

HOMOLOGISIERUNG VON 5-RINGAROMATEN MIT DIAZOMETHAN

Eugen Müller, Horst Kessler, Horst Fricke und Harald Suhr

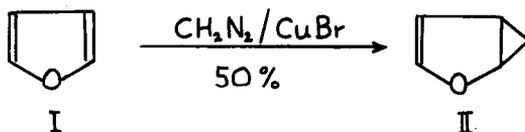
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 11 April 1963)

Die erfolgreiche Ringerweiterung von Benzol und seinen Derivaten mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer-I-salzen (1) veranlaßte uns, auch quasiaromatische 5-Ringheterocyclen wie Furan und Thiophen auf diese Weise mit Diazomethan zu homologisieren.

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Furan und Thiophen ist bekannt. Sowohl die photolytische (2) und katalytische (3) Umsetzung des Furans als auch die thermische (4) und photolytische (2) Umsetzung des Thiophens mit Diazoessigester wird über die Bildung von Cyclopropanverbindungen formuliert. Die entsprechende Reaktion mit Diazomethan ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden.

Die kupfer-I-salzkatalysierte Reaktion des Furans mit Diazomethan liefert mit 50% Ausbeute (bez. auf Diazomethan) 2-Oxa-bicyclo-[3, 1, 0]- Δ^3 -hexen (II).

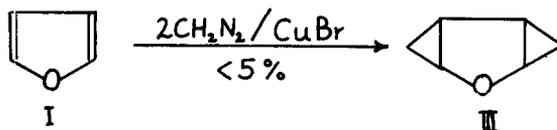


- (1) E. Müller, H. Fricke u. W. Rundel, Z. Naturforsch. **15**^b, 753 (1960).
E. Müller u. H. Fricke, Liebigs Ann. Chem. **661**, 38 (1963).
- (2) G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Angew. Chem. **70**, 504 (1958).
- (3) J. Novak u. F. Sorm, Chem. listy **51**, 1693 (1957).
- (4) W. Steinkopf u. H. Augestad-Jensen, Liebigs Ann. Chem. **428**, 154 (1922).

II stellt eine ätherartig riechende, farblose Flüssigkeit (Kp. 732 76-78° C; $n_D^{20} = 1,4465$; gef.: C 72,89; H 7,22. ber. für C_5H_6O (82,1): C 73,14; H 7,37; Mol.-gew. gef. 85 (nach Beckmann in Benzol); $\lambda_{max}(\log \epsilon) 215 m\mu$ (3,38) in Methanol; $\nu_{Cyclopropan} 1008, 867 cm^{-1}$ (5); $\tau = 4,02; 4,82; 5,64; 8,02; 9,39; 10,00$) dar, die mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion (Furan hellgelb) gibt. Bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator nimmt II ein Mol Wasserstoff auf. Der Strukturbeweis stützt sich auf das NMR-Spektrum mit Banden bei $\tau = 9,39$ und $10,00$ für die Methylenprotonen des Cyclopropanringes (6); auch das IR-Spektrum spricht für diese Formulierung.

Die Homologisierung von I durch Photolyse von Diazomethan verläuft mit etwas geringerer Ausbeute als die kupfer-I-salzkatalysierte Reaktion. Es werden keine Einschleppungsprodukte (Methylfurane) im Gaschromatogramm beobachtet.

Bei Einwirkung größerer Mengen Diazomethan auf Furan erhält man in Gegenwart von Kupfer-I-bromid in Ausbeuten unter 5% Bis-homofuran (2-Oxa-tricyclo- [4,1,0^{1,6},0^{3,5}] -heptan) (III) ($\nu_{Cyclopropan} 1012, 867 cm^{-1}$).

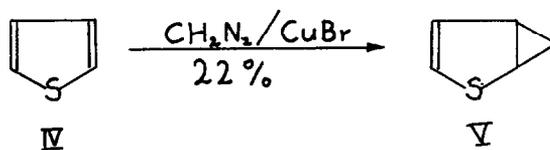


III ist eine farblose Flüssigkeit Kp₇₃₆ 120° (nach Siwoloboff). Die Struktur von III wird durch das IR- und NMR-Spektrum ($\tau = 6,65; 8,44; 9,52$) bestätigt.

Das Thiophen bildet mit **22% Ausbeute** (bez. auf Diazomethan) ein Reaktionsprodukt, dem auf Grund der Spektren die dem Furanhomologen (II) entsprechende Struktur eines 2-Thiabicyclo- [3,1,0] - Δ^3 -hexen (V) zugeschrieben wird.

(5) L. J. Bellamy, Ultrarotspektren und chemische Konstitution 1. Aufl., S. 25, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

(6) L. M. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 52, Pergamon Press, London 1959.



V stellt eine farblose Flüssigkeit (Kp_{730} 130-132° C; $n_D^{20} = 1,5445$; λ_{max} ($\log \epsilon$) 271 (3,26), 243 $m\mu$ (3,49) in Cyclohexan; $\nu_{\text{Cyclopropan}}$ 1024, 870 cm^{-1} (5); $\tau = 4,27$; 7,22; 7,62; 9,00; 9,95 (6) von widerlichem Geruch dar. Es zersetzt sich innerhalb weniger Stunden unter Verharzung. Deswegen fällt vermutlich auch die Schwefelanalyse etwas zu niedrig aus (gef. S 31,5, ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$: S 32,6). Mit Tetranitromethan gibt V eine intensiv rotgelbe Färbung (Thiophen hellgelb).

Das gleiche Produkt (V) entsteht auch bei der photolytischen Zersetzung von Diazomethan in Thiophen, ohne daß C-Alkylierungsprodukte gaschromatographisch nachweisbar sind. Die Ausbeute beträgt 17%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten.