

$C_6H_{13}O_6N$. Ber. C 36.92, H 6.66, N 7.18.
Gef. » 36.87, 36.59, » 6.88, 6.88, » 7.20, 7.03.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in 10 g Wasser ausgeführt.

0.1095 g Sbst. Δ 0.11°. — 0.1616 g Sbst. Δ 0.156°.

Ber. M 195.1. Gef. M 184, 192.

In Wasser fanden wir die Säure entsprechend den Angaben von Fischer und Tiemann optisch fast inaktiv. Ihr optisches Drehungsvermögen in 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Salzsäure entsprach den Angaben von E. Fischer und H. Leuchs¹⁾, die $[\alpha]_D^{18} = -14.81$ und -14.65 fanden.

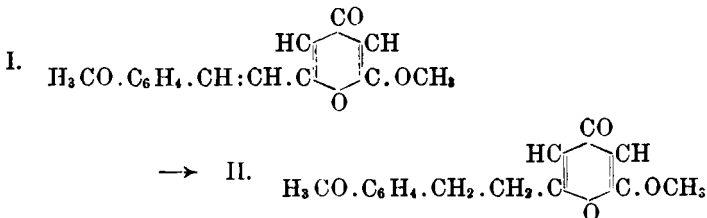
0.4929 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 8.0327 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht -0.93° . $d^{20} = 1.0400$. $[\alpha]_D^{20} = 14.57^\circ$.

82. W. Borsche: Über die katalytische Reduktion der γ -Pyrone.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Vor kurzem²⁾ habe ich mit Fr. M. Gerhardt zusammen gefunden, daß Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, in dem wir ein α -Methoxy- α_1 -*p*-methoxystyryl- γ -pyron (I.) erkannten, bei der katalytischen Reduktion nach Paal eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$, Dihydro-yangonin (II.) liefert:

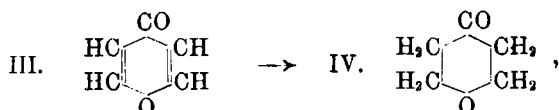


Es lagert also nur an die Benzol- und γ -Pyrone ring verknüpfende Äthylengruppe Wasserstoff an, während der Pyrone ring selbst unangegriffen bleibt. Nun werden die γ -Pyrone trotz ihres vielfach eigenartigen Verhaltens in der Regel doch als doppelt α, β -ungesättigte Ketone betrachtet. Da letztere katalytisch ganz besonders leicht zu den gesättigten Ketonen reduziert werden können³⁾, war das

¹⁾ B. 36, 24 [1903].

²⁾ B. 47, 2902 [1914]. ³⁾ s. darüber z. B. B. 45, 46 [1912].

abweichende Verhalten des Yangonins für uns einigermaßen überraschend und veranlaßte mich, bei nächster Gelegenheit γ -Pyron (III.) und verschiedene seiner einfachsten Abkömmlinge der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Dabei ergab sich, daß sich in ihnen der Pyronring verhältnismäßig glatt reduzieren läßt. Schüttelt man sie bei Atmosphärendruck bis zum Aufhören der Absorption mit Palladium und Wasserstoff, so werden zwei Moleküle davon aufgenommen und Tetrahydro- γ -pyrone = γ -Keto-pentamethylenoxyde gebildet:



Verbindungen von einem Typus, von dem bisher gerade die einfachsten Vertreter noch nicht bekannt, auf dem eben angedeuteten Wege jetzt aber bequem zugänglich geworden sind. Ich habe mich zu ihrer genaueren Erforschung mit Hrn. A. Mehner vereinigt und hoffe, der heutigen vorläufigen Mitteilung meiner eigenen Versuche bald weiteres über die Ergebnisse unserer gemeinsamen Arbeit folgen lassen zu können.

Experimentelles.

I. Tetrahydro- γ -pyron, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (IV).

15 g γ -Pyron wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 4 ccm einprozentiger Gummiarabikum- und 2 ccm zweiprozentiger PdCl_2 -Lösung hinzugefügt und unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff gesättigt. Dann wurde der Inhalt des Schüttelgefäßes mit dem gleichen Volumen Wasser herausgespült, vom Pd abdestilliert und aus dem Destillat durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat das rohe Tetrahydro- γ -pyron als gelbliches Öl abgeschieden. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat kochte es bei 742 mm zunächst von 160—180°, nach wiederholtem Fraktionieren in der Hauptsache von 163—166⁰¹). Es bildete eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und großer Flüchtigkeit, die sich mit Wasser in weitgehenden Grenzen mischt, und wurde mit folgendem Ergebnis analysiert:

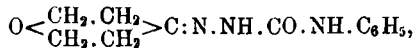
¹⁾ Für γ -Pyron fand ich unter denselben Bedingungen den auch in der Literatur angegebenen Sdp. 215—217°. Einem ähnlich starken Abfall des Siedepunktes infolge der Hydrierung bin ich auch beim α, α_1 -Dimethyltetrahydro- γ -pyron und beim Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester begegnet. Es scheint sich also dabei um einen typischen Zug im Verhalten der γ -Pyrone zu handeln, dem wir bei der Fortführung der Untersuchung besondere Aufmerksamkeit schenken werden.

0.2045 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₅H₉O₂. Ber. C 59.96, H 8.06.

Gef. » 59.70, » 8.06.

Von den bisher gewonnenen Abkömmlingen des Tetrahydro- γ -pyrons ist das Semicarbazon sehr reichlich in Wasser löslich und daher zu seinem Nachweis nicht besonders geeignet, um so besser dagegen das Phenylcarbaminsäure-hydrazon:



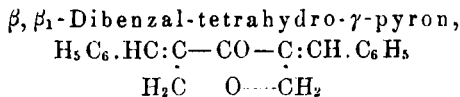
das sich auch aus verdünnten wässrigen Lösungen des Ketons auf Zusatz von Phenylcarbaminhydrazid-chlorhydrat fast augenblicklich in feinen, farblosen Nadeln abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es bei 169°.

0.2552 g Sbst.: 0.5800 g CO₂, 0.1535 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. C 61.74, H 6.48.

Gef. » 61.99, » 6.73.

Zum bequemen Nachweis des Tetrahydro- γ -pyrons können ferner seine Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden dienen, die sich ebenso leicht wie die entsprechenden R-Pentanon- und R-Hexanonderivate bilden und durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Zur Darstellung von:



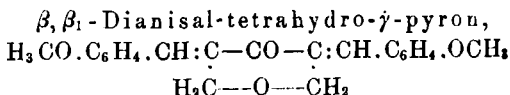
verdünnte ich 1 g Keton mit 6 ccm Alkohol und versetzte dann mit 2.1 g Benzaldehyd und 2 ccm 10-proz. Natronlauge. Die Mischung färbte sich dabei unter ziemlich lebhafter Erwärmung dunkelgelb, begann Krystallblättchen abzuscheiden und war nach wenigen Minuten vollkommen erstarrt. Das Reaktionsprodukt löste sich nur schwierig in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform. Aus einer Mischung beider kam es in prächtigen, hellgelben Blättern von rhombischem Umriß und dem Schmp. 185° heraus.

0.1909 g Sbst.: 0.5770 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 82.57, H 5.84.

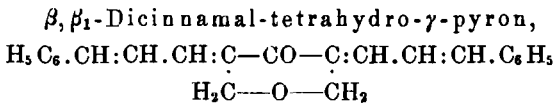
Gef. » 82.43, » 5.96.

Auf dieselbe Weise gewann ich:



Es krystallisiert aus Chloroform + Alkohol in feinen, gelben Nadeln; sie schmelzen bei 179—180° zu einer trüben, bei 222—223° sich klärenden Flüssigkeit.

0.1743 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.0952 g H₂O.
 C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 74.97, H 5.99.
 Gef. » 74.79, » 6.11.



wird aus seiner Lösung in siedendem Chloroform durch Alkohol in leuchtend gelben Blättchen vom Schmp. 213—214° gefällt und von SO₄H₂ mit tiefblauer Farbe aufgenommen.

0.1877 g Sbst.: 0.5791 g CO₂, 0.1072 g H₂O.
 C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 84.11, H 6.14.
 Gef. » 84.15, » 6.39.

II. α, α_1 -Dimethyl-tetrahydro- γ -pyron,

$$\text{H}_2\text{C—CO—CH}_2$$

$$\text{H}_2\text{C.HC—O—CH.CH}_3$$

Die Reduktion des in der doppelten Menge Wasser gelösten α, α_1 -Dimethyl- γ -pyrons zur Tetrahydroverbindung gelingt unter ganz denselben Bedingungen wie die des einfachen γ -Pyrons, erfordert aber sehr viel längere — nach meinen bisherigen Erfahrungen etwa die vierfache — Zeit zu ihrer Vollendung¹⁾. Das Rohprodukt wurde in diesem Fall direkt aus dem Reaktionsgemisch ausgesalzen und nach mehrtägigem Trocknen über Natriumsulfat unter gewöhnlichem Druck (737 mm) fraktioniert. Die Hauptfraktion kochte dabei um 170°, sie zeigte in ihren äußeren Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit der nicht methylierten Verbindung.

0.2165 g Sbst.: 0.5158 g CO₂, 0.1868 g H₂O. — 0.1665 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3986 g CO₂, 0.1427 g H₂O.
 C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.
 Gef. » 64.98, 65.29, » 9.65, 9.58.

α, α_1 -Dimethyl-tetrahydro- γ -pyron-semicarbazon fällt als weiße Krystallmasse aus, wenn man das Keton, mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt, mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat reagieren läßt. Es löst sich in etwa 10 Tln. heißem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in derben, kleinen Prismen vom Schmp. 192° ab.

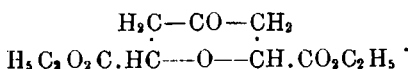
0.1995 g Sbst.: 0.3783 g CO₂, 0.1509 g H₂O.
 C₈H₁₅O₂N₃. Ber. C 51.83, H 8.16.
 Gef. » 51.72, » 8.46.

¹⁾ Substituenten in α -Stellung scheinen also die Aufnahmefähigkeit des γ -Pyronringes für Wasserstoff herabzusetzen. Damit würde auch das eingangs erwähnte Verhalten des Yangonins bei der katalytischen Reduktion seine Aufklärung finden.

Charakteristisch ist auch hier wieder das Phenylcarbaminsäure-hydrazon, das nicht von Wasser, aber ziemlich leicht von siedendem Alkohol aufgenommen wird und daraus in langen, farblosen, bei 211—212° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Dagegen hat α, α_1 -Dimethyl-tetrahydro- γ -pyron anscheinend keine besondere Neigung, sich mit aromatischen Aldehyden zu normalen Kondensationsprodukten zu vereinigen. Wenigstens sind alle meine Versuche nach dieser Richtung bis jetzt erfolglos geblieben.

III. Tetrahydro- γ -pyron- α, α_1 -dicarbonsäure-diäthylester (Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester),



Die Umwandlung des Chelidonsäure-diäthylesters in das Tetrahydroderivat habe ich wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit in verdünntem Alkohol (auf 10 g Ester 50 ccm + 50 ccm Wasser) im übrigen aber unter denselben Bedingungen wie vorher vorgenommen. Nach ihrer Vollendung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand, der einige braune Öltropfen ausgeschieden hatte, mit viel festem Kaliumcarbonat versetzt und wiederholt mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach mehrtägigem Stehen über Natriumsulfat beim Verdampfen ein zähflüssiges Öl; Sdp._{17 mm} des flüchtigen Anteiles 200—215°, im Kolben blieb ein nicht ganz unerheblicher, nicht unzersetzt flüchtiger Rückstand. Das Destillat war nur noch schwach gefärbt und schied im ungeheizten Arbeitsraum (bei + 5°) nach einiger Zeit farblose, dünne Prismen von Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 80—82° schmolzen.

0.2122 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.1252 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₆. Ber. C 54.07, H 6.60.

Gef. » 54.16, » 6.60.

Das Phenylcarbaminsäure-hydrazon des Esters wird aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 164° erhalten.

0.1598 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₈H₂₃O₆N₃. Ber. C 57.26, H 6.15.

Gef. » 57.45, » 6.27.