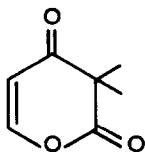


ZUR DARSTELLUNG VON 2,2-DIMETHYL-3(2H)-FURANON

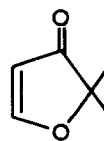
P.Margaretha

Max Planck Institut für Kohlenforschung/Abt.Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr
 (Received in Germany 25 October 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

Anlässlich von Untersuchungen¹ des photochemischen Verhaltens von I, schien es von Interesse, Vergleichsergebnisse mit der bis auf eine CO - Gruppe die gleichen strukturellen Einheiten enthaltende Verbindung II zu erhalten.

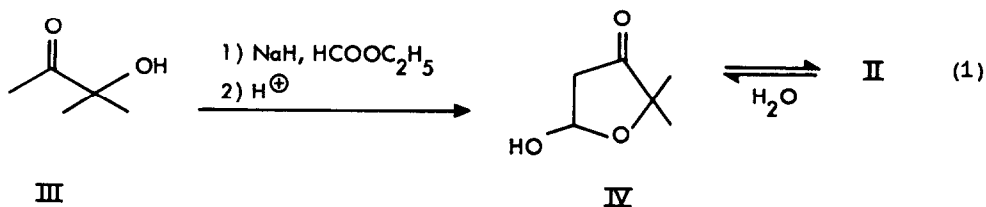


I



II

Im Gegensatz zu der kürzlich bekanntgewordenen Darstellungsmethode² von II, zeichnet sich die hier beschriebene (Gl.1) vor allem durch einfachere Arbeitsbedingungen aus.



Die physikalischen Daten von II und IV sind in Tab.1 zusammengefasst. Im UV-Spektrum von II in n-Hexan treten 2 Absorptionsbandensysteme und zwar in den Bereichen 28000 - 35000 cm^{-1} ($\epsilon \approx 110$) und 36000 - 44000 cm^{-1} ($\epsilon \approx 7000$) auf. Aus der Schwingungsfineinstruktur erkennt man im ersten Bereich eine Überlagerung von 2 Banden mit $\Delta v = 1375$ bzw. 1250 cm^{-1} . Im zweiten Bereich weist die Absorptionsbande nur bis zum Bandenmaximum eine deutliche Schwingungsfineinstruktur ($\Delta v = 850$ cm^{-1}) auf, fällt dann aber unstrukturiert ab. Über Ergebnisse von photochemischen Versuchen mit II wird in Kürze ausführlich berichtet.

Tabelle 1

	n_D^{25}	Massenspektrum	UV (CH ₃ OH) λ_{max} (nm), log ϵ		IR (CCl ₄) cm ⁻¹	NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
II	1,4501	M = 112	294	2,11	<u>1715</u> , 1196, 1040	1,39 (s) (6) 5,63 (d) (1) 8,18 (d) (1)
						$J = 2,5$ Hz
IV	1,4424	M = 130			3620, 3420, <u>1768</u>	1,29 (s) (3) 1,45 (s) (3) 2,50 (q) (1) 2,92 (q) (1) 5,84 (q) (1) 4,65 OH
						J = 18,0 5,0 Hz 2,0

Experimenteller Teil

Darstellung von II: Zu einer Suspension von 12,2g NaH (50%) in 500ml Äther werden 15g III (Fluka) und 10,8g Äthylformiat zugetropft, dann wird noch 4 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit 15g CuSO₄ in 250ml Äther suspendiert. Nun wird HCl bis zur Sättigung eingeleitet, abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, mit 100ml Äther versetzt und nochmals eingeeengt. Anschliessende Destillation liefert 8,2g (50% d.Th.) II, $Kp_{18} = 46 - 47^\circ$.

Darstellung von IV: Zuerst gleicher Arbeitsvorgang wie oben. Der Niederschlag wird nach dem Waschen in Äther suspendiert, dann wird mit 10% H₂SO₄ angesäuert und die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Lsgsm. wird im Vakuum destilliert, $Kp_{0,008} = 68 - 71^\circ$, Ausbeute: 10,0g (53% d.Th.). IV kann durch kurzes Erhitzen in DMSO oder durch Erwärmen in Diisopropyläther in Gegenwart von CuSO₄ in II übergeführt werden.

Literatur

- 1) P.Margaretha, Tetrahedron, im Druck
- 2) H.M.R.Hoffmann, Vortrag, Internationales Symposium über die Chemie kleiner Ringe und aktivierter Mehrfachbindungen, Louvain, Belgien, 13-16.IX.1971