

Ein neues Syntheseprinzip für Furanderivate, II¹⁾

Fragmentierung und recyclisierende Kondensation von 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen

Hans-Dieter Scharf* und Erich Wolters

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 3. Mai 1977

Die Thermolyse von 2,2-Dialkyl-4-benzoyloxy-1,3-dioxolanen (**3**) sowie die Protonierung von 2,2-Dialkyl-4-methylen-1,3-dioxolanen (**9**) und 2,2-Dialkyl-4-methyl-1,3-dioxolanen (**10**) führen primär zu 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen (**1**), die unter den Reaktionsbedingungen fragmentieren und recyclisierend zu Furanderivaten kondensieren. — Der Mechanismus dieser Reaktion wird untersucht und die präparative Leistungsfähigkeit durch Substituentenvariation abgesteckt. Die Behandlung von 2-Alkyl-4-benzoyloxy-2-(2-bromalkyl)-1,3-dioxolanen mit Zink führt auf einem komplementären anionischen Weg zu korrespondierenden Furanderivaten.

A New Synthesis Principle for Furane Derivatives, II¹⁾

Fragmentation and Recyclising Condensation of 1,3-Dioxolane-4-ylum Ions

Thermolysis of 2,2-dialkyl-4-benzoyloxy-1,3-dioxolanes (**3**), as well as protonation of 2,2-dialkyl-4-methylene-1,3-dioxolanes (**9**) and 2,2-dialkyl-4-methyl-1,3-dioxolanes (**10**) primarily lead to 1,3-dioxolane-4-ylum ions (**1**) which fragmentate under the reaction conditions and recyclisingly condensate to furane derivatives. — The mechanism of this reaction is investigated and the preparative scope is traced out by variation of substituents. Treatment of 2-alkyl-4-benzoyloxy-2-(2-bromoalkyl)-1,3-dioxolanes with zinc leads *via* a complementary anionic pathway to corresponding furane derivatives.

Während die Chemie der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen **5** ausgiebig untersucht wurde^{2,3)}, ist über das Reaktionsverhalten der alternativen 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen **1** bisher wenig bekannt.

Zur Frage der Existenz von **1**

Auf der Suche nach Literaturhinweisen für **1** stießen wir auf Beobachtungen von Barton und Mitarbb.⁴⁾, wonach bei der Hydridabstraktion aus 2,2-Dialkyl-1,3-dioxolanen in einer synchronen

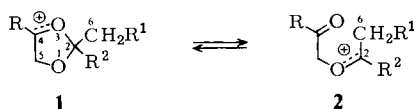
¹⁾ I. Mitteil.: H.-D. Scharf und E. Wolters, *Angew. Chem.* **88**, 718 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 682 (1976).

²⁾ H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert und Kl. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 38 (1960); H. Meerwein, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt und J. Spille, *Chem. Ber.* **89**, 2060 (1956); H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und Kl. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 1 (1960); H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert, K. W. Müller, H. J. Sasse, H. Schrodt und J. Spille, *Angew. Chem.* **67**, 374 (1955).

³⁾ S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 548 (1964).

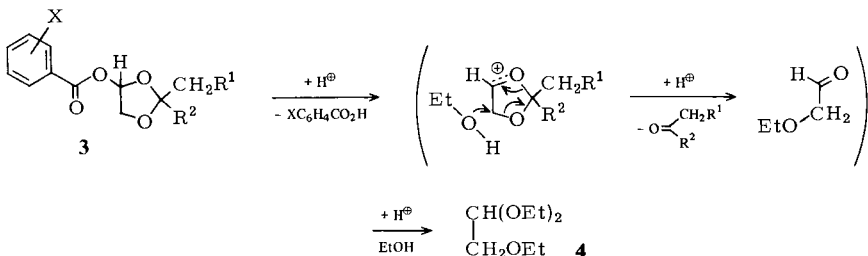
⁴⁾ D. H. R. Barton, P. D. Magnus, G. Smith, G. Streckert und D. Zurr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 542.

Ringfragmentierungsreaktion das Carboxoniumion **2** gebildet und nachfolgend durch einen nucleophilen Angriff von Wasser in Pos. 2 in Hydroxyketon und Keton gespalten werden soll.



Aufgrund der folgenden Befunde ist jedoch ein solcher Synchronprozeß, bei dem **1** nur als Übergangszustand durchlaufen würde, unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist vielmehr, daß **1** als Zwischenstufe im Gleichgewicht mit **2** existieren muß. Denn wie wäre es sonst zu erklären, daß die gleichen Autoren bei der Reduktion ihres Carboxoniumions mit Natriumborant das Ausgangsdioxolan als einziges Reaktionsprodukt erhalten.

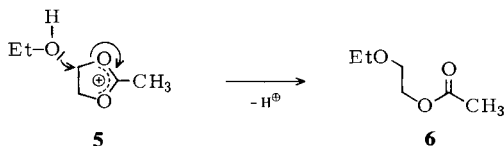
Weitere Hinweise für die intermediäre Existenz von **1** fanden wir bei der Ethanolyse von 2,2-Dialkyl-4-benzyloxy-1,3-dioxolanen (**3**). Dabei entstehen 70% des *O*-Ethylglycolaldehyd-diethylacetals (**4**) als Hauptprodukt neben 30% eines Gemisches der stereoisomeren 2,5-Diethoxy-1,4-dioxane.



Daraus ist zu schließen, daß **4** im Zuge eines nucleophilen Angriffs von Ethanol auf Pos. 5 in **1** zunächst als Ethoxyacetaldehyd entsteht, wobei ein Molekül Keton eliminiert wird. Ersterer wird schließlich nachfolgend acetalisiert.

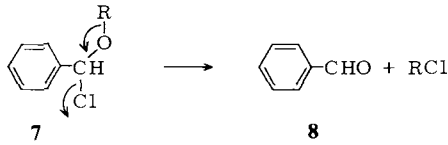
1 entsteht dabei primär protonenkatalysiert durch Esteralkylspaltung aus **3**. Treibende Kraft der Reaktion wäre dann die thermodynamisch begünstigte Bildung zweier Carbonylgruppen. Die Bildung von **4** aus **2** wäre weniger leicht zu verstehen, da in diesem Falle das Nucleophil erfahrungsgemäß³⁾ in Pos. 2 angreifen würde und Glycolaldehyd-diethylacetal als bevorzugtes bzw. ausschließliches Reaktionsprodukt zu erwarten wäre⁵⁾.

Diese Befunde stehen im Einklang mit dem von *Meerwein* und Mitarb.²⁾ beschriebenen Reaktionsverhalten der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen (**5**), die mit Ethanol zu den Carbonsäureestern (**6**) reagieren. Hierbei ist die treibende Kraft der Energiegewinn bei der Bildung der Estergruppierung.



⁵⁾ Das als Nebenprodukt auftretende 2,5-Diethoxy-1,4-dioxan könnte als Folgeprodukt auf diesem Wege angesehen werden (*W. E. Parham* und *H. E. Reiff*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6391 (1955)), obwohl sich auch hierfür der nucleophile Angriff des Reaktionswassers auf Pos. 5 in **1** alternativ anbietet.

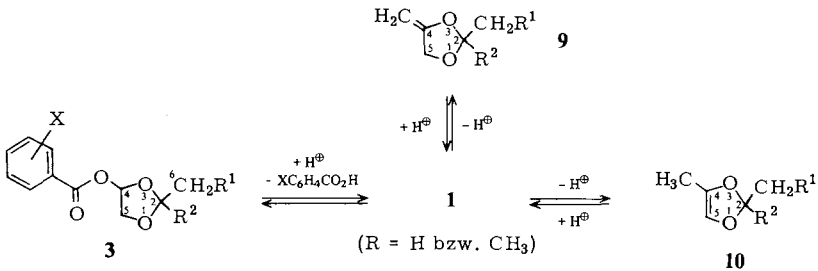
Vergleichbar ist ferner die Umlagerung der α -Halogenbenzylether **7** zu Benzaldehyd **8**^{6,7)}. Der Energiegewinn liegt hier in der Bildung der phenylkonjugierten CHO-Gruppe des Benzaldehyds.



Weitere analoge Fälle referiert Hünig³⁾.

Unsere Befunde unterstreichen hinreichend die Existenz von **1** als Zwischenprodukt und das Gleichgewicht $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$. In Richtung auf **2** wird letzteres zunehmend endergonischer, je geringer die durch die Substituenten R, R¹ und R² bedingte, relative Stabilisierung des Carboxoniumions **2** gegenüber **1** ist.

Dargestellt wird **1** dabei reversibel durch Esteralkylspaltung aus **3** oder durch Protonierung der 4-Methylen-1,3-dioxolane (**9**) bzw. der 1,3-Dioxole (**10**).



Darstellung der Ausgangsverbindungen **3**, **9** und **10**

Die bisher nicht beschriebenen 4-Benzoyloxy-1,3-dioxolane (**3**) lassen sich mit Hilfe der sog. Peresteroxidation⁸⁾ aus den entsprechenden 1,3-Dioxolanen und dem *tert*-Butylester der jeweiligen Perbenzoesäure unter Cu^{III}-Ionen-Redoxkatalyse leicht herstellen, solange an Pos. 2 der 1,3-Dioxolane kein Wasserstoff mehr vorhanden ist⁹⁾. Diese Reaktionen sind eine weitere Stütze für ein intermediär auftretendes Ion **1**.

4-Methylen-1,3-dioxolane (**9**) sind aus 2-(Chlormethyl)oxiran (Epichlorhydrin) und den entsprechenden Ketonen über die 4-Chlormethyl-1,3-dioxolane¹⁰⁾ mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff¹¹⁾ in guten Ausbeuten zugänglich.

1,3-Dioxole (**10**) lassen sich entweder nach Field¹²⁾ oder durch protonenkatalysierte Isomerisierung aus **9**¹³⁾ in präparativ befriedigenden Ausbeuten herstellen.

⁶⁾ F. Sintenis, Liebigs Ann. Chem. **161**, 330 (1872).

⁷⁾ F. Strans und H. Heinze, Liebigs Ann. Chem. **493**, 191 (1932); F. Strans und H. J. Weber, ebenda **498**, 101 (1932).

⁸⁾ D. J. Rawlinson und G. Sosnovski, Synthesis **1972**, 1.

⁹⁾ In diesem Falle tritt die Benzoyloxy-Gruppe in 2-Stellung ein.

¹⁰⁾ T. Bersin und G. Willfang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 2167 (1937); G. Willfang, ebenda **74**, 145 (1941).

¹¹⁾ H. O. L. Fischer, E. Baer und L. Feldmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1732 (1930).

¹²⁾ N. D. Field, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3504 (1961).

¹³⁾ E. Taskinen, J. Chem. Thermodyn. **1974**, 1021.

Bei 100°C in Gegenwart von Protonen stellt sich für $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$ sehr schnell das Gleichgewicht $9:10 = 30:70$ ein. Da **10** um 8°C niedriger siedet als **9**, läßt sich **10** aus **9** durch langsame Destillation rein erhalten. Nach Lit.¹³⁾ ist 4-Methyl-1,3-dioxol um $0.12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als 4-Methylen-1,3-dioxolan. Die Angaben in Lit.¹⁴⁾ erwiesen sich als irrig, wie kürzlich nachgewiesen wurde¹⁵⁾, und Angaben über rein thermische¹⁵⁾ bzw. basenkatalysierte Isomerisierungen¹⁶⁾ sind nach unseren Erfahrungen unzutreffend.

Die Thermolyse der Ionen 1

Wir fanden kürzlich¹⁾, daß **1** unter geeigneten thermischen Bedingungen in Abwesenheit von Nucleophilen unter H_3O^+ -Abspaltung zu Furanderivaten umlagern.

Jetzt berichten wir über den Einfluß funktioneller Gruppen in **3** und **9** auf diese Umlagerung, über die Leistungsfähigkeit und die Grenzen des gefundenen Synthesepinzips sowie über den zugrundeliegenden Mechanismus.

Bei der Pyrolyse von **3** lassen sich drei Temperaturbereiche A–C mit jeweils unterschiedlicher Produktzusammensetzung des Reaktionsgemisches unterscheiden:

A: Die Gasphasenpyrolyse bei 400°C und 10^{-3} Torr liefert neben Keten und dem jeweiligen Keton mit Ausbeuten bis zu 35% die korrespondierenden 1,3-Dioxole. Furane werden hierbei nicht beobachtet.

B: Die Flüssigphasenthermolyse ergibt bei einer optimalen Temp. von 230°C neben Wasser Furanderivate in Ausbeuten bis zu 90%.

C: Bei niedrigeren Temperaturen, 230–150°C, entstehen in zunehmendem Maße die jeweiligen Ketone und Hydroxyketone im Sinne der von Barton und Mitarbb. beschriebenen Reaktion⁴⁾.

Auch bei den Verbindungen **9** und **10** werden die besten Furanausbeuten im Bedingungsbereich B erreicht, der deshalb im folgenden verwendet wird.

Da sich sowohl die Verbindungen **9** als auch **10** protonenkatalysiert in die entsprechenden Furanderivate umlagern, andererseits diese Verbindungen wie auch **3** in Gegenwart von tertiären Aminen unter sonst unveränderten Bedingungen nicht reagieren, ist das Carboxoniumion **1** als auslösende Spezies für die Reaktionssequenz eine vernünftige Annahme. Die Esteralkylspaltung von **3** ist also ebenfalls protonenkatalysiert und verläuft somit autokatalytisch, weil die notwendigen Protonen im Verlauf der Reaktion in steigender Konzentration zur Verfügung stehen.

Die Wahl des Substituenten X in 3

Im Hinblick auf gute Ausbeuten an Furanderivaten aus **3** hat sich von allen untersuchten Benzoessäuren ($X = o$ -Methyl, p -Methyl, o -Methoxy, m -Methoxy, p -Methoxy, o -Chlor, m -Chlor, p -Chlor)¹⁷⁾ die o -Toluylsäure als optimale Säurekomponente erwiesen. In ihrem Fall werden auch im Bedingungsbereich C noch relativ gute Ausbeuten an Furanderivaten erreicht. Wir führen dies im wesentlichen auf einen Effekt zurück, der die Nucleophilie ihrer konjugierten Base soweit erniedrigt, daß die Nebenreaktion

¹⁴⁾ P. Salomaa, A. Kankaanperä und T. Launosalo, Acta Chem. Scand. **21**, 2479 (1967).

¹⁵⁾ J. Gelas, S. Michand und R. Rambaud, Tetrahedron Lett. **1970**, 1533.

¹⁶⁾ H. J. Dietrich, R. J. Raynor und J. V. Karabinos, J. Org. Chem. **34**, 2975 (1969).

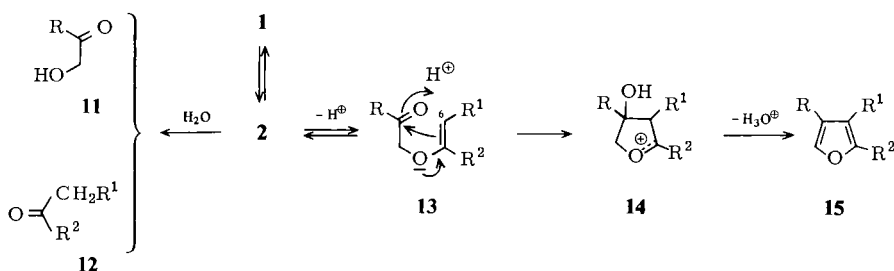
¹⁷⁾ NO_2 -Substituenten z. B. verhindern wie wir fanden durch Störung der Redoxkatalyse die Peresteroxidation⁹⁾.

im Sinne der *Barton-Reaktion*⁴⁾ zurückgedrängt wird. Aus diesem Grund wird die *o*-Toluylsäure in dieser Arbeit auch als Protonierungsreagenz für **9** und **10** allgemein verwendet.

Andere Brönstedt-Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäure und deren saure Salze sowie Lewis-Säuren wie AlCl₃ oder ZnCl₂ ergeben wesentlich geringere Ausbeuten oder führen unter Verteuerung des Reaktionsgemisches zur teilweisen Rückbildung der den jeweiligen Dioxolanderivaten zugrundeliegenden Ketonen.

Über den Bildungsmechanismus der Furanderivate

Aufgrund des vorliegenden experimentellen Materiales läßt sich folgende Reaktionsfolge erkennen: Das Dioxolan-4-ylum-Ion **1** ringöffnet unter den Reaktionsbedingungen in einer durch R, R² und in geringem Maße R¹ beeinflussten Gleichgewichtsreaktion zu dem isomeren Carboxoniumion **2**. In Anwesenheit eines geeigneten Nucleophils, z. B. Wasser, wird **1** oder **2** durch Angriff an C-5 bzw. C-2 in das Keton **12** und das Hydroxyketon **11** gespalten⁴⁾. Diese Reaktion ist zunehmend bei tieferen Reaktionstemperaturen begünstigt (Bedingungsbereich C).



Ohne geeignetes Nucleophil, bei hinreichend hoher Temperatur (Bedingungsbereich B), bildet sich unter Deprotonierung von **2** reversibel der Enolether **13**, der in einer irreversiblen Reaktionsfolge protonenkatalysiert über **14** das Furanderivat **15** liefert.

Die Funktion des sauren Katalysators, dessen konjugierte Base die Deprotonierung von **2** gewährleisten muß, erfüllt – wie oben erwähnt – im vorliegenden Fall optimal die *o*-Toluylsäure.

Ist R = CH₃ und R² = H oder ein elektronenziehender Substituent z. B. eine Ethoxycarbonylgruppe, so findet keine Fragmentierung statt. In diesem Fall wird **1** zu **9** und **10** deprotoniert. Der Grund dafür kann entweder in einer erschwerten oder nicht möglichen Ringöffnung **1** → **2** oder in der fehlenden C–C-Verknüpfung **13** → **14** liegen. Eine Entscheidung darüber ist mit den vorliegenden Ergebnissen noch nicht möglich^{*)}.

Eine thermische Umlagerung von **13** im Sinne einer Vinyl-Allyl-Umlagerung vom *Claisen*-Typ¹⁸⁾ und/oder eine Vinyletherumlagerung nach *Staudinger*¹⁹⁾ zu einem intermediären γ -Diketon wird nicht beobachtet.

^{*)} Auf Grund einer neueren Arbeit von R. K. Gupta und M. V. George, Indian J. Chem., Sect. B 3, 223 (1977), ist ein Ringschluß wie **13** → **14** durchaus möglich.

¹⁸⁾ J. Roads, N. R. Roulins, Org. React. 22, 1 (1975). Eine Photo-Cope-Umlagerung von β -Oxa- γ,δ -enonen des Typs **13** ist bekannt: J. Ch. Dalton und S. T. Tremont, J. Am. Chem. Soc. 97, 6916 (1975).

¹⁹⁾ Z. B. K. B. Wiberg und B. J. Rowland, J. Am. Chem. Soc. 77, 1159 (1955).

Für den Teilschritt **13** → **14** gibt es in der Literatur Hinweise. Reichstein und Mitarbb.²⁰⁾ wiesen nach, daß bei der Reaktion von Natriumoxalessigester mit Brombrenztraubensäureester keine C-Alkylierung wie Sutter annahm²¹⁾, sondern eine O-Alkylierung erfolgt, die zu einer Verbindung der Konstitution **13** ($R = R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$) führt. Durch die nachfolgende Behandlung mit Säure und Verseifung erhielten die Autoren²⁰⁾ die Furantricarbonsäure **15** ($R = R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{H}$). Archer und Pratt²²⁾ postulierten bei der Darstellung einer homologen Säure ebenfalls die Konstitution vom Typ **13** als Zwischenprodukt. Zur Frage der C- oder O-Alkylierung vgl. Lit.²³⁾. Ob bei der Feist-Benary-Synthese von Furanderivaten generell **13** als Zwischenprodukt formuliert werden muß, ist nicht geklärt²⁴⁾.

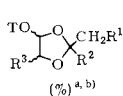
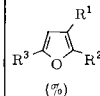
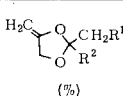

Die intermolekulare Addition von Enolether an Aldehyde durch BF_3 -Katalyse unter Knüpfung einer C-C-Bindung im Sinne einer Prins-Reaktion ist oft beschrieben²⁵⁻²⁸⁾.

Eine Stütze für den angegebenen Mechanismus ergibt sich weiterhin aus dem Einfluß der Substituenten R, R^1 und R^2 in **1** auf die Furanbildung, wie an folgenden Beispielen erkennbar wird.

Umlagerung symmetrisch 2,2-dialkylsubstituierter Dioxolan-4-ylion-Ionen 1

Die Umlagerung der an C-2 symmetrisch substituierten Dialkylderivate von **3** zu den 2,3,5-trisubstituierten Furanderivaten erfolgt mit nahezu doppelt so hoher Ausbeute wie die Umlagerung der entsprechenden Derivate vom Typ **9** zu den 2,3-Dialkyl-4-methylfuranen (Tab. 1 und 2).

Tab. 1. Alkylsubstituierte Furane aus den Dioxolan-4-ylion-Ionen symmetrischer Ausgangsketone

| Umlagerung d. Verb. vom Typ 3 | | | | Umlagerung d. Verb. vom Typ 9 | | | | |
|--|-------|--|--------------------|--|-------|--|----|-----------|
| Verb. Typ 3 | | Furan | Verb. Typ 9 | | Furan | | | |
|  | R^n |  | |  | R^n |  | | |
| (%) ^{a, b)} | | (%) | | (%) | | (%) | | |
| 16 | 63 | $R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_3$ $R^3 = \text{H}$ | 80 | 17 18 | 70 | $R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_3$ | 42 | 19 |
| 20 | 58 | $R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R^3 = \text{H}$ | 80 | 21 22 | 66 | $R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ | 45 | 23 |
| 24 | 30 | $R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_3$ $R^3 = \text{CH}_3$ | 75 | 25 | | | | |

a) Ausbeuten bezogen auf eingesetzten Perester, nichtumgesetztes Ausgangsdioxolan wird zurückgewonnen (s. S. 649).

b) TO = Toluoyloxy.

²⁰⁾ T. Reichstein, A. Grüssner, K. Schindler und E. Hardmeier, *Helv. Chim. Acta* **16**, 276 (1933).

²¹⁾ H. Sutter, *Liebigs Ann. Chem.* **499**, 50 (1932).

²²⁾ S. Archer und M. G. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1656 (1944).

²³⁾ R. Gompper, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 560 (1964).

²⁴⁾ R. C. Elderfield und T. N. Dodd in *Elderfield, Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, S. 132ff, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

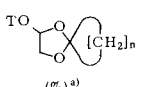
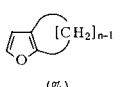
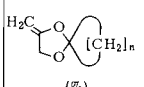
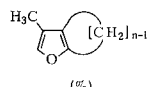
²⁵⁾ R. J. Hoaglin, D. G. Kubler und R. E. Leech, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3069 (1958).

²⁶⁾ H. Saikachi und H. Ogawa, *J. Chem. Soc.* **80**, 3642 (1958).

²⁷⁾ K. C. Brannock, *J. Org. Chem.* **24**, 2033 (1959).

²⁸⁾ L. S. Povarov, *Russ. Chem. Rev.* **34**, 639 (1965).

Tab. 2. Ausbeuten an ringanellierten Furanen aus den Dioxolan-4-ylum-Ionen cyclischer Ausgangsketone

| Umlagerung d. Verb. vom Typ 3 | | | | Umlagerung d. Verb. vom Typ 9 | | | | |
|--|--|-------|-----------|-------------------------------|--|--|-------|-----------|
| Verb. Typ 3 | | Furan | | n | Verb. Typ 9 | | Furan | |
|  (%) ^{a)} |  (%) | | | |  (%) |  (%) | | |
| 26 | 49 | 77 | 27 | 4 | 28 | 68 | 38 | 29 |
| 30 | 50 | 72 | 31 | 5 | 32 | 71 | 40 | 33 |
| 34 | 42 | 66 | 35 | 6 | 36 | 62 | 35 | 37 |
| 38 | 34 | 70 | 39 | 11 | 40 | 59 | 31 | 41 |

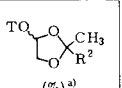

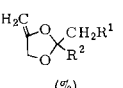

a) S. Anmerkung ^{a)} Tab. 1

Die große Differenz bei den Ausbeuten führen wir auf die geringere Elektrophilie der Carbonylgruppe in **13** ($R = CH_3$) zurück, die durch den induktiven Effekt der Methylgruppe im Vergleich zu **13** ($R = H$) bei der Sequenz **13** → **14** zur Wirkung kommt.

Der Einfluß von +M-Substituenten: R^2

Befindet sich an C-2 der Dioxolanderivate **3** bzw. **9** ein elektronenspendender Substituent R^2 , so wird sowohl das Carboxoniumion **2** stabilisiert, als auch die Polarisierbarkeit der Enoletherdoppelbindung in **13** erhöht und damit die Elektronendichte an C-6 in **13**. Dies bewirkt offenbar eine weitgehende Kompensation der geringeren Elektrophilie der Ketogruppe in **13** ($R = CH_3$) bei der Umlagerung der Verbindungen vom Typ **9**, wie aus den in Tab. 3 wiedergegebenen höheren Ausbeuten an den entsprechenden Furanderivaten erkennbar ist.

Tab. 3. Phenyl-, furyl- und thienyl-substituierte Furane, Einfluß des mesomeren Effektes in R^2

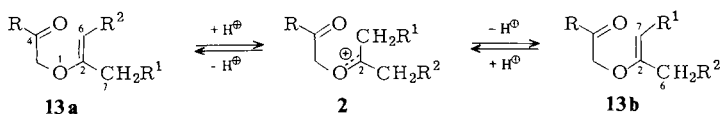
| Umlagerung d. Verb. vom Typ 3 | | | | Umlagerung d. Verb. vom Typ 9 | | | | | |
|--|----|-------------------|--|-------------------------------|-----------|--|--|--|-----------|
| Verb. Typ 3 | | Substituent R^2 | Furan | | n | Verb. Typ 9 | | Furan | |
|  (%) ^{a)} | | |  (%) | | |  (%) | Substitutionsmuster |  (%) | |
| 42 | 32 | C_6H_5 | 90 | 43 | 44 | 74 | $R^1 = H$ $R^2 = C_6H_5$ | 69 | 45 |
| | | | | | 46 | 67 | $R^1 = H$ $R^2 = p-(OCH_3)C_6H_4$ | 80 | 47 |
| | | | | | 48 | 69 | $R^1 = H$ $R^2 = 2\text{-Furyl}$ | 70 | 49 |
| | | | | | 50 | 63 | $R^1 = H$ $R^2 = 2\text{-Thienyl}$ | 65 | 51 |
| | | | | | 52 | 71 | $R^1 = CH_3$ $R^2 = 2\text{-Furyl}$ | 68 | 53 |

a) S. Anmerkung ^{a)} Tab. 1

Umlagerung in 2-Pos. unsymmetrisch substituierter Ionen 1

Bei den bisherigen Dioxolanderivaten vom Typ **3** bzw. **9** waren die Substituenten an C-2 entweder gleich (Tab. 1 und 2) oder R^2 hatte keine Methylengruppe (Tab. 3), so daß bei der Deprotonierung von **2** eine eindeutige Enoletherbildung **13** erfolgen konnte.

Besitzt R^2 allerdings ebenfalls eine Methylengruppe benachbart zu C-2 in **3** bzw. **9**, so ist nach dem postulierten Mechanismus eine alternative Deprotonierung von **2** und entsprechend verschiedene Enoletherbildung **13a** bzw. **13b** möglich, die dann zu isomeren Furanderivaten führen sollte:



Aus der Produktzusammensetzung sind weitere Informationen über die Substituentenabhängigkeit der intermediären Reaktionsschritte $2 \rightarrow 13 \rightarrow 14$ zugänglich, die den postulierten Mechanismus stützen.

Isomere Furanderivate bilden sich bevorzugt bei der Pyrolyse der Dioxolanderivate vom Typ **3**, während die Umlagerung bei **9** meist selektiv nur eines der beiden möglichen Furane liefert. Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß sich sogar die Präferenz der Isomerenbildung umkehren kann.

Tab. 4. Darstellung isomerer Furane aus den Dioxolanen vom Typ **3** bzw. **9** unsymmetrischer Ausgangsketone. Direkter Vergleich von Substituenteneinflüssen.

| Umlagerung d. Verb. vom Typ 3 | | | | | Umlagerung d. Verb. vom Typ 9 | | | | | | |
|--------------------------------------|----|---|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|---|----------------------------|-------------------------------|----|----------|----------------------------|
| Verb. Typ 3 | R | Furan | | Verb. Typ 9 | R | Furan | | Verb. Typ 9 | R | Furan | |
| | | | | | | | | | | | |
| (%) ^{a)} | | a | (%) ^{b)} b | (%) | | a | (%) ^{b)} b | (%) | | a | (%) ^{b)} b |
| 54 | 63 | CH ₃ | 41 | 30 | 55 | 56 | 67 | CH ₃ | 11 | 33 | 57 |
| 58 | 31 | OCH ₃ | 53 | 24 | 59 | 60 | 73 | OCH ₃ | — | 53 | 61 |
| 62 | 46 | C ₆ H ₅ | 40 | 51 | 63 | 64 | 69 | C ₆ H ₅ | — | 57 | 65 |
| 66 | 52 | CO ₂ C ₂ H ₅ | 25 | 65 | 67 | a) S. Anmerkung ^{a)} Tab. 1 | | | | | |
| 68 | 44 | Cl | — | 46 | 69 | b) Ausbeuten bezogen auf das jeweilige Ausgangsprodukt. | | | | | |

Der Ablauf der Reaktionssequenz und damit die Isomerenverteilung kann in jedem einzelnen Fall aus der Balance folgender vier Faktoren verstanden werden:

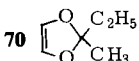
1. die Stabilität von **1** bzw. die Instabilität von **2** in Abhängigkeit von den Substituenten R , R^2 und R^1 ;
2. die Acidität der Protonen an C-6 in **2** in Abhängigkeit vom Substituenten R^1 ;
3. die Polarisierbarkeit der Enoletherdoppelbindung in **13** in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 ;
4. die Elektrophilie der Carbonylgruppe in **13** in Abhängigkeit vom Substituenten R .

Die größere Selektivität bei der Protonierung von Verbindungen des Typs **9** gegenüber der Pyrolyse von Verbindungen des Typs **3** ist sicherlich auf den Einfluß des Punktes 4. zurückzuführen. Die Bildung des jeweiligen Enolethers **13a** oder **13b** wird durch Punkt 2.

bestimmt. Die elektrophilere Aldehydgruppe in **13** ($R = H$) kann mit beiden Enoletherformen **13a** und **13b** leicht reagieren. Damit wird also die Produktverteilung für die Ausgangsverbindungen vom Typ **3** indirekt durch Punkt 2. bestimmt. Die weniger reaktive Ketogruppe in **13** ($R = CH_3$) bevorzugt oder reagiert ausschließlich mit der nucleophileren der beiden Enoletherformen **13a** bzw. **13b**, die miteinander im Gleichgewicht stehen, so daß in diesem Fall der Punkt 3. für die Isomerenverteilung entscheidend wird. Der Punkt 4. steuert somit den Einfluß der Punkte 2. und 3. auf die Isomerenverteilung.

Wenn **1** die gemeinsame Spezies ist, die die Reaktionssequenz auslöst, sollte die prozentuale Isomerenverteilung der resultierenden Furanprodukte weitgehend unabhängig davon sein, ob **1** unter dem Bedingungsbereich B durch Esteralkylspaltung von z. B. **54** oder durch Protonierung von **70** erzeugt wird. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Produktverhältnis der isomeren Furane, gebildet aus **70** und **54**

| Ausgangsverb. | Zusammensetzung [%] ^{a)} isomere Furanderivate | | Ausb. [%] ^{b)} |
|---|--|------------|-------------------------|
| | 55a | 55b | |
| 70  | 45 | 55 | 50 |
| 54 ^{c)} | 57 | 43 | 71 |

a) Bedingungsbereich; B;

b) bez. auf Ausgangsverb.;

c) das eingesetzte **54** bestand zu gleichen proz. Anteilen aus dem *Z*- und *E*-Isomeren.

Wir verstehen das Ergebnis im Sinne unserer mechanistischen Annahme und deuten die Streuung der Werte als Folge der experimentellen Fehlerbreite bei der Thermolyse.

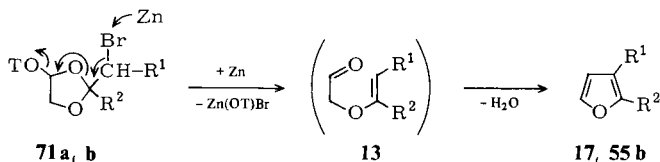
Der korrespondierende anionische Weg zu Furanderivaten

Das Auftreten von isomeren Furanderivaten bei der Pyrolyse von **1** (Tab. 4) ist für die Anwendung bei gezielten Synthesen störend, da meist nur ein bestimmtes Isomeres gewünscht wird.

Um diesem Nachteil zu begegnen, läßt sich eine Modifizierung einsetzen, die einen gezielten Einbau einer bestimmten Methylengruppe in den Furanring gewährleistet. Danach wird durch Erzeugung eines Carbanions an C-6 in **3** die Fragmentierung zum entspr. intermediären Enolether **13** auf einem anionischen Weg erreicht, wobei das *o*-Toluylat als anionische Abgangsgruppe fungiert. Die Erzeugung der negativen Ladung an C-6 kann z. B. durch Behandlung von C-6-bromierten Ausgangsverbindungen vom Typ **3** (**71a** bzw. **71b**) mit aktivem Zink erfolgen.

Dieses Verfahren gelingt jedoch nur in Gegenwart von äquimolaren Mengen eines tertiärenamins. Die Protonierung der CHO-Gruppe im intermediären *O*-(Dialkylvinyl)glycolaldehyd geschieht in diesem Falle wahrscheinlich durch die konjugierte Säure

des Amins. Ohne Amin werden nur die enthalogenierten Ausgangsketone erhalten. Auch dieses Verfahren ist nach unserer Erfahrung allgemein anwendbar.



Tab. 6. Furane nach dem anionischen Weg

| | Ausb. % ^{a)} | R ¹ | R ² | Ausb. % | Furan |
|-------------|--------------------------|-----------------|-----------------|------------|-------------|
| 71 a | 58 | H | CH ₃ | 60 | 17 |
| 71 b | 49 | CH ₃ | CH ₃ | 57 | 55 b |

^{a)} S. Anmerkung ^{a)} Tab. 1 (S. 644).

Anwendungsbreite und Grenzen

Das beschriebene Syntheseprinzip für Furanderivate ist sowohl von seiten der Ausgangsverbindungen als auch in der Durchführung der Reaktion einfach und variationsfähig.

Anwendungsbreite und Grenzen der Reaktion lassen sich auf der Basis von vier Faktoren anhand des Reaktionsschemas wie folgt abstecken:

1. Substituenten R², die einen -I- oder -M-Effekt ausüben, sowie Substituenten R, die einen +I- oder +M-Effekt ausüben, stabilisieren **1** und destabilisieren **2**, so daß in solchen Fällen das Dioxolsystem **10** durch Deprotonierung von **1** entsteht oder erhalten bleibt. Dieser Effekt wird z.B. beim Einbau von Brenztraubensäureester in **3** (R¹ = H, R² = CO₂Et) sowie beim Einbau von Aldehyden in **9** (R² = H) beobachtet. In diesem Fall entstehen als einzige Reaktionsprodukte die 1,3-Dioxole **10**.

Besitzen R¹ und R² hinreichend große +I- bzw. +M-Effekte, so tritt die Ringöffnung **1** → **2** leicht ein (siehe Tab. 3).

2. CH-Acidität in Pos. 6 von **2**, verursacht durch -I- und -M-Effekte von R¹, erleichtern den Reaktionsschritt **13** → **14**. Dieser Einfluß läßt sich besonders aus dem jeweils gebildeten Isomerenverhältnis und der Gesamtausbeute (Tab. 4) ablesen.

3. Erhöhung der Polarisierbarkeit der C=C-Bindung in **13** durch Substituenten R² mit +I-, +M-Effekten erhöhen die Elektronendichte am bindungsbildenden C-Atom (Pos. 6) und erleichtern so den nucleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe (Pos. 4). Dieser Effekt ist deutlich und ausschlaggebend für die Isomerenbildung bei der Umlagerung der Verbindungen **9** (Tab. 3 und 4).

4. +I-, +M-Substituenten in Pos. 4 haben neben dem unter Punkt 1. genannten Einfluß die Herabsetzung der Elektrophilie der Carbonylgruppe in **13** zur Folge, was den Reaktionsschritt **13** → **14** erschwert. Dies erklärt die durchweg schlechteren Ausbeuten bei der Protonierung von **9** (Tab. 1 und 2).

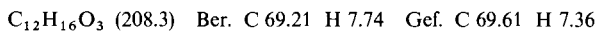
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Personalmitteln für eine Hilfskraft. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Sachmittel verbindlich gedankt. Der Bayer AG, Leverkusen, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, gebührt Dank für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T-60 mit TMS als innerem Standard. IR-Spektren: Leitz-Gerät, Modell II G. Schmelzpunkte und Siedepunkte sind nicht korrigiert. GC-Analysen: Fractovap 2200 (Carlo Erba). Als Trennsäulen wurden verwendet: 3-m-Glassäule, 10% UCC-W 982 auf Gaschrom Q, 80/100 mesh; 3-m-Stahlsäule, 5% SE 30 auf Gaschrom Q, 80/100 mesh.

Die 1,3-Dioxolane wurden nach bekanntem Verfahren durch Reaktion der Ketone mit Ethylen-glycol unter Katalyse von *p*-Toluolsulfonsäure und azeotroper Wasserentfernung hergestellt (siehe z. B. Lit.²⁹⁾).

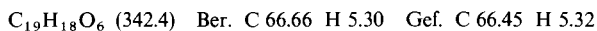
2-Methylperbenzoesäure-tert-butylester: 110 ml Pyridin werden unter Rühren und Eiskühlung in mehreren Portionen mit insgesamt 87.0 g (0.77 mol) *tert*-Butylhydroperoxid (80%) versetzt. Bei 5°C werden im Laufe von 3 h 108 g (0.70 mol) *o*-Toluoylchlorid³⁰⁾ zutropft. Nach ca. 13 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch auf Eis geschüttet und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Phasen werden abgetrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen mit 10proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Ether und andere flüchtige Bestandteile werden am Rotationsverdampfer bei 60°C Badtemp., zuletzt i. Wasserstrahlvak., entfernt. Die Destillation liefert 118 g (81%) mit Sdp. 55°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5020. — IR (Film): 1754 (C=O); 1385, 1364 cm⁻¹ (tBu). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.60–6.77 (m; 4H, Ar–H), 2.45 (s; 3H, Ar–CH₃), 1.32 (s; 9H, tBu).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-(*o*-Toluoyloxy)-1,3-dioxolan-Derivate 3⁸⁾

0.5 mol des entsprechenden 1,3-Dioxolans und 0.3 g Kupfer(I)-bromid werden in 250 ml wasserfreiem Benzol zum Sieden erhitzt. Man läßt unter Rühren 84 g (0.40 mol) des vorstehenden Peresters im Laufe von 2.0–2.5 h zutropfen. Das Kupferbromid geht nach etwa 15 min mit tiefblauer oder grünlicher Farbe in Lösung. Man erhitzt etwa 20 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird mehrfach mit ca. 10proz. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase mehrfach mit Ether extrahiert, so daß eine klare blaue Lösung zurückbleibt. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt wurde, destilliert man den Rückstand i. Vak. in einer Kurzwegdestillationsapparatur. 70–90% des nicht umgesetzten Dioxolans können hierbei als Vorlauf zurückgewonnen werden. Der zähflüssige Destillationsrückstand besteht zu über 90% aus den *E*-4,5-disubstituierten Dioxolanen. Sie kristallisieren beim Verühren mit wenig Methanol und können aus Methanol umkristallisiert werden. Diese Produkte fallen in einer Ausbeute von 5–9%, bezogen auf umgesetztes Dioxolan, an. Die Ausbeuten an 3 sind auf eingesetzten Perester bezogen. 3 werden bei ungleichen 2-Substituenten als Diastereomerenpaar erhalten.

*Beispiel für Disubstitutionsprodukt: 4*r*,5*t*-Dibenzoyloxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan*: Farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C. — IR (KBr): 1724 (C=O); 1596, 1582 (Ar); 1138, 983 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.87 (m; 4H, Ar–H), 7.25 (m; 6H, Ar–H), 6.52 (s; 2H, Acycl-H), 1.59 (s; 6H, 2-CH₃).



*2,2-Dimethyl-4-(*o*-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (16)*: Ausb. 59.5 g (63%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 66°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5068. — IR (Film): 1715 (C=O); 1595, 1570 (Ar); 1105, 980 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.71 (m; 1H, Ar–H), 7.05 (m; 3H, Ar–H), 6.30 (m; 1H,

²⁹⁾ Organikum, S. 431, Autorenkollektiv, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.

³⁰⁾ W. Davies und W. H. Perkin, J. Chem. Soc. **121**, 2202 (1922).

Acylal-H), 4.05 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.53 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.50 und 1.37 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₃H₁₆O₄ (236.3) Ber. C 66.09 H 6.83 Gef. C 66.26 H 6.77

2,2-Diethyl-4-(*o*-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (20): Ausb. 61.3 g (58%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 86°C/0.007 Torr, n_D^{20} 1.5033. — IR (Film): 1712 (C=O); 1595, 1567 (Ar); 1105, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.72 (m; 1H, Ar-H), 7.05 (m; 3H, Ar-H), 6.19 (m; 1H, Acylal-H), 4.05 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.53 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.63 (2q; 4H, CH₂ (Z + E)), 0.89 (2t; 6H, CH₃ (Z + E)).

C₁₅H₂₀O₄ (264.3) Ber. C 68.16 H 7.63 Gef. C 68.33 H 7.53

2,2,4-Trimethyl-5-(*o*-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (24): Ausb. 30.1 g (30%), leicht gelbgefärbte Flüssigkeit, Sdp. 72°C/0.007 Torr, n_D^{20} 1.4992. — IR (Film): 1718 (C=O); 1597, 1568 (Ar); 1118, 987 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.83 (m; 1H, Ar-H), 7.08 (m; 3H, Ar-H), 6.38 (d, J = 4 Hz; 1H, Acylal-H (Z)), 6.12 (d, J = 2 Hz; 1H, Acylal-H (E)), 4.55–3.95 (m; 1H, Dioxolan-H), 2.50 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.45–1.08 (m; 9H, 4-CH₃ (Z + E), 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 66.89 H 7.12

4-(*o*-Toluoyloxy)spiro[cyclopentan-1,2'-[1,3]dioxolan] (26): Ausb. 51.7 g (49%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 97°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5219. — IR (Film): 1715 (C=O); 1595 (Ar); 1117, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.69 (m; 1H, Ar-H), 7.03 (m; 3H, Ar-H), 6.32 (m; 1H, Acylal-H), 3.98 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.51 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.98–1.39 (m; 8H, [CH₂]₄).

C₁₅H₁₈O₄ (262.3) Ber. C 68.69 H 6.92 Gef. C 69.49 H 7.18

4-(*o*-Toluoyloxy)spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxolan] (30): Ausb. 55.7 g (50%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 105°C/0.005 Torr, n_D^{20} 1.5248. — IR (Film): 1705 (C=O); 1595, 1567 (Ar); 1117, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.68 (m; 1H, Ar-H), 7.01 (m; 3H, Ar-H), 6.33 (m; 1H, Acylal-H), 4.02 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.51 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.93–1.17 (m; 10H, [CH₂]₅).

C₁₆H₂₀O₄ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.94 H 7.48

4-(*o*-Toluoyloxy)spiro[cycloheptan-1,2'-[1,3]dioxolan] (34): 23.5 g (0.15 mol) Spiro[cycloheptan-1,2'-[1,3]dioxolan] und 25.1 g (0.12 mol) 2-Methylperbenzoesäure-*tert*-butylester liefern 14.7 g (42%) 34, farblose Flüssigkeit, Sdp. 115°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5447. — IR (Film): 1718 (C=O); 1600, 1572 (Ar); 1127, 977 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.91 (m; 1H, Ar-H), 7.23 (m; 3H, Ar-H), 6.47 (m; 1H, Acylal-H), 4.13 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.62 (s; 3H, Ar-CH₃), 2.15–1.20 (m; 12H, [CH₂]₆).

C₁₇H₂₂O₄ (290.4) Ber. C 70.32 H 7.64 Gef. C 70.25 H 7.49

4-(*o*-Toluoyloxy)spiro[cyclododecan-1,2'-[1,3]dioxolan] (38): 45.30 g (0.20 mol) Spiro[cyclododecan-1,2'-[1,3]dioxolan] und 33.30 g (0.16 mol) 2-Methylperbenzoesäure-*tert*-butylester liefern nach Umkristallisation des Reaktionsrückstandes aus Methanol 19.6 g (34%) farblose Kristalle. Das Produkt enthält etwa $\frac{1}{2}$ Moläquiv. Methanol, das es auch nach längerem Trocknen bei 60°C i. Wasserstrahlvak. nicht verliert. Schmp. 107–108°C. — IR (Film): 1712 (C=O); 1597, 1570 (Ar); 1121, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.89 (m; 1H, Ar-H), 7.25 (m; 3H, Ar-H), 6.48 (m; 1H, Acylal-H), 4.18 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.60 (s; 3H, Ar-CH₃), 2.15–1.13 (m; 22H, [CH₂]₁₁), 3.43 (s; 1.5H, 0.5 Moläquiv. Methanol).

(C₂₂H₃₂O₄) · $\frac{1}{2}$ CH₄O (376.5) Ber. C 71.78 H 9.10 Gef. C 71.75 H 8.84

2-Methyl-2-phenyl-4-(*o*-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (42): Ausb. 38.2 g (32%), blaßgelbe Flüssigkeit, die nach einigem Stehenlassen einen rötlichen Schimmer annimmt. Sdp. 116°C/0.002 Torr, n_D^{25} 1.5447. — IR (Film): 1718 (C=O); 1600, 1572 (Ar); 1129, 982 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.93 (m; 1H, Ar-H), 7.59–6.79 (m; 8H, Ar-H), 6.49 (m; 1H, Acylal-H), 4.43–3.56

(m; 2H, Dioxolan-H), 2.58 und 2.34 (2s; 3H, Ar-CH₃ (Z + E)), 1.76 und 1.63 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₈H₁₈O₄ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 Gef. C 72.63 H 6.19

2-Ethyl-2-methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (54): Ausb. 62.8 g (63%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/0.006 Torr, n_D^{20} 1.5055. — IR (Film): 1712 (C=O); 1595, 1567 (Ar); 1105, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.72 (m; 1H, Ar-H), 7.03 (m; 3H, Ar-H), 6.36 (m; 1H, Acylal-H), 4.04 (m; 2H, Dioxolan-H), 2.51 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.63 (q, *J* = 6.5 Hz; 2H, CH₂-CH₃), 1.43 und 1.27 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)), 0.93 und 0.89 (2t, *J* = 6.5 Hz; 3H; CH₂-CH₃ (Z + E)).

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.17 H 7.00

2-Methoxymethyl-2-methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (58): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 101°C/0.05 Torr, n_D^{20} 1.5058, enthält nach NMR die beiden Isomeren **A***) und **B***) zu 8 bzw. 22%. Ausb. 47.3 g ± 33.1 g (31%) **58**. — IR (Film): 1718 (C=O); 597, 1572 (Ar); 1120, 983 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.88 (m; 1H, Ar-H), 7.18 (m; 3H, Ar-H), 6.53 (m; 1H, Acylal-H), 4.18 (m; 2H, Dioxolan-H), 3.33 (breites s; 5H, CH₂-O-CH₃), 2.58 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.50 und 1.43 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C 63.15 H 6.81 Gef. C 63.40 H 7.03

2-Benzyl-2-methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (62): Ausb. 57.6 g (46%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 130°C/0.008 Torr, n_D^{20} 1.5461. — IR (Film): 1715 (C=O); 1595, 1567 (Ar); 1131, 978 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.82 (m; 1H, Ar-H), 7.18 (m; 8H, Ar-H), 6.43 (m; 1H, Acylal-H), 4.20–3.43 (m; 2H, Dioxolan-H), 3.06 und 2.88 (2s; CH₂-Ar (Z + E)), 2.57 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.50 und 1.23 (2s, 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₉H₂₀O₄ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 72.74 H 6.33

2-Methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan-2-carbonsäure-ethylester (66): Ausb. 64.1 g (52%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 120°C/0.008 Torr, n_D^{20} 1.5035. — IR (Film): 1724 (C=O); 1597, 1570 (Ar); 1124, 980 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.86 (m; 1H, Ar-H), 7.14 (m; 3H, Ar-H), 6.48 (m; 1H, Acylal-H), 4.28–3.81 (m; 4H, OCH₂-CH₃ und Dioxolan-H), 2.76 und 2.63 (2s; 2H, CH₂-CO₂Et (Z + E)), 2.57 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.65 und 1.55 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)), 1.21 und 1.11 (2t, *J* = 7 Hz; 3H, OCH₂-CH₃ (Z + E)).

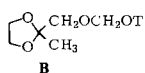
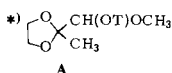
C₁₆H₂₀O₆ (308.3) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.29 H 6.52

2-Chlormethyl-2-methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (68): Ausb. 47.8 g (44%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 103°C/0.05 Torr, n_D^{20} 1.5210. — IR (Film): 1724 (C=O); 1600, 1572 (Ar); 1130, 985 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.87 (m; 1H, Ar-H), 7.18 (m; 3H, Ar-H), 6.57 (m; 1H, Acylal-H), 4.22 (m; 2H, Dioxolan-H), 3.59 und 3.51 (2s; 2H, CH₂Cl (Z + E)), 2.56 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.59 und 1.51 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₃H₁₅ClO₄ (270.7) Ber. C 57.68 H 5.59 Gef. C 58.11 H 5.61

2-Brommethyl-2-methyl-4-(o-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (71a): Ausb. 73.6 g (48%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 111°C/0.005 Torr, n_D^{20} 1.5368. — IR (Film): 1720 (C=O); 1601, 1571 (Ar); 1127, 983 cm⁻¹ (Dioxolan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.87 (m; 1H, Ar-H), 7.20 (m; 3H, Ar-H), 6.53 (m; 1H, Acylal-H), 4.19 (m; 2H, Dioxolan-H), 3.45 und 3.37 (2s; 2H, CH₂Br (Z + E)), 2.56 (s; 3H, Ar-CH₃), 1.63 und 1.53 (2s; 3H, 2-CH₃ (Z + E)).

C₁₃H₁₅BrO₄ (315.2) Ber. C 49.54 H 4.80 Gef. C 49.68 H 4.63



2-(1-Bromethyl)-2-methyl-4-(*o*-toluoyloxy)-1,3-dioxolan (**71b**): Ausb. 64.5 g (49%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 130°C/0.005 Torr, n_D^{20} 1.5334. — IR (Film): 1724 (C=O); 1603, 1574 (Ar); 1156, 982 cm^{-1} (Dioxolan). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.78 (m; 1H, Ar-H), 7.15 (m; 3H, Ar-H), 6.47 (m; 1H, Acylal-H), 4.16 (m; 2H, Dioxolan-H), 3.98 (q, J = 7 Hz; 1H, $\text{CHBr}-\text{CH}_3$), 2.56 (s; 3H, Ar- CH_3), 1.61 (s und t, J = 7 Hz, 6H, $\text{CHBr}-\text{CH}_3$ und 2- CH_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ (329.2) Ber. C 51.08 H 5.21 Gef. C 51.69 H 5.13

Allgemeine verbesserte Vorschrift zur Darstellung der 4-Chlormethyl-1,3-dioxolane nach Lit.¹⁰⁾

In einen 1-l-Dreihalskolben, der 50 ml Methylenchlorid und 1 ml einer Katalysatorlösung (bestehend aus einer 20proz. Lösung von Zinntetrachlorid in Methylenchlorid) enthält, wird ein Gemisch von 1.0 mol der Carbonylverbindung und 1.1 mol 2-(Chlormethyl)oxiran in 200 ml Methylenchlorid unter starkem Rühren so zugetropft, daß die Temp. des Gemisches zwischen 27 und 31°C bleibt. Sinkt die Temp. trotzdem ab, wird ein weiterer ml der Katalysatorlösung über einen Tropftrichter zugefügt. Ist alles Gemisch zugetropft, fügt man noch 1 ml der Katalysatorlösung zu und läßt 3–4 h nachrühren. Unter starkem Rühren werden nun in einer Portion 75 ml 25proz. Natronlauge zugegeben. Man läßt 5 min rühren, gibt 100 ml Wasser zu, trennt die untere Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Nach dem Filtrieren wird das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Die Produkte werden bei verschiedenen Substituenten an C-2 als Diastereomeregemische erhalten.

4-Chlormethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan: Ausb. 105.5 g (70%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 157°C/760 Torr (Lit.³¹⁾ 157°C/767 Torr, n_D^{25} 1.4333 (Lit.³¹⁾ n_D^{15} 1.43750.

4-Chlormethyl-2,2-diethyl-1,3-dioxolan: Ausb. 86.6 g (48%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 80–81°C/16 Torr (Lit.³²⁾ 75–80°C/12 Torr, n_D^{25} 1.4435.

4'-(Chlormethyl)spiro[cyclopentan-1,2'-[1,3]dioxolan]: Ausb. 164.0 g (93%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 96.5°C/20 Torr, n_D^{20} 1.4688. — IR (Film): 1208, 1105, 1045, 973 cm^{-1} (C–O–C–O–C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.37–3.15 (m; 5H, Dioxolan-H, CH_2Cl), 1.68 (s (breit); 8H [CH_2]₄).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (176.6) Ber. C 54.40 H 7.42 Gef. C 53.92 H 7.30

4'-(Chlormethyl)spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxolan]: Ausb. 167.8 g (88%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 107°C/10 Torr (Lit.³²⁾ 112–116°C/4.5 Torr, n_D^{20} 1.4746 (Lit.³²⁾ n_D^{25} 1.4754).

4'-(Chlormethyl)spiro[cycloheptan-1,2'-[1,3]dioxolan]: 44.8 g (0.40 mol) Cycloheptanon und 40.7 g (0.44 mol) 2-(Chlormethyl)oxiran liefern 54.0 g (66%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 130°C/14 Torr (Lit.³²⁾ 120–125°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4822.

4'-(Chlormethyl)spiro[cyclododecan-1,2'-[1,3]dioxolan]: 84.0 g (0.46 mol) Cyclododecanon und 51.0 g (0.55 mol) 2-(Chlormethyl)oxiran liefern 102.2 g (81%) farblose Kristalle, aus Methanol Schmp. 74–75°C. — IR (KBr): 1215, 1122, 1055, 988 cm^{-1} (C–O–C–O–C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.27–3.23 (m; 5H, Dioxolan-H, CH_2Cl), 1.35 (s (breit); 22H, [CH_2]₁₁).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClO}_2$ (274.8) Ber. C 65.55 H 9.90 Gef. C 65.76 H 10.10

4-Chlormethyl-2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan: Ausb. 125.6 g (76%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 67°C/13 Torr (Lit.³³⁾ 73–75°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4402 (Lit.³³⁾ n_D^{20} 1.4400).

³¹⁾ E. Fischer und E. Pfähler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 1606 (1920).

³²⁾ Cutter Laboratories Inc. (Erf. W.R. Hardie und J.E. Aaron), S. African Pat. 6706 328 (26. Febr. 1968) [Chem. Abstr. 70, 57808 u (1969)]; Franz. Pat. 1 522 153 (19. April 1968) [Chem. Abstr. 71, 3249 q (1969)].

³³⁾ G. Farges und A. Kergomard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 51.

4-Chlormethyl-2-methoxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan: Ausb. 123.2 g (68%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 91°C/13 Torr, n_D^{21} 1.4439. — IR (Film): 1177, 1117, 1060, 978 cm^{-1} (C—O—C—O—C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.46 - 3.24$ (m; 10H, Dioxolan-H, CH_2Cl , $\text{CH}_2 - \text{OCH}_3$), 1.32 und 1.26 (2s; 3H, 2- CH_3 (Z + E)).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ (180.6) Ber. C 46.55 H 7.25 Gef. C 46.13 H 6.98

2-Benzyl-4-chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan: Ausb. 129.3 g (57%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 165°C/28 Torr (Lit.³⁴) 100–104°C/3 Torr), n_D^{20} 1.5148.

4-Chlormethyl-2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan: Ausb. 170.8 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 117°C/8 Torr (Lit.³⁵) 140°C/15 Torr), n_D^{20} 1.5156.

4-Chlormethyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan: 60.0 g (0.40 mol) 4-Methoxyacetophenon und 40.7 g (0.44 mol) 2-(Chlormethyl)oxiran liefern 84.3 g (87%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 85°C/0.1 Torr (Lit.³⁴) 102–104°C/4 Torr), n_D^{20} 1.5232. — IR (Film): 1669, 1606, 1502, 1460 (Ar); 1183, 1098, 1045, 1032 cm^{-1} (C—O—C—O—C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.95$ (m; 4H, Ar—H), 4.27–2.73 (m; 8H, Dioxolan-H, CH_2Cl , CH_3O), 1.58 und 1.53 (2s; 3H, 2- CH_3 (Z + E)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ (242.7) Ber. C 59.39 H 6.23 Gef. C 59.64 H 6.42

4-Chlormethyl-2-(2-furyl)-2-methyl-1,3-dioxolan: Ausb. 170.4 g (84%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 113°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4865. — IR (Film): 1589, 1496, 1442, 600 (Furan); 1202, 1160, 1047, 1007 cm^{-1} (C—O—C—O—C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.27$ (m; 1H, Furan-5-H), 6.21 (m; 2H, Furan-4-H, -3-H), 4.42–3.13 (m; 5H, Dioxolan-H, CH_2Cl), 1.68 und 1.63 (2s; 3H, 2- CH_3 (Z + E)).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (202.6) Ber. C 53.35 H 5.47 Gef. C 52.96 H 5.62

4-Chlormethyl-2-methyl-2-(2-thienyl)-1,3-dioxolan: Ausb. 189.8 g (87%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 126°C/8 Torr, n_D^{20} 1.5267. — IR (Film): 1524, 1471, 1440, 624 (Thiophen); 1200, 1121, 1044, 920 cm^{-1} (C—O—C—O—C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.12 - 6.71$ (m; 3H, Thiophen-H), 4.45–3.05 (m; 5H, Dioxolan-H, CH_2Cl), 1.71 und 1.67 (2s; 3H, 2- CH_3 (Z + E)).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ (218.7) Ber. C 49.43 H 5.07 Gef. C 49.21 H 5.38

4-Chlormethyl-2-ethyl-2-(2-furyl)-1,3-dioxolan: Ausb. 186.7 g (86%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 122°C/17 Torr, n_D^{20} 1.4840. — IR (Film): 1495, 1460, 599 (Furan); 1186, 1159, 1051, 1009 cm^{-1} (C—O—C—O—C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.29$ (m; 1H, Furan-5-H), 6.23 (m; 2H, Furan-4-H, -3-H), 4.43–3.09 (m; Dioxolan-H, CH_2Cl), 1.98 und 1.94 (2q, $J = 7.5$ Hz; 2H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (Z + E)), 0.88 (2t (überlappend), $J = 7.5$ Hz; 3H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (Z + E)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ (216.7) Ber. C 55.44 H 6.05 Gef. C 55.29 H 5.70

Allgemeine verbesserte Vorschrift zur Darstellung der 4-Methylen-1,3-dioxolane 9 nach Lit.¹¹⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 42.0 g (0.75 mol) Kaliumhydroxid und 75 ml Ethylenglycol unter Rühren auf 160–170°C erhitzt, wobei das Kaliumhydroxid in Lösung geht. Unter stärkerem Rühren läßt man nun 0.5 mol des entsprechenden 4-Chlormethyl-1,3-dioxolans zutropfen. Über eine 30-cm-Vigreuxkolonne destillieren Wasser und ein Teil des Produktes ab. Ist das ganze Ausgangsprodukt hinzugefügt und geht kein Wasser mehr über, wird die Temp. soweit erniedrigt, daß unter Wasserstrahlvak. alles Produkt abdestilliert, bis nur noch Ethylenglycol übergeht. Hat das Produkt einen höheren Siedepunkt als Ethylenglycol, so destilliert man entweder bis zur Trockne oder man setzt Diethylenglycol oder Triethylenglycol statt Ethylenglycol ein. Das erhaltene Destillat versetzt man mit 70 ml verd. Kaliumcarbonatlösung, fügt

³⁴⁾ A. R. Patel und J. F. Oneto, J. Pharm. Sci. **52**, 588 (1963).

³⁵⁾ M. Kühn, J. Prakt. Chem. **156**, 103 (1940).

sowie Ether zu, daß sich die Phasen eindeutig trennen, trennt die etherische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase nochmals mit Ether und trocknet mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Man destilliert aus einem absolut säurefreien Kolben. Färbt sich das Destillat – bei Luftzutritt – grünlich, so ist bereits teilweise Isomerisierung zum entsprechenden 1,3-Dioxol **10** eingetreten.

2,2-Dimethyl-4-methylen-1,3-dioxolan (18): Ausb. 40.1 g (70%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 105°C/760 Torr (Lit.¹¹⁾ 104–106°C/750 Torr), n_D^{20} 1.4226 (Lit.¹¹⁾ n_D^{20} 1.4221).

2,2-Diethyl-4-methylen-1,3-dioxolan (22): Ausb. 46.8 g (66%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 106°C/176 Torr, n_D^{20} 1.4382. – IR (Film): 1681, 798 (C=C); 1126, 909 cm^{-1} (Dioxolan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.42 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.19 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.70 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 1.67 (q; *J* = 7 Hz; 4H, CH₂–CH₃), 0.89 (t; *J* = 7 Hz; 6H, CH₂–CH₃).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.43 H 9.72

4'-Methylenspiro[cyclopentan-1,2'-[1,3]dioxolan] (28): Ausb. 47.7 g (68%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 93°C/63 Torr (Lit.³⁶⁾ 63–65°C/13–15 Torr), n_D^{20} 1.4658.

4'-Methylenspiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxolan] (32): Ausb. 54.9 g (71%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 107°C/55 Torr (Lit.³⁶⁾ 71–73°C/12 Torr), $n_D^{19.5}$ 1.4738.

4'-Methylenspiro[cycloheptan-1,2'-[1,3]dioxolan] (36): 51.0 g (0.25 mol) der 4'-Chlormethylverbindung liefern 26.0 g (62%) **36**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 95°C/11 Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4801. – IR (Film): 1675, 797 (C=C), 1119, 960 cm^{-1} (Dioxolan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.34 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.12 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.68 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 1.59 (m; 12H, [CH₂]₆).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.04 H 9.37

4'-Methylenspiro[cyclododecan-1,2'-[1,3]dioxolan] (40): 68.7 g (0.25 mol) der 4'-Chlormethylverbindung liefern 35.2 g (59%) **40**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/0.001 Torr, n_D^{21} 1.4888. – IR (Film): 1675, 797 (C=C); 1112, 970 cm^{-1} (Dioxolan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.33 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.10 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.67 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 1.37 (m; 22H, [CH₂]₁₁).

C₁₅H₂₆O₂ (238.4) Ber. C 75.58 H 10.99 Gef. C 77.05 H 11.24

2-Methyl-4-methylen-2-phenyl-1,3-dioxolan (44): Ausb. 65.2 g (74%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 94°C/9 Torr (Lit.³⁶⁾ 101–103°C/11 Torr), $n_D^{19.5}$ 1.5180.

2-(*p*-Methoxyphenyl)-2-methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (46): 48.5 g (0.20 mol) der 4-Chlormethylverbindung liefern 27.6 g (67%) **46**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 133°C/8 Torr, n_D^{20} 1.5332. – IR (Film): 1683, 805 (C=C); 1117, 973 cm^{-1} (Dioxolan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.03 (m; 4H, Ar–H), 4.33 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.21 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.76 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 3.59 (s; 3H, OCH₃), 1.69 (s; 3H, CH₃).

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.65 H 6.84

2-(2-Furyl)-2-methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (48): Ausb. 57.2 g (69%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/9 Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4844. – IR (Film): 1684, 813 (C=C); 1497, 1379, 600 (Furan); 1109, 929 cm^{-1} (Dioxolan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.26 (m; 1H, Furan-5-H), 6.21 (m; 2H, Furan-4-H, -3-H), 4.39 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.27 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.79 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 1.75 (s; 3H, CH₃).

C₉H₁₀O₃ (166.2) Ber. C 65.06 H 6.07 Gef. C 64.81 H 5.91

2-Methyl-4-methylen-2-(2-thienyl)-1,3-dioxolan (50): Ausb. 57.6 g (63%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 95°C/8 Torr, n_D^{20} 1.5342. – IR (Film): 1681, 810 (C=C); 1527, 1375, 619 (Thiophen); 1147,

³⁶⁾ H. Orth, Angew. Chem. **64**, 544 (1952).

933 cm^{-1} (Dioxolan). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.25\text{--}6.67$ (m; 3H, Thiophen-H), 4.30 (m; 3H, Dioxolan-H, *cis*-Methylen-H), 3.78 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 1.78 (s; 3H, CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (182.2) Ber. C 59.32 H 5.53 Gef. C 59.02 H 5.32

2-Ethyl-2-(2-furyl)-4-methylen-1,3-dioxolan (**52**): Ausb. 64.1 g (71%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $84^\circ\text{C}/8$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4815. — IR (Film): 1684, 813 ($\text{C}=\text{C}$); 1499, 1381, 600 (Furan); 1124, 922 cm^{-1} (Dioxolan). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.25$ (m; 1H, Furan-5-H), 6.03 (m; 2H, Furan-4-H, -3-H), 4.37 (m; 2H, Dioxolan-H), 4.28 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.75 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 2.04 (q; $J = 7$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 0.88 (t, $J = 7$ Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.36 H 6.70

2-Ethyl-2-methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (**56**): Ausb. 42.8 g (67%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $68^\circ\text{C}/91$ Torr (Lit.³⁶) $37\text{--}38^\circ\text{C}/14\text{--}15$ Torr), n_D^{20} 1.4283.

2-Methoxymethyl-2-methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (**60**): Ausb. 52.5 g (73%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $68^\circ\text{C}/29$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4421. — IR (Film): 1675, 803 ($\text{C}=\text{C}$); 1120, 942 cm^{-1} (Dioxolan). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.42$ (m; 2H, Dioxolan-H), 4.17 (m; 1H, *cis*-Methylen-H), 3.72 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 3.32 (s; 5H, $\text{CH}_2\text{--OCH}_3$), 1.37 (s; 3H, CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39 Gef. C 58.14 H 8.26

2-Benzyl-2-methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (**64**): Ausb. 65.8 g (69%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $111^\circ\text{C}/9$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.5182. — IR (Film): 1681, 801 ($\text{C}=\text{C}$); 1126, 937 cm^{-1} (Dioxolan). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.11$ (s; 5H, Ar-H), 4.37 (m; 3H, Dioxolan-H, *cis*-Methylen-H), 3.66 (m; 1H, *trans*-Methylen-H), 2.87 (s; 2H, $\text{CH}_2\text{--Ar}$), 1.29 (s; 3H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.60 H 7.57

Allgemeine Vorschrift für die Pyrolyse der 4-(*o*-Toluoyloxy)-1,3-dioxolane 3

0.2 mol **3** werden im Laufe einer Stunde in ca. 0.5 g geschmolzene *o*-Toluylsäure getropft (230°C -Ölbad, Magnetrührer). Das gebildete Furan destilliert dabei zusammen mit Wasser über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen langsam ab.

Tropft man schneller zu, so enthält das Furan noch Anteile des entsprechenden 1,3-Dioxols **10**. Liegt der Siedepunkt des Furans über 150°C , legt man ein geeignetes Vakuum an oder destilliert bei Normaldruck lediglich das Wasser ab. Das Destillat bzw. im letzten Fall Destillat und Rückstand werden mit 100 ml Ether versetzt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert, wobei man die letzten Wasserspuren am besten durch Zusatz eines geeigneten Wasserschleppers zu Beginn der Destillation azeotrop entfernt.

Die gewonnenen Pyrolysate enthalten 5–10% der den Dioxolanen zugrundeliegenden Ketone **12**, die wegen ähnlicher Siedepunkte nur mit Hilfe effizienter Kolonnen destillativ abgetrennt werden können. Eine hilfreiche allgemeine Methode zur Entfernung der Ketone besteht in der Überführung in die wasserlöslichen Girard-T- oder Girard-P-Hydrazone³⁷⁾, die dann leicht ausgewaschen werden können.

2-Methylfuran (**17**) aus **16**: Das Pyrolysat wurde in diesem Fall nicht mit Ether versetzt. Das gebildete Aceton wurde durch 6maliges Waschen mit jedesmal verdünnter Kaliumcarbonatlösung entfernt. Ausb. 13.1 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $63^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.³⁸) $62\text{--}64^\circ\text{C}/760$ Torr), $n_D^{19.5}$ 1.4321 (Lit.³⁸) n_D^{20} 1.4345.

2-Ethyl-3-methylfuran (**21**) aus **20**: Ausb. 17.7 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $115^\circ\text{C}/760$ Torr, n_D^{20} 1.4450. — IR (Film): 1619, 1506, 1376 (Ring-Valenzschwingungen); 1205, 1134, 1008, 888

³⁷⁾ O. H. Wheeler, Chem. Rev. **62**, 205 (1962).

³⁸⁾ P. H. M. Schreurs, A. J. de Jong und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **95**, 75 (1976).

(Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 730, 684, 604 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.91$ (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-5-H), 5.88 (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-4-H), 2.46 (q, $J = 7.5$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.83 (s; 3H, 3- CH_3), 1.10 (t, $J = 7.5$ Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 75.96 H 9.23

2,5-Dimethylfuran (**25**) aus **24**: 25.2 g (0.10 mol) **24** liefern 7.2 g **25** (Aufarbeitung wie bei **17**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 93°C/760 Torr (Lit.³⁸⁾ 92–94°C/760 Torr), n_D^{20} 1.4413 (Lit.³⁸) n_D^{20} 1.4420).

5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[b]furan (**27**) aus **26**: Ausb. 16.7 g (77%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 140°C/760 Torr, n_D^{21} 1.4924. — IR (Film): 1614, 1478, 1419, 1330, 1012 (Ring-Valenzschwingungen); 1121, 1053, 902 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 717, 595 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.97$ (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-2-H), 5.93 (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-3-H), 2.37 (m; 6H, $[\text{CH}_2]_3$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.57 H 7.29

4,5,6,7-Tetrahydrobenzofuran (**31**) aus **30**: Ausb. 17.7 g (72%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 163.5°C/760 Torr, n_D^{21} 1.4944. — IR (Film): 1626, 1497, 1415, 1333, 1033 (Ring-Valenzschwingungen); 1217, 1127, 891 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 722, 694, 599 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.05$ (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-2-H), 6.02 (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-3-H), 2.43 (m; 4H, $\text{CH}_2\text{-4}$, $\text{CH}_2\text{-7}$), 1.72 (m; 4H, $[\text{CH}_2]_2$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.85 H 8.36

5,6,7,8-Tetrahydro-4H-cyclohepta[b]furan (**35**) aus **34**: 14.5 g (49.94 mmol) **34** liefern 4.5 g (66%) **35**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 126°C/118 Torr, n_D^{24} 1.4998. — IR (Film): 1616, 1507, 1445, 1330, 1059 (Ring-Valenzschwingungen); 1232, 1179, 1131, 895 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 729, 698, 605 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.91$ (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-2-H), 5.94 (d, $J = 2$ Hz, 1H, Furan-3-H), 2.64 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{-8}$), 2.34 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{-4}$), 1.63 (m; 6H, $[\text{CH}_2]_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.27 H 8.80

4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocyclohexadeca[b]furan (**39**) aus **38**: 18.9 g (50.19 mmol) **38** liefern 7.2 g (70%) **39**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 129°C/8 Torr, n_D^{21} 1.5080. — IR (Film): 1623, 1508, 1443, 1332, 1039 (Ring-Valenzschwingungen); 1215, 1121, 885 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 730, 697, 608 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.10$ (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-2-H), 6.03 (d, $J = 2$ Hz; 1H, Furan-3-H), 2.67–2.23 (m; 4H, $\text{CH}_2\text{-4}$, $\text{CH}_2\text{-13}$), 2.00–1.00 (m; 16H, $[\text{CH}_2]_8$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.14 H 10.92

2-Phenylfuran (**43**) aus **42**: 29.8 g (0.10 mol) **42** liefern 13.0 g (90%) **43**, farblose Flüssigkeit, die sich innerhalb weniger Stunden zunehmend rot färbt (Oxidation), Sdp. 99°C/13 Torr (Lit.³⁹) 94°C/10 Torr), n_D^{22} 1.5878.

2-Ethylfuran (**55a**) und 2,3-Dimethylfuran (**55b**) aus **54**: Ausb. 13.7 g (71%) eines Gemisches, das nach GC und NMR zu 58% aus **55a** und zu 42% aus **55b** besteht. Feindestillation über eine 30-cm-Fischer-Kolonnen lieferte die Isomeren: **55a**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 92.5°C/760 Torr (Lit.⁴⁰) 92.5°C/760 Torr), n_D^{21} 1.4347 (Lit.⁴⁰) n_D^{20} 1.4393) und **55b**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 94.5°C/760 Torr (Lit.⁴¹) 94.5–95.5°C/760 Torr), n_D^{21} 1.4416 (Lit.⁴¹) n_D^{20} 1.4426).

³⁹) D. C. Ayres und J. R. Smith, J. Chem. Soc. C **1968**, 2737.

⁴⁰) E. Mantica, R. Ercoli und L. Peraldo Bicelli, Rend. ist. lob. sci. Pt. I. Classe sci. mat. e. nat. **91**, 802 (1957) [Chem. Abstr. **53**, 3881e (1959)].

⁴¹) W. G. Galesloot, L. Brandsma und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 671 (1969).

2-(Methoxymethyl)furan (**59a**) und 3-Methoxy-2-methylfuran (**59b**) aus **58**: 38.1 g Isomerenmisch \cong 26.7 g (0.10 mol) **58** liefern 8.6 g (77%) eines Gemisches, das nach NMR zu 69% aus **59a** und zu 31% aus **59b** besteht. Eine destillative oder chromatographische Trennung gelang nicht. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 127–130°C/760 Torr, n_D^{25} 1.4610 (Lit. ⁴²) für **59a**, Sdp. 134–135°C/762 Torr, n_D^{25} 1.4570). – IR (Film): 1663, 1639, 1600, 1499, 1449, 1411, 1371, 1359, 1018 (Ring-Valenzschwingungen); 1230, 1192, 1182, 1151, 1093, 1078, 1018, 920, 887, 816 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1280, 751, 741, 602 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄), **59a**: δ = 7.31 (m; 1H, Furan-5-H), 6.26 (m; 2H, Furan-3-H und -4-H), 4.33 (s; 2H, CH₂OCH₃), 3.28 (s; 3H, CH₂OCH₃). **59b**: δ = 7.01 (d, J = 2 Hz; 1H, Furan-5-H), 6.20 (d, J = 2 Hz; 1H, Furan-4-H), 3.65 (s; 3H, OCH₃), 2.17 (s; 3H, 2-CH₃).

C₆H₈O₂ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.19 H 7.25

2-Benzylfuran (**63a**) und 2-Methyl-3-phenylfuran (**63b**) aus **62**: Ausb. 28.7 g (91%) eines Gemisches, das nach GC und NMR zu 44% aus **63a** und zu 56% aus **63b** besteht. Feindestillation über eine 30-cm-Fischer-Kolonnen lieferte die Isomeren **63a**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 108°C/16 Torr (Lit. ³⁸) 108–110°C/15 Torr), $n_D^{19.5}$ 1.5421 (Lit. ³⁸) n_D^{20} 1.5438) und **63b**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C/16 Torr, $n_D^{19.5}$ 1.5659. – IR (Film): 1608, 1511, 1488, 1066 (Ring-Valenzschwingungen); 1217, 1140, 933, 893 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 767, 733, 698, 605 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.23 (m; 6H, Ar-H und Furan-5-H), 6.36 (d, J = 2 Hz; 1H, Furan-4-H), 2.28 (s; 3H, CH₃).

C₁₁H₁₀O (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.50 H 6.15

2-Furanessigsäure-ethylester (**67a**) und 2-Methyl-3-furancarbonsäure-ethylester (**67b**) aus **66**: Ausb. 27.9 g (90%) eines Gemisches, das nach GC und NMR zu 28% aus **67a** und zu 72% aus **67b** besteht. Feindestillation über eine 30-cm-Fischer-Kolonnen lieferte die Isomeren **67a**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 92°C/18 Torr (Lit. ⁴³) 88°C/15 Torr), n_D^{20} 1.4604 (Lit. ⁴³) n_D^{25} 1.4571) und **67b**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 85.5°C/20 Torr (Lit. ⁴⁴) 81–84°C/18 Torr), n_D^{20} 1.4624 (Lit. ⁴⁴) n_D^{25} 1.4620).

3-Chlor-2-methylfuran (**69**) aus **68**: Das im Pyrolysat vorhandene Chloraceton wurde durch Waschen der etherischen Lösung mit 25proz. Natronlauge vernichtet. Ausb. 10.8 g (46%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 104.5°C/760 Torr, n_D^{21} 1.4615. – IR (Film): 1610, 1508, 1436, 1018 (Ring-Valenzschwingungen); 1231, 1203, 1139, 1095, 941, 891 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 891, 727, 602 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.07 (d, J = 2 Hz; 1H, Furan-5-H); 6.17 (d, J = 2 Hz; 1H, Furan-4-H), 2.18 (s; 3H, CH₃).

C₅H₅ClO (116.6) Ber. C 51.53 H 4.32 Gef. C 51.42 H 4.53

Allgemeine Vorschrift für die Pyrolyse der protonierten 4-Methylen-1,3-dioxolane **9**

Bei den Vertretern **9**, die höher als 160°C bei Normaldruck siedend, wird wie bei den Verbindungen **3** verfahren, jedoch werden 4 g *o*-Toluylsäure vorgelegt. Vertreter **9**, die niedriger als 160°C siedend, werden mit 4 g *o*-Toluylsäure in einen Glasautoklaven gefüllt und in ein auf ca. 270°C heißes Ölbad getaucht. Dabei kühlt sich das Ölbad auf 230–240°C ab. Diese Temp. wird noch 40 min gehalten. Aufarbeitung geschieht wie bei den Verbindungen **3**. Da im zweiten Fall das Wasser nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, ist ein größerer Anteil an Acetol **11** und Keton **12** im Pyrolysat als im ersten Fall. Das Pyrolysat der Verbindungen **9** enthält im allgemeinen 15–55% der den Dioxolanen zugrundeliegenden Ketone. Obwohl die Siedepunktdifferenzen zwischen den Ketonen und den entsprechenden Furanen größer sind als im Fall der Verbindungen **3**, ist es zweckmäßiger, das Keton wie bei **3** vor der Destillation abzutrennen ³⁷).

⁴²) W. R. Kirner, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1955 (1928).

⁴³) J. F. Ryan, J. Plucker und E. D. Amstutz, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2037 (1940).

⁴⁴) M. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel und C. W. Theobald, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1428 (1960).

2,4-Dimethylfuran (19) aus 18: Ausb. 8.0 g (42%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 94°C/760 Torr (Lit.³⁸⁾ 95–96°C/760 Torr), n_D^{20} 1.4391 (Lit.³⁸⁾ n_D^{20} 1.4386).

2-Ethyl-3,4-dimethylfuran (23) aus 22: Ausb. 11.3 g (45%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 142°C/760 Torr, n_D^{19} 1.4503. – IR (Film): 1770, 1683, 1634, 1564, 1446 (Ring-Valenzschwingungen); 1284, 1130, 1011, 992, 904 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1376, 1323, 738, 612 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.85 (q, J = 1 Hz; 1H, Furan-5-H), 2.49 (q, J = 7.5 Hz; 2H, CH₂–CH₃), 1.85 (d, J = 1 Hz; 3H, 4-CH₃), 1.81 (s; 3H, 3-CH₃), 1.14 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH₂–CH₃).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.13 H 9.70

3-Methyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[b]furan (29) aus 28: Ausb. 9.2 g (38%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 82°C/38 Torr, n_D^{20} 1.4747. – IR (Film): 1739, 1626, 1540, 1416 (Ring-Valenzschwingung); 1259, 1155, 1077 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1337, 1259, 726, 595 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.91 (q, J = 1 Hz; 1H, Furan-2-H), 2.46 (m; 6H, [CH₂]₃), 1.90 (d, J = 1 Hz; 3H, 3-CH₃).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.53 H 8.19

3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran (33)⁴⁵⁾ aus 32: Ausb. 10.9 g (40%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 188°C/760 Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4945. – IR (Film): 1789, 1764, 1639, 1560, 1443, 1412 (Ring-Valenzschwingungen); 1267, 1174, 1143, 1130, 1097, 954, 894 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1383, 1353, 1308, 731, 608 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.83 (q, J = 1 Hz; Furan-2-H), 2.35 (m; 4H, CH₂-4, CH₂-7), 1.85 (d, J = 1 Hz; 3H, 3-CH₃), 1.75 (m; 4H, [CH₂]₂).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.31 H 8.58

3-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta[b]furan (37) aus 36: 21.9 g (0.13 mol) 36 liefern 6.8 g (35%) 37, farblose Flüssigkeit, Sdp. 109°C/24 Torr, $n_D^{19.5}$ 1.4966. – IR (Film): 1692, 1621, 1554, 1439, 1408 (Ring-Valenzschwingungen); 1269, 1248, 1231, 1152, 1126, 1102, 989, 955, 900 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1375, 1321, 833, 734, 607 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.77 (q, J = 1 Hz; 1H, Furan-2-H), 2.65 (m; 2H, CH₂-8), 2.32 (m; 2H, CH₂-4), 1.84 (d, J = 1 Hz; 3H, 3-CH₃), 1.72 (m; 6H, [CH₂]₃).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.77 H 9.30

3-Methyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-decahydrocyclo-dodeca[b]furan (41) aus 40: 3.5 g (14.7 mmol) 40 liefern 1.1 g (31%) 41, farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/0.2 Torr, n_D^{21} 1.5022. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.88 (q, J = 1 Hz, Furan-2-H), 1.87 (d, J = 1 Hz, 3H, 3-CH₃), 2.65–2.20 (m; 4H, CH₂-13, CH₂-4), 2.00–1.00 (m; 16H, [CH₂]₈).

C₁₅H₂₄O (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.38 H 11.12

4-Methyl-2-phenylfuran (45) aus 44: Ausb. 21.9 g (69%), farblose Flüssigkeit, die nach kurzem Stehenlassen kristallisiert, Sdp. 115°C/13 Torr, Schmp. 41–42°C (Lit.⁴⁶⁾ Sdp. 120–124°C/15 Torr, Schmp. 40°C).

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methylfuran (47) aus 46: Ausb. 30.0 g (80%), farblose Flüssigkeit, die bei der Destillation kristallisiert, Sdp. 142°C/8 Torr, Schmp. 75–76°C, färbt sich beim Stehenlassen besonders in Lösung grün-blau, wobei blaue Fluoreszenz auftritt. – IR (KBr): 1757, 1667, 1536, 1437 (Ring-Valenzschwingungen); 1245, 1178, 1039, 917, 806 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Schwingungen: 1297, 1109, 749, 700, 602 cm^{-1} . – ¹H-NMR

⁴⁵⁾ A. Griew, C. S. Pogonowski und S. Burke, J. Org. Chem. **40**, 543 (1975) (ohne Angabe von physikalischen Daten).

⁴⁶⁾ Th. Morel und P. E. Verkade, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 35 (1951).

(CCl_4): $\delta = 7.08$ (mc; 4H, Ar-H), 7.06 (q; $J = 1$ Hz; 1H, Furan-5-H), 6.23 (s; 1H, Furan-3-H), 3.66 (s; 3H, OCH_3), 2.00 (m; 3H, 4- CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.37 H 6.39

2-(2-Furyl)-4-methylfuran (**49**) aus **48**: Ausb. 20.8 g (70%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $106^\circ\text{C}/25$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.5523. — IR (Film): 1764, 1667, 1580, 1449, 1006 (Ring-Valenzschwingung); 1294, 1152, 1073, 933, 887, 880, 800 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1189, 1119, 734, 601, 590 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.24$ (m; 1H, Furan-5-H (monosubst. Kern)), 7.04 (d, $J = 1$ Hz; 1H, Furan-5-H (disubst. Kern)), 6.51–6.21 (m; 3H, übrige Furan-H), 1.96 (m; 3H, CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.71 H 5.24

4-Methyl-2-(2-thienyl)furan (**51**) aus **50**: Ausb. 21.5 g (65%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $110^\circ\text{C}/8$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.6680. — IR (Film): 1764, 1653, 1608, 1558, 1451, 1425, 1045 (Ring-Valenzschwingungen); 1277, 1233, 983, 901, 889, 847, 804 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1115, 747, 697, 596 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.13$ –6.70 (m; 4H, Furan-5-H, Thiophen-H), 6.20 (s; 1H, Furan-3-H), 1.97 (m; 3H, CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}$ (164.2) Ber. C 65.82 H 4.91 Gef. C 65.83 H 4.79

2-(2-Furyl)-3,4-dimethylfuran (**53**) aus **52**: Ausb. 22.2 g (68%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $99^\circ\text{C}/8$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.5537. — IR (Film): 1757, 1658, 1582, 1439, 1004 (Ring-Valenzschwingungen); 1284, 1258, 1222, 1164, 1151, 1095, 1068, 917, 885, 797 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 731, 605, 592 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.26$ (m; 1H, Furan-5-H, monosubst. Kern), 6.98 (q, $J = 1$ Hz; 1H, Furan-5-H, disubst. Kern), 6.30 (m; 2H, Furan-3-, -4-H), 2.14 (s; 3H, 3- CH_3), 1.92 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 4- CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.06 H 6.02

2-Ethyl-4-methylfuran (**57a**) und 2,3,4-Trimethylfuran (**57b**) aus **56**: Ausb. 9.7 g (44%) eines Gemisches, das nach GC und NMR zu 24% aus **57a** und zu 76% aus **57b** besteht. Feindestillation über eine 30-cm-Fischer-Kolonnen lieferte reines **57b**, farblose Flüssigkeit, Sdp. $125^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.³⁸) Sdp. 51 – $52^\circ\text{C}/45$ Torr, n_D^{21} 1.4484 (Lit.³⁸) n_D^{20} 1.4560; **57a** konnte nur mit **57b** verunreinigt erhalten werden. — $^1\text{H-NMR}$ von **57a** (CCl_4): $\delta = 6.83$ (q, $J = 1$ Hz; 1H, Furan-5-H), 5.67 (m; 1H, Furan-3-H), 2.52 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2 – CH_3), 1.92 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 4- CH_3), 1.17 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2 – CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.1) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.24 H 9.05

3-Methoxy-2,4-dimethylfuran (**61**) aus **60**: Ausb. 13.4 g (53%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $146^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.⁴⁷) Sdp. 42 – $43^\circ\text{C}/17$ Torr, n_D^{20} 1.4500 (Lit.⁴⁷) n_D^{20} 1.4510).

2,4-Dimethyl-3-phenylfuran (**65**) aus **64**: Ausb. 19.5 g (57%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $130^\circ\text{C}/28$ Torr, $n_D^{19.5}$ 1.5624. — IR (Film): 1689, 1618, 1597, 1563, 1490, 1451, 1374, 1045 (Ring-Valenzschwingungen); 1217, 1125, 930 (Ring-Deformationsschwingungen); weitere charakt. Banden: 1285, 773, 752, 703, 602 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.04$ (m; 5H, Ar-H), 6.89 (q, $J = 1$ Hz; 1H, Furan-5-H), 2.18 (s; 3H, 2- CH_3), 1.89 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 4- CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.92 Gef. C 83.49 H 7.12

2-Methylfuran (**17**) aus **71a**: Ein Gemisch von 15.7 g (50 mmol) **71a**, 12.4 g (60 mmol) *N*-Ethyl-dicyclohexylamin und 16.3 g (250 mmol) aktiviertem Zinkstaub wird mit einem Magnetkern gerührt und 2 h auf 100°C erhitzt. Durch ein angeschlossenes Vakuum von 30 Torr werden die

⁴⁷) P. H. M. Schreurs, J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma, Tetrahedron Lett. **1976**, 2387.

gebildeten Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen. Der Kühlfalleninhalt wird wie bei **17** aufgearbeitet. Ausb. 4.1 g (60%) **17**. Die Aktivierung des Zinkstaubs erfolgte durch kurze Behandlung mit konz. Salzsäure, Waschen des Zinkstaubs mit Wasser, danach mit Methanol, und 1 h Trocknen i. Wasserstrahlvak.

2,3-Dimethylfuran (55b) aus 71b: Ein Gemisch von 15.0 g (45 mmol) **71b**, 12.4 g (60 mmol) *N*-Ethyldicyclohexylamin und 16.3 g (250 mmol) aktiviertem Zinkstaub werden wie bei **17** umgesetzt. Die Destillation liefert 2.5 g (57%) **55b**.

1,1,2-Triethoxyethan (4) und 2,5-Diethoxy-1,4-dioxan: 47.2 g (0.20 mol) **16** werden in 150 ml Ethanol mit 0.3 g *p*-Toluolsulfonsäure 15 h zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 100 ml 25proz. Natronlauge hinzugefügt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird ausgeethert, mit K_2CO_3 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine 30-cm-Fischerkolonne destilliert. Es werden erhalten 14.7 g **4** (46%), Sdp. 72°C/25 Torr (Lit.⁴⁸⁾ 52 bis 53°C/11 Torr), n_D^{20} 1.4031 (Li.⁴⁸) n_D^{25} 1.4004) und 7.1 g (20%) der stereoisomeren 2,5-Diethoxy-1,4-dioxane, Sdp. 105°C/25 Torr (Lit.⁵) 85–86°C/11 Torr), n_D^{20} 1.4270 (Lit.⁵) n_D^{25} 1.4262 und n_D^{25} 1.4268).

⁴⁸⁾ T. Curigny, Bull. Soc. Chim. Fr. **1957**, 655.