

400 ccm Alkohol gegeben. Nachdem $\frac{1}{3}$ der Lösung zur Reaktion gelangt war, begann sich Natriumbromid gallertig auszuscheiden. Nach dem Eintragen des gesamten Ketons wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt und anschließend der Alkohol weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1 l Wasser versetzt, die sich abscheidende organische Schicht durch zweimaliges Ausschütteln in Äther aufgenommen (Lösung B) und von der wäßr. Lösung (A) abgetrennt.

Lösung A: Durch Titration mit AgNO_3 wurden 56 g (93.2 % d. Th.) abgespaltenes Brom gefunden.

Lösung B: Der Ätherauszug wurde über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend fraktioniert:

1. Sdp._{16–12} 50–90° = 50 g; 2. Sdp.₁₂ 90° = 13 g.

Frakt. 2 bestand aus reinem Benzoesäure-äthylester: Sdp. 211°; n_D^{20} 1.5062.

2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(1): Frakt. 1 war noch ein Gemisch von Benzoesäureester und 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(1). Die Trennung wurde durch Verseifung des Benzoesäureesters und Abtrennung der Benzoesäure erreicht: Das Gemisch wurde mit 30 ccm 20-proz. Natronlauge in 150 ccm Alkohol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und 3 mal ausgeäthert. Nach Trocknen der Lösung und Abdampfen des Äthers wurde fraktioniert: Sdp.₁₂ 53–55°; Sdp.₇₆₀ 160°; n_D^{23} 1.4179; d_4^{23} 0.868. *MR* ber. 41.48; gef. 41.92.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (144.2) Ber. C 66.70 H 11.20 OC_2H_5 62.7

Gef. C 66.06 H 10.95 OC_2H_5 59.2 Mol.-Gew. 142 (Beckmann)

NIKOLAJ IWANOWITSCH SCHUJKIN und IWAN FEDOROWITSCH BELSKIJ

Notiz über selektive Reduktion von Alkyl- α -furyl-carbinolen in Gegenwart von Palladium

Aus dem Zelinsky-Institut für Organische Chemie der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

(Eingegangen am 5. Dezember 1957)

Alkyl-furyl-carbinole werden durch Hydrierung in der Dampfphase in Gegenwart von 10-proz. palladierter Kohle bei 200–260° mit guten Ausbeuten selektiv in die entsprechenden α -Alkyl-furane übergeführt.

Die Hydrierung der Verbindungen vom Typus I, wobei R Alkyl- oder Aryl sein kann, verläuft, wie bekannt, je nach der Art der Katalysatoren und der Struktur der Verbindungen in drei Richtungen:

1. Durch Hydrierung der Furan-Doppelbindungen entstehen Alkohole der Tetrahydrofuranreihe.

2. Unter Hydrogenolyse des Furanringes an einer oder an beiden C—O-Bindungen bilden sich die entsprechenden Alkandiole oder Alkanole.

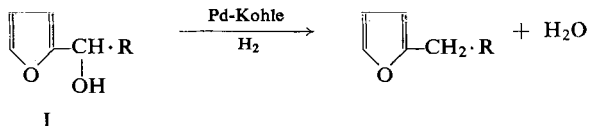
3. Das Hydroxyl des α -Substituenten wird durch Wasserstoff ersetzt.

Unter bestimmten Bedingungen können alle oder einige der angeführten Reaktionen 1.—3. gleichzeitig verlaufen.

R. PAUL¹⁾ erhielt durch Hydrierung von Furfurylalkohol, sowie von Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Phenyl- α -furyl-carbinol, in Gegenwart vom Raney-Nickel bei 50—80° die entsprechenden Carbinole der Tetrahydrofuranreihe mit Ausbeuten von 90—100%. Auch in Gegenwart eines durch Eisensalz aktivierten Platinkatalysators erhielt man aus Furfurylalkohol²⁾ und Alkyl-furyl-carbinolen³⁾ in der Hauptsache die entsprechenden Tetrahydrofurane. Dieser Katalysator begünstigt jedoch schon bei niedrigen Temperaturen die Reaktion 2. Letztere tritt nach R. CONNOR und H. ADKINS⁴⁾ besonders leicht in Gegenwart von Kupferchromit ein; diese Autoren erhielten so durch Hydrierung des Furfurylalkohols bei 200—250° in flüssiger Phase α -Methyl-furan, Pentanol-(1), sowie Pentandiol-(1.2) und Pentandiol-(1.5).

Die verschiedenen Kupferkatalysatoren haben sich ebenso für die Hydrierung der Hydroxylgruppe im Furfurylalkohol unter Erhaltung der Doppelbindungen als wirksam erwiesen⁵⁾, was zur industriellen Herstellung von α -Methyl-furan aus Furfurol benutzt wird.

Bekanntlich ist Palladium ein vorzüglicher Katalysator für die Hydrierung von Doppelbindungen im Furanring in flüssiger⁶⁾ als auch in der Dampfphase⁷⁾. Unsere Versuche in der Dampfphase in Gegenwart von Pd-Kohle führten jedoch überraschenderweise nicht zur Hydrierung des Furanrings, sondern zu α -Alkyl-furanen mit Ausbeuten von 65—80%:



Daneben bildeten sich geringe Mengen von α -Alkyl-tetrahydrofuranen und aliphatischen Ketonen, deren Ausbeuten mit abnehmender Durchsatzgeschwindigkeit der Alkyl-furyl-carbinole ansteigen. Die Hydrogenolyse des Furanringes in Gegenwart palladierter Kohle tritt bei höheren Temperaturen ($\sim 275^\circ$), die bei der Hydrierung hochsiedender Alkyl-furyl-carbinole erforderlich sind, mehr in den Vordergrund.

Es ist für diese Reihe der Alkyl-furyl-carbinole (I) charakteristisch, daß die in „Benzylstellung“ zum aromatischen Furanring befindliche Hydroxylgruppe unter der Einwirkung von Wasserstoff und in Gegenwart eines Katalysators leicht abgespalten wird, während z. B. die Hydroxylgruppe in Pentanol-(2) sogar bei höheren Temperaturen nicht durch Wasserstoff ersetzt wird. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Hydroxylgruppe in den Alkyl-tetrahydrofuryl-carbinolen unter den Bedingungen,

1) Bull. Soc. chim. France [5] 4, 846 [1937].

2) W. E. KAUFMANN und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 45, 3029 [1923].

3) J. S. PIERCE und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 47, 1098 [1925].

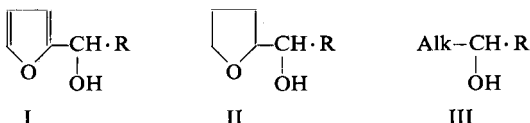
4) J. Amer. chem. Soc. 54, 4687 [1932].

5) J. G. M. BREMNER und R. K. F. KEEYS, J. chem. Soc. [London] 1947, 1068.

6) D. STARR und R. M. HIXON, J. Amer. chem. Soc. 56, 1595 [1934].

7) N. I. SCHUJKIN und Mitarbb., J. allg. Chem. [russ.] 7, 1501 [1937]; 8, 674 [1938]; C. 1939 I, 1743.

unter welchen diejenige der Alkyl- α -furyl-carbinole reduziert wird, unverändert bleibt. Somit ist in den folgenden drei Verbindungsarten die C—O-Bindung in der Seitenkette nur in I soweit gelockert, daß sie durch katalytisch erregten Wasserstoff reduziert wird:



Die unmittelbare katalytische Reduktion der Alkyl-furyl-carbinole zu den Alkyl-furanen ist ein interessanter Fall einer selektiven Wirkung des Palladiumkatalysators. Die Reaktion hat zweifellos auch präparative Bedeutung, denn sie liefert die Möglichkeit, die Dehydratation der Alkyl-furyl-carbinole mit nachfolgender Hydrierung der Alkenylfurane bei der Darstellung der Alkylfurane durch eine einzige Reaktionsstufe zu ersetzen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Katalysator: 10% Pd-enthaltende Kohle wurde nach N. ZELINSKY und P. BORISOW⁸⁾ durch Imprägnieren aktivierter Birkenholzkohle mit einer Lösung von $H_2[PdCl_4]$ und anschließende Fällung von feindispersen Palladium mit Formalin und Kalilauge (Z. und B.⁸⁾ verwendende Natronlauge) bei 0° dargestellt. Den Überschuß an Lauge neutralisierten wir nicht mit Essigsäure, sondern mit Salzsäure. Diese Zubereitungsweise schließt die Bildung einer Kolloidschicht aus und sichert die Darstellung eines Katalysators mit reproduzierbaren Eigenschaften.

Ausgangsstoffe: Die Alkyl- α -furyl-carbinole wurden durch Umsetzung von Furfurol mit Alkylmagnesiumhalogeniden dargestellt³⁾ (Tab. 1).

Tab. 1. Eigenschaften der Alkyl- α -furyl-carbinole

Alkyl-furyl-carbinole	Sdp./Torr	d_4^{20}	n_D^{20}
Methyl- α -furyl-carbinol	76—77°/23	1.0790	1.4808
Äthyl- α -furyl-carbinol	73—75°/8	1.0492	1.4786
Isopropyl- α -furyl-carbinol	66—68°/3	1.0312	1.4783
n-Butyl- α -furyl-carbinol	85—87°/3	1.0030	1.4765

Das durch Hydrierung des Methyl- α -furyl-carbinols in flüssiger Phase in Gegenwart des Ni-Al-Skelett-Katalysators bei 130—150° erhaltene Methyl- α -tetrahydrofuryl-carbinol¹⁾ besaß folgende Konstanten: Sdp.₄₀ 92—93°; d_4^{20} 1.0150; n_D^{20} 1.4485.

Versuchsbedingungen: Die Methyl- und Äthyl-furyl-carbinole wurden bei 200—230° hydriert, die Isopropyl- und n-Butyl-furyl-carbinole bei 250—260°. Die Volumen-Durchsatzgeschwindigkeit betrug in allen Versuchen 0.1 l/Stde.

Die Reaktion wurde in einer Quarzröhre, die sich in einem Röhrenofen mit elektrischer Heizung befand, ausgeführt. Die Temperatur wurde mit einem in der Mitte der Katalysatorschicht befindlichen Thermoelement gemessen.

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 150 [1924].

Analyse der Reaktionsprodukte: Die Hydrierungsprodukte wurden nach dem Trocknen mit Calciumchlorid an einer wirksamen Kolonne fraktioniert. Die hierbei erhaltenen Alkylfuranen wurden durch ihre physikalischen Konstanten identifiziert. Tab. 2 bringt die Ausbeuten und die physikalischen Eigenschaften der α -Alkylfuranen.

Tab. 2. Eigenschaften der Alkylfuranen

	Sdp. ₇₅₀	d_4^{20}	n_D^{20}	Ausbeute in % d. Th.
α -Äthyl-furan ⁹⁾	91—91.5°	0.9018	1.4402	80
α -n-Propyl-furan ⁷⁾	114—115°	0.8876	1.4395	70
α -Isobutyl-furan ¹⁰⁾	128—129°	0.8785	1.4415	70
α -n-Amyl-furan ¹¹⁾	163—164°	0.8835	1.4512	65

⁹⁾ R. PAUL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 1118 [1935]; C. **1935** II, 1006.

¹⁰⁾ H. GILMAN und N. O. CALLOWAY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4197 [1933].

¹¹⁾ H. NORMANT, Ann. Chimie **17**, 335 [1942]; C. A. **38**, 3283¹ [1944].

WILLY LOGEMANN, DOMENICO ARTINI, GIANPAOLO TOSOLINI und FRANCESCO PICCININI

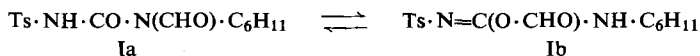
Über die Einwirkung von *N*-substituierten Säureamiden auf Isocyanate, II¹⁾

Aus dem Institut „Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche“, Mailand

(Eingegangen am 12. Dezember 1957)

Die Konstitution der bei der Reaktion von *p*-Toluolsulfonyl-isocyanat mit *N*-Cyclohexyl-formamid isolierten Verbindung vom Schmp. 124—126°, die bei der Verseifung *N-p*-Toluolsulfonyl-*N'*-cyclohexyl-harnstoff und in der Hitze *N-p*-Toluolsulfonyl-*N'*-cyclohexyl-formamidin liefert, wird diskutiert. Weiterhin werden einige charakteristische Eigenschaften der IR-Spektren dieser und ähnlicher Verbindungen mitgeteilt.

Bei der Reaktion von *p*-Toluolsulfonyl-isocyanat mit *N*-Cyclohexyl-formamid entsteht eine Verbindung vom Schmp. 124—126°, die sich beim Erhitzen zwischen 120 und 140° unter Kohlendioxydabspaltung zu *N-p*-Toluolsulfonyl-*N'*-cyclohexyl-formamidin zersetzt und die sich mit Alkali oder Säure zu *N-p*-Toluolsulfonyl-*N'*-cyclohexyl-



II

¹⁾ I. Mitteil.: W. LOGEMANN und D. ARTINI, Chem. Ber. **90**, 2527 [1957].