

## Photochemische Oxydation des Furfurol-diäthylacetals

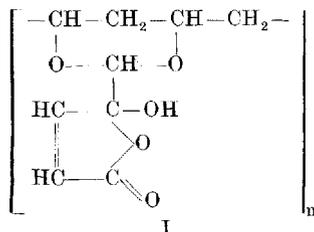
Von I. SCHOPOV, A. OBRESCHKOV und I. M. PANAYOTOV

### Inhaltsübersicht

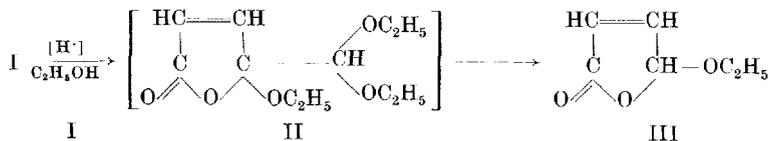
Nach Feststellung der Verfasser wird bei der photochemischen Oxydation des Furfurol-diäthylacetals zunächst der Furanring abgebrochen und dann die Diäthylacetalgruppe eliminiert, wobei der  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure entsteht. Beim Furfurol-divinylacetal jedoch bleibt die Eliminierung der Acetalgruppe aus, da die nach vorausgegangenem Furanringabbruch entstandene Verbindung polymerisiert.

Ferner wird aufgezeigt, daß das aus dem  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure entstandene Oxim in der Tat ein Oxim der Fumaraldehydsäure ist.

Wie bereits in einer vorausgegangenen Arbeit<sup>1)</sup> berichtet, führt die UV-Bestrahlung des Furfurol-divinylacetals (FDVA) in Gegenwart von Sauerstoff zu einem Polymeren von nachstehender Struktur:



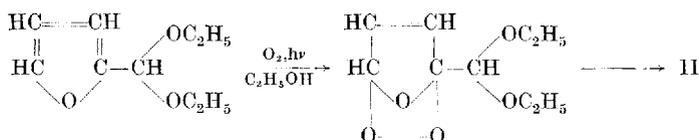
Durch Umacetalisieren des Produkts mit Alkohol wurde der Äthylester der cyclischen (Pseudo-) Form der Maleinaldehydsäure ( $\beta$ -Formylacrylsäure) III isoliert:



Der zu erwartende Äthylester der cyclischen Form der Buten-3-on-4-(bis äthoxy)-carbonsäure (II) konnte nicht abgetrennt werden, vermutlich wegen thermischer Zersetzung bei der Destillation.

<sup>1)</sup> I. M. PANAYOTOV, I. SCHOPOV, A. OBRESCHKOV, Makromol. Chem., im Druck.

Bei der photochemischen Oxydation einiger Furanabkömmlinge wie Furfurol, Furfuryl-methyläther u. a. werden nach SCHENCK<sup>2)</sup> die Substituenten am Furanring eliminiert, und es entstehen Derivate der Pseudoform der Maleinaldehydsäure. Die Substituenten werden ferner nicht oxydativ abgebaut, sondern durch Aufhebung der Bindung zwischen ihnen und dem Furanring eliminiert. Andererseits ist aber die Acetalgruppe bekanntlich<sup>3)</sup> unbeständig gegen Ozon und Sauerstoff. Daher mutet es befremdend an, daß die Acetalgruppe des FDVA nach UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff weder eliminiert noch oxydiert wird<sup>1)</sup>. Von Bedeutung wäre die Entscheidung der Frage, ob die Stabilität für die Acetalgruppe charakteristisch oder vielmehr auf das Polymerisationsvermögen des FDVA-Oxydationsproduktes zurückzuführen ist. Zu diesem Zweck wurde die photochemische Oxydation an einer Modellverbindung des FDVA, dem strukturähnlichen Furfurol-diäthylacetal (FDÄA), untersucht. Die Oxydation dieser Verbindung war auch in anderer Hinsicht aufschlußreich. An Hand der Untersuchungen von SCHENCK<sup>2)</sup> müßte die früher nicht isolierte Verbindung II daraus darstellbar sein:



Zu diesem Zweck wurde FDÄA während der UV-Bestrahlung der Luftoxydation ausgesetzt.

Durch Gaschromatographie des Rohgemisches wurden lediglich der  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure (III) und das nicht umgesetzte FDÄA nachgewiesen. Da die Temperatur beim Chromatographieren hoch (180 °C) sein mußte und thermische Zersetzungen stattfinden könnten, unterzogen wir die Oxydationsprodukte der fraktionierten Vakuumdestillation. Von dem nicht umgesetzten FDÄA abgesehen, wurden abermals III sowie ein weißer kristalliner Stoff abgetrennt, dessen IR-Spektrum, Schmp. und Elementaranalyse auf Fumaraldehydsäure hindeuteten. Bekräftigt wurde diese Vermutung auch durch die Oxydation des isolierten Produktes mit feuchtem Silberoxyd, wobei Fumarsäure anfiel.

Das aus der identifizierten Fumaraldehydsäure erhaltene Oxim erwies sich als identisch mit dem von SCHENCK<sup>2)</sup> beschriebenen Oxim der Maleinaldehydsäure, das er aus deren Pseudoester gewonnen hatte. Diese überraschende Tatsache ließ sich in dem Sinne deuten, daß beim Oximieren des  $\psi$ -Esters die (aus  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) gebildete Salzsäure eine cis-trans-Umlage-

<sup>2)</sup> G. O. SCHENCK, Liebigs Ann. Chem. **584**, 156 (1954); Angew. Chem. **64**, 12 (1952).

<sup>3)</sup> HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. VII, Teil 1, S. 417.

rung bewirkt; aus der cis-Verbindung entsteht so dann das Oxim ihres trans-Isomeren. Von ähnlichen Umlagerungen in saurem Medium wurde bereits berichtet<sup>2)</sup>; aus dem Maleinaldehydsäureester wurde in analoger Weise der Ester der Fumaraldehydsäure gewonnen<sup>4)</sup>. Das von SCHENCK aus dem  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure dargestellte Oxim muß in der Tat mit dem der Fumaraldehydsäure identisch sein.

Daß der  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure als Hauptprodukt aus dem FDÄA entsteht, dürfte in diesem Fall durch den thermischen Zerfall (bei der Gaschromatographie bzw. Destillation des Reaktionsgemisches) bedingt sein. Immerhin ist es ganz gut möglich, daß die Eliminierung der Diäthylacetalgruppe, wie gesagt, auch bei Raumtemperatur auf photochemischem Wege, und zwar schon bei der Oxydation, erfolgt, und daß im Gemisch vor der Destillation nur III, nicht aber auch II, vorlag. Als eine Bestätigung in diesem Sinne würde man es ansehen, wenn nach Abschluß der Oxydation irgendwelche Derivate, z. B. 2,4-Dinitrophenylhydrazone sämtlicher im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen anfielen und man versuchen würde, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von II abzutrennen. Man mußte jedoch vorher zum Vergleich das noch nicht beschriebene 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem  $\psi$ -Ester der Maleinaldehydsäure darstellen. Die Bedingungen seiner Herstellung (saures Medium) sind, wie schon gesagt, für cis-trans-Umlagerungen geeignet. Andererseits sind bei einigen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (z. B. des Furfurols<sup>5)</sup>) auch jeweils zwei Isomere, vermutlich syn- und anti-, bekannt. Demnach waren in unserem Fall vier isomere Hydrazone zu erwarten: je zwei (syn- und anti-Form) cis- und trans-Verbindungen. Daß es uns gelungen ist, drei isomere Hydrazone abzutrennen, deutet auf die tatsächlich erfolgte cis-trans-Umlagerung hin.

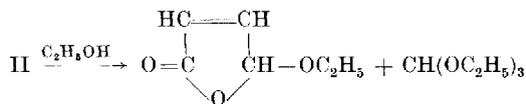
Anschließend an die Synthese der zum Vergleich benötigten Verbindungen wurde die Lösung der Oxydationsprodukte von FDÄA unmittelbar mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt: im erhaltenen Gemisch von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen fehlte die Verbindung II. Somit wurde die Vermutung bestätigt, daß die Diäthylacetalgruppe des FDÄA schon bei der photochemischen Oxydation abgespalten wird.

Mit der Klärung des Mechanismus dieser Umwandlungen wird auch die Frage beantwortet, worauf die Stabilität der mit einem Furanring verbundenen Divinylacetalgruppe bei der photochemischen Oxydation zurückzuführen ist. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß bei der photochemischen Oxydation von FDVA vorerst der Furanring gesprengt wird. Dasselbe

<sup>4)</sup> K. ALDER u. F. FARINA, An. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. Serie B-Quim. (LIV) 54 (B), 689 (1958).

<sup>5)</sup> H. H. BREDERECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1832 (1932); I. GASPARIČ, M. VEČEŘA, Collection 22, 1426 (1957).

dürfte auch beim FDÄÄ vorgehen. Weiterhin verhalten sich aber die beiden Acetale unterschiedlich; bei FDÄÄ wird die Diäthylacetalgruppe aus der intermediären Verbindung II eliminiert, während bei FDVA das Oxydationsprodukt von analoger Struktur wie II ein recht reaktionsfreudiges Monomeres ist, das das Polymere I<sup>1)</sup> liefert. Die Abspaltung der Acetalgruppe aus II vollzieht sich vermutlich nach folgendem Mechanismus:



FDÄÄ und FDVA wurden unter etwas unterschiedlichen Bedingungen bestrahlt: die erste Verbindung in Alkohollösung mit Eosinzusatz, die zweite als reine Substanz. Man könnte sich denken, daß das Fehlen von Alkohol bei der Bestrahlung von FDVA die Eliminierung der Acetalgruppe nach dem vorstehenden Mechanismus verhindert. Um das zu überprüfen, bestrahlte man FDVA wie FDÄÄ in Alkohollösung mit Eosinzusatz mit dem gleichen Ergebnis: es entstand das Polymere I. Dennoch ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß zugleich zum Teil auch die Divinylgruppe aus dem ursprünglichen Oxydationsprodukt, das eine der Verbindung II analoge Struktur besitzt, abgespalten wird.

Daß der Abbruch des Furanringes der Abspaltung der Substituenten vorausgeht, liegt auf der Hand. Denn verliefen die Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge, dann wäre aus dem FDVA kein Polymeres entstanden, dessen Bildung ja in allen Fällen festgestellt war<sup>1)</sup>.

Die Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, daß die mit dem Furanring verbundene Acetalgruppe bei der photochemischen Oxydation abgespalten wird. Die Stabilität der Divinylacetalgruppe ist ein Sonderfall, der in deren eigentümlichem „Schutz“ durch Polymerisation eine glaubwürdige Erklärung findet.

## Experimenteller Teil

### Photochemische Oxydation von FDÄÄ

In eine Flasche aus Jenaer Glas werden 27,6 g FDÄÄ, 800 ml absolutem Äthanol und 0,02 g Eosin gebracht. Die Lösung wird mit einer Quarzlampe Tesla THK 300 W 140 Stunden lang bestrahlt, das Gefäß indessen alle 8 Stunden geöffnet und mit Luft durchgeblasen. Dann bringt man die Lösung in einen Kolben, setzt 200 ml absolutes Benzol hinzu, um das gelegentlich bei der Oxydation gebildete Wasser als azeotropes Gemisch zu entfernen, und destilliert auf 200 ml des restlichen Volumens ab. Daraus werden 70 ml entnommen und nach Entfernung des Äthanol und Vakuum in Stickstoffatmosphäre der fraktionierten Destillation unterzogen. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten FDÄÄ fallen 1,45 g einer blaßgelben Flüssigkeit an (Sdp.<sub>1,2mmHg</sub> 80–81 °C), die an Hand ihres IR-Spektrums und Gaschromatogramms (verglichen mit denen derselben nach SCHENCK<sup>2)</sup> aus Furan dargestellten Verbindung) als Äthylester der cyclischen Form der Maleinaldehydsäure (III) erkannt wurde.

Als nächste Fraktion scheiden sich weiße Kristalle vom Schmp. 126 °C aus (Schmp. der Fumaraldehydsäure 127 °C<sup>6)</sup>).

$C_4H_4O_3$  (100,07) ber.: C 48,00; H 4,00; gef.: C 48,17; H 4,15.

#### Fumaraldehydsäure

Oxydation. Zum  $Ag_2O$ , das aus 0,17 g  $AgNO_3$  und 0,04 g  $NaOH$  erhalten, mit Wasser gewaschen und in 2 ml 10proz.  $NaOH$ -Lösung suspendiert war, setzte man bei 55–60 °C 0,1 g der zu untersuchenden Substanz hinzu. Nach Umrühren (10 Minuten) und Ansäuern mit  $HNO_3$  wurde der weiße Niederschlag papierchromatographisch und IR-spektroskopisch als Fumarsäure erkannt.

Oxim der Fumaraldehydsäure. Man löst 0,1 g Fumaraldehydsäure und 0,1 g  $NH_2OH \cdot HCl$  in 2 ml Wasser. Nach 48 Stunden bilden sich Kristalle vom Schmp. 126 °C, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 130–131 °C (Zers.) schmelzen.

$C_4H_5NO_3$  (115,1) ber.: N 12,18; gef.: N 12,34.

Der Mischschmelzpunkt des Oxims mit dem Oxim der Maleinaldehydsäure (erhalten nach SCHENCK<sup>2)</sup> aus deren  $\psi$ -Äthylester) zeigt keine Depression. Ihre IR-Spektren sind identisch.

### 2,4-Dinitrophenylhydrazone des $\psi$ -Esters der Maleinaldehydsäure (III)

Zu 0,5 g von III, gelöst in 10 ml Äthylalkohol, gibt man 6,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in Äthylalkohol/Schwefelsäure. Der sich nach einigen Stunden absetzende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit gekühltem Äthanol ausgewaschen und getrocknet (Ausbeute 0,48 g). Daraufhin wird der Niederschlag verrieben und mit Chloroform bis zum Verblasen der Gelbfärbung verrührt. Der Trockenrückstand (0,3 g; Schmp. 248,5–251 °C) sei als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [1] bezeichnet.

$C_{10}H_8N_4O_6$  (280,2) ber.: N 20,00; gef.: N 19,75.

Die chloroformischen Lösungen wurden auf  $Al_2O_3$  chromatographiert und mit Chloroform zwei Substanzen eluiert [2] und [3]. 2,4-Dinitrophenylhydrazon [2] vom Schmp. 168–171,5 °C.

$C_{10}H_8N_4O_6$  (280,2) ber.: N 20,00; gef.: N 19,95.

2,4-Dinitrophenylhydrazon [3] ist gleichfalls ein gelber Stoff (Schmp. 128–130,5).

$C_{10}H_8N_4O_6$  (280,2) ber.: N 20,00; gef.: N 20,35.

Am oberen Ende der chromatographischen Säule verblieb noch eine Substanz, die nach ihrer Reinigung IR-spektroskopisch und auf Grund des Schmp. als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [1] vom Schmp. 248,5–251 °C erkannt wurde. Auch dieses Hydrazon ist, wenn auch nur wenig, in Chloroform löslich.

2,4-Dinitrophenylhydrazone der bei der photochemischen Oxydation von FDÄA anfallenden Produkte. Man versetzt 35 ml der konz. Lösung der Oxydationsprodukte von FDÄA mit reichlich überschüssiger Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol/Phosphorsäure. Nach etwa 90 Minuten scheidet sich eine gelbe Substanz ab, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 128–129 °C schmilzt und auf Grund des IR-Spektrums und Mischschmp. als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [3] der  $\beta$ -Formylacrylsäure (Schmp. 128 bis 130,5 °C) erkannt wurde.

<sup>6)</sup> G. O. SCHENCK u. R. APPEL, Naturwiss. **33**, 122 (1946).

Etwa 4 Stunden nach Einsetzen der Reaktion fiel eine orangegelbe Substanz vom Schmp. 181–184°C an, die durch Umkristallisieren aus Alkohol in ein gelbes Produkt (Schmp. 168–170°C) und ein rötliches (Schmp. 190–192,5°C) getrennt wurde. Mischschmp. und IR-Spektrum ließen ersteres als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [2] der  $\beta$ -Formylacrylsäure vom Schmp. 168–171,5°C erkennen. Schmp. des zweiten Produktes nach abermaliger Umkristallisation 215°C; die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung, die der des Furfurol-2,4-dinitrophenylhydrazons entspricht.

$C_{11}H_8N_4O_3$  (276,22) ber.: C 47,80; H 2,90; N 20,26;  
gef.: C 47,66; H 2,22; N 19,82.

Nach 24 Stunden schied sich ein anderer gelber Stoff (Schmp. 219–222°C) ab. Der Umkristallisationsversuch ergab die Löslichkeit eines Teils der Substanz und die Unlöslichkeit des anderen. Der unlösliche Anteil wurde mehrmals in Äthanol bis zur fast völligen Entfärbung der Auszüge gekocht. Der Trockenrückstnad schmilzt bei 246,3–248°C.

Alle beschriebenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone sowie die durch Eindämpfen aus den Mutterlaugen isolierten Substanzen wurden auf Stickstoff untersucht. Die gefundenen N-Werte (etwa 20,00%) entsprachen denen für die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der  $\beta$ -Formylacrylsäure (20,00%) und des Furfurols (20,26%). Das bestätigt das Fehlen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons der Verbindung II (N 22,96%).

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn P. KOVATSCHEV für seine Hilfe bei einem Teil der experimentellen Arbeit sowie Frau R. VASILEVA für die Ausführung der Analysen unseren Dank auszusprechen.

Sofia 13 (Bulgarien), Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1966.