

Hydrogenolyse von β -Furfurylidenketonen und 1-Furylalkenonen-(I)

Synthese von Alkandiolen und ω -Phenylalkandiolen der Kettenlänge C_7-C_{13} ¹⁾

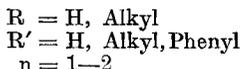
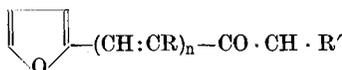
Von KLAUS THEWALT und WALTER RUDOLPH †

Inhaltsübersicht

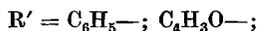
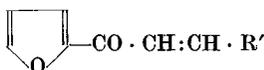
Die Hydrogenolyse des Furankerns von β -Furfurylidenketonen und 1-Furylalkenonen-(I) in Gegenwart von Kupferchromitkatalysatoren verläuft nach beiden Seiten, jedoch unter Bevorzugung der 1-2-Bindung. Dabei entstehen in Ausbeuten von 45-60% d. Th. γ - bzw. ξ -Alkandiole der Kettenlänge C_7-C_{13} , bzw. die entsprechenden ω -phenylsubstituierten Alkandiole. Daneben werden 1-Tetrahydrofurylalkanole-3 und 1-Tetrahydrofurylalkane erhalten. Es wird ferner über das Auftreten von Hydrogenolyse-Spaltprodukten berichtet.

A. Allgemeiner Teil

Die glatte Darstellung von β -[5-Phenyl-furyl-(2)]-Propionsäureestern aus β -Furfurylidenacetophenon und deren anschließende Hydrierung zu 7-Phenyl- bzw. 7-Cyclohexyl-heptandiol-1, 4²⁾ 3) veranlaßten uns, die direkte Hydrogenolyse von β -Furfurylidenketonen des Typs



und 1-Furylalkenonen des Typs



im Hinblick auf die Synthese von ω -Phenylalkandiolen bzw. Alkandiolen allgemein zu untersuchen.

Der einzige Hinweis auf die Hydrogenolyse von β -Furfurylidenketonen zu Alkandiolen findet sich bei A. A. PONOMAREV und Mitarb.⁴⁾, welche im Zuge allgemeiner Untersuchungen über die Hydrierung von β -Furfurylidenketonen in Gegenwart von RANEY-Nickel bei 180-220 °C in einigen Fällen

¹⁾ Teilweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung Heidelberg, vom 9. bis 14. September 1963.

²⁾ K. THEWALT u. W. RUDOLPH, Chem. Ber. **96**, 136 (1963).

³⁾ K. THEWALT u. W. RUDOLPH, Fette, Seifen, Anstrichm. **65**, 601 (1963).

⁴⁾ A. A. PONOMAREV u. Mitarb., C. A. **53**, 15047 (1959).

Alkandiole in geringen Ausbeuten erhielten, ohne jedoch nähere Angaben zu machen. Anderweitig 2-substituierte Furane wurden dagegen häufiger unter den verschiedensten Bedingungen hydrogenolytisch gespalten. So wurde beispielsweise Furfurol über Nickelkontakt bei 220 °C zu Pentandiol-1,5 und Pentanol⁵⁾ sowie Furylacrolein in 60% d. Th. zu einem Gemisch von 1,4- und 1,7-Heptandiol in Gegenwart von Kupferchromit bei 200 °C hydriert⁶⁾. R. CONNOR und H. ADKINS erhielten in 29% d. Th., ebenfalls über Kupferchromit, aus Furfurylalkohol Pentandiol-1,5⁷⁾, während G. NATTA und Mitarb.⁸⁾ auch aus 1-Tetrahydrofurylalkohol mit Kupferchromit Pentandiol-1,5 erhielten. In neuerer Zeit untersuchten N. I. SHUIKIN und I. F. BELSKII⁹⁾ systematisch die Eignung verschiedener Katalysatoren zur Hydrogenolyse anderweitiger Furanverbindungen. Sie unterschieden dabei drei Gruppen von Katalysatoren:

1. Pt-Metalle auf Kohlenstoff,
2. Skelettkatalysatoren, wie Pt—Al, Ni—Al, Ni—Zn, Cu—Al,
3. Ni-Kontakte auf Trägeroxyden.

Aus der Gruppe der Pt-Metalle erhielten sie mit Pt—C bei 200—300 °C eine Sprengung der 1—5-Bindung des Furankerns, während von Gruppe II vor allem Pt—Al und Cu—Al bei 250—275 °C ringsprengende Wirkungen zeigten. Die Katalysatoren der Gruppe III zeigten im großen und ganzen keine ringsprengende Wirkung. Die genannten Autoren stellten generell eine stärkere Hydrogenolyse der 1—5-Bindung mit steigender Temperatur fest, während eine 1—2 Hydrogenolyse bei 2-Alkylfuranen nicht beobachtet wurde.

Ebenso wurde 5-Hydroxymethylfurfurol mittels Kupferchromit bei Temperaturen zwischen 175 und 300 °C in Ausbeuten zwischen 20 und 41% zu Gemischen von Hexantriol-1,2,6, Hexandiol-1,2 und Hexandiol-1,6 hydriert^{6a)}. Daneben treten beträchtliche Anteile des kerngesättigten 2,5-Tetrahydrofuryldimethanols auf.

Aus den bisher auf diesem Gebiet vorliegenden Arbeiten, besonders auch aus der vorletzten, geht ferner hervor, daß die primäre Absättigung des Kerns der Hydrogenolyse nicht förderlich ist, da sich Tetrahydrofuran-körper im allgemeinen nur sehr schwer hydrogenolytisch spalten lassen⁸⁾.

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 555 405, C. 1932, II (1941).

⁶⁾ H. E. BURDICK u. H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **56**, 438 (1934).

^{6a)} Amer. Pat. 3 083 236; C. A. **59**, 9985 (1963).

⁷⁾ R. CONNOR u. H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4678 (1932).

⁸⁾ G. NATTA u. Mitarb., Chim. et Ind. (Milano) **23**, 117 (1941)

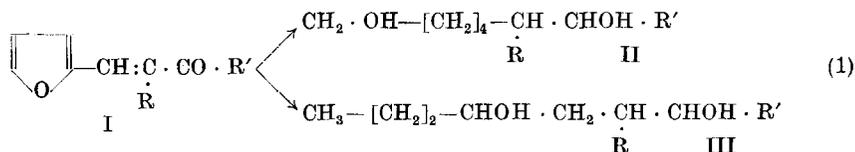
⁹⁾ N. I. SHUIKIN u. I. F. BELSKII, Actes 2^e Congres intern. catal., Paris 1960, **2**, 2625 (1961); ref. C. A. **56**, 27 258 (1961).

Für unsere Versuche bot sich aus diesem Grunde vor allem ein oxydischer Katalysator, wie Kupferchromit, bei hohen Temperaturen an. Es ist erstaunlich, daß Kupferchromit bei der Hydrierung von β -Furfurylidenketonen fast ausschließlich nur zur Darstellung der entsprechenden sekundären 1-Furylalkanole, beispielsweise aus Furfurylidenacetophenon¹⁰⁾, 1-Furylpenten-1-on-3, Furfurylidenacetone und Benzyliden-2-acetofuran¹¹⁾, bei relativ niederen Temperaturen bis max. 140 °C benutzt wurden, während die Darstellung der analogen Tetrahydrofurylalkanole mit RANEY-Nickel⁶⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ oder mit PtO₂¹⁵⁾ beschrieben wird.

Neben den sekundären Furyl- bzw. Tetrahydrofurylalkanolen wurden in wechselnden Ausbeuten die entsprechenden Tetrahydrofurylalkane mit RANEY-Nickel⁶⁾ bzw. Pt, Pd¹⁶⁾ erhalten. Über die Zwischenstufe der 1-Furylalkanole sind mit RANEY-Nickel bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C 1,6-Dioxaspiro-(4,4)-nonane zugänglich gemacht worden⁴⁾¹⁷⁾.

Aus dem bisher vorliegenden Material ergab sich somit, daß eine Aussicht auf Erfolg, in einigermaßen befriedigenden Ausbeuten zu den gewünschten Alkandiolen bzw. ω -Phenylalkandiolen, möglicherweise in Gemeinschaft mit den entsprechenden sekundären Tetrahydrofurylalkanolen, zu gelangen, nur bei Anwendung von höheren Temperaturen und höheren Drucken (200—250 °C und 250—300 at) unter Verwendung des unter diesen Bedingungen bisher nicht untersuchten Kupferchromites bestand. Vorversuche mit den von SHUIKIN und BELSKII verwendeten Katalysatoren (s. oben) ergaben nur Kern- bzw. Seitenkettengesättigte Produkte.

Neben den gewünschten Reaktionen:



¹⁰⁾ A. A. PONOMAREV u. Mitarb., Doklady Acad. Nauk SSSR. **93**, 297 (1953); C. A. **48**, 12731 (1954).

¹¹⁾ K. ALEXANDER u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **72**, 5506 (1950).

¹²⁾ A. HINZ, G. MEYER u. G. SCHÜCKING, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 676 (1943).

¹³⁾ K. ALEXANDER u. G. H. SMITH jr., J. Amer. chem. Soc. **71**, 735 (1949).

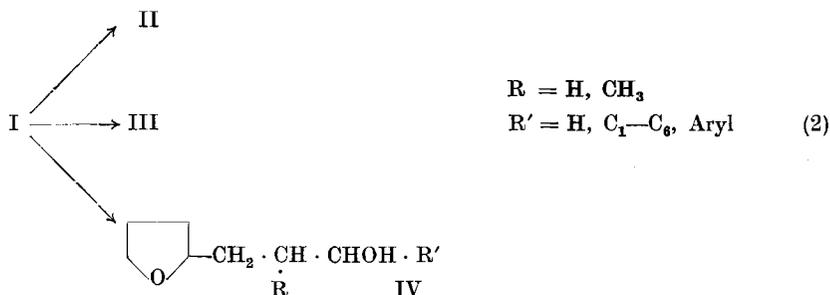
¹⁴⁾ A. A. BALANDIN u. A. A. PONOMAREV, Doklady Acad. Nauk SSSR. **100**, 917 (1955); C. A. **50**, 1746 (1956).

¹⁵⁾ W. E. KAUFMANN u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **45**, 3038 (1923).

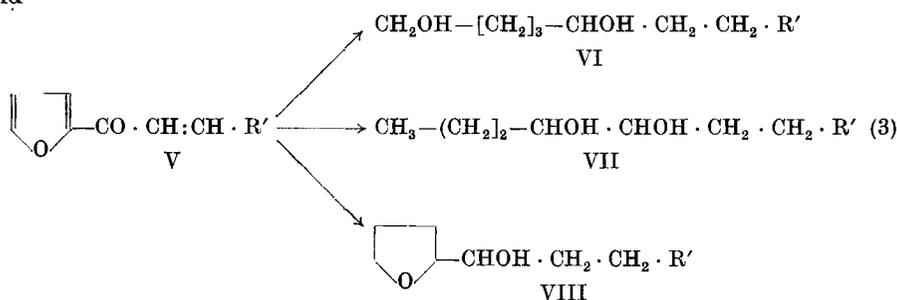
¹⁶⁾ T. KARIYONE, J. pharm. Soc. Japan **45**, 1 (1925).

¹⁷⁾ K. ALEXANDER, L. S. HAFNER u. L. E. SCHNIEPP, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2725 (1951).

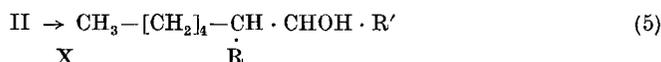
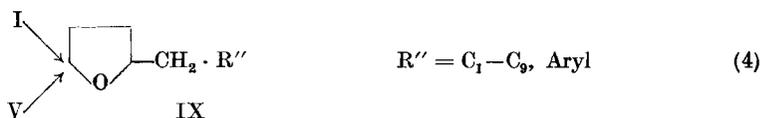
bzw.



und



war unter den von uns vorgesehenen Reaktionsbedingungen noch mit folgenden Nebenreaktionen zu rechnen:



Bei der zu erwartenden beiderseitigen Ringsprengung von I und V war es von Interesse zu erfahren, ob die verschiedenartigen ungesättigten Seitenketten in 2-Stellung eine Bevorzugung der 1—2-Bindung hervorrufen würden. H. E. BURDICK und H. ADKINS erhielten beispielsweise bei Furylacrolein zu gleichen Teilen 1,4- bzw. 1,7-Heptandiol⁶⁾ (s. oben). Auch die Eliminierung des Sauerstoffes der primären Hydroxylgruppe (Gl. 5), von Alkandiolen bei Temperaturen um 250 °C war von R. CONNOR und H. ADKINS beim Hexandiol und Heptandiol beobachtet worden⁷⁾, während G. NATTA und Mitarb.⁸⁾ mit anderen als Cu-Kontakten unter extremen Bedingungen aus Furfurol ebenfalls 2-Pentanol erhielten. Das Auftreten von paraffinischen Bruchstücken sollte nach R. CONNOR und H. ADKINS⁷⁾ jedoch unwahrscheinlich sein. Diese Autoren fanden Paraffinbruchstücke nur aus 1,3-Glykolen und nicht aus Diolen mit länger-kettigen Zwischenräumen, wie sie nach Gl. (1) zu erwarten waren.

B. Durchführung der Versuche

I. β -Furfurylidenketone und 1-Furylalkenone-1

Zur Darstellung der Ketone mit verschiedenen Kettenlängen im Bereich von C_3 bis C_9 kondensierten wir handelsübliche halb- bzw. großtechnische Ketone mit Furfurol in alkoholisch wässriger NaOH bei Temperaturen von 20–50°C, bzw. setzten 2-Acetylfuran mit Aldehyden, wie Benzaldehyd und Furfurol, um.

II. Hydrierungen

In verschiedenen Vorversuchen ermittelten wir bei Verwendung von Kupferchromit-Kontakten ein Ausbeutemaximum an II und III bei 200–230° und 300–320 at. Bei höheren Temperaturen geht der Anteil an II und III zugunsten von Polykondensationsreaktionen zurück, wogegen bei höheren Drucken im allgemeinen der Anteil an IX zungunsten von II und III ansteigt.

Es wurde dementsprechend nach folgendem allgemeinem Verfahren gearbeitet:

I bzw. V wurde in der entsprechenden Verdünnung in Dioxan gelöst und in Gegenwart von 15% Kupferchromitkatalysator (G-22, Girdler) in einem Schüttelautoklaven bei den oben angegebenen Temperaturen und Drucken bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Diese war anfangs unter Entwicklung starker Reaktionswärme sehr heftig und nach 1½ bis 2 Stunden beendet. Wir benutzten Mengen von 100–1000 g bei einem Gesamtvolumen von 3 l (5-l-Autoklav). Nach der Hydrierung und Abkühlung wurde vom Kontakt filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Kontaktrückstände wurden mit Essigsäure regeneriert und wieder verwendet.

Proben des abdestillierten Dioxans wurden zwecks Isolierung von niedrigsiedenden Spaltprodukten (s. Tab. 5) so oft mit Wasser extrahiert, bis alles Dioxan gelöst war bzw. eine wasserunlösliche Schicht zurückblieb, welche nach Trocknung der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Das dioxanfreie Hydriergut wurde zuerst einer Vordestillation an einer 20-cm-Wendelkolonne unterworfen und dabei in vier Hauptfraktionen (entsprechend: Vorläufe, IX, IV, III und II bzw. VI, VII, VIII) zerlegt. Die erhaltenen Fraktionen wurden darauf in Mengen zwischen 10 und 50 g an einer 1-m-Drehbandkolonne der Firma Ernst Haage, Mülheim, feinfraktioniert. Von den Alkoholen wurden die Phenylurethane und 3,5-Dinitrobenzoate hergestellt.

Die erhaltenen γ -Glykole (III) wurden durch Dehydratisierung mittels Al_2O_3 bzw. Polyphosphorsäure zu den entsprechenden 2,5-Dialkyltetrahydrofuranen bzw. in zwei Fällen durch Oxydation zu den entsprechenden γ -Diketonen identifiziert, während die ζ -Glykole bei der Dehydratisierung nicht identifizierbare Olefin-Gemische bilden. In Zweifelsfällen wurde das IR-Spektrum bzw. der gaschromatographische Vergleich mit Originalmustern zu Hilfe genommen. Die in Wirklichkeit entstehenden Mengen an γ -Glykolen (III) sind in einigen Fällen höher als angegeben, da bei der angewandten Reaktionstemperatur thermische Dehydratisierung zu den entsprechenden 2,5-Dialkyltetrahydrofuranen (s. Zusammenfassung 1) eintreten kann. In allen Fällen wurde eine Reihe neuer γ - bzw. ζ -Glykole der Kettenlänge C_7 – C_{13} bzw. 1-Tetrahydrofurylalkanole und -alkane erhalten.

Zusammenfassung 1 gibt die Ausbeute der nach Gl. (1), (2), (4) und (5) erhaltenen Produkte (aus β -Furfurylidenketonen) an, während Zusammenfassung 2 die Ausbeuten der aus 1-Furylalkenonen-1 nach Gl. (3) und (4)

Zusammenfassung 1 (Zahlenangaben in % d. Th. — THF = Tetrahydrofuryl)

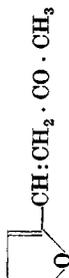
C-Zahl		ζ-Glykol (II)	γ-Glykol (III)	1-THF- alkanol-3 (IV)	1-THF- alkan (IX)	sec. Alkohol (X)	Isol. Nebenprodukte
8	 Furfurylidenacetone	18	27	18	12	3	2-Äthylfuran
9	 1-Furylpenten-1-on-3 ¹⁸⁾ 20)	30	31	17	12	6	2-Äthyl-5-propyl-tetrahydrofuran
10	 1-Furyl-2-methyl-penten-1-on-3 ²⁰⁾	20	0	36	20	5	2-Äthyl-3-methyl-5-propyl-tetrahydrofuran
10	 1-Furyl-4-methyl-pentenon-1-on-3 ²⁰⁾	23	16	39	12	nicht untersucht	3-Pentanol
11	 1-Furyl-5-methylhexen-1-on-3 ²³⁾	33	26	20	16	2	

Zusammenfassung 1 (Fortsetzung)

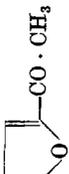
C-Zahl		ζ-Glykol (II)	γ-Glykol (III)	1-THF-alkanol-3 (IV)	1-THF-alkan (IX)	sec. Alkanol (X)	Isol. Nebenprodukte
11	$\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 1-Furyl-4-methylhexen-1-on-3 ²⁴⁾	24	19	41	11	nicht untersucht	
13	$\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 2,5-Dimethyl-1-furyl-1-heptenon-3 ²⁴⁾	24	0	67	5	nicht untersucht	2-Propyl-tetrahydrofuran (bei Erhöhung des Anfangsdrucks auf 350 at)
13	$\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ 1-Furyl-4-methylocten-1-on-3 ²⁴⁾	14	20	28	22	nicht untersucht	
13	$\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Furfurylidenacetophenon ²⁶⁾	14	0	5	70	—	25)

²⁴⁻²⁶⁾ s. S. 241.

Weitere Hydrierungsprodukte aus I

	Glykol 1	%	Glykol 2	%	1-THF-alkanol	%	1-THF-alkan	%	Isol. Nebenprodukte	%
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Decandiol-1,9	38	Decandiol-2,7	11	1-THF-hexanol-2	32	1-THF-hexan	3	2-Decanol	4
1-(2-Furyl)-hexadien-1,3-on-5 ¹²⁾	2(5-Hydroxy-pentyl)-cyclohexanol	26	—	0	2-(Tetrahydrofuryl-2)-cyclohexanol	28	2-Tetrahydrofuryl-cyclohexan	21	1-Decanol	<1
 $\text{CH} = \text{C}_6\text{H}_{10}$	9-Phenyl-nonandiol-1,7	43	—	0	1-THF-5-phenyl-pentanol-3	36	1-THF-5-phenyl-pentan	13	1-Heptanol	1-2
2-Furfurylidencyclohexanon ²⁷⁾	1-Benzyliden-3-furfurylidenacetone								9-Phenyl-nonanol	2

Zusammenfassung 2: 1-Furylalkenone-(1) (THF = Tetrahydrofuryl; Ausbeuten in % d. Th.)

	Glykole	%	1-THF-alkane-1	%	1-THF-alkane	%	Nebenprodukte
 $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Hexandiol-1,5	29	1-THF-äthanol ²⁸⁾	9	IX; R'' = CH ₃	51	—
2-Acetylfuran ¹³⁾	Undecandiol-1,7	23	1-THF-heptanol	26	IX; R'' = —		mehrere Komponenten; nicht isoliert
 $\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	VI R' = C ₆ H ₅	17	²⁹⁾		IX; R'' = —[CH ₂] ₂ -C ₆ H ₅		
1-Furfuryliden-2-acetofuran ¹³⁾	Benzyliden-2-acetofuran ¹⁴⁾						
 $\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$							
27-29) s. S. 241.							

erhaltenen Produkte zeigt. Die physikalischen und chemischen Daten der aus I erhaltenen Substanzen sind in Tab. 1—5 der aus V erhaltenen Substanzen in Tab. 6 enthalten.

Diskussion

Es wurde der Nachweis erbracht, daß sich β -Furfurylidenketone (I) und 1-Furylalkenone-1 (V) in Gegenwart von Kupferchromit bei Temperaturen von 220—240° und Drucken von 300—320 at zu Glykolen verschiedener Kettenlänge hydrieren und spalten lassen. Die durchschnittliche Ausbeute liegt im Bereich von 40—60% d. Th.

Es ließ sich jedoch bisher in keinem Falle vermeiden, daß als Nebenprodukte die entsprechenden Tetrahydrofurylalkane (IX) und die sekundären Tetrahydrofurylalkane (IV) gebildet werden.

Die Hydrogenolyse verläuft nach beiden Seiten in 1—2- und 1—5-Stellung zu ζ -Glykolen (II) bzw. γ -Glykolen (III). Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial zeigen bei den untersuchten 12 β -Furfurylidenketonen, unter Berücksichtigung der isolierten Mengen an X (II \rightarrow X) bzw. der Dehydratisierungsprodukte aus III, neun eine deutliche Bevorzugung

¹⁸⁾ Es bestehen in der Literatur verschiedene Auffassungen über das Ergebnis der Kondensation von Furfurol mit Methyläthylketon. Nachdem anfangs I. KASIWAGI¹⁹⁾ sich entgegen einer früheren Mitteilung²⁰⁾ für die Kondensation an der α -CH₂-Gruppe aussprach, erhielten in der Folgezeit mehrere Autoren, vor allem bei Kondensationen in alkoholisch-wäßriger NaOH, ausschließlich Kondensation an der α -CH₃-Gruppe²¹⁾²²⁾, während mit wäßriger NaOH ein Gemisch beider Kondensationsprodukte entsteht²³⁾. Das von uns erhaltene Kondensationsprodukt lieferte ausschließlich die von M. MIDORIKAWA²³⁾ beschriebenen Derivate des 1-Furylpenten-1-on-3, 2, 4-Dinitrophenylhydrazon: Schmelzpunkt 182—182°C (beschr. 183—184°C), Semicarbazon: Schmelzpunkt 206—207°C (beschr. 206—207°C).

¹⁹⁾ I. KASIWAGI, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 312 (1927).

²⁰⁾ I. KASIWAGI, loc. cit. **1**, 90 (1926).

²¹⁾ Amer. Pat. 2385314; C. A. **40**, 609 (1946).

²²⁾ F. L. BREUSCH u. E. ULSUSOY, Rev. faculte sci. Univ. Istanbul **13** A, 51 (1948); C. A. **42**, 5850 (1948).

²³⁾ H. MIDORIKAWA, Bull. chem. Soc. Japan **27**, 149 (1954).

²⁴⁾ K. THEWALT u. W. RUDOLPH, unveröffentlicht.

²⁵⁾ Die hier aufgeführten Ergebnisse wurden bei Verwendung von RANEY-Nickel bei 160°/200 at erhalten. Bei Verwendung von Kupferchromit wurde II zu 7-Phenylheptanol und IV zu IX dehydroxyliert. Bei beiden Versuchsreihen konnten wir gaschromatographisch noch kleinere Mengen 7-Phenylheptan bzw. 7-Cyclohexylheptanol feststellen.

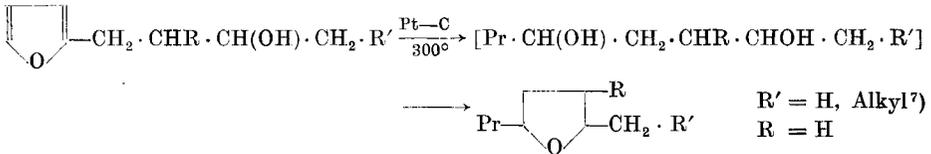
²⁶⁾ G. A. HANSON, Bull. Soc. chim. Belg. **67**, 91 (1958).

²⁷⁾ N. WOLFF, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **174**, 1470 (1922).

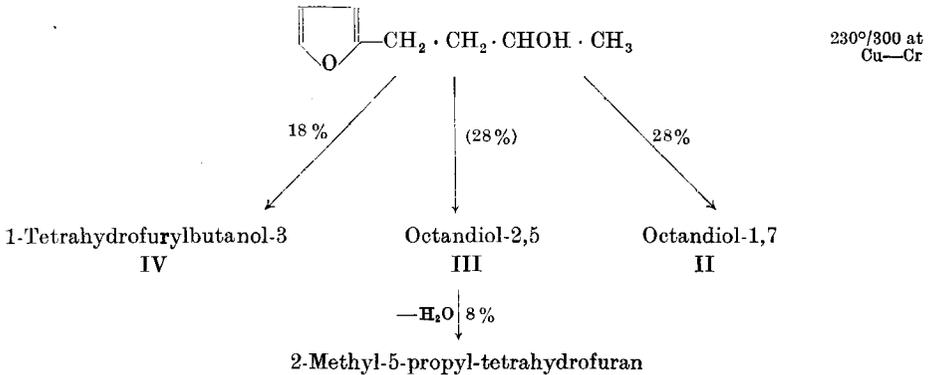
²⁸⁾ Bei Verwendung von RANEY-Nickel bei 160°/200 at wurde ausschließlich in 81% d. Th. 1-THF-äthanol erhalten.

²⁹⁾ Bei Verwendung von RANEY-Nickel bei 160°/200 at wurde ausschließlich in 83% d. Th. VIII (R=C₈H₁₁) erhalten.

bzw. Ausschließlichkeit der 1—2-Hydrogenolyse, und nur zwei eine Bevorzugung der 1—5-Sprengung, während bei einem die Hydrogenolyse gleichwertig verläuft. Es muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß bei Temperaturen unterhalb von 300° die von I. F. BELSKII und N. I. SHUIKIN³⁰⁾ beschriebene Reaktionsfolge über intermediär gebildete 1-Furyl-alkanole-3 ablaufen kann, die ausschließlich zu γ -Glykolen (III) führen würde. Dabei werden, wie oben erwähnt, 1-Furylalkanole-3 in Gegenwart von PtC bei 300° über die bei dieser Temperatur sofort dehydratisierenden γ -Glykole (III) zu 2,5-disubstituierten Tetrahydrofurylalkanen hydriert:



Wir konnten in zwei Kontrollversuchen — und zwar beim 1-Furylbutanol-3 und 1-Furylpentanol-3 unter Verwendung von Kupferchromit — allerdings beide isomeren Glykole (II bzw. III) in gleichen Anteilen, neben IV und dem aus III zu erwartenden Dehydratisierungsprodukt, isolieren, wie am Beispiel des 1-Furylbutanols-3 gezeigt ist:



Da andererseits bei steigenden Konjugationseinflüssen der Seitenketten von I die 1—5-Hydrogenolyse stark zurückgedrängt wird, wie beispielsweise beim 1-Furylhexadien-1,3-on-5 und 1-Benzyliden-3-furfuryliden-aceton, muß gefolgert werden, daß β -Furfurylidenketone des Typs I mit Kupferchromit generell der 1—2-Hydrogenolyse unterliegen und lediglich in Fällen mit schwächeren Konjugationseinflüssen die 1—5-Hydrogenolyse

³⁰⁾ I. F. BELSKII u. N. I. SHUIKIN Doklady Acad. Nauk. SSSR. **128**, 945 (1959); s. auch C. A. **56**, 14192 (1961).

³¹⁾ I. F. BELSKII u. R. A. KARAKHANOV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. **1962**, 1656; C. A. **58**, 4494 (1963).

der intermediären, nicht faßbaren 1-Furylalkanole-3 zu den gefundenen γ -Glykolen III führt. Bei den 1-Furylalkenonen-1 tritt dagegen ausschließlich 1--2-Hydrogenolyse ein.

Es ist damit offensichtlich, daß durch in 2-Stellung sich befindliche und mit dem Kern in Konjugation stehende, ungesättigte Substituenten, die sonst bei gesättigten Substituenten auftretende blockierende Wirkung an der 1--2-Bindung des Furankerns, wie sie u. a. von N. I. SHUIKIN und I. F. BELSKII⁹⁾ bei der Hydrogenolyse von 2-Alkylfuranen gefunden wurde, überwunden wird. Die 1--2-Bindung wird dadurch der Hydrogenolyse freigegeben, so daß durch die vorliegende Untersuchung ein bequemer Weg gefunden wurde, höhere γ - bzw. ζ -Glykole neben den entsprechenden 1-Tetrahydrofurylalkanen und 1-Tetrahydrofurylalkanolen darzustellen.

C. Beschreibung der Versuche

I. β -Furfurylidenketone I (s. Tab. 1)

1. Diese wurden in bekannter Weise durch Kondensation von Furfurol mit den entsprechenden Ketonen in 5proz. wäßrig alkoholischer Natronlauge bei Temperaturen von 30--50° dargestellt. Die Aufarbeitung geschah durch Extraktion mit Äther/Benzol und anschließender Destillation.

2,5-Dimethyl-1-furylhepten-1-on-3 [I; R' = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$; R = H].



Sdp._{0.6} 102--103°, gelb (80% d. Th.) n_D^{20} 1,5501.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206,3) ber.: C 75,70; H 8,79;
gef.: C 75,82; H 8,71.

Semicarbazon: fbls. krist., Schmp. 190--191°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: dklrote, verfärbte Ndl., Schmp. 150--151°.

1-Furyl-4-methylhexen-1-on-3: [I; R = $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$; R = H].



Sdp.₁₀ 129--130°, orange, n_D^{20} 1,5563.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (179,2) ber.: C 73,71; H 7,92;
gef.: C 73,82; H 7,85.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: dklrote Ndl., Schmp. 129--130°.

1-Furyl-4-methylocten-1-on-3 [I; R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; R = H].



Sdp.₉ 151--153°, rot-orange, n_D^{20} 1,5392.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206,3) ber.: C 75,70; H 8,79;
gef.: C 75,64; H 8,75.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Ndl., Schmp. 142--143°.

2-Methyl-5-propyl-tetrahydrofuran

60 g III ($R=H$, $R'=CH_3$) wurden zusammen mit 25 g 85proz. Polyphosphorsäure 2 Stunden bei 140° unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Danach wurde auf 200° aufgeheizt, bis über einen absteigenden Kühler kein Destillat mehr erhältlich war. Im Bereich von $120-130^\circ$ gingen dabei 44 g rohes 1-Methyl-5-propyl-tetrahydrofuran im Gemisch mit Wasser über (83% d. Th.). Nach Feinfractionierung über eine Drehbandkolonne destillierte das Produkt bei $141-141,5^\circ$ 758 Torr). Es ist farblos und von ätherischem Geruch. n_D^{20} 1,4211 [³⁰] Sdp.₇₅₅ $140-142$, n_D^{20} 1,4200]. Gaschromatographisch wurde keine Identität mit 1-Tetrahydrofurylbutan festgestellt.

$C_8H_{16}O$ (128,2) ber.: C 75,00; H 12,58;
gef.: C 75,08; H 12,50.

Octandion-2,5

50 g Octandiol-2,5 (III), gelöst in 100 ml Eisessig, wurden unter Eiskühlung innerhalb von 30 Minuten zu einer Suspension von 48 g CrO_3 (1,3 Äquivalent) in 200 ml Eisessig unter Rühren zugetropft. Nach Entfernung der Kühlung wurde 2 Stunden bei 80° weitergerührt, abgekühlt und abgesaugt. Danach wurden etwa 90% des Eisessigs bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 500 ml Wasser versetzt, mit Benzol/Äther extrahiert, neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine kleine Wendelkolonne fraktioniert. Neben 3 g Vorlauf und 10 g nicht umgesetzten III als Nachlauf erhielten wir 29 g Octandion-2,5 (72% d. Th.).

Sdp.₁₁ 93° , n_D^{20} 1,4330 [³²] Sdp.₁₅ 105° , n_D^{20} 1,4317].

Die Fichtenspanreaktion war positiv, das Semicarbazon ist farblos amorph. Schmp. 169° [³²] 172°].

$C_8H_{14}O_2$ (142,2) ber.: C 67,58; H 9,93;
gef.: C 67,71; H 10,01.

Nonandion-3,6

45 g Nonandiol-3,6 (III; $R=H$, $R'=C_2H_5$) wurden wie oben zu einer Suspension von 48 g CrO_3 in 200 ml Essig getropft. Die Aufarbeitung ergab analog neben 2 g Vorlauf und 7 g nicht umgesetzten III 27 g Nonandion-3,6 (70% d. Th.), gelblich.

Sdp.₁₄ $96-97^\circ$, n_D^{20} 1,4435 [³³] Sdp.₁₅ $104-105^\circ$, n_D^{20} 1,4480].

Die Fichtenspanreaktion war positiv, das Semicarbazon wie das 2,4-Dinitrophenyldrazon konnten nicht in kristalliner Form erhalten werden.

ν_{CO} 1703/cm.

$C_9H_{16}O_2$ (156,2) ber.: C 69,26; H 10,31;
gef.: C 69,17; H 10,26.

2-Äthyl-5-propyl-tetrahydrofuran

60 g III ($R=H$, $R'=C_2H_5$) wurden mit 25 g 85proz. Polyphosphorsäure bei 120° 2 Stunden gerührt. Destillation wie oben ergab 48 g Hauptprodukt, welches im Gemisch

³²) R. L. HUANG, J. chem. Soc. (London) 1956, 1749.

³³) I. F. BELSKII u. R. A. KARAKHANOV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. 1962, 905; C. A. 57, 12306 (1962).

mit Wasser bei 100–110° übergang. Aufarbeitung und Feinfraktionierung ergaben 45 g 2-Äthyl-5-propyl-tetrahydrofuran (84% d. Th.) farblos, ätherischer Geruch.

Sdp.₁₀₀ 98°, n_D^{20} 1,4248 [³⁰Sdp.₂₂ 60–61°, n_D^{20} 1,4297].

Das Produkt war gaschromatographisch identisch mit einer Probe, welche wir aus einem Hydrierversuch mit 1-Furylpenten-1-on-3 isolierten.

C₉H₁₈O (142,2) ber.: C 76,00; H 12,75;
gef.: C 76,14; H 12,69.

Hydrierung von 1-Furylbutanol-3

180 g 1-Furylbutanol-3¹¹) werden, gelöst in 1000 ml Dioxan, in Gegenwart von 28 g Kupferchromitkontakt (G-22) bei 230° und 300 at in einem Schüttelautoklaven hydriert. Die Aufarbeitung, wie in Absatz II angegeben, ergibt 9 g 2-Methyl-5-propyl-tetrahydrofuran (8% d. Th.), Sdp.₁₁ 74–76°, 33 g IV (R=H, R'=CH₃; 18% d. Th.), Sdp.₁₁, 107 bis 109°, und bei anschließender Feinfraktionierung der Restfraktion über eine Drehbandkolonne 38 g III (R=H, R'=CH₃; 20% d. Th.), Sdp.₂₀ 144–145° sowie 52,5 g II (R=H, R'=CH₃; 28% d. Th.) Sdp.₂₀ 161°.

Alle Produkte erwiesen sich gaschromatographisch identisch mit den vorher anderweitig isolierten (s. Tab. 1–4).

Die dargestellten Phenylurethane und 3,5-Dinitrobenzoate wiesen keine Mischdepression auf.

³⁴) R. PAUL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **206**, 1029 (1938).

³⁵) G. I. NIKISHIN u. V. D. VOROB'EV, Izv. Akad. Nauk. SSSR. **1962**, 892; C. A. **57**, 12300 (1962).

³⁶) V. G. BUKHAROV u. T. E. POZDYNAKOVA, Izvest. Acad. Nauk. SSSR. **1961**, 135; C. A. **55**, 17617 (1961).

³⁷) H. SAIKACHI u. H. HOSHIDA, J. pharm. Soc. Japan **75**, 239 (1955).

³⁸) A. HINZ, G. MEYER u. G. SCHÜCKING, Reichsamt Wirtschaftsausbau, Prüf-Nr. 093, 1043 (1942); C. A. **41**, 6559 (1947).

³⁹) Aus Lösungsmittel isoliert.

⁴⁰) R. PAUL, loc. cit. **200**, 1118 (1935).

⁴¹) Tables for Identif. Organic Compounds, Chemical Rubber Publ. Co. Cleveland/Ohio 1960.

⁴²) M. TUOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 1340 (1936).

⁴³) E. MANTICA, R. ERCOLI u. L. P. BICELLI, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere **91**, 802 (1957); C. **1962**, 3396.

Verff. geben für 2-Alkylfuran, u. a. auch für 2-Äthylfuran, folgende charakteristische Frequenzen an: 727–750, 793–819, 884–887, 914–920, 1007–1018, 1144–1153, 1504 bis 1513, 1597–1610 cm.

⁴⁴) BEILSTEIN, Handb. Org. Chem. **1**, 385.

⁴⁵) F. KRAFFT, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2987 (1886).

⁴⁶) I. N. NAZAROV u. L. I. SHIMANINA, Zhur. Obshei. Khim. **20**, 1114 (1950); C. A. **44**, 9461 (1950).

⁴⁷) Identifiziert durch g. c. Vergleich mit Original-Muster.

⁴⁸) Dtsch. Reichs-Pat. 888894.

Tabelle 1
Hydrierprodukte aus I (s. Tab. 1—5)



Tetrahydrofurylalkane (IX)

R''	Bezeichnung	Eigenschaften	Sdp. (Torr)	n _D ^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
						ber.	gef.
n-C ₂ H ₅ -	1-Tetrahydrofuryl-butan ³⁴	fbls. fl.	80 (100)	1,4199 (20)	C ₆ H ₁₆ O (128,2)	C 75,00 H 12,58	74,58 12,48
n-C ₄ H ₉	1-Tetrahydrofuryl-pentan ³⁴	fbls. fl.	98,5 (100)	1,4212 (20)	C ₉ H ₁₈ O (142,2)	C 76,00 H 12,75	76,11 12,80
-	2-Äthyl-5-propyltetrahydrofuran ³⁰	fbls. fl.	98,5—99 (100)	1,4235 (20)	C ₉ H ₁₈ O (142,2)	C 76,00 H 12,75	75,97 12,78
n-C ₃ H ₇	1-Tetrahydrofuryl-hexan ³³	fbls. fl.	115 (20)	1,4382 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (156,3)	C 76,85 H 12,84	76,62 13,04
	2-Methyl-1-tetrahydrofuryl-pentan	fbls. fl.	64—65 (15)	1,4248 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (156,3)	C 76,85 H 12,84	76,99 12,98
-	2-Äthyl-3-methyl-5-propyl-tetrahydrofuran	fbls. fl.	70 (15)	1,4295 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (156,3)	C 76,85 H 12,84	76,90 12,91
	4-Methyl-1-tetrahydrofurylpentan	fbls. fl.	67—68 (15)	1,4272 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (156,3)	C 76,85 H 12,84	76,98 12,94
	5-Methyl-1-tetrahydrofuryl-hexan	fbls. fl.	87 (14)	1,4291 (20)	C ₁₁ H ₂₂ O (170,3)	C 77,61 H 13,02	77,28 13,05

³⁴⁻³⁵) s. S. 245.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R''	Bezeichnung	Eigen- schaften	Sdp. (Torr)	n _D ^t	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
						ber.	gef.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ [\text{CH}_2]_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	2,5-Dimethyl-1-tetrahydrofuryl-heptan	fbls. fl.	114,5 (20)	1,4350 (20)	C ₁₃ H ₂₆ O (198,3)	C 78,78 H 13,22	79,10 13,10
-C ₂ H ₅	1-Tetrahydrofurylpropan ⁶⁾	fbls. fl.	80 (100)	1,4180 (20)	C ₇ H ₁₄ O (114,2)	C 78,64 H 12,37	74,04 12,50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	4-Methyl-1-tetrahydrofuryl-hexan	fbls. fl.	83 (15)	1,4350 (20)	C ₁₁ H ₂₂ O (170,3)	C 77,60 H 13,02	77,52 12,92
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown n\text{-C}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$	4-Methyl-1-tetrahydrofuryl-octan	fbls. fl.	111 (15)	1,4370 (20)	C ₁₃ H ₂₆ O (198,3)	C 78,78 H 13,22	78,82 13,22
-CH ₂ · CH ₃ · C ₆ H ₅	1-Phenyl-3-tetrahydrofuryl-propan ⁶⁾	fbls. fl.	105—107 (1)	1,5142 (20)	C ₁₃ H ₁₈ O (190,3)	C 82,10 H 9,52	81,95 9,28
-CH ₂ —[CH ₂] ₃ —C ₆ H ₅	1-Phenyl-5-tetrahydrofuryl-pentan	fbls. fl.	158,9 (15)	1,4995 (20)	C ₁₅ H ₂₂ O (218,4)	C 82,50 H 10,12	82,53 10,46
	2-Tetrahydrofurfuryl-cyclohexan ³⁶⁾	fbls. fl.	91—93 (12)	1,4614 (20)	C ₁₁ H ₂₀ O (168,3)	C 78,52 H 11,98	78,32 11,90

³⁶⁾ s. S. 245.

Tabelle 2



 1-Tetrahydrofuryl-alkanole-3 (IV)

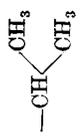
R	R'	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
								ber.	gef.
—H	—CH ₃	(±) 4-Tetrahydrofurylbutanol-2 ⁶) 3,5-Dinitrobenzoat	fls. fl. fls. krist.	58—59	116 (20)	1,4532 (20)	C ₈ H ₁₆ O ₂ (144,2)	C 66,65 H 11,18	66,69 11,20
—H	—C ₂ H ₅	(±) 1-Tetrahydrofurylpentanol-3 ¹⁴)	fls. fl.		126—128 (20)	1,4560 (20)	C ₉ H ₁₈ O ₂ (158,2)	C 68,23 H 11,47	68,69 11,55
—CH ₃	—C ₂ H ₅	(±) 2-Methyl-1-tetrahydrofuryl-pentanol-3 3,5-Dinitrobenzoat	fls. fl. fls. krist.	65	125—126 (15)	1,4575 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172,3)	C 69,78 H 11,69	69,81 11,63
—H		(±) 4-Methyl-1-tetrahydrofuryl-pentanol-3 3,5-Dinitrobenzoat	fls. fl. fls. krist.	95	128—129 (15)	1,4565 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172,3)	C 69,78 H 11,69	69,81 11,63
—H		(±) 5-Methyl-1-tetrahydrofuryl-hexanol-3 3,5-Dinitrobenzoat	fls. fl. fls. krist.	65	139 (15)	1,4553 (20)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ (186,3)	C 70,95 H 11,89	71,50 12,09
							C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₇ (380,4)	N 7,36	7,70

Tabelle 2 (Fortsetzung)

R	R'	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
								ber.	gef.
—CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	(±) 2,5-Dimethyl-1-tetrahydrofuryl-heptanol-3	fbis. fl.		158,4 (15)	1,4600 (20)	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ (214,4)	C 72,76 H 12,22	79,15 12,25
—H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	(±) 4-Methyl-1-tetrahydrofuryl-hexanol-3	fbis. fl.		132,5—134,5 (10)	1,4613 (20)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (186,9)	C 70,95 H 11,89	70,94 12,01
—H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—CH} \\ \diagup \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	(±) 4-Methyl-1-tetrahydrofuryl-octanol-3	fbis. fl.		150 (10)	1,4602 (20)	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ (214,4)	C 72,76 H 12,22	72,80 12,27
—H	—C ₈ H ₅	(±) 1-Phenyl-3-tetrahydrofurylpropanol ³⁷⁾	fbis. fl.		129—130 (1)	1,5460 (20)	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206,28)	C 75,66 H 8,79	75,90 8,51
—H	—CH ₂ · CH ₂ · C ₆ H ₅	(±) 5-Phenyl-1-tetrahydrofuryl-pentanol-3 ³⁷⁾	fbis. fl.		194 (8)	1,5195 (20)	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (234,4)	C 76,80 H 9,45	76,89 9,49
—	—	(±) 2-(Tetrahydrofuryl-2)-cyclohexanol	fbis. fl.		153—155 (15)	1,4650 (20)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (184,28)	C 71,71 H 10,94	71,55 10,98
—	—	3,5-Dinitrobenzoat	fbis. krist.	80—82			C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₇ (378,34)	N 7,40	7,62

37) s. S. 245.

Tabelle 3
 ζ -Alkandiole (II) $\text{CH}_2\text{OH}-[\text{CH}_2]_n-\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}'$

R	R'	n	Bezeichnung	Eigen- schaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^{20}	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen ber. gef.
—H	CH ₃	4	(±) Octandiol-1, 7 ³⁹⁾	fbls. zählf.		161 (20)	1,4540 (20)	C ₈ H ₁₈ O ₂ (146,2)	C 65,75 H 12,41
			bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	92			C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₁₂ (534,4)	N 10,47
			bis-Phenylurethan	fbls. krist.	79—80			C ₂₃ H ₂₈ N ₄ O ₁₂ (384,6)	N 7,28
—H	—C ₂ H ₅	4	(±) Nonandiol-1, 7	fbls. zählf.		156—158 (15)	1,4565 (20)	C ₉ H ₂₀ O ₂ (160,3)	C 67,50 H 12,57
			bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	30—31			C ₂₃ H ₂₄ N ₄ O ₁₂ (548,4)	N 10,22
			bis-Phenylurethan	fbls. krist.	86—87			C ₂₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ (398,8)	N 7,08
—CH ₃	—C ₂ H ₅	4	(±) 6-Methylnonan- diol-1, 7	fbls. zählf.		159—160,5 (15)	1,4601 (20)	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ (174,3)	C 68,95 H 12,72
			bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	84,5			C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ (562,6)	N 9,96
—H		4	(±) 8-Methylnonan- diol-1, 7	fbls. zählf.		163 (15)	1,4591 (25)	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ (174,3)	C 68,95 H 12,72
			bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	105—106			C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ (562,6)	N 9,96

³⁹⁾ s. S. 245.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

R	R'	n	Bezeichnung	Eigen- schaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n _D ^t	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
									ber.	gef.
—H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4	(±) 9-Methyldecan- diol-1, 7	fbis. zähfl.	85—86	171 (15)	1,4592 (20)	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ (188,3)	C 70,16 H 12,84	70,50 12,90
—H	CH ₃	6	bis-3, 5-Dinitro- benzoat	fbis. krist.		169 (13)	1,4583 (20)	C ₂₅ H ₂₈ N ₄ O ₁₂ (576,5)	N 9,71	9,40
—H	CH ₃	6	(±) Decandiol-1, 9 ³⁸⁾	fbis. zähfl.				C ₁₀ H ₂₂ O ₂ (174,3)	C 68,95 H 12,72	68,85 12,68
—H	CH ₃	6	bis-3, 5-Dinitro- benzoat	fbis. krist.	44			C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ (562,6)	N 9,96	9,51
—H	CH ₃	6	bis-Phenylurethan	fbis. krist.	85—87			C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₄	N 6,79	7,05
—CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	4	(±) 6, 9-Dimethyl- undecandiol-1, 7	fbis. zähfl.		182—183,5 (15)	1,4621 (25)	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ (216,4)	C 72,21 H 13,03	72,48 13,05
—H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	4	(±) 8-Methyldecan- diol-1, 7	fbis. zähfl.		163 (10)	1,4623 (30)	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ (188,3)	C 70,16 H 12,84	70,19 13,00
—H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	4	(±) 8-Methyl- dodecandiol-1, 7	fbis. zähfl.		178 (8)	1,4599 (30)	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ (216,4)	C 72,21 H 13,03	72,19 13,00
—H	—C ₆ H ₅	4	(±) 7-Phenylheptan- diol-1, 7	fbis. zähfl.		192 (8)	1,4980 (30)	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208,3)	C 74,60 H 9,65	74,70 9,68
—H	—CH ₂ · CH ₂ · C ₆ H ₅	4	(±) 9-Phenylnonan- diol-1, 7	fbis. zähfl.		206 (8)	1,4998 (40)	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ (236,4)	C 76,18 H 10,23	75,70 10,77

Tabelle 3 (Fortsetzung)

R	R'	n	Bezeichnung	Eigen- schaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n _D ^t	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
									ber.	gef.
—	—	—	(±) 2-(5-Hydroxy- pentyloxy)-cyclo- hexanol	fbis. zählf.		169—171 (15)	1,4820 (20)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ (186,3)	C 70,98 H 11,89	71,36 11,55
			bis-3,5-Dinitro- benzoesäure	fbis. krist.	69—70			C ₂₅ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ (574,5)	N 9,75	10,23
			bis-Phenylurethan	fbis. krist.	155—157			C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₄ (424,7)	N 6,59	6,81

Tabelle 4

γ -Alkandiolen (III; R=H) $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_n - \text{CHOH} - [\text{CH}_2]_m - \text{CHOH} \cdot \text{R}'$

R'	n	Bezeichnung	Eigen- schaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen ber.	Analysen gef.
—CH ₃	2	(±) Octandiol-2,5	fbls. zähfl.		144—146 (20)	1,4500 (20)	C ₈ H ₁₈ O ₂ (146,2)	C 65,75 H 12,41	65,74 12,40
		bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	150—152			C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₁₂ (534,4)	10,47	10,60
		bis-Phenylurethan	fbls. krist.	104—105			C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ (384,6)	N 7,28	7,49
—C ₂ H ₅	2	(±) Nonandiol-3,6	fbls. zähfl.		149 (20)	1,4533 (20)	C ₉ H ₂₀ O ₂ (160,3)	C 67,50 H 12,57	67,56 12,60
		bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	188—189			C ₂₃ H ₂₄ N ₄ O ₁₂ (584,5)	N 10,62	10,28
		bis-Phenylurethan	fbls. krist.	129—131			C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₄ (398,7)	N 7,03	7,17
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	(±) 2-Methylnonan- diol-3,6	fbls. zähfl.		138—139 (10)	1,4563 (20)	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ (174,3)	C 68,94 H 12,72	69,40 12,73
		bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	188—190			C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₁₂ (562,6)	N 9,96	9,88
—CH ₃	4	(±) Decandiol-2,7	fbls. zähfl.		148—149 (10)	1,4575 (20)	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ (174,3)	C 68,95 H 12,72	68,94 12,68
		bis-3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	138—139			C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₁₂ (562,6)	N 9,96	9,78

Tabelle 4 (Fortsetzung)

R'	n	Bezeichnung	Eigenschaft	Schmp.	Sdp. (Torr)	n _D ^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
								ber.	gef.
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	2	(±) 2-Methyldecan- diol-4,7	fls. zähfl.	148—149 (10)	1,4548 (20)	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (188,3)	C 70,16 H 12,84	70,29 12,93	
		bis-3,5-Dinitro- benzoat	fls. krist.	191—192		$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (576,5)	N 9,71	9,81	
		bis-Phenylurethan	fls. krist.	153—154		$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (426,7)	N 6,56	6,96	
$\text{---CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	2	(±) 3-Methyldecan- diol-4,7	fls. zähfl.	149—149,5 (10)	1,4600 (30)	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (188,3)	C 70,16 H 12,84	70,20 12,86	
$\text{---CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	2	(±) 8-Methyl- dodecandiol-4,7	fls. zähfl.	171 (8)	1,4578 (30)	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (216,4)	C 72,21 H 13,03	72,11 12,92	

Tabelle 5
Isolierte Nebenprodukte

aus	Bezeichnung	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen ber. gef.	IR-Spektren
Furfuryliden- aceton	2-Äthylfuran ³⁹⁾	95 (746)	1,4362 (20)	C_6H_8O (96,1)	C 75,00 H 8,35	1600, 1512, 1148, 1006, 915, 884, 800, 725/cm ⁴³⁾
	⁴⁰⁾	93 (768)	1,4466 (13)		JZ 528	511
Furfuryliden- aceton	2-Octanol (X; R=H, R'=CH ₃)	85 (20)	1,4270 (20)	$C_8H_{18}O$ (130,2)	C 73,80 H 13,82 OHZ 431	δ_{OH} sek. 1098/cm
	⁴¹⁾	88 (20)	1,4260 (20)		N 8,63	8,52
	3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 29–30° Schmp. 32° ⁴¹⁾			$C_6H_8N_2O_6$ (324,3)		
1-Furylpenten- 1-on-3	3-Nonanol	94 (20)	1,4324 (20)	$C_9H_{20}O$ (144,3)	C 74,92 H 13,97 OHZ 389	δ_{OH} sek. 1101/cm
	⁴²⁾	93 (18)	1,4289 (20)		N 8,27	8,42
	3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 44–45°			$C_6H_8N_2O_6$ (338,4)		

³⁹⁻⁴³⁾ s. S. 245.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

aus	Bezeichnung	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen ber.	Analysen gef.	IR-Spektren
1-Furyl-2-methylpenten-1-on-3	3-Pentanol	69 (100)	1,4095 (20)	$C_6H_{12}O$ (88,2)	C 68,16 H 13,73 OHZ 636	68,07 13,62 602	δ_{OH} sek. 1099/cm
	⁴⁴⁾ 3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 97—98° Schmp. 99—101 ^{°41)}	116 (760)	1,4103 (20)	$C_{12}H_{14}N_2O_6$ (282,3)	N 9,91	9,87	
1-2-Furyl-hexadien-1,3-on-5	2-Decanol	99—100 (12)	1,4361 (20)	$C_{10}H_{20}O$ (158,3)	C 75,92 H 14,02 OHZ 360	74,11 13,48 344	δ_{OH} sek. 1098/cm
	⁴¹⁾ 3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 64—65°	116 (20)	1,4344 (20)	$C_{17}H_{24}N_2O_6$ (352,4)	N 7,94	8,00	
1-2-Furyl-hexadien-1,3-on-5	1-Heptanol	86 (20)	1,4218 (20)	$C_7H_{16}O$ (116,2)	C 72,40 H 13,88 OHZ 483	72,35 13,42 442	δ_{OH} prim. 1047/cm
	⁴¹⁾ 3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 48—49° Schm. 46—47 ^{°41)}	177 (760)	1,4245 (20)	$C_{14}H_{18}N_2O_6$ (310,3)	N 9,02	8,97	

⁴⁴⁾ s. S. 245.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

aus	Bezeichnung	Sdp. (Torr)	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen ber. gef.	IR-Spektren
2,5-Dimethyl- 1-furyl-1- hepten-3	1-Tetrahydrofuryl- propan 6)	80 (100)	1,4180 (20)	$C_7H_{14}O$ (114,2)	C 73,64 H 12,37	ν_{C-O-C} 1064/cm
Furfuryliden- acetophenon	n-Heptylbenzol 45)	132–133 (739)	1,4236 (20)	$C_{13}H_{20}$ (176,3)	C 88,57 H 11,43	88,44 11,80
Furfuryliden- acetophenon	7-Cyclohexyl- heptanol 2)	117 (17) 110 (15) 124 (1) 119–120 (0,8)	1,4800 (20) 1,4865 (20) 1,4695 (20) 1,4700 (20)	$C_{13}H_{26}O$ (198,4)	C 78,80 H 13,22 OHZ 286	78,72 13,15 278
Furfuryliden- acetophenon	3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 75–76° Schmp. 78°2)			$C_{20}H_{28}N_2O_6$ (382,6)	N 7,32	7,13
Furfuryliden- acetophenon	Phenylurethan: fbls. krist. Schmp. 217° (zers.) 221–223° (zers.) 2)			$C_{20}H_{31}NO_2$ (317,5)	N 4,42	4,33
Furfuryliden- acetophenon	7-Phenylheptanol 46)	121 (0,9) 135 (4)	1,5095 (20) 1,5109 (20)	$C_{13}H_{20}O$ (192,3)	C 81,19 H 10,48	81,31 10,58

Tabelle 5 (Fortsetzung)

aus	Bezeichnung	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen ber. gef.	IR-Spektren
	3,5-Dinitrobenzoat: fbls. krist. Schmp. 49—50° Schmp. 48—49 ²⁾			$C_{20}H_{22}N_2O_6$ (386,4)	N 7,25 7,39	
	Phenylurethan: fbls. krist. Schmp. 76—77° Schmp. 77—78 ²⁾			$C_{20}H_{25}NO_2$ (311,5)	N 4,50 4,63	
1-Benzyliden-3-furfuryliden-aceton	9-Phenylnonanol	160—161 (8)	1,5000 (20)	$C_{15}H_{24}O$ (220,4)	C 81,60 H 10,85	δ_{OH} prim. 1048/cm rocking-(CH_2) _n : 741/cm $n \geq 4$

Tabelle 6
Hydrogenolyseprodukte aus 1-Furylalkenonen-(1), (V)

V	Bezeichnung	Eigenschaft	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		IR-Spektren
							ber.	gef.	
2-Acetylfuran	Hexandiol-1,5 ⁴⁷⁾	fbls. visk.		140—141 (17)	1,4621 (20)	—	—	—	—
	2-Äthyltetrahydrofuran ⁴⁸⁾	fbls. fl.		110—111 (748)	1,4146 (20)	C ₆ H ₁₂ O (100,2)	C 71,95 H 12,05	71,61 12,20	ν_{C-O-C} 1070/cm
	1-Tetrahydrofurylathanol	fbls. fl.		71,5—72 (20)	1,4250 (20)	C ₆ H ₁₂ O ₂ (116,1)	C 62,07 H 10,42	62,14 10,42	
Furfuryliden-2-acetofuran V; R=C ₄ H ₉ O	7-Tetrahydrofurylheptanol ⁴⁸⁾	fbls. fl.		163,5—164,5 (15)	1,4624 (20)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (186,3)	C 70,95 H 11,91	70,90 11,92	ν_{C-O-C} 1065/cm
	3,5-Dinitrobenzoat	fbls. Blätt.	70—71	(48) keine Angaben		C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₇ (380,4)	N 7,36	7,70	
Benzyliden-2-acetofuran V; R=C ₆ H ₅	Undecandiol-1,7	fbls. visk.	17—18	175,5—176,5 (15)	1,4602 (20)	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ (188,3)	C 70,18 H 12,83 OHZ 596	70,54 12,84 589	ν_{OH} 1050, 1102/cm ν_{OH} , 1377/cm keine ν_{C-O-C}
	bis-3,5-Dinitrobenzoat	fbls. zähvisk. fbls. Ndl.	87—88	192—194 (8)	1,5000 (20)	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208,3) C ₂₇ H ₃₄ N ₄ O ₁₂ (596,5)	C 74,60 H 9,65 N 9,39	75,00 9,93 .9,18	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

V	Bezeichnung	Eigen- schaften	Schmp.	Sdp. (Torr)	n_D^t	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen		IR-Spektren
							ber.	gef.	
	3-Cyclohexyl- 1-tetrahydro- furyl-propanol	fbls. fl.		176—177 (19)	1,4822 (20)	$C_{13}H_{24}O_2$ (212,3)	C 73,90 H 11,40	73,86 11,37	
	3,5-Dinitro- benzoat	fbls. krist.	100—101			$C_{20}H_{26}N_2O_7$ (406,4)	N 6,89	7,02	
	Phenylurethan	fbls. krist.	90—91			$C_{20}H_{29}NO_3$ (331,5)	N 4,24	4,39	

Wir danken dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dynamit Nobel AG., Troisdorf, insbesondere Herrn Dr. S. FRICK, für die Anfertigung und Diskussion der IR-Spektren.

Witten (Ruhr), Wissenschaftliche Abteilung der Chemischen Werke Witten, Gesellschaft mit beschränkter Haftung.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1963.