_8 108—114,5°, n_D^{20} 1,4993.

α -Furfuryl-lävulinsäure-anilid-anil:

Das α -Furfuryl- α -angelicalacton reagierte mit zwei Molekülen Anilin unter Austritt von 1 Mol Wasser zum Anil-Anilid, analog der von R. Lukes und V. Prelog¹⁵⁾ beschriebenen Anil-Anilid-Bildung aus dem Angelicalacton.

Anil-Anilid: Fp. 128,5° (Z.).

$C_{22}H_{22}O_2N_2$ (346,41)	ber.: C 76,26	H 6,40	N 8,08
	gef.: „ 75,86	„ 6,15	„ 7,98

α -Phenyl- β -angelicalacton (aus Phenyl-propargyl-malonsäure bzw. α -Phenyl-pentin-(4)-säure):

Ausb.: 58,0% d. Th., Kp_5 151,5—153,5°, Fp. 53,5° (Lit. 53°)*).

$C_{11}H_{10}O_2$ (174,19)	ber.: C 75,84	H 5,78
	gef.: „ 75,73	„ 5,85

Aus α -Phenyl- β -angelicalacton in Alkohol und Kaliumpermanganat und Magnesiumsulfat in Wasser bei —8° C:

α -Phenyl- α,β -dioxy-valerolacton, Ausb.: 67% d. Th., Fp. 106—107°.

$C_{11}H_{12}O_4$ (208,21)	ber.: C 63,45	H 5,81
	gef.: „ 63,53	„ 5,74

α -Propargyl- β -angelicalacton (bearbeitet von G. Nimke*); aus Dipropargylessigsäure bzw. u. a. aus Dipropargylmalonsäure):

Ausb.: 70,0% d. Th. aus Dipropargylessigsäure. Kp_9 103—105°, n_D^{20} 1,485.

α -Propyl-valerolacton Kp_{10} 108—109°, n_D^{20} 1,438.

α -Propyl-y-oxy-valeriansäure-hydrazid Fp. 138°.

β -Phenyl- β -angelicalacton (bearbeitet von J. Reich); aus β -Phenyl-pentin-(4)-säure bzw. 1-Phenyl-propin-(2)-yl-(1)-malonsäureester:

Ausb.: 68,0% d. Th.; Kp_8 182—187°, $Kp_{0,12}$ 135—140°, n_D^{20} 1,5570.

*) Aus der Dissertation G. Nimke, Freie Universität Berlin, 1956.

¹⁵⁾ R. Lukes und V. Prelog, Collect. Trav. chim. Tchecosl. I, 284; C. 1929, II, 719.

5-n-Amyl-penten-(4)-olid-(5,1) (aus Mono-octin-(2)-yl-(1)-malonsäure bzw. Decin-(4)-säure):

Ausb.: 63,1% d. Th., Kp_6 113°, n_D^{21} 1,4662.

δ -Keto-decansäure-semicarbazon, Fp. 123,5° (107° Sinterung) (Fp. Lit. 107°¹⁶) sowie 126°¹⁷).

δ -Keto-decansäure-amid Fp. 95,5° (Lit. 95°¹⁶).

δ -Keto-decansäure-anilid Fp. 91,5°.

$C_{16}H_{23}O_2N$ (261,35)	ber.: C 73,52	H 8,87	N 5,35
	gef.: „ 73,16	„ 8,86	„ 4,87

Hexen-(4)-olid-(5,1); aus a) Hexin-(5)-säure sowie aus b) Hexin-(4)-säure:

Ausb.: aus a) 51% d. Th., aus b) 44% d. Th., Kp_{14} 78°, Kp_{10} 70—75°; n_D^{20} 1,467.
p-Toluid der δ -Keto-capronsäure Fp. 123° (Lit. 123°⁶).

5-Phenyl-penten-(4)-olid-(5,1) (bearbeitet von J. Reisch; aus 5-Phenyl-pentin-(4)-säure):

Ausb.: 45% d. Th., Fp. 89°.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174,19)	ber.: C 75,79	H 5,79
	gef.: „ 75,88	„ 6,01

p-Toluid der δ -Phenyl- δ -Keto-valeriansäure Fp. 144—145°.

$C_{18}H_{19}O_2N$ (281,34)	ber.: C 76,93	H 6,82	N 4,99
	gef.: „ 77,57	„ 7,00	„ 5,10

6-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxo-pyridin, Fp. 132°.

$C_{11}H_{11}ON$ (173,21)	ber.: C 76,27	H 6,41	N 8,08
	gef.: „ 76,78	„ 6,56	„ 7,65

1-Methyl-6-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxo-pyridin, Fp. 98°.

$C_{12}H_{13}ON$ (187,23)	ber.: C 76,97	H 7,00	N 7,48
	gef.: „ 76,82	„ 7,00	„ 7,40

1,6-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxo-pyridin, Fp. 147°.

$C_{17}H_{15}ON$ (249,30)	ber.: C 81,90	H 6,07	N 5,63
	gef.: „ 82,22	„ 6,08	„ 5,57

4-Phenyl-buten-(3)-olid-(4,1) (bearbeitet von W. Hartmann; aus 4-Phenyl-butin-(3)-säure):

Ausb.: 50,0% d. Th., Fp. 91° (Lit. 93°⁶); 91—92°⁷).

2-Aniseryl-4-phenyl-buten-(3)-olid-(4,1), Fp. 168,5° (Lit. 168°¹⁸).

$C_{18}H_{14}O_3$ (278,29)	ber.: C 77,70	H 5,04
	gef.: „ 77,80	„ 5,08

¹⁶) K. Nagazawa und S. Matsura, J. Pharm. Soc. Japan 72, 51—54 (1952).

¹⁷) A. Franke und A. Kroupa, Mh. Chem. 69, 167—203 (1936).

¹⁸) W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1115 (1914).