

Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, IX<sup>1)</sup>**Synthese von Polyfuranen  
durch metallorganische oxidative Kupplung**

Thomas Kauffmann\* und Herbert Lexy;  
mitbearbeitet von Reinhard Kriegesmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

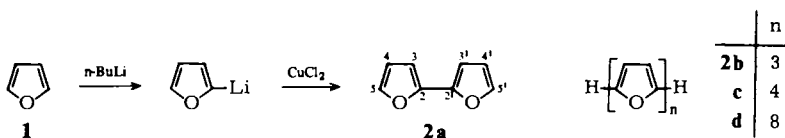
Eingegangen am 10. März 1981

2,2'- (**2a**) und 3,3'-Bifuran (**3**), bisher nur durch ringbildende mehrstufige Synthesen in geringer Ausbeute zugänglich, sowie die noch nicht beschriebenen Verbindungen *all*- $\alpha$ -Terfuran (**2b**) und *all*- $\alpha$ -Quaterfuran (**2c**) wurden durch leicht durchführbare ringverknüpfende Synthesen in 85, 46, 16 bzw. 53proz. Ausbeute erhalten. Lithiierung von **2a** und Umsetzung mit Iod führte zu 5-Iod-2,2'-bifuran (**6b**, 46%). Durch Konkurrenzversuche wurde ansteigende Acidität gegen *n*-Butyllithium in der Reihe Furan < **2a** < **2b** festgestellt.

**Transition Metal Activated Organic Compounds, IX<sup>1)</sup>****Synthesis of Polyfurans by Organometallic Oxidative Coupling**

2,2'- (**2a**) and 3,3'-bifuran (**3**), hitherto only accessible by ring-forming syntheses in small yields, and the unknown compounds *all*- $\alpha$ -terfuran (**2b**) and *all*- $\alpha$ -quaterfuran (**2c**) have been prepared by convenient ring-connecting syntheses in 85, 46, 16, or 53% yield, respectively. Lithiation of **2a** and subsequent reacting with iodine afforded 5-iodo-2,2'-bifuran (**6b**, 46%). According to competition experiments acidity against *n*-butyllithium is increasing in the sequence furan < **2a** < **2b**.

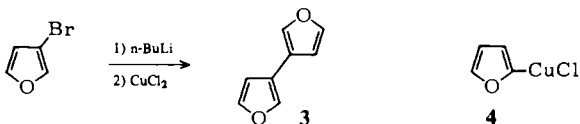
In unserem Laboratorium gelang die Verknüpfung von Furan-Ringen durch metallorganische oxidative Kupplung<sup>2)</sup> zu einem Cyclotetrafuran<sup>3)</sup>. Wir fanden jetzt, daß 2,2'-Bifuran (**2a**)<sup>4)</sup>, *all*- $\alpha$ -Terfuran (**2b**)<sup>4)</sup>, *all*- $\alpha$ -Quaterfuran (**2c**)<sup>4)</sup> sowie 3,3'-Bifuran (**3**)<sup>5)</sup> analog, d. h. gemäß oder analog  $1 \rightarrow 2a$ , bequem erhältlich sind<sup>6)</sup> (Ausbeuten an Reinsubstanz: siehe obige Zusammenfassung der Ergebnisse). – Die beiden Bifurane waren bereits bekannt<sup>7,8)</sup>, aber bisher nur durch mehrstufige ringbildende Synthesen (Gesamtausbeute 14<sup>7)</sup> bzw. 11%<sup>8)</sup>) erhältlich.



## A) Synthesen

Der Erfolg der ringverknüpfenden Synthese des *2,2'*-Bifurans (**2a**) hängt empfindlich von den Reaktionsbedingungen ab: Bei der Lithiierung des Furans (**1**) mit *n*-Butyllithium erwies sich Ether/Tetrahydrofuran (3:1) als Lösungsmittel besonders günstig, da die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist als in Ether<sup>9)</sup> (4 h, 35°C, 80% Lithiierung) und die in Tetrahydrofuran<sup>4)</sup> (1.5 h, 65°C, 80% Lithiierung) beobachtete Dunkelfärbung durch teilweise Zersetzung von **2a** vermieden wird. Durch einen Überschuß an Furan (1.5 mol) muß dafür gesorgt werden, daß das *n*-Butyllithium (1 mol) völlig verbraucht wird, da es sonst bei der Kupplung zu Ausbeuteminderung führt. Als Reagenz für die oxidative Kupplung erwies sich – anders als bei der Synthese von *all-α*-Poly(*N*-alkylpyrrolen)<sup>10)</sup>, wo sich NiCl<sub>2</sub> am besten bewährt hat – CuCl<sub>2</sub> am günstigsten. Wie Tab. 2 (exp. Teil) zeigt, ist die Ausbeute empfindlich von der Reaktionstemperatur abhängig. Das Optimum liegt zwischen –10°C und +10°C. Vermutlich ist bei tieferer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, während bei höheren Temperaturen Zersetzung des Produkts eintritt.

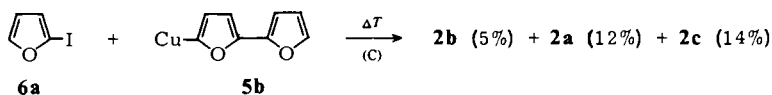
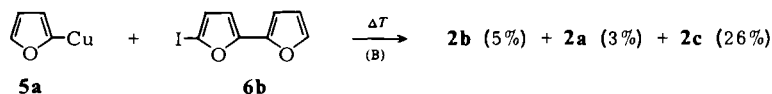
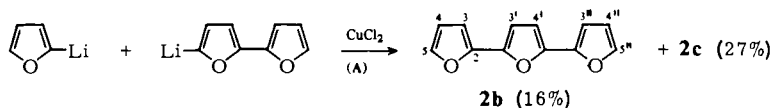
Die bei der *2,2'*-Bifuran-Synthese ermittelten optimalen Bedingungen haben sich auch bei der analogen Synthese des *3,3'*-Bifurans (**3**, 46%) sowie bei der Kupplung **2a** → *Quaterfuran* (**2c**, 53%) bewährt. Im ersten Fall mußte die Vorstufe, das 3-Lithiofuran, durch Brom-Lithium-Austausch dargestellt werden.



Das Quaterfuran **2c** ist in fester Form recht stabil, zersetzt sich aber in Gegenwart von Verunreinigungen oder in Lösung bei Raumtemperatur rasch zu dunkelgefärbten Produkten. Tageslicht beschleunigt diese Prozesse deutlich. Da **2c** im Gegensatz zum *all-α*-Quaterthiophen in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, schien die oxidative Kupplung zu *all-α*-Octifuran (**2d**) leicht möglich. Diesbezügliche Versuche blieben jedoch aus ungeklärten Gründen erfolglos<sup>4)</sup>.

Zur Darstellung des *Terfurans* **2b** wurden die im Schema 1 formulierten Synthesewege A – C eingeschlagen. Obgleich bei A die Bildung der Nebenprodukte **2a** und **2c** vorgeplant schien, erwies sich dieser Weg vorteilhafter als die Wege B oder C<sup>11)</sup>, von denen wegen des günstigen Ergebnisses bei einer analogen *all-α*-Terthiophen-Synthese<sup>6)</sup> besonders B aussichtsreich war. Erstaunlich ist, daß bei A kein Bifuran **2a** entstand. Offenbar wird diese Verbindung, die acider als Furan ist (siehe Abschnitt B), durch 2-Lithiofuran oder die hypothetische Kupferverbindung **4** rasch metalliert und dann zum Quaterfuran **2c** gekuppelt.

Die ebenfalls überraschende Bildung von relativ viel Quaterfuran **2c** bei Weg B läßt darauf schließen, daß in hohem Maße Iod-Kupfer-Austausch gemäß **5a** + **6b** → **5b** und anschließend thermische Zersetzung gemäß **5b** → **2c** oder die „ArCu/ArI-Kupplung“<sup>2)</sup> **5b** + **6b** → **2c** stattfand. Erstaunlich ist auch, daß relativ viel Quaterfuran **2c** die scharfen Reaktionsbedingungen bei Weg B und C (2stündiges Erhitzen in Pyridin auf 110°C) überlebte; vermutlich ist Komplexstabilisierung die Ursache.

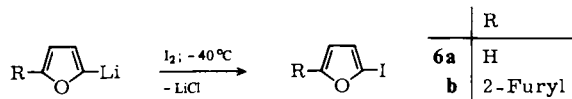
Schema 1<sup>11)</sup>

## B) Eigenschaften

Die *spektroskopischen Daten* (UV, <sup>1</sup>H-NMR, MS) der *all-α*-Polyfurane (siehe Versuchsteil) werden in einer späteren Arbeit zusammen mit entsprechenden Daten von *all-α*-(*N*-Methylpyrrolen) und *all-α*-Polythiophenen diskutiert werden (siehe dazu Lit. <sup>6)</sup>, jeweils S. 9).

Da die *nucleophile Aktivität* gegen Acetylchlorid/Zinn(IV)-chlorid in der Reihe der *all-α*-Polythiophene mit steigender Ringzahl zunimmt<sup>6)</sup>, ist entsprechendes auch bei den *all-α*-Furanen zu erwarten. Zum Nachweis dieses Sachverhalts wurde versucht, die bekannte Acetylierung des Furans mit Acetanhydrid/Zink(II)-chlorid<sup>12)</sup> (80% Ausbeute) auf das 2,2'-Bifuran zu übertragen. Es trat jedoch unter verschiedenen Bedingungen so starke Zersetzung ein, daß aromatische Verbindungen im Reaktionsgemisch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar waren.

Dagegen gelang durch Umsetzen mit je einem Moläquivalent *n*-Butyllithium und Iod die *Iodierung* des 2,2'-Bifurans zum noch nicht beschriebenen Iodid **6b** (46%), das als günstige Ausgangsverbindung für das Terfuran **2b** angesehen wurde (Schema 1). Das zum gleichen Zweck benötigte 2-Iodfuran (**6a**) (65%) wurde analog dargestellt; diese Synthese dürfte den bisher bekannten 2-Iodfuran-Synthesen<sup>13,14)</sup> (32 bzw. 40%) überlegen sein.



Da die *Acidität* gegenüber *n*-Butyllithium in der Reihe der *all-α*-Polythiophene<sup>15,16)</sup> mit steigender Ringzahl zunimmt, war entsprechendes auch bei den *all-α*-Furanen zu erwarten. Wir konnten dies durch Konkurrenzversuche bestätigen, bei denen man die Substanzpaare Furan + **2a** sowie **2a** + **2b** jeweils im Molverhältnis 1:1:1 mit *n*-Butyllithium umsetzte und den Lithiierungsgrad<sup>17)</sup> nach D<sub>2</sub>O-Zugabe NMR-spektroskopisch indirekt ermittelte (Tab. 1).

Tab. 1. Konkurrenzlithierung mit n-Butyllithium

| Stoffpaar   | H/Li-Austausch in $\alpha$ -Stellung zum Heteroatom | Gesamtausbeute an Lithierungsprodukten (%) |
|---|---|--|
| Furan ( <b>1</b> )/<br>2,2'-Bifuran ( <b>2a</b> ) | 17:83   | 80   |
| 2,2'-Bifuran ( <b>2a</b> )/<br>Terfuran <b>2b</b> | 37:63   | 91   |

Die durchgeführten Lithierungsgradbestimmungen erlauben keine Aussage, ob Furan, **2a** und **2b** nur in einer der beiden  $\alpha$ -Positionen oder teilweise auch beidseitig lithiert werden. Beim Furan zeigt die hohe Ausbeute an 2,2'-Bifuran (gaschromatographisch ermittelt maximal 95%), daß mit einem Moläquivalent n-Butyllithium praktisch ausschließlich monolithiert wird. Auch beim 2,2'-Bifuran entsteht eine Dilithiumverbindung höchstens in untergeordnetem Maße, da sich bei der oxidativen Kupplung sowie bei der Iodierung keine Anzeichen für das Auftreten von *all*- $\alpha$ -Quaterfuran bzw. 5,5'-Diiod-2,2'-bifuran ergaben. Dagegen ist bei dem in dieser Hinsicht noch nicht untersuchten *all*- $\alpha$ -Terfuran (**2b**) in beträchtlichem Umfang Bislithierung anzunehmen, da das analoge *all*- $\alpha$ -Terthiophen im Gegensatz zu Thiophen und 2,2'-Bithiophen mit einem Moläquivalent n-Butyllithium in den  $\alpha$ -Positionen erheblich bislithiert wird (Mono-: Dilithiumverbindung = 80:20<sup>15b</sup>).

Aufgrund der Versuchsbedingungen (1 h Erhitzen unter Rückfluß in Ether/Tetrahydrofuran) ist es unzweifelhaft, daß die ermittelte relative Acidität thermodynamisch kontrolliert ist. Die Ursachen für die somit festgestellte zunehmende Stabilität der Lithiumverbindungen mit steigender Ringzahl soll im Zusammenhang mit analogen Erscheinungen bei *all*- $\alpha$ -Polythiophenen<sup>6,15,16</sup>) und *all*- $\alpha$ -(*N*-Alkylpyrrolen)<sup>6,10</sup>) diskutiert werden.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Forschungsprojekt „Ummetallierung“) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N<sub>2</sub> in trockenen N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das eingesetzte n-Butyllithium war in n-Hexan gelöst ( $\approx 2$  M), die Übergangsmetallhalogenide waren wasserfrei. Die bei Säulentrennungen angegebenen Maße bedeuten Säulenlänge und -durchmesser. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 56/60, HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). – <sup>13</sup>C-NMR: FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV. – Verwendete spezielle Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran, Ether = Diethylether, nBuLi = n-Butyllithium. Siedebereich des Benzins 60–90°C.

### 1) 2,2'-Bifuran (**2a**)<sup>4</sup>

#### 1.1) Optimierungsversuche

*Lithierung:* Zur Lösung von Furan in Ether/THF (3:1) wurde nBuLi unter Stickstoff, Eiskühlung und Rühren rasch zugegeben. Um Furan-Verluste durch Mitreißen zu vermeiden, wurde der N<sub>2</sub>-Strom unterbrochen und unter Rückfluß (Intensivkühler) bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 1.5 h) erwärmt. Bei Anwendung einer äquimolaren Menge nBuLi betrug der Lithierungsgrad

des Furans<sup>17)</sup> 80%. Mit dem in allen übrigen Fällen (Tab. 2) gewählten Furan-Überschuß wurde vollständiges Abreagieren des nBuLi erreicht.

**Kupplung:** Es wurde auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit dem Kupplungsreagenz (Tab. 2) versetzt, mit 10 ml des oben genannten Lösungsmittelgemisches gespült und 1 h bei der angegebenen Temp. gerührt. Dann wurde mit 5 ml einer konz. wäßrigen Glycinlösung (Zerstörung wasserbeständiger Kupferkomplexe) hydrolysiert und mit 5 mmol Biphenyl (Bezugssubstanz für die Gaschromatographie) versetzt. Eine Probe der organischen Phase wurde gaschromatographisch auf den Gehalt an **2a** untersucht (Säule: 2.4 m; stationäre Phase: 2.5% SE 52 auf Chromosorb G AW-DMCS, 80–100 mesh; Ofentemp.  $175^{\circ}\text{C}$ ; innerer Standard: Biphenyl).

Tab. 2. 2,2'-Bifuran-Synthese; Variation der Kupplungsbedingungen (Furan:nBuLi = 1.5:1)

| Einwaagen (mmol) |                     | Reaktions-temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Ausb. a) (%) | Einwaagen (mmol) |                      | Reaktions-temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Ausb. a) (%) |
|------------------|---------------------|--|--------------|------------------|----------------------|--|--------------|
| Furan            | Kupplungsreagenz    |  |              | Furan            | Kupplungsreagenz     |  |              |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | -50                                    | 20           | 5                | 6 CuCl <sub>2</sub>  | 0                                      | 72           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | -40                                    | 40           | 10               | 6 CuCl <sub>2</sub>  | 0                                      | 88           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | -30                                    | 72           | 7.5              | 10 CuCl <sub>2</sub> | 0                                      | 85           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | -20                                    | 85           | 7.5              | 5 CuCl <sub>2</sub>  | 0                                      | 80           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | -10                                    | 92           | 7.5              | 6 NiCl <sub>2</sub>  | 25                                     | 30           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | 0                                      | 90           | 7.5              | 6 CuCl               | -10                                    | 55           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | 10                                     | 95           | 7.5              | 6 CoCl <sub>2</sub>  | 30                                     | 10           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | 20                                     | 67           | 7.5              | 6 MnCl <sub>2</sub>  | -10                                    | 20           |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | 30                                     | 35           |                  |                      |  |              |
| 7.5              | 6 CuCl <sub>2</sub> | 40                                     | 5            |                  |                      |  |              |

<sup>a</sup> Gaschromatographisch bestimmt.

### 1.2) Optimale Synthese von **2a**

10.21 g (150 mmol) Furan in 50 ml Ether/THF (3:1) wurden mit 100 ml nBuLi nach 1.1) lithiiert. Es wurde auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt (Bildung eines blaßgelben Niederschlags) und portionsweise mit 16.13 g (120 mmol) CuCl<sub>2</sub> und 50 ml Ether/THF (3:1) versetzt. Die Kühlung wurde entfernt, bis  $-10^{\circ}\text{C}$  erreicht waren, und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Die schwarzbraune Lösung wurde mit 10 ml Methanol protolysiert. Das Gemisch wurde zur Zerstörung von Kupferkomplexen in 100 ml wäßrige konz. Glycinlösung gegossen. Es wurde abgenutscht und der Rückstand mit konz. Glycinlösung und Ether gewaschen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten, mit MgSO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phasen wurden filtriert und bei  $20^{\circ}\text{C}$  im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch (100 × 3 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Benzin) getrennt:

1. Fraktion: 8.55 g (85%) reines 2,2'-Bifuran mit Schmp.  $5^{\circ}\text{C}$  (aus Benzin) und Sdp.  $65^{\circ}\text{C}/12$  Torr (Lit. <sup>7a)</sup>  $63-64^{\circ}\text{C}/11$  Torr; Lit. <sup>7b)</sup>  $65-68^{\circ}\text{C}/14$  Torr). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beweist die Konstitution. - <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 105.31$  (C-4), 111.71 (C-3), 142.71 (C-5), 145.79 (C-2).

2. Fraktion: 0.10 g (1%) Terfuran **2b** (siehe 3)).

3. Fraktion: 0.20 g (2%) Quaterfuran **2c** (siehe 4)).

### 2) 3,3'-Bifuran (**3**) aus 3-Bromfuran <sup>5)</sup>

4.99 g (34.0 mmol) 3-Bromfuran in 75 ml Ether und 25 ml THF wurden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 34.0 mmol nBuLi versetzt. Nach 30 min Rühren wurden 5.51 g (41.0 mmol) trockenes CuCl<sub>2</sub> zugefügt, die Temp. 1 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$ , dann 2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach Hydrolyse mit 50 ml konz. wäßriger Glycinlösung schüttelte man die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml CHCl<sub>3</sub> aus und dampfte

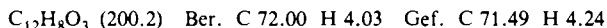
die über  $\text{MgSO}_4$  getrockneten organischen Phasen i. Wasserstrahlvak. ein. Das verbleibende Öl kristallisierte im Kühlschrank bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die Kristalle wurden durch Sublimation bei  $40^\circ\text{C}/10$  Torr (Kühlfingertemp.  $-25^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Es wurden 1.05 g (46%) **3** mit Schmp.  $40-42^\circ\text{C}$  erhalten (Lit.<sup>8)</sup>  $40-45^\circ\text{C}$ ).

### 3) 2,2':5,2''-Terfuran (**2b**)<sup>4)</sup>

3.1) *Lithiierung von 2,2'-Bifuran (2a)*: 2.01 g (15.0 mmol) über  $\text{CaH}_2$  getrocknetes **2a** wurden in 20 ml Ether/THF-Gemisch (3:1) unter Eiskühlung und Rühren mit 15 mmol  $n\text{BuLi}$  versetzt. Dann wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Lithiierungsgrad<sup>17)</sup> betrug 85%.

3.2) *Kupplung des Lithiierungsproduktes mit 2-Lithiofuran*: Die nach 3.1) hergestellte Lösung sowie eine nach 1.1) aus 1.02 g (15.0 mmol) Furan bereitete 2-Lithiofuran-Lösung wurden jeweils auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und die erstere mit  $\text{N}_2$  durch einen Teflonschlauch in die letztere gedrückt. Es wurden 5.11 g (38.0 mmol)  $\text{CuCl}_2$  mit 50 ml Ether/THF (3:1) zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und 1 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurde mit 2 ml Methanol protolysiert, in 50 ml konz. wäßrige Glycinlösung gegossen und analog 1.2) aufgearbeitet. Das dunkelbraune, ölige Rohprodukt wurde im Kugelrohr destilliert:

1. Fraktion ( $50-60^\circ\text{C}/0.02$  Torr): 480 mg (16%) **2b**, das durch Sublimieren bei  $40^\circ\text{C}/0.02$  Torr und Umkristallisieren gereinigt wurde: farblose Nadeln mit konst. Schmp.  $65^\circ\text{C}$  (aus Benzin). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 (3.9), 332 (4.4), 350 nm (4.2). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.47 (dd,  $J_{4,3} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 1.8$  Hz; 2H, 4-H, 4''-H), 6.58 (s, 2H, 3'-H, 4'-H), 6.59 (dd,  $J_{3,5} = 0.8$  Hz; 2H, 3-H, 3''-H), 7.40 (dd, 2H, 5-H, 5''-H). – MS (70 eV):  $m/e = 201$  (16%,  $\text{M}^+ + 1$ ), 200 (100,  $\text{M}^+$ ), 171 (15), 144 (11), 116 (20), 115 (49), 105 (11), 100 (9), 95 (14), 51 (14), 39 (13).



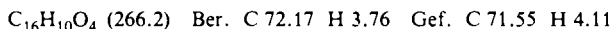
2. Fraktion (ca.  $150^\circ\text{C}/0.02$  Torr): 810 mg (27%) Quaterfuran **2c** (siehe unten).

### 4) 2,2':5',2'':5'',2'''-Quaterfuran (**2c**)<sup>4)</sup>

3.35 g (25.0 mmol) 2,2'-Bifuran (**2a**) wurden nach 3.1) lithiiert. Nachdem die Lösung mit einem Methanol/Trockeneis-Bad auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt war, wurden 4.03 g (30.0 mmol)  $\text{CuCl}_2$  mit 30 ml Ether/THF (3:1) portionsweise zugegeben. Es wurde 1 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt und dann mit 2 ml Methanol protolysiert. Das bei der Aufarbeitung analog 1.2) erhaltene dunkelbraune Öl wurde säulenchromatographiert ( $100 \times 3$  cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Benzin):

1. Fraktion: 1.12 g **2a**.

2. Fraktion: 1.76 g (53%) **2c**, das durch Sublimieren bei  $100^\circ\text{C}/0.02$  Torr und Umkristallisieren als gelbe Kristalle mit konst. Schmp.  $158^\circ\text{C}$  (aus Benzin) erhalten wurde. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 238 (4.1), 274 (4.0), 283 (3.9), 366 (4.6), 386 nm (4.4). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.47 (dd,  $J_{4,3} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 1.8$  Hz; 2H, 4-H, 4'''-H), 6.71–6.61 (m; 6H), 7.41 (dd,  $J_{5,3} = 0.8$  Hz; 2H, 5-H, 5'''-H). – MS (70 eV):  $m/e = 268$  (6%,  $\text{M}^+ + 2$ ), 267 (41,  $\text{M}^+ + 1$ ), 266 (100,  $\text{M}^+$ ), 265 (6), 238 (6), 237 (16), 229 (16), 209 (7), 182 (8), 181 (24), 171 (11), 154 (9), 153 (27), 152 (16), 133 (15), 115 (12), 105 (18), 95 (20), 77 (14), 76 (13), 75 (9), 63 (7), 51 (16), 50 (11), 39 (15), 29 (8).



### 5) Iod-Derivate<sup>4)</sup>

5.1) *2-Iodfuran (6a)*: 5.10 g (75.0 mmol) Furan wurden analog 1.1) mit 50 mmol  $n\text{BuLi}$  lithiiert. Die auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung wurde zügig mit 12.70 g (50.0 mmol) Iod in 50 ml THF versetzt. Es wurde mit 1 ml Methanol protolysiert und dreimal mit je 100 ml 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt. Die getrocknete und filtrierte organische Phase wurde im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des schwarzbraunen öligen Rückstands bei 25 Torr ergab 6.3 g (65%) **6a** mit Sdp.  $58-63^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>13)</sup>  $39-50^\circ\text{C}/14$  Torr).

5.2) *5-Iod-2,2'-bifuran (6b)*: 2.68 g (20.0 mmol) *2,2'-Bifuran (2a)* wurden analog 3.1) mit 20.0 mmol *nBuLi* lithiiert. Die anschließende Umsetzung mit 5.10 g (20.0 mmol) Iod in 30 ml THF sowie die Aufarbeitung erfolgten analog 5.1). Durch Kugelrohrdestillation des öligen Rohprodukts wurden 2.4 g (46%) praktisch reines **6b** mit Sdp. 75 °C/0.4 Torr isoliert. Nach dreimaligem Destillieren kristallisierte das einheitliche (DC) blaßgelbe Öl im Kühlschrank. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes (18 °C) und der Zersetzlichkeit wurde nicht umkristallisiert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.37–6.44 (m, 2H), 6.51–6.59 (m, 2H), 7.39 (dd, 1H, 5''-H). – MS (70 eV): *m/e* = 261 (11%, M<sup>+</sup> + 1), 260 (100, M<sup>+</sup>), 133 (10), 127 (6), 105 (81), 101 (9), 78 (15), 77 (22), 76 (10), 75 (7), 74 (8), 59 (24), 58 (9), 51 (33), 50 (17), 43 (55), 39 (13), 38 (11).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>IO<sub>2</sub> (260.0) Ber. C 36.92 H 1.92 Gef. C 36.82 H 1.86

6) *Bestimmung der relativen Acidität durch Konkurrenzlithiierung*<sup>4)</sup>

6.1) *Furan (1)/2,2'-Bifuran (2a)*: 340 mg (5.0 mmol) **1**, 670 mg (5.0 mmol) **2a** und 5.0 mmol *nBuLi* wurden in 20 ml Ether/THF (3:1) 1 h unter Rückfluß erhitzt und mit 0.2 ml D<sub>2</sub>O deuterolysiert. Durch Destillation wurde in eine Ether/I- und THF/**2a**-Fraktion getrennt. Ergebnisse der Lithiierungsgradbestimmung<sup>17)</sup>: Tab. 1.

6.2) *2,2'-Bifuran (2a)/Terfuran 2b*: 134 mg (1.0 mmol) **2a**, 200 mg (1.0 mmol) **2b** und 1.0 mmol *nBuLi* wurden analog 6.1) umgesetzt und mit 0.1 ml D<sub>2</sub>O deuterolysiert. Die getrocknete und filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch (30 × 1.5 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Benzin) in 2 Fraktionen getrennt. Ergebnisse der Lithiierungsgradbestimmung<sup>17)</sup>: Tab. 1.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: *Th. Kauffmann, G. Beißner, W. Sahn und A. Woltermann*, *Angew. Chem.* **82**, 815 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 808 (1970).

<sup>2)</sup> Übersichtsarbeit: *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **86**, 321 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 291 (1974).

<sup>3)</sup> *Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschker und A. Woltermann*, *Chem. Ber.* **111**, 1330 (1978).

<sup>4)</sup> *H. Lexy*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.

<sup>5)</sup> *R. Kriegesmann*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976.

<sup>6)</sup> *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **91**, 1 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 1 (1979).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> *T. Reichstein, A. Grüssner und H. Zschokke*, *Helv. Chim. Acta* **15**, 1066 (1932). – <sup>7b)</sup> *R. Grigg, J. A. Knight und M. V. Sargent*, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 976.

<sup>8)</sup> *H. Wynberg und J. M. van Reijendam*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 381 (1967).

<sup>9)</sup> *V. Ramanathan und R. Levine*, *J. Org. Chem.* **27**, 1216 (1962).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> *H. Lexy*, Dissertation, Univ. Münster 1978; *Th. Kauffmann und H. Lexy*, *Chem. Ber.* **114**, 3674 (1981), nachstehend. – <sup>10b)</sup> *G. Helming*, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1982.

<sup>11)</sup> Auf die Beschreibung der präparativ unbefriedigenden Synthesen<sup>4)</sup> des Terfurans **2b** nach B und C von Schema 1 wurde im experimentellen Teil verzichtet. Die Cu<sup>I</sup>-Verbindungen wurden aus den entsprechenden Li-Verbindungen durch Umsetzen mit 1 Moläquiv. wasserfreiem CuBr bei –60 °C (1 h) in Ether/THF (3:1) dargestellt. Zur Umsetzung mit den Iodiden wurden diese in Pyridin gelöst zugegeben. Dann wurde die Temperatur unter Abdestillieren von Lösungsmittel auf 110 °C gesteigert und noch 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

<sup>12)</sup> *S. Hillers und I. Berklava*, *Latvijas PSR Zinātņu Akad. Vēstis* **1956**, 53 [*Chem. Abstr.* **51**, 5747 (1957)].

<sup>13)</sup> *H. Gilman und G. F. Wright*, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3302 (1933).

<sup>14)</sup> *Z. N. Nazarova, Y. A. Babaev und T. N. Natal'ina*, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 1431 (1963) [*Chem. Abstr.* **59**, 11390 (1963)].

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> *H.-J. Streitberger*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1971. – <sup>15b)</sup> Dissertation, Univ. Münster 1975.

<sup>16)</sup> *D. Körber*, Dissertation, Univ. Münster 1977.

<sup>17)</sup> Bestimmung des Lithiierungsgrades: Deuterolyse der Reaktionslösung mit überschüssigem D<sub>2</sub>O, Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in CDCl<sub>3</sub> und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterolysegrades.