

# Neuere Entwicklungen der Furan-Chemie

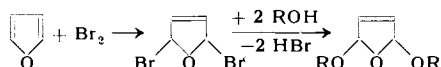
Von Dr. CARL-HEINZ SCHMIDT

Organisch-chemisches Institut der T. H. Aachen

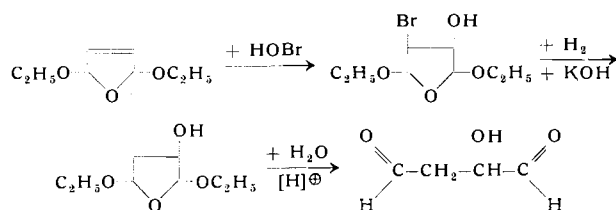
Ergänzend zu dem gleichnamigen Übersichtsaufsatz in dieser Zeitschrift (67, 317 [1955]) wird auf einige weitere präparative Möglichkeiten hingewiesen. Sie gestatten es, eine Reihe bisher schwer zugänglicher Aldehyde in guten Ausbeuten darzustellen.

In neuester Zeit sind interessante Verfahren über die Darstellung von Dihydro-furanen bekannt geworden, die es auch gestatten, bisher schwer zugängliche Aldehyde herzustellen\*).

Als Dien reagiert Furan mit Brom oder Chlor unter 1,4-Addition. Das entstehende Dihalogenfuran setzt sich in Gegenwart von Alkoholen sofort unter Ersatz der beiden Halogenatome mit den entspr. Alkoxy-Resten um:

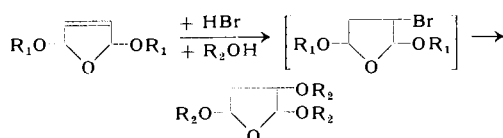


Die auf diese Weise bequem darstellbaren 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydrofurane lassen sich, als cyclische Halbacetale des Maleindialdehyds, leicht hydrolysieren<sup>1)</sup>. Der so erhältliche Maleindialdehyd kann weiter zum Succindialdehyd<sup>2)</sup> reduziert werden. Die Addition von HOBr oder HOCl und nachfolgende alkalische Reduktion führt zum sehr reaktionsfähigen Äpfelsäure-dialdehyd<sup>3)</sup>:



Durch diese Halogen-Alkohol-Methode sind verschiedene 2,5-Dialkoxy-dihydrofurane hergestellt worden<sup>4)</sup>. Zu 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofuranen gelangt man folgendermaßen:

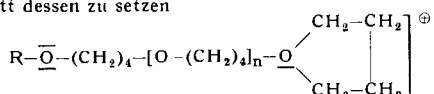
1.) Die weitere Einwirkung von aliphatischen Alkoholen und einem Mol HBr in der Kälte auf die 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydrofurane:



Wenn die beiden Alkoxy-Reste  $\text{R}_1$  von  $\text{R}_2$  verschieden sind, so werden sie gegen  $\text{R}_2$  ausgetauscht.

2.) Man löst ein 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydrofuran<sup>5)</sup> in absolutem alkoholischen Chlorwasserstoff. Es tritt Austausch der beiden Alkoxy-Gruppen gegen die Alkoxy-

\* In der vorausgegangenen Arbeit des Verfassers in dieser Zeitschrift 67, 317 [1955] ist auf Seite 320 in der linken Spalte das unterste, dreiteilige Formelschema drei Zeilen höher einzufügen und statt dessen zu setzen



<sup>1)</sup> DBP. 838288 von 1948, Schweiz. Prior. [1947], Erf. N. Clauson-Kaas, Amer. P. 2515304, Brit. P. 595041, Erf. D. G. Jones. N. Clauson-Kaas, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 24, 6 [1947]. N. Clauson-Kaas u. Mitarb., Acta chem. Scand. 2, 109 [1948]; 7, 216, 379, 415 [1947]; 2, 109 [1948].

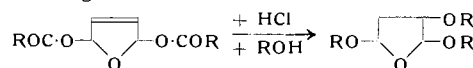
<sup>2)</sup> J. Fakstorp u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 872 [1950].

<sup>3)</sup> A. Stoll u. Mitarb., Helv. chim. Acta 35, 1263–1269 [1952].

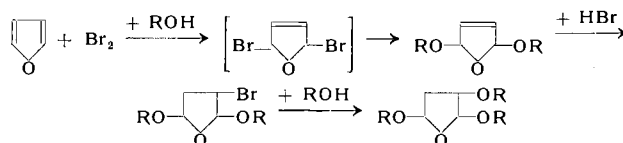
<sup>4)</sup> J. Fakstorp u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 869 [1950]; D. L. Hufford u. Mitarb., ebenda 74, 3014 [1952].

<sup>5)</sup> N. Elming u. N. Clauson-Kaas, Acta chem. Scand. 6, 535–544 [1952].

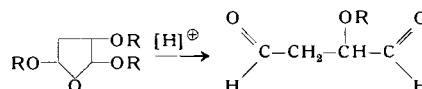
Reste ein und gleichzeitig Addition einer Alkohol-Molekel in 3,4-Stellung:



3.) Umsetzung von Furan in der Kälte (–20 bis –2 °C) mit Brom bei Ausschluß von HBr-bindenden Mitteln:



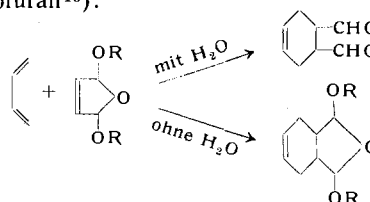
Durch saure hydrolytische Spaltung dieser 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofurane, die cyclische Halbacetale des O-Alkyläpfelsäure-dialdehyds darstellen, gelangt man mit hohen Ausbeuten zu den O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyden<sup>6)</sup>:



die weiter zu pharmakologisch interessanten Synthesen nach R. Robinson und Cl. Schöpf in der Tropan-Reihe verwendet werden können.

Eine andere Methode zur Alkoxylierung von Furanen stellt die Elektrolyse dar<sup>7)</sup>; sie ist einfacher und billiger. Die Einführung der Alkoxy-Gruppen gelingt durch anodische Oxydation der entspr. Furane in dem den gewünschten Alkoxy-Rest tragenden Alkohol und in Gegenwart einer oxydierenden Substanz. So führt man die elektrolytische Methoxylierung des Furans bei –22 °C (Innentemperatur der Zelle –14 °C) in Methanol unter Zusatz von Ammoniumbromid aus (ebenfalls anwendbar sind  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{BF}_3$ -Ätherat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jedoch sinken die Ausbeuten hierbei<sup>8)</sup>). Bei 2,3 Volt und 5,3 Amp. erhält man das 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran – es liegt wahrscheinlich als cis-trans-Gemisch vor – in 73proz. Ausbeute (Stromausbeute 86%) völlig ohne Halogen-haltige Nebenprodukte. Etwas Maleindialdehyd-tetramethylacetal entsteht nebenbei.

Eine geeignete Apparatur für die elektrolytische Alkoxylierung von Furanen haben F. Limbourg und N. Clauson-Kaas<sup>9)</sup> beschrieben. Die 2,5-Dialkoxy-dihydrofurane können sich als Philodiene bei Dien-Synthesen betätigen, z. B. addiert Butadien glatt das 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran<sup>10)</sup>:



<sup>6)</sup> A. Stoll u. Mitarb., Helv. chim. Acta 36, 1500 [1953].

<sup>7)</sup> N. Clauson-Kaas u. Mitarb., Acta chem. Scand. 6, 531–534 [1952].

<sup>8)</sup> N. Clauson-Kaas, ebenda 6, 962–963 [1952].

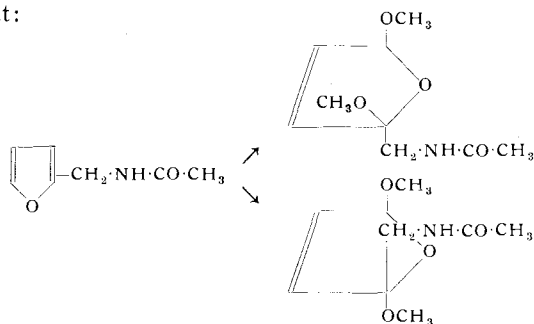
<sup>9)</sup> F. Limbourg u. N. Clauson-Kaas, ebenda 7, 234–235 [1953].

<sup>10)</sup> L. D. Hufford u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 3014–3017 [1952].

Normalerweise scheinen Acetale von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden nicht zur Addition an Diene befähigt zu sein. Die elektrolytische Methoxylierung von  $\alpha$ -substituierten Furanen, wie Sylvan, Furfurylalkohol, Furfurylacetat, Furfuryl-dimethylacetal, Furfurylmethyläther, Furancarbonsäure-methylester, ferner einiger  $\beta$ -Isopropylfurane, wie 4-Isopropylfuran, 4-Isopropyl-furfuryl-dimethylacetal und 4-Isopropyl-2-furancarbonsäure-methylester ergibt mit hohen Ausbeuten die entsprechenden 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofurane<sup>11)</sup>.

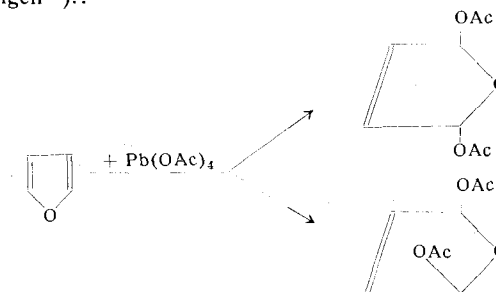
Das durch Methoxylierung von Furfurylalkohol gewonnene 2,5-Dimethoxy-2-oxymethyl-2,5-dihydrofuran und dessen Acetyl-Derivat ergeben nach Hydrierung zu den entsprechenden Tetrahydro-Verbindungen beim Kochen mit methanolischer HCl 2,5,5-Trimethoxy-tetrahydropyran<sup>12)</sup>.

Die Äthoxylierung des Furans geschieht ähnlich. Das 2,5-Diäthoxy-2,5-dihydrofuran z. B. erhält man in 63proz. Ausbeute<sup>13)</sup>. Maleindialdehyd-tetraäthylacetal fällt dabei als Nebenprodukt an. Bei der Methoxylierung des 2-(Acetamidomethyl)-furans zum 2,5-Dimethoxy-2-(acetamidomethyl)-2,5-dihydrofuran erhält man ein Gemisch, das zu etwa gleichen Teilen aus dem cis- und trans-Isomeren besteht:



- <sup>11)</sup> N. Clauson-Kaas u. Mitarb., Acta chem. Scand. 6, 545–550 [1952]; 6, 551–555 [1952]; 6, 556–559 [1952]; 6, 572–577 [1952].  
<sup>12)</sup> N. Clauson-Kaas, ebenda 7, 845–848 [1953].  
<sup>13)</sup> N. Clauson-Kaas, ebenda 6, 569–571 [1952]; 2, 109 [1948]. J. Fakstorp u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 869 [1950].

Hydrierung und Umsetzung der beiden Tetrahydro-Verbindungen mit Anilin ergibt 1-Phenyl-2-(acetamidomethyl)-pyrrol<sup>14)</sup>. Weitere Darstellung von Pyrrolen aus Furanen beschreiben N. Elming und N. Clauson-Kaas<sup>15)</sup>. Bei der Acetoxylierung des Furans mit Pb-tetraacetat entsteht ein Gemisch der cis-trans-Isomeren 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofurane, die sich glatt zu ihren Tetrahydro-Verbindungen hydrieren lassen. Das gilt auch für die homologen Dipropiony-, Dibutyroxy- und Dibenzoy-Verbindungen<sup>16)</sup>.



Bei der Pyrolyse des 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofurans bei etwa 500°C entsteht unter Abspaltung von Essigsäure 2-Acetoxy-furan, das mit Maleinsäureanhydrid ein normales Addukt liefert<sup>17)</sup>. Ergebnis verlief die Acetoxylierung von  $\alpha$ -substituierten Furanen, wie Sylvan, Furfurylacetat, Furfuryldiacetat, 2-Acetylfuran, Brenzschleimsäure und deren Äthylester<sup>18)</sup>. Im Gegensatz hierzu gelingt die Reaktion beim  $\beta$ -Isopropylfuran (hergestellt nach Friedel-Crafts aus Furfuryl<sup>19)</sup>) unter Bildung von 2,5-Diacetoxy-3-isopropyl-2,5-dihydrofuran.

Eingegangen am 5. September 1955 [A 708]

- <sup>14)</sup> N. Clauson-Kaas u. Z. Tyle, Acta chem. Scand. 6, 667–670 [1952].  
<sup>15)</sup> N. Elming u. N. Clauson-Kaas, ebenda 6, 867–874 [1952].  
<sup>16)</sup> N. Elming u. N. Clauson-Kaas, ebenda 6, 535–544 [1952].  
<sup>17)</sup> N. Clauson-Kaas u. N. Elming, ebenda 6, 560–564 [1952].  
<sup>18)</sup> N. Elming, ebenda 6, 578–579 [1952].  
<sup>19)</sup> N. Elming, ebenda 6, 605–607 [1952].

## Dokumentation chemischer Patentliteratur

Von Dr. HILDEGARD DANILOF\*)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen a. Rh.

Die wachsende Patentliteratur kann nach den bisherigen Dokumentationsmitteln nur unzulänglich aufgeschlossen werden. Vorgeschlagen wird eine Gemeinschaftsarbeit der chemischen Industrie und gegebenenfalls weiterer Kreise unter Verwendung moderner Hilfsmittel.

Den Stand der Technik zu kennen, ist Voraussetzung für die Forschung und für den Patentschutz. Die Dokumentation des ständig anwachsenden Schrifttums wird jedoch von Jahr zu Jahr schwieriger. Wenn man heute bereits von einer krisenhaften Lage im Bereich der Dokumentation spricht, so gilt dies ganz besonders für die Patentliteratur.

Die starke Zunahme der Patente zeigt die Gegenüberstellung folgender Zahlen: Die „Chemical Abstracts“ haben in den letzten Jahren etwa 12000–13000 Patente pro Jahr referiert gegenüber 2000 Patenten im Jahre 1920. Aber nicht nur die steigende Zahl der Patente, sondern auch der wachsende Umfang der einzelnen Patentschriften erhöht die Schwierigkeiten ihrer Dokumentation. Mit der zu-

nehmenden Spezialisierung der Arbeitsgebiete wird zwar der patentfähige Kern der Erfindungen immer kleiner, aber der Erfindungsgedanke wird bekanntlich in der Patentbeschreibung nicht nur durch spezifische Beispiele, sondern oft durch recht allgemein gehaltene Begriffe beleuchtet. Während man in der wissenschaftlichen Literatur bestrebt ist, nur neue Erkenntnisse zu schildern, gehört es zum Wesen der Patentliteratur, die Zusammenhänge mit Bekanntem im einzelnen darzulegen. Je mehr sich das Bekannte ausweitete, desto größer wird die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten. Diese Fülle von Einzelheiten muß aussagebereit festgehalten sein, wenn es sich um Neuheitsprüfung oder Beschaffung von Streitmaterial handelt. Bei der Dokumentation wissenschaftlicher Literatur genügen im allgemeinen fünf Merkmale zur Charakterisierung einer wissenschaftlichen Veröffentlichung, die alle in die Sachregister

\*) Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“ in München am 13. Sept. 1955.