

Zur Kenntnis der Benzofurancarbonsäuren

Von

J. Derkusch und Inge Specht

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

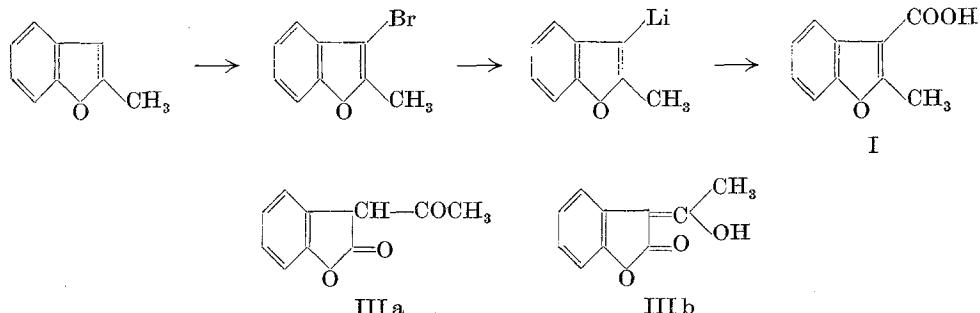
Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1960)

Es wird gezeigt, daß einer von *Pfeiffer* und *Enders* darstellten Verbindung (III) $C_8H_8O_3$, der sie die Struktur einer 2-Methyl-benzofuran-3-carbonsäure (I) zuschrieben, nicht diese Struktur, sondern jene eines 2-Oxo-cumaran-3-äthenols (III b) zukommt.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über die IR-Spektren von Derivaten des Cumarons, über die wir in Bälde an anderer Stelle ausführlich berichten werden, erwies sich das IR-Spektrum einer 2-Alkylbenzofuran-3-carbonsäure als wesentlich. In der Literatur finden sich über die einfachste Säure dieser Verbindungsklasse, die 2-Methyl-benzofuran-3-carbonsäure, widersprechende Angaben.

Pfeiffer und *Enders*¹ beschrieben die Synthese einer Verbindung III mit dem Schmp. 135—136°, für die sich die Konstitution einer 2-Methyl-benzofuran-3-carbonsäure I annahmen. *Geissman* und *Armen*² haben die



¹ P. Pfeiffer und E. Enders, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 247 (1951).

² T. A. Geissman und A. Armen, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1623 (1955).

Säure I in sehr übersichtlicher Weise synthetisiert und geben als deren Schmp. 190—191° an. Sie verweisen auch bereits auf eine mögliche Umlagerung im Verlaufe der *Pfeifferschen Synthese* und diskutieren zwei Strukturen für die Verbindung III, eine Ketoform III a und eine Enolform III b.

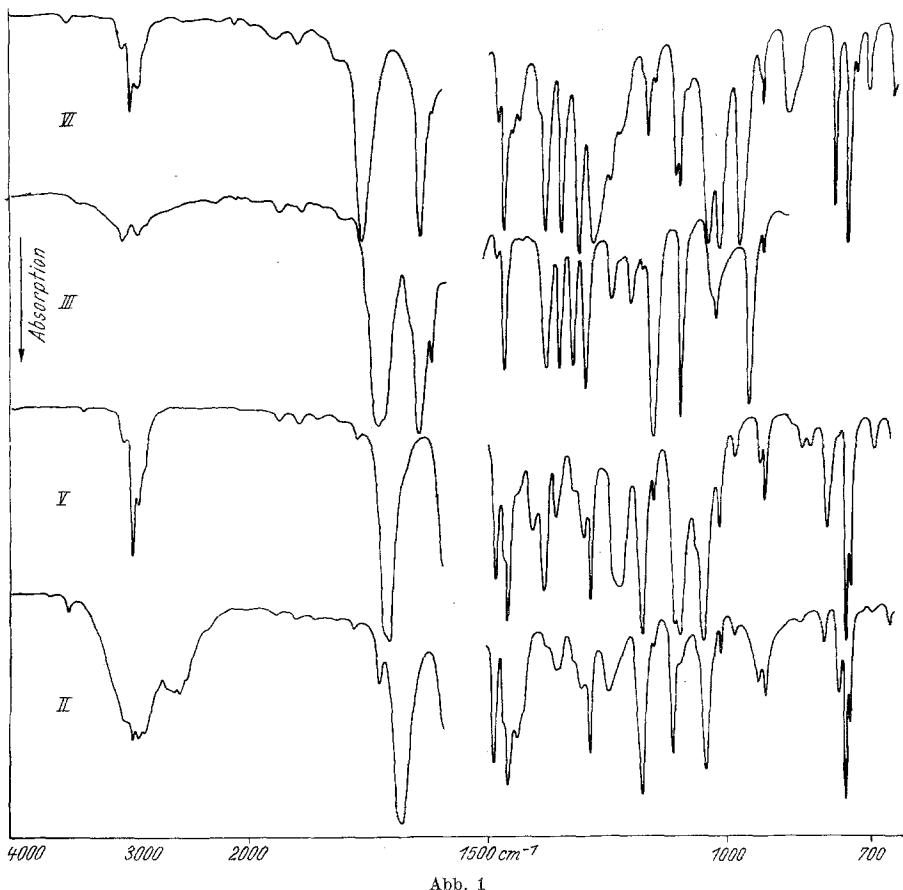
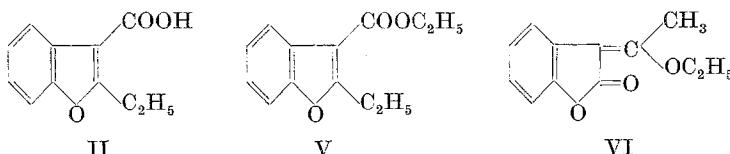


Abb. 1

Die homologe 2-Äthyl-benzofuran-3-carbonsäure II wurde nach *Bisagni, Buu-Hoï und Royer*³ für vergleichende Untersuchungen hergestellt. Mit der Säure I haben wir uns im folgenden nicht befaßt. Weiters haben wir die Diazoäthaneinwirkungsprodukte von II und III (mit V bzw. unter Vorwegnahme unserer im folgenden gewonnenen Ergebnisse mit VI bezeichnet) dargestellt und untersucht.

³ *M. Bisagni, Ng. Ph. Buu-Hoï und R. Royer, J. Chem. Soc. [London] 1955, 3688.*

Die IR-Spektren sind in Abb. 1 in Form ihrer Lösungsspektren (CCl_4 und CS_2) wiedergegeben. Wegen der Schwerlöslichkeit von III ist der längerwellige Bereich dieses Spektrums in Lösung nicht zugänglich.



Erwartungsgemäß zeigt die Verbindung II als Carbonsäure um 2600 cm^{-1} eine breite Bande, das Spektrum der Verbindung III hingegen nur eine breite, ziemlich schwache Bande, welche den CH-Absorptionen um 3000 cm^{-1} überlagert ist. Diese schwache Bande ist einer stark assoziierten OH-Gruppe zuzuordnen, wobei vorläufig eine Carboxylgruppe nicht völlig ausgeschlossen sei. Im Gebiet der Doppelbindungsschwingungen und im Fingerprintgebiet unterscheiden sich jedoch die Spektren der Verbindungen II und III erheblich.

Während die Säure II eine starke CO-Absorption bei 1728 cm^{-1} aufweist, ist eine solche in III bei 1683 cm^{-1} zu erkennen. Weiters fällt auf, daß die starke Bande von 1642 cm^{-1} (in III) bei Verbindung II fehlt. Die deutlichen Unterschiede im Fingerprintgebiet sind der Abbildung ohne weiters zu entnehmen. Es ist auszuschließen, daß bei homologen Verbindungen solche Unterschiede auftreten können. Keines der von uns in einem anderen Zusammenhang untersuchten Cumaronderivate zeigt eine intensive Bande um 1640 cm^{-1} . Der Verbindung III kann daher nicht die Struktur der Säure I zukommen. Ähnliche Unterschiede sind im Doppelbindungsgebiet der Äthylderivate V und VI zu beobachten. Der aus der Säure II gebildete Ester V (Schmp. 34—34,5°) zeigt eine befriedigende Lage der Ester-CO-Bande bei 1710 cm^{-1} und keine Absorption um 1640 cm^{-1} , während die Verbindung VI mit dem Schmp. 128—129,5° zwei intensive Banden bei 1768 und 1639 cm^{-1} zeigt.

Analoge Verhältnisse bezüglich der Strukturzusammenhänge finden sich bei den in Äthanol gemessenen UV-Spektren, die in Abb. 2 wiedergegeben sind.

Das Spektrum der Säure II ist erwartungsgemäß dem des Benzofurans⁴ sehr ähnlich, aber verschieden von dem der Verbindung III. Die UV-Spektren der Äthylderivate V und VI unterscheiden sich von jenen der Stammverbindungen II bzw. III jeweils nur wenig, ja die Spektren von II und V ähneln einander so sehr, daß von einer getrennten Wiedergabe in der Abbildung abzusehen war. Wie gesagt, ähneln einander auch

⁴ R. A. Friedel und M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York: John Wiley & Sons Inc., 1951.

die Spektren von III und VI, jedoch sind die Unterschiede besonders im langwelligen Hauptmaximum zu groß, um eine Beziehung Säure/Ester bei den Verbindungen III und VI annehmen zu können. Schließlich sind die Unterschiede der Spektren von II und III — und dies gilt für die UV-Spektren noch mehr als für die IR-Spektren — zu groß, um von homologen

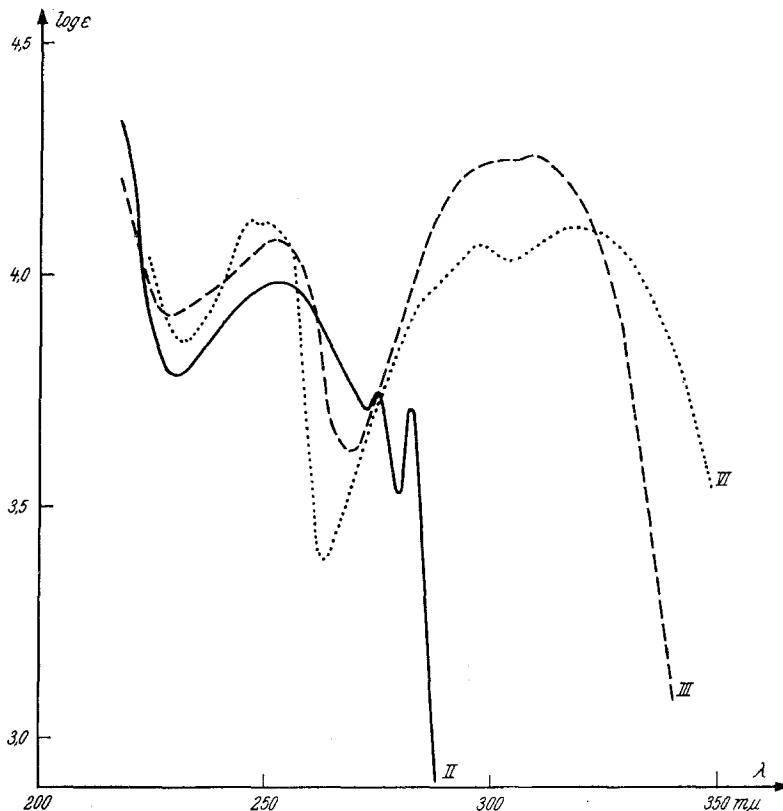


Abb. 2

Verbindungen II und III sprechen zu können, ein weiterer Beweis dafür, daß I und III nicht identisch sind.

Wie bereits erwähnt, stellen Geissman und Armen für die Pfeiffersche Substanz III zwei Strukturen III a und III b zur Diskussion. Die von ihnen beobachtete tiefblaue FeCl_3 -Reaktion von III spricht wie die von uns beobachtete positive Jodoformreaktion auch gegen die Annahme einer Carboxylgruppe und ist mit der Enolstruktur III b weit eher verständlich. Die Tatsache, daß die Verbindung III mit Diazoäthan eine glatte Umsetzung ergibt, macht die Enolform III b für sie wahrscheinlicher als die Ketoform III a. Zudem wäre im IR-Spektrum

von III a die Frequenz eines β,γ -ungesättigten γ -Lactons um 1800 cm^{-1} neben einer normalen Ketonbande um 1720 cm^{-1} zu erwarten. Tatsächlich gefunden wird eine intensive Bande bei 1728 cm^{-1} in III bzw. 1768 cm^{-1} für VI. Diese beiden Frequenzen können mit der Annahme eines $\alpha,\beta'-\beta,\gamma$ -ungesättigten γ -Lactons befriedigend gedeutet werden. Da Vergleichssubstanzen völlig fehlen, kann die $C=O$ -Frequenz eines solchen Lactons nur geschätzt werden. Nun zeigen γ -Lactone eine Carbonylabsorption bei $1760—1780\text{ cm}^{-1}$; bei α,β -Konjugation wird diese Frequenz um etwa 20 cm^{-1} erniedrigt, bei β,γ -ständigen Doppelbindungen um etwa den gleichen Betrag erhöht⁵. Es ist daher anzunehmen, daß $\alpha,\beta'-\beta,\gamma$ -ungesättigte γ -Lactone etwa im Bereich gesättigter γ -Lactone absorbieren. Diese Überlegungen stimmen gut auf die $C=O$ -Frequenz des Äthers VI, während in der freien Enolform III b durch die intramolekulare Brückenbindung die Carbonylfrequenz des ungesättigten γ -Lactons auf 1728 cm^{-1} erniedrigt wird, ein Effekt, wie er bei β -Hydroxyestern in dieser Größe und Richtung zu erwarten ist⁵.

Die intensive Bande bei 1642 (III) bzw. 1639 cm^{-1} in VI ist weit eher einer exocyclischen $C=C$ -Bindung als einer aromatischen zuzuschreiben. Keines der von uns untersuchten Cumaronederivate zeigt eine so hoch liegende aromatische $C=C$ -Frequenz solcher Intensität. Sie ist daher der Lage und Intensität nach als die zum Lacton CO konjugierte exocyclische $C=C$ anzusprechen.

Schließlich ist vorausgreifend zu erwähnen, daß wir eine gut lagekonstante Bande bei ca. 1175 cm^{-1} als charakteristisch für Cumarone ansehen. Diese Bande fehlt in III und VI. Diesem Befund kann aber keine große Bedeutung beigemessen werden, da im weiteren Bereich dieser Bande selbstverständlich die $C—O—C$ von Estern bzw. Lactonen zu erwarten ist.

Aus all diesen Befunden folgt, daß der Verbindung III die Struktur des Enols III b zugeschrieben werden muß.

Herrn Prof. Stetter, Aachen, möchten wir für die freundliche Überlassung einer Probe der Pfeifferschen Substanz danken.

⁵ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt: Steinkopff-Verlag 1955.