

Darstellung von 5-Methylfurfural

Chemikalien

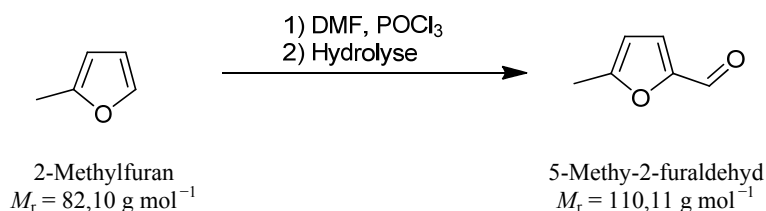
Tab. 1 Chemikalien. – Edukte und Hilfsstoffe.

16,4 g (0,200 mol) 2-Methylfuran	R: 11, 23/24/25 S: 16, 33 F: – [534-22-5]	$Kp = 63-66\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,910\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,432-1,434$ $M_r = 82,10\text{ g mol}^{-1}$
14,6 g (0,200 mol) Dimethylformamid	R: 20/21.1, 36, 61 S: 45, 53.1 F: – [68-12-2]	$Kp = 153-155\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,948\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,430$ $M_r = 73,10\text{ g mol}^{-1}$
30,7 g (0,200 mol) Phosphoroxidchlorid	R: 14, 22, 26, 35, 48/23 S: 7/8, 26, 36/37/39, 45 F: 19, 21 [10025-87-3]	$Kp = 105-110\text{ °C}$ $d_4^{20} = 1,675\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,461$ $M_r = 153,33\text{ g mol}^{-1}$

Tab. 2 Chemikalien. – Produkt.

5-Methyl-2-furaldehyd	R: 36/37/38 S: 26, 36 F: – [620-02-0]	$Kp = 187-189\text{ °C}$ $d_4^{20} = 1,105\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,530$ $M_r = 110,11\text{ g mol}^{-1}$
-----------------------	--	---

Reaktionsgleichung



Reaktionsmechanismus

Zur Formylierung von 2-Methylfuran zu 5-Methyl-2-furaldehyd dient die nach A. VILSMEIER (1894-1962) benannte Reaktion, eine Umsetzung Elektronen-reicher Aromaten oder Heteroaromaten mit Dimethylformamid: Dabei wird zunächst das eigentliche Formylierungs-Reagenz, ein Iminium-Salz (Elektrophil), generiert, das mit dem Aromaten eine elektrophile Substitutionsreaktion eingeht; anschließende Hydrolyse des dabei gebildeten Adduktes führt zum Produkt.

Dimethylformamid **1** reagiert mit Phosphoroxidchlorid zu den beiden im Gleichgewicht stehenden Iminium-Salzen **3** und **4**, die in einer elektrophilen Substitutionsreaktion mit 2-Methylfuran **5** zum Iminium-Salz **6** reagieren, das anschließend zu 5-Methyl-2-furaldehyd **7** hydrolysiert wird (Abb. 1).

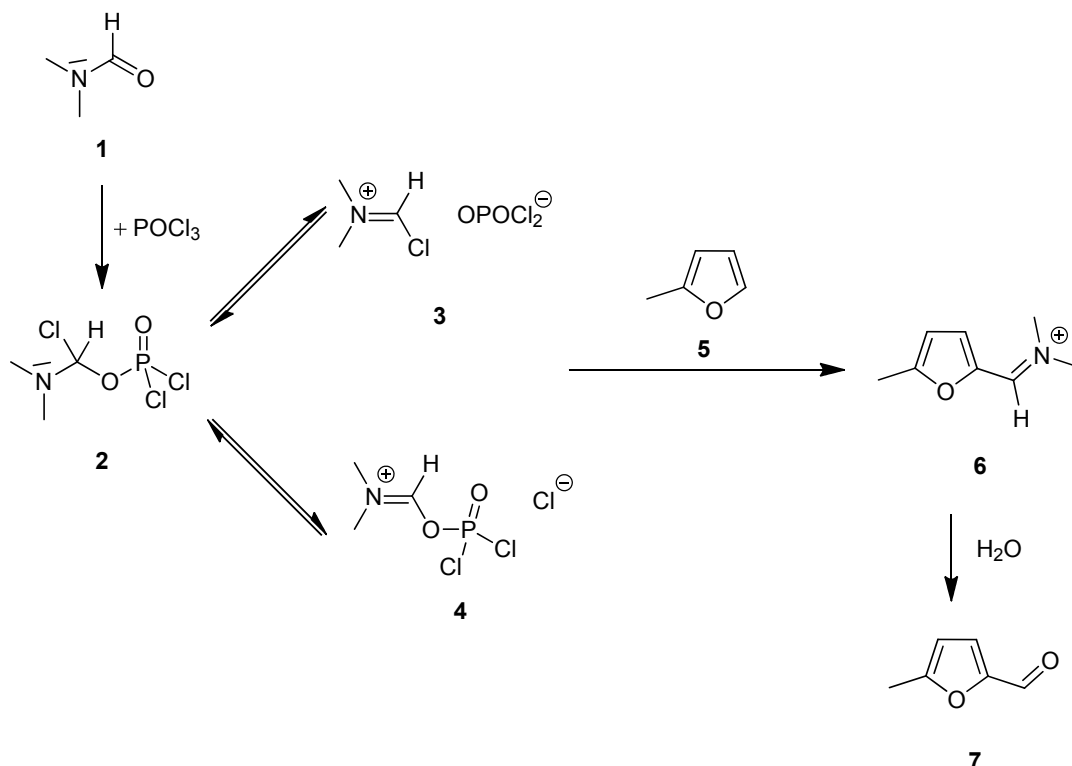


Abb. 1 Reaktionsmechanismus. – VILSMEIER-Reaktion.

Versuchsdurchführung

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurde zu einer Mischung aus 16,4 g (0,200 mol, 1,0 eq.) 2-Methylfuran und 14,6 g (0,200 mol, 1,0 eq.) *N,N*-Dimethylformamid unter Eiskühlung, so dass die Innentemperatur 10 °C nicht überstieg, 30,7 g (0,200 mol, 1,0 eq.) Phosphoroxidchlorid getropft. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 5 °C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt und in 800 mL Eiswasser gegossen. Nach Neutralisation der Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat wurde über Nacht stehen gelassen und anschließend mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand unter Vakuum fraktioniert.

Auswertung

Tab. 3. Auswertung. – Produktausbeute und Produkteigenschaften.

theoretische Ausbeute:	22,0 g	(0,200 mol)
Literaturausbeute [1]:	15,4 g	(0,140 mol, 70 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	12,1 g	(0,110 mol, 55,0 % der Theorie, 78,6 % der Literatur)
Literaturbrechungsindex [2], n_D^{20} :	1,530	
experimenteller Brechungsindex, n_D^{20} :	1,529	
Literatursiedepunkt [1], Kp_{13} :	77 °C	
experimenteller Siedepunkt, Kp_{15} :	80 °C	

Literatur

- [1] ausgegebene Arbeitsvorschrift.
 [2] Fluka-Katalog 2001/2002.