

Hydroformylierung von Furanverbindungen

E. J. MISTRÍK und A. MATEIDES

*Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky*

Eingegangen am 31. August 1970

Es wurde die Hydroformylierung von Furanverbindungen unter der katalytischen Einwirkung von Dikobaltoctacarbonyl durchgeführt. Mittels der Infrarotspektrophotometrie und der chromatographischen Analyse wurden die erhaltenen Produkte identifiziert. Auf deren Grundlage sowie auch aus dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde der Mechanismus der Hydroformylierung und der homogenen Hydrierung von Furanverbindungen vorgeschlagen.

Die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von Furanderivaten wird mit dem wachsenden Induktionseffekt des Substituenten erhöht. Der Methylester der Brenzschleimsäure wird nicht hydroformyliert, sondern nur homogen hydriert. Die Hydroformylierung von Furanverbindungen findet in der α -Stellung statt. Bei Derivaten mit einer ungesättigten Seitenkette wird die Formylgruppe nur an die Seitenkette addiert.

Hydroformylation of furan compounds under catalytic effect of dicobaltoctacarbonyl was carried out. The products were identified by infrared spectrophotometry and chromatographic analysis. On their basis as well as on the basis of the study of reaction rates there was proposed a mechanism of hydroformylation and homogeneous hydrogenation of furan compounds.

The rate of hydroformylation of furan derivatives increases with increasing induction effect of the substituent. Furoic acid methyl ester is not hydroformylated, only homogeneously hydrogenated. Hydroformylation of furan compounds takes place in α -position. In the case of derivatives with unsaturated side chain the formyl group is added only to the side chain.

Furan und dessen Derivate, insbesondere die Homologen, zeigen bei vielen Reaktionen Diencharakter; sie reagieren leicht mit Maleinsäureanhydrid und mit anderen dienophilen Stoffen [1, 25]. Durch Hydroformylierung konjugierter Diene bilden sich Monoaldehyde, gegebenenfalls aus ihnen Alkohole. Die Entstehung von Dialdehyden wurde nicht festgestellt [2]. An Butadien wird Kobalthydridotetracarbonyl bei 0°C durch 1,4-Addition [3] gebunden, was auch mittels Kobaltdedeutrietetracarbonyl [4] bestätigt wurde, wo man in der Komplexverbindung Deuterium nur am endständigen Kohlenstoff der Kette nachzuweisen vermochte. Unter gebräuchlichen Bedingungen der Hydroformylierung, bei Temperaturen unterhalb 160°C, bildet Kobalthydridotetracarbonyl mit konjugierten Dienen verhältnismäßig stabile Komplexe [5, 6], durch die der eigentliche Katalysator der Hydroformylierung abgeschöpft und blockiert wird. Bei 195°C und höheren Temperaturen ist der Komplex nicht existenzfähig, er zerfällt in die ursprünglichen Bestandteile und die Hydroformylierung wird ohne Inhibierung verwirklicht [5]. Verschiedene substitu-

ierte, konjugierte Diene werden bei 175°C zu isomeren Monoaldehyden hydroformyliert [7]. Diene mit isolierten Doppelbindungen bieten Dialdehyde, gegebenenfalls Alkohole [8]. Heterocyclische Verbindungen mit teilweise aromatischem Charakter, wie dies Furan und seine Derivate sind, weisen ein Verhalten und eine Reaktivität auf, die zwischen den bei der Hydroformylierung infolge eines hohen Konjugationsgrads völlig stabilen, aromatischen Verbindungen und zwischen Dienen liegt. Nicht zu vernachlässigen ist ebenso die starke Polarisierung der Doppelbindung der Furan-derivate durch den Einfluß des Äthersauerstoffs [9]. Das bei der Hydroformylierung des Furans vorübergehend entstandene Tetrahydrofuryl-(2)-aldehyd wird zum Tetrahydrofurfuryl-(2)-alkohol hydriert, und aus 2,5-Dimethylfuran erhält man 2,5-Dimethyltetrahydrofurfuryl-(3)-alkohol [10].

Die Hydroformylierung von konjugierten Dienverbindungen wurde bereits systematisch einem Studium unterworfen [3–7, 11–13]. Eine geringere Aufmerksamkeit [10] wurde der Hydroformylierung jener Furanverbindungen zugewandt, die zwei konjugierte Doppelbindungen enthielten und demnach auch Eigenschaften der Diene aufweisen. Infolgedessen wurde diese Problematik Gegenstand unseres Interesses.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Die benutzten Stoffe und Katalysatoren wurden nach folgenden Verfahren hergestellt: *Furyl-(2)-aldehyd* durch Destillation des Handelspräparats (Bučina, Nationalunternehmen, Zvolen). Kp. = 56°C/13 Torr, $n_D^{20} = 1,5260$, $d_4^{20} = 1,1600$.

2-Methylfuran durch Hydrierung von Furyl-(2)-aldehyd in gasförmiger Phase bei einer Temperatur von 150°C auf einem Kupferskelettkatalysator [14] in einer Ausbeute von 76,7%. Kp. = 62,8–63,5°C/737 Torr, $d_4^{20} = 0,9176$, $n_D^{20} = 1,4337$.

2-Methyltetrahydrofuran durch Hydrierung von 2-Methylfuran mit Raney-Nickel in einer Menge von 10% bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 250 at, in einer Ausbeute von 62,0%. Kp. = 78–80°C/740 Torr, $d_4^{20} = 0,8564$, $n_D^{20} = 1,4078$.

Methylester der Brenzschleimsäure wird erhalten durch Veresterung gemäß [15] in einer Ausbeute von 70,2%. Kp. = 59–61°C/3 Torr, $n_D^{20} = 1,4872$, $d_4^{20} = 1,1780$.

Methylester der Tetrahydrobrenzschleimsäure durch Hydrierung des Methylesters der Brenzschleimsäure bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 150 at, mit 15% Raney-Nickel in einer Ausbeute von 80,7%. Kp. = 42,5–44°C/2,5 Torr, $d_4^{20} = 1,1051$, $n_D^{20} = 1,4372$.

Brenzschleimsäure aus Furyl-(2)-aldehyd mittels der Cannizzaroschen Reaktion in einer Ausbeute von 72,3%. Fp. = 133°C.

Furan durch Decarboxylierung der Brenzschleimsäure bei einer Temperatur von 205–215°C [15] in einer Ausbeute von 68,2%. Kp. = 30,5–32°C/741 Torr, $d_4^{20} = 0,9366$, $n_D^{20} = 1,4220$.

β -[*Furyl-(2)-acrylsäure* aus Furyl-(2)-aldehyd und Malonsäure in wasserfreiem Pyridin [15] in einer Ausbeute von 85,5%. Fp. = 140°C.

2-Vinylfuran durch Decarboxylierung der Furylacrylsäure bei einer Temperatur von 300°C unter katalytischer Einwirkung von calciniertem Natriumcarbonat [16] in einer Ausbeute von 42,0%. Vor dessen Verwendung wurde es redestilliert. Kp. = 98°C/750 Torr, $n_D^{20} = 1,4985$, $d_4^{20} = 0,9308$.

Furylacrolein durch Reaktion des Furyl-(2)-aldehyds mit Acetaldehyd [15] in einer Ausbeute von 62,1%. Fp. = 50°C.

3-(2-Furyl)propionaldehyd durch Hydrierung von Furylacrolein in Methanol bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 100 at, mit 5% Raney-Nickel, in einer Ausbeute von 47,1%. Kp. = 80–85°C/15 Torr, $n_D^{20} = 1,4769$, $d_4^{20} = 1,0590$.

3-(2-Furyl)propanol durch Hydrierung von Furylacrolein in Methanol bei einer Temperatur von 45°C, einem Druck von 100 at, mit 5% Raney-Nickel, in einer Ausbeute von 37,9%. Kp. = 98–100°C/13 Torr, $n_D^{20} = 1,4763$, $d_4^{20} = 1,0606$.

3-(2-Tetrahydrofuryl)propanol durch Hydrierung von Furylacrolein in Methanol bei einer Temperatur von 180°C, einem Druck von 200 at, mit 2% Raney-Nickel, in einer Ausbeute von 32%. Kp. = 107–107,5°C/13 Torr. $n_D^{20} = 1,4563$, $d_4^{20} = 1,4557$.

2-Äthylfuran durch Hydrierung von 2-Vinylfuran bei einer Temperatur von 50°C, einem Druck von 200 at, mit 5% Raney-Nickel, in einer Ausbeute von 78,2%. Kp. = 92°C/746 Torr, $n_D^{20} = 1,4356$.

Furfurylalkohol durch Hydrierung von Furyl-(2)-aldehyd bei einer Temperatur von 160°C, einem Druck von 160 at, mit 4% Adkins-Katalysator, in einer Ausbeute von 80%. Kp. = 68°C/10 Torr, $d_4^{20} = 1,1350$, $n_D^{20} = 1,4860$.

Tetrahydrofurfurylalkohol durch Hydrierung von Furyl-(2)-aldehyd bei einer Temperatur von 170°C, einem Druck von 136 at, mit 4% Adkins-Katalysator und 2% Raney-Nickel, in einer Ausbeute von 75,0%. Kp. = 48°C/2,5 Torr, $n_D^{20} = 1,4479$, $d_4^{20} = 1,0448$.

Elektrolytwasserstoff (Chemische Werke W. Pieck, Nationalunternehmen, Nováky). Gehalt an Sauerstoff maximal 0,1 Vol.%, an Quecksilber maximal 0,25 mg/m³.

Synthesegas, ein Gemisch von CO : H₂ = 1 : 1 Vol., hergestellt aus Elektrolytwasserstoff und Kohlenmonoxid (Mährische Chemische Werke, Nationalunternehmen, Ostrava). Sauerstoffgehalt maximal 0,2 Vol.%.
 Dikobaltoctacarbonyl, Co₂(CO)₈, durch Carbonylierung ausgeglühten Kobalt(II)-acetats in Petroläther [17]. Bei der Hydroformylierung wurde es in kristallischer Form dosiert.

Raney-Nickelkatalysator wurde durch Aktivierung einer Nickel-Aluminium-Legierung mit einem Gehalt von 49,1% Nickel mittels Natriumhydroxids in einer Konzentration von 30% erhalten. Nach dem Durchwaschen mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde er unter Isopropylalkohol aufbewahrt.

Adkins-Katalysator wurde durch Zersetzung einer Fällung von Ammoniumdichromat, Kupfer(II)-nitrat und Calciumnitrat hergestellt [18].

Übrige Chemikalien waren kommerzielle Erzeugnisse der Fa. Lachema, Nationalunternehmen, Brno, in der Reinheit p. a. und ch. r.

Arbeitsverfahren

Die Hydroformylierungen wurden in einem Pendelautoklav aus rostfreiem Chromnickelstahl, mit elektrischer Heizung, von einem Inhalt von 0,25 l und mit einer Anzahl von 45 Ausschlägen/Minute, durchgeführt. Die Temperatur des Autoklavs wurde mit einer Genauigkeit von ± 1°C reguliert. Hydroformyliert wurde stets ein Mol der Furanverbindung mit 1 Mol% Dikobaltoctacarbonyl (3,42 g), d. i. 1,1786 g Co/Mol. Der Autoklav wurde bei einem Anfangsdruck des Kohlenmonoxids von 60 at auf 160°C erhitzt, worauf der Druck durch Nachdrücken von Synthesegas auf 250 at reguliert wurde. Sollte der Druck um 20 at fallen, so wird Synthesegas wiederum auf 250 at nachgedrückt. Die Reaktionsdauer bis zur Druckstabilisierung betrug rund 4 Stdn.

Nach dem Auskühlen wurde das Reaktionsprodukt von Kobalt befreit, u. zw. in einer Wasserstoffatmosphäre (10 at) durch Erhitzen auf 160°C für eine Dauer von 1 Std. Die Kobaltsuspension wurde aus dem Produkt durch Zentrifugieren abgetrennt. Die einzelnen Stoffe wurden aus dem Produkt durch eine Einstufen-Destillation isoliert.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit wurden auf der Grundlage des Verbrauchs an Synthesegas ermittelt (p_0 — Anfangsdruck, p_t — Druck in der Zeit t , p_t — Enddruck) gemäß der Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung [19, 20]. Für die graphische Auswertung haben wir die Methode der kleinsten Quadrate benutzt.

Analytische Methoden

Die Produkte und Rohstoffe haben wir mittels folgender Verfahren identifiziert und bestimmt:

Gaschromatographie. Apparat „Chrom 3-FID“, Länge der Trennsäule 0,5 m, Durchmesser 3 mm, Durchflußmenge des Wasserstoffs 45 cm³/Minute, des Sauerstoffs 400 cm³/Minute, des Stickstoffs 30 cm³/Minute, die stationäre Phase 5% Carbowax 20 M auf Chezasorb II, Korngröße 0,2–0,3 mm, Temperatur der Trennsäule 120°C. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Standards und einer Gegenüberstellung der Retentionszeiten durchgeführt.

Infrarotspektrometrie. Gerät UR-10 (Zeiss, Jena).

Hydroxylzahl nach der Verley–Bölsingschen Acetylierungsmethode.

Carbonylzahl mittels der Hydroxylamin-Methode.

Bromzahl mittels der Bromid–Bromat-Methode.

Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften der Produkte der Hydroformylierung von Furanderivaten und die identifizierten Verbindungen werden in Tabelle 1 angeführt.

Das Produkt der Hydroformylierung des Furans weist im Bereich 3450 cm⁻¹ eine Absorptionsbande auf, die der Hydroxylgruppe entspricht, und im Bereich 1730 cm⁻¹ die Bande der Carbonylgruppe. Die Infrarotspektren im Bereich 3600–800 cm⁻¹ des Tetrahydrofurfurylalkohols aus der Hydroformylierung und des Standards sind identisch. In gleicher Weise bestätigten auch die chromatographischen Retentionszeiten, 2,1 Minuten, die Identität dieser beiden Stoffe.

Das Infrarotspektrum des Produkts der Hydroformylierung des 2-Methylfurans weist zwei charakteristische Absorptionsbanden auf, u. zw. im Bereich 3450 cm⁻¹ der Hydroxylgruppe und 1730 cm⁻¹ der Carbonylgruppe, wodurch die Durchführung der Hydroformylierung des 2-Methylfurans und der darauffolgenden partiellen homogenen Hydrierung des Produkts unter Beweis gestellt wird. Neben nicht-durchreagiertem 2-Methylfuran erhielten wir durch Fraktionierung das 2-Methyltetrahydrofuran und eine Mischfraktion. Die Infrarotspektren des 2-Methyltetrahydrofurans aus der Hydroformylierung und des hergestellten 2-Methyltetrahydrofurans sind identisch. Bei der Mischfraktion haben wir im Hinblick auf die hohe Hydroxyl- und Carbonylzahl angenommen, daß dies ein Gemisch von 5-Methyltetrahydrofuryl-(2)-alkohol (Kp. = 72°C/12 Torr) [22] und von 5-Methyltetrahydrofuryl-(2)-aldehyd ist, das bisher nicht beschrieben wurde. Es gelang nicht, dieses Gemisch zu trennen. Das Infrarotspektrum der Mischfraktion und das beschriebene Spektrum des 2,5-Dimethyltetrahydrofurans [23, 24] sind einander im Bereich von 700–1470 cm⁻¹ ähnlich. Es kann angenommen werden, daß die Absorption bei 1080 cm⁻¹ der Bindung C—O—C zugehörig ist, zugleich aber auch der Bindung C—O in der Hydroxylgruppe, die Bande bei 1380 cm⁻¹ gehört der Gruppe CH₃—, bei 2680–3000 cm⁻¹ der Gruppe CH₃— und —CH₂—, und die Absorption bei 3400 cm⁻¹ der Gruppe —OH zu. Die ausdrucksvolle Absorption bei 1730 cm⁻¹ kommt der

Tabelle 1

Produkte der Hydroformylierung von Furanderivaten

Hydroformyliertes Furanderivat	Analyse des Produkts Zahl mg KOH/g		Identifizierte Produkte	Ausbeute [%]	Bemerkung
	Hydroxyl-	Carbonyl-			
Furan	120,0	34,4	Tetrahydrofurfurylalkohol	22,9	Phenylurethan Fp. = 57,3°C, Lit. [21] 56,6–57,8°C, Kp. = 49–50°C/3 Torr, $d_4^{20} = 1,0450$, $n_D^{20} = 1,4476$
2-Methylfuran	119,0	47,7	2-Methyltetrahydrofuran	4,0	Kp. = 78–80°C/740 Torr, $d_4^{20} = 0,8560$, $n_D^{20} = 1,4082$
			5-Methyltetrahydrofuryl- (2)-aldehyd	12,0*	* Berechnet auf hydroformyliertes 2-Me- thylfuran
			5-Methyltetrahydrofurfu- ryl-(2)-alkohol		Kp. = 71–100°C/12 Torr, $d_4^{20} = 1,4480$, $n_D^{20} = 0,9892$, Hydroxylzahl 304,0 mg KOH/g, Carbonylzahl 54,0 mg KOH/g
2-Äthylfuran	120,0	61,5	—	—	Bei der Fraktionierung polymerisierte das Produkt
2-Vinylfuran	44,6	113,5	3-(2-Furyl)propionaldehyd	28,1	Kp. = 80–85°C/12 Torr, $d_4^{20} = 1,0600$, $n_D^{20} = 1,4762$
			3-(2-Furyl)propanol	8,0	Kp. = 98–100°C/13 Torr, $d_4^{20} = 1,0620$, $n_D^{20} = 1,4766$, Hydroxylzahl 440,0 mg KOH/g
			3-(2-Tetrahydrofuryl)pro- panol	6,2	Kp. = 107–107,5°C/13 Torr, $d_4^{20} = 1,0069$, $n_D^{20} = 1,4563$
Methylester der Brenzschleimsäure	23,0	0	Methylester der Tetrahydro- brenzschleimsäure	47,9	Bromzahl des Produkts 2,0 g Br ₂ /100 g
Furyl-(2)-aldehyd	71,5	815,0	—	—	Die Hydroformylierung in methanoli- scher Lösung 51 g Furyl-(2)-aldehyd und 63 g Methanol. Bei der Fraktionierung polymerisierte das Produkt

Carbonylgruppe des Aldehyds zu. Die Annahme der Anwesenheit von Aldehyd in der Mischfraktion vermochten wir durch Hydrierung zu bestätigen (3 cm³ der Fraktion in 50 cm³ Isopropylalkohol, 3 g Adkins-Katalysator, 150°C, 220 at, 3 Stdn.). Das Infrarotspektrum der hydrierten Fraktion weist keine charakteristische Absorption für die Carbonylgruppe auf.

Nach der Fraktionierung des Produkts der Hydroformylierung des 2-Vinylfurans und Abtrennung des nichtumgesetzten Rohstoffs haben wir gemäß der physikalischen Konstanten [25–28] und der Infrarotspektren die einzelnen Bestandteile identifiziert. Die Fraktion mit der charakteristischen Absorption für den Furanring (die Bereiche 740, 890, 1015, 1520, 1605, 3120 und 3150 cm⁻¹), mit einer Absorption bei 1730 cm⁻¹ für die Carbonyle der aldehydischen Gruppe, mit einer Absorption bei 2845 und 2932 cm⁻¹ für —CH in der Gruppe —CH₂— ist das 3-(2-Furyl)propionaldehyd. Das Spektrum der Fraktion ist mit dem Spektrum des hergestellten Stoffs identisch. Eine weitere Fraktion mit einer Hydroxylzahl 440 mg KOH/g (theoretisch 445 mg KOH/g) haben wir durch den Vergleich mit dem Infrarotspektrum des hergestellten Stoffs als 3-(2-Furyl)propanol identifiziert. Das Infrarotspektrum der Fraktion 107–107,5°C/13 Torr war mit dem Spektrum des hergestellten 3-(2-Tetrahydrofuryl)propanols übereinstimmend.

Gemäß der Analyse des Produkts der Hydroformylierung des Methylesters der Brenzschleimsäure (Tabelle 1) ist zu ersehen, daß keine Hydroformylierung stattgefunden hat, der Ester wurde nur zum Teil homogen hydriert. Das Infrarotspektrum des Produkts ist jenem Spektrum gleich, wie es der Methylester der Brenzschleimsäure aufweist. Es treten keine charakteristischen Absorptionen für die Formyl- und Hydroxylgruppe in Erscheinung. Zum Vergleich haben wir das bisher nicht beschriebene Spektrum des Methylesters der Tetrahydrobrenzschleimsäure aufgenommen. Die destillative Trennung der beiden Ester konnte infolge der zueinander nahe liegenden Siedepunkte nicht durchgeführt werden. Die Mengen des Methylesters der Brenzschleimsäure und der Tetrahydrobrenzschleimsäure wurden chromatographisch bestimmt und diese Stoffe wurden durch die Retentionszeiten identifiziert, die für den nichthydrierten Ester 7,65 Minuten und für den Tetrahydrobrenzschleimsäure-Ester 6,25 Minuten betragen.

Jene Stoffe, die sich durch Hydroformylierung des 2-Äthylfurans und des Furyl-(2)-aldehyds bilden, konnten nicht identifiziert werden, weil bei der Trennung das unbeständige Reaktionsgemisch verharzte.

Zwecks eines gegenseitigen Vergleichs der Reaktivität der einzelnen Furanverbindungen haben wir die Geschwindigkeit deren Hydroformylierung unter gleichen Bedingungen festgestellt. Das Furyl-(2)-aldehyd als solches verharzte bei der Hydroformylierung durch den Einfluß der sauren Reaktion des Kobalthydridotetracarbonyls. In Anwesenheit von Methanol haben wir eine vorübergehende Bildung des stabileren Dimethylacetals und ebenso eine allfällige Bildung des Acetals aus dem Produkt der Hydroformylierung angenommen. Die Abhängigkeit der Hydroformylierung der einzelnen Furanverbindungen von der Zeit wird in Abb. 1 gezeigt, die Geschwindigkeitskonstanten bei 160°C und die relative Geschwindigkeit der Hydroformylierung und der gleichzeitigen Hydrierung im Vergleich mit dem Furan führt Tabelle 2 an.

Die Ergebnisse geben zu erkennen, daß die Hydroformylierung der Furanerivate in analoger Weise vor sich geht wie bei konjugierten Dienen, wobei bereits unter mäßigen Reaktionsbedingungen zum großen Teil die primär entstandene Formylverbindung homogen zum alkoholischen Tetrahydrofuranerivat hydriert wird.

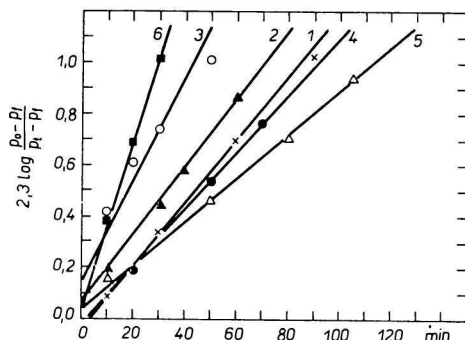


Abb. 1. Geschwindigkeiten der Hydroformylierung des Furans und dessen Derivate.
1. Furan; 2. 2-Methylfuran; 3. 2-Äthylfuran; 4. 2-Vinylfuran; 5. Methylester der Brenzschleimsäure; 6. Furyl-(2)-aldehyd in methanolischer Lösung.

Die ermittelte Carbonylzahl erfaßt nur in geringem Maß die primär gebildeten Aldehyde, die zu isolieren uns nicht gelungen ist. Sie umfaßt jedoch auch jene Carbonylverbindungen, die durch die Folgereaktionen entstanden sind. Die Folgereaktionen der Aldehyde und Alkohole werden durch Dikobaltoctacarbonyl, resp. Kobalhydridotetracarbonyl [21] katalysiert. Bei der Hydroformylierung der Furanerivate unter den diesem Studium unterzogenen Bedingungen waren die Konversionen der Furanverbindungen zu höhersiedenden, näher nicht identifizierten Nebenprodukten rund 30%.

Das hydroformylierte Furanerivat wurde deshalb ungewöhnlich leicht hydriert, denn durch die Hydroformylierung wird die Konjugation der Furanverbindung aufgehoben. Die in α -Stellung substituierten Furanerivate werden gleichzeitig unter mäßigen Bedingungen der Hydroformylierung zu den entsprechenden Tetrahydrofuranerivaten hydriert. Bei der Hydroformylierung des alleinigen Furans, das zum Teil aromatischen Charakter aufweist, wird durch Hydrierung kein Tetrahydrofuran gebildet. Im Hydroformylierungsprodukt des Furans haben wir nur Tetrahydrofurfurylalkohol identifiziert, wobei man auf das Vorhandensein von primär gebildetem Tetrahydrofuryl-(2)-aldehyd auf Grund der Carbonylzahl des

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten und relative Geschwindigkeit der Hydroformylierung und Hydrierung von Furanverbindungen

Hydroformylierter Stoff	Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$\frac{k_{\text{Stoff}}}{k_{\text{Furan}}}$
Furan	8,8	1
2-Methylfuran	12,5	1,44
2-Äthylfuran	12,9	1,46
2-Vinylfuran	20,6	2,34
Methylester der Brenzschleimsäure	11,1	1,26
Furyl-(2)-aldehyd in methanolischer Lösung	32,9	3,74

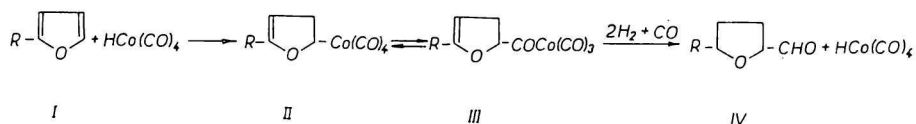
Produkts zu urteilen vermag. Im Hydroformylierungsprodukt des 2-Methylfurans haben wir 2-Methyltetrahydrofurfuryl-(2)-alkohol und 2-Methyltetrahydrofuran nachgewiesen.

Der sich erhöhende Induktionseffekt der Alkylgruppe kommt auch durch die anwachsende Geschwindigkeit der Hydroformylierung des 2-Methylfurans und des 2-Äthylfurans im Vergleich mit Furan zum Ausdruck (Tabelle 2).

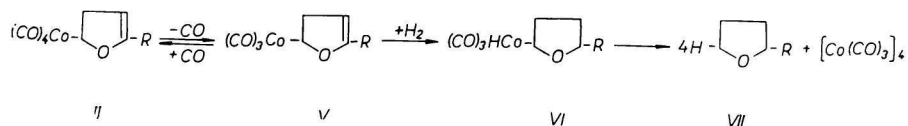
Die wesentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydroformylierung des 2-Vinylfurans weist auf den Konjugationseffekt der Vinylkette mit dem Furanring hin. Es erscheint die Annahme einer intensiven Aktivierung des β -Kohlenstoffs der Vinylgruppe als berechtigt. Durch die Hydroformylierung des 2-Vinylfurans bildet sich nur das 3-(2-Furyl)propionaldehyd und aus diesem entstandene Produkte, u. zw. das 3-(2-Furyl)propanol und das 3-(2-Tetrahydrofuryl)propanol. Eine Hydroformylierung des α -Kohlenstoffs der Vinylgruppe und die Bildung des Isoaldehyds trat infolge sterischer Hinderungen nicht ein. Die Hydrierung des Vinylfurans unter mäßigen Bedingungen einer homogenen Katalyse wird durch die Konjugation der Vinylgruppe und des Furankerns inhibiert. Aus den gleichen Gründen tritt auch am Furankern des 2-Vinylfurans keine Hydroformylierung ein.

Bei der Hydroformylierung des Methylesters der Brenzschleimsäure wird durch den Einfluß des nucleophilen Substituenten der Carbonylgruppe, bei Beeinträchtigung des aromatischen Charakters des Furanderivats, die elektrophile Hydroformylierung nicht bewerkstelligt, sondern es tritt im wesentlichen nur eine homolytische Wasserstoffaddition an den Furankern des Methylesters der Brenzschleimsäure unter Bildung des Methylesters der Tetrahydrobrenzschleimsäure ein.

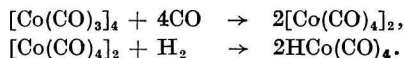
Wir nehmen an, daß die Hydroformylierung des Furans und dessen Derivate (*I*) mit der Addition des Kobalhydridotetracarbyls unter Entstehung des 4,5-Dihydrofurylkobalttetracarbylderivats (*II*) beginnt, das gleichgewichtsmäßig zum 4,5-Dihydrofurylacylkobaltricarbylderivat (*III*) isomerisiert. Dieses wird durch Einwirkung von Synthesegas zum aldehydischen Derivat (*IV*) bei gleichzeitiger Regeneration des Hydroformylierungskatalysators hydriert. Die Entstehung instabiler Dihydroderivate von Furanverbindungen als vorübergehende Zwischenprodukte der Hydrierung wurde bereits früher unter Beweis gestellt [25].



Bei einer homogen katalysierten Hydrierung der Furanderivate, die in einigen Fällen als Parallelreaktion bei der Hydroformylierung zustande kommt, nehmen wir ein Gleichgewicht der Additionsverbindung 4,5-Dihydrofurylkobalttetracarbyl- (*II*) und der 4,5-Dihydrofurylkobaltricarbyl-Verbindung (*V*) an, die durch



Wasserstoffeinwirkung das Hydridotricarbonylderivat (VI) unter gleichzeitiger Hydrierung des Dihydrofuranrings darbietet. Das Hydridotricarbonylderivat (VI) zerfällt zur Tetrahydrofuranverbindung (VII) und zum Tricarbonyl des Kobalts, aus dem durch Einwirkung von Synthesegas das Dikobaltoctacarbonyl, resp. das Kobalhydridotetracarbonyl regeneriert wird:



Die Autoren danken Frau Dipl. Ing. A. Bielická, die unter der Leitung des Herrn Dipl. Ing. M. Šingliar, CSc., die Infrarotspektren gemessen hat, sowie Herrn Dipl. Ing. I. Štvočík für die Ausführung der chromatographischen Analysen.

Literatur

1. Norton J. A., *Chem. Rev.* **31**, 319 (1942); *Chem. Abstr.* **37**, 868 (1943).
2. Falbe J., *Synthesen mit Kohlenmonoxid*, S. 34. Springer-Verlag, Berlin 1967.
3. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1097 (1961).
4. Husebye S., Jonassen H. B., Moore W., *Acta Chem. Scand.* **18**, 1581 (1964); *Chem. Abstr.* **62**, 2793 (1965).
5. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., *Chem. Zvesti* **17**, 629 (1963).
6. Esso Research and Engineering Co., *Brit. Patent* 747 493 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 459 (1957).
7. Adkins H., Williams J. L. R., *J. Org. Chem.* **17**, 980 (1952).
8. Asinger F., *Chemie und Technologie der Monoolefine*, S. 655. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
9. Adkins H., Krsek G., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3051 (1949).
10. Wender I., Levine R., Orchin M., *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4375 (1950).
11. Whitman G. M., *U. S. Patent* 2 462 448 (1946); *Chem. Abstr.* **43**, 4287 (1949).
12. Nienburg H., *BRD Patent* 800 400 (1950); *Chem. Abstr.* **45**, 1625 (1951).
13. Bird C. W., *Chem. Rev.* **62**, 291 (1962).
14. Mistrík E. J., *Tschechoslow. Patent* 101 695 (1961).
15. Mnždojan A. L., *Sintezy geterocikličeskich sojedinenij*, Tom. 1 und 2. Izdatelstvo Akademii Nauk Arm. SSR 1956, 1957.
16. Hanuš M., *Diplomarbeit*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1958.
17. Wender I., Greenfield H., Orchin M., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2656 (1951).
18. Connor R., Folkers K., Adkins H., *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 1138 (1932).
19. Natta G., Ercoli R., *Chim. Ind. (Milano)* **34**, 503 (1952).
20. Mistrík E. J., Durmis J., *Chem. Zvesti* **23**, 286 (1969).
21. Mistrík E. J., *Chem. Prùm.* **13**, 622 (1963).
22. Cologne J., Girantet A., *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **254**, 498 (1962); *Chem. Abstr.* **56**, 15471 (1962).
23. Katritzky A. R., *Fizičeskije metody v chimii geterocikličeskich sojedinenij*, S. 486. Izdatelstvo Chimija, Moskau 1966.
24. Barrow G. M., Searles S., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 115 (1953).
25. Dunlop A. P., Peters F. N., *The Furans*. Reinhold, New York 1953.
26. Smith J. C., Rallings R. J., *J. Chem. Soc.* **1953**, 618; *Chem. Abstr.* **48**, 6422 (1954).
27. Burdick H., Adkins H., *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 438 (1934).
28. Russel C. R., Kliem A., Erickson W. O., Hafner L. S., Schniepp L. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4543 (1952).

Übersetzt von K. Ullrich