

CAS-Registry-Nummern:

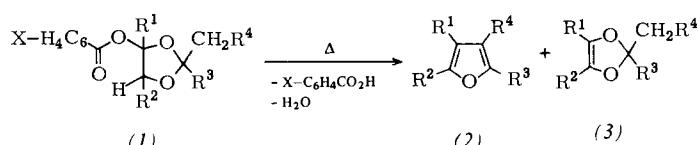
- CAS-Registry-Nummern:
(1a): 107-07-3 / *(1b)*: 540-51-2 / *(1c)*: 59992-05-1 / *(1d)*: 115-20-8 /
(1e): 57-15-8 / *(2a)*: 939-55-9 / *(2b)*: 939-54-8 / *(2c)*: 59992-06-2 /
(2d): 37934-99-9 / *(2e)*: 59992-07-3 / *(3)*: 18974-06-6 /
C₆H₅CO₂H: 65-85-0 / *(8a)*: 627-11-2 / *(8b)*: 4801-27-8 /
(8c): 59992-08-4 / *(8d)*: 17341-93-4 / *(9a)*: 3747-48-6 /
(9b): 32353-12-1 / C₆H₅NH₂: 62-53-3.

- [1] 4. Mitteilung über Fragmentierungen mit Supernucleophilen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. und 3. Mitteilung: H. Eckert u. I. Ugi, J. Organomet. Chem., im Druck.
 - [2] J. Grimshaw, J. Chem. Soc. 1965, 7136; H. Büchi, Dissertation, ETH Zürich (1965); M. Brugger, Dissertation, ETH Zürich (1965); R. B. Woodward, K. Heusler, S. Gosteli, D. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan u. H. Vorbrüggen, J. Am. Chem. Soc. 88, 852 (1966).
 - [3] R. Taube, J. Pure Appl. Chem. 38, 427 (1974); H. Eckert u. I. Ugi, Angew. Chem. 87, 847 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 825 (1975).
 - [4] H. Eckert, G. N. Schrauzer u. I. Ugi, Tetrahedron 31, 1399 (1975); siehe auch 2. und 3. Mitteilung [1].

Synthese von Furan-Derivaten aus 4-Benzoyloxy-1,3-dioxolan-Derivaten

Von Hans-Dieter Scharf und Erich Wolters^[*]

Die Pyrolyse der leicht zugänglichen 4-Benzoyloxy-1,3-dioxolan-Derivate (1)^[1] liefert unter Abspaltung von Benzoesäure und Wasser die Furan-Derivate (2) neben geringen Mengen (5 bis 10%) der 1,3-Dioxol-Derivate (3). Die Reaktion ist säurekatalysiert.



Furanausbeuten von 70 bis 90% werden für $X=o\text{-CH}_3$ bei 230°C erzielt. Bei 400°C und 10^{-3} Torr erhält man die 1,3-Dioxol-Derivate (3) mit 30 bis 35% Ausbeute. Unter diesen Bedingungen entstehen keine Furane.

Da sich die 1,3-Dioxol-Derivate (3) unter den Pyrolysebedingungen bei 230°C protonenkatalysiert in die Furan-Deri-

Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Daten der Verbindungen (1) und (2).

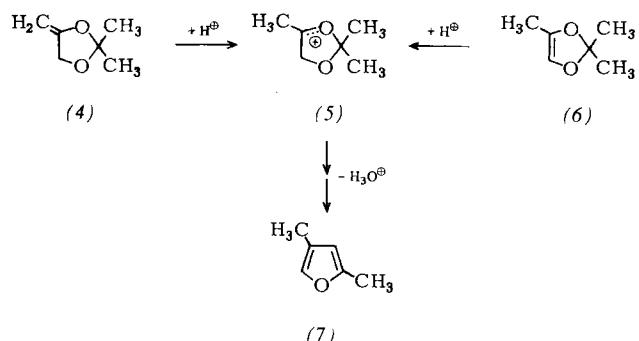
Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		Ausb. [%]	Kp [°C]	n _D ^{Temp.}
(1a)	63	66/10 ⁻²	1.5068	H	H	CH ₃	H	(2a) [b]	80	63
(1b)	58	86/7·10 ⁻³	1.5033	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(2b) [b]	80	115
(1c)	49	97/10 ⁻²	1.5219	H	H	—(CH ₂) ₃ —		(2c) [b]	77	140
(1d)	50	105/5·10 ⁻³	1.5248	H	H	—(CH ₂) ₄ —		(2d) [b]	72	163.5
(1e) [a]	30	72/7·10 ⁻³	1.4992	H	CH ₃	CH ₃	H	(2e) [b]	75	93

[a] Gemisch aus Z- und E-Produkt.

[a] Gemischt aus Z- und E-Produkt.
 [b] Die Struktur der Furan-Derivate wurde durch Vergleich mit authentischem Material oder durch spektroskopische und elementaranalytische Befunde gesichert.

vate (2) umlagern, kann ihre Bildung zugunsten der Furane unterdrückt werden. Sowohl 2,2-Dimethyl-4-methylen-1,3-dioxolan (4) als auch 2,2,4-Trimethyl-1,3-dioxol (6) ergeben unter diesen Bedingungen das 2,4-Dimethylfuran (7). Daraus ist zu schließen, daß die Umlagerung vom 1,3-Dioxolan-4-ylium-Ion (5) ausgeht^[2].

Die beschriebene Reaktion hat gegenüber der Paal-Knorr-Synthese den Vorteil der leichteren Zugänglichkeit der Aus-



gangsverbindungen und gegenüber der Feist-Benary-Synthese den Vorteil der freien Wahl des Substituenten in 3-Stellung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Darstellung der 4-Benzoyloxy-1,3-dioxolan-Derivate (1):

1,3-Dioxolan (1.0 mol) und 0.5 g CuBr werden in 500 ml wasserfreiem Benzol unter N₂ zum Sieden erhitzt. Man läßt unter Rühren 0.8 mol *tert*-Butylperoxybenzoat im Lauf von 2 bis 2.5 Stunden zutropfen. Das CuBr geht dabei mit tiefblauer Farbe in Lösung. Anschließend erhitzt man weitere 16 Stunden. Das Gemisch wird mit Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase wird ausgeethernt, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt worden sind, destilliert man den Rückstand in einer Kurzwegdestillationsapparatur im Vakuum.

Pyrolyse der 4-Benzoyloxy-1,3-dioxolan-Derivate (1):

Die Verbindungen (1) (0.5 mol) werden im Laufe von 1.5 Stunden in einen auf 230°C geheizten Kolben getropft, der eine kleine Menge geschmolzener *o*-Tolylsäure enthält, die mit einem Magnetrührer gerührt wird. Das gebildete Furan (2) wird zusammen mit Wasser über eine 30-cm-Vigreuxkolonne langsam abdestilliert, je nach Derivat bei Normaldruck oder im Vakuum. Das Destillat wird mit Na₂CO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert.

Eingegangen am 5. Juli 1976,
eingang am 12. Juli 1976. [Z 491]

CAS Registry Number(s):

- CAS-Registry-Nummern:
(1a): 59953-77-4 / *(1b)*: 59953-78-5 / *(1c)*: 59953-79-6 /
(1d): 59953-80-9 / Z-*(1e)*: 59953-81-0 / E-*(1e)*: 59953-82-1 /
(2a): 534-22-5 / *(2b)*: 59953-83-2 / *(2c)*: 59953-84-3 /
(2d): 42768-88-7 / *(2e)*: 625-86-5 / *(3a)*: 22945-10-4 /
(3b): 59983-85-4 / *(3c)*: 59953-86-5 / *(3d)*: 59953-87-6 /
(3e): 51494-95-2 / o-Tolylsäure: 118-90-1 / *tert*-Butylperoxybenzoat:
 614-45-9

- [1] D. J. Rawlinson u. G. Sosnovsky, *Synthesis* 1972, 1.
 - [2] 1,3-Dioxolan-4-ylium-Ionen vom Typ(5) sind als Zwischenstufen anderer Reaktionen bereits formuliert worden [3]. Die Bildung von Furan-Verbindungen wurde bei diesen Reaktionen nicht beobachtet.
 - [3] H. Meerwein et al., *Angew. Chem.* 70, 211 (1958); D. H. R. Barton et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 542.

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. E. Wolters
Lehrstuhl II und Institut für Organische Chemie der Technischen Hoch-
schule
Prof. Bielefeld, Straße 1, 5100 Aachen