

Furfurol als Ausgangsprodukt zur Herstellung von ω -Aryl- bzw. ω -Cycloalkyl-alkanolen und -diolen I*

Von Dr. K. Thewalt und Dr. W. Rudolph

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Chemische Werke Witten, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Witten/Ruhr

Furfurol dient als Kondensationspartner von technischen Ketonen zur Herstellung von β -Furfurylidenketonen. Durch Alkohololyse derselben mit aliphatischen niederen Alkoholen lassen sich daraus 5-substituierte β -(Furyl-[2])-propionsäureester gewinnen. Deren Hydrierung ergibt eine Reihe interessanter ω -Aryl- bzw. ω -Cycloalkyl-alkanole und -alkandiole in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Verfahren sind wegen der billigen Rohmaterialien und der guten Rentabilität von hohem wirtschaftlichem Interesse.

Furfurol as Basic Material for the Preparation of ω -Aryl- respectively ω -Cycloalkyl-Alkanols and -Diols I

Furfurol acts as a condensating partner of commercial ketones for the preparation of β -furfurylidenketones. Alcoholysis of the same with lower aliphatic alcohols leads to the production of 5-substituted β -(Furyl-[2])-propionic acid ester; the hydrogenation results a series of interesting ω -aryl- respectively ω -cycloalkyl-alkanols and alkandioles with excellent yield. On account of cheap raw materials and good profitableness the procedures are of high economic interest.

Der ständig wachsende Bedarf an Fettalkoholen der Kettenlänge C_6 bis C_{12} , vor allem als Veresterungskomponente in der Weichmacher- und Polyesterfabrikation, ist bereits seit längerer Zeit nicht mehr aus dem natürlichen Reservoir der geradkettigen Fettsäuren zu decken. Es wurden daher in den letzten 10 Jahren Synthesen, ausgehend von den in ständig wachsenden Mengen anfallenden olefinischen Spaltprodukten der Petrochemie, entwickelt. So führte beispielsweise die von der Rheinpreußen AG entwickelte Oxosynthese zu billigen C_8 - bis C_{13} -Alkanolen, die vielseitige Verwendung fanden, wie Tab. 1 zeigt.

Le furfurol en tant que produit de départ pour la fabrication des ω -aryl- ou ω -cycloalcoyl-alkanols et -diols I

Le furfurol sert comme partenaire de condensation des cétones techniques pour la fabrication des β -furfurylidénécétones. L'alcoololyse de celles-ci avec des alcools aliphatiques inférieurs permet d'obtenir des esters 5-substitués β -(furyl-[2])-propioniques. Leur hydrogénation fournit une série d'alkanols et d'alkanediols ω -aryliques ou ω -cycloalcoyliques intéressants et en d'excellents rendements. Les procédés sont d'un intérêt économique élevé du fait du bon marché des matières premières et de la bonne rentabilité.

Фурфурол как сырье для получения ω -ариловых и ω -циклоалкиловых алканов и алкандолов I.

Фурфурол служит партнером конденсации технических кетонов при получении β -фурфурилиденкетон. Алкоголизмом с ароматическими низшими спиртами получают 5-замещенные β -[2-фурил]-пропиоэфир. Их гидрирование приводит к ряду интересных ω -ариловых и ω -циклоалкиловых алканолов и алкандиолов. Вследствие дешевизны исходного материала и хозяйственности эти методы экономически очень интересны.

Werke Hüls AG C_8 - bis C_{12} -Diöle in Technikums- bzw. Labormengen an.

Wir stellen uns nunmehr die Aufgabe, aus einem bisher in dieser Hinsicht wenig beachteten Rohmaterial, dem Furfurol, das in immer größeren Mengen zu billigen Preisen auf dem Weltmarkt erscheint, Synthesen für höherkettige Alkanole bzw. Diöle zu entwickeln. Dabei ergab sich die Möglichkeit, durch Kondensation mit aliphatischen bzw. aromatischen Ketonen mit anschließender Alkohololyse bzw. Hydrogenolyse des Fu-

Tabelle 1
Technische Alkohole C_6 bis C_{13}

C-Zahl	Bezeichnung	Ausgangsprodukt	Verfahren	Einsatz bzw. Verwendung
C_6	n-Hexanol	Vorlauftettsäure	Ester-Hydrierung	
C_7	n-Heptanol	Ricinolsäure	Säurespaltung und Ester-Hydrierung	Mischphthalat, Weichmacher
C_8	n-Octanol	Kokos-Vorlauftettsäure	Ester-Hydrierung	DOP*, Weichmacher
	„i-Octanole“	C_7 -Olefine	Oxosynthese	iso-DOP, Weichmacher
	2-Äthylhexanol	C_4 -Aldehyde	Kondensation	Mischphthalat
C_9	3,5,5-Trimethylhexanol	Di-i- C_4 -Olefin	Oxosynthese	Phthalat, niedrigviskos, Spezial-Weichmacher
C_{12}	n-Dodecylalkohol	Kokosfettsäure	Ester-Hydrierung	Sulfonate, Netzmittel
C_{13}	i-Tridecylalkohol	C_{12} -Olefin (Tetramerpropylen)	Oxosynthese	Phthalat, hochtemp. beständige Weichmacher

* DOP = Dioctylphthalat

Die Bedeutung der entsprechenden Alkandiole ist dagegen vergleichsweise gering. Diese Tatsache ist weniger in der mangelnden Eignung, als vielmehr in mangelnden technischen Herstellungsverfahren begründet. Außer den bisher fabrikationsmäßig eingesetzten C_2 - bis C_4 -Alkandiolen bieten neuerdings die Chemischen

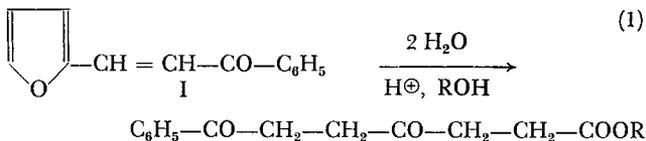
rankerns zum Ziel zu gelangen. Durch den Einsatz billiger aromatischer Ketone, wie beispielsweise dem Acetophenon, ergab sich dabei die Möglichkeit, zu bisher nur mittels kostspieliger Laboratoriumsmethoden (Malonester-Synthesen bzw. Grignardierungen von Alkenoxyden^{1,2}) zugänglichen ω -Phenylalkanolen bzw. -dio-

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Düsseldorf am 29. Oktober 1962.

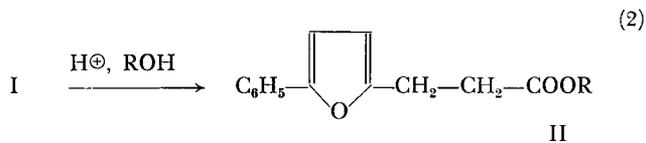
¹ R. Huisgen u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **586**, 59 [1954].
² S. Oae u. C. A. Van der Werf, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5037 [1953].

len zu gelangen. Zur Aufspaltung des Furankerns bot sich als Vorbild eine über 60 Jahre alte Reaktion von *E. A. Kehrer* und *P. Iglar* an³, die in wäßrig-alkoholischem Medium in Gegenwart von Mineralsäure das Furfuryliden-acetophenon (I) unter Wasseranlagerung zu δ -Phenacyl-lävulinsäure spalteten (Gl. 1).

Die Ausbeute der Reaktion ist sehr schlecht (unter 20 % d. Th.). Es gelang uns hingegen, durch Arbeiten im wasserfreien Medium, in Gegenwart von absoluten



Alkoholen der Kettenlängen C_2 bis C_8 und katalytischen Mengen von gasförmiger HCl oder anderen wasserfreien Säuren, über einen hier nicht interessierenden komplizierten Reaktionsverlauf zu β -[Furyl-(2)]-propionsäureestern zu gelangen. In besonders hoher Ausbeute läßt sich so das Furfuryliden-acetophenon (I) in β -[5-Phenyl-furyl-(2)]-propionsäureester (II) umlagern^{4,5}:



Diese bzw. die zugrunde liegende freie Säure war bisher nur aus der schwer zugänglichen δ -Phenacyl-lävulinsäure gemäß Gl. 1 über Wasserabspaltung aus der

beuten 7-Phenyl-heptandiol-1,4, 7-Phenyl-heptanol-1, 7-Cyclohexyl-heptandiol-1,4 und 7-Cyclohexyl-heptanol^{4,5}.

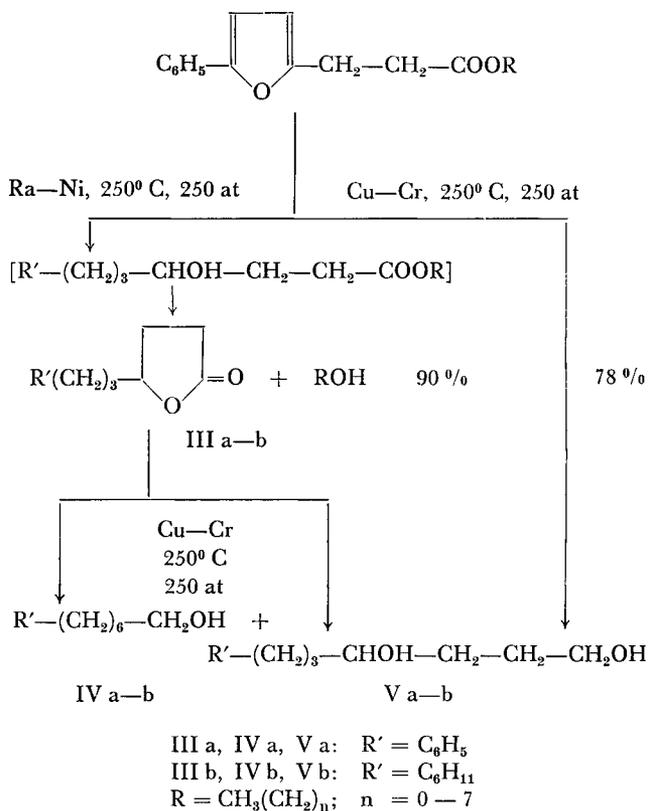


Tabelle 2

Physikalische Daten

Produkt	Sdp. [$^\circ\text{C}$]	[Torr]	Dichte	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Brechungsindex n_D^{20}
β -[5-Phenyl-furyl-(2)]-propionsäure-butylester	178	2		14	1.5552
β -[5-Phenyl-tetrahydrofuryl-(2)]-propionsäure-butylester	155	1			1.5008
7-Phenyl-heptanol	121—123	1			1.5109
7-Phenyl-hepten-3-ol	117—119	1			
7-Phenyl-hepten-4-ol					
7-Cyclohexyl-heptanol	120—121	1	d_4^{20} 0.900		1.4700
γ -Phenylpropyl- γ -butyrolacton	159	1			1.5209
γ -Cyclohexyl-propyl- γ -butyrolacton	152—154	0.6			1.4772
7-Phenyl-heptandiol-1,4	169—170	1	d_4^{20} 1.014	42	1.5126
7-Cyclohexyl-heptandiol-1,4	160—162	1		33	n_D^{30} 1.4798
γ -Tetra-yl-(1)-propanol	143—144	1	d_4^{20} 1.047		1.5480
7-Phenyl-heptadien-1,3	123	15			1.5338
7-Cyclohexyl-heptadien-1,3	102—104	10			1.4715

Dienolform zugänglich⁶. Die auf diese Weise auf der Grundlage von technisch zugänglichen Ketonen und Furfurol hergestellten Ester können zu einer Reihe interessanter Alkohole hydriert werden. Aus II erhielten wir, wie das folgende Schema zeigt, in hohen Aus-

Die bei der Hydrierung mit *Raney*-Nickel, je nach Reaktionstemperatur, als Zwischenprodukte erstmalig auftretenden γ -substituierten γ -Butyrolactone III a—b^{4,7} besitzen interessante geruchliche Eigenschaften von hoher Intensität (rosig, mit blattgrünem Unterton). Außerdem kann man unter milden Hydrierbedingungen die hier nicht weiter interessierenden Tetrahydrofurylester erhalten (s. Tab. 2).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1176 [1899].

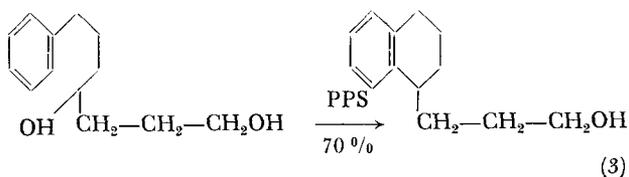
⁴ K. Thewalt u. W. Rudolph, Chem. Ber. **96**, 136 [1963].

⁵ DBP. angemeldet.

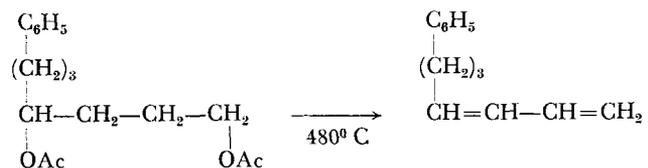
⁶ R. Robinson u. W. M. Todd, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1744.

⁷ K. Thewalt u. W. Rudolph, Chem. Ber., im Druck.

Das 7-Phenyl-heptandiol-1,4 läßt sich mit technischer Polyphosphorsäure glatt zum γ -Tetrahyli-(1)-propanol umsetzen^{4, 5}:



während durch Pyrolyse des Diacetats an Glaskörpern bzw. Al-Phosphat-Kontakten in 50%iger Ausbeute das 7-Phenyl-heptadien-1,3 entsteht⁸:



das als 1-substituiertes Butadien aufgefaßt werden kann, während aus 7-Cyclohexyl-heptandiol-1,4 auf analoge Weise das 7-Cyclohexyl-heptadien-1,3 entsteht⁸.

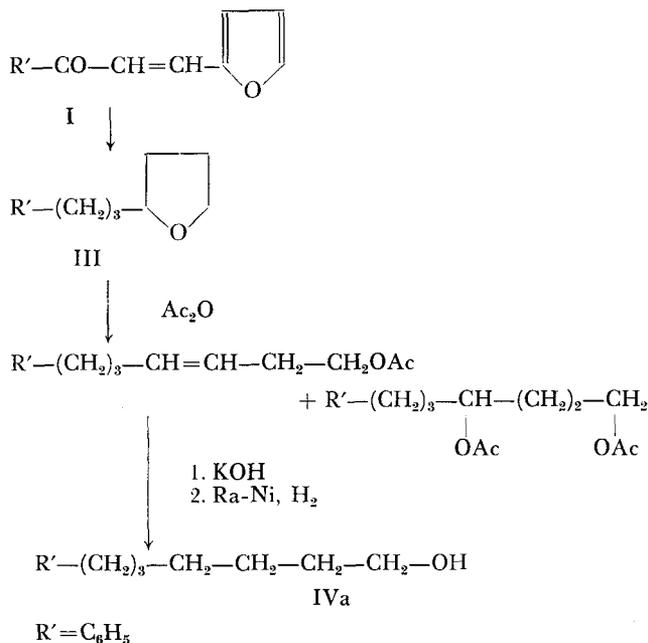
Das bei der Spaltungsreaktion gemäß Gl. 2 nicht umgesetzte Produkt I läßt sich im Reaktionsgemisch gemeinsam mit den Estern (II) unter den gewählten Bedingungen zum 1-Phenyl-3-tetrahydrofuryl-propan (III) hydrieren, das bei der anschließenden Destillation als Vorlauf übergeht. Man vermeidet so die schwierige destillative Trennung von I und II. Durch anschließende Umsetzung von III mit Essigsäureanhydrid nach *R. Paul* und Mitarb.⁹ können einerseits ein Gemisch der beiden isomeren ungesättigten C₇-Fettalkohole 7-Phenyl-hepten-3-ol bzw. 7-Phenyl-hepten-4-ol¹⁰ neben 7-Phenyl-heptan-

⁸ *K. Thewalt u. W. Rudolph*, unveröffentlicht.

⁹ *R. Paul u. Mitarb.*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **208**, 587 [1939].

¹⁰ *R. F. Collins u. M. Davis*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1863.

diol-1,4 (im Verhältnis 3 : 1, bezogen auf eine Gesamtausbeute von ca. 80 % d. Th.) in Form ihrer Acetate erhalten werden, oder man hydriert und verseift zu den gesättigten Alkoholen. Dabei fällt als ω -substituiertes Alkanol das sonst schwieriger zugängliche 7-Phenyl-heptanol (IVa) an:



Die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens läßt sich somit beträchtlich erhöhen.

Die Allgemeingültigkeit der beschriebenen Methode konnten wir am Furfuryliden-aceton und 1-Benzyliden-3-furyliden-aceton nachweisen. Die Ausbeuten sind in diesen Fällen jedoch durch auftretende Nebenreaktionen an der Methyl- bzw. Styryl-Gruppe weit geringer, so daß ein wirtschaftlicher Einsatz nicht lohnend erscheint.

Verteilungs-Chromatographie von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen an einer Polyäthylensäule*

Von Dr. W. Freytag

Hauptlaboratorium der Margarine-Union GmbH, Hamburg-Bahrenfeld (Leiter: Dr. E. Becker)

Die Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen wurde durch Verteilungs-Chromatographie mit umgekehrten Phasen durchgeführt. Mit Hilfe einer Polyäthylensäule als Trägermaterial für die stationäre Phase war es möglich, auch schwach polare Aldehyde bis C₁₈ sowie polare Hydroxyaldehyde nach ihrer Kettenlänge zu trennen. Die Vorteile der Verwendung der Polyäthylensäule werden aufgezeigt.

Partition-Chromatography of 2,4-Dinitrophenyl-Hydrazones on a Polyethylene Column

The separation of 2,4-dinitrophenyl-hydrazones was carried out by reversed phase partition-chromatography. With the help of a polyethylene column as carrier material for the stationary phase, it was also possible to separate weak polar aldehydes upto C₁₈ as well as polar hydroxyaldehydes according to their chain length. The advantages of polyethylene column are shown.

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Düsseldorf am 29. Oktober 1962.

Chromatographie de partage des 2,4-dinitrophenylhydrazones sur colonne de polyéthylène

La séparation des 2,4-dinitrophenylhydrazones a été réalisée au moyen de la chromatographie de partage en phase inversée. Avec une colonne de polyéthylène comme support pour la phase stationnaire, il est possible de caractériser les aldéhydes peu polaires ayant jusqu'à 18 atomes de C, ainsi que les hydroxyaldéhydes polaires, selon leur longueur de chaîne. On présente les avantages de l'emploi d'une colonne de polyéthylène.

Распределительная хроматография 2,4-динитрофенил-гидразонов в полиэтиленовой колонне.

Разделение 2,4-динитрофенилгидразонов осуществлялось распределительной хроматографией с обращенными фазами. С помощью полиэтиленовой колонны в качестве носителя неподвижной фазы было возможно определение длины цепи также для слабополярных альдегидов до C₁₈ и для полярных оксальдегидов. Указывается на преимущества полиэтиленовой колонны.