

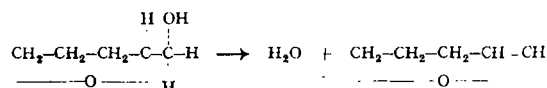
Molekulare Umlagerungen einiger trizentrischer Systeme aus der Reihe des Hydrofurans und Hydropyrans^{*)}

Von Prof. Dr. R. PAUL, Faculté Libre des Sciences, Angers (Frankreich)

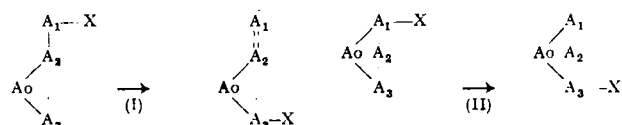
(Übersetzt und bearbeitet von Dr. T. Toepel und Prof. Dr. B. Eistert, Ludwigshafen)

Es werden Umlagerungen von Hydrofuran- und Hydropyran-Derivaten beschrieben, bei denen der Ring aufgespalten und eine Doppelbindung gebildet wird oder eine außenstehende Doppelbindung in den Ring wandert bzw. innerhalb des Ringes verschoben wird und schließlich Spaltung eines Epoxy-Ringes unter Ringneubildung.

In den letzten 20 Jahren konnten wir¹⁾ beim Studium der Hydrofuran- und Hydropyran-Verbindungen eine große Anzahl molekularer Umlagerungen beobachten. Einige gehören den mono- und dizentrischen Systemen an, von ihnen sei wegen ihrer Wichtigkeit nur die katalytische Wasserabspaltung des Tetrahydro-furfurylalkohols²⁾ herausgegriffen, die bekanntlich von einer Umlagerung begleitet ist. Wir haben diese Dehydratisierung 1933 studiert und fanden, daß dabei tatsächlich Dihydropyran und nicht 2-Methylen-tetrahydrofuran gebildet wird:

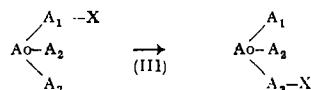


Viel zahlreicher sind jedoch die trizentrischen Umlagerungen, die hier besprochen werden sollen. Größtenteils gehören sie dem 1923 von Thorpe und Ingold³⁾ studierten Typ an, den man als „Ring-Ketten-Umlagerung“ bezeichnet, und können durch eines der zwei folgenden Schemata dargestellt werden:

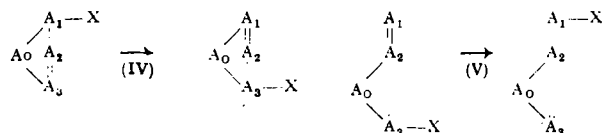


X ist das bewegliche Atom oder Radikal; A₁, A₂, A₃ sind Atome einer cyclischen Molekel; A₀ bedeutet die restlichen Glieder des Ringes.

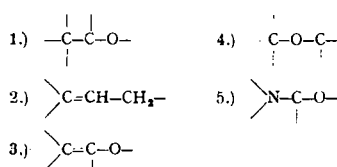
Andere Umlagerungen, die das Schema III wiedergibt, könnte man als „Umlagerungen von Ringen ineinander“ bezeichnen⁴⁾:



Schließlich kann man in einer 3. Gruppe die Doppelbindungsverschiebungen zusammenfassen. Obwohl es sich hier nach den heutigen Erkenntnissen um eine allgemein bekannte Erscheinung handelt, ist manchmal eine Erklärung recht schwierig. Je nachdem, ob die Verschiebung der Doppelbindung im Ring selbst oder die Verlagerung einer externen Doppelbindung in den Ring stattfindet, kann man das Schema IV oder V zugrunde legen:



Wir werden nacheinander die Systeme betrachten, bei denen die Gruppe A₁-A₂-A₃, an der die Umlagerung stattfindet, jeweils als folgende Kette vorliegt:



^{*)} Vorgetragen am 1. 3. 1951 vor Chemikern der BASF in Ludwigshafen/Rh.

¹⁾ R. Paul, Bull. Soc. Chim. (4) 53, 1489 [1933].

²⁾ Organic Syntheses 23, 25 [1943].

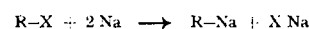
³⁾ Bull. Soc. Chim. France 33, 1342 [1923].

⁴⁾ V. Grignard: Traité de Chimie Organique (Masson, Ed. Paris, 1936) t. II, p. 842.

1. Die Gruppierung C—C—O

A. Neue Herstellungsmethoden für β- und γ-ungesättigte Alkohole

Läßt man Alkali- oder Erdalkalimetalle auf eine organische Halogenverbindung einwirken, so kann man auf Grund der Arbeiten von Schlubach und Goes^{5, 6)} annehmen, daß zuerst eine metallorganische Verbindung entsteht:

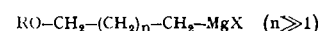


Wenn unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Beweglichkeit des Halogens X nicht zu groß und das Alkalimetall im Überschuß vorhanden ist, kann man die Wurtz-Fittig-Reaktion:

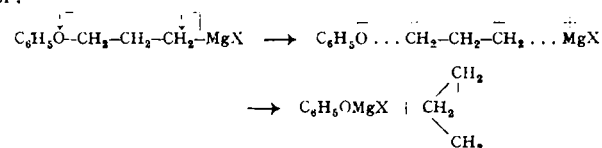


verhindern oder wenigstens weitgehend zurückdrängen.

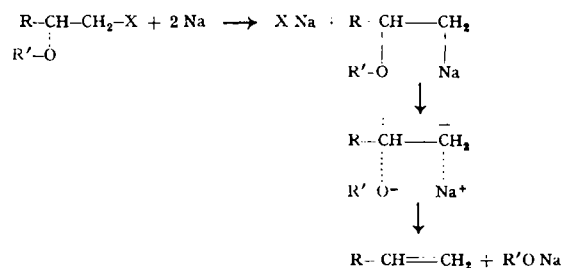
J. Hamonet⁷⁾, sowie später R. Dioneau⁸⁾ zeigten, daß bei Verwendung von Magnesium des Radikal R sogar eine Äther-Gruppe enthalten kann, vorausgesetzt jedoch, daß mindestens eine -CH₂-Gruppe zwischen den zwei C-Atomen vorhanden ist, die die Äther-Gruppe und das Halogenatom tragen. Man erhält tatsächlich ohne Schwierigkeiten die entspr. Organo-Magnesium-Verbindung:



Darüber hinaus ist es im Falle n = 1 allerdings notwendig, daß die Gruppe R eine nicht zu starke Polarität aufweist. Deshalb bildet t-Brom-3-phenoxy-propan keine beständige Organo-Magnesium-Verbindung, sondern geht in Cyclopropan⁹⁾ über:



Bei β-halogenierten Äthern (n = 0) ist die metallorganische Verbindung so unbeständig, daß sie sofort in Alkoholat und die betreffende ungesättigte Verbindung entspr. folgendem Schema zerfällt, das bereits 1935¹⁰⁾ aufgestellt und kürzlich von E. D. Amstutz¹¹⁾ bestätigt wurde:



Die Derivate des Hydrofurans und Hydropyrans, die in β-Stellung zum Ring-Sauerstoff ein Halogenatom tragen, reagieren analog. Da bei ihnen jedoch eine Spaltung in 2 Molekeln nicht möglich ist, verläuft die Reaktion unter trizentrischer Umlagerung.

Wenn man das intermediäre Auftreten einer Organo-Metall-Verbindung annimmt, müssen wir auf eine „Ring-Ketten-Umlagerung“ schließen, mit der man nach Typ I (vgl. o.)

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2889 [1922].

⁶⁾ Ziegler u. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 135 [1930].

⁷⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 138, 976 [1904].

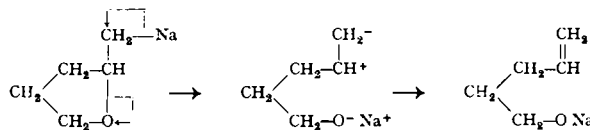
⁸⁾ Ann. Chimie (9) 3, 216 [1915].

⁹⁾ R. Paul, ebenda (10) 18, 312 [1932].

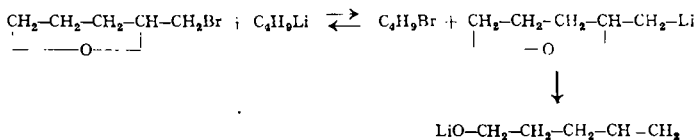
¹⁰⁾ R. Paul, Bull. Soc. Chim. France (5) 2, 745 [1935].

¹¹⁾ J. Org. Chemistry 1944, 310.

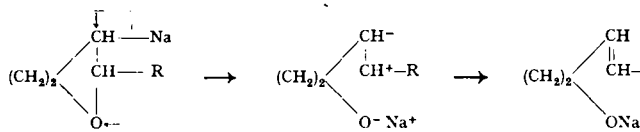
die Bildung von Penten-(4)-ol-(1) aus Tetrahydro-furfurylhalogeniden und Na (Mg, Li, K) folgendermaßen erklären kann:



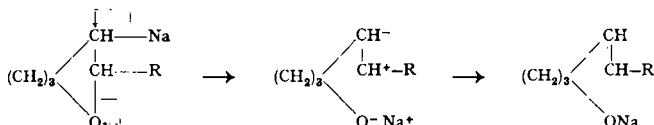
Wie wir kürzlich beobachten konnten, bildet sich dementsprechend Butylbromid und Penten-(4)-ol-(1) bei der Einwirkung von Butyl-Lithium auf Tetrahydro-furfurylbromid, was mit der Hypothese der intermediären Bildung einer metallorganischen Verbindung im Einklang steht:



Nach Typ II verläuft die Bildung β -ungesättigter Alkohole aus 3-Halogen-tetrahydrofuranen durch Einwirkung von Natrium



sowie die Bildung γ -ungesättigter Alkohole aus 3-Halogen-tetrahydropyranen:



Diese Reaktionen sind grundsätzlich als Darstellungsmethoden für β - und γ -ungesättigte Alkohole brauchbar. Die Einwirkung von Natrium auf die Halogen-Verbindung verläuft bei der Temperatur des siedenden Äthers praktisch quantitativ. Man

erhält in ausgezeichneten Ausbeuten das betreffende Natriumalkoholat, das nach der Zersetzung mit Wasser den ungesättigten Alkohol liefert oder das man unmittelbar durch Umsetzung mit einem Alkyl-halogenid (oder -sulfat) in seinen entspr. Äther überführen kann¹²⁾.

Tabelle 1 zeigt, wie ungesättigte Alkohole, ausgehend von Furfural oder von Butindiol-1.4, erhalten werden können.

β -ungesättigte Alkohole

Als erster Vertreter dieser Reaktion wurde das Buten-(3)-ol-(1) 1944 von Amstutz¹¹⁾ durch Einwirkung von Lithium auf 3-Brom-tetrahydrofuran dargestellt.

H. Normant¹³⁾ arbeitete eine sehr allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Homologe des Tetrahydrofurans aus, die es ermöglicht, auf sehr elegante Weise das cis-Hexen-(3)-ol-(1) aus japanischem Mentholöl zu synthetisieren¹⁴⁾.

γ -ungesättigte Alkohole

Der einfachste Vertreter, das Penten-(4)-ol-(1) wurde 1933 durch Einwirkung von Magnesium auf Tetrahydro-furfurylbromid erhalten¹⁵⁾. Kurz danach fand man, daß Brom sehr gut durch Chlor¹⁶⁾ sowie Magnesium durch Natrium ersetzt werden kann. Man erhält so Penten-(4)-ol-(1) in 93proz. Ausbeute^{17, 18, 20)}.

Die Reaktion läßt sich mit gleichem Erfolg auf die Homologen des Tetrahydrofurfurylchlorids anwenden, die leider sehr schwer zugänglich sind²¹⁾.

Hingegen ist es leicht möglich, 2-Alkyl-3-chlor-tetrahydropyran, die ihrerseits leicht aus Dihydropyran zugänglich sind,

- ¹²⁾ R. Paul u. O. Riobe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230, 1185 [1950].
¹³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 733 [1948].
¹⁴⁾ H. Normant, Ind. de la Parfumerie 3, 136 [1948].
¹⁵⁾ R. Paul, Bull. Soc. Chim. France (4) 53, 417 [1933].
¹⁶⁾ R. Paul, ebenda (5) 2, 745 [1935].
¹⁷⁾ R. Paul u. H. Normant, ebenda (5) 10, 484 [1943].
¹⁸⁾ Organic Synthesis 25, 84 [1945].
¹⁹⁾ R. Paul u. O. Riobe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230, 1185 [1950].
²⁰⁾ O. Riobe, Ann. Chimie 4, 593 [1949].
²¹⁾ R. Paul u. O. Riobe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224, 474 [1947].

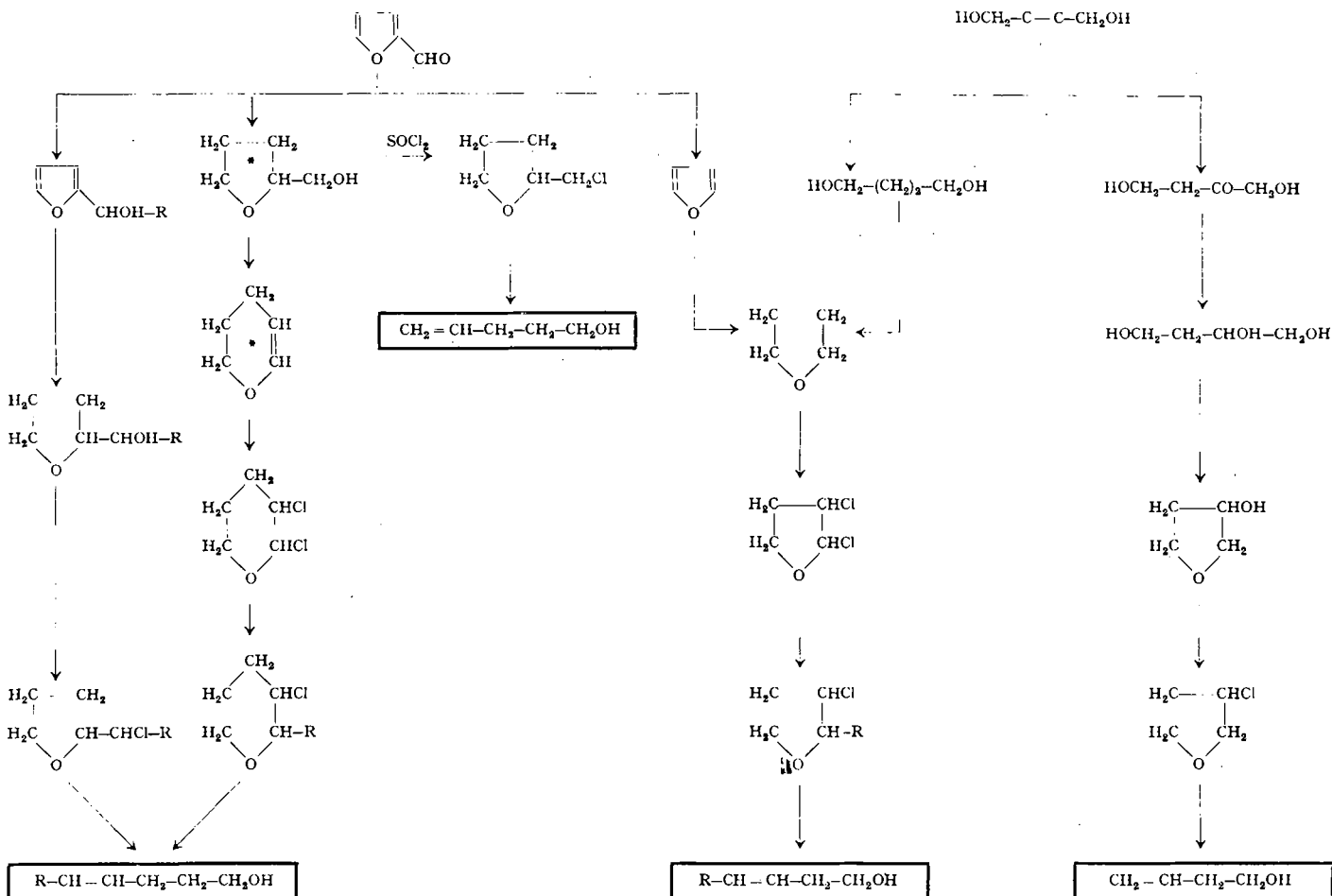
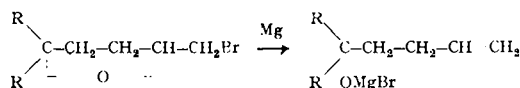


Tabelle 1

Die mit einem Stern (*) versehenen Produkte sind heute im Handel erhältlich.

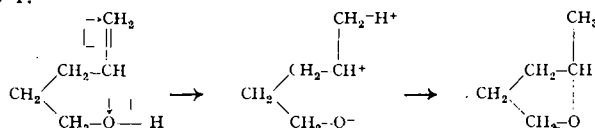
in die entsprechenden γ -ungesättigten Alkohole, die Homologen des Penten-(4)-ol-(1) überzuführen^{20, 21}). Diese Methode wurde kürzlich durch O. Riobe²⁰), sowie durch S. H. Harper²²) studiert. Die Autoren zeigten insbes., daß sowohl die trans- als auch die cis-Form der Chlor-alkyl-tetrahydropyranen nur ein- und denselben γ -ungesättigten Alkohol liefert, und zwar die trans-Form.

Wie aus Arbeiten von J. Colonge und A. Lagier²³) hervorgeht, können nach denselben Verfahren auch sekundäre und tertiäre γ -ungesättigte Alkohole dargestellt werden:

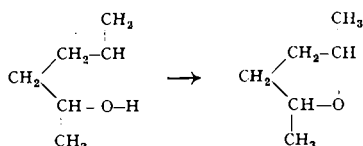


B. Cyclisierung γ -ungesättigter Alkohole

Destilliert man Penten-(4)-ol-(1) mit einer Spur konz. Schwefelsäure unter Normaldruck, so erhält man in 80proz. Ausbeute das 2-Methyl-tetrahydrofuran²⁴). Diese Umlagerung eines γ -ungesättigten Alkohols verläuft offenbar als Kationotropie und gehört also damit zu den „Ring-Ketten-Umlagerungen“ vom Typ I:



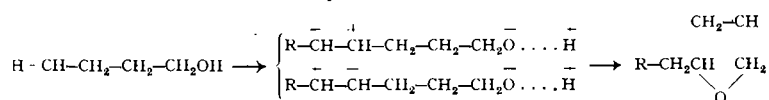
Das erste Beispiel einer solchen Reaktion fand Pierron, der durch Erwärmen von Hexen-(5)-ol-(2) mit Salzsäure 2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran erhielt²⁵).



Im Gegensatz hierzu scheint weder die Bildung des Dipentens²⁶) aus 6-Methylhepten-(5)-ol-(2), noch die des 2,5-Dimethyl-2-isopropyl-tetrahydrofurans aus 5-Isopropyl-hexen-(5)-ol-(2) dem gleichen Mechanismus zu folgen. Vielmehr entsteht dabei anscheinend nach Rupe und Schlochoff²⁷) zuerst ein Glykol. Wenn man in Betracht zieht, daß die Versuche von Perkin und Pickles²⁸), an 2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2) Wasser anzulagern, scheiterten, so muß man folgern, daß eine derartige Anlagerung nicht gelingt, wenn die Doppelbindung keine Substituenten trägt.

Es ist bemerkenswert, daß die Cyclisierung des Penten-(4)-ol-(1) ebenso wie die Cyclisierung der von J. Colonge und A. Lagier²³) dargestellten Alkohole $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ zu Tetrahydrofuran-Ringen und nicht zu Tetrahydropyran-Derivaten führt. Das steht im Einklang mit der üblichen Polarisierung der endständigen Doppelbindung.

Man muß aber berücksichtigen, daß bei den Homologen des Pentenols, in denen die Polarität der Äthylen-Bindung viel weniger ausgeprägt ist, der stereochemische Faktor eine wesentliche Rolle spielt, da man auch in diesem Falle bevorzugt – wenn nicht ausschließlich – Tetrahydrofuran-Derivate erhält:



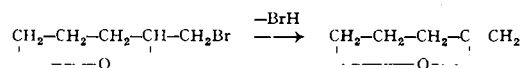
2. Die Gruppierung $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Wie erwähnt, ist die Verschiebung einer Doppelbindung heute allgemein bekannt. Eine solche Umlagerung kann, da sie offenbar auf einer Wasserstoff-Wanderung beruht, als ein Spezialfall der Allyl-Umlagerung angesehen werden.

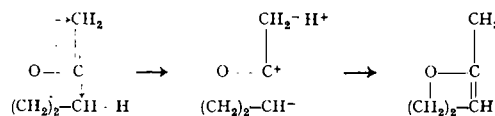
Wir werden deshalb nur zwei Beispiele herausgreifen.

A. Darstellung des 2-Methyl-4,5-dihydrofurans

Bei der Einwirkung von Alkalihydroxyden auf Tetrahydrofurfurylhalogenide in der Wärme erhält man zuerst 2-Methylen-tetrahydrofuran, das sich isolieren läßt:



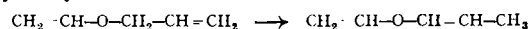
Unter gleichzeitiger Einwirkung der Wärme und des Alkalis isomerisiert es sich jedoch gemäß Typ V zu 2-Methyl-4,5-dihydrofuran²⁹).



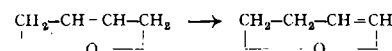
Diese Isomerisierung verläuft so gut, daß man nur 2-Methyl-4,5-dihydrofuran erhält, wenn man ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen arbeitet. Die Reaktion geht also genau so wie in der Cyclopentan- und Cyclohexan-Reihe: Die externe Doppelbindung neigt sehr dazu, in eine cyclische Doppelbindung überzugehen.

B. Isomerisierung des 2,5-Dihydrofurans in 4,5-Dihydrofuran

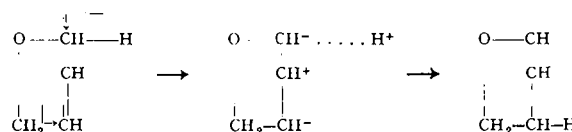
Bei der Einwirkung von Acetylen auf Allylalkohol nach der von Reppe und Mitarbeitern ausgearbeiteten Vinylierung haben wir in 71proz. Ausbeute den Allyl-vinyläther erhalten können³⁰). Er lagert sich in Gegenwart von Alkoholaten leicht in Propenyl-vinyläther um:



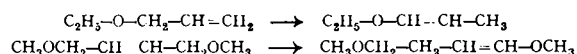
Dieses Beispiel sowie das des Methyl-dihydrofurans, ließen vermuten, daß der Sauerstoff die Verschiebung der Doppelbindung erleichtert. Es lag also nahe, die Isomerisierung des 2,5-Dihydrofurans in 4,5-Dihydrofuran unter den gleichen Bedingungen zu versuchen:



Sie läßt sich tatsächlich in 94proz. Ausbeute durch Erwärmen auf 170° in Gegenwart von Kalium-tert. Butylat verwirklichen. Es handelt sich also um eine Umlagerung nach Typ IV:

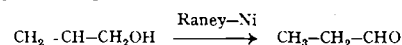


Wir mußten jedoch erkennen, daß unsere Ausgangshypothese falsch war, denn unter den gleichen Bedingungen waren folgende Isomerisierungen unmöglich:



Die leicht ablaufende Isomerisierung ist also nicht allein durch die „Allyl-äther“-Gruppierung bedingt. Beim Vinyl-allyl-äther und Dihydrofuran kommen vielmehr weitere Faktoren hinzu, die noch zu klären sind.

Das praktische Interesse am 4,5-Dihydrofuran beruht darauf, daß 2,5-Dihydrofuran auf Grund der Arbeiten von Reppe über das Butindiol jetzt sehr leicht zugänglich ist, und daß 4,5-Dihydrofuran quantitativ unter der Einwirkung von verdünnten Säuren zu γ -Oxybutyraldehyd hydrolysiert werden kann. Es gelang uns nicht, den γ -Oxy-butryaldehyd durch Einwirkung von Raney-Nickel auf Butindiol zu erhalten, während wir unter den gleichen Bedingungen 1936 Allylalkohol ohne weiteres in Propionaldehyd umlagern konnten:



Butindiol verhält sich hier demnach nicht wie ein Allylalkohol*).

²⁰) R. Robinson u. Smith, J. Chem. Soc. [London] 1936, 195.

²¹) Bull. Soc. Chim. France 111, 23 [1949].

²²) R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France (5) 11, 365 [1944].

²³) Thèse de Doctorat, Nancy 1929, 108.

²⁴) Wallach, Liebigs Ann. Chem. 275, 171 [1893].

²⁵) Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1498 [1905].

²⁶) J. chem. Soc. [London] 87, 655 [1905].

²⁹) R. Paul u. S. Tchelitcheff, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, 520 [1950].

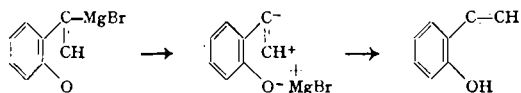
³⁰) R. Paul, M. Fluchaire, G. Roy u. G. Collardeau, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, 121 [1950].

* In der Aussprache wies Prof. Dr. Reppe darauf hin, daß diese Umlagerung von Butindiol in γ -Oxybutyraldehyd in Ludwigshafen verwirklicht wurde; vgl. W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet d. Chemie des Acetylens u. des Kohlenoxyds (Verlag Springer, 1949), S. 44.

3. Die Gruppierung C = C-O

Wenn in Typ (I) und (II) die Glieder A₁ und A₂ durch eine Doppelbindung verbunden sind und nur die Möglichkeit einer „Ring-Ketten-Umlagerung“ gegeben ist, dann muß das Endprodukt ein Acetylen-Derivat sein.

Tatsächlich haben T. Reichstein und Baud³¹⁾ als erstes Beispiel einer solchen Umlagerung in der Furan-Reihe bei der Einwirkung von Magnesium auf β-Brom-Cumaron eine sehr kleine Menge o-Oxy-phenyl-acetylen isolieren können:

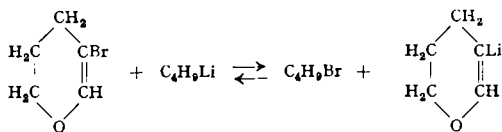


Es reagiert nur ein kleiner Teil der metallorganischen Verbindung, die an und für sich sehr stabil ist. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Kohlendioxyd, so erhält man in erster Linie die Cumaron-3-carbonsäure.

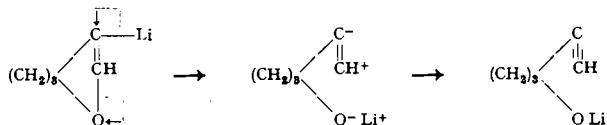
A. Darstellung von γ-Acetylen-Alkoholen

Seit 1935 haben wir vergeblich versucht, durch Einwirkung von Kalium und Magnesium auf 3-Brom-dihydropyran, das Pentin-(4)-ol-(1) zu erhalten, das Lespieau kürzlich auf anderem Wege dargestellt hat. Entweder reagiert das Brom nicht oder, wenn es gelingt, die Reaktion auszulösen, so kann man nur Spuren der Acetylen-Verbindung isolieren.

Mit S. Tchelitcheff haben wir das Problem erneut aufgegriffen, indem wir versuchten, Organo-Metall-Verbindungen des Dihydropyrans durch Austausch³²⁾ darzustellen:



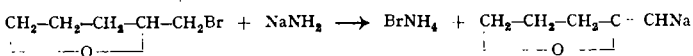
Der Austausch vollzieht sich tatsächlich, denn man kann Butylbromid isolieren. Die Lithium-Verbindung des Dihydropyrans ist instabil und lagert sich in Pentin-(4)-ol-(1) um, das man ohne Schwierigkeiten abtrennen kann. Diese Umlagerung gehört offenbar zu den „Ring-Ketten-Umlagerungen“ nach Typ II:



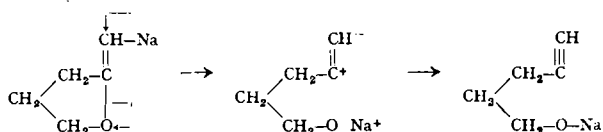
Ersetzt man Butyl-Lithium durch naszierendes Butyl-Natrium, so erhält man bessere Resultate und die Ausbeuten übersteigen 80%. Es ist dies also eine ausgezeichnete Methode zur Herstellung von Pentin-(4)-ol-(1); eine Methode, die auch mit gleichem Erfolg auf andere Bromdihydropyrane angewandt worden ist.

Auch Jones (Manchester) konnte kürzlich das Pentinol mit sehr guten Ausbeuten darstellen, indem er Natriumamid auf Tetrahydro-furfurylbromid in flüssigem Ammoniak einwirken ließ³³⁾.

Es scheint uns, daß man es hier mit einer Umlagerung nach Typ I zu tun hat, denn mit Natriumamid muß zweifellos zuerst ein Natrium-Derivat des 2-Methylen-tetrahydro-furans entstehen:

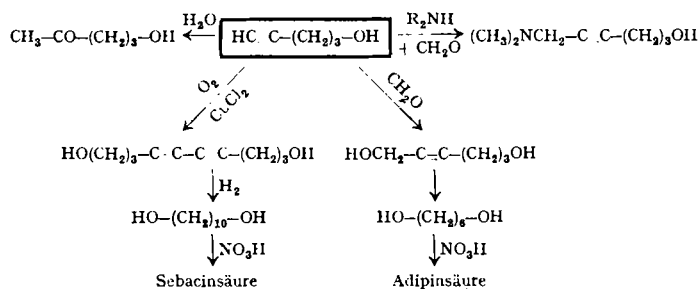


das sich gleich in das Natriumsalz des Pentin-(4)-ols-(1) umlagert:



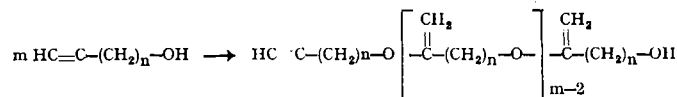
Diese Verbindung ist daher nach dem Propargylalkohol der am besten zugängliche primäre ω-Acetylen-Alkohol. Von den zahlreichen Umsetzungsmöglichkeiten eines ω-Acetylen-Alkohols

sind in dem folgenden Schema nur die Versuche angeführt, die wir selbst gemacht haben und zu denen wir weitgehend durch die Ludwigshafener Arbeiten über Propargylalkohol angeregt wurden:

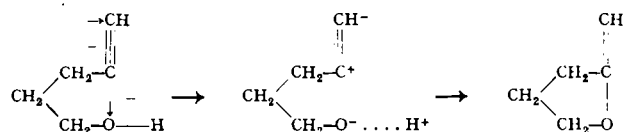


B. Cyclisierung von γ-Acetylen-Alkoholen

Die Ludwigshafener Arbeiten über die Umsetzung von Alkoholen mit Acetylen machen die Bildung von Makromolekeln aus ω-Acetylen-Alkoholen durch kettenartige Aneinanderlagerung unter der Einwirkung von Alkoholaten wahrscheinlich:



Wir möchten darauf hinweisen, daß beim Pentin-(4)-ol-(1) die Kondensation auf Grund der besonderen Lage der beiden funktionellen Gruppen ausschließlich innermolekular verläuft: Wenn man unter Zugabe von 1% Natriumamid Pentinol langsam destilliert, erhält man ein Gemisch von 2-Methylen-tetrahydrofuran und 2-Methyl-4,5-dihydrofuran, also eine „Ring-Ketten-Umlagerung“ nach Typ I:



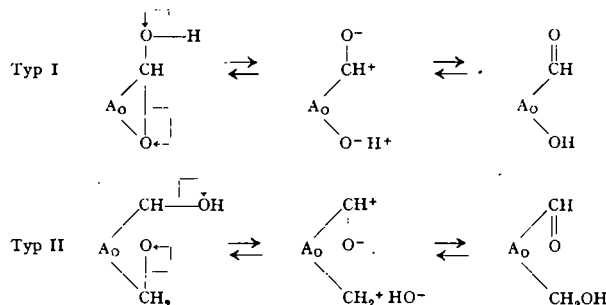
Das zunächst gebildete Methylen-tetrahydrofuran lagert sich in Methyldihydrofuran nach Typ V um.

4. Die Gruppierung C-O-C

Hier finden wir gleichzeitig reversible „Ring-Ketten-Umlagerungen“ und irreversible „Umlagerungen von Ringen in einander“.

A. „Ring-Ketten-Umlagerungen“

Die Umwandlung der cyclischen Form von Zuckern in offene Ketten entspricht einer Tautomerie, die sowohl nach Typ I, als auch nach Typ II dargestellt werden kann, je nachdem, ob man eine Wanderung des Wasserstoffs oder der Hydroxyl-Gruppe annimmt:



Das 2. Schema stellt im ganzen gesehen eine Anionotropie dar, die gut mit der großen Beweglichkeit der Hydroxyl-Gruppe in den Halbacetalen im Einklang steht. Man weiß, daß diese Halbacetale sich leicht durch einfaches Erhitzen in Methanol als Lösungsmittel in gemischte Acetale umwandeln lassen. Andererseits sind die Reaktionen von Prins und Wurtz-Frapolli für die Labilität dieser Hydroxyl-Gruppen kennzeichnend.

Jedoch ist bekanntlich bei den meisten Reaktionen von Alkoholen der beweglichste Teil der Wasserstoff und nicht die Hydroxyl-Gruppe. Das spricht für eine Umlagerung nach Typ I

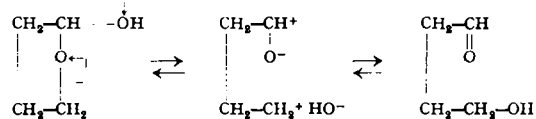
³¹⁾ Helv. Chim. Acta 20, 892 [1937].

³²⁾ R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 230, 1473 [1950].

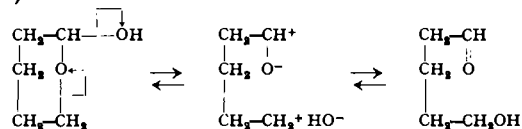
³³⁾ J. Chem. Soc. [London] 1950, 757.

(Kationotropie). Es gibt kein Experiment, das zwischen diesen beiden Schemata eindeutig zu entscheiden gestattet. Die von uns getroffene Wahl ist daher willkürlich.

Wie es auch sei, die zwei einfachsten und typischsten Beispiele solcher Umlagerungen sind 1.) das 2-Oxy-tetrahydrofuran (\rightleftharpoons 4-Oxy-butyraldehyd^{34, 35, 36}).



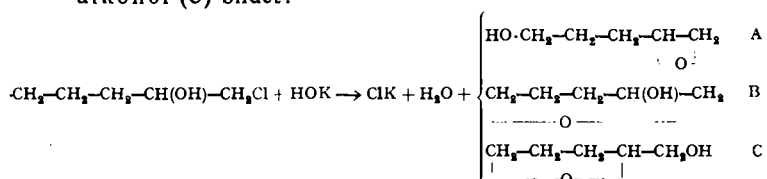
und 2.) das 2-Oxy-tetrahydropyran (\rightleftharpoons 5-Oxy-valeraldehyd^{37,38}):



die durch Hydrolyse des 2,3-Dihydrofurans und 2,3-Dihydropyrans entstehen.

B. „Umlagerungen von Ringen ineinander“

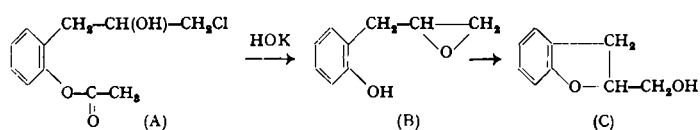
Man weiß³⁹), daß das 1-Chlor-butandiol-(2,5) mit Kalilauge nicht unter Bildung von 1,2-Epoxypentanol-(5) (A) oder 1,5-Epoxy-pentanol-(2) reagiert, sondern Tetrahydro-furfurylalkohol (C) bildet:



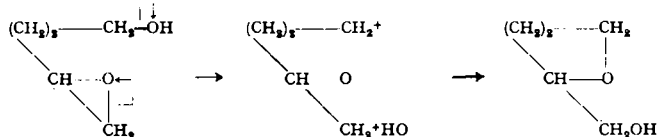
Die Reaktion verläuft anscheinend so, daß sich das zunächst gebildete Epoxyd (A) sofort in Tetrahydro-furfurylalkohol (C) umlagert. Das ist nicht überraschend, da bekanntlich sowohl Alkalien als auch Säuren die Anlagerung von Alkoholen an Äthylenoxyde katalysieren.

Diese Anschauungsweise wird dadurch bestätigt, daß man aus Penten-(4)-ol-(1) und Benzopersäure Tetrahydro-furfurylalkohol und nicht das Epoxyd (A) erhält⁴⁰).

Mit *H. Normant*⁴¹) haben wir analoge Umlagerungen bei der Einwirkung von Kalilauge auf den Essigsäureester des 2-(3'-Chlor-2'-oxypropyl)-phenols (A) beobachtet: Man erhält nur das 2-Oxymethyl-cumaran (C) und nicht das Äthylenoxyd (B), das sich jedoch zuerst bilden dürfte:



Man kann daraus schließen, daß 1,2-Epoxyde, die in 5-Stellung eine freie Oxy-Gruppe tragen, instabil sind und daß sie sich in Tetrahydro-furfurylalkohole gemäß Typ II umlagern:

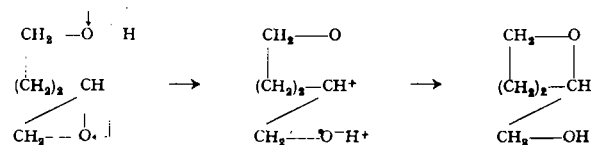


Aus dem gleichen Grunde führt die ohne besondere Vorsicht durchgeführte Verseifung des Scopolamins zum Scopolin und nicht zum Scopolin.

Es ist keineswegs notwendig die intermediäre Bildung des entsprechenden Glykols, des Teloidins⁴²) anzunehmen.

Wir haben uns in den bisherigen Ausführungen auf den Standpunkt gestellt, daß sich die Umlagerung unter Wanderung einer

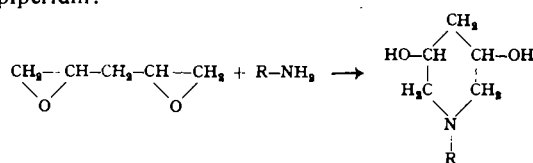
Oxy-Gruppe (als Anionotropie) vollzieht. Man kann sich den Vorgang aber auch so vorstellen, als ob sie unter Wanderung eines Wasserstoff-Atoms (als Kationotropie) erfolgt:



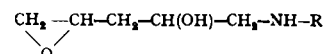
Dieses Schema stimmt wieder besser als das voranstehende mit der üblichen Reaktionsfähigkeit der Alkohole überein. Es steht allerdings im Gegensatz zu dem, was man von der „Öffnungsrichtung“ der 1,2-Epoxyde weiß. Sowohl mit Aminen als auch mit Säuren oder Alkoholen öffnen sich primär-sekundäre Äthylenoxyde in dem Sinne, daß eine Verbindung mit sekundärer Alkohol-Funktion entsteht.

5. Die Gruppierung N = C=O

Wenn man äquimolare Mengen des Bis-epoxy-1.2.4.5-pentans und eines primären aliphatischenamins erhitzt, erhält man 3,5-Dioxy-piperidin:

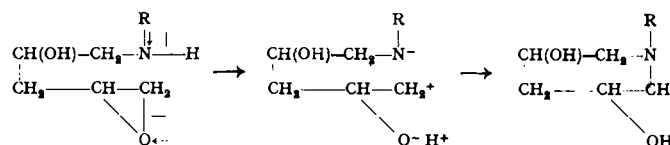


Sehr wahrscheinlich bildet sich zuerst ein Epoxy-aminoalkohol:



der sich in zweiter Phase nicht in ein Amino-oxy-tetrahydrofuran umlagert, wie man es auf Grund von Arbeiten von *H. Pariselle* annehmen könnte, sondern 3,5-Dioxy-piperidin liefert.

Der Mechanismus dürfte demjenigen sehr verwandt sein, den wir oben für die Epoxy-Alkohole angegeben haben:



Es ist dies ein neues Beispiel einer „Umlagerung von Ringen ineinander“ nach Typ III, die in die Klassifikation einer „Synionie 3. Art“ nach *Prévost* und *Kirmann* gehört.

Über die Polarisation des Systems $-\text{A}_1-\text{X}$ besteht kein Zweifel und die Öffnung der Epoxy-Bindung ist so, wie man sie erwartet.

Wir möchten keineswegs verschweigen, daß die dargelegten Hypothesen über den Mechanismus molekularer Umlagerungen noch gestützt werden müssen. Die Einteilung, die wir zugrunde gelegt haben, steht also zur Diskussion und bleibt weiteren Ergänzungen unterworfen.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die innermolekularen trizentrischen Umlagerungen von Hydrofuran- und Hydropyran-Derivaten gegeben. Diese Umlagerungen werden durch die Wanderung einer beweglichen Gruppe X in einer Atomgruppierung $\text{A}_1 \text{ A}_2 \text{ A}_3$ von A_1 nach A_3 verursacht. Es werden unterschieden: 1. Aufspaltung des Ringes unter Neubildung einer Doppelbindung: Gewinnung β - und γ -ungesättigter Alkohole aus metallorganischen Verbindungen des Tetrahydro-furans und Tetrahydropyrans bzw. von γ -Acetylen-Alkoholen aus Dihydropyran-Derivaten. 2. Verschiebung einer Doppelbindung von außerhalb des Ringes in den Ring oder einer Doppelbindung innerhalb des Ringes. 3. Aufspaltung eines Epoxy-Ringes und Bildung eines neuen Ringes (Umlagerung von 1,2-Epoxy-pentanol-(5) in Tetrahydro-furfurylalkohol).

Eingeg. am 8. März 1951

[A 353]

³⁴) *Helpferich u. Schaefer*, Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 1917 [1924].

³⁵) *R. Paul*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 215, 303 [1942].

³⁶) *R. Paul u. S. Tchelitcheff*, Bull. Soc. Chim. France (5) 108 [1948].

³⁷) *R. Paul*, ebenda (5) 1, 971 [1934].

³⁸) *Organic Synthesis*, 27, 43 [1947].

³⁹) *R. Paul*, Ann. Chimie (10) 18, 386 [1932].

⁴⁰) *R. Paul u. S. Tchelitcheff*, unveröffentlicht.

⁴¹) *R. Paul u. H. Normant*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 220, 919 [1945].

⁴²) *Pyman u. Reynolds*, J. Chem. Soc. [London] 93, 2077 [1908].