

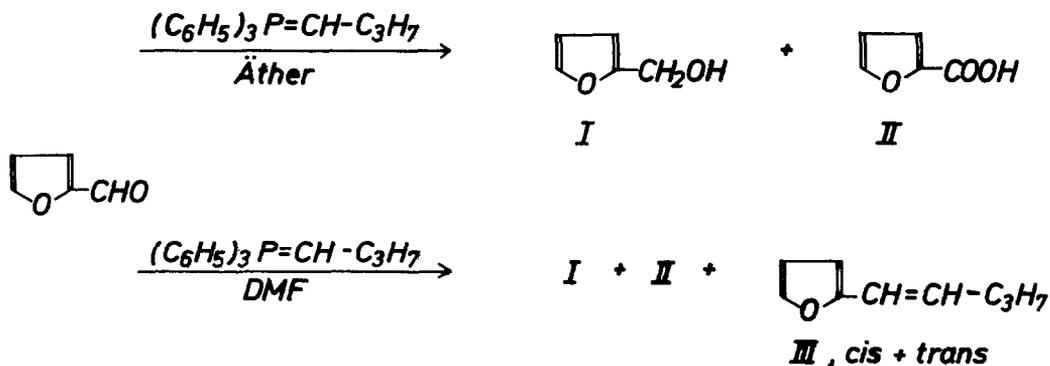
PHOSPHORAN-KATALYSIERTE CANNIZZARO-REAKTION AN FURFUROL

A.K. Sen Gupta

Unilever Forschungslaboratorium Hamburg

(Received in Germany 6 September 1968; received in UK for publication 13 September 1968)

Triphenylalkylidenphosphorane sind starke Basen und rufen deshalb bei Wittig-Reaktionen häufig Nebenreaktionen hervor<sup>1)</sup>. Wir haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Triphenylbutylidenphosphoran<sup>2)</sup> auf Furfurol in Äther die erwartete Carbonyl-Olefinierung vollständig zugunsten einer Cannizzaro-Reaktion unterdrückt wird. Als Reaktionsprodukt konnten nur Furfurylalkohol (I) und Furan-2-carbonsäure (II) isoliert werden. Lässt man dagegen Triphenylbutylidenphosphoran<sup>4)</sup> in Dimethylformamid auf Furfurol einwirken, so findet man neben den beiden oben genannten Produkten in 7 %iger Ausbeute auch das Produkt der Wittig-Reaktion, nämlich 1-(2-Furyl)-1-penten (III), als Gemisch der cis- und trans-Isomeren.



Eine Isolierung der beiden Isomeren wurde nicht angestrebt. Ihre Identifizierung erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit einem Präparat, das ebenfalls ein Gemisch der cis- und trans-Isomeren darstellte und nach Stoll und Mitarb.<sup>5)</sup> aus n-Butyl-(2-furyl)-carbinol<sup>6)</sup> hergestellt worden war. Weiterhin wurde aus dem Gemisch der cis- und trans-1-(2-Furyl)-1-pentene durch Hydrierung in Hexan mit Pd/C 2-Pentylfuran hergestellt, das durch direkten

Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>5)</sup> identifiziert wurde.

Nach unserem Wissen sind bisher vier Fälle der Umsetzung von Furfurol mit Phosphoranen beschrieben worden<sup>7-10)</sup>. In allen diesen Fällen wurde eine Wittig-Reaktion, aber keine Cannizzaro-Reaktion beobachtet. Die C=P-Doppelbindung der eingesetzten Phosphorane stand aber mit weiteren Doppelbindungen in Konjugation, wodurch der nucleophile Charakter der Phosphorane geschwächt<sup>11)</sup> wurde. Dies ist möglicherweise der Grund für das Ausbleiben der Cannizzaro-Reaktion in den zitierten Beispielen<sup>7-10)</sup>.

- 
- 1) A. Maercker in Organic Reactions, Bd. 14, S.291, J. Wiley & Sons, Inc., New York (1965)
  - 2) Hergestellt aus Triphenylbutylphosphoniumbromid<sup>3)</sup> und Butyllithium
  - 3) M.F. Ansell und D.A. Thomas, J.Chem.Soc. (London), 1961, 539
  - 4) Hergestellt aus Triphenylbutylphosphoniumbromid<sup>3)</sup> und NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
  - 5) M. Stoll, M. Winter, F. Gautschi, J. Flament und B. Willhalm, Helv. Chim. Acta 50, 686 (1967)
  - 6) A.A. Ponomarev und W.A. Sedawkina, Zh. Obshch. Khim. 31, 984 (1961), C.A. 55, 25905c (1961)
  - 7) G. Märkl, Chem. Ber. 94, 2996 (1961)
  - 8) V.F. Kucherov, B.G. Kovalev, I.I. Nazarova und L.A. Yanovskaya, Izvest. Akad. Nauk.SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1512, C.A. 55, 1420b (1961)
  - 9) F. Dallacker, F. Kornfeld und M. Lipp, Monatsh. Chem. 91, 688 (1960)
  - 10) H. Heitmann, J.H. Sperna Weiland und H.O. Huisman, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. Ser.B. 64, 165 (1961), C.A. 55, 17562f (1961)
  - 11) s. Lit.<sup>1)</sup> S. 176