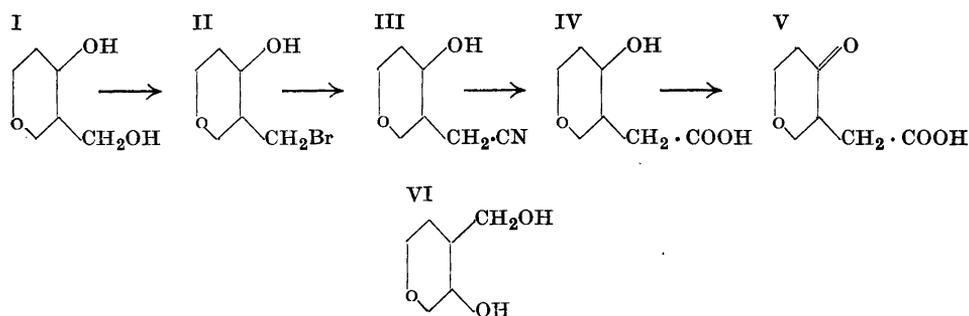


## Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Butadien \*

## II. Zur Frage der Konstitution der Reaktionsprodukte

SIGURD OLSEN, EIRIK HIDLE, GYDA SVENNEBY und  
ERNST FINSNES*Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen*

Anlässlich einer vor kurzem durchgeführten Untersuchung über die Umsetzung von Formaldehyd mit Butadien bzw.  $\Delta^3$ -Dihydropyran schrieben wir dem bei der Reaktion in beiden Fällen entstehenden  $C_6$ -Glykol die Formel eines 3-Oxymethyl-4-oxy-tetrahydropyrans (I) zu<sup>1</sup>. Als wesentlichstes Argument für die Richtigkeit dieser Formel führten wir an, dass sich das Glykol über das Bromid (II), das Nitril (III) und die Oxysäure (IV) in die Dihydro-desoxy-patulinsäure (V) überführen liess — eine Reaktionsfolge, die u.E. jede andere Formulierung ausschliesst.

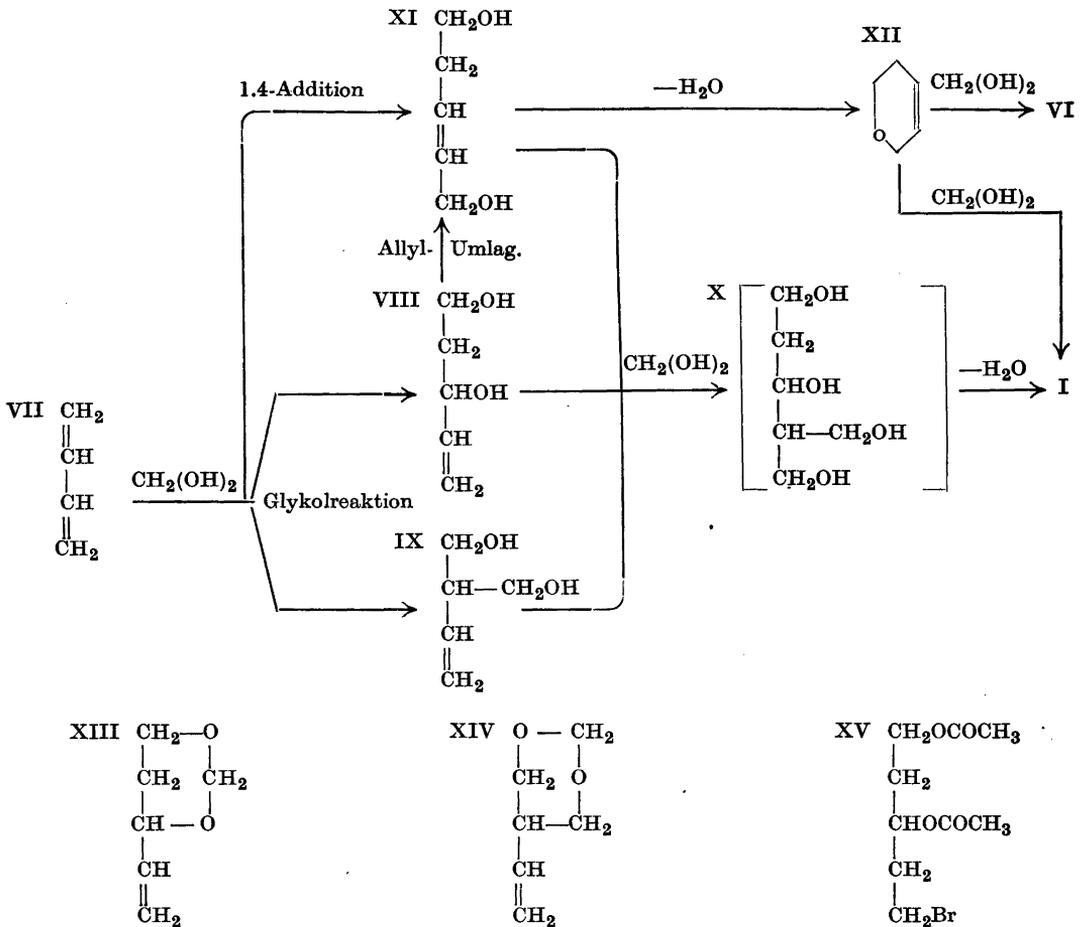


Wie wir erst jetzt erfahren, haben einerseits Gresham und Grigsby<sup>2</sup>, andererseits Friedrichsen<sup>3</sup> die Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd in wässriger Schwefelsäure zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht, in denen für das Glykol neben der Formel I die strukturisomere Formel VI in

\* 13. Mitteilung über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen.

Betracht gezogen wird. Dermer, Kohn und Nelson<sup>4</sup>, die die Reaktion näher studierten, neigen darüber hinaus auf Grund eines an einem unreinen Präparat beobachteten positiven Perjodattestes zu der Auffassung, dass dem Glykol die Formel VI zukommt.

Diese Unstimmigkeit veranlasste uns zu einer neuen Untersuchung. Bevor wir über deren Ergebnisse berichten, sei dem vorliegenden Gegenstand eine kurze theoretische Behandlung gegeben: Die Frage nach der Konstitution der Reaktions-*End*produkte ( $C_6$ -Glykol bzw. dessen Derivate) ist eng verknüpft mit der Natur der Reaktions-*Zwischen*produkte ( $C_5$ -Glykole bzw. deren Derivate), wobei man bedenken muss, dass in wässrigem Medium die freien Glykole bzw. deren Methylenäther, in Eisessig dagegen hauptsächlich die den Glykolen entsprechenden Acetate entstehen. Wenn äquimolekulare Mengen Formaldehyd (Methylenglykol!) und Butadien (VII) in wässriger Schwefelsäure miteinander in *normaler* Weise unter 1,3-Glykolbildung («Glykolreaktion») reagieren, sind nur *zwei* Reaktionsprodukte möglich: das Penten-(1)-diol-(3,5) (VIII) und das 2-Vinyl-trimethylenglykol (IX). Beide diese Glykole können durch erneute Reaktion mit Formaldehyd über das hypothetische Tetrol X nur *eine*(!) Pyranderivat liefern, nämlich das 3-Oxymethyl-4-oxy-tetrahydropyran (I). Diese Tatsache allein ist jedoch für die Konstitution des  $C_6$ -Glykols nicht beweisend, nachdem von verschiedenen Autoren<sup>2-4</sup> unter den Reaktionsprodukten mit Sicherheit das  $\Delta^3$ -Dihydropyran (XII) nachgewiesen wurde, das nicht ohne weiteres aus den Glykolen VIII bzw. IX hervorgegangen sein kann. Man muss daher neben dem «normalen» einen «anormalen» Reaktionsverlauf postulieren. Für einen solchen wären folgende Möglichkeiten diskutierbar: Man könnte annehmen, dass sich Butadien und Formaldehyd im Sinne einer Diensynthese unter Bildung von  $\Delta^3$ -Dihydropyran vereinigen, jedoch reagierten die reinen Komponenten nicht miteinander<sup>5</sup>. Wahrscheinlicher wäre dann unter den vorliegenden Bedingungen schon eine 1,4-Addition des Methylenglykols an das Butadien unter Bildung des Penten-(2)-diol-(1,5) (XI), das durch Ringschluss in das  $\Delta^3$ -Dihydropyran übergehen könnte. Eine dritte und vielleicht am nächsten liegende Möglichkeit wäre jedoch die, dass das Penten-(2)-diol-(1,5) durch Allylumlagerung aus dem Penten-(1)-diol-(3,5) hervorgeht (VIII  $\rightarrow$  XI). Nur über das Penten-(2)-diol-(1,5) bzw. das durch Ringschluss daraus entstehende  $\Delta^3$ -Dihydropyran, also die «anormalen» Zwischenprodukte, wäre die Entstehung des Glykols VI denkbar, während sich das Glykol I sowohl über die «normalen» als auch über die «anormalen» Zwischenprodukte bilden kann. Aus statistischen Gründen ist dessen Bildung daher von vorn herein wahrscheinlicher.



Um die Natur der Reaktions-Zwischenprodukte kennen zu lernen, haben wir im Gegensatz zu den genannten Autoren und zu unseren früheren Versuchen Butadien und Formaldehyd im Molverhältnis ca. 1 : 1 in Eisessig-Schwefelsäure umgesetzt. Wir erwarteten, dass unter diesen Bedingungen nur eine Doppelbindung des Butadiens unter Entstehung von Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat (Diacetat des Glykols VIII) bzw. 2-Vinyl-trimethylenglykol-diacetat (Diacetat des Glykols IX) reagieren würde. Die Bildung wenigstens einer dieser Verbindungen war auch deshalb zu vermuten, weil alle die genannten Autoren aus dem Reaktionsgemisch ein 1,3-Dioxanderivat isoliert haben, dem Gresham und Grigsby sowie Dermer, Kohn und Nelson die Formel eines 4-Vinyl-1,3-dioxan (XIII) (Methylenäther des Glykols VIII!), Friedrichsen die Formel eines 5-Vinyl-1,3-dioxan (XIV) (Methylenäther des Glykols IX!) zuschreiben,

ohne jedoch einen bündigen Beweis für die Richtigkeit ihrer Annahme zu führen. — Unser Versuch brachte in zweierlei Hinsicht eine Überraschung: Wir erhielten nämlich einerseits als Hauptfraktion nicht die erwarteten Diacetate der Glykole VIII bzw. IX, sondern das Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat vom  $Sdp_{13}$  124—128° (Diacetat des Glykols XI) und andererseits unter den höher siedenden Anteilen 3-Acetoxymethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran vom  $Sdp_{13}$  139—143° (Diacetat des Glykols I) — also das Reaktionsprodukt des Butadiens mit zwei (!) Molekülen Formaldehyd! — Von den in geringer Menge isolierten niedriger siedenden Anteilen verdient eine Substanz vom  $Sdp_{13}$  105—110° Erwähnung, die nach ihren Kennzahlen, ihrer Molrefraktion, dem Ergebnis der Elementaranalyse und ihrem sonstigen chemischen Verhalten (Überführbarkeit in ein Glykol) eines der beiden isomeren Diacetate des Penten-(1)-diol-(3,5) (VIII) oder des 2-Vinyl-trimethylenglykol (IX) enthalten könnte. Diese Verbindung stimmt aber nun in allen Eigenschaften überein mit einem aus 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetat (XV) durch Kochen mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid erhaltenen Pentendiol-diacetat, das auf Grund seiner Entstehung keine verzweigte Kohlenstoffkette enthalten und daher nicht mit dem 2-Vinyl-trimethylenglykol-diacetat identisch sein kann. Hieraus ergibt sich sowohl für das aus Butadien wie für das aus 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetat erhaltene Diacetat eindeutig die Formel eines Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetates. Bemerkenswert ist, dass sich dieses auch aus 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetat in wesentlich geringerer Menge bildete als das Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat. Die Bildung von Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat beruht bei beiden Versuchen wahrscheinlich auf der gleichen Ursache, nämlich auf einer Verschiebung der Allylgruppierung in dem primär entstehenden Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat. — Das Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat liess sich zu dem von Paul und Tchelitcheff<sup>6</sup> beschriebenen Penten-(2)-diol-(1,5) (XI) umestern, durch Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig in das Pentandiol-(1,5)-diacetat und durch Umsetzung mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure in das erwähnte 3-Acetoxymethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran überführen. Es erscheint somit als ein Reaktions-Zwischenprodukt, das gleichzeitig eine Brückenstellung einnimmt bei der Bildung des  $\Delta^3$ -Dihydropyrans. — Aus der unter den vorliegenden Bedingungen überraschend erfolgenden Bildung des 3-Acetoxymethyl-4-acetoxy-tetrahydropyrans schliessen wir, dass die zunächst entstehenden ungesättigten  $C_5$ -Glykole bzw. deren Acetate mit Formaldehyd sehr viel rascher reagieren als das Butadien selbst. — Die Frage, ob bei der Reaktion *neben* dem 3-Acetoxymethyl-4-acetoxytetrahydropyran auch das strukturisomere 3-Acetoxy-4-acetoxymethyl-tetrahydropyran entsteht, wäre dahingehend zu beantworten, dass wir hierfür keinerlei Anhaltspunkte gefunden haben. Sowohl bei der Umsetzung von Butadien als auch  $\Delta^3$ -Dihydropyran

mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure erhielten wir stets sehr einheitlich siedende Diacetatfraktionen. Aus der Butadien-Formaldehyd-Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 haben wir zum ersten Male das 3-Acetoxyethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran in krystallinischer Form (Schmp. 43–46°) gewonnen. Das krystallisierte Diacetat liess sich zum freien Glykol vom Sdp<sub>3</sub> 156,5° umestern, das im Brechungsindex und in der Dichte ausgezeichnet mit den von Gresham und Grigsby und Hatch und Evans <sup>7</sup> angegebenen Werten übereinstimmt und in das früher <sup>1</sup> beschriebene Bisphenylurethan vom Schmp. 144–145° überführbar ist. — Zwecks einer eindeutigen, von unserer früherer Beweisführung unabhängigen Sicherstellung der Formel I haben wir das Glykol nach der Vorschrift von Hatch und Evans aus Acrolein bereitet und nach Überführung in das Bisphenylurethan mit unserem eigenen Präparat identifiziert.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Umsetzung des Butadiens mit Formaldehyd.* Eine Mischung aus 20 g Paraformaldehyd, 500 ml Eisessig und 5 ml konz. Schwefelsäure wurde unter Kühlung mit Kohlensäureschnee im Autoklaven mit 40 g kondensiertem Butadien versetzt und 2 ½ Stunden auf 150–180° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von 10 g wasserfreier Soda zunächst bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei eine geringe Menge nicht umgesetztes Butadien, dann zwischen 112–120° im wesentlichen die überschüssige Essigsäure (Destillat A) überging. Der Rückstand wurde zuerst an der Brücke, dann zweimal an der Widmerspirale unter vermindertem Druck destilliert. Man erhielt folgende Fraktionen:

			V.Z.	J.Z.	
1)	Sdp <sub>13</sub>	67–105°	2,6 g	463,9	98,8
2)	»	105–110°	3,2 g	552,0	129,6
3)	»	110–124°	2,1 g	575,2	141,3
4)	»	124–128°	11,2 g	585,7	134,7
5)	»	128–139°	1,2 g	575,2	114,2
6)	»	139–143°	2,4 g	—	—

$\left\{ \begin{array}{l} n_D^{20} = 1,4363 \\ D_4^{20} = 1,0555 \\ n_D^{21} = 1,4444 \\ D_4^{21} = 1,0657 \end{array} \right.$

Die Fraktion 2) besteht aus *Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat*  
(Theorie V.Z. 602,6 J.Z. 136,3) MR = 46,18 (ber. 46,61)

C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (168,2)	Ber.	C	58,05	H	7,58
	Gef.	»	58,51	»	7,89

Durch Umesterung des Diacetates erhielt man *Penten-(1)-diol-(3,5)* (VIII) Sdp<sub>14</sub> 103–106°.

*Bisphenylurethan* aus Alkohol Schmp. 103–103,7°. Mischschmp. mit dem später beschriebenen Präparat unverändert!

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (340,4)	Ber.	C	67,04	H	5,92	N	8,23
	Gef.	»	66,78	»	5,87	»	7,96

Die Fraktion 4) besteht aus *Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat* (Theorie V.Z. 602,6, J.Z. 136,3) MR = 46,39 (ber. 46,61)

$C_9H_{14}O_4(186.2)$	Ber. C	58,05	H	7,58
	Gef. »	57,88	»	7,46

Durch Umesterung des Diacetates erhielt man *Penten-(2)-diol-(1,5)* (XI) Sdp<sub>15</sub> 136–138° (Paul u. Tchelitcheff geben Sdp.<sub>5</sub> 85° an) *Bisphenylurethan* aus Alkohol Schmp. 159–160,5°

$C_{19}H_{20}O_4N_2(340,4)$	Ber. C	67,04	H	5,92	N	8,23
	Gef. »	66,94	»	6,05	»	8,28

Mischschmp. mit einem aus dem früher beschriebenen Crackversuch erhaltenen Präparat<sup>8</sup> zeigt keine Depression.

Durch *Hydrierung der Fraktion 4)* in Eisessig mit Platinoxid erhielt man *Pentandiol-(1,5)-diacetat*, das durch Umesterung in das *Pentandiol-(1,5)* überführt wurde.

*Bisphenylurethan* aus Benzol Schmp. und Mischschmp. mit authentischem Präparat 172–174°.

Die Fraktion 6) besteht aus *3-Acetoxyethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran*. Durch Umesterung erhielt man daraus das freie *3-Oxymethyl-4-oxy-tetrahydropyran* (I).

*Bisphenylurethan* aus Äthanol Schmp. und Mischschmp. 144–145°.

Aus dem Essigsäure enthaltenden Vorlauf (Destillat A) wurden 2 g einer farblosen, stark ungesättigten Flüssigkeit vom Sdp. 81–90°/760 mm herauspräpariert, die wahrscheinlich im wesentlichen aus  $\Delta^3$ -*Dihydropyran* besteht.

Aus einer anderen Butadien-Formaldehyd-Umsetzung (Molverhältnis 1 : 1) erhielt man 17 g einer farblosen, beim Sdp<sub>8</sub> 134–138° destillierenden Flüssigkeit, die bald krystallisierte. Die Verbindung wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz dann bei 43–46° und erwies sich als reines *3-Acetoxyethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran* V.Z. 523 (ber. 518);  $n_D^{21} = 1.4530$  (im unterkühlten Zustand!).

$C_{10}H_{16}O_7(216.2)$	Ber. C	55,54	H	7,46
	Gef. »	55,66	»	7,49

Daraus gewann man durch Umesterung das reine *3-Oxymethyl-4-oxy-tetrahydropyran* (I) als dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp<sub>8</sub> 156,5°,  $n_D^{22} = 1,4860$ ,  $D_4^{22} = 1,1837$

*Bisphenylurethan* wie oben Schmp. und Mischschmp. 144–145°.

Beim Impfen der früher aus  $\Delta^3$ -*Dihydropyran* erhaltenen flüssigen Diacetatfraktionen mit dem vorstehend beschriebenen krystallinen Diacetat erfolgte Krystallisation. Man gewann so das krystalline Diacetat in einer Ausbeute von ca. 45 %.

*Umsetzung des Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetates mit Formaldehyd.* Durch Umsetzen von 14 g *Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat* mit Paraformaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure erhielt man nach exothermer Reaktion und kurzem Kochen 10,7 g *3-Acetoxyethyl-4-acetoxy-tetrahydropyran*. Das daraus gewonnene *Bisphenylurethan* schmilzt bei der Mischprobe mit einem authentischen Präparat unverändert bei 144–145°.

*3-Oxymethyl-4-oxy-tetrahydropyran* (I). Eine Mischung aus ca. 60 ml Acrolein, 280 ml Wasser, 1 g Hydrochinon und 4 ml konz. Schwefelsäure wurde 20 Stunden auf 30°,

dann 6 Stunden auf ca. 50° erwärmt. Die Schwefelsäure wurde sodann durch Zusatz von 25 g Bariumcarbonat gebunden. Nach dem Abfiltrieren der Bariumsalze wurde das Filtrat im Vakuum bis zur Ölkonsistenz eingedampft. 47 g des dickflüssigen Rückstandes hydrierte man nach dem Auflösen in 100 ml Alkohol im Autoklaven mit 18 g Raney-Nickel bei einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 145 atü und langsam bis 111° steigender Temperatur. Nachdem der Druck auf 70 atü gefallen war, wurde der ursprüngliche Wasserstoffdruck durch Nachpressen wiederhergestellt und solange hydriert, bis der Druck bei 120 atü konstant blieb. Die Hydrierung dauerte etwa 3 Stunden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators gewann man neben einer grösseren Menge niedriger siedender Produkte 10,5 g des *Glykols* vom Sdp<sub>10</sub> 158–160° als dickflüssiges, farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1,4825$ ,  $D_4^{20} = 1,1736$ , MR = 32,14 (ber. 32,42). *Bisphenylurethan* aus Alkohol Schmp. und Mischschmp. mit dem aus Butadien gewonnenen Präparat unverändert 144–145°.

Umsetzung des 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetates mit  
Natriumacetat

(Experimentell bearbeitet von Jacob Gundersen)

Eine Mischung aus 957 g 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetat<sup>9</sup>, 600 g Essigsäureanhydrid und 590 g wasserfreiem Natriumacetat kochte man 14 Stunden unter Rückflusskühlung. Das Salz wurde abgesaugt und das Filtrat erneut mit 400 g wasserfreiem Natriumacetat 17 Stunden gekocht. Nun wurde unter vermindertem Druck vom Salz abdestilliert und das Destillat mehrmals fraktioniert. Als Hauptfraktionen erhielt man:

	V.Z.	J.Z.			
1) Sdp. <sub>8</sub>	96 — 97,5°	16,6 g	—	—	$D_4^{21} = 1,0475$
2) »	110,5—112,5°	129,8 »	602,4	126,7	$D_4^{20,3} = 1,0585$ , $n_D^{20,5} = 1,4421$ MR = 46,55
3) »	150 — 151°	481,5 »	683,6	0,0	$D_4^{21,5} = 1,1209$ , $n_D^{21,5} = 1,4360$ MR = 57,44

*Die Fraktion 1)* besteht aus *Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat*. Durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge und anschließende Destillation gewann man das *Penten-(1)-diol-(3,5)* als farbloses Öl, das im wesentlichen beim Sdp<sub>10</sub> 105–106,5° ( $n_D^{21} = 1,4500$ ) überging. *Bisphenylurethan* aus wasserfreiem Benzol Schmp. und Mischschmp. mit dem aus Butadien erhaltenen Präparat 103–103,7°. *Die Fraktion 2)* besteht aus *Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat* (Theorie: V.Z. 602,6, MR = 46,61).

*Die Fraktion 3)* besteht aus *Pentantriol-(1,3,5)-triacetat*, das nach dem Ergebnis der Cariusbestimmung ca. 1 % gebundenes Brom enthält (Theorie: V.Z. 683,6, MR = 57,97).

ZUSAMMENFASSUNG

Butadien und Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure reagieren in normaler Weise unter Bildung von *Penten-(1)-diol-(3,5)-diacetat*. Wahrscheinlich aus diesem durch Allylverschiebung entsteht als sekundäres Zwischenprodukt

Penten-(2)-diol-(1,5)-diacetat und daraus durch Ringschluss  $\Delta^3$ -Dihydropyran. — Alle diese Intermediärprodukte vermögen mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure unter Bildung von 3-Acetoxy-methyl-4-acetoxy-tetrahydropyran zu reagieren. Für die gleichzeitige Entstehung des isomeren 3-Acetoxy-4-acetoxy-methyl-tetrahydropyrans liegen keine Anzeichen vor.

Der Eine von uns dankt *Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd* für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1326.
2. Gresham, W. F., und Grigsby, W. E. U. S. Patent 2493964 v. 10. 1. 1950.
3. Friedrichsen, W. D. Patent 800298 v. 30. 10. 1950.
4. Dermer, O. C., Kohn, L., und Nelson, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5869.
5. Gresham, T. L., u. Steadman, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 737; Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1329.
6. Paul, R., und Tehelitcheff, S. *Compt. rend.* **224** (1947) 1723.
7. Hatch, L. F., und Evans, Th. W. U. S. Patent 2513133 v. 27. 6. 1950.
8. Olsen, S., Gundersen, J. und Finsnes, E. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 641.
9. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 1169.

Eingegangen am 2. Mai 1952.