

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Allylcarbinol *

Eine neue Synthese des Pentantriols-(1,3,5) und des 4-Oxytetrahydropyrans

SIGURD OLSEN und GUNNAR AKSNES

Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen

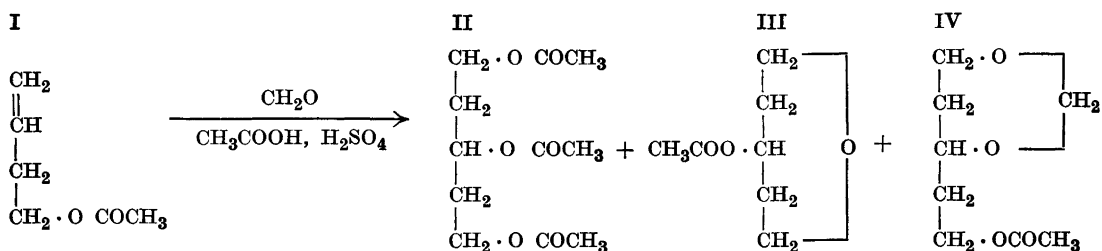
Die vorliegende Arbeit gehört zu einer Untersuchungsreihe, die den allgemein aufbauenden Charakter der Formaldehyd-Olefin-Reaktion zeigen soll. Nachdem in der aliphatischen Reihe bisher der stufenweise Aufbau vom Äthylen¹ über das Allylacetat bis zum Butantriol-(1,2,4)² und kürzlich dessen Überführung in Allylcarbinol, Erythrol und Crotonaldehyd³ gelungen ist, war die Grundlage vorhanden, von diesen Olefinverbindungen aus den weiteren Glykolaufbau zur Fünfkohlenstoffkette in Angriff zu nehmen. Die Umsetzung des Allylcarbinols, von der hier die Rede sein soll, erschien uns wichtig, weil man auf diesem Wege eine neue Synthese des symmetrischen Pentantriols und des 4-Oxytetrahydropyrans erhoffen konnte — Verbindungen, die wir als Ausgangssubstanzen für synthetische Arbeiten auf dem Gebiete antibiotisch wirksamer Stoffe in Aussicht genommen haben.

Das 4-Oxy-tetrahydropyran wurde erstmalig von Borsche und Frank⁴, später von Blanchard und Paul⁵, Prelog und Mitarbeitern⁶ und Mozingo und Adkins⁷ durch Hydrierung von γ -Pyron erhalten. Baker⁸ gewann 4-Acetoxy-tetrahydropyran bei der Umsetzung von Propylen mit Formaldehyd nach dem Verfahren von Prins. Blanchard und Paul (*l. c.*) haben den Ring des 4-Oxy-tetrahydropyrans mit Bromwasserstoff geöffnet und das entstehende Gemisch von Mono- und Dibromhydrinen mit Kaliumacetat in Acetine übergeführt, die beim Verseifen Pentantriol-(1,3,5) ergaben — bisher die einzige Synthese des symmetrischen Pentantriols.

Das aus Allylalkohol und Formaldehyd nach dem früher³ angegebenen Verfahren hergestellte Allylcarbinol wurde durch Essigsäureanhydrid zu-

* 8. Mitt. über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen.

nächst in das [Allylcarbin]-acetat (I) übergeführt und das entstandene Acetat-Essigsäuregemisch unter Zusatz von Eisessig und Schwefelsäure ohne weiteres mit Paraformaldehyd umgesetzt. Die Reaktion verlief kräftig exotherm. Wie aus der Jodzahl hervorgeht, war schon bei der ersten Umsetzung fast alles [Allylcarbin]-acetat in Reaktion getreten. Dieses Ergebnis erscheint bemerkenswert, da sowohl Olefin-Kohlenwasserstoffe als auch Allylacetat nur unvollständig reagieren. Bei der wiederholten Destillation des Reaktionsgemisches erhielt man, wie aus der Zusammenstellung im experimentellen Teil ersichtlich ist, eine Reihe von Fraktionen, deren Natur bisher noch unaufgeklärt blieb. Aus den Jodzahlen ersieht man, dass auch in diesem Falle ungesättigte Stoffe entstanden sind. Die Fraktionen 2) (Sdpkt., 66—67°), 7) (Sdpkt., 106—109°) und 13) (Sdpkt., 154—155°) sind rein bzw. nahezu rein. Die nähere Untersuchung ergab, dass es sich bei der Fraktion 2) um *4-Acetoxy-tetrahydropyran* (III) handelt. Dieses wurde nach Baker mit Salpetersäure zu β -[Carboxymethoxy]-propionsäure oxydiert. Mittels methylalkoholischer Salzsäure erhielt man das 4-Oxy-tetrahydropyran, das als *p*-Nitrobenzoat identifiziert wurde. Die Fraktion 7) enthält, nach der Verseifungszahl und dem Siedepunkt zu urteilen, wahrscheinlich dem *1,3-Methylenäther des Pentantriol-(1,3,5)-monoacetates* (IV). Die Fraktion 13), die gemäss der gefundenen Verseifungszahl aus ziemlich reinem *Pentantriol-(1,3,5)-triacetat* (II) besteht, liess sich zum freien Pentantriol-(1,3,5) umestern. Dieses stimmte im Siedepunkt und in der Bildung eines bei 151—154° schmelzenden Trisphenylurethans mit der von Blanchard und Paul beschriebenen Verbindung überein.



EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzung des [Allylcarbin]-acetates mit Formaldehyd

I. Veresterung des Allylcarbinols

166 g Allylcarbinol (Spkt.₇₄₈ 111—113°) wurden mit 250 g Essigsäureanhydrid vorsichtig auf 85° erwärmt. Zwecks Mässigung der nun einsetzenden exothermen Veresterungsreaktion wurde bis zu deren Abklingen gelegentlich mit Wasser gekühlt und dann ½ Stde. unter Rückflusskühlung gekocht (Estergemisch A).

II. Umsetzung mit Formaldehyd

Ein Gemisch aus 105 g Paraformaldehyd, 280 g Essigsäure und 10 ml konz. Schwefelsäure wurde bis zur vollständigen Auflösung des Paraformaldehyds unter Rückflusskühlung erwärmt. Nach mässigem Erkalten wurde das Estergemisch A zugefügt und die entstandene Mischung bis zum Einsetzen der unter Selbsterwärmung und Dunkelfärbung erfolgenden Reaktion erhitzt. Während der Spontanreaktion (nötigenfalls kühlen!) stieg die in der Flüssigkeit gemessene Temperatur bis auf 117°, um dann langsam abzufallen. Das Reaktionsgemisch kochte man nun 2 Stden., nach welcher Zeit die Temperatur der siedenden braunschwarzen Flüssigkeit bei 124,5° konstant geworden war. Nach dem Erkalten fügte man zur Neutralisation der Schwefelsäure 20 g wasserfreier Soda hinzu und destillierte an der Brücke überschüssige Essigsäure neben geringen Mengen nicht umgesetztes [Allylcarbin]-acetat bei gewöhnlichem Druck zwischen 104–127° ab: 325 g, J. Z. 2,97. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck zuerst an der Brücke, dann mehrmals an der Widmerspirale destilliert. In der folgenden Tabelle 1 sind die Siedepunkte, Ausbeuten, Jodzahlen und Verseifungszahlen der einzelnen Fraktionen angegeben.

Tabelle 1. Destillation des [Allylcarbin]-acetat-Formaldehyd-Ansatzes.

Frakt. Nr.	Sdpkt. °C/9 mm	g	J. Z.	V. Z.	
1)	60–66	5,2	3,6	450,4	
2)	66–67	68,0	1,9	372,7	4-Acetoxy-tetrahydropyran
3)	67–72	14,1	1,3	356,5	
4)	72–(87)	8,5	5,2	270,4	
5)	87–88–(92)	17,1	9,2	405,9	
6)	92–106	3,2	15,0	322,2	
7)	106–108–(109)	37,3	9,1	315,8	1,3-Methylenäther des Pentantriol-(1,3,5)-monoacetates
8)	109–112	15,0	16,5	359,8	
9)	112–120	11,6	32,1	415,9	
10)	120–134	8,4	36,0	476,0	
11)	134–150	27,5	10,9	454,8	
12)	150–154	8,0	9,0	533,5	
13)	154–155	19,6	5,1	605,3	Pentantriol-(1,3,5)-triacetat

III. Identifizierung

a) *Fraktion 2*) (Sdpkt.₉ 66–67°) erwies sich nach ihrem Siedepunkt, ihrer Verseifungszahl und der Elementaranalyse als reines *4-Acetoxy-tetrahydropyran*

$C_7H_{12}O_3$ (144,2)	Ber.	C	58,32	H	8,39
	Gef.	»	57,96	»	8,25

Die Substanz wurde nach Baker mit Salpetersäure zu β -[Carboxymethoxy]-propionsäure oxydiert und aus Äther-Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 93–94° (Baker gibt Schmp. 97° an).

$C_5H_8O_5$ (148,1)	Ber. C	40,50	H	5,45
	Gef. C	40,67	H	5,47

Durch Umesterung mit methylalkoholischer Salzsäure (2 %) erhielt man *4-Oxy-tetrahydropyran* vom Sdpkt.₁₁ 87,5–88°. Dieses wurde mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in das *p*-Nitrobenzoat vom Schmp. 68–70° übergeführt. (Baker gibt Schmp. 69° an)

$C_{12}H_{13}O_5N$ (251,2)	Ber. C	57,36	H	5,22	N	5,58
	Gef. »	57,38	»	5,27	»	5,67

b) *Fraktion 7*) (Sdpkt.₉ 106–109°) dürfte gemäss der gefundenen V. Z. den *1,3-Methylenäther des Pentantriol-(1,3,5)-monoacetates* enthalten.

c) *Fraktion 13*) (Sdpkt.₉ 154–155°) besteht nach der V. Z. aus ziemlich reinem *Pentantriol-(1,3,5)-triacetat*. Die Substanz wurde mit methylalkoholischer Salzsäure zum freien *Pentantriol-(1,3,5)* vom Sdpkt.₉ 185–187° umgeestert und dieses als *Trisphenylurethan* vom Schmp. 151–154° identifiziert (Blanchard u. Paul geben für das *Pentantriol-(1,3,5)* den Sdpkt.₁₁ 188–189°, für dessen *Trisphenylurethan* den Schmp. 154° an).

$C_{26}H_{27}O_6N_3$ (477,5)	Ber. C	65,40	H	5,70	N	8,80
	Gef. »	65,32	»	5,84	»	8,72

ZUSAMMENFASSUNG

[Allylcarbin]-acetat liess sich durch Umsetzung mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure in das *Pentantriol-(1,3,5)-triacetat*, den *1,3-Methylenäther des Pentantriol-(1,3,5)-monoacetates* und das *4-Acetoxy-tetrahydropyran* überführen. Mit dieser Reaktion wurde der beim Äthylen begonnene stufenweise Formaldehyd-Olefin-Aufbau bis zur Fünfkohlenstoffkette verwirklicht.

Der Eine von uns dankt dem *Fridtjof Nansen-Fond* und *Norges Almenvitenskapelege Forskningsråd* für finanzielle Unterstützung. Frl. Birgit Sanne sind wir für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 676.
- Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 462.
- Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 901.
- Borsche, W., und Frank, R. *Ber.* **59** (1926) 237.
- Blanchard, L., und Paul, R. *Compt. rend.* **200** (1935) 1414.
- Prelog, V., Kohlbach, D., Cerkovnikov, E., Rezek, A., und Piantanida, M. *Ann.* **532** (1937) 69.
- Mozingo, R., u. Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 669.
- Baker, J. *J. Chem. Soc.* (1944) 296.

Eingegangen am 3. Juli, 1950.