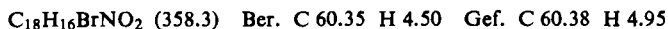
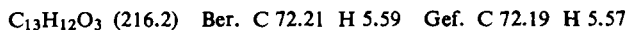


unter Farbvertiefung fast vollständige Lösung ein. Man beläßt 12 Std. bei Raumtemperatur im Dunkeln, saugt dann das entstandene gelbgrüne Kristallmehl ab und wäscht es mit trockenem Äther; Ausb. 5.8 g (92% d. Th.). Schmp. 149—150° (aus Äthanol/Äther). *IV* färbt sich am Licht und bei längerer Lagerung braun, wobei der Schmelzpunkt leicht ansteigt. In Wasser ist diese Verbindung sehr leicht mit grüner Farbe löslich.



2-Methyl-3-[α -hydroxy-äthyl]-naphthochinon (V): In einem verschließbaren Erlenmeyer-Kolben löst man 1.8 g *IV* in 50 ccm Wasser, überschichtet mit 50 ccm Benzol und gibt unter kräftigem Schütteln tropfenweise verd. Natronlauge zu. Nach dem Erreichen des p_{H} 8 wird das inzwischen dunkel gewordene Benzol abgetrennt, von harzigen Bestandteilen befreit, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man klärt in der Siedehitze kurz mit Aktiv-Kohle und destilliert darauf das Benzol i. Vak. ab. Der ölige Rückstand kristallisiert nach geraumer Zeit teilweise. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig Benzol erhält man einige Zentigramme blaßgelber Nadeln vom Schmp. 108.0—108.5°. Mit Chlorwasserstoff in Eisessig geben sie 2-Methyl-3-[α -chlor-äthyl]-naphthochinon, Schmp. 145—146°²⁾.



LILLY CAPUANO

Mitbearbeitet von URSULA HAHN-RIEHN¹⁾

Einfluß des Heteroatoms
auf die Reaktion heterocyclischer Aldehyde mit Diazomethan, II²⁾

Notiz zur Reaktion von Furfurol, α -Thionaphthaldehyd und β -Furaldehyd mit Diazomethan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 25. Juli 1960)

Während bei der Umsetzung von Furfurol mit ätherischer Diazomethanlösung kein Epoxyd, sondern 2-Acetyl-furan entsteht, wird α -Thionaphthaldehyd durch Diazomethan quantitativ in Thionaphthyl-(2)-äthylenoxyd umgewandelt. Der verschiedene Verlauf der Reaktionen wird auf den elektromeren Effekt des Heteroatoms zurückgeführt. β -Furaldehyd liefert mit Diazomethan 3-Acetyl-furan.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 5gliedrige heterocyclische Aldehyde war auf Grund der positiven Polarisierung der α -Ringkohlenstoffe durch das Heteroatom im Sinne der Theorie der abwechselnden induzierten Polarität³⁾ bei Aldehyden der α -Reihe Epoxydbildung zu erwarten, während in der β -Reihe mit der Bildung von Methylketon zu rechnen war.

¹⁾ Aus der Diplomarb. U. RIEHN, Univ. Saarbrücken 1959.

²⁾ I. Mitteil.: L. CAPUANO, Chem. Ber. **92**, 2670 [1959].

³⁾ Vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 196 [1935]. S. auch l. c. ²⁾.

Wie bereits von T. YABUTA und T. TAMURA⁴⁾ festgestellt wurde, liefert Furfurol im Widerspruch zu obigen Erwägungen mit ätherischer Diazomethanlösung hauptsächlich 2-Acetylfuran. Bei Wiederholung dieser Reaktion wurde keine Epoxydbildung beobachtet. α -Thionaphthaldehyd⁵⁾ dagegen wird von Diazomethan quantitativ in Thionaphthyl-(2)-äthylenoxyd (I) umgewandelt.

Das „anomale“ Verhalten des Furfurols läßt sich erklären, wenn man für den Verlauf der Reaktion mit Diazomethan in der Reihe der 5gliedrigen heterocyclischen Aldehyde außer dem induktiven Effekt des Heteroatoms noch elektromere Effekte heranzieht: Nach L. PAULING und V. SCHOMAKER sind an der Kernmesomerie des Furans Grenzformen mit negativem α -C (Typ II) stärker beteiligt als solche mit negativem β -C (Typ III), deren Beitrag gering ist⁶⁾. Möglicherweise wird beim Furfurol Struktur II noch durch den Effekt der Aldehydgruppe begünstigt (in IV), so daß das Verhalten des Furfurols mit Diazomethan in der Art eines



Aldehyds mit „negativem“ Radikal verständlich ist. Ähnliche Verhältnisse dürften beim α -Thiophenylaldehyd vorliegen⁵⁾.

Thionaphthen dagegen geht bekanntlich die gewöhnlichen aromatischen Substitutionsreaktionen in β -Stellung ein, wofür die Beteiligung der stabilen Kekulé-Struktur (V) mit negativem β -C an der Kernmesomerie verantwortlich gemacht wird⁷⁾. Grenzformel V könnte dann auch die Reaktionsweise von α -Thionaphthaldehyd mit Diazomethan als Aldehyd mit „positivem“ Radikal erklären.

Es schien nunmehr interessant, den Verlauf der Reaktion am β -Furanaldehyd zu studieren, da durch die Einschaltung eines zweiten C zwischen das Heteroatom und die Carbonylgruppe eine Umkehrung der Effekte des Heteroatoms auf das Carbonyl-C und somit ein „Alternieren“ der Bildung von Epoxyd und Methylketon zu erwarten war³⁾. β -Furanaldehyd reagiert jedoch mit ätherischer Diazomethanlösung *ähnlich* wie Furfurol, indem er 3-Acetyl-furan (VI) bildet, das durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wurde; Epoxydbildung wurde nicht beobachtet.

Der normalen Furankernmesomerie, die Grenzformen vom Typ II mit niedriger Elektronendichte am β -C bevorzugt, wirkt hier der Effekt der Carbonylgruppe entgegen, der die Grenzstruktur III mit negativem β -C begünstigt (in VII).



Die Untersuchung wurde durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützt, wofür diesen Stellen und Herrn Prof. Dr. B. EISTERT verbindlichst gedankt sei.

⁴⁾ J. agric. chem. Soc. Japan 19, 546 [1943], zit. nach C. A. 46, 965 b [1952]. Siehe auch J. RAMONCZAI und L. VARGHA, J. Amer. chem. Soc. 72, 2737 [1950].

⁵⁾ α -Thionaphthaldehyd wurde ursprünglich an Stelle von α -Thiophenylaldehyd untersucht, weil letzterer mit Diazomethan keine definierbaren Produkte liefert. In Wirklichkeit besteht keine Parallelität, wie im folgenden ausgeführt wird.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1769 [1939]. Der α -dirigierende Effekt des Ring-O wird auf diese Weise erklärt.

⁷⁾ D. FUKUSHIMA in Heterocyclic Compounds (Elderfield), Bd. II, S. 147 (Verl. John Wiley & Sons, New York, 1950).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thionaphthyl-(2)-äthlenoxyd (I): In die Lösung von 6 g α -Thionaphthaldehyd in 60 ccm Äther wurde eine äther. Diazomethan-Lösung aus 30 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach 4 Tagen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der krist. Rückstand auf Ton abgepreßt und mehrmals aus wenig Petroläther umkristallisiert. Leicht sublimierbare Nadeln vom Schmp. 54–55°, die allmählich gelb werden.

$C_{10}H_8OS$ (176.2) Ber. C 68.16 H 4.58 S 18.19 Gef. C 68.07 H 4.77 S 17.67

*Derivat mit 2,4-Dinitro-thiophenol*⁸⁾: Die äthanolische Lösung von I wurde mit einer Auflösung von 2,4-Dinitro-thiophenol in einer gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung 30 Min. stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt: gelbes, körniges Pulver, das sich bei raschem Erhitzen bei 110° zersetzt.

$C_{16}H_{12}N_2O_5S_2$ (376.4) Ber. N 7.44 S 17.03 Gef. N 7.10 S 16.60

*3-Acetyl-furan (VI)*¹⁾: In die Lösung von 1.3 g β -Furanaldehyd in 30 ccm Äther wurde bei –30° eine äther. Diazomethan-Lösung aus 7 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach 5-tägigem Aufbewahren bei 0° wurde dem Reaktionsgemisch noch eine zweite Portion Diazomethan aus der gleichen Menge Nitrosomethylharnstoff zugegeben und noch 3 Tage bei 0° stehengelassen. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das eine Carbonylreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab, jedoch keine Epoxydreaktionen zeigte. Die Destillation ergab ca. 0.5 g, Sdp. 215–217°, und einen harzigen Rückstand. Das Destillat war nicht analysenrein, bildete aber ein gut kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 227° (aus Dioxan/Wasser).

$C_{12}H_{10}N_4O_5$ (290.2) Ber. C 49.66 H 3.47 N 19.30 Gef. C 49.22 H 3.90 N 19.37

⁸⁾ Allg. Arbeitsvorschrift nach Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 429, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

© Verlag Chemie, GmbH. 1961 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 Fernschreiber 04 – 65 516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. – Preis jährlich DM 190. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. – Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. – Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. – Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. – Banken: Dresdner Bank A.G., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank A.G., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 820 26. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.