

Eine einfache Synthese des 5,5'-Dibrom-2,2'-bifurans, das erste 5,5'-dihalogenierte 2,2'-Bifuran-Derivat

Johannes Reisch* und Iuliu Mester

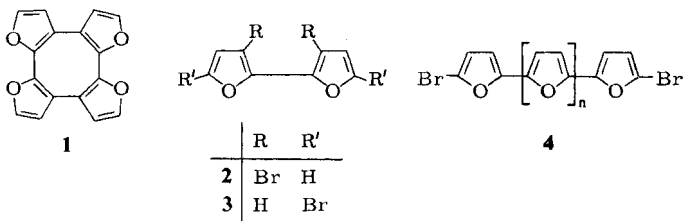
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster,
Hittorffstr. 58–62, D-4400 Münster/Westf.

Eingegangen am 14. Dezember 1978

A Simple Synthesis of 5,5'-Dibromo-2,2'-bifuran, the First 5,5'-Dihalogenated 2,2'-Bifuran Derivative

Bromination of furan with *N*-bromosuccinimide in the presence of HgCl_2 and Et_3N in chloroform gave 5,5'-dibromo-2,2'-bifuran (3) in good yield. Symmetrical dibrominated polyfuran derivatives of type 4 were also obtained as by-products.

Heterocyclopolyaromaten haben in der letzten Zeit zunehmendes Interesse gefunden¹⁾. Als Bausteine dieser Verbindungen dienen symmetrisch dibromierte Diheterocyclen. Zum Aufbau des Cycloocta[1,2-*b*:4,3-*b'*:5,6-*b''*:8,7-*b'''*]tetrafurans (1) wurde z. B. 3,3'-Dibrom-2,2'-bifuran (2) herangezogen¹⁾.



Das isomere 5,5'-Dibrom-2,2'-bifuran (3) war unbekannt, verständlicherweise, denn 5,5'-symmetrisch disubstituierte Bifurane sind bisher allein über die Ullmann-Kondensation 5-substituierter 2-Bromfurane zugänglich gewesen^{2, 3)}.

Im Rahmen von Studien über bioaktive Furan-Derivate sollte 2-Bromfuran möglichst nebenproduktfrei gewonnen werden.

Da die unter den üblichen Bedingungen vorgenommene *N*-Bromsuccinimid-Bromierung des Furans nur zu Harzen führt⁴⁾ und in Gegenwart von Säuren ein Gemisch von 2-Brom- bzw. 2,5-Dibromfuran ergibt⁵⁾, wurde versucht, die Reaktion mit anderen Lewis-Säuren zu katalysieren. In dieser Versuchsreihe wurde ein neuartiger Reaktionsablauf beobachtet: bei der NBS-Bromierung des Furans in Chloroform-Lösung bei 0°C in Gegenwart von HgCl_2 und Triethylamin entsteht zwar erwartungsgemäß ein bromiertes Furan-Derivat, doch ist dieses weder mit 2-Brom- noch 2,5-Dibromfuran identisch. Das säulenchromatographisch leicht zu reinigende Produkt gab sich als 5,5'-Dibrom-2,2'-bifuran (3) zu erkennen. Eine orientierende DC/MS-Analyse des Reaktionsgemisches zeigte die Anwesenheit kleinerer Mengen symmetrisch dibromierter Polyfurane vom

Typ 4. 3 bildet farblose lichtempfindliche Kristalle, die sich bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit unter HBr-Entwicklung langsam grün färben.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Verwendete Spektrometer: $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, Bruker WH-90, $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH-90, MS: RMU-6 D (Hitachi-Perkin-Elmer), 70 eV. — Verwendete Absorbentien: SC: Kieselgel 0.05–0.2 mm (Merck), DC: Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck).

5,5'-Dibrom-2,2'-bifuran (3): Zu 6.8 g (0.1 mol) Furan in 70 ml trockenem CHCl_3 wird unter Eiswasser-Kühlung und kräftigem Rühren nach Zugabe von 200 mg HgCl_2 innerhalb von 10 min die Lösung von 18 g (0.1 mol) *N*-Bromsuccinimid in 400 ml CHCl_3 getropft. Nach 30 min gibt man 10 g (0.1 mol) Triethylamin zu und rührt 10 min bei 0°C nach. Das Reaktionsgemisch wird auf eine kurze (3 × 12 cm) Kieselgelsäule gegossen und mit CHCl_3 eluiert, das Eluat i. Vak. eingedampft und der Rückstand säulenchromatographiert (SiO_2 , Petrolether Sdp. 60–90°C). Die zuerst austretenden Fraktionen (durch DC auf Einheitlichkeit getestet) enthalten 5.8 g (40%) 3, Schmp. 76°C (Petrolether).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.30$ (2H, d, $J = 3.8$ Hz, 3-, 3'-H), 6.45 (2H, d, $J = 3.8$ Hz, 4-, 4'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 109.2$ (C-3, -3'), 114.4 (C-4, -4'), 122.2 (C-5, -5'), 147.9 (C-2, -2'). — MS: $m/e = 294/292/290$ (M^+ , 69%), 213/211 (100), 185/183 (47), 157/155 (23), 132 (24), 104 (19), 76 (56), 50 (36), 38 (46).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ (291.9) Ber. C 32.91 H 1.38 Br 54.75 Gef. C 31.29 H 1.34 Br 56.04

Literatur

- ¹⁾ Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschker und A. Woltermann, Chem. Ber. **111**, 1330 (1978), und dort zit. Literatur.
- ²⁾ S. Coffey (Editor), Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Aufl., Bd. IVA, S. 136 ff., Elsevier, Amsterdam 1973.
- ³⁾ Eine Ausnahme ist 5,5'-Dinitro-2,2'-bifuran, das zwischen den $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ -Nitrierungsprodukten des Furans dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurde: K. Venters, M. Aspöte und D. O. Lolya, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis **1970**, Nr. 2, 10 [Chem. Abstr. **73**, 31375n (1970)].
- ⁴⁾ H. Akashi, S. Hanabusa und R. Oda, J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect. **56**, 536 (1953) [Chem. Abstr. **49**, 8241i (1955)].
- ⁵⁾ J. D. Prugh, A. C. Huitric und W. C. McCarthy, J. Org. Chem. **29**, 1991 (1964).

[467/78]