

gelblichen Stich dar. Durch Luftfeuchtigkeit tritt allmählich Zersetzung ein, wobei u. a. Schwefeldioxyd entsteht. Sie sind längere Zeit nur bei  $-78^{\circ}$  unter Feuchtigkeitsausschluß haltbar.

1. *Thioschwefelsäure-dimethylester*:  $n_D^{20}$  1.4417,  $d_4^{20}$  1.295,  $MR_D$  29.0<sup>11)</sup> (ber.<sup>12)</sup> 30.7).

$C_2H_6O_3S_2$  (142.2) Ber. S 45.1 Gef. S 44.1

2. *Thioschwefelsäure-S-methylester-O-äthylester*:  $n_D^{20}$  1.4653,  $d_4^{20}$  1.178,  $MR_D$  36.7<sup>11)</sup> (ber.<sup>12)</sup> 35.4).

$C_3H_8O_3S_2$  (156.2) Ber. S 41.05 Gef. S 40.3

3. *Thioschwefelsäure-S-äthylester-O-methylester*:  $n_D^{20}$  1.4532,  $d_4^{20}$  1.133,  $MR_D$  37.3<sup>11)</sup> (ber.<sup>12)</sup> 35.4).

$C_3H_8O_3S_2$  (156.2) Ber. S 41.05 Gef. S 40.8

4. *Thioschwefelsäure-diäthylester*:  $n_D^{20}$  1.4694,  $d_4^{20}$  1.110,  $MR_D$  42.8<sup>11)</sup> (ber.<sup>12)</sup> 40.1).

$C_4H_{10}O_3S_2$  (170.3) Ber. S 37.67 Gef. S 37.2

Die Aufnahme der *Raman-Spektren* erfolgte durch Anregung mit der Hg-Frequenz entspr. 4358 Å (Hge) bei photographischer Registrierung. Die verwendeten Raman-Rohre hatten einen Inhalt von 0.5 bzw. 5 ccm bei einer Beleuchtungslänge von 8 cm<sup>13)</sup>.

Sämtliche *IR-Spektren* wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, gemessen. Als Küvettenmaterial diente Kaliumbromid (Schichtdicke: kapillar oder 0.02 mm).

<sup>11)</sup> Berechnet mit der Lorentz-Lorenzschen Formel.

<sup>12)</sup> Berechnet aus Atomrefraktionen nach J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 1196.

<sup>13)</sup> s. Dissertat. D. KUNATH, Techn. Hochschule Dresden 1960.

## RUDOLF GOMPPER und OTTO CHRISTMANN

### Pyrane, I

#### $\alpha$ - und $\gamma$ -Pyrane<sup>1,2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Monocyclische  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane sind aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone durch Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Grignard-Verbindungen einfach und in guten Ausbeuten herstellbar. Die Reaktionen sowie die UV- und IR-Spektren der  $\alpha$ -Pyrane stehen in Einklang mit der cyclischen Struktur.

Die Grundkörper vieler heterocyclischer Systeme sind seit langem bekannt, andere sind in den letzten Jahren erstmals synthetisiert oder es sind für schon bekannte neue Synthesen aufgefunden worden (vgl. z. B. 1. c.<sup>3)</sup>). Demgegenüber fehlte es bis jetzt fast völlig an Angaben

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil.: R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, *Angew. Chem.* **71**, 32, 33 [1959].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. O. CHRISTMANN, Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

<sup>3)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH und G. THEILIG, *Angew. Chem.* **71**, 753 [1959].

über das  $\alpha$ - und das  $\gamma$ -Pyrane bzw. über deren Alkyl- oder Aryl-Derivate. Dies ist umso überraschender, als  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone sowie Pyryliumsalze, die sich als geeignete Ausgangssubstanzen für die Pyransynthese anbieten, leicht zugänglich sind<sup>4,5)</sup>.

Nur geringen Erfolg hatten die Versuche, die in der Chromen- und Xanthenreihe erprobten Verfahren auf die Synthese der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane zu übertragen. Die aus  $\alpha,\alpha'$ -Diketo-pimelinsäure erhaltliche  $\gamma$ -Pyran-dicarbonsäure-(2.6) konnte nicht zum  $\gamma$ -Pyran decarboxyliert werden<sup>6)</sup>. Die Cyclisierung aliphatischer 1.5-Diketone mittels Säuren oder Basen zu  $\gamma$ -Pyranen<sup>7,8)</sup> gelang nur bei der Synthese des 2.4.4.6-Tetraphenyl- $\gamma$ -pyrans<sup>9)</sup>. Bei dem von A. WINDAUS und A. TOMICH<sup>10)</sup> aus Mannit und Ameisensäure hergestellten 2-Methyl- $\alpha$ -pyran handelt es sich in Wirklichkeit um das 2-Vinyl-2.5-dihydro-furan<sup>11,12)</sup>. Auch die Struktur des von W. DILTHEY<sup>13)</sup> in geringer Ausbeute gewonnenen 2.4.6-Triphenyl- $\alpha$ -pyrans ist nicht gesichert. Bei der Umsetzung des 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyrons mit Grignard-Verbindungen isolierten M. GOMBERG und L. H. CONE<sup>14)</sup> nur wieder das Ausgangsprodukt. 1911 untersuchten A. v. BAEYER und J. PICCARD<sup>15)</sup> erneut das Verhalten des 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyrons gegenüber Grignard-Verbindungen, nachdem die einfache Reduktion dieser Verbindungen fehlgeschlagen war. Sie gelangten dabei erstmals zu Pyryliumsalzen, nicht jedoch zu  $\gamma$ -Pyranen.

In jüngster Zeit berichteten G. BÜCHI und N. C. YANG<sup>16)</sup> über die Umlagerung des  $\beta$ -Jonons in 2.5.5.8a-Tetramethyl-cyclohexano[ $\beta$ ]- $\alpha$ -pyran unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung. Schon bei der Behandlung mit Semicarbazid erfolgt aber wieder Ringöffnung. Die Umsetzung des 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorats mit den Salzen CH-acider Verbindungen führt zu 4-substituierten 2.6-Diphenyl- $\gamma$ -pyranen<sup>17)</sup>, die aber unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht wieder in die Ausgangskomponenten zerfallen. In diesem Zusammenhang ist auch die Bildung des 4-[Dicyanmethylen]-2.6-dimethyl- $\gamma$ -pyrans aus 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron und Malodinitril<sup>18)</sup> sowie die des  $\gamma$ -Benzhydryliden-pyrans aus  $\gamma$ -Pyron und Diphenylketen<sup>19)</sup> zu erwähnen.

#### $\gamma$ -PYRANE

Nach BAEYER und PICCARD<sup>15)</sup> gelang die Herstellung der Pyryliumsalze aus 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron und Grignard-Verbindungen nur, wenn das Grignard-Reagens im Unterschub, höchstens jedoch im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt wurde. Wir konnten

<sup>4)</sup> E. H. RODD, „Chemistry of Carbon Compounds“, IV B, S. 809 ff., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1959.

<sup>5)</sup> R. C. ELDERFIELD, „Heterocyclic Compounds“, Vol. I, S. 343 ff., Vol. II, S. 229 ff., J. Wiley & Sons, New York, 1950, 1951.

<sup>6)</sup> E. E. BLAISE und H. GAULT, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 129 [1907].

<sup>7)</sup> E. KNOEVENAGEL und A. KLAGES, Liebigs Ann. Chem. 281, 97 [1894].

<sup>8)</sup> R. G. FARGHER und W. H. PERKIN JR., J. chem. Soc. [London] 105, 1353 [1914].

<sup>9)</sup> A. PERES DE CARVALHO, Ann. Chimie [11] 4, 486 [1935].

<sup>10)</sup> Vgl. C. 1918 II, 109.

<sup>11)</sup> P. VAN ROMBURGH und J. H. N. VAN DU BURG, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31, 426 [1923]; C. 1923 I, 1086.

<sup>12)</sup> K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 422, 148 [1920].

<sup>13)</sup> J. prakt. Chem. 101, 177 [1921].

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. 376, 227 [1910].

<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 384, 208 [1911].

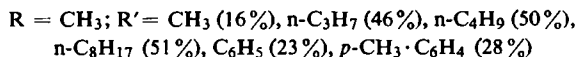
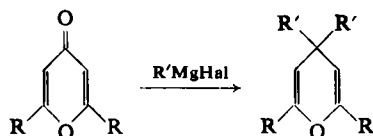
<sup>16)</sup> Rev. chim. Acta 38, 1338 [1955]; Chem. and Ind. 1955, 357.

<sup>17)</sup> F. KRÖHNKE und K. DICKORÉ, Chem. Ber. 92, 46 [1959]; vgl. auch K. DIMROTH und K. H. WOLF, Angew. Chem. 72, 777 [1960].

<sup>18)</sup> L. L. WOODS, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 [1958].

<sup>19)</sup> H. STAUDINGER und N. KON, Liebigs Ann. Chem. 384, 38 [1911].

nun zeigen, daß  $\gamma$ -Pyrane in guten Ausbeuten entstehen, wenn man 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron mit der Grignard-Verbindung im Molverhältnis ca. 1 : 3 umsetzt. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Die Ausbeuten liegen zwischen 16 und 51% und finden sich im Formelschema notiert; das Zutropfen der Grignard-Verbindung ist genau zu kontrollieren.

Die flüssigen  $\gamma$ -Pyrane entfärben in Tetrachlorkohlenstoff momentan Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Es handelt sich also nicht um reine Brom-Addition; die Reaktionsprodukte haben wir noch nicht näher untersucht. Analog verhält sich das 4.6-Diphenyl- $\alpha$ -pyron bei der Bromierung<sup>20)</sup>. 2.4.4.6-Tetraphenyl- $\gamma$ -pyran<sup>9)</sup> wird durch Brom in 3- und 5-Position substituiert<sup>9)</sup>.

Als einzige Verbindung der Reihe setzte sich das 2.6-Dimethyl-4.4-di-*n*-propyl- $\gamma$ -pyran mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin um. Bei der ockergelben Substanz könnte es sich auf Grund der Elementaranalyse um ein Addukt aus 1-[2.4-Dinitro-anilino]-2.6-dimethyl-4.4-di-*n*-propyl-1.4-dihydro-pyridin und 2.4-Dinitrophenylhydrazin handeln.

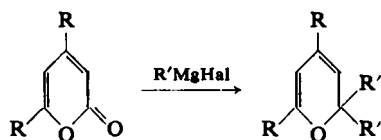
In einer Nebenreaktion der  $\gamma$ -Pyransynthese bilden sich Piryliumsalze. Bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches aus 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron und Methylmagnesiumjodid mit wäßriger Ammoniumchloridlösung (statt mit verd. Salzsäure) entstand neben dem 2.4.4.6-Tetramethyl- $\gamma$ -pyran ein durch seinen Geruch kenntliches Pyridinderivat. Bei der Bromierung des durch Destillation nicht trennbaren Substanzgemisches fiel ein farbloses Salz aus, das als 2.4.6-Trimethyl-pyridin-hydrobromid identifiziert wurde. Es ist offensichtlich aus dem in kleiner Menge gebildeten 2.4.6-Trimethyl-pirylium-chlorid entstanden; schon BAEYER und PICCARD<sup>15)</sup> haben auf die leichte Umwandelbarkeit der Piryliumsalze in Pyridine mittels Ammoniak hingewiesen.

#### $\alpha$ -PYRANE

Monocyclische  $\alpha$ -Pyrane waren bislang unbekannt. Das 2.5.5.8a-Tetramethyl-cyclohexano[*b*]- $\alpha$ -pyran<sup>16)</sup> ist die einzige bicyclische Verbindung, die als Modellsubstanz für einfache alkylsubstituierte  $\alpha$ -Pyrane betrachtet werden kann. Nachdem sich  $\gamma$ -Pyrone vorteilhaft als Ausgangsverbindungen zur Synthese der  $\gamma$ -Pyrane verwenden ließen, bezogen wir auch die  $\alpha$ -Pyrone, die sog. Cumaline, in den Kreis unserer Untersuchungen ein. Da es sich bei den  $\alpha$ -Pyronen im Gegensatz zu den  $\gamma$ -Pyronen um Lactone handelt, die mit nucleophilen Agentien häufig unter Ringöffnung reagieren (vgl. z. B. die Umsetzungen der Oxazolone-(2) mit metallorgani-

<sup>20)</sup> F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2318 [1925].

schen Verbindungen<sup>21)</sup>, rechneten wir bei ihrer Umsetzung mit Grignard-Verbindungen mit größeren Schwierigkeiten als in der  $\gamma$ -Pyrone-Reihe. Um so überraschender war deshalb der überaus glatte Verlauf dieser Reaktionen, die  $\alpha$ -Pyrane in z. T. ausgezeichneten Ausbeuten gemäß folgendem Schema lieferten:



R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>3</sub> (65%), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (51%), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (87%), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (93%), n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (98%), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (82%), *p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (83%), *o*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (96%), *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (90%)

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub> (38%), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (63%), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (58%)

Die flüssigen alkylsubstituierten  $\alpha$ -Pyrane verfärben sich allmählich an der Luft. Die arylsubstituierten  $\alpha$ -Pyrane sind haltbar und kristallisieren zum Teil. Die  $\alpha$ -Pyrane lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser sind sie unlöslich. Lösungen von Brom in Tetrachlorkohlenstoff und schwefelsaure KMnO<sub>4</sub>-Lösungen werden durch  $\alpha$ -Pyrane momentan entfärbt. Wie bei den  $\gamma$ -Pyranen entwickelt sich bei der Umsetzung mit Brom Bromwasserstoff.

Bei der Synthese 2,2-diarylsubstituierter  $\alpha$ -Pyrane können sich diese mit Grignard-Verbindungen weiter zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umsetzen (vgl. nachsteh. Mittel.). Der Reaktionsverlauf hängt vor allem von den Konzentrationsverhältnissen, der Zutropfgeschwindigkeit und der Temperatur ab. Im allgemeinen bilden sich überwiegend  $\alpha$ -Pyrane, wenn man die ätherische Lösung des  $\alpha$ -Pyrans langsam in die Grignard-Lösung eintropfen läßt. Bei sehr tiefer Temperatur scheint die  $\alpha$ -Pyranbildung im Vordergrund zu stehen. Tab. 1 zeigt den Vorzug des Arbeitens bei tiefer Temperatur; das  $\alpha$ -Pyran wird dabei teilweise schmelzpunktsrein (letzter Versuch, Tab. 1) isoliert. Es dürfte sich also empfehlen, die Herstellung der  $\alpha$ -Pyrane stets bei tiefer Temperatur vorzunehmen.

Tab. 1. Umsetzung des 4,6-Dimethyl-cumalins (a) mit Phenylmagnesiumbromid (b) in Äther bei verschiedenen Temperaturen

Temp. °C	Zugetropft	Zutropfzeit	Ausbeute an 4,6-Dimethyl- 2,2-diphenyl- $\alpha$ -pyran in %
20—37	a	2 $\frac{1}{2}$ Stdn.	51.5
-75	b	1 Stde.	71.7
-75	a	1 Stde.	81.7

Abweichend vom allgemeinen Schema verläuft die Reaktion des 4,6-Dimethyl-cumalins mit Benzylmagnesiumbromid. Es bildet sich 2-Hydroxy-4,6-dimethyl-2-benzyl- $\alpha$ -pyran, das, wie die anderen  $\alpha$ -Pyrane, weder ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon noch ein Semicarbazon bildet.

<sup>21)</sup> R. GOMPPER, Chem. Ber. 90, 374 [1957].

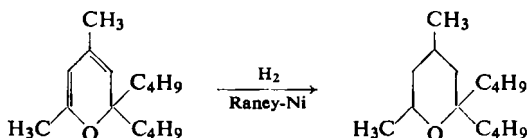
Während sich die Konstitution der  $\gamma$ -Pyrane aus dem Bildungsweg und den analytischen Daten ergibt, erhebt sich bei den  $\alpha$ -Pyränen die Frage, ob sie in der cyclischen Form als echte  $\alpha$ -Pyrane vorliegen oder in der valenztautomeren Form II als ungesättigte Ketone.



Ein gewichtiges Argument gegen II liegt schon in der Art der Synthese. Es wurde stets die Grignard-Verbindung im Überschuß eingesetzt (Molverhältnis 1 : 3–5). Verbindungen des Typs II sollten sich mit der überschüssigen Grignard-Verbindung umsetzen wie analoge  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone<sup>22,23</sup>.

Um das Verhalten von Verbindungen der Formel II mit dem unserer  $\alpha$ -Pyrane vergleichen zu können, haben wir das Heptadien-(2.4)-on-(6)<sup>24</sup> und das 1-Phenylhexadien-(1.3)-on-(5)<sup>25</sup> geprüft. Die beiden Ketone sind wesentlich instabiler als die  $\alpha$ -Pyrane, wobei der Unterschied zwischen Heptadien-(2.4)-on-(6) und dem vergleichbaren 2.2.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -pyran besonders stark ins Auge fällt. Sie reagieren rasch mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, während  $\alpha$ -Pyrane nicht angegriffen werden. Das Isomere des 2.2.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -pyrans, das 2.4-Dimethyl-heptadien-(2.4)-on-(6), ist in jüngster Zeit beschrieben worden<sup>26</sup>. Es bildet glatt ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon und zeigt auch einen anderen Siedepunkt als unsere Substanz.

Endgültige Klarheit brachte die katalytische Hydrierung des 4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl- $\alpha$ -pyrans zu 4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl-tetrahydropyran:



Nach Analyse, UV- und IR-Spektrum sowie Ausbleiben der Bromentfärbung scheidet jede andere als die cyclische Struktur für die hydrierte Verbindung und damit auch für das Ausgangsprodukt aus. Eine restlose Hydrierung gelang uns nur beim Arbeiten mit Raney-Ni ohne Lösungsmittel bei 80° und 100 at H<sub>2</sub>-Druck.

Schließlich ließe sich noch einwenden, daß die Umsetzungen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone mit Grignard-Verbindungen über Pyryliumsalze (HalMgO<sup>⊖</sup> als Anion) verlaufen könnten. Ausgehend von den  $\alpha$ -Pyrone bzw. den  $\gamma$ -Pyrone sollte man dann über die gleichen Zwischenverbindungen  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Pyrane bzw. Gemische beider erhalten. Daß derartige Zwischenprodukte nicht auftreten, zeigt die Umsetzung von 4.6-

<sup>22)</sup> Vgl. M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances“, S. 196 ff., Prentice-Hall Inc., New York, 1954.

<sup>23)</sup> Vgl. S. T. YOFFE und A. N. NESMEJANOV, „Handbook of Magnesium-Organic Compounds“, Pergamon Press, London.

<sup>24)</sup> H. MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. 358, 85 [1907].

<sup>25)</sup> L. DIEHL und A. EINHORN, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2321 [1885].

<sup>26)</sup> C. CRISON und H. NORMANT, Bull. Soc. chim. France [5] 1957, 1451; C. 1959, 6118.

Dimethyl-cumalin einerseits und 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron andererseits mit Methylmagnesiumjodid. Im ersten Fall entsteht 2.2.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -pyran in ca. 65-proz. Ausbeute, im zweiten aber 2.4.4.6-Tetramethyl- $\gamma$ -pyran in ca. 16-proz. Ausbeute.

Tab. 2. UV-Absorptionsspektren der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane (Lösungsmittel Methanol)

$\gamma$ -Pyran	$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$
2.4.4.6-Tetramethyl-	218	3.79
	248	3.95
2.6-Dimethyl-4.4-di-n-propyl-	209	3.70
	245	3.74
2.6-Dimethyl-4.4-di-n-butyl-	202	3.91
	251	3.95
2.6-Dimethyl-4.4-di-n-octyl-	210	3.48
	250	3.78
2.6-Dimethyl-4.4-diphenyl-	205	4.40
	247	4.21
$\alpha$ -Pyran		
2.2.4.6-Tetramethyl-	221	3.89
	265	3.18
	272	3.22
	278	3.22
4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl-	208	3.64
	257	3.39
4.6-Dimethyl-2.2-di-n-propyl-	201	3.58
	253	3.75
4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl-	208	3.51
	253	3.85
4.6-Dimethyl-2.2-di-n-octyl-	203	3.25
	240	3.66
	290	3.12
	290	3.12
4.6-Dimethyl-2.2-diphenyl-	204	4.35
	227	4.05
	323	4.00
4.6-Dimethyl-2.2-di- <i>p</i> -tolyl-	203	4.47
	256	4.24
	324	3.94
4.6-Dimethyl-2.2-bis-[ <i>p</i> -isopropyl-phenyl]-	204	4.49
	257	4.24
	308 *)	3.94
2.2-Dimethyl-4.6-diphenyl-	201	4.42
	247	4.31
	254	4.29
	337	3.94
<i>Vergleichssubstanzen</i>		
1-Phenyl-hexadien-(1.3)-on-(5)	203	4.02
	235	3.88
	322	4.52
Heptadien-(2.4)-on-(6)	223 *)	3.25
	272	4.39
2.4-Dimethyl-heptadien-(2.4)-on-(6) <sup>27)</sup>	287	4.61

\*) Schulter

<sup>27)</sup> Herrn Professor Dr. NORMANT sind wir für die Überlassung einer Substanzprobe zu großem Dank verpflichtet.

Darüber hinaus liefert die Umsetzung von Pyryliumsalzen mit Grignard-Verbindungen, die zu aromatischen Kohlenwasserstoffen führt (s. folgende Mitteil.), den Beweis, daß den Pyryliumsalzen keine Bedeutung als Zwischenstufe bei der Pyransynthese zukommt.

#### UV- UND IR-SPEKTREN DER PYRANE

Die UV-Absorptionsspektren der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane (Tab. 2, S. 1789) zeigen noch einmal, daß sich die Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Reihe unterscheiden. Die  $\alpha$ -Pyrane absorbieren bei etwas längeren Wellen als die  $\gamma$ -Pyrane.

Dieselben Unterschiede beobachtet man bei  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyronen<sup>28)</sup>.

In die Tab. 2 sind zu Vergleichszwecken auch offenkettige Analoga der  $\alpha$ -Pyrane aufgenommen. Das Spektrum des 2.2.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -pyrans und seines offenkettigen Isomeren, des 2.4-Dimethyl-heptadien-(2.4)-ons-(6)<sup>26)</sup> zeigen deutliche Unterschiede. — Das durch Hydrierung erhaltene 4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl-tetrahydropyran zeigt, in Übereinstimmung mit seiner gesättigten Natur, oberhalb von 200 m $\mu$  kein Absorptionsmaximum mehr.

Bei den IR-Spektren der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane fällt auf, daß im Bereich von 1600—1720/cm z. T. starke Banden auftreten, die man evtl. auch C=O-Gruppen zuordnen könnte. Da sie aber nicht nur bei den  $\alpha$ - sondern auch bei den  $\gamma$ -Pyranen erscheinen, außerdem z. B. beim 2-Methyl-4-phenyl-chromen-(2)<sup>29)</sup>, 2.4.4-Trimethyl-chromen-(2)<sup>30)</sup>, 2.3-Dihydro-pyran<sup>31)</sup> und Oxacyclohepten-(3)<sup>31)</sup>, ist anzunehmen, daß sie der C=C-Doppelbindung der Vinyläthergruppierung zuzuordnen sind. In Übereinstimmung damit ist beim 4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl-tetrahydropyran nur noch eine sehr schwache Bande bei 1667/cm zu erkennen. Analog liegt der Fall beim Tetrahydropyran (1646/cm).

Herrn Professor Dr. H. BREDERECK sei für die Förderung dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Grignard-Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren<sup>32)</sup> hergestellt. Die Umsetzungsbedingungen wurden von Fall zu Fall verschieden gewählt; eine allgemeine Vorschrift kann deshalb nicht gegeben werden. Nach beendeter Reaktion blieben die Ansätze meist noch einige Stdn. sich selbst überlassen, wurden dann mit Eis und anschließend mit 15-proz. Salzsäure zersetzt und portionsweise mit insgesamt 750—1000 ccm Äther ausgeschüttelt. Die äther. Auszüge wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat unter Zusatz von etwas Magnesiumcarbonat getrocknet (24 Stdn.). Nach Abdestillieren des Äthers wurden die Rückstände meist i. Vak. destilliert. Die angegebenen Ausbeuten sind im allgemeinen Rohausbeuten.

2.4.4.6-Tetramethyl- $\gamma$ -pyran: 12.4 g 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron wurden in 50 ccm Äther aufgeschlämmt und die Grignard-Verbindung aus 42.6 g Methyljodid und 7.3 g Mg in 250 ccm Äther innerhalb von 30 Sek. unter kräftigem Rühren zugefügt. Unter allmählicher Erwärmung färbte sich die Lösung violett. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde wie beschrieben aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. 2 g, Sdp.<sub>18</sub> 50—65°, 2. Frakt. 3 g, Sdp.<sub>18</sub> 120—170°.

<sup>28)</sup> J. A. BERSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3521 [1953].

<sup>29)</sup> R. H. HALL und B. K. HOWE, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2886.

<sup>30)</sup> W. WEBSTER und D. P. YOUNG, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4785.

<sup>31)</sup> S. OLSEN und R. BREDOCH, Chem. Ber. **91**, 1589 [1958].

<sup>32)</sup> M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances“, Prentice-Hall Inc., New York, 1954.

Die 1. Frakt., eine angenehm riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, wurde an der Luft nach kurzer Zeit bräunlich. Die 2. Frakt., ein zähes, gelbes Öl, das allmählich zu einer spröden Masse erstarrte, wurde nicht näher untersucht. Ausb. 2 g (16% d. Th.).

$C_9H_{14}O$  (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 79.11 H 10.18

*2.6-Dimethyl-4.4-di-n-propyl- $\gamma$ -pyran*: Einer eisgekühlten äther. Grignard-Lösung, hergestellt aus 18.5 g *n-Propylbromid* und 3.7 g Mg in 100 ccm Äther, wurden 6.2 g *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron*, gelöst in 150 ccm Anisol, innerhalb von 30 Sek. zugefügt. Unter heftiger Wärmeentwicklung färbte sich das Gemisch violett. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 3.5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und wie beschrieben aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. 2.5 g, Sdp.<sub>0.003</sub> 67°, 2. Frakt. 2.5 g, Sdp.<sub>0.05</sub> 90–110°.

Die beiden Fraktionen wurden vereinigt und nochmals destilliert: Sdp.<sub>0.001</sub> 45–62°. Ausb. 4.5 g (46% d. Th.).

$C_{13}H_{22}O$  (194.3) Ber. C 80.35 H 11.42 Gef. C 80.88 H 11.64

Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens entstand rasch eine ockergelbe Verbindung (aus Butanol). Schmp. 179–182° (vgl. S. 1786).

$C_{25}H_{32}N_8O_8$  (572.6) Ber. C 52.39 H 5.63 N 19.56 Gef. C 52.31 H 5.53 N 19.69

*2.6-Dimethyl-4.4-di-n-butyl- $\gamma$ -pyran*: 6.2 g *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron* wurden in 50 ccm Äther aufgeschlämmt und die Grignard-Verbindung aus 20.6 g *n-Butylbromid* und 3.7 g Mg in 200 ccm Äther innerhalb von 10 Sek. zugegeben. Das unter heftiger Wärmeentwicklung violett gewordene Gemisch wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Destillation: 1. Frakt. 5.5 g, Sdp.<sub>0.005–0.001</sub> 60–90°, 2. Frakt. 1 g, Sdp.<sub>0.06</sub> 150–170°.

Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert: 5.5 g (50% d. Th.) vom Sdp.<sub>0.005</sub> 60–70°.

$C_{15}H_{26}O$  (222.4) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 81.54 H 12.08

*2.6-Dimethyl-4.4-di-n-octyl- $\gamma$ -pyran*: Aus 6.2 g *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron*, 29 g *n-Octylbromid* und 3.7 g Mg, wie vorstehend beschrieben.

Destillation: 1. Frakt. 1.5 g, Sdp.<sub>0.02</sub> 60–80°, 2. Frakt. 5 g, Sdp.<sub>0.02</sub> 95–105°, 3. Frakt. 8.5 g, Sdp.<sub>0.02</sub> 165–178°.

Die 2. Frakt. wurde als *n-Hexadecan* identifiziert. Schmp. 17° (Lit.<sup>33)</sup>: 19–20°. Die 3. Frakt. wurde nochmals destilliert: Ausb. 8.5 g (51% d. Th.), Sdp.<sub>0.003</sub> 118–120°.

$C_{23}H_{42}O$  (334.6) Ber. C 82.56 H 12.66 Gef. C 82.33 H 12.55

*2.6-Dimethyl-4.4-diphenyl- $\gamma$ -pyran*: Aus 6.2 g *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron*, 23.6 g *Brombenzol* und 3.7 g Mg wie vorstehend beschrieben.

Destillation: 1. Frakt. Vorlauf von *Biphenyl*, 2. Frakt. 3 g, Sdp.<sub>0.008–0.04</sub> 150–180°, nochmals destilliert: 3 g (23% d. Th.) eines zähen gelblichen Öls, Sdp.<sub>0.005</sub> 132°.

$C_{19}H_{18}O$  (262.3) Ber. C 86.99 H 6.91 Gef. C 86.55 H 6.90

*2.6-Dimethyl-4.4-di-p-tolyl- $\gamma$ -pyran*: Die Grignard-Lösung aus 42.7 g *p-Brom-toluol* und 6.1 g Mg in 200 ccm Äther ließ man innerhalb von 45 Min. zu 6.2 g *2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron* in 50 ccm Äther zutropfen und arbeitete nach 2-tägigem Stehenlassen auf.

Destillation: 1. Frakt. 3 g, Sdp.<sub>0.002</sub> 60–80°, 2. Frakt. 4 g, Sdp.<sub>0.03</sub> 203–220°. Ein großer Teil der Substanz zersetzte sich während der Destillation; es blieben 10 g Rückstand.

Bei der 1. Fraktion handelte es sich um *p,p'-Bitolyl*, Schmp. 120–121° (Lit.<sup>34</sup>): 122°. Die 2. Frakt. wurde nochmals destilliert: 4 g (28% d. Th.), Sdp.<sub>0.005</sub> 144°.

$C_{21}H_{22}O$  (290.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 86.67 H 7.31

<sup>33)</sup> B. LACHOWICZ, Liebigs Ann. Chem. **220**, 181 [1883].

<sup>34)</sup> F. ULLMANN und G. M. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **332**, 44 [1904].



*2.2.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -pyran*: Die äther. Lösung von 6.2 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron* wurde, unter heftiger Wärmeentwicklung, zu einer Grignard-Lösung aus 21.3 g *Methyljodid* und 3.7 g Mg in 200 ccm Äther innerhalb von 1 Min. zugegeben. Nach 1 Stde. wurde aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 4.5 g (65% d. Th.) einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.<sub>24</sub> 66°.

$C_9H_{14}O$  (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.22 H 10.09

*4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl- $\alpha$ -pyran*: 6.2 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron* wurden, gelöst in Äther, unter Eiskühlung zu einer Grignard-Lösung aus 23.4 g *Äthyljodid* und 3.7 g Mg in 200 ccm Äther innerhalb von 1 Min. gegeben. Die braunrote Lösung wurde 6 Stdn. zum Sieden erhitzt und nach 12stdg. Stehenlassen aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. ca. 1 g, Sdp.<sub>0.02</sub> 44°, 2. Frakt. 4.2 g, Sdp.<sub>0.07</sub> 113—130°.

Die 2. Frakt. ergab, nochmals destilliert, 4.2 g (51% d. Th.) eines gelblichen Öls, Sdp.<sub>0.01</sub> 98—102°.

$C_{11}H_{18}O$  (166.2) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.17 H 10.46

*4.6-Dimethyl-2.2-di-n-propyl- $\alpha$ -pyran*: Die äther. Lösung von 6.2 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron* wurde innerhalb von 1 Min. zu der Grignard-Verbindung aus 18.5 g *n-Propylbromid* und 3.7 g Mg in 200 ccm Äther gegeben. Unter Wärmeentwicklung trat Grünfärbung ein. Anschließend erhitzte man 3 Stdn. zum Sieden und arbeitete nach 12 Stdn. auf. Ausb. 8.4 g (87% d. Th.) eines farblosen, dünnflüssigen Öls von ranzigem Geruch, Sdp.<sub>10</sub> 106—109°.

$C_{13}H_{22}O$  (194.3) Ber. C 80.35 H 11.42 Gef. C 79.82 H 11.14

*4.6-Dimethyl-2.2-di-n-butyl- $\alpha$ -pyran*: Aus 6.2 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron*, 20.6 g *n-Butylbromid* und 3.7 g Mg wie vorstehend beschrieben, jedoch unter Eiskühlung.

Destillation: 1. Frakt. 9.4 g, Sdp.<sub>0.03</sub> 60—74°, 2. Frakt. 0.9 g, Sdp.<sub>0.03</sub> 100—130°.

Die 1. Frakt. ergab, nochmals destilliert, ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.06</sub> 74—75°.

Die 2. Frakt. zeigte bei erneuter Destillation den Sdp. der 1. Fraktion. Ausb. 10.3 g (93% d. Th.).

$C_{15}H_{26}O$  (222.4) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 79.73 H 11.47

In einem zweiten Ansatz wurde ohne Eiskühlung gearbeitet. Ausb. 8.2 g (76% d. Th.); Sdp.<sub>0.01</sub> 67°.

*4.6-Dimethyl-2.2-di-n-octyl- $\alpha$ -pyran*: Aus 6.2 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron*, 29 g *n-Octylbromid* und 3.7 g Mg in 150 ccm Äther, wie vorstehend beschrieben.

Destillation: 1. Frak. 2.4 g, Sdp.<sub>0.005</sub> 45—48°, 2. Frakt. 0.5 g, Sdp.<sub>0.005</sub> 108°, 3. Frakt. 16.5 g, Sdp.<sub>0.003</sub> 145—150°.

Die 2. Frakt. bestand aus *n-Hexadecan* (s. o.), Schmp. 17°. Die 3. Frakt. ergab, nochmals destilliert, 16.5 g (98% d. Th.) eines blaßgelben dünnflüssigen Öls, Sdp.<sub>0.001</sub> 134°.

$C_{23}H_{42}O$  (334.6) Ber. C 82.56 H 12.66 Gef. C 81.94 H 12.52

*4.6-Dimethyl-2.2-diphenyl- $\alpha$ -pyran*: Der Grignard-Verbindung aus 47.1 g *Brombenzol* und 7.3 g Mg in 200 ccm Äther ließ man innerhalb von 2 Stdn. die äther. Lösung von 12.4 g *4.6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron* zutropfen, erhitzte anschließend noch 15 Min. zum Sieden und arbeitete nach 10 Stdn. auf.

Destillation: 1. Frakt. 0.5 g, Sdp.<sub>0.08</sub> 44—50°, 2. Frakt. 0.5 g, Sdp.<sub>0.1</sub> 90—95° (*Biphenyl*), 3. Frakt. 15 g, Sdp.<sub>0.1</sub> 163—210°, 4. Frakt. 7.5 g, Sdp.<sub>0.1</sub> 210—250°.

Die 3. Frakt. ergab, noch zweimal destilliert, 13.5 g (52% d. Th.) eines zähen, gelben Öls, Sdp.<sub>0.01</sub> 147—155°, das nach kurzer Zeit erstarrte. Schmp. 79—80° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{18}O$  (262.3) Ber. C 86.99 H 6.91 Gef. C 86.91 H 6.92

Aus den Vor- und Nachläufen der 3. Frakt. wurden durch Anreiben mit Äthanol noch 1.5 g (6% d. Th.) 3,5-Diphenyl-toluol gewonnen. Schmp. 130°; der Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz<sup>35)</sup> war ohne Depression.

In einem zweiten Ansatz (6.2 g 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron, 23.6 g Brombenzol, 3.7 g Mg, 300 ccm Äther) ließ man die Grignard-Lösung der auf  $-75^\circ$  abgekühlten Lösung des Pyrons in 200 ccm Äther innerhalb von 1 Stde. zutropfen. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet. Ausb. 9.4 g (72% d. Th.); Sdp.<sub>0.01</sub> 150–153°; Schmp. 82°.

In einem dritten Ansatz (Mengenverhältnisse wie vorstehend) wurde die Pyronlösung der auf  $-75^\circ$  abgekühlten Lösung der Grignard-Verbindung innerhalb von 1 Stde. zugefügt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet. Beim Einengen der äther. Lösung schieden sich große zitronengelbe Kristalle aus, Schmp. 80°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 82°. Ausb. 6 g. Durch Destillation des Rückstandes wurden weitere 4.7 g Substanz vom Schmp. 80° gewonnen. Ausb. 10.7 g (82% d. Th.).

4,6-Dimethyl-2,2-di-*p*-tolyl- $\alpha$ -pyran: Die äther. Lösung von 6.2 g 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron gab man innerhalb von 1.5 Stdn. tropfenweise zu der Grignard-Verbindung aus 25.7 g *p*-Brom-toluol und 3.7 g Mg in 200 ccm Äther. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde das Gemisch 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann nach Abkühlen aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. ca. 1 g, Sdp.<sub>0.01</sub> 110–115°, 2. Frakt. 12 g, Sdp.<sub>0.01</sub> 160–190°.

Die 1. Frakt. bestand überwiegend aus *p,p'*-Bitolyl, Schmp. 120–121° (aus Äthanol) (Lit.<sup>34)</sup>; 122°).

Aus der 2. Frakt. schieden sich nach 2 Wochen einige wenige (0.1 g) Kristalle ab, die mit Methanol gewaschen und aus Aceton/Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 117°, der Misch-Schmp. mit *p,p'*-Bitolyl zeigte starke Depression. Durch Vergleich mit einem authent. Präparat<sup>35)</sup> wurde die Substanz als 3,5-Di-*p*-tolyl-toluol, Schmp. 117°<sup>35)</sup>, identifiziert.

Die 2. Frakt. ergab, nochmals destilliert, 12 g (83% d. Th.) eines zähen, gelblichen Öls, Sdp.<sub>0.007</sub> 162°.

$C_{21}H_{22}O$  (290.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 87.07 H 7.81

4,6-Dimethyl-2,2-di-*o*-tolyl- $\alpha$ -pyran: Die Grignard-Verbindung aus 34.2 g *o*-Brom-toluol und 4.9 g Mg in 250 ccm Äther ließ man innerhalb von 1.5 Stdn. der siedenden äther. Lösung von 6.2 g 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron zutropfen. Es bildete sich eine braune feste Masse, die ein Rühren bald unmöglich machte. Nach beendetem Eintropfen wurde noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Destillation: 1. Frakt. ca. 3 g, Sdp.<sub>0.002</sub> 50–60°, 2. Frakt. 14 g, Sdp.<sub>0.002</sub> 140–142°.

Die 2. Frakt., 14 g (96% d. Th.), war ein zähes gelbliches Öl.

$C_{21}H_{22}O$  (290.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 86.36 H 7.63

4,6-Dimethyl-2,2-bis-*[p*-isopropyl-phenyl]- $\alpha$ -pyran: Die äther. Lösung von 6.2 g 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron wurde innerhalb von 30 Sek. zu der Grignard-Verbindung aus 29.9 g *p*-Brom-cumol und 3.7 g Mg in 250 ccm Äther gegeben. Die starke Wärmeentwicklung wurde durch Eiskühlung etwas gemildert. Anschließend wurde noch 6 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Destillation: 1. Frakt. ca. 3 g, Sdp.<sub>0.01</sub> 80–120°, 2. Frakt. 15.5 g, Sdp.<sub>0.02–1.0</sub> 160–240°.

Die 2. Frakt. ergab, nochmals destilliert, 15.5 g (90% d. Th.) eines zähen, gelblichen Sirups, Sdp.<sub>0.003</sub> 210–225°.

$C_{25}H_{30}O$  (346.5) Ber. C 86.65 H 8.73 Gef. C 86.47 H 8.74

<sup>35)</sup> H. STOBBE und G. HEUN, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1959 [1901]; vgl. auch G. GASTALDI und F. CHERCHI, Gazz. chim. ital. 45 II, 274 [1915]; C. 1916 I, 421.

*2.2-Dimethyl-4.6-diphenyl- $\alpha$ -pyran*: 12.4 g *4.6-Diphenyl- $\alpha$ -pyron* in 100 ccm Dioxan gab man innerhalb von 3 Min. tropfenweise in die Lösung der Grignard-Verbindung aus 21.3 g *Methyljodid* und 3.7 g Mg in 100 ccm Äther. Es trat starke Erwärmung ein. Aus dem braungelben Reaktionsgemisch wurde der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene Dioxanlösung 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach 2tägigem Stehenlassen wurde aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. 5 g, Sdp.<sub>0.05</sub> 148—152°, 2. Frakt. 2.5 g, Sdp.<sub>0.1</sub> 195°.

Das zähe braune Öl der 1. Frakt. erstarrte nach wenigen Minuten: Farblose Blättchen (aus wenig Äthanol), Schmp. 67°. Die 2. Frakt. konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 5 g (38% d. Th.).

$C_{19}H_{18}O$  (262.3) Ber. C 86.99 H 6.91 Gef. C 87.01 H 6.99

*2.2-Di-*n*-propyl-4.6-diphenyl- $\alpha$ -pyran*: 6.2 g *4.6-Diphenyl- $\alpha$ -pyron*, gelöst in 70 ccm Anisol, wurden innerhalb von 30 Sek. zu der Grignard-Verbindung aus 9.3 g *n-Propylbromid* und 1.8 g Mg in 50 ccm Äther gegeben. Anschließend wurde noch 5 Stdn. zum Sieden erhitzt; nach 2 Tagen aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. ca. 0.5 g, Sdp.<sub>0.01</sub> 139°, 2. Frakt. 5 g (63% d. Th.) eines gelben, zähen Öls, Sdp.<sub>0.01</sub> 152—170°.

$C_{23}H_{26}O$  (318.4) Ber. C 86.75 H 8.23 Gef. C 86.26 H 7.97

*2.2-Di-*n*-butyl-4.6-diphenyl- $\alpha$ -pyran*: Der siedenden Lösung von 9.3 g *4.6-Diphenyl- $\alpha$ -pyron* in 100 ccm Anisol ließ man die Grignard-Verbindung aus 15.5 g *n-Butylbromid* und 2.8 g Mg in 100 ccm Äther innerhalb von 20 Min. zutropfen und erhitze anschließend noch 4 Stdn. zum Sieden. Die Destillation ergab 7.5 g vom Sdp.<sub>0.04-0.01</sub> 175—160°. Nochmals destilliert: 7.5 g (58% d. Th.) eines hellgelben, zähen Öls vom Sdp.<sub>0.005</sub> 155°.

$C_{25}H_{30}O$  (346.5) Ber. C 86.65 H 8.73 Gef. C 86.46 H 8.53

*4.6-Dimethyl-2.2-di-*n*-butyl-tetrahydropyran*: 23.2 g *4.6-Dimethyl-2.2-di-*n*-butyl- $\alpha$ -pyran* wurden in einen Schüttelautoklaven gegeben und unter  $N_2$  4 g Raney-Ni zugefügt. Unter 100 at  $H_2$ -Druck wurde 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wurde  $H_2$  durch  $N_2$  verdrängt, das Reaktionsgemisch mit Methanol versetzt und der Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Methanol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert: 20.5 g vom Sdp.<sub>0.002</sub> 55—65°.

Die farblose Flüssigkeit wurde mit Na 1.5 Stdn. auf 130° erhitzt (keine Reaktion), einen Tag lang über Na aufbewahrt und dann destilliert: 20.5 g (88% d. Th.), Sdp.<sub>1.8</sub> 160—162°.

$C_{15}H_{30}O$  (226.4) Ber. C 79.57 H 13.36 Gef. C 79.77 H 13.48

Eine Lösung von  $Br_2$  in  $CCl_4$  wurde von dem Pyran nicht mehr entfärbt.