

Diacetoxy-diphenylsulfon.

Zum Vergleich wurde die Diacetylverbindung des normalen Sulfons vom Schmp. 195° durch Erwärmen dieses mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Die in Alkohol und Essigsäure leichtlösliche Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen oder zugespitzten Prismen vom Schmp. 129°. Verd. Natronlauge verseift zum Dioxy-sulfon.

Freiburg i/B.

331. W. Borsche und K. Thiele: Über Tetrahydro- γ -pyrone (II.)¹⁾.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Juli 1923.)

Wie viele andere ungesättigte Stoffe, denen gegenüber die früheren Methoden der Wasserstoff-Anlagerung versagten, haben auch die γ -Pyrone erst mit Hilfe des Verfahrens der katalytischen Hydrierung zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen reduziert werden können. Sie ergeben dabei 3-Keto-pentan-1.5-oxyde, ringförmig gebaute Substanzen, die ihrer Konstitution nach zwischen den gesättigten isocyclischen Ketonen der hydro-aromatischen Reihe und den heterocyclischen γ -Piperidenen stehen und dadurch ein gewisses Interesse besitzen. Leider sind sie auch auf dem neu erschlossenen Wege noch nicht ganz leicht zugänglich. Denn γ -Pyron selbst läßt sich zwar glatt hydrieren, aber seine präparative Gewinnung im Großen ist trotz aller Verbesserungen, die sie in den letzten Jahren erfahren hat, noch immer umständlich und zeitraubend. α, α' -Dimethyl- γ -pyron dagegen, das als solches bequem zu beschaffen ist, widersetzt sich der Wasserstoff-Aufnahme sehr viel energischer als das Anfangsglied der Reihe. So hat uns die Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Tetrahydro- γ -pyron-Abkömmlinge mehr Mühe gekostet, als in unseren kurzen Angaben über sie zum Ausdruck kommt.

Beschreibung der Versuche.

Den früheren Angaben über Darstellung und Eigenschaften von Tetrahydro- γ -pyron und Tetrahydro- α, α' -dimethyl- γ -pyron haben wir nicht viel hinzuzufügen. Wir hydrierten in einem Ansatz gewöhnlich 10 g Ausgangsmaterial. Die Aufnahme des berechneten Volumens H_2 erforderte dann im einen Fall 2 Tage, im anderen 2 Wochen und mehr, auch wenn wir wiederholt frischen Katalysator nachfüllten. Danach wurde vom Pd abdestilliert, mit Kaliumcarbonat Tetrahydro- γ -pyron oder mit Ammoniumsulfat Tetrahydro-dimethyl- γ -pyron ausgesalzen, mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert.

I. Abkömmlinge des Tetrahydro- γ -pyrons $OC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} O$. (3-Keto-pentan-1.5-oxyds), 3-Oximino-pentan-1.5-oxyd, $C_5H_9O_2N$.

10 g Tetrahydro- γ -pyron werden mit einer Lösung von 8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 25 ccm Wasser vermischt, vorsichtig mit 6 g Natriumcarbonat versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Abtreiben des Äthers hinterbleibt das Oxim als farbloses,

¹⁾ I. Mitteilung: B. 48, 682 [1915].

eigenartig riechendes Öl, das schnell erstarrt. Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Solvenzien außer Petroläther. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther lange, weiße Nadeln vom Schmp. 87—88°.

0.1371 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0991 g H₂O. — 0.1153 g Sbst.: 12.5 ccm N (17°, 734 mm).
C₅H₉O₂N. Ber. C 52.17, H 7.83, N 12.17. Gef. C 52.13, H 8.09, N 12.32.

3-Amino-pentan-1.5-oxyd, C₅H₁₁ON.

Aus 3g Oxim in 150 ccm Äther durch Reduktion mit 15g Al-Amalgam und Wasser in engem Anschluß an frühere Angaben²⁾. Das Filtrat vom Al(OH)₃ wurde über Ätzkali getrocknet und der Äther danach im H₂-Strom abgetrieben. Dabei bleibt das Amin als farbloses Öl zurück, das bei weiterem Erhitzen ohne scharfen Siedepunkt gegen 140° überdestilliert. Sein Chlorhydrat fällt aus der trocknen ätherischen Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas in sehr hygroskopischen, weißen Flocken aus.

Aus ihrer wäßrigen Lösung gewannen wir nach Schotten-Baumann 3-Benzoylamino-pentan-1.5-oxyd, aus heißem Wasser in langgestreckten Prismen vom Schmp. 172° krystallisierend:

0.0984 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. N 6.83. Gef. N 6.86,

und durch Umsetzung mit Kaliumcyanat die entsprechende Carbaminsäure-Verbindung. Sie wurde wegen ihrer Wasserlöslichkeit dem Eindampfrückstand des Reaktionsgemisches durch Alkohol entzogen und schied sich daraus in farblosen Blättchen vom Schmp. 226—227° wieder ab.

0.0780 g Sbst.: 13.1 ccm N (20°, 754 mm).

C₆H₁₂O₂N₂. Ber. N 19.44. Gef. N 19.41.

3-Phenyl-3-oxy-pentan-1.5-oxyd, H₅C₆.C(OH)<CH₂.CH₂>O.

Wir verdünnten 5g Tetrahydro-γ-pyron mit 10 ccm trockenem Äther und ließen sie dann langsam zu einer eisgekühlten Grignard-Lösung aus 15.7g Brom-benzol tropfen, mit der sie sogleich unter Abscheidung eines gelblich-weißen Niederschlages reagierten. Nach 2-stdg. Stehen in der Kälte wurde vorsichtig mit verd. Salzsäure zerlegt, über Calciumchlorid getrocknet und entäthert. Das rohe Carbinol erstarrte schnell. Aus Petroläther oder Benzol erhielten wir es in farblosen, silberglänzenden Nadeln, Schmp. 103—104°, Ausbeute ca. 90% der Theorie.

0.1081 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.16, H 7.87. Gef. C 74.32, H 8.05.

Durch 3-stdg. Kochen mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid lieferte es uns glatt

3-Phenyl-Δ²-penten-1.5-oxyd, H₅C₆.C<CH.CH₂>O,

das nach dem Übertreiben mit Wasserdampf aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmp. 61—62° krystallisierte.

0.1167 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.50, H 7.50. Gef. C 82.66, H 7.62.

Es verwandelt sich beim Aufbewahren schnell in ein klebriges, weißes Harz, läßt sich aber in frischem Zustand in alkohol. Lösung durch H₂ + Pd leicht zu 3-Phenyl-pentan-1.5-oxyd, aus Alkohol farblose, bei 46° schmelzende Blättchen, reduzieren.

²⁾ Borsche und Hallwaß, B. 55, 3320 [1922].

Methyläthyläther- α,ω -dicarbonsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

5 g Tetrahydro- γ -pyron werden mit 10 g Soda in 80 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 22 g Kaliumpermanganat in 420 ccm Wasser bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird das Filtrat vom Braunstein auf etwa 50 ccm eingengt, angesäuert und im Apparat mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt die neue Säure als kaum gefärbtes Öl zurück, das bald erstarrt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und krystallisiert aus Essigester in farblosen Nadeln, die in Drusen zusammenstehen und bei $93-94^\circ$ schmelzen.

0.1090 g Stbst.: 0.1632 g CO_2 , 0.0539 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 40.54, H 5.41. Gef. C 40.85, H 5.54.

Ihr Diäthylester, eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet bei $247-249^\circ$.

0.1393 g Stbst.: 0.2695 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 52.91, H 7.84. Gef. C 52.78, H 8.19.

Einige Vorversuche, die Säure oder ihren Ester in 2-Keto-tetramethylen-1,4-oxyd, zu verwandeln, haben noch nicht zu einem endgültigen Ergebnis geführt. Sie sollen sobald wie möglich in etwas größerem Maßstabe wiederholt werden.

II. Abkömmlinge des Tetrahydro- α,α' -dimethyl- γ -pyrons (4-Keto-heptan-2,6-oxyds), $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{O}$.
4-Oximino-heptan-2,6-oxyd, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$.

8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat werden mit 6 g Natriumcarbonat zusammen in 20 ccm heißem Wasser gelöst und unter Umschütteln mit 7.7 g Keton in kleinen Anteilen versetzt. Dabei beträchtliche Erwärmung; nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Oxims. Es löst sich spielend leicht in Methylalkohol und Äther, etwas schwieriger in kochendem Wasser, aus dem es in weißen Nadeln vom Schmp. $82-83^\circ$ krystallisiert, und wird am einfachsten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt; Sdp.₇₆₀ $210-220^\circ$.

0.1850 g Stbst.: 0.3972 g CO_2 , 0.1538 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 58.74, H 9.09. Gef. C 58.58, H 9.31.

Seine Benzoylverbindung krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in vielfächigen, derben, weißen Prismen und schmilzt bei 93° .

0.1245 g Stbst.: 0.3091 g CO_2 , 0.0805 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 67.97, H 6.93. Gef. C 67.71, H 7.23.

4-Amino-heptan-2,6-oxyd, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$.

Durch Reduktion des Oxims mit Al-Amalgam, wie oben. Aus dem getrockneten Filtrat vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ fällt HCl -Gas das sehr hygroskopische Chlorhydrat des Amins. Daraus durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann 4-Benzoylamino-heptan-2,6-oxyd, $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$, aus verd. Alkohol farblose Nadelchen, Schmp. $189-190^\circ$.

0.0925 g Stbst.: 4.8 ccm N (21° , 751 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.10. Gef. N 5.95.

Ein Versuch, von der Base durch Ammoniak-Abspaltung zum Δ^3 -Hepten-2,6-oxyd zu gelangen, verlief unbefriedigend. Wir gingen dabei von 10 g Oxim aus, entzogen der ätherischen Lösung der Rohbase diese durch wäßrige Phosphorsäure und unterwarfen den Eindampfdruckstand der letzteren der Destillation. Sie ergab ein gelbliches Öl, Sdp. $180-250^\circ$ ohne deutlichen Haltepunkt, das stark ungesättigt reagierte, aber weder als solches noch in Form von Derivaten in einheitliche, analysierbare Form zu bringen war.

4-Oxy-heptan-2.6-oxyd, $\text{HO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{O}$.

Während Tetrahydro- γ -pyron selbst, in feuchtem Äther gelöst, beim Eintragen von Na in der Hauptsache in einen amorphen, rotbraunen Stoff übergeht, wird sein α, α' -Dimethyl-Derivat auf diese Weise recht glatt zum zugehörigen Alkohol reduziert. Auf 10 g Keton verwandten wir 200 ccn Äther und 15 g Na. Das Carbinol destilliert bei gewöhnlichem Druck um 190° als gelbliches Öl. Es erstarrt beim Abkühlen mit Eiswasser schnell und krystallisiert aus niedrig siedendem Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 48—49°; Ausbeute 7 g.

0.1074 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 64.62, H 10.77. Gef. C 64.57, H 11.06.

Mit rauchender Salzsäure scheint es bei 100° neben anderen Produkten in der Hauptsache 4-Chlor-heptan-2.6-oxyd zu liefern.

4-Methyl-4-oxy-heptan-2.6-oxyd $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{O}$.

Aus 1 Mol. Keton und 2 Mol. CH_3MgJ unter Eiskühlung, Sdp.₁₈ 86—88°. Ölige Flüssigkeit, die weder beim Abkühlen mit Eiswasser noch bei längerem Aufbewahren fest wurde.

0.1952 g Sbst.: 0.4755 g CO_2 , 0.1930 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.65, H 11.11. Gef. C 66.46, H 11.06.

Zur Umwandlung in 4-Methyl- Δ^3 -hepten-2.6-oxyd wurden 4 g davon mit 10 g Acetanhydrid 3 Stdn. gekocht und das dunkelbraune Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen des noch vorhandenen Anhydrids erst mit Wasserdampf, dann für sich unter vermindertem Druck destilliert; Sdp.₁₆ 95—100°, noch schwach gelb gefärbtes Öl, das sich bei der Analyse als 4-Methyl-4-acetoxy-heptan-2.6-oxyd erwies:

0.0753 g Sbst.: 0.1791 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 64.52, H 9.68. Gef. C 64.89, H 9.81.

Auch auf andern Wegen ist uns bisher die glatte Darstellung des ungesättigten Oxyds aus dem Carbinol nicht gelungen.

4-Phenyl-4-oxy-heptan-2.6-oxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Aus 1 Mol. Keton und 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ unter Eiskühlung. Erstarrt bereits in rohem Zustande zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Nach der Reinigung durch Destillation (Sdp.₁₄ 152—156°) und Krystallisation aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 101—102°, Ausbeute fast quantitativ.

0.1114 g Sbst.: 0.3086 g CO_2 , 0.0892 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 75.73, H 8.74. Gef. C 75.57, H 8.96.

Liefert bei 3-stdg. Kochen mit der doppel-
 $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{O}$. ten Menge Essigsäure-anhydrid 4-Phenyl- Δ^3 -hepten-2.6-oxyd, farbloses Öl, das sich aber beim Aufbewahren allmählich gelb färbt, flüchtig mit Wasserdämpfen, Sdp.₁₂ 133—136°.

0.1068 g Sbst.: 0.3256 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 82.98, H 8.51. Gef. C 83.17, H 8.52.

Mit der 5-fachen Menge Alkohol verdünnt und mit etwas kolloidalem Pd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, lagert es schnell H_2 an und geht über in 4-Phenyl-heptan-2.6-oxyd, farbloses Öl, Sdp.₁₃ 125—127°, permanganat-beständig.

0.1390 g Sbst.: 0.4192 g CO_2 , 0.1158 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 82.12, H 9.47. Gef. C 82.28, H 9.32.