

Eiji Niwa^{*}), Hiroo Aoki, Hiroshi Tanaka, Katsura Munakata und Mitsuo Namiki

Furan-thiol-(2) und Furan-selenol-(2)

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Nagoya (Japan)

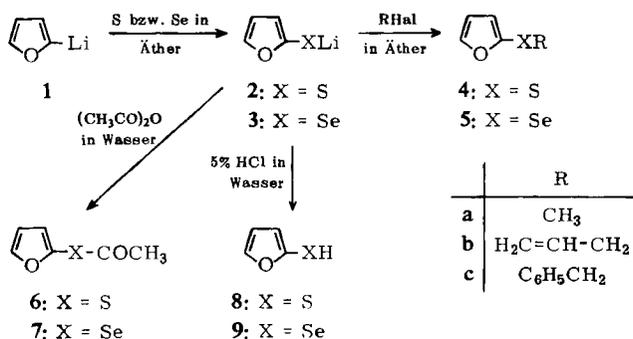
(Eingegangen am 26. April 1966)



Ausgehend von α -Furyllithium werden Derivate des Furan-thiols-(2) (8) und -selenols-(2) (9) dargestellt. Freies 8 und 9 sind nur in alkalisch-wäßrigem Medium stabil.



Albert¹⁾ und andere Autoren²⁾ haben über 2-Hydroxy-furan berichtet, das nur in der Ketoform, d. h. als 2-Butensäure- γ -lacton und 3-Butensäure- γ -lacton existiert. Ferner wiesen Eugster und Mitarbb.³⁾ kürzlich nach, daß 3-Hydroxy-furan und seine Homologen auch als tautomeres 2-Furenidon-(4) existiert. Über die Natur des Furan-thiols-(2) und -selenols-(2) sind die Literaturangaben jedoch lückenhaft und widerspruchsvoll.



Ausgehend von α -Furyllithium (1)⁴⁾ haben wir auf dem skizzierten Weg Furan-thiol-(2) (8) synthetisiert. Durch Einwirkung eines Moläquiv. Schwefel auf eine Lösung von 1 in Äther entstand das Lithiummercaptid 2, das wir ohne Isolierung direkt in ätherischer Lösung mit Alkylhalogeniden zu den Thioäthern 4a—c umsetzten.

Zur Darstellung des Thioesters 6 kochten wir die wäßrige Lösung von 2 mit Acetanhydrid. Das freie Thiol 8 war durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung von 2 nur in geringer Ausbeute erhältlich: das gelbe Öl verharzt bei Luftzutritt über Nacht. Das

^{*}) Neue Anschrift: Nahrungsmittel-Institut, Fakultät der Fischerei der Präfekturuniversität von Mie, Tsu, Mie (Japan).

¹⁾ A. Albert, *Heterocyclic Chemistry, an Introduction*, the Athlone Press, University of London 1959.

²⁾ z. B. A. A. Morton, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, McGraw Hill Book Co. Inc., 946.

³⁾ A. Hofmann, W. v. Philipsborn und C. H. Eugster, *Helv. chim. Acta* **48**, 1322 (1965).

⁴⁾ E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka und K. Munakata, *Chem. Ber.* **99**, 712 (1966).

IR-Spektrum beweist das Vorliegen der Thiolform und schließt die Thionform aus. Unsere Befunde lassen erkennen, daß Furan-thiol-(2) nur in alkalisch-wäßriger Lösung oder in Form seiner Ester beständig ist.

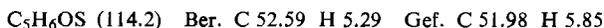
Auf analogem Weg gewannen wir über das Lithiumselenid **3** die entsprechenden Selenverbindungen **5a–c**. Da auch der Selenolester **7** durch Kochen der wäßrigen Lösung von **3** mit Acetanhydrid in guter Ausbeute erhältlich ist, muß Furan-selenol-(2) (**9**) in Alkalilösung stabil sein. Die Isolierung des freien Selenols gelang uns jedoch trotz vorsichtiger Neutralisation der wäßrigen Lösung des Lithiumselenids **3** nicht.

Fräulein *Kiyoko Nakane* und Fräulein *Mieko Hamaji* danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

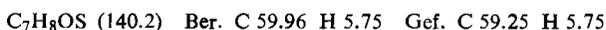
Beschreibung der Versuche

1. *Lithiumsalz 2 des Furan-thiols-(2) (8) (in Ätherlösung)*: Zur Suspension von 1.5 g *Lithium* in 50 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren 16.8 g *Brombenzol* tropfen. Die exotherme Reaktion wird durch 30 min. Erhitzen zu Ende geführt. Nach dem Erkalten trägt man 10.0 g *Furan* ein, danach (unter Kühlung auf 4°) 3.5 g *Schwefel*. Metallierung und Schwefelung verlaufen sehr rasch.

2. *Methyl- α -furyl-sulfid (4a)*: Die nach 1. dargestellte *Ätherlösung von 2* versetzt man unter Rühren direkt mit 15.2 g *Methyljodid*. Nach kurzem Erhitzen gießt man auf Eis, wäscht die abgetrennte Ätherschicht mit 5-proz. Salzsäure, 5-proz. Natronlauge sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, zieht den Äther ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak.: 4.3 g (35%) **4a** vom Sdp.₉ 42–43°.



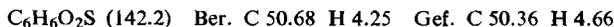
3. *Allyl- α -furyl-sulfid (4b)*: Analog erhält man aus der *Ätherlösung von 2* mit 12.8 g *Allylbromid* 10.3 g (70%) **4b** vom Sdp.₁₀ 54–56°.



4. *Benzyl- α -furyl-sulfid (4c)*: Mit 13.5 g *Benzylchlorid* entstehen analog 12.2 g (60%) **4c** vom Sdp.₇ 106–109°.



5. *Furan-thiol-(2)-acetat (6)*: Die nach 1. hergestellte *Ätherlösung von 2* schüttelt man 2 mal mit je 50 ccm *Wasser* aus, versetzt die vereinigten Wasserextrakte (ca. 80 ccm) mit 11 g *Acetanhydrid* und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten extrahiert man den Neutralanteil mit Äther, wäscht den Auszug mit 5-proz. Salzsäure, 5-proz. Natronlauge sowie mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert: 6.8 g (45%) **6** mit Sdp.₁₀ 70–71°.



6. *Furan-thiol-(2) (8)*: Die nach 5. erhältliche *wäßr. Lösung von 2* wird (unter Kühlung!) mit 5-proz. *Salzsäure* titriert, das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers destilliert man das verbleibende braune Öl i. Vak. und isoliert eine Spur **8** mit Sdp.₁₂ 38–40°.

IR (flüssig, Film): 3130, 1000, 870/cm (Furankern), 2570/cm (Mercaptogruppe).



7. *Lithiumsalz 3 des Furan-selenols-(2) (9) (in Ätherlösung)*: Zur Suspension von 1 g *Lithium* in 50 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren 12 g *Brombenzol* tropfen. Nachdem alles *Lithium* verschwunden ist, gibt man 10 g *Furan*, sodann 5.7 g *Selen* zu.

8. *Methyl- α -furyl-selenid (5a)*: Aus der nach 7. gewonnenen *Ätherlösung* von **3** entstehen mit 10.1 g *Methyljodid* bei Aufarbeitung wie unter 2. 5.6 g (49%) **5a** vom Sdp.₁₇ 36–37°.

C_5H_8OSe (161.1) Ber. C 37.28 H 3.75 Gef. C 37.29 H 3.49

9. *Allyl- α -furyl-selenid (5b)*: Analog erhält man mit 8.7 g *Allylbromid* 8.2 g (61%) **5b** mit Sdp.₁₂ 40–42°.

C_7H_8OSe (187.1) Ber. C 44.94 H 4.30 Gef. C 44.83 H 3.94

10. *Benzyl- α -furyl-selenid (5c)*: Mit 8.9 g *Benzylchlorid* sind analog 9.7 g (58%) **5c** vom Sdp.₁₅ 145–147° erhältlich.

$C_{11}H_{10}OSe$ (237.2) Ber. C 55.71 H 4.25 Gef. C 55.58 H 4.17

11. *Furan-selenol-(2)-acetat (7)*: Die nach 7. hergestellte *Ätherlösung des Lithiumselenids 3* wird 2mal mit je 50 ccm *Wasser* extrahiert, der wäßr. Auszug sodann mit 7.4 g *Acetanhydrid* versetzt und 1 Stde. erhitzt. Aufarbeitung wie unter 5. liefert 8.7 g (64%) **7** mit Sdp.₁₄ 88–91°.

$C_6H_6O_2Se$ (189.1) Ber. C 38.11 H 3.19 Gef. C 37.81 H 3.19

12. *Versuch der Isolierung von Furan-selenol-(2) (9)*: Vorsichtiges Neutralisieren der nach 11. hergestellten wäßr. *Lösung* von **3** mit 5-proz. *Salzsäure* (unter Kühlung) und Aufarbeitung wie unter 6. führt auch beim Erhitzen des Ölbad auf 200° nicht zu einem isolierbaren Destillat.

[171/66]