

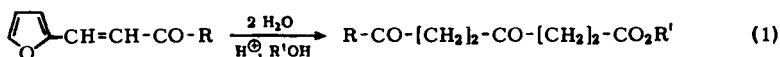
## KLAUS THEWALT

Notiz zur säurekatalysierten Alkoholyse von  $\beta$ -Furyl-alkenonen

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Chemischen Werke Witten,  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Witten/Ruhr

(Eingegangen am 4. Dezember 1964)

Die säurekatalysierte Hydrolyse von  $\beta$ -Furyl-alkenonen (1, 4) wurde erstmalig von *Kehrer* und *Igler*<sup>1)</sup> für 1a beschrieben (1). In einer I. Mitteilung<sup>2)</sup> wurde andererseits über die säurekatalysierte Alkoholyse von 1a und 1c zu 5-substituierten  $\beta$ -[Furyl-(2)]-propionsäureestern (6, 7) berichtet (2) und vermutet, daß neben Gl. (1) auch Gl. (2), d. h. 1, 4  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Alkohol}}$  6–9  $\longrightarrow$  2, 3, 5 ablaufen kann.



1a–e

2: R' = H

3: R' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

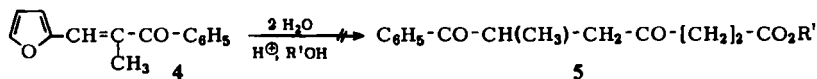
a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

d: R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

b: R = (p)H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

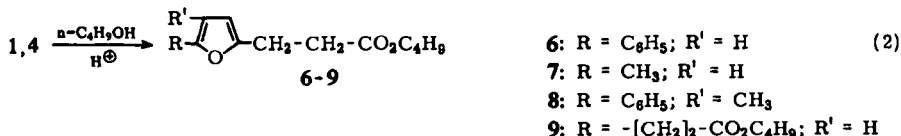
e: R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

c: R = CH<sub>3</sub>



4

5



6–9

6: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = H

7: R = CH<sub>3</sub>; R' = H

8: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>

9: R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R' = H

In Fortführung dieser Versuche wurde gefunden, daß auch 1d ausschließlich im Sinne der Alkoholyse zu 9 reagiert, wenn man die Entstehung von Veresterungswasser durch Verwendung des Butylesters (1e) ausschließt.

Dabei wurde mit absolut trockenem Butanol erwartungsgemäß neben nichtumgesetztem 1e ausschließlich 9 zu 77% erhalten. Das IR-Spektrum zeigte keine C=O-Schwingung, wie sie bei 3 (R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) auftreten sollte. Analog ergab 1a IR-reines 6.

Setzt man dagegen 1d ein, so wird selbst bei Verwendung von absolutem Alkohol durch die primär ablaufende Veresterung von 1d so viel Wasser frei, daß die Hydrolyse als Konkurrenzreaktion zur Alkoholyse ablaufen kann<sup>3)</sup>. Man erhält gleiche Mengen 3 und 9. Bei Verwendung von 95-proz. Alkohol tritt außerdem nach ca. 2 Stdn., sobald überschüssiges Veresterungswasser vorliegt, neben der anfangs ablaufenden Reaktion 1  $\rightarrow$  2, 3 noch die Hydrolyse 6–9  $\rightarrow$  2, 3 ein, wie man einer kritischen Durchsicht der Arbeit von *Iwakura* und

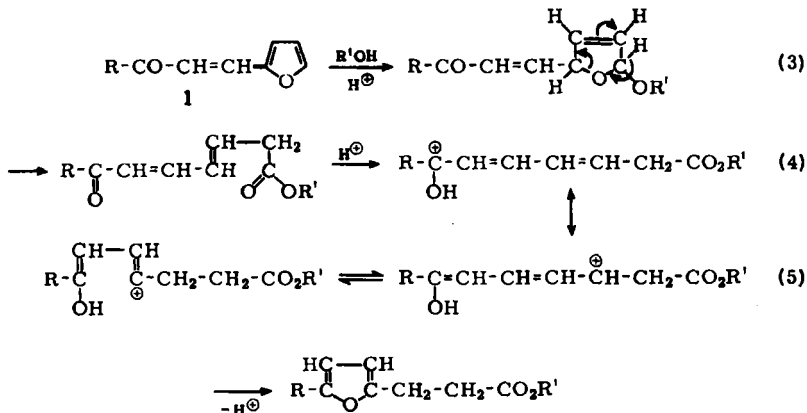
<sup>1)</sup> F. A. Kehrer und P. Igler, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1176 (1899).

<sup>2)</sup> K. Thewalt und W. Rudolph, Chem. Ber. 96, 136 (1963).

<sup>3)</sup> Y. Iwakura und K. Hayashi, Makromolekulare Chem. 36, 178 (1960).

Hayashi<sup>3)</sup> entnehmen kann. Betrachtet man allerdings das Verhältnis der Reaktionsprodukte 2,3 : 6–9 bereits nach einer Stde., so ergibt sich eindeutig, daß auch hier Gl. (1) und Gl. (2) gleichrangig ablaufen. Dem Alkohol ist demnach nicht nur die Funktion eines Lösungsvermittlers zuzuschreiben, wie es bisher angenommen wurde, sondern er ist als gleichrangiger bzw. bevorzugter Reaktionspartner gemäß Gl. (2) zu betrachten.

In Analogie zu dem für die Hydrolyse nach Gl. (1) beschriebenen Mechanismus<sup>4–6)</sup> wird für die Alkoholyse von 1 nach Gl. (2) folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:



Mit R = Phenyl oder Aryl ist durch Einbeziehung der p-Orbitale in die Mesomerie des Kerns die Tendenz zur Bildung von 6–9 noch stärker, wie beim Vergleich von R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub> ersichtlich<sup>2)</sup>. Die Methylgruppe führt außerdem zu Polykondensationen. Bei R = (p)H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> tritt totale Verharzung ein.

Die Gleichrangigkeit von Gl. (1) und Gl. (2) wird in einigen Fällen auf Grund der Konstitution von R aufgehoben. So unterbleibt die Alkoholyse im Falle R = OH (Furylacrylsäure)<sup>5)</sup> und beim Furylalkohol<sup>4)</sup>, wo eine Ausbildung der tautomeren Form gemäß Gl. (4) und (5) nicht möglich ist. Der entgegengesetzte Fall tritt bei 4 ein. Turner<sup>7)</sup> erhielt bei der alkoholisch-wäßrigen Spaltung von 4 lediglich 10% freie Säure von 8 neben einem beträchtlichen harzartigen Rückstand. Es wurde in Reproduktionsversuchen unter absoluter Wasserfreiheit festgestellt, daß 8 nach Gl. (2) entsteht (Ausb. 87%). 8 ließ sich jedoch selbst bei stundenlangem Kochen mit verdünnter Mineralsäure nicht zu der bisher unbekannten Dioxo-carbonsäure 5 hydrolysieren, wodurch die eindeutig ablaufende Alkoholyse ohne nachfolgende Hydrolyse erklärt werden kann. Unkontrollierbare Nebenreaktionen von 6–9 mit 2,3 scheinen demnach die Ursache für die schlechten bis mäßigen Ausbeuten bei der Herstellung von  $\omega$ -substituierten 4,7-Dioxo-heptansäuren (R = C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> und substituierte Aryle)<sup>8)</sup> zu sein.

Der präparative Wert dieser Ergebnisse könnte darin bestehen, 2 und 3 über die Isolierung von 6–9 nach Gl. (2) und anschließende Hydrolyse in besserer Ausbeute herzustellen.

Für die Anfertigung der IR-Spektren sei auch an dieser Stelle der *Dynamit-Nobel-Aktiengesellschaft*, insbesondere Herrn Dr. S. Frick, recht herzlich gedankt.

<sup>4)</sup> a) A. A. Ponomarev und V. V. Zelenkova, Usp. Khim. [Fortschr. Chem.] 20, 589 (1951), C. A. 48, 663 (1954); b) L. Birkofer und R. Dutz, Liebigs Ann. Chem. 608, 7 (1957).

<sup>5)</sup> W. S. Emerson und R. I. Longley, Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 302 (1963).

<sup>6)</sup> L. Gavat und P. Glineschi, Rev. Chim. [Bukarest] 7, 575 (1956), C. A. 52, 1991 (1958).

<sup>7)</sup> D. L. Turner, J. Amer. chem. Soc. 71, 612 (1949).

<sup>8)</sup> A. P. Dunlop und F. N. Peters, The Furans, S. 591 ff., Reinhold Publishing Co., New York 1953.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Furylalkenone 1 und 4: 1a, 1b und 4* wurden durch Kondensation der entsprechenden *Acetophenone* mit *Furfural* im alkalisch, wäßrig-alkohol. Medium hergestellt<sup>7)</sup> und durch anschließende Destillation bzw. Umkristallisation (*1b*) gereinigt.

*δ-Furfuryliden-lävulinsäure-butylester (1e):* 47 g *1d*, zu 12% aus *Lävulinsäure* und *Furfural* erhältlich, wurden in 500 ccm *Butanol* gelöst und in Gegenwart von 0.2 g Zinkacetat bei 180° im Autoklaven unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre verestert. Nach einmaligem Waschen mit Wasser und Abdestillieren des überschüss. Butanols gingen bei 165–168°/1.5 Torr 30 g gelbes *1e* über, Ausb. 50%, Schmp. 38–39°.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250.4) Ber. C 67.11 H 7.24 VZ 224 Gef. C 66.92 H 7.35 VZ 209

*Alkoholyse:* Um Wasserspuren bei der Reaktion auszuschließen, wurde die mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Röhrchen verschlossene Apparatur mit leuchtender Bunsenflamme ausgefächelt. *Butanol* (über Natrium vordestilliert) wurde über Magnesium von Wasser befreit; man destillierte direkt in das Reaktionsgefäß, das bereits die Ausgangsester *1a, 1b, 1e* bzw. *4* enthielt. Nach Einleiten von trockenem *HCl*-Gas bis zu 0.5–0.8 Gew.-% (bez. auf *Butanol*) wurde das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei 100° gerührt, überschüss. *Butanol* bei 40 Torr abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

*β-[5-Phenyl-furyl-(2)]-propionsäure-butylester (6):* Die Umsetzung von 150 g *1a* mit 500 ccm *Butanol/HCl* ergab bei der Destillation 80 g *1a* (153–165°/2 Torr) und 72 g *6* (173 bis 180°/2 Torr) (75%, bez. auf umgesetztes *1a*). Verseifung einer Probe und zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser ergab zu 72% die freie Säure: blaßgrünliche Nadeln, Schmp. 116–117° (Lit.<sup>9)</sup>: 117°), Ketonzahl = 0. IR-Spektrum: keine ν<sub>CO</sub>-Schwingung.

*β-[4-Methyl-5-phenyl-furyl-(2)]-propionsäure-butylester (8):* Nach Reaktion von 100 g *4* mit 500 ccm *Butanol/HCl* erhielt man bei 172–175°/0.2 Torr 104 g eines Gemisches aus *4* und *8*. Das tief gelbe bis rötliche Destillat hatte eine Verseifungszahl von 51 (Ausb. dementsprechend 87%, bez. auf umgesetztes *4*). Eine Trennung war nur über die *freie Säure* möglich: 30 g des Gemisches wurden in alkohol. Kalilauge verseift und *4* nach Abdestillieren des Alkohols und Zugabe von Wasser im alkalischen Medium kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde angesäuert, die rohe Säure nach zwei Tagen abgesaugt und zweimal aus Wasser umkristallisiert: 5.50 g farblose, blaßgrünliche Blättchen, Schmp. 138.5–139° (Lit.<sup>3)</sup>: 139–140°), Ketonzahl = 0, IR-Spektrum: keine ν<sub>CO</sub>-Schwingung. Stabil gegen siedende 5-proz. Schwefelsäure.

*Furan-dipropionsäure-(2.5)-dibutylester (9):* Aus 17 g *1e* und 250 ccm *Butanol/HCl* erhielt man bei 160–173°/0.6 Torr 5.0 g *1e* und bei 150–155°/0.02 Torr 13 g tiefgelbes *9*, Schmp. 26–27° (Ausb. 77%, bez. auf umgesetztes *1e*).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (324.4) Ber. C 56.66 H 5.68 VZ 346 Gef. C 57.00 H 5.41 VZ 324

*Freie Säure:* Nach Umlösen aus Wasser farblose blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 152–153° (Lit.<sup>10)</sup>: 154–154.5°).

Die Alkoholyse von *1b* ergab nach dem Abdestillieren des Butanols lediglich eine teerartig verharzte, spröde Masse.

<sup>9)</sup> R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1939, 1744.

<sup>10)</sup> S. M. Sherlin, A. Ya. Berlin, T. A. Serebrennikova und F. E. Rabinovich, J. allg. Chem. (russ.) 8, 7 (1938), C. A. 32, 53974 (1938).