

ALEXANDRU T. BALABAN und COSTIN D. NENITZESCU

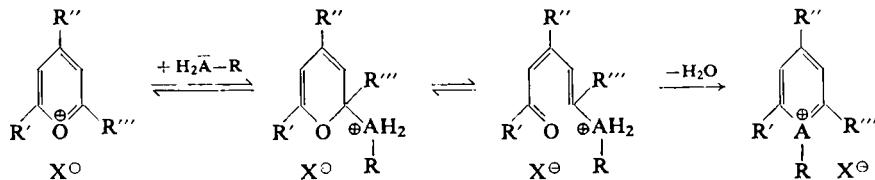
Ringverengung von Pyryliumsalzen zu Furanderivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Bukarest

(Eingegangen am 29. Oktober 1959)

Bei gelinder Umsetzung von 2.4.6-Trialkyl-pyryliumsalzen mit Wasserstoffperoxyd in wäßriger Lösung findet eine Ringverengung zu [3.5-Dialkyl-furyl-(2)]-alkylketonen statt. Ein Mechanismus für diese Umsetzung wird vorgeschlagen.

Wie bekannt, neigen die Pyryliumsalze zu Umsetzungen mit nucleophilen Reagenzien der allgemeinen Formel $R-AH_2$, wobei neue heterocyclische Ringsysteme, z. B. Pyridine bei der Einwirkung von Ammoniak¹⁾, entstehen:



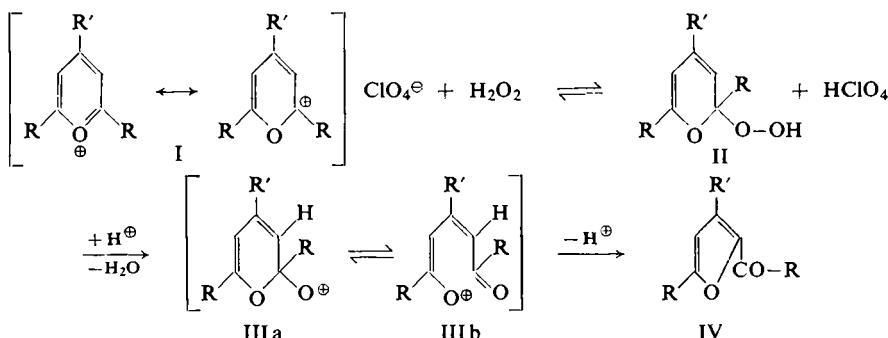
Eine Umsetzung von Pyryliumsalzen auch mit dem nucleophilen Wasserstoffperoxyd schien somit durchaus wahrscheinlich, wenn auch der Verlauf der Reaktion über die zweite Stufe hinaus nicht ohne weiteres vorauszusehen war.

Wir untersuchten deshalb zunächst die Umsetzung des 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorats mit Wasserstoffperoxyd in wäßriger Lösung. Beim Erwärmen bildet sich als einziges flüchtiges Produkt eine flüssige neutrale Verbindung $C_8H_{10}O_2$, welche Ketonreaktionen zeigt und bei der Oxydation mit Hypobromit in eine Säure $C_7H_8O_3$ übergeht. Dem Keton kommt folglich die Formel $CH_3-CO-C_6H_7O$ zu. Einige Hinweise über die Natur des C_6H_7O -Restes liefert das Verhalten der Substanz. Diese ist empfindlich gegen konzentrierte Säuren, welche Verharzung hervorrufen, bildet ein sehr zersetzliches festes Dibromid und ein flüssiges Tetrabromid, widersteht der Hydrierung mit $Pd/CaCO_3$ und besitzt keine Merkmale der OH-Gruppe. Es wurde deshalb auf das Vorhandensein eines Furanringes geschlossen, was der gemessenen Molekularrefraktion nicht widerspricht. Diese Vermutung wurde schließlich durch die Identifizierung der Säure $C_7H_8O_3$ mit der von T. REICHSTEIN, H. ZSCHOKKE und A. GOERG²⁾ synthetisch gewonnenen 3.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(2) bestätigt. Das bei der Umsetzung des 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorats mit Wasserstoffperoxyd entstandene Keton ist somit 3.5-Dimethyl-2-acetyl-furan.

¹⁾ S. Literaturzusammenstellung und einige neue Umsetzungen dieser Art bei A. T. BALABAN und C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem. 625, 74 [1959].

²⁾ Helv. chim. Acta 14, 1277 [1931].

Die Ringverengung des Pyryliumsalzes zu einem Keton der Furanreihe dürfte auf folgenden Reaktionen beruhen ($R = R' = \text{CH}_3$):



Daß die Pyryliumsalze (I) mit nucleophilen Reaktionspartnern vorzüglich in der α -Stellung reagieren, läßt sich an vielen anderen Beispielen zeigen¹⁾. Ein größerer Elektronenmangel in der α -Stellung im Vergleich mit der γ -Position läßt sich auch aus den UV-Absorptionsspektren der Pyryliumsalze³⁾ erschließen und wird durch eine MO-Berechnung am verwandten Thiapyrylium-Kation⁴⁾ nahegelegt. Aus diesem Grunde wird in der ersten Stufe der nucleophile Angriff des Wasserstoffperoxyds in der α -Stellung angenommen. Es entsteht dabei das peroxydische Analogon einer Pseudobase (II). In saurem Medium (wobei die in der Reaktion selbst entstehende Säure wirksam ist) zerfällt das Hydroperoxyd (II) in bekannter Weise. Die irreversible Stabilisierung des entstehenden Kations (III) in der vorgeschlagenen Weise wird schließlich durch die aromatische Resonanzenergie des Furanringes sehr gefördert.

Für diesen Mechanismus der Ringverengung der Pyryliumsalze spricht die ungünstige Beeinflussung der Reaktion bei Pufferung mit Acetat-Ionen; gegen einen radikalischen Mechanismus zeugt ihre Unempfindlichkeit gegen Inhibitoren und die hemmende Wirkung von Eisen(II)-Ionen.

Die Reaktion ist auf andere Pyrylium-perchlorate ausgedehnt worden, jedoch nur auf solche mit gleichen Substituenten in den α - und α' -Stellungen, andernfalls entstehen Keton-Gemische. Die erhaltenen Ketone wurden durch ihre Semicarbazone, 2.4-Dinitro-phenylhydrazone und die entsprechenden Furan-carbonsäuren-(2) gekennzeichnet; deren Konstanten und elementare Zusammensetzung sind in der Tabelle zusammengestellt.

Das Semicarbazon des 3-Methyl-5-isopropyl-2-isobutyryl-furans (Nr. 5 in der Tabelle) konnte nicht erhalten werden, und das entsprechende 2.4-Dinitro-phenylhydrazone zeichnete sich durch seine größere Löslichkeit in Äthanol und durch seine hellere Farbe in Lösung und in kristallisiertem Zustand aus. Ferner konnten bei dem auf demselben Wege dargestellten 3-Methyl-5-tert.-butyl-2-pivaloyl-furan (IV, $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R' = \text{CH}_3$) weder das Semicarbazon noch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazone erhalten werden. Dieses Verhalten deutet auf sterische Behinderung der Ketogruppe in diesen Verbindungen hin, was auch auf IR- und UV-spektroskopischem Wege bestätigt wurde, worüber später berichtet werden wird.

³⁾ A. T. BALABAN, V. E. SAHINI und E. KEPLINGER, Tetrahedron, im Druck.

⁴⁾ J. KOUTECKÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 1608 [1959].

Übersicht
über die erhaltenen [3,5-Dialkyl-furyl-(2)]-ketone, ihre Charakterisierung und die durch Hypobromit-Oxydation gebildeten Furan-carbonsäuren-(2)

| Nr. | Radikale in den Formeln I und IV | Schmp. ^{*)} °C | Semicarbazone | | | 2,4-Dinitro-phenylhydrazone | | | Furan-carbonsäure-(2) | | | | | |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------|--|----------------|-----------------------------|--|----------------|--|-----------------|------------------------------|--|----------------|--------------|
| | | | C | H | N | Ber. Gef. | Schmp. ^{*)} Summen- °C formel | Ber. Gef. | C | H | | | | |
| 1 | CH ₃ | CH ₃ | 240 | C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ (195.2) | 55.37 55.66 | 6.71 6.89 | 21.53 21.11 | 216 (318.3) | C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₅ (318.3) | 17.60 17.58 | 145 ^{**} (140.2) | C ₇ H ₈ O ₃ (140.2) | 59.96 59.95 | 5.76 5.81 |
| 2 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 197-198 | C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ (209.2) | 57.40 57.84 | 7.23 7.30 | 20.08 19.86 | 181 (332.3) | C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅ (332.3) | 16.86 16.88 | 100 (154.2) | C ₈ H ₁₀ O ₃ (154.2) | 62.32 61.97 | 6.54 6.53 |
| 3 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 175 | C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (223.3) | 59.17 59.47 | 7.68 7.89 | 18.82 18.90 | 146 (346.3) | C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₅ (346.3) | 16.18 16.02 | - | - | - | - |
| 4 | CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | 185 | C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (223.3) | 59.17 59.58 | 7.68 7.79 | 18.82 18.52 | 191 (346.3) | C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₅ (346.3) | 16.18 16.15 | 126 (168.2) | C ₉ H ₁₂ O ₃ (168.2) | 64.27 64.27 | 7.19 7.19 |
| 5 | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | - | - | - | - | - | 130 (374.4) | C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₅ (374.4) | 14.97† 15.04 | - | - | - | |

•) Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

**) Lit.²⁾ Schmp. 146-147°.

†) Ber. C 57.74 H 5.92; Gef. C 57.79 H 6.06.

Die hier beschriebene Reaktion zeigt eine gewisse Analogie zu der bekannten Ringverengung der α -Pyrone zu Furan-carbonsäuren⁵⁾, unterscheidet sich aber grundsätzlich von den im allgemeinen unter Ringöffnung verlaufenden Reaktionen der phenylsubstituierten Pyrylium- oder Benzopyryliumsalze mit Wasserstoffperoxyd⁶⁾. Die einzige bisher beschriebene Ringverengung eines Pyryliumsalzes ist bei der Hydrolyse des 2.4.5.6-Tetraphenyl-pyrylium-perbromids beobachtet worden⁷⁾.

Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Basel, sind wir für die Ausführung des Misch-Schmelzpunktes der 3.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(2) mit einem authent. Präparat sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Die Elementaranalysen wurden von Fr. ELVIRA SLIAM und Fr. VIOLETA SĂNDULESCU ausgeführt).

3.5-Dimethyl-2-acetyl-furan: In den mit Rührer und Kühler versehenen Reaktionskolben werden bei Siedehitze 100 g 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat in 600 ccm Wasser und 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure gelöst, zum Sieden erwärmt und mit 100 ccm *Perhydrol* (30-proz.) versetzt. Wegen seiner Säureempfindlichkeit muß das Reaktionsprodukt möglichst rasch, durch Anbringen einer geeigneten Vorlage, der Einwirkung der Säure entzogen werden. Hierauf erwärmt man weitere 2-3 Stdn., bis in der Vorlage das Volumen der ölichen Schicht nicht mehr zunimmt. Letztere wird in Äther aufgenommen, säurefrei gewaschen (sonst zerfällt sie beim Destillieren), über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 27-30 g (44-48% d. Th.); Sdp.₅₅ 124°, Sdp.₇₆₀ 195°, d_4^{20} 1.035, n_D^{20} 1.5013, n_B^{25} 1.4993.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.10 H 7.23

MR_D Ber. 38.11 Gef. 38.47

Ketazin: Beim Schmelzen des Semicarbazons des 3.5-Dimethyl-2-acetyl-furans (s. Tabelle) wurde eine merkwürdige Umwandlung in das Ketazin⁸⁾ beobachtet. 6 g Semicarbazone wurden in einem Schwertkolben über freier Flamme bei verminderter Druck destilliert, darauf mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert; Ausb. 3.8 g; Schmp. 166°.

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272.3) Ber. C 70.56 H 7.40 N 10.29 Gef. C 70.90 H 7.68 N 10.63

Das Produkt wurde beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydrazinsulfat und 3.5-Dimethyl-2-acetyl-furan gespalten und erwies sich identisch mit einem Vergleichspräparat, dargestellt aus demselben Keton und Hydrazinhydrat in Methanol in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure.

3-Methyl-5-isopropyl-2-isobutyryl-furan: Sdp.₁ 88°, n_D^{25} 1.4805, liefert kein Semicarbazone, bildet aber mit Brady's Reagenz ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazone (s. Tabelle).

3-Methyl-5-tert.-butyl-2-pivaloyl-furan: Sdp.₁ 92°, n_D^{25} 1.4761, liefert weder ein Semicarbazone noch ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazone.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.98 Gef. C 75.49 H 9.23

⁵⁾ F. FEIST, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 315 [1892]; **26**, 747 [1893]; **34**, 1992 [1901].

⁶⁾ W. DILTHEY und F. QUINT, J. prakt. Chem. [2] **131**, 1 [1931]; F. QUINT und W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2082 [1931]; W. DILTHEY und W. HÖSCHEN, J. prakt. Chem. [2] **138**, 42 [1933]; W. DILTHEY und F. DAHN, ebenda [2] **141**, 61 [1934].

⁷⁾ F. QUINT, R. PÜTTER und W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 356 [1938].

⁸⁾ Vgl. M. SCHOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 610 [1896]; F. S. KIPPING, Proc. chem. Soc. **16**, 63 [1900], C. **1900** I, 762; W. BORSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4297 [1901].