

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Allylcarbinol

IV.* Synthese des Pentadien-(2,4)-ol-(1) und des Penten-(2)-diol-(1,5)

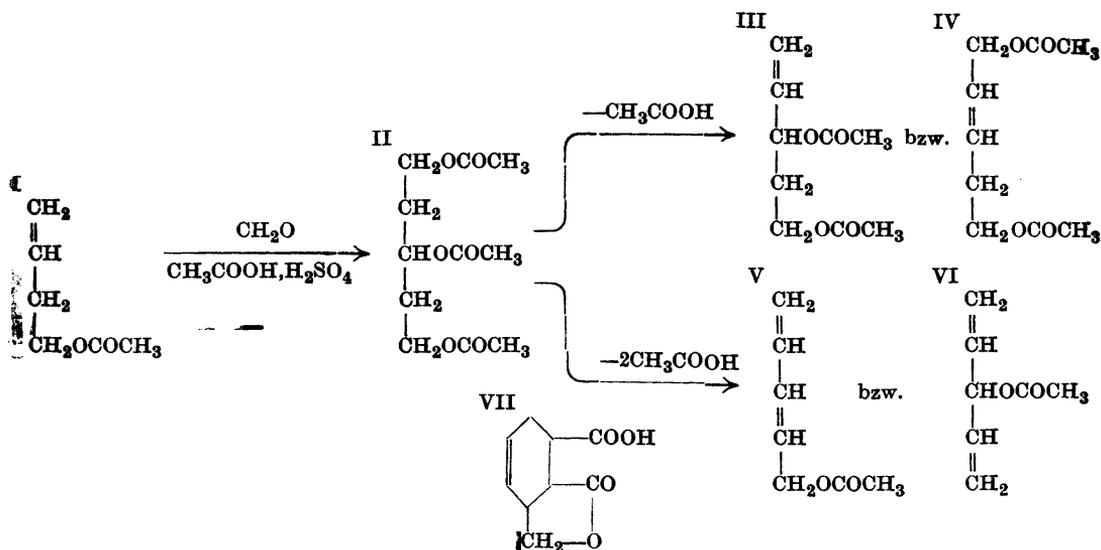
SIGURD OLSEN, JACOB GUNDERSEN und ERNST FINSNES

Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen

Im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen in der Patulinreihe interessierten wir uns für einen möglichst einfachen Weg zur Herstellung des Pentadien-(2,4)-ol-(1). Die einzige bisher beschriebene Synthese dieser Verbindung gelang Heilbron, Jones, McCombie und Weedon¹. Nach diesen Autoren wird durch Umsetzuug von Acetylen mit Acrolein bzw. Epichlorhydrin in flüssigem Ammoniak das Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) dargestellt und dieses partiell hydriert. — Wir haben uns eines neuen, überraschend einfachen Verfahrens bedient, das uns zudem gleich das erwünschte Acetat des Pentadien-(2,4)-ol-(1) (V) und das Diacetat des von Paul und Tchelitcheff² beschriebenen Penten-(2)-diol-(1,5) (IV) in die Hand gab.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir das durch Formaldehydaufbau aus Allylcarbinacetat (I) leicht zugängliche Pentantriol-(1,3,5)-triacetat (II)³. Wir gingen dabei von der Erwägung aus, dass bei der Zersetzungsdestillation dieser Verbindung die Essigsäureabspaltung nach Abspaltung von zwei Molekülen zum Stillstand kommt und somit keine wesentliche Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe erfolgt. Bezüglich der möglichen Reaktionsprodukte kämen dann bei der Abspaltung von *einem* Molekül Essigsäure das Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat (III) und das Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat (IV), bei der Abspaltung von *zwei* Molekülen Essigsäure das Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat (V) und das Pentadien-(1,4)-ol-(3)-acetat (VI), bzw. deren geometrische Isomere, in Betracht.

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



Der bei einer Temperatur von ca. 500° vorgenommene Crackversuch führte zu einer breiten Fraktion vom Sdp.₁₃ 55—57°, die aus ziemlich reinem Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat besteht. Welche Form der geometrischen Isomeren vorliegt, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % der Theorie. Die Jodzahlbestimmung nach Kaufmann ergab nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes. Die beiden konjugierten Doppelbindungen liessen sich jedoch durch Hydrierung nachweisen, wobei die berechnete Menge Wasserstoff unter Bildung von n-Amylacetat aufgenommen wurde. Das Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat gab bei der Umesterung unter gleichzeitiger Polymerisation in schlechter Ausbeute das freie Pentadien-(2,4)-ol-(1), das sich durch Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid in das durch Heilbron und Mitarbeiter bekannt gewordene Lacton VII überführen liess. Als Nebenprodukte lieferte der Crackversuch in geringerer Menge einige höhersiedende Fraktionen, in denen bisher nur das Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat (IV) nachgewiesen werden konnte. Die Sicherstellung der Konstitution dieser Verbindung gelang ebenfalls durch Hydrierung, wobei sich das durch Hamonet⁴ und Dionneau⁵ beschriebene Diacetat des Pentandiol-(1,5) bildete. Das daraus erhaltene freie Glykol wurde in das Bisphenylurethan übergeführt, das in allen Eigenschaften mit dem von Müller und Rölz⁶ hergestelltem Präparat übereinstimmt und das bei der Mischprobe mit einem aus Tetrahydropyran gewonnenen Bisphenylurethan ohne Depression schmilzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Thermische Spaltung des Pentantriol-(1,3,5)-triacetates

296 g Pentantriol-(1,3,5)-triacetat (aus Allylcarbinacetat³) wurden in einer elektrisch heizbaren Quarzkolonne (Länge 80 cm, Durchmesser 3 cm) in der früher für andere Verbindungen beschriebenen Weise⁷ in Stickstoffatmosphäre bei ca. 450–500° im Verlaufe von 14 Stunden gespalten, wobei sich die Destillationstemperatur zwischen 110–157° bewegte. In der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage befanden sich 256 g eines braunen, stechendriechenden Destillates (A). Bei der Destillation entstand eine geringe Menge gasförmiger Produkte, die in der Vorlage nicht verdichtet wurden. Das Destillat A wurde zweimal an der Widmerspirale destilliert, wobei man u.a. folgende Fraktionen erhielt:

1. Sdp. ₁₃	55,5–57°	ca. 45 g	$D_4^{24} = 0,9444$,	$n_D^{24} = 1,4693$
2. »	106–117°	10,4 g		
3. »	117–130°	6,4 g		
4. Rückstand		21,7 g		

Die Fraktion 1. besteht im wesentlichen aus *Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat* (V); sie wurde in folgender Weise identifiziert:

a) *Hydrierung zu n-Amylacetat*. 10,4 g der Fraktion 1. wurden in Eisessig mit Platinoxyd im Verlaufe von 5 Stden. hydriert, wobei etwas mehr als die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Bei der Aufarbeitung erhielt man 2,7 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 140–149°, $n_D^{26} = 1,4036$, $D_4^{23} = 0,8840$, welche Konstanten mit den in der Literatur für *n-Amylacetat* aufgegebenen befriedigend übereinstimmen. Auch der durch Umesterung daraus erhaltene *n-Amylalkohol* hatte den richtigen Siedepunkt und lieferte ein *Phenylurethan* vom Schmp. 45,5–46,5°, der mit dem von E. E. Blaise und L. Picard⁸ aufgegebenen übereinstimmt. Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat unverändert.

$C_{12}H_{17}O_2N$ (207,2)	Ber. C 69,54	H 8,26	N 6,76
	Gef. » 69,66	» 8,35	» 6,59

b) *Umesterung zu Pentadien-(2,4)-ol-(1)*. 10 g der Fraktion 1. wurden mit methylalkoholischer Salzsäure (0,5 %) umgeestert und bei vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 1 g eines farblosen Destillates vom Sdp.₁₃ 45–54°. Die restliche Flüssigkeit im Kolben polymerisierte. 0,4 g des Destillates wurden nach Heilbron u. Mitarb. mit Maleinsäureanhydrid in Benzol umgesetzt. Man erhielt das *Säurelacton* (VII) in Form farbloser Krystalle, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bei 176° schmolzen.

$C_9H_{10}O_4$ (182,2)	Ber. C 59,32	H 5,53
	Gef. » 58,92	» 5,45

Die Fraktion 3. enthält *Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat* (IV); Dieses wurde in folgender Weise nachgewiesen:

a) *Umesterung zu Penten-(2)-diol-(1,5)*. Durch Umesterung erhielt man eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 132–136°, J. Z. 218,3 (ber. 248,5).

Bisphenylurethan aus Alkohol Schmp. 159–160,5°

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ (342,2)	Ber. C 67,04	H 5,92	N 8,23
	Gef. » 66,92	» 6,14	» 8,21

b) *Hydrierung zu Pentandiol-(1,5)-diacetat*. 8 g einer analogen Fraktion aus einem anderen Crackversuch vom Sdp.₇ 111–112° (V.Z. 575 (ber. 603), J.Z. 124 (ber. 136)) wurden in Eisessig mit Platinoxyd hydriert. Die Destillation ergab 4 g *Pentandiol-(1,5)-*

diacetat vom Sdp.₇ 112–113°. Durch Umesterung erhielt man daraus 1,3 g *Pentandiol-(1,5)* vom Sdp.₉ 113–114°. A. Franke und F. Lieben⁹ geben an für das *Diacetat* Sdp.₂₈ 136–138°, für das freie Glykol Sdp.₁₁ 129–130°.

Das aus dem vorstehend beschriebenen Glykol hergestellte *Bisphenylurethan* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172–174°, beim zweiten Schmelzen bei 140–141° und gibt mit dem nachstehend beschriebenen, aus Tetrahydropyran erhaltenen Präparat bei der Mischprobe keine Depression.

Tetrahydropyran (Pentamethylenoxyd)

40,2 g Δ^3 -Dihydropyran (dargestellt nach früherer Vorschrift¹⁰. Neu ermittelte Konstanten: $D_4^{20} = 0,9365$, $n_D^{20} = 1,4460$, MR = 23,95 (ber. 24,27)) wurden in 80 ml Eisessig mit 1 g Platinoxyd hydriert. Nachdem etwas mehr als die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit einigen Tropfen Brom-Eisessig-Lösung (zwecks Entfernung evtl. nicht umgesetzten Dihydropyrans!) und Äther versetzt und die Ätherlösung durch Waschen mit gesättigter Sodalösung von Essigsäure befreit. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat erhielt man nach Abdestillieren des Äthers 15,1 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 86–87°, $D_4^{22} = 0,8851$, $n_D^{22} = 1,4178$, MR = 24,51 (ber. 24,74), J.Z.O. Siedepunkt und Dichte stimmen gut überein mit den von G. M. Bennet und W. G. Philip¹¹ für Tetrahydropyran angegebenen Werten.

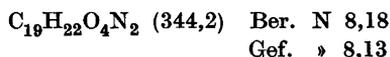
5-Brom-pentanol-(1)-acetat

15,1 g Tetrahydropyran wurden unter Rückflusskühlung mit 32 g Acetylbromid und 0,4 g Zinkchlorid 2 Stunden gekocht. Die dunkle Flüssigkeit gab bei der Destillation 30,3 g einer fast farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₇ 90–95°.

Pentandiol-(1,5)

Eine Mischung von 30,3 g des vorstehend beschriebenen 5-Brom-pentanol-(1)-acetates, 24,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 31 g Essigsäureanhydrid kochte man 4 Stden. unter Rückflusskühlung. Das abdestillierte rohe Reaktionsprodukt wurde mit den gleichen Mengen Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Bei der Vakuumdestillation erhielt man 23,9 g Destillat vom Sdp.₁₀ 105–108°, das im wesentlichen aus *Pentandiol-(1,5)-diacetat* besteht. Durch Umesterung erhielt man daraus 3 g *Pentandiol-(1,5)* vom Sdp.₁₀ 127–128°.

Bisphenylurethan aus Alkohol Schmp. 172–174° (beim zweiten Schmelzen Schmp. 140–141°



ZUSAMMENFASSUNG

Bei der thermischen Spaltung von Pentantriol-(1,3,5)-triacetat entstehen Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat und Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat. — Δ^3 -Dihydropyran wurde zu Tetrahydropyran hydriert und dieses nach Ringöffnung mit Acetylbromid in das Pentamethylen glykol übergeführt.

Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd dankt man für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Heilbron, I. M., Jones, E. R. H., McCombie, J. T., und Weedon, B. C. L. *J. Chem. Soc.* (1945) 84; Heilbron, I., Jones, E. R. H., und Sondheimer, F. *J. Chem. Soc.* (1947) 1586.
2. Paul, R., und Tchelitcheff, S. *Compt. rend.* **224** (1947) 1722.
3. Olsen, S., und Aksnes, G. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 993.
4. Hamonet, J. *Compt. rend.* **139** (1904) 59; *Bull. soc. chim. France* **33** (1905) 531.
5. Dionneau, R. *Ann. chim. et phys.* **3** (1915) 253.
6. Müller, A., und Rölz, E. *Monatsh.* **50** (1928) 107.
7. Olsen, S. *Z. Naturforsch.* **1** (1946) 681; *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 375.
8. Blaise, E. E., und Picard, L. *Ann. chim. et phys.* **25** (1912) 261.
9. Franke, A., und Lieben, F. *Monatsh.* **43** (1922) 228.
10. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1170.
11. Bennet, G. M., und Philip, W. G. *J. Chem. Soc.* **1928**, 1937.

Eingegangen am 3. März 1952.