

Eiji Niwa und Masato Miyake

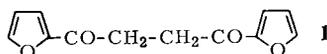
Notiz über ein Reaktionsprodukt des α -Furyllithiums mit Sauerstoff

Aus dem Nahrungsmittel-Chemischen Institut der Präfekturuniversität von Mie, Tsu, Japan
(Eingegangen am 5. September 1968)

In Analogie zur Darstellung von Estern und Äthern des α -Furan-thiols, -selenols und -tellurools^{1,2)} setzten wir α -Furyllithium mit Sauerstoff in der Absicht um, die entsprechenden Derivate des α -Hydroxy-furans zu erhalten, da für 2-Acetoxy-³⁾ und 2-Methoxy-furan⁴⁾ nur sehr lästige Synthesen bekannt sind. Dabei erhielten wir nicht die gewünschten Verbindungen, sondern in geringer Menge eine kristallisierte Substanz der Summenformel C₁₂H₁₀O₄.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt Absorptionsbanden bei 1665, 1325/cm (konjugiert. C=O), 883, 780/cm (Furanring) sowie 1470/cm (Methylengruppe). Ein UV-Maximum bei 276 m μ ($\epsilon = 32600$) ähnelt dem des Methyl- α -furyl-ketons⁵⁾. Nach dem NMR-Spektrum (CDCl₃) muß die Struktur der Substanz symmetrisch sein: Wir fanden 3 Signale für Furanring-Protonen bei $\delta = 6.45$ (q, $J = 3$ Hz), 7.18 (d, $J = 3$ Hz) und 7.50 ppm (d, $J = 2$ Hz) sowie ein Singulett für Methylen-Protonen bei 3.22 ppm im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 2.

Diese Spektraldaten legen die Struktur 1.4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (**1**) nahe, was wir durch Synthese aus α -Furyllithium und Bernsteinsäure-dimethylester bestätigen konnten.



Aus dem wasserlöslichen Teil des Reaktionsansatzes ließ sich nach Umsetzung mit Acetanhydrid lediglich etwas Phenylacetat gewinnen.

Wir danken Fräulein *M. Hamaji* und Fräulein *S. Mase*, Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Nagoya, für die Ausführung der Elementaranalysen, und Prof. Dr. *M. Namiki*, Prof. Dr. *K. Munakata*, Dr. *H. Tanaka* und Mr. *T. Yamada*, Agrikulturchemisches Institut der Universität Nagoya, für die Aufnahme des NMR-Spektrums und interessante Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Umsetzung von α -Furyllithium mit Sauerstoff: Durch eine Ätherlösung von α -Furyllithium, aus 1.4 g Lithium, 16 g Brombenzol, 13 g Furan und 100 ccm absol. Äther dargestellt⁶⁾, läßt man

1) *E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata* und *M. Namiki*, Chem. Ber. **99**, 3215 (1966).

2) *E. Niwa* und Mitarbb., unveröffentlicht.

3) *M. P. Cava, C. L. Wilson* und *C. J. Williams jr.*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2303 (1956).

4) *M. P. Cava, C. L. Wilson* und *C. J. Williams jr.*, Chem. and Ind. **1955**, 17.

5) *E. R. Blout* und *M. Fields*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 189 (1958), geben für Methyl- α -furyl-keton $\lambda_{\max}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 275 m μ ($\epsilon = 13900$) an.

6) *E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka* und *K. Munakata*, Chem. Ber. **99**, 712 (1966).

unter Rühren *Sauerstoff* strömen, wobei die Reaktionstemp. nicht über -5° steigen soll. Nach etwa 1 Stde. gießt man auf Eiswasser, trocknet die Ätherschicht mit Natriumsulfat und verdampft. Der Rückstand wird in Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Nach Eindampfen aus Benzol/Hexan 0.60 g (8.3%) farblose Kristalle von *1.4-Di- α -furyl-butandion-(1.4)* (1) mit Schmp. 132° .

$C_{12}H_{10}O_4$ (218.2) Ber. C 66.04 H 4.61 Gef. C 66.76 H 4.70
Mol.-Gew. 221 (nach Rast)

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Ausb. 61%, Schmp. $> 300^{\circ}$.

$C_{24}H_{18}N_8O_{10}$ (578.4) Ber. N 19.37 Gef. N 20.18

Die abgetrennte wäbr.-alkalische Lösung kocht man mit 10.2 g *Acetanhydrid* 30 Min. unter Rückfluß, schüttelt nach Erkalten mit etwas Äther aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach Verdampfen des Lösungsmittels den Rückstand i.Vak. Ausb. 0.20 g (1.5%) *Phenylacetat* mit Sdp.₉ $64-65^{\circ}$, dessen IR-Spektrum mit dem von authent. Material übereinstimmte.

Authent. 1.4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (1): Zu einer Ätherlösung von *α -Furyllithium* aus 0.14 g *Lithium*, 16 g *Brombenzol*, 13 g *Furan* und 100 ccm Äther fügt man im Lauf von etwa 30 Min. unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 3.7 g *Bernsteinsäure-dimethylester* in 20 ccm Äther. Anschließend kocht man noch 30 Min. unter Rückfluß, gießt dann auf Eis, fügt 200 ccm 5proz. Salzsäure zu, trocknet die sich abtrennende Ätherschicht mit Natriumsulfat und vertreibt den Äther. Der Rückstand wird an Kieselgel in Chloroform chromatographiert, der Eluat-Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert: 1.2 g (22%) farblose Kristalle vom Schmp. 133° , im IR-Spektrum mit dem oben erhaltenen **I** übereinstimmend.

[421/68]