

Umsetzung von α -Methylmercapto-crotonsäure-methylester mit Diazomethan: 10 g α -Methylmercapto-crotonsäure-methylester¹⁾ in 100 ccm Äther wurden mit 100 ccm äther. Diazomethanolösung (aus 10 g NMH) zu Ic umgesetzt.

a) 1 g des rohen Pyrazolinesters Ic wurden bei Raumtemp. stehengelassen. Unter Abspaltung von Methylmercaptan kristallisierte *4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester* aus, der nach Beendigung der Mercaptanabspaltung abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Nach Umkrist. aus Methanol/Wasser 0.51 g (70% d. Th.), Schmp. 172°¹¹⁾.

b) 12 g Ic ließ man in einen auf 110–113° erwärmten Kolben eintropfen. Unter lebhafter Gasentwicklung (Methylmercaptan und N₂) kristallisierte sogleich *4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-ester* aus. Nach Beendigung der Reaktion wusch man die Kristalle mit Petroläther. Es blieben 5.5 g des Pyrazolesters (57% d. Th.); nach Umkrist. aus Methanol/Wasser Schmp. 172°.

Der Rückstand des Petrolätherauszuges ergab bei der Fraktionierung 2.65 g eines bei 88–91°/15 Torr übergehenden Öls, S-Gehalt 20.66% (ber. für IIc bzw. IIIc 20.00%), n_D^{20} 1.4902; bei saurer Hydrolyse wurde Methylmercaptan abgespalten; aus dem Hydrolysat konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

¹¹⁾ H. v. PECHMANN und E. BURKARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3590 [1900].

JOHANNES WÖLLNER

Neue Kondensationsprodukte des Methyläthylketons mit Formaldehyd

Aus dem Forschungslaboratorium der Chemischen Werke der Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie in Moers-Meerbeck
(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

Bei der Kondensation von Methyläthylketon mit Paraformaldehyd nach S. OLSEN¹⁾ bleibt die Ketogruppe nicht erhalten. Von den Reaktionsprodukten konnten das Diformal des 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranois-(4)(I), daneben das Formal des 5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranons-(4)(II) isoliert werden. 1.1.3.3-Tetramethylol-butanon-(2) (VIII), das als Zwischenprodukt der Reaktion in Frage kommt, wurde synthetisiert.

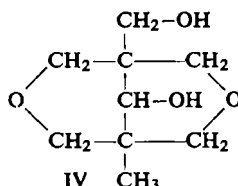
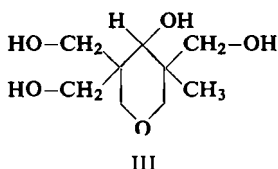
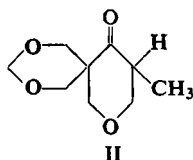
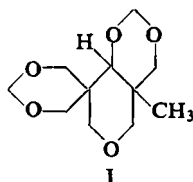
Nach S. OLSENS¹⁾ Verfahren der erschöpfenden Hydroxymethylierung des Acetons mit überschüssigem Paraformaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure entsteht in einer nicht näher bekannten Reaktionsfolge als alleiniges Endprodukt das Bis-formal der sog. „Anhydroenneaheptose“. Eine Reduktion der Ketogruppe findet dabei nicht statt. Über entsprechende Versuche zur erschöpfenden Hydroxymethylierung des Methyläthylketons unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist bisher nichts bekannt geworden. Wohl haben u. a. I. R. ROACH, H. WITTCOFF und S. E. MILLER²⁾ Kondensationen von Methyläthylketon mit überschüssigem Form-

¹⁾ S. OLSEN, Chem. Ber. 88, 205 [1955]; S. OLSEN und Mitarbb., ebenda 92, 1072 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2651 [1947].

aldehyd in Gegenwart basischer Kondensationsmittel durchgeführt. Man erhält dabei jedoch nur uneinheitliche Sirupe; die Isolierung definierter Verbindungen scheint bisher nicht gelungen zu sein. So konnte beispielsweise das darin als Hauptprodukt vermutete 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranol-(4), der sog. „Desoxyanhydroenneaheptit“, noch nicht in reiner, kristallisierter Form isoliert werden³⁾.

In Analogie zu der erschöpfenden Hydroxymethylierung des Acetons nach OLSEN wäre beim Methyläthylketon als alleiniges Endprodukt das Formal des 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranons-(4), der sog. „Desoxyanhydroenneaheptose“, zu erwarten gewesen. Wir erhielten jedoch ein Gemisch verschiedenartiger Reaktionsprodukte, von denen zwei in kristallisierter Form isoliert werden konnten. Das in verhältnismäßig hoher Ausbeute entstehende stellt das Diformal des 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranols-(4) (I)^{*)} vom Schmp. 119° dar, das zweite, ein Keton mit 1.3-Dioxan-Ring, vom Schmp. 65–66°, tritt offenbar nur in untergeordneten Mengen auf. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um das Formal des 5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranons-(4) (II), eine unvollständig hydroxymethylierte Zwischenstufe mit unveränderter Ketogruppe.



Daneben finden sich noch andere, bisher nicht näher definierte Reaktionsprodukte, welche den gefundenen Hydroxyl- und Keton-Zahlen zufolge zum größten Teil aus nicht formalisierten Ketoalkoholen bestehen dürften.

Im Diformal I, dem eigentlichen Endprodukt der Reaktion, liegt eine vollständig hydroxymethylierte Verbindung mit reduzierter Ketogruppe vor, was bemerkenswert ist, weil nach bisherigen Anschauungen unter den angewandten stark sauren Reaktionsbedingungen keine Reduktion der Ketogruppe stattfinden sollte⁴⁾.

Zum Konstitutionsbeweis von I diente einmal das IR-Spektrum^{4a)}, das im Einklang mit der aufgestellten Strukturformel steht und keine Anzeichen für eine Carbonylgruppe enthält. Zum anderen ließen sich beim Kochen von I mit stöchiometrischen

^{*)} Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Formeln sind vorläufige Projektionsformeln ohne Berücksichtigung der räumlichen Anordnung der Seitenketten.

³⁾ Vgl. Dtsch. Bundes-Pat. 937772, C. 1956, 13 260.

⁴⁾ Vgl. S. OLSEN, Chem. Ber. 88, 207 [1955].

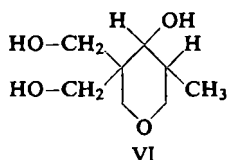
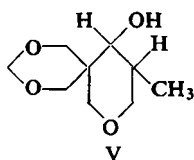
^{4a)} Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht werden.

Mengen Phloroglucin in $2n$ H_2SO_4 beide 1.3-Dioxan-Ringe öffnen, wobei das erwartete 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranol-(4) (III), der sog. „Desoxy-anhydroenneaheptit“⁽³⁾, erhalten wurde. III war in reiner kristallisierter Form bisher unbekannt.

Einen weiteren Aufschluß über die Struktur des Diformal I und einen interessanten Einblick in das Verhalten des freien „Desoxyanhydroenneaheptits“ gab die Hydrierung von I bei 175° und 150 at Wasserstoffdruck in Gegenwart von Kupferchromit. Dabei wurden die 1.3-Dioxan-Ringe aufgespalten und ein zweiter Tetrahydropyran-Ring gebildet. Die neue Bis-anhydro-Verbindung IV wurde durch ihr Diacetat und Formal charakterisiert. Im IR-Spektrum von IV sind die typischen Banden für die 1.3-Dioxan-Ringstruktur verschwunden und dafür sichere Anzeichen für je eine primäre und sekundäre Alkoholgruppe vorhanden.

Im Gegensatz zum Diformal I ist die Verbindung II das Formal einer unvollständig hydroxymethylierten Vorstufe mit unveränderter Ketogruppe. Sie bildet ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon und liefert bei der Hydrierung einen sekundären Alkohol (V) mit intaktem 1.3-Dioxan-Ring. Sowohl das Keton als auch sein Hydrierungsprodukt erwiesen sich bei der Prüfung mit Phloroglucin/Schwefelsäure als Formale. Außerdem erbrachte das IR-Spektrum^{4a)} die Bestätigung für die 1.3-Dioxan-Ringstruktur. Im IR-Spektrum von II erscheint überdies die Frequenz der Carbonylgruppe bei $1715/\text{cm}$. Da die Bildung cyclischer Formale bei Dimethylolketonen aus spannungstheoretischen Gründen nur zwischen zwei am gleichen Kohlenstoffatom sitzenden Methylolgruppen erfolgen kann, bleibt für II nur die Struktur eines 5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranons-(4), dessen zwei Methylolgruppen zu einem 1.3-Dioxan-Ring geschlossen sind, übrig.

Die Aufspaltung des 1.3-Dioxan-Ringes mit Phloroglucin/ $2n$ HCl ⁵⁾ lieferte bei V den entsprechenden 3-wertigen Alkohol VI, während II dabei in ein viskoses Öl überging, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.



Sowohl unter den sauren Kondensationsbedingungen OLSENS⁶⁾ als auch bei den basenkatalysierten Hydroxymethylierungen von Ketonen nach TOLLENS⁷⁾ erfolgt in einem fortgeschrittenen, bisher nicht näher bekannten Stadium der Hydroxymethylierung unter Austritt von 1 Mol. Wasser der innere Schluß zum Tetrahydropyran-Ring zwischen zwei in β -Stellung zueinander stehenden Methylolgruppen. Die dabei entstehenden Tetrahydropyran-Derivate stellen die „Anhydro-Formen“ der bisher nicht gefaßten ursprünglichen Polyalkohole dar. Da nach OLSEN auch Tetrahydro-

⁵⁾ Vgl. K. WEBER und B. TOLLENS, Liebigs Ann. Chem. **299**, 317 [1898]; G. MORGAN und F. GRIFFITH, J. chem. Soc. [London] 1937, 844.

⁶⁾ Vgl. l.c.⁴⁾, S. 206.

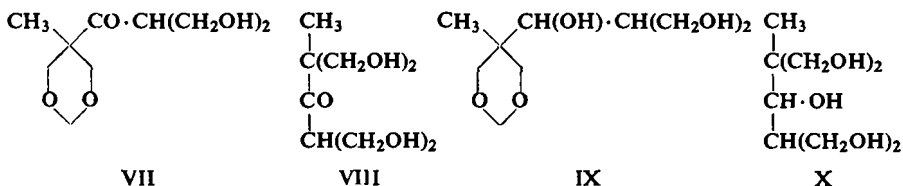
⁷⁾ B. TOLLENS und P. WIGAND, Liebigs Ann. Chem. **265**, 340 [1891]; M. APEL und B. TOLLENS, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1089 [1894]; Liebigs Ann. Chem. **289**, 46 [1896].

pyron-(4)-Derivate als Endprodukte der erschöpfenden Hydroxymethylierung von Ketonen, wie z. B. die „Anhydroenneaheptose“, entstehen können, muß die Ringschlußbildung bereits bei noch unveränderter Ketogruppe möglich sein. Darüber hinaus zeigt die Isolierung des Ketons II, daß der Tetrahydropyran-Ringschluß auch schon bei unvollständiger Hydroxymethylierung erfolgen kann.

Es war für uns von besonderem Interesse, einmal eine dieser möglichen Vorstufen mit unveränderter Ketogruppe und ohne Tetrahydropyran-Ringschluß darzustellen. Die bisher bekannten Verfahren der partiellen und erschöpfenden Hydroxymethylierung des Methyläthylketons ließen eine unmittelbare Darstellung dieser relativ labilen Zwischenstufen nicht zu. Daher mußte ein anderer Syntheseweg gesucht werden.

Die Hydroxymethylierung des 5-Methyl-5-acetyl-1.3-dioxans⁸⁾ führte unter milden Bedingungen überwiegend zur Dimethylol-Verbindung VII, die gut kristallisiert und daher leicht rein dargestellt werden kann. Die Öffnung des 1.3-Dioxan-Ringes lieferte anschließend das ebenfalls kristalline 1.1.3.3-Tetramethylol-butanon-(2) (VIII). Infolge der starken Abschirmung durch die vier Methylolgruppen versagt bei VIII der chemische Nachweis der Ketogruppe, wogegen im IR-Spektrum^{4a)} von VIII die Carbonylgruppe bei 1691/cm eindeutig erscheint. Die niedrige Frequenzlage ist vermutlich auf die Nachbarschaft der vier Methylolgruppen und der Methylgruppe zurückzuführen. Bei Hexamethylacetone liegt die C=O-Bande bei 1687/cm⁹⁾. Aus den genannten sterischen Gründen mißlingt auch die Hydrierung der Ketogruppe bei 150° und 100–150 at Wasserstoffdruck in Gegenwart von Kupferchromit.

Wir mußten daher einen anderen Weg wählen. Wiederum diente VII als Ausgangsprodukt. Durch Druckhydrierung bei erhöhter Temperatur ließ sich daraus IX gewinnen*), das nach Aufspaltung des 1.3-Dioxan-Ringes das erwartete kristallisierte 1.1.3.3-Tetramethylol-butanol-(2) (X) lieferte. Die Hydroxylzahl-Bestimmung ergab zu niedrige Werte (ber. 1442, gef. 1354), was auf eine starke sterische Behinderung der sekundären Hydroxylgruppe hindeutet. Aus dem gleichen Grunde bildet X nur ein Tetra-*p*-nitrobenzoat an den 4 primären Hydroxylgruppen.



Der neue Polyalkohol X ist im Vakuum praktisch unzersetzt destillierbar; Temperaturen bis zu 250° bewirken somit keinen Tetrahydropyran-Ringschluß. Andererseits sind offenkettige Polyalkohole im allgemeinen verhältnismäßig empfindlich gegen chemische und thermische Einflüsse. Da die genaue Kenntnis ihres Verhaltens

*) IX entsteht auch bei der Hydroxymethylierung des 5-Methyl-5-acetyl-1.3-dioxans als Nebenprodukt.

⁸⁾ Dargestellt nach G. MORGAN und F. GRIFFITH, J. chem. Soc. [London] 1937, 841.

⁹⁾ K. NOACK, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1955.

unter Umständen Hinweise für eine gelenkte direkte Synthese aus Keton und Formaldehyd liefern könnte, gehen unsere Bemühungen dahin, weitere Produkte dieses Typs darzustellen und zu prüfen.

Für die Erlaubnis zur Publikation gilt mein besonderer Dank Herrn Bergwerksdirektor Dr. GRIMME. Ebenso danke ich Herrn Dr. LEDWOCH für die Anfertigung und Auswertung der IR-Aufnahmen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Kondensation von Methyläthylketon mit überschüss. Paraformaldehyd in Eisessig/Schwefelsäure*: In einem 10-l-Rundkolben mit mechanischem Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde eine Mischung von 2500 g *Paraformaldehyd* (83.3 Mol CH_2O), 2000 g Eisessig und 685 g *Methyläthylketon* (9.5 Mol) unter Rühren auf 70° erwärmt. Anschließend gab man 400 ccm konz. Schwefelsäure innerhalb von 1¼ Std. zu der gut gerührten Reaktionsmischung, wobei die Temperatur anstieg und durch Kühlen bei 87–89° gehalten wurde¹⁰. Nach Zugabe der Schwefelsäure kochte man 3 Stdn. am Rückflußkühler, gab nach kurzem Abkühlen zur Verseifung der Acetate¹¹ 4 l 20-proz. *Formalinlösung* hinzu, erhitze darauf noch 1 Stde. zum Sieden und kühlte anschließend ab. Zur Neutralisierung der Schwefelsäure versetzte man unter Rühren und Kühlen mit 580 g NaOH (14.5 Mol) in Form einer konz. wäßrigen Lösung, wobei die Temperatur um 30° gehalten wurde. Nach einiger Zeit wurde vom auskristallisierten Natriumsulfat abgesaugt und anschließend das braune Filtrat 4 mal mit je 2 l Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Extrakten erhielt man nach Abdestillieren des Lösungsmittels 1214 g an rohen Formalen. Durch anschließende 2malige Fraktionierung an einer 80-cm-Raschigring-Kolonnen ließen sich daraus zwei Fraktionen gewinnen, von denen die erste bei 132–140°/13 Torr (78.4 g) und die zweite bei 175–177°/13 Torr (560.5 g) überging. Nach kurzem Stehenlassen begannen beide Fraktionen auszukristallisieren. Destillationsrückstand 247 g.

2. *Formal des 5-Methyl-3,3-dimethylol-tetrahydropyranons-(4) (II)*: Die erste Fraktion (78.4 g) wurde vor dem Umkristallisieren durch Absaugen von nicht kristallisiertem Material befreit und das Kristallisat anschließend 3 mal aus sek. Butylalkohol umkristallisiert. Ausb. 25 g, Schmp. 65–66°, Sdp.₁₃ 135–136°.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.15 H 7.52

Hydroxyl-Zahl: ber. 0; gef. 0. Carbonyl-Zahl: ber. 301; gef. 303.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von II: Schmp. 236°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ (366.3) Ber. C 49.18 H 4.95 N 15.30 Gef. C 49.26 H 4.86 N 15.55

Semicarbazon von II: Schmp. 245–246° (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ (243.2) Ber. C 49.37 H 7.04 N 17.27 Gef. C 49.52 H 6.88 N 16.76

3. *Diformal des 5-Methyl-3,3,5-trimethylol-tetrahydropyrans-(4) (I)*: Die zweite Fraktion (560.5 g, Sdp.₁₃ 175–177°) stellte fast reines *Diformal I* dar. Sie wurde zweimal aus sek.-Butanol umkristallisiert. Ausb. 354 g, Schmp. 119°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (230.2) Ber. C 57.39 H 7.81 Gef. C 57.47 H 7.75

4. *5-Methyl-3,3,5-trimethylol-tetrahydropyranol-(4) (III)* („Desoxyanhydroenneheptit“): 48.5 g *Diformal I* (0.21 Mol) und 68.2 g *Phloroglucin* (0.55 Mol) wurden in 1260 ccm 2 n HCl

¹⁰ Die dosierte Zugabe der Schwefelsäure erwies sich als zweckmäßiger, da sonst die Reaktion zu heftig wurde.

¹¹ Vgl. S. OLSEN, l. c.⁴, S. 210.

suspendiert und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die anfänglich gelbe Trübung verwandelte sich bald in einen roten Niederschlag. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Formaldehyd-phloroglucids neutralisierte man das farblose Filtrat unter Kühlen mit konz. Natronlauge. Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung i. Vak. kristallisierte NaCl aus, welches wiederholt abgesaugt wurde. Schließlich nahm man den dickflüssigen Rückstand zwecks vollständiger Abscheidung des NaCl in 100 ccm warmem Methyläthylketon auf. Das salzfreie Filtrat lieferte beim Eindampfen i. Vak. 42.5 g einer viskosen Flüssigkeit, die nach kurzem Aufbewahren im Kühlschrank kristallinisch erstarrte. Schmp. 118.5–119° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

$C_9H_{18}O_5$ (206.2) Ber. C 52.41 H 8.80 Gef. C 52.51 H 8.76

Tetraacetat von III: Aus III beim Kochen in überschüss. *Acetanhydrid*. Schmp. 81–82° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

$C_{17}H_{26}O_9$ (374.4) Ber. C 54.53 H 7.00 Gef. C 54.64 H 7.02

5. *Bis-anhydro-1.1.1.3.3-pentamethylol-butanol-(2) (IV):* Die Lösung von 251 g *Diformal I* in 820 ccm Isopropylalkohol wurde in einem 2-*l*-Remanit-Autoklaven mit Hubrührung in Gegenwart von 50 g Kupferchromit (DEGUSSA) 6 Stdn. bei 175° und 150 at Wasserstoffdruck gehalten. Dann war die Wasserstoffaufnahme beendet. Schon beim Einengen der vom Hydrierkontakt abgesaugten Lösung begann die Bis-anhydroverbindung auszukristallisieren. Der lösungsmittelfreie Rückstand (198 g) wurde aus Methyläthylketon umkristallisiert. Ausb. 164 g, Schmp. 174–176°. Nach weiterem 3 maligem Umkristallisieren blieb der Schmp. bei 177° konstant.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.75 Gef. C 57.45 H 8.68

Diacetat von IV: Schmp. 67° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Essigester).

$C_{13}H_{20}O_6$ (272.3) Ber. C 57.34 H 7.40 Gef. C 57.09 H 7.20

Formal von IV: Aus IV und stöchiometrischen Mengen *Paraformaldehyd* beim Erhitzen in Gegenwart geringer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure. Schmp. 103–104° (nach 6 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.06 Gef. C 60.01 H 8.15

6. *Formal des 5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranols-(4) (V):* 50 g *Keton II* wurden in 1 *l* Isopropylalkohol gelöst und in einem 2-*l*-Remanit-Autoklaven mit Hubrührung in Gegenwart von 90 ccm eines Hydrierkontaktes von Nickel auf Kieselgur hydriert. Nach 4 Stdn. bei 110–120° und 110–130 at Wasserstoffdruck war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die vom Kontakt befreite Lösung wurde i. Vak. eingedampft, wobei ein Rückstand von 38.8 g eines bei 84–90° schmelzenden Produktes erhalten wurde. Man kristallisierte noch 4 mal aus Methyläthylketon um. Ausb. 22.3 g, Schmp. 98–99°.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.54 H 8.59

Beim Erhitzen von V mit Phloroglucin/2 *n* H_2SO_4 entstand ein ziegelroter Niederschlag.

Acetat von V: Schmp. 61–62° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Essigester).

$C_{11}H_{18}O_5$ (230.3) Ber. C 57.38 H 7.88 Gef. C 57.25 H 7.90

7. *5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranol-(4) (VI):* Durch 1stdg. Kochen von 5 g V und 3.5 g Phloroglucin in 100 ccm 2 *n* HCl. Nach Absaugen des ziegelroten Niederschlages und Eindampfen des Filtrats wurden 3.5 g eines dickflüssigen Niederschlages erhalten, der bald kristallisierte. Schmp. 143° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

$C_8H_{16}O_4$ (176.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.77 H 9.04

Triacetat von VI: Schmp. 59.5 – 60° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus sek. Butylalkohol).

$C_{14}H_{22}O_7$ (302.3) Ber. C 55.62 H 7.34 Gef. C 55.72 H 7.31

8. *5-Methyl-5-[α -hydroxymethyl- β -hydroxy-propionyl]-1.3-dioxan (VII)*: In einem 20-l-Rundkolben mit Thermometer und mechanischem Rührwerk versetzte man eine auf 15° gekühlte Mischung aus 2448 g *5-Methyl-5-acetyl-1.3-dioxan*⁸⁾ (17 Mol), 3400 g einer 30-proz. *Formaldehydlösung* (34 Mol) und 12.75 l Wasser mit 238 g 95-proz. Calciumhydroxyd und rührte 48 Stdn. bei 15 – 17°. Alsdann wurde mit 150 ccm 2 *n* H_2SO_4 neutralisiert, nach einiger Zeit vom ausgefallenen $CaSO_4$ abgesaugt, und das klare Filtrat i. Vak. auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei mußte wiederholt vom frisch auskristallisierenden $CaSO_4$ abfiltriert werden. Die letzten Anteile Wasser im Rückstand wurden zum Schluß bei kochendem Wasserbad vertrieben und der leicht trübe Rückstand durch ein beheiztes Faltenfilter geklärt. Die etwa 80° warme Schmelze (2267 g) vermischte man mit dem gleichen Volumen Essigester; bei langsamem Abkühlen kristallisierte *VII* aus¹²⁾. Ausb. 987 g. Schmp. 107 – 108° (nach 4 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

$C_9H_{16}O_5$ (204.2) Ber. C 52.93 H 7.90 Gef. C 52.79 H 7.84

Diacetat von VII: Schmp. 56°.

$C_{13}H_{20}O_7$ (288.3) Ber. C 54.15 H 7.00 Gef. C 54.07 H 6.89

Formal von VII: Beim Erhitzen von *VII* mit stöchiometrischen Mengen *Paraformaldehyd* in Gegenwart von wenig *p*-Toluolsulfonsäure. Schmp. 58° (nach 2 maligem Umkristallisieren aus Wasser).

$C_{10}H_{16}O_5$ (216.2) Ber. C 55.54 H 7.46 Gef. C 55.44 H 7.43

Bei der Einwirkung von Semicarbazid-hydrochlorid/Kaliumacetat auf *VII* trat keine Semicarbazon-Bildung ein.

9. *1.1.3.3-Tetramethylol-butanon-(2) (VIII)*: 70 g *VII* (0.34 Mol) wurden mit 43.2 g *Phloroglucin* (0.34 Mol) in 1360 ccm 2 *n* H_2SO_4 2 1/2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit entstand eine gelbliche Trübung, die sich schnell verstärkte und bald in eine orangerote Fällung überging. Nach Absaugen des *Phloroglucids* wurde mit Natronlauge neutralisiert und die farblose Lösung i. Vak. eingedampft. Das dabei dauernd auskristallisierende Salz wurde wiederholt abfiltriert. Schließlich nahm man den Rückstand in Isopropylalkohol auf und saugte von den letzten Salzresten ab. Der lösungsmittelfreie Rückstand (59.8 g) erstarrte über Nacht zu einem Kristallisat, das 3 mal aus Methyläthylketon umkristallisiert wurde. Schmp. 85 – 86°.

$C_8H_{16}O_5$ (192.2) Ber. C 49.98 H 8.39 Gef. C 49.91 H 8.24

Tetra-p-nitrobenzoat von VIII: Schmp. 204 – 205° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Dioxan).

$C_{36}H_{28}N_4O_{17}$ (788.6) Ber. C 54.83 H 3.57 N 7.13 Gef. C 54.71 H 3.55 N 7.12

VIII reagierte weder mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin noch mit Semicarbazid-hydrochlorid/Kaliumacetat.

10. *5-Methyl-5-[α,γ -dihydroxy- β -methylol-propyl]-1.3-dioxan (IX)*

a) *Durch Hydrierung von VII*: Eine Lösung von 100 g *VII* wurde in einem 1-l-Autoklaven aus Remanit-Stahl mit Hubrührung bei 125 – 140° und 70 – 100 at Wasserstoffdruck gehalten. Nach 7 Stdn. Rührzeit war die Wasserstoffaufnahme beendet. Durch Aufarbeiten der kontakt-

¹²⁾ In der Mutterlauge war noch *5-Methyl-5-[α,γ -dihydroxy- β -methylol-propyl]-1.3-dioxan (IX)* enthalten. Die Isolierung ist unter 10b) beschrieben.

freien Lösung erhielt man 98 g einer dickflüssigen Substanz, die beim Abkühlen kristallisierte. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Essigester blieb der Schmp. bei 68° konstant.

$C_9H_{18}O_5$ (206.2) Ber. C 52.41 H 8.80 Gef. C 52.42 H 8.69

Formal von IX: Durch Verschmelzen von stöchiometrischen Mengen IX mit *Paraformaldehyd* i. Vak. bei 150° in Gegenwart von wenig *p*-Toluolsulfonsäure. Schmp. 113° (nach 6 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol).

b) *IX als Nebenprodukt bei der Darstellung von VII:* Nach der Gewinnung des auskristallisierten VII wurde die Mutterlauge soweit eingengt, daß pro Vol. Rückstand etwa das gleiche Vol. Essigester als Lösungsmittel zurückblieb. Die eingengte Mutterlauge impfte man nach dem Abkühlen in Eis mit Kristallen von IX an. Bald danach setzte Kristallisation ein, die sich im Kühlschrank vervollständigte. Ausb. 410 g IX, Schmp. 65–67° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol). Nach weiterem Umkristallisieren aus Essigester stieg der Schmp. auf 68°.

$C_9H_{18}O_5$ (206.2) Ber. C 52.41 H 8.80 Gef. C 52.58 H 8.57

11. *J.1.3.3-Tetramethylol-butanol-(2) (X):* 20.6 g IX (0.1 Mol) und 12.6 g *Phloroglucin* (0.1 Mol) wurden in 400 ccm 2 *n* H_2SO_4 2½ Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Formaldehyd-phloroglucid wurde abgesaugt und das farblose Filtrat mit Natronlauge neutralisiert. Durch Eindampfen der Lösung i. Vak. auf dem Wasserbade erhielt man 18.1 g einer viskosen Flüssigkeit, die anschließend als verdünnte wäßrige Lösung über die Ionenaustauscher Permutit RS und ES völlig entsalzt wurde. Die gereinigte Substanz ließ sich nun praktisch ohne Zers. i. Vak. der Ölpumpe destillieren. Sdp._{0.05} 245–249°, Schmp. 72–73° (nach 3 maligem Umkristallisieren aus sek.-Butanol/Methyläthylketon).

$C_8H_{18}O_5$ (194.2) Ber. C 49.47 H 9.34 Gef. C 49.27 H 9.18

Tetra-p-nitrobenzoat von X: Aus X und *p*-Nitrobenzoylchlorid in Dioxan. Schmp. 190–191° (aus Dioxan).

$C_{36}H_{30}N_4O_{17}$ (790.6) Ber. C 54.69 H 3.83 N 7.09 Gef. C 54.99 H 3.98 N 7.01