

Umsetzung von 4-Vinyl-1,3-dioxan mit Formaldehyd: 1140 g 4-Vinyl-1,3-dioxan wurden mit 2000 g 30-proz. Formaldehydlösung und 200 g 95-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 80° gerührt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und die wäßrige Schicht im Perforator mit Äther extrahiert. Der Rückstand des mit Kaliumcarbonat getrockneten Extraktes wurde mit der ebenfalls getrockneten Acetalschicht zusammen fraktioniert. Das Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial neben nur 215 g höhersiedenden Verbindungen. Aus dem bei 18 Torr zwischen 130° und 150° übergehenden Destillat konnten 1.6 g einer krist. Substanz erhalten werden\*\*), Schmp. 147–148° (aus Methylcyclohexan). Aus den Fraktionen vom Sdp.<sub>18</sub> 100–120° wurden durch Ausfrieren 23.8 g (1.6% d.Th.) 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal erhalten; Schmp. 55–56° (aus Methylcyclohexan).

#### 147. Ernst Hanschke: Zur Kenntnis der Prinsischen Reaktion, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Umsetzung von Butylen mit Formaldehyd

[Aus Gendorf (Obb.) eingegangen am 23. März 1955]

Bei der Umsetzung eines Gemisches aus Buten-(1) und Buten-(2) mit wäßriger Formaldehydlösung reagiert vorzugsweise Buten-(2) unter Bildung von 4,5-Dimethyl-1,3-dioxan und 3-Methyl-tetrahydropyranol-(4). Die Struktur beider Verbindungen wird bewiesen. Unter den Nebenprodukten wurde 2-Methyl-tetrahydrofuran gefunden.

Nach einem Patent<sup>2)</sup> entstehen bei der Umsetzung von Buten-(2) und anderen Olefinen mit Trioxymethylen in Eisessig-Schwefelsäure die Diacetate zweiwertiger Alkohole. Wie in der I. Mitteil. wurde wäßrige Formaldehydlösung mit einem Überschuß von Butylen umgesetzt und die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Dioxanderivates ermittelt. Es wurde ein techn. Butylengemisch angewandt, wie es bei der Hydrierung von Acetylen zu Äthylen anfällt. Dieses enthält ca. 53–54% Buten-(2); der Rest besteht aus Buten-(1), neben ca. 1% Isobutylen, 2–3% Butadien und etwas Hexen. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und Temperaturen zwischen 70° und 120° unter Variierung der Reaktionszeit untersucht (Versuche 1–3). Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des 1,3-Dioxan-Derivates waren folgende: Anwendung von ca. 20% Schwefelsäure, bez. auf Formaldehydlösung, Temperaturen von 80–90° und eine Reaktionsdauer von ca. 3 Stunden. Bei kontinuierlichen Versuchen in einem mit Raschig-Ringen gefüllten verbleiten Turm, wobei die Reaktionskomponenten von unten eingeführt wurden, erhielten wir bei 90° und einer Schwefelsäurekonzentration von ca. 12% die besten Resultate. Mit steigender Temperatur sinkt die Ausbeute an 1,3-Dioxan, während die höhersiedenden Verbindungen hierbei bevorzugt gebildet werden. Unter diesen Bedingungen wird der Formaldehyd fast vollständig umgesetzt. Bemerkenswert ist, daß das Buten-(1) nicht nachweisbar reagiert und sich im zurückgewonnenen Butylen anreichert.

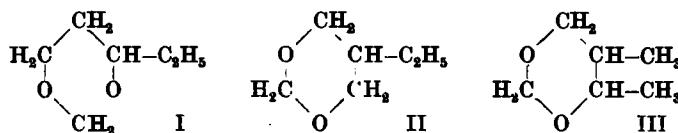
Das bei der Reaktion erhaltene Rohprodukt wurde nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Natronlauge als obere Schicht abgetrennt, getrocknet und in folgende Fraktionen zerlegt:

\*\*) vermutlich VI. 1) I. Mitteil.: E. Hanschke, Chem. Ber. 88, 1043 [1955].

2) Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Franz. Pat. 717712; C. 1932 II, 771.

1. Frakt. Sdp. bis  $130^{\circ}$ , 2. Frakt. Sdp.  $130-140^{\circ}$ ,
3. Frakt. Sdp.  $140^{\circ}-110^{\circ}/20$  Torr und 4. Rückstand.

In der ersten Fraktion befand sich neben Methanol, Methylal, Hexen und Butanol-(2) ein Oxyd  $C_5H_{10}O$  vom Sdp.  $80-81^{\circ}$ . Die Aufklärung dieser Verbindung war insofern von Interesse, als H. J. Prins<sup>3)</sup> bei der Reaktion von Olefinen mit Formaldehyd ein  $\beta$ -Oxyd als Zwischenprodukt annahm, aus welchem durch Hydrolyse ein 1.3-Diol und daraus oder aus dem  $\beta$ -Oxyd direkt durch Reaktion mit Formaldehyd erst das entsprechende 1.3-Dioxan entstehen sollte. Diese Annahme erscheint schon deshalb unwahrscheinlich, weil die  $\beta$ -Oxyde sehr beständige Verbindungen sind. Die Struktur des erhaltenen Oxyds als 2-Methyl-tetrahydrofuran wurde durch Aufspaltung zum Pentandiol-(1.4) und Misch-Schmp. des Bis-4-nitrobenzoats mit einem auf anderem Wege<sup>4)</sup> hergestellten Präparat bewiesen.



Die zweite Fraktion vom Sdp.  $130-140^{\circ}$  ist nach der Analyse ein 1.3-Dioxan. Theoretisch können aus Buten-(1) die Dioxane I und II erhalten werden, aus Buten-(2) das Dioxan III. Da Buten-(1) unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht nachweislich reagiert, war die Anwesenheit von I und II nicht zu erwarten; die Bildung des Dioxans II ist auch aus den in der I. Mittel. genannten Gründen unwahrscheinlich. Die Struktur III des bei der Reaktion erhaltenen 1.3-Dioxans wurde bewiesen durch Methanolyse zum 1.3-Diol; dessen Bis-4-nitrobenzoat ließ sich durch Kristallisation aus Methanol in zwei Verbindungen zerlegen. Die Hauptmenge schmolz auch nach mehrfacher Kristallisation unscharf zwischen  $103^{\circ}$  und  $106^{\circ}$  und gab mit dem Bis-4-nitrobenzoat des nach der Vorschrift von F. X. Schmalzhofer<sup>5)</sup> hergestellten 2-Methyl-butandiols-(1.3) (Schmp. unscharf  $103-106^{\circ}$ , aus Methanol) keine Depression. Daneben wurde ein isomeres, in Methanol schwer lösliches Bis-4-nitrobenzoat erhalten.

Die zum größten Teil wasserlösliche dritte Fraktion wurde von beigemengten Acetalen durch Wasserdampfdestillation gereinigt und sorgfältig fraktioniert. Als Hauptfraktion ging eine bei  $94^{\circ}/10$  Torr siedende farblose Flüssigkeit über, die aus Analogiegründen zur Reaktion von Propylen mit Formaldehyd, wobei als Nebenprodukt Tetrahydropyranol-(4) entsteht<sup>6)</sup>, als 3-Methyl-tetrahydropyranol-(4) angesehen werden konnte. Den Beweis für die Struktur erbrachten wir durch Dehydratation zum 3-Methyl- $\Delta^3$ -dihydropyran, Hydrierung und Überführung durch Bromwasserstoff in 2-Methyl-1.5-dibrompentan. Nach Umsetzung mit Kaliumacetat in Eisessig und Verseifung des erhaltenen Diacetates wurde aus dem Glykol das Bis-4-nitrobenzoat herge-

<sup>3)</sup> Chem. Weekbl. 16, 1510 [1919].

<sup>4)</sup> R. V. Christian, J. Amer. chem. Soc. 69, 1961 [1947].

<sup>5)</sup> Mh. Chem. 21, 678 [1900]. <sup>6)</sup> J. W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1944, 296.

stellt, welches mit dem Bis-4-nitrobenzoat des aus  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure-diäthylester durch Reduktion nach Bouveault-Blanc erhaltenen Glykols keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. — Die bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Formale waren sehr uneinheitlich und wurden nicht näher untersucht. Der bei der Reaktion entstandene Rückstand wurde fraktioniert und analysiert. Er enthält hauptsächlich höhere Formale, deren Struktur noch nicht feststeht.

### Beschreibung der Versuche

#### Umsetzung von Butylen mit Formaldehyd

1. Versuch: 3 kg 30-proz. Formaldehydlösung, 200 g 95-proz. Schwefelsäure und 2 kg Butylen (43.2% Buten-(1)) wurden im Rührautoklaven 7 Stdn. bei langsam von 80 auf 100° gesteigerter Temperatur erhitzt, nach dem Erkalten Natronlauge eingedrückt und das überschüssige Butylen bei 80° entspannt. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogensulfit und Trocknen mit Kaliumhydroxyd wurde dieses kondensiert; es bestand zu 83.5% aus Buten-(1). Ausbeute an wasser- und butylenfreiem Reaktionsprodukt: 1166 g.

2. Versuch: Mengen und Aufarbeitung wie beim 1. Versuch, jedoch wurde der Ansatz  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 80° gerührt. Ausb. 1000 g. Das wiedergewonnene Butylen enthielt 77.2% Buten-(1).

3. Versuch: Mengen und Aufarbeitung wie beim 1. Versuch, jedoch wurde 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Ausb. 1286 g.

#### Kontinuierliche Versuche: Reaktionsdauer 48 Stunden.

Temp.	CH <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rohprodukt		Zusammensetzung d. Rohproduktes in %					
				kg	kg	kg	%*)	H <sub>4</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1. Fr.	2. Fr.
80°	43	61	32	42.8	51.5	5.0	6.3	11.5	59.0	12.7	5.5
90°	41.8	62	32.3	57.2	70.8	5.7	2.0	10.6	58.8	16.8	6.5
100°	67	106	44	101	77.9	10.0	1.0	12.7	41.1	16.8	18.4
110°	72	106	44	105	75.5	10.0	1.6	12.4	20.6	38.1	17.3
120°	42.5	61	30	65.7	79.9	13.1	2.2	16.2	11.6	38.0	18.9

\*) % d.Th., bez. auf Formaldehyd (1 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>: 2 Mol. CH<sub>2</sub>O)

2-Methyl-tetrahydrofuran: 41 kg der ersten Fraktion lieferten durch Fraktionierung, Behandlung mit Brom zur Entfernung des Hexens und Destillation über Natrium 6554 g des Oxyds. Sdp.<sub>760</sub> 80–81°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8510, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4102.

1.4-Dibrom-pentan: 172 g 2-Methyl-tetrahydrofuran wurden in der Kälte mit Bromwasserstoff gesättigt und unter dauerndem Einleiten von Bromwasserstoff langsam auf 110° erhitzt. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergab 382.8 g (85.4% d.Th.) an Dibrompentan. Sdp.<sub>19</sub> 90–93°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.6821, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5090.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (230.0) Ber. Br 69.5 Gef. Br 69.5

$\alpha$ -Methyladipinsäure-dinitril: 230 g 1.4-Dibrom-pentan wurden mit 150 g Natriumcyanid in 1 l Methanol und 200 ccm Wasser unter Röhren 12 Stdn. gekocht, nach dem Erkalten i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Äther extrahiert; die Fraktionierung des Extraktes lieferte 20.8 g Dinitril. Sdp.<sub>23</sub> 153–160°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.950, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4410.

Die wäßrige Schicht wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und gekocht. Ätherextraktion der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und Kristallisation der nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebenen Säure ergab 26.2 g  $\alpha$ -Methyladipinsäure vom Schmp. 59–60° (aus Aceton); Dianilid Schmp. 172° (aus Toluol).

Pentandiol-(1.4)-diacetat: 172 g 2-Methyl-tetrahydrofuran wurden mit 204 g Acetanhydrid und 2 g wasserfreiem Zinkchlorid 10 Stdn. in einer V2A-Drehbombe auf 200° erhitzt. Durch Fraktionierung des Reaktionsproduktes konnten 119.2 g (43.5% d. Th.) des Diacetates erhalten werden. Sdp.<sub>8</sub> 100–101°,  $d_4^{20}$  1.2171,  $n_D^{20}$  1.4238.

$C_9H_{16}O_4$  (188.2) Ber. Acetyl 45.7 Gef. Acetyl 46.9

Als Nebenprodukt fielen noch 41.5 g Penten-(3)-ol-(1)-acetat an: Sdp.<sub>12</sub> 48°, Sdp.<sub>153</sub> 151°,  $d_4^{20}$  0.9090,  $n_D^{20}$  1.4202.

Penten-(3)-ol-(1): Durch Verseifung des Acetates: Sdp.<sub>21</sub> 55°, Sdp.<sub>758</sub> 140–141°,  $d_4^{20}$  0.8467,  $n_D^{20}$  1.4356.

$C_5H_{10}O$  (86.1) Ber. C 69.7 H 11.7 Gef. C 69.6 H 11.7

Ber. OH 1.16 Mol/100 g Gef. OH 1.15 Mol/100 g

Ber. C=C 1.16 Mol/100 g Gef. C=C 1.14 Mol/100 g

Durch Hydrierung wurde daraus *n*-Amylalkohol gewonnen. 3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 46–47° (aus Alkohol).

Pentantriol-(1.3.4): Zu 43 g Penten-(3)-ol-(1) fügte man unter Umschütteln bei 30° eine Mischung aus 110 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 100 g 80-proz. Ameisensäure zu. Nach 5 Stdn. war die Mischung homogen. Umesterung mit 2-proz. methanolischer Salzsäure und Fraktionierung lieferte 20 g des Triols: Sdp.<sub>0.2</sub> 110–112°,  $n_D^{20}$  1.4721. Spaltung des Triols mit Kaliumperjodat in verdünnter Schwefelsäure ergab Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone vom Schmelz- und Misch-Schmp. 159° (aus Alkohol).

Pentandiol-(1.4): 337 g des Diacetates wurden mit Natronlauge verseift und das Glykol durch Ätherextraktion und Fraktionierung des Extraktes isoliert; Ausb. 167 g (89.8% d. Th.). Sdp.<sub>14</sub> 122–123°,  $d_4^{20}$  0.9817,  $n_D^{20}$  1.4472.

Bis-4-nitrobenzoat: Schmp. 149° (aus Methanol).

$C_{19}H_{18}O_6N_2$  (402.4) Ber. N 7.0 Gef. N 6.6

Der Misch-Schmp. mit dem Bis-4-nitrobenzoat des durch Hydrierung von Valerolacton<sup>4)</sup> hergestellten Pentandiols-(1.4) vom Schmp. 149° zeigte keine Depression.

4,5-Dimethyl-1,3-dioxan: Sdp.<sub>750</sub> 134–135°,  $d_4^{20}$  0.9604,  $n_D^{20}$  1.4230.

$C_8H_{12}O_2$  (116.2) Ber. C 62.0 H 10.4 O 27.6 Gef. C 62.0 H 10.3 O 27.7

2-Methyl-butandiol-(1.3): 116 g des Dioxans wurden mit 300 g 3-proz. methanolischer Salzsäure umacetalisiert. Ausb. an Methylal: 54.7 g (72.1% d. Th.); Ausb. an Glykol 69.8 g (67.1% d. Th.). Sdp.<sub>16</sub> 114–115°,  $d_4^{20}$  0.9870,  $n_D^{20}$  1.4464.

Bis-4-nitrobenzoate:

a) leichtlöslich in Methanol, Schmp. 103–106°. Der Misch-Schmp. mit dem Bis-4-nitrobenzoat des auf anderem Wege<sup>5)</sup> hergestellten 2-Methyl-butandiols-(1.3) vom ebenfalls unscharfen Schmp. 103–106° zeigte keine Depression.

b) schwerlöslich in Methanol, Schmp. 124°.

$C_{19}H_{18}O_8N_2$  (402.4) Ber. N 7.0 Gef. N 7.3

3-Methyl-tetrahydropyranol-(4): Die 2. Fraktion des Reaktionsproduktes (Sdp. 140–110°/20 Torr) wurde durch Wasserdampfdestillation von wasserunlöslichen Verbindungen (ca. 5–10%) befreit und aus dem wasserlöslichen Rückstand durch Fraktionierung das Pyranol (ca. 60%) isoliert: Sdp.<sub>10</sub> 92–94°,  $d_4^{20}$  1.0110,  $n_D^{20}$  1.4603.

$C_6H_{12}O_2$  (116.2) Ber. C 62.0 H 10.4 Gef. C 61.7 H 10.5

Acetat: Sdp.<sub>16</sub> 86–87°,  $d_4^{20}$  1.0440,  $n_D^{20}$  1.4417; ber. Acetyl 29.9, gef. Acetyl 29.1.

Chloressigester: Sdp.<sub>15</sub> 129–131°,  $d_4^{20}$  1.1727,  $n_D^{20}$  1.4648.

$C_8H_{13}O_3Cl$  (192.6) Ber. C 49.9 H 6.8 Cl 18.4 Gef. C 49.8 H 7.1 Cl 18.1

Butyrat: Sdp.<sub>14</sub> 115–116°,  $d_4^{20}$  0.9947,  $n_D^{20}$  1.4412.

$C_{10}H_{18}O_3$  (186.2) Ber. C 64.4 H 9.7 Gef. C 64.3 H 8.7

Benzoat: Sdp.<sub>0.1</sub> 115–116°,  $d_4^{20}$  1.1047,  $n_D^{20}$  1.5222.

$C_{13}H_{15}O_3$  (219.3) Ber. C 70.9 H 7.3 Benzoyl 47.7 Gef. C 70.9 H 7.4 Benzoyl 47.2

3-Methyl-tetrahydropyron-(4): Durch Oxydation mit Chromschwefelsäure nach Baker<sup>6)</sup>. Ausb. 30% d. Theorie. Sdp.<sub>20</sub> 70–72°,  $d_4^{20}$  1.0102,  $n_D^{20}$  1.4505.

Semicarbazon: Schmp. 184–184.5° (aus Wasser).

$C_7H_{15}O_2N_3$  (171.2) Ber. N 24.6 Gef. N 24.7

Thiosemicarbazon: Schmp. 164° (aus Methanol).

$C_7H_{15}ON_3S$  (187.3) Ber. S 17.1 Gef. S 16.3

3-Methyl- $\Delta^3$ -dihydropyran: Durch Dehydratation des 3-Methyl-tetrahydropyranols-(4) bei 240° über einem  $KH_2PO_4$ -Graphitkontakt. Ausb. 64% d. Theorie. Sdp.<sub>758</sub> 113°,  $d_4^{20}$  0.9035,  $n_D^{20}$  1.4470.

$C_6H_{10}O$  (98.1) Ber. C=C 1.02 Mol/100 g Gef. C=C 1.00 Mol/100 g

3-Methyl-tetrahydropyran: 200 g 3-Methyl-dihydropyran wurden mit 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Äther bei 100° und 100 atü Wasserstoff hydriert und das Reaktionsprodukt fraktioniert. Ausb. 155.5 g (76.2% d.Th.). Sdp.<sub>738</sub> 109°,  $d_4^{20}$  0.8630,  $n_D^{20}$  1.4210.

2-Methyl-1,5-dibrom-pentan: Aus 90 g 3-Methyl-tetrahydropyran und trockenem Bromwasserstoff bei 110°. Ausb. 123.2 g (56.1% d.Th.). Sdp.<sub>11</sub> 98–99°,  $d_4^{20}$  1.5980,  $n_D^{20}$  1.5076.

2-Methyl-pentandiol-(1.5)-diacetat: Durch Erhitzen von 122 g 2-Methyl-1,5-dibrom-pentan mit 200 g Kaliumacetat und 100 g Eisessig auf 180°. Ausb. 67.5 g (67.1% d.Th.). Sdp.<sub>11</sub> 121–122°,  $d_4^{20}$  1.0072,  $n_D^{20}$  1.4317.

2-Methyl-pentandiol-(1.5): 49.5 g Diacetat wurden mit 42 g Kaliumhydroxyd in Methanol verseift, nach Zugabe von Wasser und Abdestillieren des Methanols der Rückstand mit Äther extrahiert und der Rückstand des Extraktes fraktioniert. Ausb. an Glykol 19.4 g (64.8% d.Th.). Sdp.<sub>12</sub> 135–136°,  $d_4^{20}$  0.9735,  $n_D^{20}$  1.4545.

Bis-4-nitrobenzoat: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 109° (aus Alkohol).

#### Synthese des 2-Methyl-pentandiols-(1.5)

1,3-Dibrom-butan: In 1 kg Butandiol-(1.3) wurde bei 110° trockener Bromwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsprodukt fraktioniert. Ausb. 2151 g (89.6% d.Th.). Sdp.<sub>15</sub> 65°,  $d_4^{20}$  1.7611,  $n_D^{20}$  1.5070.

$\alpha$ -Methylglutarsäure-dinitril: 2000 g 1,3-Dibrom-butan wurden mit 1130 g Natriumcyanid in 3 l Methanol 24 Stdn. unter Rühren im Autoklaven auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit 2 l Wasser versetzt, das Methanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes ergab 257 g (26.6% d.Th.)  $\alpha$ -Methylglutarsäure-dinitril. Sdp.<sub>12</sub> 131°,  $d_4^{20}$  0.9548,  $n_D^{20}$  1.4355.

$\alpha$ -Methylglutarsäure-diäthylester: In eine zum Sieden erhitzte Mischung aus 214 g  $\alpha$ -Methylglutarsäure-dinitril und 1.25 l Alkohol wurden 450 g 95-proz. Schwefelsäure eingetropft und der Ester wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 220 g (55% d.Th.). Sdp.<sub>20</sub> 125°,  $d_4^{20}$  0.9987,  $n_D^{20}$  1.4265.

2-Methyl-pentandiol-(1.5): In einen mit 2 Rückflußkühlern versehenen 2-l-Rundkolben wurden zu 90 g Natrium (in großen Stücken) 65 g  $\alpha$ -Methylglutarsäure-ester in 900 g absol. Alkohol so schnell zugegeben, daß der Alkohol in starkes Sieden geriet und das Natrium schmolz. Durch Erhitzen wurde die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen wurden 150 ccm Wasser zugegeben und der Alkohol abdestilliert, der Rückstand im Perforator mit Äther extrahiert und der Rückstand des Ätherextraktes fraktioniert. Ausb. 15.2 g (43.6% d.Th.). Sdp.<sub>20</sub> 140°,  $d_4^{20}$  0.9751,  $n_D^{20}$  1.4550.

Bis-4-nitrobenzoat: Schmp. 108–109° (aus Alkohol); gab mit dem aus 3-Methyl-tetrahydropyranol durch Abbau erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

*N*-Methyl- $\beta$ -pipecolin: 50.6 g 2-Methyl-1,5-dibrom-pentan wurden mit 93 g Methylamin und 250 ccm Alkohol umgesetzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und destilliert. Das Destillat wurde mit Kaliumhydroxyd versetzt, das Pipecolin abgetrennt, über Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert. Ausb. 13.3 g (63.9% d.Th.); Sdp.<sub>758</sub> 124–126°.

*N,N*-Dimethyl- $\beta$ -pipecoliniumjodid: Schmp. 195° (aus Toluol + absol. Alkohol).  
 $\alpha$ -Methylglutarsäure: 30 g 3-Methyl-tetrahydropyran wurden mit 200 g 65-proz. Salpetersäure, der 1.2 g Natriumnitrit zugesetzt wurden, 5 Stdn. bei 50° gerührt, dann die Salpetersäure und Wasser i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde nicht kristallisiert erhalten.

Anilid: Schmp. und Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat lagen bei 173–174°.

$\beta$ -Methylpimelinsäure: 117 g 2-Methyl-1,5-dibrom-pentan wurden mit 75 g Natriumcyanid in 75 ccm Alkohol und 150 ccm Wasser 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht, vom Kaliumbromid abgesaugt, der Alkohol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Dioxan extrahiert. Fraktionierung des Dioxan-Extraktes ergab 45.8 g (63.2% d.Th.) an Dinitril.  $\text{Sdp.}_{0,4}$  123–127°,  $d_4^{20}$  0.9391,  $n_D^{20}$  1.4469.

Das Anilid der durch Verseifung des Dinitrils erhaltenen Säure schmolz bei 131–132°.

3-Methyl-cyclohexanon: 38.6 g  $\beta$ -Methylpimelinsäure wurden mit 24.6 g gepulvertem Calciumoxyd trocken destilliert, das Destillat mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Ausb. 6.9 g.  $\text{Sdp.}_{21}$  60–64° (Hauptmenge bei 63°),  $d_2^{20}$  0.9107,  $n_D^{20}$  1.4443.

Semicarbazone: Schmp. 170° (aus Methanol). Ein aus inakt. 3-Methyl-cyclohexanol durch Chromsäureoxydation erhaltenes 3-Methyl-cyclohexanon gab ein Semicarbazone vom Schmp. 179°; der Misch-Schmp. lag bei 176°.

#### 148. Ernst Hanschke: Zur Kenntnis der Prinschen Reaktion, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Reaktion von Allylcarbinol mit Aldehyden und Ketonen

[Aus Gendorf (Obb.) eingegangen am 23. März 1955]

Die Umsetzung von Allylcarbinol mit Aldehyden unter dem Einfluß von Schwefelsäure liefert 2-Alkyl-tetrahydropyranole-(4), während bei Verwendung von Halogenwasserstoff 4-Halogen-tetrahydropyran-Derivate erhalten werden.

Bei der Umsetzung von Allylcarbinol mit Ketonen entstehen 2,2-Dialkyl-tetrahydropyrane.

Während bei der Reaktion von Olefinen mit Aldehyden Tetrahydropyran-Derivate nur als Nebenprodukte entstehen, gelingt es, diese aus Allylcarbinol mit zum Teil guten Ausbeuten zu erhalten. Ferner fanden wir, daß auch Ketone zur Kondensation mit Allylcarbinol befähigt sind, wenn auch in den bisher untersuchten Fällen die Ausbeuten niedriger sind als bei der Umsetzung mit Aldehyden. Verwendet man Chlor- oder Bromwasserstoff als Kondensationsmittel, so erhält man 4-Halogen-tetrahydropyran-Derivate. Diese entstehen nicht aus den 4-Oxyverbindungen durch nachträgliche Veresterung, denn es gelang weder uns beim Tetrahydropyranol-(4) noch W. Borsche<sup>2)</sup> beim entsprechenden 2,6-Dimethyl-Derivat durch Einwirkung von Halogenwasserstoff unter den angewandten Reaktionsbedingungen die 4-Halogen-Derivate zu erhalten.

Bei der Umsetzung von Allylcarbinol-acetat mit Paraformaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure erhielt Olsen<sup>3)</sup> mit mäßigen Ausbeuten 4-Acetoxy-tetrahydropyran, 4-Acetoxyäthyl-1,3-dioxan und 1,3,5-Triacetoxy-pentan.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: E. Hanschke, Chem. Ber. 88, 1048 [1955].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 240 [1926].

<sup>3)</sup> S. Olsen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 4, 993 [1950]; 5, 1168 [1951].