

Eiji Niwa und Masato Miyake

Notiz über den Bildungsmechanismus von 1,4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) aus α -Furyllithium mit Sauerstoff

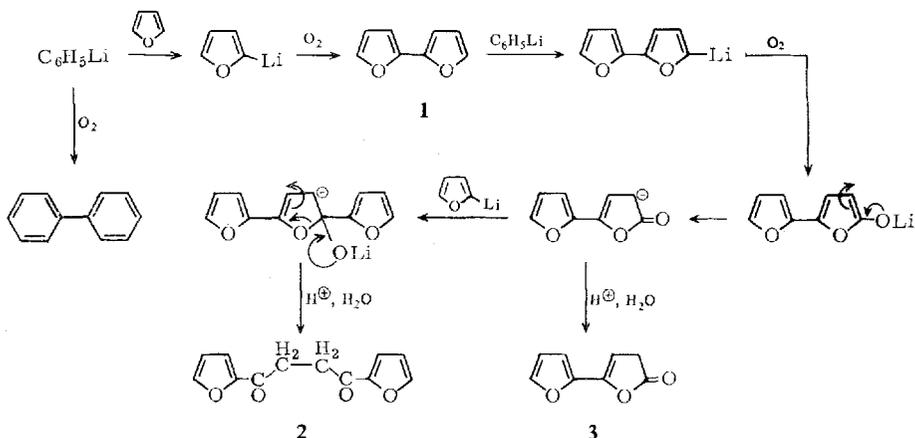
Aus dem Nahrungsmittelchemischen Institut der Präfekturuniversität von Mie, Tsu, Japan

(Eingegangen am 13. Oktober 1969)

α -Furyllithium reagiert mit Sauerstoff in Äther in geringer Ausbeute zu 1,4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (**2**)¹⁾.

Zwecks Aufklärung des Bildungsmechanismus wiederholten wir die Umsetzung bei -25° und isolierten säulenchromatographisch an Kieselgel drei kristallisierte Verbindungen. Die ersten beiden ließen sich IR-spektroskopisch als Biphenyl (Ausb. 6%) und **2** (Ausb. 15%) identifizieren. Die dritte Substanz ähnelt mit dem Schmelzpunkt 134° dem Dion **2** (Schmp. 132°), doch zeigt sie im UV-Spektrum ein Maximum bei $267\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17000$) in Äthanol²⁾. Aus der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei $1780/\text{cm}$ für ein γ -Lacton, bei 3130 und $865/\text{cm}$ für einen Furanring, bei $1470/\text{cm}$ für eine Methylengruppe und bei 1675 , 750 und $730/\text{cm}$ für eine ungesättigte aliphatische Kette. Im 100 MHz -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , innerer Standard TMS) erscheinen die typischen Signale für einen α -substituierten Furanring: zwei 1H -Dubletts bei $\delta\ 7.42$ ($J = 2.8\text{ Hz}$) und 6.42 ppm ($J = 3.0\text{ Hz}$), ein 1H -Doppel-Dublett bei 6.45 ($J_{\text{ab}} = 3.0$, $J_{\text{bc}} = 2.8\text{ Hz}$) sowie eine α,β -ungesättigte Methylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-$ als 2H -Dublett bei 3.35 ppm ($J = 3.0\text{ Hz}$) und 1H -Tripletts bei 5.62 ($J = 3.0\text{ Hz}$).

Nach diesen Spektraldaten handelt es sich bei der Substanz um das γ -Butenolid **3**. Wir nehmen an, daß das Lithiumsalz von **3** die Vorstufe für **2** ist. Dies wird durch Bildung von **2** aus **3** mit α -Furyllithium in Äther in guter Ausbeute bestätigt.



¹⁾ E. Niwa und M. Miyake, Chem. Ber. 102, 1443 (1969).

²⁾ 1,4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (**2**) zeigt ein Maximum bei $276\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 32600$) in Äthanol.

Den vermuteten Bildungsmechanismus von **3** aus α -Furyllithium und Sauerstoff zeigt das Formelschema. Das Zwischenprodukt α,α' -Bifuryl (**1**) wurde noch nicht nachgewiesen. Da Biphenyl und α,α' -Bithienyl leicht aus Phenyllithium bzw. α -Thienyllithium mit Sauerstoff in Äther³⁾ entstehen, dürfte sich analog auch **1** leicht bilden.

Die Autoren danken Fräulein *M. Hamaji* und Fräulein *S. Mase*, Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Nagoya, für die Ausführung der Elementaranalysen, und Dr. *T. Yamada* und Dr. *H. Tanaka*, Agrikulturchemisches Institut der Universität Nagoya, für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von α -Furyllithium mit Sauerstoff: Durch eine Ätherlösung von α -Furyllithium (aus 1.4 g Lithium, 16 g Brombenzol und 13 g Furan in 100 ccm Äther unter Durchleiten von Stickstoff dargestellt⁴⁾) läßt man unter Rühren bei -25° Sauerstoff strömen, gießt nach etwa 30 Min. auf 2proz. Salzsäure/Eiswasser, trocknet die Ätherschicht mit Natriumsulfat und verdampft. Der Rückstand wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Drei Fraktionen werden erhalten, deren Eindampfrückstände aus Benzol/Hexan umkristallisiert werden: 1) Farblose Kristalle mit Schmp. 68° , Ausb. 0.92 g (6%), deren IR-Spektrum mit dem von authent. Biphenyl übereinstimmt; 2) farblose Kristalle mit Schmp. 132° , Ausb. 0.80 g (15%), im IR mit 1.4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (**2**) übereinstimmend; 3) farblose Kristalle mit Schmp. 134° , Ausb. 0.62 g (13%), 4- α -Furyl-buten-(3)-olid-(4) (**3**).

$C_8H_6O_3$ (150.1) Ber. C 64.02 H 4.04

Gef. C 63.82 H 4.29 Mol.-Gew. 142 (nach Rast)

*1.4-Di- α -furyl-butandion-(1.4) (**2**) aus dem Butenolid **3**:* Zu einer Ätherlösung von α -Furyllithium aus 0.14 g Lithium, 1.6 g Brombenzol, 1.3 g Furan und 50 ccm Äther fügt man im Lauf von 10 Min. unter Rühren 0.5 g **3** in 10 ccm Äther, gießt nach etwa 30 Min. auf 2proz. Salzsäure/Eiswasser, trocknet die Ätherschicht mit Natriumsulfat und vertreibt den Äther. Der Rückstand wird an Kieselgel in Benzol chromatographiert, der Eluatrückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert; 0.47 g farblose Kristalle mit Schmp. 133° , im IR-Spektrum mit **2** übereinstimmend.

³⁾ E. Niwa, unveröffentlicht.

⁴⁾ E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka und K. Munakata, Chem. Ber. **99**, 712 (1966).