

SIGURD OLSEN und RAGNAR BREDOCH

Zur Kenntnis sauerstoffhaltiger Ringsysteme

Die Synthese des Oxa-cycloheptanons-(4) und des 4,4¹-Oxido-4-methyl-tetrahydropyrans

Aus dem Chemischen Institut der Universität Blindern-Oslo

(Eingegangen am 9. April 1958)

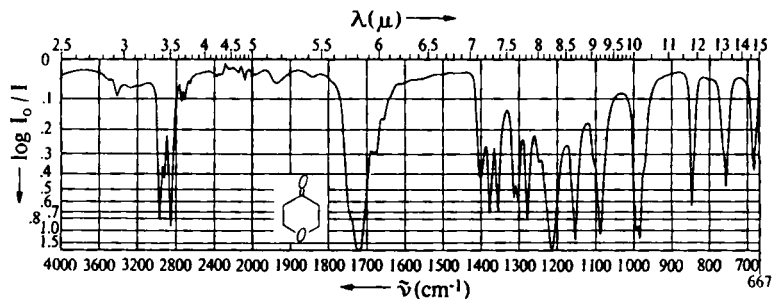
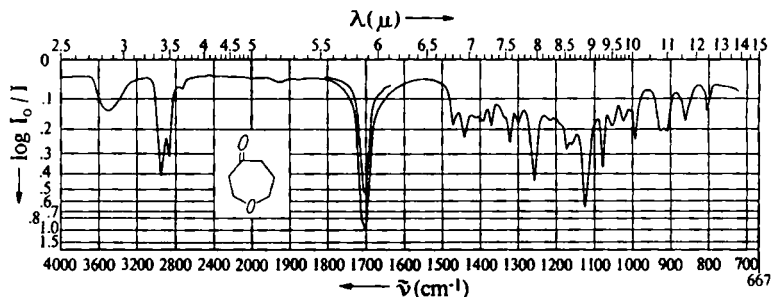
Die Synthese des Oxa-cycloheptanons-(4) und des 4,4¹-Oxido-4-methyl-tetrahydropyrans gelang durch Ringerweiterung des Tetrahydro- γ -pyrons mit Diazomethan. — Das Oxa-cycloheptanon-(4) wurde zum Oxa-cycloheptanol-(4) hydriert und dieses über das Acetat und das Oxa-cyclohepten-(3) in das bekannte Oxa-cycloheptan übergeführt. Das 4,4¹-Oxido-4-methyl-tetrahydropyran ließ sich zum 4-Formyl-tetrahydropyran umlagern, das sich leicht dimerisiert bzw. zum 4-Carboxy-tetrahydropyran autoxydiert.

Wie kürzlich gezeigt wurde, lassen sich die Skelette zahlreicher organischer Naturstoffe theoretisch durch die Anwendung bekannter elektrophiler Additionsmechanismen (Aldol- bzw. Acyloin-Reaktionen) aus „Lävulin“-Einheiten, d. h. aus Lävulin-aldehyd bzw. dessen oxydativen oder reduktiven Derivaten, und Formaldehyd unter gelegentlicher Hinzuziehung anderer kleiner Carbonyl-Einheiten, z. B. Methylglyoxal, aufbauen¹⁾. Den ersten praktischen Erfolg in dieser Richtung stellt die säurekatalysierte Aldolkondensation der Lävulinsäure mit überschüssigem Formaldehyd dar, die ohne weiteres zu einem *perhydroxymethylierten* Derivat des Antibiotikums *Patulin* führt²⁾. Für die Synthese anderer Naturstoffklassen auf diesem Wege ist es jedoch eine unbedingte Voraussetzung, an den aktiven Zentren (α -, β - oder δ -Kohlenstoffatome) der verwendeten „Lävulin“-Einheiten nur *eine* oder *zwei Hydroxymethylgruppen selektiv* zu einem mehr oder weniger spezifischen Kondensat zu fixieren, mit dessen Hilfe der weitere Aufbau in der gewünschten Richtung fortgesetzt werden kann. — Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die selektive Hydroxymethylierung von „Lävulin“-Einheiten war die unabhängige Darstellung des δ -Hydroxymethyl-lävulinalkohols bzw. seiner cyclischen Anhydroform, des Oxa-cycloheptanons-(4) (III), erforderlich. In der Formel III stellen C-3 bis C-7 die „Lävulin“-Einheit des Lävulinalkohols und C-2 die δ -Hydroxymethylgruppe dar, die den Ring aufbauen. Verbindungen mit diesem Ringsystem sind — da es sich im Sinne der Theorie¹⁾ von „Lävulin“- und C₁-Einheiten ableitet — in der Natur zu erwarten. Das Ringsystem des Oxa-cycloheptens-(3) (VII) tritt in kondensierter Form in der Struktur des *Strychnins*³⁾ auf. Der perhydrierte Grundkörper dieser Reihe, das Oxa-cycloheptan (1,6-Oxido-hexan,

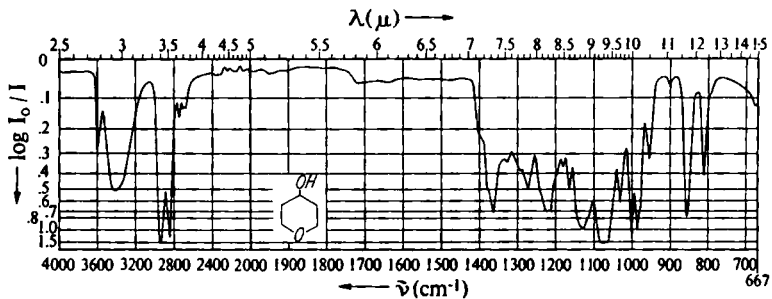
¹⁾ S. OLSEN, Vortrag anlässlich des XVI. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie in Paris am 18. Juli 1957 (Veröffentlichung demnächst).

²⁾ S. OLSEN, Acta chem. scand. 9, 955 [1955].

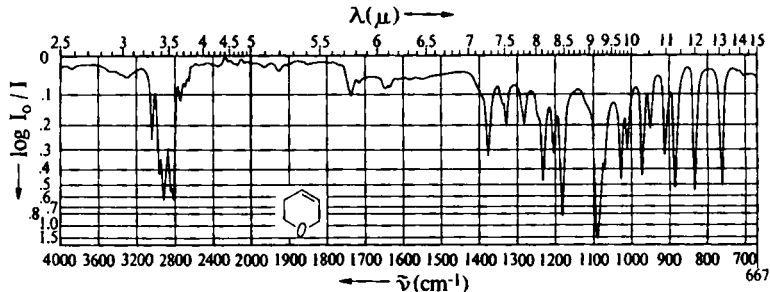
³⁾ R. ROBINSON, Experientia [Basel] 2, 28 [1946]; R. B. WOODWARD, M. P. CAVA, W. D. OLLIS, A. HUNGER, H. U. DAENIKER und K. SCHENKER, J. Amer. chem. Soc. 76, 4749 [1954].

Abbild. 1. IR-Spektrum von Tetrahydro- γ -pyron

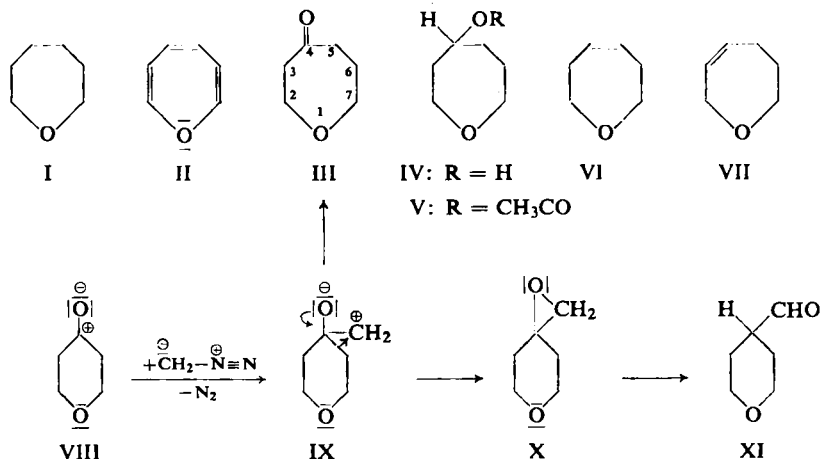
Abbild. 2. IR-Spektrum von Oxa-cycloheptanon-(4) (III)



Abbild. 3. IR-Spektrum von 4-Hydroxy-tetrahydropyran

Abbild. 4. IR-Spektrum von Δ^3 -Dihydropyran

Hexamethylenoxyd, Epan) (I) wurde erstmalig von A. FRANKE und Mitarbb.⁴⁾ aus Hexandiol-(1.6) durch Cyclisierung mittels Schwefelsäure und später von A. MÜLLER und W. VANC⁵⁾ durch Cyclisierung mittels Bromwasserstoffs – in beiden Fällen in minimaler Ausbeute – erhalten. Abgesehen von der mit diesen Darstellungsweisen verbundenen höchst unbefriedigenden Ausbeute kommt das Oxa-cycloheptan (I) aber auch wegen seiner chemischen Inaktivität für synthetische Zwecke nicht in Betracht. Insbesondere ist diese Substanz ungeeignet als Schlüsselverbindung zur Darstellung des bisher unbekanntes, aber wegen der Möglichkeit einer aromatischen Mesomeriestabilisierung theoretisch interessanten *Oxa-cycloheptatriens* (II).



Die Synthese des bisher ebenfalls unbekanntes Oxa-cycloheptanons-(4) (III) gelang durch Ringerweiterung⁶⁾ des Tetrahydro- γ -pyrons (IR-Spektrum s. Abbild. 1), das in der ionogenen Grenzstruktur (VIII) mit Diazomethan reagiert; das ionische Intermediärprodukt IX stabilisiert sich auf zweierlei Weise, nämlich zum siebengliedrigen *Ringketon* (III) (ca. 60% d. Th.) und zum 4.41-Oxido-4-methyl-tetrahydropyran (X) (ca. 23% d. Th.). Das IR-Spektrum des Oxa-cycloheptanons-(4) (III) (s. Abbild. 2) zeigt eine starke Carbonylbande bei 1703 cm^{-1} . Zum Vergleich werden die IR-Spektren des 4-Hydroxy-tetrahydropyrans (s. Abbild. 3) und des Δ^3 -Dihydropyrans (s. Abbild. 4) angeführt, die ebenfalls im Bereiche der antisymmetrischen C—O—C-Dehnfrequenz ($1150\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$)⁷⁾ charakteristische Banden aufweisen. — Das Oxa-cycloheptanon-(4) (III) ist charakterisiert durch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon und das Phenylsemicarbazon. Der Konstitutionsbeweis erfolgte *indirekt* durch oxydative Spaltung mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung. Hierbei entstand in erheblicher Menge

⁴⁾ A. FRANKE und F. LIEBEN, Mh. Chem. 35, 1433 [1914]; A. FRANKE und A. KROUPA, ebenda 69, 167 [1936].

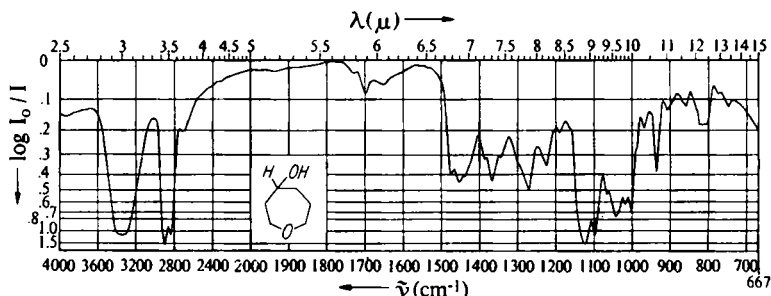
⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 669 [1944].

⁶⁾ Eine Ringerweiterung durch Diazomethan bzw. Nitrosomethylurethan wurde für das Cyclohexanon von E. MOSETTIG und A. BURGER (J. Amer. chem. Soc. 52, 3456 [1930]), für das Thiapyron von C. G. OVERBERGER und A. KATCHMAN (J. Amer. chem. Soc. 78, 1965 [1956]) beschrieben.

⁷⁾ H. TSCHAMLER und R. LEUTNER, Mh. Chem. 83, 1502 [1952].

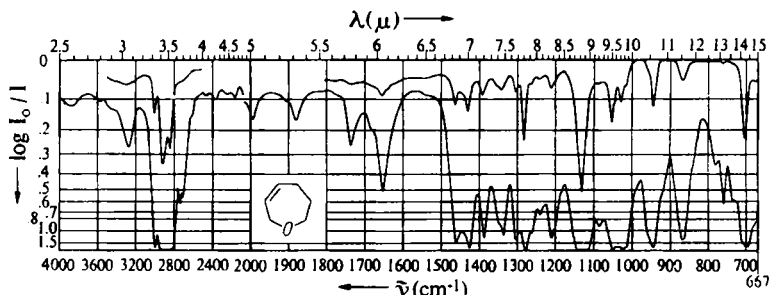
Bernsteinsäure, was — da Seitenketten nicht in Betracht kommen — nur durch eine oxydative Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 und der Ätherbindung erklärbar ist. Der direkte Konstitutionsbeweis gründet sich auf die Reduktion zum *Oxa-cycloheptanol-(4)* (IV), dessen *Acetat V* bei der Destillation mit *p*-Toluolsulfonsäure in das *Oxa-cyclohepten-(3)* (VII) überging. Das letztere ließ sich zu dem bekannten *Oxa-cycloheptan* (I) hydrieren. In diesem wurde der Ring durch Bromwasserstoff unter Entstehung des *1.6-Dibrom-hexans* geöffnet und das Dibromid nach A. MÜLLER und W. VANC⁵⁾ mit überschüssigem Natriumphenolat in das bekannte *1.6-Diphenoxy-hexan* übergeführt.

Die Reduktion von III gelang sowohl mit *Lithiumaluminiumhydrid* als auch *katalytisch*. Das früher nicht dargestellte *Oxa-cycloheptanol-(4)* (IV) ist eine farblose, hygroskopische, ziemlich dickflüssige Substanz vom Sdp.₈ 84—86° (IR-Spektrum s. Abbild. 5). Es bildet ein *Phenylurethan* und ein *α -Naphthylurethan*. Die Äther-



Abbild. 5. IR-Spektrum von *Oxa-cycloheptanol-(4)* (IV)

bindungen in IV werden beim Kochen mit 2 *n* HCl nicht angegriffen. Mit Acetanhydrid entsteht das 4-Acetoxy-oxa-cycloheptan (V), dessen Ring mit Acetylbromid in Gegenwart von Zinkchlorid nach einer früher beschriebenen Methode⁸⁾ geöffnet werden kann. Beim Destillieren des Acetates V mit *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat nach dem früher in anderen Fällen benutzten Verfahren⁹⁾ erhielt man erstmalig *Oxa-cyclohepten-(3)* (VII) in etwa 50% Ausbeute als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 98—100° (IR-Spektrum s. Abbild. 6). Die Lage der Doppelbindung ergibt sich aus der



Abbild. 6. IR-Spektrum von *Oxa-cyclohepten-(3)* (VII)

8) S. OLSEN, Acta chem. scand. 5, 1169 [1951].

9) S. OLSEN, Acta chem. scand. 4, 904 [1950].

Oxydation mit einer alkalischen Permanganat-Lösung. Das dabei entstandene Säuregemisch wurde neben Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure als Vergleichssubstanzen chromatographiert (Lösungsmittel-System n-Butanol/Armeisensäure/Wasser (4:1:5), Indikator Bromkresolgrün). Das Chromatogramm zeigte den der *Bernsteinsäure* zukommenden Fleck, während Malonsäure, die sich bei der Oxydation des Oxa-cycloheptens-(4) (VI) hätte bilden müssen, darin nicht auftrat. — Die Hydrierung von VII führte zum Oxa-cycloheptan (I), dessen physikalische Konstanten und chemische Eigenschaften mit den aus der Literatur bekannten⁵⁾ übereinstimmen. Bei der Destillation des 4.4¹-Oxido-4-methyl-tetrahydropyrans (X) mit Zinkchlorid entstand das bisher unbekannte 4-Formyl-tetrahydropyran (XI), das nicht in reiner Form, sondern nur im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial erhalten wurde. Beim Aufbewahren dieses Gemisches im verschlossenen Gefäß dimerisierte sich der Aldehyd zu einer kristallinen Verbindung (C₆H₁₀O₂)₂ vom Schmp. 218–223°. In einer Sauerstoffatmosphäre entstand daneben die bekannte Tetrahydropyran-carbonsäure-(4), die im Schmelzpunkt (88–90°) mit dem von J. V. BRAUN und Z. KÖHLER¹⁰⁾ hergestellten Präparat übereinstimmt. Das monomere 4-Formyl-tetrahydropyran (XI) bildet ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon und ein Semicarbazon. — Für die Aromatisierung von VII zum Oxa-cycloheptatrien (II) käme präparativ der Weg über das Dibromid, das Distearat und das Oxa-cycloheptadien-(2.4) in Betracht. Das Dien wäre in der Aromatisierungstendenz dem Cyclohexadien oder dem Dihydrofuran vergleichbar. Die Dehydrierung des Cyclohexadiens zu Benzol erfolgt mit schwach exothermer Wärmetönung (5.6 kcal)¹¹⁾. Auch die Dehydrierung des Dihydrofurans zu Furan gelang auf rein thermischem Wege¹²⁾. Wir wählten zunächst das Verfahren der katalytischen Dehydrierung an auf 350° erhitztem 10-proz. Palladium-Asbest in Anwesenheit von Luftsauerstoff. Bei der Aufarbeitung erhielten wir jedoch im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Wir danken Herrn Zivil-Ing. JOHAN LOTHE und FrI. Magister ELSE AUGDAHL für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn cand. real. ERIK AALRUST für deren zeichnerische Ergänzungen, Herrn cand. real. ARNE HENRIKSEN für die Aufnahme einiger Chromatogramme und Herrn Dr. KARL WÜLFERT vom Yrkeshygienisk institutt, Oslo, für eine Destillation an der Drehbandkolonne. — Dem FRIDTJOF NANSEN FOND und NORGES ALMENVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD sind wir für finanzielle Unterstützung verbunden.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1657 [1917].

¹¹⁾ G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. RUHOFF, H. A. SMITH und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 146 [1936].

¹²⁾ S. OLSEN, Acta chem. scand. **4**, 473 [1950].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *4-Acetoxy-tetrahydropyran*: *Butandiol-(1.3)-diacetat* wurde nach der früher angegebenen Vorschrift⁹⁾ mit *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat bei Atmosphärendruck destilliert und das Destillat, das neben dem *Allylcarbinol-acetat* die abgespaltene Essigsäure enthielt, ohne weiteres nach Zusatz von konz. Schwefelsäure und einer weiteren Menge Eisessig mit der gemäß dem früheren Versuch¹³⁾ berechneten Menge *Paraformaldehyd* umgesetzt. Das *4-Acetoxy-tetrahydropyran* hatte den Sdp.₉ 71.5°, n_D^{20} 1.4413, d_4^{20} 1.0692, *MR* 35.62 (ber. 35.62).

2. *4-Hydroxy-tetrahydropyran*: Aus 269 g *4-Acetoxy-tetrahydropyran* erhielt man durch Umesterung mit methanol. Salzsäure 188 g *4-Hydroxy-tetrahydropyran* vom Sdp.₁₃ 88.5°, n_D^{20} 1.461, d_4^{20} 1.0649, *MR* 26.20 (ber. 26.25) (IR-Spektrum s. Abbild. 3).

p-Nitro-benzoat: Schmp. 69–71° (aus Petroläther).

Phenylurethan: Schmp. 97–99° (aus Ligroin).

$C_{12}H_{15}NO_3$ (221.3) Ber. C 65.12 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.16 H 6.86 N 6.34

α -Naphthylurethan: Schmp. 130–132° (aus Ligroin).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 71.02 H 6.47 N 6.23

3. *4-Oxo-tetrahydropyran (Tetrahydro- γ -pyron)*: Eine Lösung von 96 g *4-Hydroxy-tetrahydropyran* in 375 ccm Wasser wurde im Verlaufe von 30 Min. unter mechanischem Rühren und mäßiger Kühlung mit einer Beckmann-Mischung (120 g Natriumdichromat, 135 ccm Wasser, 176 g konz. Schwefelsäure) oxydiert. Nach 15 stdg. Stehenlassen neutralisierte man das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Natriumcarbonat. Nach erschöpfendem Ausschütteln mit 3.5 l Äther erhielt man bei der Destillation des Ätherrückstands neben 8.5 g unverändertem Ausgangsmaterial 49 g (52% d. Th.) *4-Oxo-tetrahydropyran* vom Sdp.₁₁ 57–59°, n_D^{20} 1.451, d_4^{20} 1.0825, *MR* 24.92 (ber. 24.74) (IR-Spektrum s. Abbild. 1). Diese Daten¹⁴⁾ und die Schmp. für das *2.4-Dinitro-phenylhydrizon* (186–188°)¹⁵⁾ und das *Phenylsemicarbazon* (170–171°)¹⁶⁾ stimmen mit den aus der Literatur bekannten überein.

4. *Umsetzung des 4-Oxo-tetrahydropyrans mit Diazomethan*: Zur Lösung von 25 g *4-Oxo-tetrahydropyran* in 190 ccm Methanol fügte man bei Zimmertemperatur im Verlaufe von 15 Min. in 2 Portionen eine äther. Diazomethanlösung (entspr. 1.1 Mol. Diazomethan/Mol. Keton). Die eintretende Reaktion machte sich durch Temperaturanstieg und kräftige Gasentwicklung bemerkbar. Nach 15 stdg. Stehenlassen wurde die praktisch farblose Lösung durch vorsichtige Destillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 7 g einer Fraktion vom Sdp.₈ 52–58° ($n_D^{19.5}$ 1.4545) und 18.3 g einer Fraktion vom Sdp.₈ 58–70° ($n_D^{19.5}$ 1.460). Durch erneute Fraktionierung erhielt man daraus 1) 22.8% d. Th. *4.4'-Oxido-4-methyl-tetrahydropyran (X)* in nicht ganz reinem Zustand als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₈ 44–45°, n_D^{20} 1.450, d_4^{20} 1.055, *MR* 29.08 (ber. 28.79). Die Substanz gibt eine äußerst schwache Schiff- und Tollens-Reaktion. 2) 60% d. Th. *Oxacycloheptanon-(4) (III)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₈ 68°, n_D^{20} 1.4611, d_4^{20} 1.0682, *MR* 29.33 (ber. 29.36) (IR-Spektrum s. Abbild. 2). Die Verbindung gibt eine negative Schiff-Reaktion, eine positive Tollens-Reaktion und wird beim Kochen mit 2 *n* HCl zerstört.

$C_6H_{10}O_2$ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 62.90 H 8.74

¹³⁾ S. OLSEN und G. AKSNES, Acta chem. scand. 4, 995 [1950].

¹⁴⁾ R. CORNUBERT und P. ROBINET, Bull. Soc. chim. France 53, 569 [1933].

¹⁵⁾ J. W. BAKER, J. chem. Soc. [London] 1944, 296.

¹⁶⁾ W. BORSCHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 684 [1915].

Phenylsemicarbazon: Schmp. 168—169° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{17}N_3O_2$ (247.3) Ber. C 63.14 H 6.93 N 16.98 Gef. C 63.16 H 6.86 N 17.46

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Dargestellt mit Bradys Reagenz, umgelöst aus Methanol. Schmp. 173—174°.

$C_{12}H_{14}N_4O_5$ (294.2) Ber. C 48.99 H 4.80 N 19.04 Gef. C 49.14 H 4.69 N 19.23

Oxydativer Abbau von Oxa-cycloheptanon-(4) (III): Eine Lösung von 3 g III in 20 ccm Wasser wurde mit 500 ccm *Kaliumpermanganat*-Lösung (16.7 g $KMnO_4$) und 1 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade entfernte man das ausgeschiedene Mangandioxyd und dampfte die farblose Lösung nach Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure zur Trockne ein. Der Eindampfrückstand wurde 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung gewann man 1.6 g *Bernsteinsäure* vom Schmp. 184 bis 186°, die durch Mischprobe mit einem authent. Präparat identifiziert wurde.

5. *Oxa-cycloheptanol-(4) (IV)*

a) Eine Suspension von 4.3 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 175 ccm wasserfreiem Äther versetzte man im Laufe von 20 Min. unter mechanischem Rühren tropfenweise mit 35 g III. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückflußkühlung säuerte man mit verd. Schwefelsäure eben an. Dann schüttelte man zuerst mit Äther, anschließend mit Essigester aus. Aus den vereinigten Äther- und Essigesterlösungen gewann man nach dem Trocknen durch Destillation 31.5 g IV als farblose, dickflüssige, hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp.₈ 84—86° (Sdp.₉ 90°), n_D^{25} 1.471, d_4^{25} 1.0595, *MR* 30.64 (ber. 30.88), die wahrscheinlich noch Spuren Wasser enthält (IR-Spektrum s. Abbild. 5).

$C_6H_{12}O_2$ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 61.17 H 10.36

b) Eine Lösung von 12 g III in 170 ccm Methanol nahm nach Zusatz von 870 mg Platinoxyd im Verlaufe von 26 Stdn. die berechnete Menge *Wasserstoff* auf. Nach Entfernung des Katalysators und des überschüss. Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation 10 g IV. Die Verbindung wurde beim Kochen mit $n/2$ HCl nicht verändert, wie durch erneute Destillation und Darstellung des α -Naphthylurethans nachgewiesen wurde.

Phenylurethan: Schmp. 84—86° (aus Ligroin).

$C_{13}H_{17}NO_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95 Gef. C 66.36 H 7.29 N 5.93

α -Naphthylurethan: Schmp. 119—121° (aus Ligroin).

$C_{17}H_{19}NO_3$ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.64 H 6.66 N 4.73

6. *4-Acetoxy-oxa-cycloheptan (V)*: Eine Mischung aus 61 g IV und 75 ccm *Acetanhydrid* blieb nach Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure eine Zeitlang sich selbst überlassen und wurde nach eingetretener Dunkelfärbung 2 Stdn. gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von Wasser und Natriumcarbonatlösung erschöpfend ausgeäthert. Durch Destillation des Ätherrückstands erhielt man 52 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₉ 86°; n_D^{20} 1.450, d_4^{20} 1.0595, *MR* 40.13 (ber. 40.24).

$C_8H_{14}O_3$ (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.68 H 8.73

7. *Oxa-cyclohepten-(3) (VII)*: Bei der Destillation von 64 g V mit 4.5 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat bei gewöhnlichem Druck erhielt man nach 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei einer Badtemperatur zwischen 300 und 325° 45 g eines zwischen 75 und 96° übergelenden Destillates. Dieses wurde nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Ätherrückstands erhielt man 27.5 g einer etwas gelbgefärbten Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 98—100°, n_D^{20} 1.4562, d_4^{20} 0.9266, *MR* 28.80 (ber. 28.88) (IR-Spektrum s. Abbild. 6).

$C_6H_{10}O$ (98.1) Ber. C 73.42 H 10.27 Gef. C 73.28 H 10.04

Oxydation von VII: Einer auf 60° erwärmten Lösung von 8.6 g *Kaliumpermanganat* und 2 g Natriumcarbonat in 250 ccm Wasser ließ man unter mechanischem Rühren 1 g der vorstehend beschriebenen analysenreinen Verbindung zutropfen. Nach 2 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das ausgeschiedene Mangandioxyd entfernt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Durch 5 stdg. Extraktion des Trockenrückstandes mit Äther erhielt man 1 g eines farblosen Säuregemisches, das im Chromatogramm *Bernsteinsäure*, aber keine Malonsäure erkennen ließ.

8. *Oxa-cycloheptan (I)*: Bei der katalytischen Hydrierung von 11 g *VII* in 210 ccm Methanol mit 0.782 g Platinoxid wurde innerhalb von 15 Min. die berechnete Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Die Trennung des *Oxa-cycloheptans* vom Lösungsmittel, die mit einfachen Mitteln nicht zum Ziele führte, gelang an der Drehbandkolonne und führte zu 3.5 g der reinen Verbindung vom Sdp. 119.5°, $n_D^{19.5}$ 1.4358, $d_4^{19.5}$ 0.8875, *MR* 29.49 (ber. 29.35). Diese Daten stimmen befriedigend überein mit den aus der Literatur⁵⁾ bekannten.

$C_6H_{12}O$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 71.72 H 12.11

9. *1.6-Dibrom-hexan*: 0.3 ccm *Oxa-cycloheptan (I)* wurden mit 4 ccm 66-proz. *Bromwasserstoffsäure* im Einschlußrohr 18 Stdn. auf 105° erhitzt. Das entstandene *1.6-Dibrom-hexan* wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.7 g der Verbindung, die ohne weitere Reinigung in das 1.6-Diphenoxy-hexan übergeführt wurde.

10. *1.6 Diphenoxy-hexan*: Beim Kochen einer äthanol. Lösung von 0.7 g des vorstehenden Rohproduktes mit überschüss. *Natriumphenolat* erhielt man nach 15 Min. ein Reaktionsgemisch, aus dem nach dem Filtrieren eine farblose Substanz auskristallisierte. Diese hatte nach dem Umlösen aus Äthanol den Schmp. und Misch-Schmp. 83–85°.

11. *Umlagerung des 4.4'-Oxido-4-methyl-tetrahydropyrans (X) in das 4-Formyl-tetrahydropyran (XI)*: In Anlehnung an die Vorschrift von E. MOSETTIG und A. BURGER⁶⁾ wurden 16 g des unter 4. beschriebenen, nicht ganz reinen *X* mit 0.25 g *Zinkchlorid* an einer Vigreux-Kolonne unter Atmosphärendruck destilliert, wobei sich die Badtemperatur zwischen 240 und 340° bewegte. Hierbei gingen 11 g Destillat zwischen 110 und 167° über, das neben unverändertem Ausgangsmaterial *4-Formyl-tetrahydropyran (XI)* enthielt (Destillat A). In der Mischung wurde der Aldehyd XI nachgewiesen als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* (dargestellt mit Brady's Reagenz), Schmp. 166–168° (aus Methanol),

$C_{12}H_{14}N_4O_5$ (294.2) Ber. C 48.99 H 4.80 N 19.04 Gef. C 48.84 H 5.04 N 19.23
und als *Semicarbazon*, Schmp. 194–196° (aus Wasser).

$C_7H_{13}N_3O_2$ (171.2) Ber. C 49.11 H 7.65 N 24.55 Gef. C 49.06 H 7.61 N 24.35

Ein Teil des *Destillates A* wurde in einer flachen Schale in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht (*B*) und der Rest in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt (*C*). In beiden Fällen beobachtete man nach einigen Tagen Kristallisation. Die aus *C* entstandene Kristallmasse war wasserunlöslich. Sie wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 218–223°. Mol.-Gew. (nach RAST) 227.1. Eine kryoskopische Bestimmung in Benzol war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in diesem Lösungsmittel nicht möglich.

Dimeres 4-Formyl-tetrahydropyran

$(C_6H_{10}O_2)_2$ (228.2) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 62.94 H 9.00

Die aus *B* entstandene Kristallmasse wurde mit Wasser behandelt, wobei sich ein Teil unter saurer Reaktion löste. Der ungelöste Teil wurde abgetrennt. Er erwies sich als dimeres 4-Formyl-tetrahydropyran. Das Filtrat dampfte man ein und löste den wachstigen Rückstand mehrfach aus Petroläther um. Man erhielt farblose Kristalle vom Schmp. 88–90°.

Tetrahydropyran-carbonsäure-(4)

$C_6H_{10}O_3$ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.53 H 8.13

12. *Versuch einer Dehydrierung des Oxa-cycloheptens-(3) (VII)*: Durch eine 40 cm lange, vertikal stehende, mit 10-proz. Palladium-Asbest beschickte, auf 350° erhitzte Kolonne wurden aus einem darunter befindlichen Kolben mit Hilfe eines schwachen Luftstromes 14 g VII im Laufe von 5 Std. überdestilliert und nach dem Passieren eines langen Kühlers in mehreren, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen verdichtet. Das zunächst erstarrte Destillat entwickelte beim allmählichen Auftauen eine geringe Menge gasförmiger Produkte. In der ersten Vorlage befanden sich außer 12.5 g einer schwach gelben Flüssigkeit ca. 0.5 ccm Wasser. Die organische Flüssigkeit lieferte bei der Fraktionierung neben einem geringen Vorlauf (Jodzahl 296) hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial zurück (Jodzahl 250).

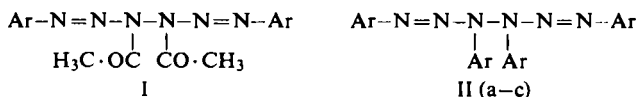
WALTER THEILACKER und ERNST-CHRISTIAN FINTELMANN

1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadiene-(1.5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 18. April 1958)

In *p*-Stellung substituierte 1.3-Diaryl-triazene bilden bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadiene-(1.5), die sich isolieren lassen, wenn die Arylreste negativ substituiert sind.

Die Darstellung eines definierten Hexazadiens ist erstmalig K. A. HOFMANN und H. HOCK¹⁾ durch Einwirkung von Tetrazoldiazoniumchlorid auf Hydrazin geglückt, wobei das 1.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-hexazadien-(1.5) entsteht. Nach derselben Methode haben kürzlich J. P. HORWITZ und V. A. GRAKAUSKAS²⁾ eine Reihe von 1.6-Diaryl-3.4-diacetyl-hexazadienen-(1.5) (I) dargestellt.



a: Ar = (4)-Cl·C₆H₄-

b: Ar = (3.4)-Cl₂C₆H₃-

c: Ar = (4)-C₆H₅·C₆H₄-

Definierte Verbindungen lassen sich jedoch nur erhalten, wenn die Arylreste elektronenanziehende Substituenten tragen. Dies gibt uns Veranlassung, über Versuche zur Darstellung von 1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadienen-(1.5) (II) zu berichten.

H. WIELAND³⁾ ist es gelungen, durch Dehydrierung von Diarylaminen Tetraarylhydrazine darzustellen, die in Lösung in Diarylstickstoffradikale dissoziieren.

Der Dissoziationsgrad ist allerdings gering. Da bei dem von K. ZIEGLER⁴⁾ dargestellten Oktaphenylhexadien-(1.5) (III) die Dissoziation in 2 Moll. Tetraphenylallyl (IV) im

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2946 [1911]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 1249 [1957].

³⁾ H. WIELAND und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1313, 1329, 1336 [1920].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **434**, 77 [1923].