

**213. J. v. Braun und Z. Köhler: Synthesen in der Pyran-Reihe. (Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]  
(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Vor einer Reihe von Jahren hat J. Sand, dem wir die Darstellung des  $\beta, \beta'$ -Dijodäthers,  $J \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot J$ , verdanken, gezeigt<sup>1)</sup>, daß dieses Jodid bei Gegenwart von Alkali mit Toluolsulfamid glatt unter Bildung des Morpholinringes,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$ , reagiert. Nachdem später Clarke<sup>2)</sup> auf ähnliche Weise einige tertiäre Morpholinderivate synthetisiert hat, und nachdem wir selber gelegentlich einer Untersuchung, über die später berichtet werden soll, an weiteren Beispielen die große Tendenz zur Bildung des Morpholinringes aus dem Dijodäther kennen gelernt hatten, trat von selber die Frage auf, ob die fünfgliedrige Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette nicht auch ringförmig an Kohlenstoff unter Bildung von Pyranderivaten angegliedert werden könnte. Das ist, wie uns einstweilen die Versuche mit Malonester zeigten, der Fall, und das eröffnet den Ausblick auf die Synthese einer langen Reihe von Verbindungen mit dem Komplex  $O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$ , die bis jetzt, abgesehen vom Tetrahydropyran,  $O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH_2$ , selbst und einigen seiner Methylderivate<sup>3)</sup> noch ganz unbekannt sind.

Setzt man den durch Wasserdampf-Destillation gereinigten<sup>4)</sup>  $\beta, \beta'$ -Dijodäther zu einer alkoholischen Auflösung von 2 Atomen Natrium und einem Molekül Malonsäurediäthylester, so erfolgt schon in der Kälte eine Reaktion unter Erwärmung der Flüssigkeit. Man läßt über Nacht stehen, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, was nach ca. 2 Stunden der Fall ist, und destilliert mit Wasserdampf. Während im Rückstand in geringer Menge ein schwach jodhaltiges, schweres, auch im Vakuum nicht unzersetzt siedendes Öl zurückbleibt, verflüchtigt sich — allerdings langsam — ein viel leichteres Öl, das beim Fraktionieren unter 19 mm bis 140° einen kleinen im wesentlichen aus Malonsäurediäthylester bestehenden Vorlauf und bei 140—160° (Hauptmenge nur 150°) eine im wesentlichen aus Tetrahydropyran- $\gamma, \gamma$ -dicarbonsäureäthylester,  $O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C(CO_2 C_2 H_5)_2$ , bestehende Hauptfraktion (65 % der

<sup>1)</sup> B. 34, 2906 [1901].    <sup>2)</sup> Soc. 101, 1788 [1912].

<sup>3)</sup> Vergl. Meyer-Jacobson II, 3, 696 [1916].    <sup>4)</sup> Sand, l. c.

Theorie) liefert. Der Destillationsrückstand ist sehr gering. Beim nochmaligen Destillieren verflüchtigt sich das neue Pyrandervat unter 21 mm fast der ganzen Menge nach bei 152—155° und ist, wie aus dem Verhalten bei der Verseifung hervorgeht, als fast rein zu betrachten; völlig scharfe Analysenzahlen waren infolge einer Spur Jod, die auch beim Fraktionieren nicht wegging, nicht zu erhalten.

$\gamma,\gamma$ -Tetrahydropyran-dicarbonensäure,  $O \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(CO_2H)_2$ .

Versetzt man den Ester mit der wäßrigen Lösung von 2.5 Mol. KOH und ein wenig Alkohol und erwärmt gelinde unter Umschütteln, so findet schnell Auflösung statt. Nach 15 Minuten filtriert man von ein paar ungelösten Öltropfen durch feuchtes Papier, dunstet zur Vertreibung des Alkohols etwas ein, setzt konzentrierte Salzsäure zu und extrahiert die klar bleibende Flüssigkeit erschöpfend mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die Dicarbonensäure als bräunliches, sehr schnell erstarrendes Öl zurück, das nach Abpressen auf Ton rein weiß wird. Sie löst sich fast gar nicht in Petroläther, nicht allzu leicht in Äther und wird aus einem Gemisch der beiden Lösungsmittel in farblosen Blättchen vom Schmp. 172—173° erhalten.

0.1208 g Subst.: 0.2148 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 48.28, H 5.75.

Gef. » 48.49, » 5.68.

$\gamma$ -Tetrahydropyran-carbonsäure,  $O \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$ .

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die Dicarbonensäure Kohlendioxyd und geht quantitativ in die Monocarbonensäure über. Zur Darstellung dieser letzteren nimmt man das Erhitzen im evakuierten Destillierkolben vor und treibt das Zersetzungsprodukt in die Vorlage über, wo es sich als farbloses, sehr schnell erstarrendes Öl sammelt. Der Schmelzpunkt liegt sofort scharf bei 87° und ändert sich auch nicht beim Umkrystallisieren aus Äther.

0.1269 g Subst.: 0.2562 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 55.06, » 7.76.

In Petroläther löst sich die Tetrahydropyran-carbonsäure sehr schwer, in Wasser leicht mit stark saurer Reaktion. Sie dürfte, sobald die äußeren Bedingungen ein ergiebigeres Arbeiten mit dem Dijodäther zulassen werden, ein für viele Umsetzungen dankbares Ausgangsmaterial abgeben.