

ÜBER DEN BASISCHEN CHARAKTER DER
5,5-DISUBSTITUIERTEN 2,3-BENZO-4,5-DIHYDROFURANOLE-4

A. Fabrycy

Institut für Farbenchemie der Universität Basel (Schweiz)

(Received 23 October 1961; in revised form 22 February 1962)

DIE von Wenus-Danilowa beschriebenen 2,5-Dihydrofuranole besitzen, wie in mehreren Arbeiten^{1,2,3,4} gezeigt wurde, grosse Ähnlichkeit mit den Pyranolen und Benzopyranolen. Wie diese vermögen sie mit starken Säuren beständige Salze zu bilden, für welche die Bezeichnung "Dihydrofuryliumsalze" vorgeschlagen wurde.

Von den beiden für die Dihydrofuryliumsalze in Frage kommenden Carbeniumextremformeln (Ia und Ib) lassen sich zwei Reihen von Benzodihydrofuryliumsalzen ableiten, einmal durch Anellierung eines Benzolrings in 2,3-, zum andern Mal durch Anellierung in 3,4-Stellung (II und III).

Die den Salzen des Typus (II) entsprechenden Carbinolbasen sind die 5,5-disubstituierten 2,3-Benzo-4,5-dihydrofuranole-4 (IV). Den Salzen des Typus (III) entsprechen die 5,5-disubstituierten 3,4-Benzo-2,5-dihydrofuranole-2 (Hydroxyphthalane) (V).

Die Salze des Typus (III) und die entsprechenden Hydroxyphthalane haben wir schon vor einiger Zeit untersucht. Die Salze sind etwas weniger

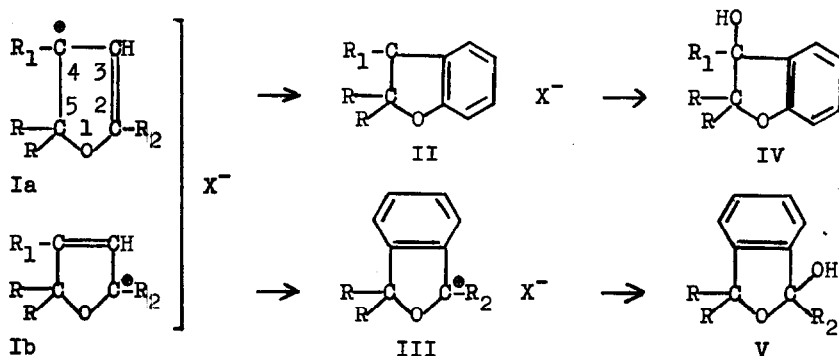
¹ A. Fabrycy, Dissertation, Technologische Hochschule Leningrad 1956.

² E.D. Wenus-Danilowa und A. Fabrycy, J. Allgem. Chem. (Russ.) **26**, 884, 1160, 2958 (1956).

³ E.D. Wenus-Danilowa, L.A. Pawlowa und A. Fabrycy, Westnik Leningrad Uniwersiteta **3**, No. 16, 117 (1956).

⁴ A. Fabrycy, J. Allgem. Chem. (Russ.) **31**, 1548 (1961).

hydrolysenbeständig als die Dihydrofuryliumsalze (I), immerhin ist der basische Charakter der Hydroxyphtalane deutlich ausgeprägt.^{5,6,7} Ausser



anderen wurde auch das 1,3,3-Trimethyl-1-hydroxyphtalan (2,5,5-Trimethyl-3,4-benzo-2,5-dihydrofuranol-2) synthetisiert ($R=R_2=CH_3$ -) und die grosse Reaktivität der Methylgruppe in 1- (bzw. 2-) Stellung ($R_2=CH_3$ -) nachgewiesen. Dabei wurden durch Kondensation mit Aldehyden, Orthoameisensäureester u.a.m. neuartige unsymmetrische und symmetrische Cyanine von bisher unbekanntem Typus erhalten.

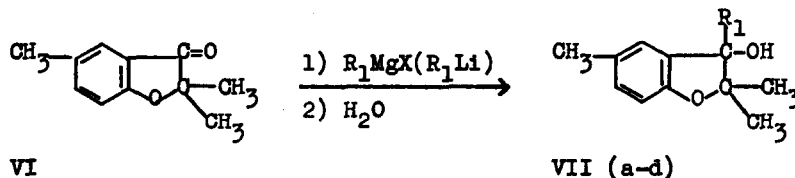
Es erschien daher reizvoll auch die isomeren Benzofuranole des Typus (IV) darzustellen und ihren basischen Charakter zu prüfen. Als Ausgangsmaterial diente das von Auwers⁸ beschriebene 2,2,5-Trimethylcumaranon-3 (IV). Mit Hilfe von magnesium- oder lithium-organischen Verbindungen wurde daraus eine Anzahl bisher unbekannter Verbindungen des Typus (VII) aufgebaut. Diese unterscheiden sich vom Typus (IV) nur durch die Anwesenheit einer Methylgruppe am Benzolring:

⁵ A. Fabrycy, Roczniki Chem. **32**, 1207 (1958); Ibid. **33**, 1307 (1959).

⁶ T. Mazonski und A. Fabrycy, Roczniki Chem. **34**, 197 (1960).

⁷ A. Fabrycy, Roczniki Chem. **34**, 1837 (1960).

⁸ K. Auwers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 77 (1919)



Dargestellt wurden folgende Carbinole:

R ₁	Smp.	Summenformel	Ber. %		Gef. %	
			C	H	C	H
(a) CH ₃ -	89-90°	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	75,0	8,4	75,1	8,6
(b) C ₆ H ₅ -	94-95°	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	80,3	7,1	80,2	7,2
(c) CH ₃ O-C ₆ H ₄ -(p)	90-91°*	C ₁₈ H ₂₀ O ₃	76,0	7,1	76,1	7,1
(d) (CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -(p)	(amorph)	C ₁₉ H ₂₂ O ₂ N	N	4,7	N	4,2

* u. Zers.

In reinem Zustand sind diese Carbinole farblos. Verbindung VII d) liess sich nicht umkristallisieren, doch wurde das Perchlorat (s. S. 178) in analysenreiner Form gefasst. Unserer Erwartung entsprechend zeigen sie basischen Charakter und lösen sich in starken Säuren unter Farbsalzbildung. Die Verbindung mit R₁ = (CH₃)₂N-C₆H₄- gibt bereits mit Eisessig ein tiefviolettes Acetat. Bei den übrigen ist zur Salzbildung starke Säure erforderlich. Die farbigen Perchlorate haben sich in kristallisierter Form fassen lassen. Nur bei der Methylverbindung VII a') (R₁ = CH₃-) gelang dies nicht, doch kann man in starker Salzsäure oder Eisessig-Überchlorsäure das gelbe Farbsalz in Lösung erhalten und sogar zu weiteren Synthesen verwenden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den 2,3-Benzo-4,5-dihydrofuranolen-4 ähnlich wie bei den 3,4-Benzo-2,5-dihydrofuranolen-2

die Basizität geringer ist als bei den Dihydrofuranolen, welche den Dihydrofuryliumsalzen ohne anellierten Benzolring (I) zugrunde liegen.

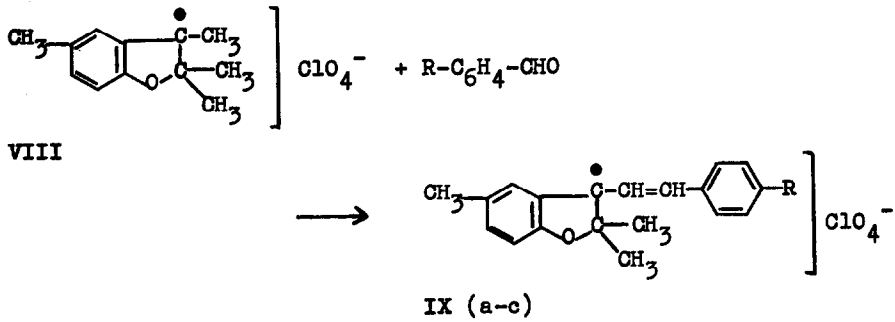
In der folgenden kleinen Tabelle sind von den Perchloraten VII a'-d') die subjektiven Farbtöne der Lösungen in Säure (a), die Absorptionsmaxima (b) der Lösungen in überchlorsäurehaltigem Eisessig sowie das Aussehen in festem Zustand (c) angegeben.

VII	R ₁ =	a	b	c
a'	CH ₃ -	gelb	444mμ	-
b'	C ₆ H ₅ -	rot	384,490mμ	rote Blättchen
c'	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -(p)	violettrot	420,536mμ	fuchsinähnl. Krist.
d'	(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -(p)	violett	538,578mμ	metallisch glänzende grosse Krist.

VII	Summenformel	Ber. %				Gef. %			
		C	H	O	Cl	C	H	O	Cl
b'	C ₁₇ H ₁₇ O ₅ Cl	60,6	5,1	23,8	10,5	62,7	5,9	22,3	8,1
c'	C ₁₈ H ₁₉ O ₆ Cl	59,1	5,0		9,7	59,6	5,4		9,4
d'	C ₁₉ H ₁₉ O ₅ NCl	60,2	5,6	21,1	9,4	60,4	6,0	21,1	9,5

Das Perchlorat VII b' wird bereits durch die Luftfeuchtigkeit partiell hydrolysiert. Dies kommt auch in den etwas unschönen Analysenzahlen zum Ausdruck. Einen definierten Schmelzpunkt besitzen die Perchlorate nicht; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Das nur in Lösung erhältliche Methylcarbeniumsalz (R₁ = CH₃) zeigt die typische Reaktionsfreudigkeit der Methylcarbeniumsalze und lässt sich leicht mit aromatischen Aldehyden kondensieren:



Zunächst einmal wurden die Hemicyanine (IX) aus p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd und Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt:

IX	R =	Lösungsfarbe (Eg)	λ_{\max}	Aussehen
(a)	CH ₃ O-	grünstichig blau	458,606m μ	dunkelblaue Nadelchen
(b)	HO-	grünstichig blau	456,606m μ	glänzende, grauschwarze Nadelchen
(c)	(CH ₃) ₂ N-	blau	606,658m μ	fuchsinähnliche Krist.

IX	Summenformel	Ber. %				Gef. %			
		C	H	O	Cl	C	H	O	Cl
(a)	C ₂₀ H ₂₁ O ₆ Cl	61,1	5,4	24,4	9,1	60,7	5,6	25,3	9,2
(b)	C ₁₉ H ₁₉ O ₆ Cl	60,2	5,1	25,3	9,4	60,1	5,5	25,2	9,4
(c)	C ₂₁ H ₂₄ O ₅ NCl	62,3	5,7	19,8	8,8	62,0	6,1	19,8	8,9

Farbtheoretisch bemerkenswert ist die Tatsache, dass wenigstens die bisher erhaltenen Farbsalze wesentlich tiefer farbig sind als die Isomeren mit 3,4-ständigem Benzolring (III).

Der weitere Ausbau dieser neuen Klasse von Cyaninen ist im Gang.