

FERDINAND BOHLMANN

Über die Struktur des angeblichen „Tetramethyl-(2.2.5.5)-dihydrofurofuran“ aus 2.7-Dimethyl-octadiin-(3.5)-diol-(2.7)

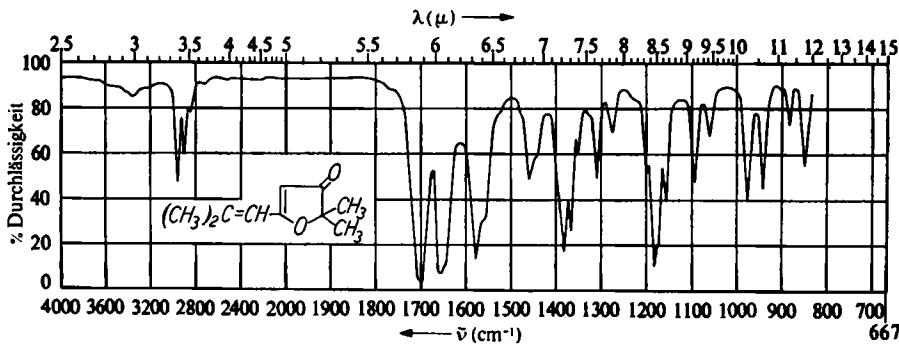
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 7. November 1960)

Durch Abbau und Synthese wird die Struktur des von L. AUDIER¹⁾ beschriebenen angeblichen Dihydrofurofuran als 3-Oxo-2.2-dimethyl-5-[2-methyl-propenyl-(1)]-2.3-dihydro-furan aufgeklärt.

Da wir uns in anderem Zusammenhang für partiell hydrierte Eurofurane und Eupyrane interessieren, wird die von L. AUDIER¹⁾ beschriebene Verbindung dargestellt und die Struktur überprüft.

Im wesentlichen sind die experimentellen Angaben bestätigt worden. Man erhält nach Chromatographie ein farbloses Öl mit einem charakteristischen IR-Spektrum (s. Abbild.) und UV-Spektrum (λ_{max} 301, 239 m μ in Methanol), die den für die Verbindung angegebenen entsprechen.



IR-Spektrum von VI in Tetrachlorkohlenstoff

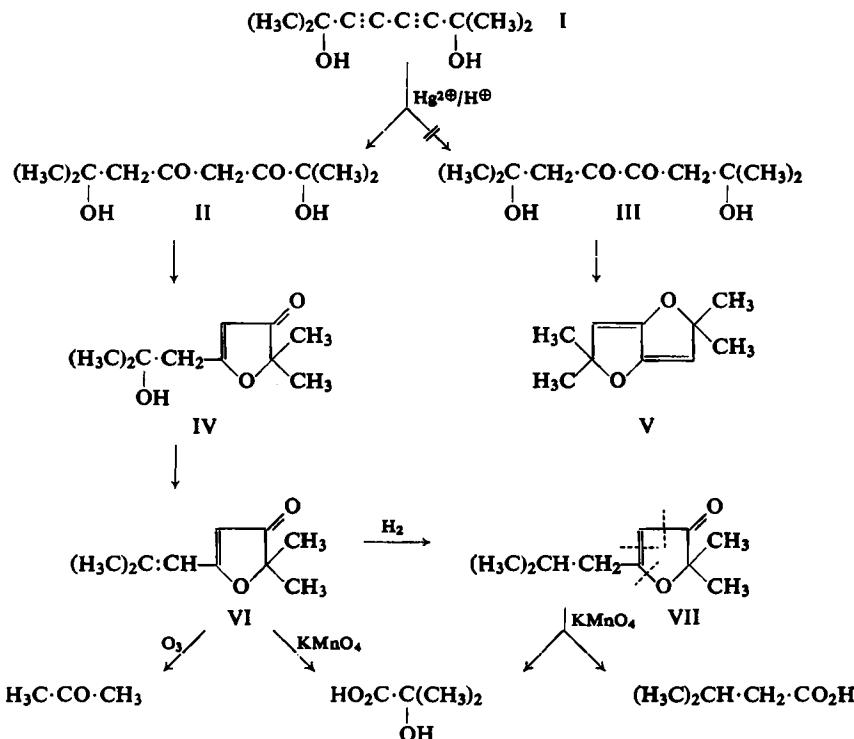
Jedoch ist die angenommene Struktur V weder mit dem IR- noch mit dem UV-Spektrum vereinbar. Nach dem UV-Spektrum muß ein längeres, konjugiertes System vorliegen, während das IR-Spektrum auf ein ungesättigtes Fünfring-Keton hindeutet (1700/cm), das offenbar zwei verschiedene Doppelbindungen enthält.

Im Gegensatz zum Autor¹⁾ erhält man beim Ozonisieren in Essigester Aceton, das als Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen werden kann. Die Verbindung sollte demnach eine Isopropyliden-Gruppierung enthalten.

Bei der Hydratisierung des Diacetylenglykols I entsteht zweifellos zunächst ein Diketon. Während AUDIER¹⁾ annimmt, daß es sich hierbei um das 1.2-Diketon III handelt, ist nach unseren Erfahrungen bei der Hydratisierung disubstituierter Diace-

¹⁾ L. AUDIER, Ann. Chimie XIII, 2, 105 [1957].

tylene mit der Bildung des 1.3-Diketons II zu rechnen²⁾. Dieses sollte unter dem Einfluß der sauren Hydratisierungslösung ohne Schwierigkeiten über die tert. OH-Gruppe und die enolierte Ketogruppe zu einem Dihydrofuran (IV) cyclisieren, wodurch dann eine sehr leichte Abspaltung der zweiten tert. OH-Gruppe gegeben ist, so daß das ungesättigte Keton VI als Reaktionsprodukt zu erwarten ist. Diese Struktur ist mit dem IR- und UV-Spektrum gut vereinbar und läßt die Bildung des Acetons bei der Ozonisierung verstehen. Weiterhin erklärt die Formel VI zwanglos die von AUDIER¹⁾ angegebenen Abbau-Reaktionen: Bei der Permanganatoxydation wird Hydroxy-isobuttersäure erhalten, und nach partieller Hydrierung zum Keton VII entsteht bei der Oxydation außerdem noch Isovaleriansäure. Die Reaktionen lassen sich zwanglos in folgendes Schema einordnen:



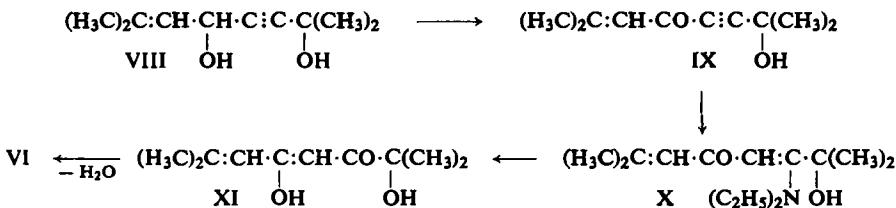
Zur endgültigen Sicherung der Struktur wird VI auf eindeutigem Wege synthetisch dargestellt.

β -Methyl-crotonaldehyd wird mit der Grignard-Verbindung des Dimethyl-äthinylicarbinols umgesetzt und das erhaltene Diol VIII mit Braunstein zum Hydroxyketon IX dehydriert. Nach der von R. A. RAPHAEL und Mitarbb.³⁾ angegebenen Methode für die Darstellung des Bullatenons gibt das Hydroxyketon IX nach Anlagerung von Diäthylamin das gewünschte ungesättigte Keton VI.

²⁾ F. BOHLMANN und H. G. VIBHE, Chem. Ber. 88, 1017 [1955].

³⁾ W. PARKER, R. A. RAPHAEL und D. J. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 3871.

Das durch Chromatographie gereinigte Syntheseprodukt ist nach Vergleich der IR- und UV-Spektren mit dem aus dem Diacetylenglykol I erhaltenen völlig identisch.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4-Spektrophotometer gemessen.

3-Oxo-2,2-dimethyl-5-[2-methyl-propenyl-(1)]-2,3-dihydro-furan (VI)

a) 3.2 g I wurden nach der Vorschrift von AUDIER¹⁾ mit Quecksilber(II)-sulfat in verd. Schwefelsäure umgesetzt. Das erhaltene Wasserdampfdestillat wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man eine gelb gefärbte Verbindung und mit Petroläther/Äther (6:1) ein farbloses Öl, Sdp.₁₂ bei 115°. Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich. IR-Spektrum s. Abbild.; UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 301, 239 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17700, 8800$) (in Methanol) und in Äther λ_{max} bei 292, 234 $\text{m}\mu$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.27 H 8.49 Gef. C 72.18 H 8.44

b) 1.5 g β -Methyl-crotonaldehyd wurden mit der Grignard-Verbindung aus 1.2 g Dimethyl-äthiinylcarbinol in Äther umgesetzt. Nach 1 stdg. Kochen zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung, nahm in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak.: gelbliches Öl (VIII), Sdp._{0.1} 90° (Badtemp., Kugelrohr).

Das Diol VIII wurde anschließend mit der zehnfachen Menge aktivem Braunstein in Äther 4 Stdn. gerührt und das erhaltene Reaktionsprodukt an Kieselgel chromatographiert. Das mit Petroläther/Äther (4:1) eluierte Keton IX zeigte im IR-Spektrum Banden bei 2230 (—C≡C—); 1670, 1630/cm (C=C—CO—) in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Keton IX wurde in Äthanol mit der äquivalenten Menge Diäthylamin umgesetzt, nach 30 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm nach weiteren 10 Min. in Äther auf. Der nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (10:1) wurde das gewünschte Furanderivat VI eluiert. Sowohl das IR- wie auch das UV-Spektrum waren identisch mit denen des oben erhaltenen Furans (VI).

Ozonisierung von VI: 50 mg VI ozonisierte man bei 0° in 5 ccm Essigester. Nach Verdampfen des Essigesters i. Vak. versetzte man mit Wasser und Zinkstaub und destillierte ca. 20 ccm Wasser über. Mit Dinitrophenylhydrazin erhielt man gelbe Kristalle, die mit Aceton-dinitrophenylhydrazen identisch waren (UV-Spektren, Schmp. und Papierchromatogramm).