

CAS-Registry-Nummern:

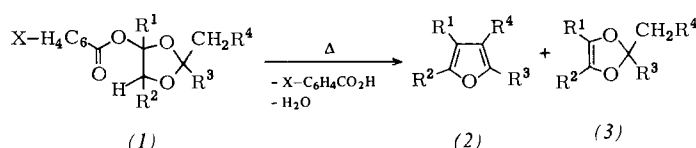
(1a): 107-07-3 / (1b): 540-51-2 / (1c): 59992-05-1 / (1d): 115-20-8 /  
 (1e): 57-15-8 / (2a): 939-55-9 / (2b): 939-54-8 / (2c): 59992-06-2 /  
 (2d): 37934-99-9 / (2e): 59992-07-3 / (3): 18974-06-6 /  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H: 65-85-0 / (8a): 627-11-2 / (8b): 4801-27-8 /  
 (8c): 59992-08-4 / (8d): 17341-93-4 / (9a): 3747-48-6 /  
 (9b): 32353-12-1 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>: 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)<sup>[1]</sup> 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-CH<sub>3</sub> bei 230°C erzielt. Bei 400°C und 10<sup>-3</sup> 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-Derivate (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-ylum-Ion (5) ausgeht<sup>[2]</sup>.

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

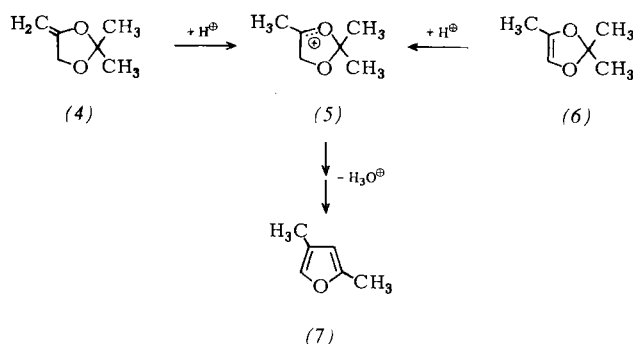
	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		Ausb. [%]	Kp [°C]	n <sub>D</sub> <sup>Temp.</sup>
(1a)	63	66/10 <sup>-2</sup>	1.5068	H	H	CH <sub>3</sub>	H	(2a) [b]	80	63	1.4321 <sup>19,5</sup>
(1b)	58	86/7·10 <sup>-3</sup>	1.5033	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	(2b) [b]	80	115	1.4450 <sup>20</sup>
(1c)	49	97/10 <sup>-2</sup>	1.5219	H	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —		(2c) [b]	77	140	1.4924 <sup>21</sup>
(1d)	50	105/5·10 <sup>-3</sup>	1.5248	H	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		(2d) [b]	72	163.5	1.4944 <sup>21</sup>
(1e) [a]	30	72/7·10 <sup>-3</sup>	1.4992	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(2e) [b]	75	93	1.4413 <sup>20</sup>

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

[b] Die Struktur der Furan-Derivate wurde durch Vergleich mit authentischem Material oder durch spektroskopische und elementaranalytische Befunde gesichert.

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

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



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 N<sub>2</sub> 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 tieffarbiger Farbe in Lösung. Anschließend erhitzt man weitere 16 Stunden. Das Gemisch wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase wird ausgeethert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert.

Eingegangen am 5. Juli 1976,  
 in gekürzter Fassung am 12. Juli 1976 [Z 491]

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-ylum-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. 1972, 542.