

Hydrogenolyse von α -Alkyl-Furfurylidenacetaldehyden

Von K. THEWALT und W. RUDOLPH †

Inhaltsübersicht

Die Hydrogenolyse des Furanringes bei α -Alkyl-Furfurylidenacetaldehyden verläuft unbeeinflusst durch sterische bzw. konjugative Effekte der Seitenkette nach beiden Richtungen. Es lassen sich so in 40–52% Ausbeute neben kerngesättigten Monoalkoholen 1,4- bzw. 1,7-Alkylheptandiole gewinnen.

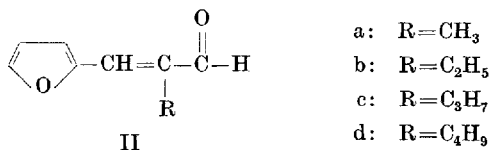
Wir berichteten vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift u. a. über die Hydrogenolyse von Furfurylidenketonen des Typs



zu ζ - bzw. γ -Alkandiolen¹⁾.

Dabei ergab sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Kupferchromit-Katalysator), 220–240° bei R=H eine Bevorzugung der Ringsprengung an der 1–2-Bindung. Bei R=Alkyl und R'=Phenyl bzw. ungesättigte Reste wird ausschließlich die 1–2-Bindung hydrogenolytisch gespalten²⁾. Die Gesamtausbeute an Alkandiolen liegt bei 45–60%, während der Rest sich aus den entsprechenden Tetrahydrofurylalkanen bzw. -alkanolen sowie verschiedener Spaltprodukte zusammensetzt.

Es wurde nunmehr untersucht, ob dieser Tatbestand bei Furfurylidenaldehyden der analogen Struktur



¹⁾ K. THEWALT u. W. RUDOLPH, J. prakt. Chem. **26** (4), 233 (1964).

²⁾ loc. cit. S. 241–243.

Tabelle 1

Diol*)	Herkunft	Ausbeute %	Sdp./Torr	n_D^t	bis-3,5-Dinitrobenzoate
2-Methylheptandiol-1,4	II a	24	151°/25	1,4451 (40)	Schmp. 93—94°; N: 10,47; ber. 11,02
2-Methylheptandiol-1,7	II a	24	160°/18	1,4524 (40)	neg.
2-Äthylheptandiol-1,4	II b	25	160°/25	1,4467 (40)	Schmp. 120—121°; N: 10,30; ber. 10,62
2-Äthylheptandiol-1,7	II b	21	176°/25	1,4554 (40)	Schmp. 68—70°; N: 10,18; ber. 10,62
2-Propylheptandiol-1,4	II c	23	169°/25	1,4461 (40)	Schmp. 123—124°; N: 10,10; ber. 9,96
2-Propylheptandiol-1,7	II c	17	180°/25	1,4521 (40)	neg.
2-Butylheptandiol-1,4	II d	32	157°/10	1,4535 (20)	neg.
2-Butylheptandiol-1,7	II d	20	172°/10	1,4590 (20)	neg.

*) Alle Substanzen stellen klare viskose Flüssigkeiten dar, löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Tabelle 2

	Herkunft	Ausb. %	Sdp./Torr	n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		IR/gc
						ber.	gef.	
1-Tetrahydrofuryl-(2)-isobutan	IIa	2	151—152°/754	1,4224 (20)	C ₉ H ₁₆ O (128,2)	C 75,00 H 12,58	74,81 12,58	ν_{C-O-C} 1066 cm ⁻¹
1-Tetrahydrofuryl-(2)-2-methylbutan	IIb	2	176°/745	1,4300 (20)	C ₉ H ₁₈ O (142,2)	C 76,00 H 12,75	75,79 12,67	ν_{C-O-C} 1064 cm ⁻¹
2-Propylheptanol-1 (III)	IIc	14	130—131°/40	1,4371 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (158,3)	C 75,92 H 14,02	75,98 13,87	$\delta_{OHprim.}$ 1050 cm ⁻¹
(?)-Decanol (IV)	IIId	3	134°/25	1,4408 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O (158,3)	C 75,92 H 14,02	75,84 13,97	IR: \equiv 1-Decanol gc: \neq 2-Butylhexanol
3,5-Dinitrobenzoesäure: Schmp. 5—8°								
3-Tetrahydrofuryl-(2)-2-methylpropanol	IIa	22	139—140°/40	1,4570 (20)	C ₈ H ₁₆ O ₂ (144,2)	N 7,94 OHZ 388	7,61 376	
3,5-Dinitrobenzoesäure: Schmp. 62—63°								
3-Tetrahydrofuryl-(2)-2-äthylpropanol	IIb	25	140°/25	1,4573 (20)	C ₉ H ₁₈ O ₂ (158,2)	N 8,27 OHZ 354	8,40 361	
3-Tetrahydrofuryl-(2)-2-propylpropanol	IIc	17	157—158°/40	1,4570 (20)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172,3)	OHZ 326	318	
3-Tetrahydrofuryl-(2)-2-butylpropanol	IIId	26	166—167°/40	1,4593 (20)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ (186,3)	OHZ 301 C 70,95 H 11,89	294 70,65 11,93	

ebenfalls gegeben ist. Dabei wurde R von C₁ bis C₄ variiert. In den vier untersuchten Fällen ergab sich jedoch Gleichwertigkeit bzw. eine leichte Bevorzugung der 1—5-Sprengung, wie die Tab. 1 zeigt. Der Gesamtanteil an Alkandiolen bewegt sich zwischen 40 und 52% d. Th. Die entsprechenden Tetrahydrofurylalkanole wurden in 16—25% Ausbeute erhalten, während die analogen Tetrahydrofurylalkane nur bei R=CH₃ bzw. C₂H₅ in Spuren isoliert werden konnten. Bei C₃H₇, C₄H₉ wurden Dehydroxylierungsprodukte der erhaltenen Alkandiole in 2 bzw. 14% d. Th. festgestellt. Die erhaltenen Nebenprodukte zeigt Tab. 2.

Nach den vorliegenden Ergebnissen muß demnach bei der Hydrogenolyse des Furanringes von II eine signifikante Beeinflussung durch sterische bzw. konjugative Einflüsse der Seitenkette im Hinblick auf die Ringöffnungstendenz im Gegensatz zu I verneint werden.

Beschreibung der Versuche

α -Alkyl-Furfurylidenacetaldehyde (II)

Diese wurden in bekannter Weise durch Kondensation von Furfurol mit den entsprechenden geradkettigen Aldehyden in 0,5proz. wäßriger NaOH bei Temperaturen von 30—50° dargestellt. Sie lassen sich nach der üblichen Aufarbeitung glatt destillieren.

	Sdp./Torr	Ausb./% d. Th.
IIa	113°/17	82
IIb	117°/14	77
IIc	121—130°/16	67
II d	145—147°/20	74

Durch alkalisch-wäßrige Kondensation mit Aceton wurde aus α -Methyl-furfurylidenacetaldehyd in 30% d. Th. das 6-Furyl-4-methyl-hexadien-3,5-on-2, Sdp.₁₆ 152—160°, Schmp. 63—65° (Cyclohexan) in orangeroten Kristallplättchen erhalten.

C₁₁H₁₂O₂ (176,3) ber.: C 75,00; H 6,86;
 gef.: C 75,01; H 6,86;
 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 189—190° (Z).

Hydrierungen und Isolierung der Nebenprodukte

Jeweils 200 g II, gelöst in Dioxan, wurden in Gegenwart von 22 g Kupferchromit-Katalysator (G-22, Girdler) bei 230° und 300 atü. H₂ in einem V4A-Autoklaven mit Magnetrührer bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Diese war in allen Fällen innerhalb von 1,5 Std. beendet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde über eine halbautomatische V4A-Wendelkolonne („Helipak 2917“, Podbielniak, Chicago) von 62 cm Länge und 32 theoretischen Böden bei einer Dampfphasenabnahme von 1:25 und 40—60 Torr fraktioniert und die Vorläufe bis zum Siedepunkt des γ -Glykols in Fraktionen von 8—10 ml abgenommen. Einheitlich siedende Fraktionen wurden durch Brechungsindex, Elementaranalyse gc und IR identifiziert (s. Tab. 2). Die Identität von III wurde durch gc- und IR-Vergleich einer synthetisierten Probe sichergestellt, während dies im Falle des primären, verzweigten Decanols (IV) aus II d nicht gelang (s. u.). Bei allen

Alkoholen wurde versucht, die 3,5-Dinitrobenzoate darzustellen (Schmp. im positiven Falle s. Tab. 2).

Eine Probe des Rückstandes von etwa 40 ml wurde über eine Drehbandkolonne von 25 theor. Böden zu Ende fraktioniert und die Gesamtausbeute berechnet (s. Tab. 1). Die Identifizierung der isomeren Glykol-Paare erfolgt nach dem Siedepunkt, da die ζ -Glykole gegenüber den γ -Isomeren einen um etwa 15–20° höheren Siedepunkt besitzen¹⁾. Ferner wurden der Brechungsindex und die OHZ bestimmt.

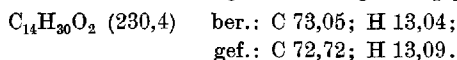
Die 2-Tetrahydrofurylalkane wurden aus den bei der Fraktionierung angefallenen beiden ersten Fraktionen des Hydrierergutes von II a (Sdp.₆₀ 36–115°) und II b (Sdp.₆₀ 35–112°) durch mehrmaliges gründliches Waschen mit Wasser vom restlichen Dioxan befreit, an der Drehbandkolonne refraktioniert und durch Elementar-Analyse, IR und gc identifiziert.

2-Propyl-heptanol-1 (III)

Hergestellt nach der modifizierten GUERBERT-Reaktion³⁾ aus 1 Mol rektifiziertem n-Pentanol in Gegenwart von 0,17 Mol Kaliumamylat und 2 g Raney-Nickel (G. 49 A) durch zweistündiges Erhitzen auf anfangs 155°–190° Endtemperatur. Sdp.₁₃ 105–106° (24% d. Th.), n_D^{20} 1,4370 (Lit.³⁾ n_D^{25} 1,4356).

Di-n-butylacetaldehyd (VII)

Durch Dehydratisierung von Di-n-butylbutoxymethylcarbinol (V) mit wasserfreier Oxalsäure⁴⁾. 46 g Na werden in 500 ml trockenem Butanol unter Rühren gelöst, anschließend bei 80° 96 g Chloressigsäure zugetropft und eine Stunde bei 100° weitergerührt. Nach Abkühlung wird mit konz. H₂SO₄ angesäuert, abgesaugt, weitere 5 Std. am Rückfluß verestert und anschließend fraktioniert: 141 g (75%) N-Butoxyessigsäurebutylester (VI), Sdp.₁₀ 102°, n_D^{20} 1,4200. Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 117 g n-Butylbromid und 20 g Mg-Spänen werden bei 0° 76 g VI in 100 ml trockenem Äther zugetropft. Nach Ansäuerung und der üblichen Aufarbeitung werden 65 g V, Sdp.₂₅ 151–152°, n_D^{20} 1,4365 erhalten.



50 g V werden mit 75 g wasserfreier Oxalsäure 5 Std. bei 120° gerührt, abgekühlt, in Chloroform aufgenommen und fraktioniert: 21,5 g VII (64%), Sdp.₂₅ 98,5°, n_D^{20} 1,4248 (Lit.⁵⁾; Sdp.₇₆₀ 174–15°, n_D^{20} 1,4272), 2,4-Di-nitrophenylhydrazon: Schmp. 129–130° (Lit.⁵⁾ 128–129°).

2-Butylhexanol-1 (VIII)

10 g VII werden in äther. Lösung mit LiAlH₄ hydriert und wie üblich aufgearbeitet. 8 g VIII, Sdp.₂₅ 119°, n_D^{20} 1,4370.

Der gc-Vergleich von VIII und n-Decanol mit IV ergab keine Identität, während das IR-Spektrum von IV und n-Decanol übereinstimmten.

³⁾ E. F. PRATT u. D. G. KUBLER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 52 (1954).

⁴⁾ S. dazu: A. BEHAL u. SOMMELET, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 89 (1904).

⁵⁾ F. NERDEL u. I. SPAETH, Chem. Ber. **84**, 972 (1951).

Witten (Ruhr), Wissenschaftliche Abteilung der Chemischen Werke Witten, GmbH.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1967.