

## Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Allylacetat \*

### II. Eine neue Synthese des Furans und Dihydrofurans

SIGURD OLSEN

*Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen*

Die meisten Darstellungsverfahren für Furan gehen bekanntlich vom Furfurol bzw. von der Brenzschleimsäure aus. Eine aufbauende Synthese mit dem Ziele der Furangewinnung ist unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. An aufbauenden Bildungsweisen finden sich in der Literatur folgende Angaben: Tschitschibabin<sup>1</sup> leitete einerseits ein Gemisch von Acetylen und Wasserdampf, andererseits Acetaldehyd über erhitztes Aluminiumoxyd und erhielt dabei, neben anderen Verbindungen, Furan bzw. dessen Homologe. Nach einem französischen Patent der Chemischen Fabrik Rhénania<sup>2</sup> entsteht beim Überleiten von Acetylen über einen erhitzten Raseneisenerz-Katalysator ein Öl, das Aldehyde, Ketone, Essigsäure und Homologe, Furan und dessen Derivate, usw. enthalten soll. Reppe<sup>3</sup> erwähnt in seiner Monographie die Entstehung von Furan als Nebenprodukt bei der Hydrierung von Butin-(2)-diol-(1,4) und bei der Dehydrierung von Buten-(2)-diol-(1,4). Durch Wasserabspaltung aus dem letzteren gelangte er auch zum 2,5-Dihydrofuran<sup>3,4</sup>. Valette<sup>5</sup> studierte die Wasserabspaltung aus Buten-(2)-diol-(1,4) näher und fand, dass dessen *trans*-Form ausschliesslich zum Crotonaldehyd führt, während die bei der Hydrierung von Butin-(2)-diol-(1,4) entstehende *cis*-Form neben 65 % Crotonaldehyd 35 % Dihydrofuran liefert. Von den wenigen aus der Literatur ersichtlichen Darstellungsweisen für Dihydrofuran sei nur diejenige von Pariselle<sup>6</sup> erwähnt, der dieses aus Dibrom-(1,2)-butanol-(4) durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd über die Zwischenstufe des 3-Bromtetrahydrofurans gewann. Durch Addition von Brom an Dihydrofuran gelangte er zum 3,4-Dibromtetrahydrofuran<sup>7</sup>, das er durch Behandeln mit Bromwasserstoff in das Erythrentetrabromid<sup>8</sup> überführte.

\* 6. Mitt. über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen.

Anlass zu der vorliegenden Untersuchung gab die Notwendigkeit der Beschaffung von Dihydrofuran, das vermutlich ein Nebenprodukt bei der Umsetzung des Allylacetates mit Formaldehyd<sup>9</sup> darstellt und das zur weiteren Aufklärung der Aufbaureaktion in grösserem Massstabe mit Formaldehyd umgesetzt werden sollte. Da uns die Reppesche Synthese, besonders nach den Erfahrungen Valettes, für die laboratoriumsmässige Darstellung nicht sonderlich geeignet erschien, lag es für uns nahe, das bei der erwähnten Allylacetat-Formaldehyd-Umsetzung anfallende 3-Acetoxytetrahydrofuran als Ausgangsmaterial heranzuziehen. Um dieses in möglichst grosser Ausbeute zu erhalten, veränderten wir, wie im experimentellen Teil beschrieben, die Versuchsbedingungen so, dass die Reaktion praktisch nur zum 3-Acetoxytetrahydrofuran führte, wobei allerdings erhebliche, durch Polymerisationsvorgänge bedingte Verluste nicht zu verhindern waren. Wegen dieser Polymerisationsvorgänge führte die katalytische Essigsäureabspaltung, die wir für die Darstellung von Dihydrofuran zuerst in Aussicht genommen hatten, und die, wie früher gezeigt wurde, beim Hexahydrophthalanylacetat<sup>10</sup> mit konzentrierter Schwefelsäure leicht gelang, beim 3-Acetoxytetrahydrofuran zu keinem befriedigenden Erfolg. Wir versuchten daher, die Essigsäureabspaltung auf thermischem Wege zu erreichen. Bei einer Kolonnentemperatur von etwa 570° erhielten wir aber — statt des erwarteten Dihydrofurans — *Furan*, das durch Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid in das  $\Delta^4$ -Dehydro-norcantharidin<sup>11</sup> übergeführt wurde. Dieses stimmte in allen Eigenschaften mit einem Vergleichspräparat überein. Durch Anwendung eines wirksamen Kühlaggregates konnte die Ausbeute an Furan beim Crockprozess auf etwa 85 % der Theorie gesteigert werden.

Bei der hohen Kolonnentemperatur ist die Reaktion offenbar über das beabsichtigte Ziel hinausgeschossen, indem neben der Essigsäureabspaltung Dehydrierung erfolgte. Als wir daraufhin bei sonst gleicher Versuchsanordnung die Kolonnentemperatur auf ca. 430° senkten, erhielten wir neben etwas Furan *Dihydrofuran* in etwa 70 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Das Dihydrofuran wurde zwecks Identifizierung auf dem von Pariselle angegebenen Wege in das 3,4-Dibromtetrahydrofuran und dieses in das Erythrentetrabromid übergeführt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

(Unter Mitarbeit von Gunnar Aksnes)

##### Darstellung des 3-Acetoxytetrahydrofurans

Eine Mischung aus 871 g Allylalkohol und 1603 g Essigsäureanhydrid wurde auf 60° erhitzt. Die Veresterung zum Allylacetat erfolgte unter kräftiger Selbsterwärmung, so dass gelegentlich gekühlt werden musste. Nach Beendigung der exothermen Reaktion

wurde 1/2 Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Nach mässigem Erkalten fügte man 665 g Paraformaldehyd und 40 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmte langsam auf 95°, bei welcher Temperatur eine kräftige Spontanreaktion eintrat, so dass das Erhitzen von aussen unterbrochen werden musste. Infolge der frei werdenden Reaktionswärme hielt sich das zunehmend dunkler werdende Gemisch im Sieden, wobei die in der Flüssigkeit gemessene Temperatur im Laufe von etwa 1/2 Stunde auf 108° anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde nun 1/2 Stunde von aussen zum Sieden erhitzt. Dann destillierte man bei gewöhnlichem Druck 1570 g einer vorwiegend aus Essigsäure und Allylacetat bestehenden farblosen Flüssigkeit zwischen 90–114° ab (Destillat A, J. Z. 64,5). Der Rückstand wurde ohne vorherige Neutralisation der Schwefelsäure an der Widmerspirale bei 10 mm Druck destilliert, wobei 686 g Destillat zwischen 21–70° übergangen (Destillat B). Im Kolben hinterblieben 735 g eines schwarzen, festen Polymerisates. — Das Destillat A wurde mit 180 g Paraformaldehyd und 25 ml konz. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht, wobei die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von 88° auf 102° anstieg. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch wurde wie vorstehend beschrieben behandelt, wobei man zunächst 1286 g »Essigsäure-Allylacetat-Mischung« zwischen 92–117° abdestillierte (J. Z. 32,8). Bei der Destillation des Rückstandes an der Widmerspirale erhielt man 217 g Destillat vom Sdp.<sub>10</sub> 22–75° (Destillat C) und 270 g Rückstand (schwarzes, festes Polymerisat). Die Destillate B und C wurden vereinigt und 2mal an der Raschigkolonne destilliert. Man erhielt 305 g *reines* 3-Acetoxytetrahydrofuran vom Sdp.<sub>8</sub> 58,5° = ca. 16 % der Theorie.

#### Überführung von 3-Acetoxytetrahydrofuran in Dihydrofuran und Furan

In der früher für die thermische Essigsäureabspaltung aus Trimethylglykoldiacetat benutzten Apparatur<sup>12</sup> wurde 3-Acetoxytetrahydrofuran einmal bei einer Kolonnentemperatur von ca. 430° C, das andere Mal bei einer Kolonnentemperatur von ca. 570° im schwachen Stickstoffstrom bzw. in Stickstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck destilliert. An Stelle der früher verwendeten *einen* Vorlage B wurden 4 hintereinander geschaltete Vorlagen benutzt, deren erste mit Eis-Kochsalz, die drei folgenden mit Kohlensäure-Aceton gekühlt waren. Bei richtiger Regelung der Badtemperatur und des Stickstoffstromes (die Zuleitung von Stickstoff kann ganz unterbrochen werden, sobald die Destillation richtig in Gang gekommen ist!) gelingt es leicht, die entstehenden Nebel im Kühlaggregat völlig zu verdichten. Bei einer Kolonnentemperatur von ca. 430° C entstand neben etwas Furan vorwiegend Dihydrofuran, bei einer Kolonnentemperatur von ca. 570° C fast nur Furan. Die Protokolle beider Versuche werden nachstehend wiedergegeben:

##### 1. Kolonnentemperatur 420–430° C

Nachdem die Luft aus der Apparatur völlig durch Stickstoff vertrieben war, wurden 305 g 3-Acetoxytetrahydrofuran (Sdp.<sub>8</sub> 58,5°) ohne Einleiten weiteren Stickstoffs im Verlaufe von 10 Stunden bei einer Badtemperatur von 185–192° destilliert. Die Destillationstemperatur bewegte sich dabei zwischen 60–120°. Erst als der Destillierkolben leer war, wurde die Apparatur mit Hilfe eines schwachen Stickstoffstromes durchgespült. Gesamtmenge des Destillates 295 g. Dieses wurde an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Vorlage beim Übergehen der niedrigsiedenden Anteile mit

Kohlensäure-Aceton, später mit Eiswasser gekühlt wurde. Aufgefangen wurden folgende Fraktionen:

|              |               |                                      |
|--------------|---------------|--------------------------------------|
| 1. Sdp.      | 21—[34]*—49°  | 25,5 g (Fichtensp.rk.stark positiv!) |
| 2. »         | 49—[62,5]—65° | 54,3 g                               |
| 3. »         | 65—70°        | 19,3 g                               |
| 4. »         | 70—(105°)*    | 20,5 g                               |
| 5. »         | 105—(150°)    | 120,0 g                              |
| 6. »         | 150—176°      | 30,8 g                               |
| 7. Rückstand |               | 19,6 g gelbe Flüssigkeit             |

\* Es bedeuten eckige Klammern Temperatur-Konstanzpunkte, runde Klammern unbedeutende Mengen.

Nimmt man an, dass die Fraktion 1. überwiegend aus Furan, die Fraktionen 2.—4. überwiegend aus Dihydrofuran, die Fraktion 5. vorwiegend aus Essigsäure und die Fraktionen 6. und 7. aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen, so ergibt sich, bezogen auf 254,6 g umgesetztes Acetoxytetrahydrofuran, eine Ausbeute von 68,8 % Dihydrofuran und 19,1 % Furan.

### 3,4-Dibrom-tetrahydrofuran

11 g der vorstehend bezeichneten Fraktion 2. (Sdp. 49—[62,5]—65°) wurden in 10 ml Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 8 ml Brom in 15 ml Chloroform versetzt. Die Bromlösung wurde sofort entfärbt und fast vollständig verbraucht. Die Destillation ergab 26 g einer Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 80—83°, die in Eis-Kochsalz-Mischung, wie von Pariselle für Dibrom-tetrahydrofuran angegeben, krystallisierte.  $D_4^{20} = 2,0717$ ,  $n_D^{21} = 1,5502$ . Die in der Kälte erstarrte Substanz wurde bei 5° C auf Ton getrocknet. Schmp. 13—14° (Pariselle gibt 10—11° an).

### 1,2,3,4-Tetrabrombutan (Erythrentetrabromid)

Nach der Vorschrift von Grimaux und Cloez (*l. c.*) wurden 13 g Dibrom-tetrahydrofuran (vorstehend beschriebenes Präparat) mit 20 ml rauchender Bromwasserstoffsäure ( $D = 1,7$ ) im Einschlussrohr 6 Stunden im Schiessofofen auf 123° erhitzt. Das dunkelbraune Öl wurde im Vakuum destilliert. Aus dem fast farblosen Destillat (13 g, Sdp. 156°/10 mm), das beim Einstellen in eine Eis-Kochsalz-Mischung nicht krystallisierte, schieden sich nach Alkoholzusatz farblose Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 117—118° schmolzen. Pariselle gibt für 1,2,3,4-Tetrabrombutan den gleichen Schmelzpunkt an.

|                      |        |       |   |      |
|----------------------|--------|-------|---|------|
| $C_4H_6Br_4$ (373,8) | Ber. C | 12,85 | H | 1,62 |
|                      | Gef. » | 13,16 | » | 1,72 |

### 2. Kolonnentemperatur 570—580°

50 g 3-Acetoxytetrahydrofuran wurden wie unter 1. beschrieben bei einer Kolonnentemperatur von 570—580° innerhalb von 4 Stunden destilliert. Die Badtemperatur bewegte sich hierbei zwischen 175—257°, die Destillationstemperatur zwischen 36—70°.

Gesamtmenge des Destillates 40,6 g. Dieses wurde an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck destilliert (Vorlage gekühlt mit Kohlensäure-Aceton):

|              |             |  |
|--------------|-------------|--|
| 1. Sdp.      | (24)–[32°]  | 22,0 g Fichtenspanrkt. stark positiv. Fast reines Furan. |
| 2. »         | 32–103°     | 1,5 g  |
| 3. »         | 103–105°    | 15,0 g   |
| 4. Rückstand | ca. 5 ml Öl |  |

#### $\Delta^4$ -Dehydronorcantharidin

##### (3,6-Endoxo- $\Delta^4$ -tetrahydro-phthalsäureanhydrid)

8 g frisch destilliertes Maleinsäureanhydrid wurden nach Diels und Olsen in 5 ml Dioxan mit 10 g Furan (vorstehend erwähnte Fraktion 1.), Sdp. (24)–[32°] umgesetzt. Man erhielt 8,5 g farblose Krystalle, die — mehrfach aus Aceton umkrystallisiert — im zugeschmolzenen Röhrchen bei 115–122° (unter Zers.) schmolzen. Mischprobe mit einem authentischen Präparat ebenso.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das aus Allylacetat und Formaldehyd leicht zugängliche 3-Acetoxytetrahydrofuran lässt sich durch Cracken — je nach der Höhe der angewendeten Temperatur — in guter Ausbeute wahlweise in Furan oder Dihydrofuran überführen.

*Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* und dem *Fridtjof Nansen-Fond* danke ich für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. Tschitschibabin, A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **47** (1915) 703–13; *Chem. Zentr.* (1916, I,) 920.
2. Chemische Fabrik Rhenania, Stuer, B. C., u. Grob, W. Franz. Pat. 524958 v. 30/6. 1920; *Chem. Zentr.* (1922, II,) 203.
3. Reppe, J. W. *Acetylene Chemistry*. New-York (1949).
4. Vgl. auch I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. F. P. 849565 vom 27. 1. 1939; *Chem. Zentr.* (1940 I) 2067. E. P. 510949 vom 7. 11. 1938; *Chem. Zentr.* (1940 I) 2067. F. P. 853148 vom 15. IV. 1939; *Chem. Zentr.* (1940 II) 822.
5. Valette, A. *Compt. rend.* **223** (1946) 907; *Ann. chim.* (12) **3** (1948) 644; *C. A.* **43**, 2578.
6. Pariselle, H. *Ann. chim. et phys.* (8) **24** (1911) 370–74.
7. Vgl. Henninger, *Ann. chim. et phys.* (6) **7** (1886) 211.
8. Vgl. Grimaux, E. und Cloez, Ch. *Bull. soc. chim. France* (3) **3** (1890) 417.
9. Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 680; *Acta Chem. Scand.* **4** (1950).
10. Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 457.
11. v. Bruchhausen, F. und Bersch, H. W. *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **266** (1928). 697–702; Diels, O. und Alder, K. *Ber.* **62** (1929) 554. Diels, O. und Olsen, S. *J. prakt. Chem.* **156** (1940) 302.
12. Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 681.

Eingegangen am 27. Januar 1950.