

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Erythrol.* Eine neue Synthese des 3,4-Dioxy-tetrahydropyrans

SIGURD OLSEN

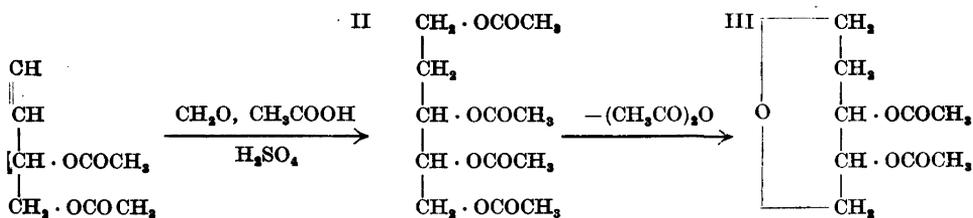
Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, dass das durch Formaldehyd-Olefin-Aufbau aus Allylalkohol leicht zugängliche *Butantriol-1,2,4* über dessen Formiat oder Acetat in drei verschiedene Olefinderivate der C_4 -Reihe überführbar ist, nämlich in *Allylcarbinol*, *Crotonaldehyd* und *Erythrol*¹. Dieser Befund erscheint in sofern bemerkenswert, als jede dieser Olefinverbindungen *grundsätzlich* wieder als die Muttersubstanz einer ganz bestimmten durch Formaldehyd bewirkten Aufbaureihe anzusehen ist. Über die Tauglichkeit ungesättigter *Carbonylverbindungen* und *Säuren* als Reaktionspartner der aufbauenden Formaldehyd-Olefin-Reaktion kann gegenwärtig ein abschliessendes Urteil noch nicht gefällt werden. Als zweifelsfrei erwiesen darf es aber gelten, dass Olefin-*alkohole*, *-glykole* und *-ätherverbindungen* dem »Glykolaufbau« durch Formaldehyd ohne weiteres zugänglich sind. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind ihrerseits wieder mehrwertige *Alkohole* oder deren innere *Anhydride* (Furan- bzw. Pyran-derivate), wobei man hier vernachlässigen kann, dass sich der Aufbau unter den vorliegenden Versuchsbedingungen über die Esterstufe vollzieht.

Während, wie kürzlich berichtet wurde, der Formaldehyd-Aufbau des Allylcarbinols (C_4)² über die Zwischenstufen Δ^3 -Dihydropyran (C_5)³, 3-Oxy-methyl-4-oxy-tetrahydropyran (C_6) und schliesslich durch den »Kunstgriff« der Nitrilierung in die Patulinreihe (C_7)⁴ führte, gelangte man durch Formaldehyd-Aufbau des Erythrols unmittelbar zu einem reduktiven Anhydrid der 2-Desoxypentose-Reihe, nämlich zum *3,4-Dioxy-tetrahydropyran*.

Das *Erythrol* (Buten-(1)-diol-(3,4)) wurde auf dem früher angegebenen Wege aus 3,4-Epoxybuten-(1) durch Hydrolyse mittels verdünnter Salzsäure dar-

* 11. Mitteilung über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen.



gestellt. Als Nebenprodukt entstand dabei das von Prévost⁵ beschriebene Isomere *Buten-(2)-diol-(1,4)*, das als *Bisphenylurethan* und als *2,3-Dibrombutandiol-(1,4)* charakterisiert wurde. — Bei der Umsetzung des Erythrol-diacetates (I) mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure entstand infolge der Neigung des als Intermediärprodukt anzunehmenden Tetraacetates (II) zur Ringbildung als Hauptprodukt das *3,4-Diacetoxy-tetrahydropyran* (III). Das daraus durch Umesterung gewonnene *3,4-Dioxy-tetrahydropyran* erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem früher³ durch Hydroxylierung des Δ^3 -Dihydropyrans erhaltenen Glykol. Wie aus den Kennzahlen der im experimentellen Teil wiedergegebenen Destillationstabelle ersichtlich ist, entstanden bei der Erythrol-Umsetzung eine Reihe anderer Reaktionsprodukte, auch ungesättigter Natur, auf deren Isolierung jedoch wegen der geringen Mengen verzichtet wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

(Bearbeitet von Gunnar Aksnes)

Darstellung des Erythrols (Buten-(1)-diol-(3,4)) und des Buten-(2)-diol-(1,4). 130 g 3,4-Epoxybuten-(1) (Sdp.₇₆₀ 67°) wurden, wie früher beschrieben, mit stark verdünnter Salzsäure hydrolysiert und aufgearbeitet. Bei der Destillation bei 14 mm Druck erhielt man folgende Fraktionen: 1.) 94–96°, 92 g, $n_D^{20} = 1,4595$, $D_4^{20} = 1,0500$: *Erythrol*; 2.) 96–130°, 15,1 g: *Zwischenlauf*; 3.) 136–137°, 20,1 g, $n_D^{20} = 1,4680$, $D_4^{20} = 1,0557$, J. Z. 263,2: *Buten-(2)-diol-(1,4)**; Rückstand 12,1 g braunes Harz.

Bisphenylurethan des Buten-(2)-diol-(1,4) aus Alkohol Schmp. 148–150°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (327,3)	Ber.	C	66,28	H	5,56	N	8,59
	Gef.	»	66,25	»	5,53	»	8,61

Bei der Bromierung des Buten-(2)-diol-(1,4) in Chloroform erhielt man farblose Krystalle vom Schmp. 133–135°: *2,3-Dibrombutandiol-(1,4)* *

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ (247,9)	Ber.	C	19,37	H	3,25	Br	64,46
	Gef.	»	19,64	»	3,17	»	64,91

* Prévost gibt folgende Konstanten an für *Buten-(2)-diol-(1,4)*: Sdp.₁₂ 131,5, $n_D^{20} = 1,4772$, $D^{20} = 1,0687$; für *2,3-Dibrombutandiol-(1,4)*: Schmp. 132,5–133° (korr.).

Umsetzung des Erythrol-diacetates mit Formaldehyd. 92 g Erythrol (vorstehend beschriebenes Präparat) wurden mit 214 g Essigsäureanhydrid in üblicher Weise acetyliert. Das Acetylierungsgemisch vermischte man nach dem Abkühlen ohne weiteres mit einer warmen Lösung von 47,1 g Paraformaldehyd und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure in 126 g Eisessig. Die Mischung erhitze man vorsichtig auf 70°, bei welcher Temperatur Reaktion unter Selbsterwärmung (Temperatur stieg bis 123°) und Verfärbung eintrat. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde ca. 3 Stunden gekocht. Nach Neutralisieren der Schwefelsäure mit 10 g wasserfreier Soda wurde das Reaktionsgemisch dreimal destilliert. Der Destillationsverlauf und die chemischen Kennzahlen der einzelnen Fraktionen sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

Destillations-Tabelle.

Nr.	Sdp. _{0.7} °C	Ausbeute in g	V. Z.	J. Z.	
1.)	40—70	3,5	585,3	79,0	
2.)	70—93	2,4	592,0	98,1	
3.)	93—95	60,8	524,5	4,9	3,4-Diacetoxy-tetrahydro- pyran. V. Z. (ber.) 554,5
4.)	95—111	7,5	454,9	12,7	
5.)	111—135	1,1	339,1	14,4	
6.)	135—164	3,2	412,7	15,0	
7.)	164—170	5,6	401,3	3,8	
8.)	170—188	1,5	342,7	6,4	
9.)	Rückstand	3,8	—	—	Harz

Die Hauptfraktion 3) (Sdp._{0.7} 93—95°) besteht aus 3,4-Diacetoxy-tetrahydro-*pyran* (III). Sie wurde erneut zur Analyse destilliert: Sdp.₂ 105°

C ₉ H ₁₄ O ₅ (202,2)	Ber.	C 53,46	H 6,98
	Gef.	» 53,14	» 7,04

Durch Umesterung mit methylalkoholischer Salzsäure wurde daraus eine Fraktion vom Sdp._{4.5} 127—128° erhalten, die im wesentlichen aus 3,4-Dioxy-tetrahydro-*pyran* besteht. *Bisphenylurethan* aus Alkohol Schmp. und Mischschmp. mit authentischem Präparat 204—206°

C ₁₉ H ₂₀ O ₅ N ₂ (356,4)	Ber.	C 64,03	H 5,66	N 7,86
	Gef.	» 64,13	» 5,60	» 7,90

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Erythrol-diacetat in Eisessig-Schwefelsäure entstand neben anderen, nicht näher untersuchten Verbindungen als Hauptprodukt 3,4-Diacetoxy-tetrahydro-*pyran*.

Dem *Fridtjof Nansen-Fond* danke ich für finanzielle Unterstützung. Frau Birgit Haugen bin ich für die Ausführung der chemischen Kennzahl-Analysen verbunden.

LITERATUR

1. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 901.
2. Olsen, S., und Aksnes, G. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 993.
3. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1168.
4. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1326.
5. Prévost, Ch. *Compt. rend.* **183** (1926) 1292.

Eingegangen am 29. Juni 1951.