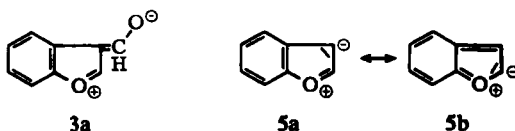


<sup>4)</sup> V. Titoff, H. Müller und T. Reichstein, *Helv. chim. Acta* **20**, 883 (1937).

2 ließ sich mit aktiviertem  $\text{MnO}_2^{5)}$  in 52-proz. Ausbeute zum Aldehyd 3 oxydieren, der durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. Die angenehm nach Bittermandeln riechenden Kristalle vom Schmp.  $39^\circ$  und Sdp.<sub>35</sub>  $145^\circ$  geben die Farbreaktion mit fuchsin-schwefliger Säure. Das IR-Spektrum zeigt eine für arylkonjugierte Aldehyde etwas zu niedrige CO-Frequenz bei  $1687/\text{cm}$ . Möglicherweise ist der Aldehydcharakter von 3 durch die Mitbeteiligung der polaren Grenzstruktur 3a geschwächt. Dies würde erklären, warum 3 im Gegensatz zu Benzofuran-aldehyd-(2) mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung nicht reagiert. Bei Gegenwart von Methanol dagegen ließ sich 3 durch Diazomethan in 3-Acetylbenzofuran (4) umwandeln, das durch sein Semicarbazon charakterisiert und auf Grund seiner Verschiedenheit vom isomeren 3-Propionylbenzofuran gekennzeichnet wurde. Wie bereits erörtert<sup>2)</sup>, ist die Bildung eines Acetylderivats bei der Umsetzung mit Diazomethan charakteristisch für heteroaromatische Aldehyde, die an dem der Aldehydgruppe benachbarten Ring-C einen  $\pi$ -Elektronen-Überschuß aufweisen: ein solcher liegt aber im Benzofuran in Stellung 3 vor, weil von den beiden Resonanzstrukturen 5a die stabilere Kekulé-Struktur enthält.



Erwartungsgemäß zeigt 3 also den Charakter eines Aldehyds mit „negativem“ Rest, indem es sich durch Diazomethan in das Acetylderivat umwandeln läßt — in völliger Analogie zu Thionaphthen-aldehyd-(3) und im Gegensatz zu Thionaphthen-aldehyd-(2) und Benzofuran-aldehyd-(2), die mit Diazomethan das Epoxyd bzw. das  $\beta$ -Ketol bilden und sich somit als Aldehyde mit „positivem“ Rest verhalten<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung wurde durch Mittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt, wofür ich diesen Stellen und Herrn Prof. Dr. B. Eistert herzlich danke.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Benzofuran-carbonsäure-(3)-methylester (1):** In die Lösung von 15 g *Benzofuran-carbonsäure*-(3)<sup>4)</sup> in 60 ccm Äther und 8 ccm Methanol wurde eine äther. *Diazomethan*-Lösung aus 30 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach einer Stde. wurde das Lösungsmittel verjagt und der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 14.4 g 1 als farbloses Öl vom Sdp.<sub>20</sub>  $142$  bis  $143^\circ$  (90%).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$  (176.2) Ber. C 68.16 H 4.58 Gef. C 68.1 H 4.64

**Benzofuryl-(3)-carbinol (2):** In die Suspension von 4.5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ccm absol. Äther wurde unter Rühren die Lösung von 14.5 g 1 in 100 ccm absol. Äther getropft. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß der Äther bis zu Ende der Eintragung im Sieden blieb. Man rührte noch 15 Min. weiter, tropfte sodann 100 ccm Wasser vorsichtig zu, versetzte zur Klärung der gebildeten Emulsion mit etwas 10-proz. Schwefelsäure, trennte die äther. Phase ab und schüttelte die wäBr. Schicht noch 3 mal mit Äther aus. Die vereinigten Äther-

<sup>5)</sup> Hergestellt nach M. Harfenist, A. Bavley und W. A. Lazier, J. org. Chemistry 19, 1608 (1954).

extrakte wurden bis zu neutraler Reaktion mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb 2 als Öl, das nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank oder nach Destillation bei  $\text{Sdp}_{0.01}$   $175^\circ$  kristallisierte: Große, durchsichtige Nadelbüschel vom Schmp.  $47^\circ$  (aus Petroläther).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$  (148.2) Ber. C 72.93 H 5.44 Gef. C 73.0 H 5.41

2 ist leicht löslich in Äther, Äthanol, Chloroform und Benzol, schwerer in heißem Wasser und heißem Petroläther.

*Benzofuran-aldehyd-(3)* (3): 4.0 g 2 in 400 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 30 g „ $\text{MnO}_2$  B<sup>(5)</sup>“ 100 Stdn. geschüttelt. Dann wurde das  $\text{MnO}_2$  abfiltriert und mit  $\text{CCl}_4$  mehrmals ausgewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten  $\text{CCl}_4$ -Lösungen i. Vak. bei Raumtemperatur 3.1 g öliges Rohprodukt, das nach Wasserdampfdestillation oder Destillation bei  $\text{Sdp}_{.35}$   $145^\circ$  in Rosetten vom Schmp.  $39^\circ$  (aus Petroläther) kristallisierte. Wegen der nicht unbeträchtlichen Wasserlöslichkeit und der Flüchtigkeit des Aldehyds sind beide Reinigungsverfahren verlustreich, und die Ausb. an reinem Aldehyd (nach Vakuumdestillation) betrug nurmehr 2.05 g (52%). Der Rückstand der Destillation enthielt gewöhnlich noch geringe Mengen 2, die nochmals oxydiert werden konnten.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$  (146.1) Ber. C 73.98 H 4.14 Gef. C 73.7 H 4.16

*Semicarbazon*: Nadeln vom Schmp.  $212.5^\circ$  (aus Äthanol/Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  (203.2) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.68 Gef. C 58.9 H 4.55 N 20.6

*Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure*: Beim Schütteln von feingepulvertem 3 mit *fuchsin-schwefliger Säure* färbten sich nach wenigen Min. erst die einzelnen Körnchen, nach längerem Stehenlassen auch die Lösung violett. Die Farbe schlug auf Zusatz von Salzsäure nach Blau um und verschwand dann allmählich.

*Reaktion mit Diazomethan*

a) 2.0 g 3 in 20 ccm Äther wurden mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung aus 10 g Nitrosomethylharnstoff versetzt. Nach 3tägigem Stehenlassen und Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der Rückstand zum größten Teil und wurde durch Überführung in das Semicarbazon als unveränderter Ausgangsstoff 3 identifiziert (Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Semicarbazon von 3  $212^\circ$ ).

b) 3-Acetyl-benzofuran (4): 1.5 g 3 in wenig Methanol wurden mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung aus 10 g Nitrosomethylharnstoff versetzt. Am übernächsten Tag wurde von Polymethylen abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. verjagt, der noch ölige Rückstand mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und die äther. Lösung eingedampft. 4 hinterblieb als halbfeste Masse, die zwecks Reinigung in wenig Äthanol gelöst und in das *Semicarbazon* übergeführt wurde. Schmp.  $185^\circ$  (aus Äthanol/Wasser).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  (231.3) Ber. C 62.31 H 5.67 N 18.17 Gef. C 62.7 H 5.81 N 17.2

Das *Semicarbazon* wurde durch kurzes Aufkochen mit *n HCl* zersetzt, die Lösung ausgeäthert und die Ätherextrakte nach Verjagen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der nach Abdampfen des Äthers in Eis/Kochsalz kristallisierende Rückstand auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert: Schmp.  $47.5^\circ$  (Schmp. von 3-Propionyl-benzofuran  $73^\circ$ ; von 3-Acetyl-benzofuran  $39^\circ$ <sup>6)</sup>; Misch-Schmp. mit diesen sowie auch mit 3 stark erniedrigt).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.8 H 5.85

<sup>6)</sup> M. Martynoff, Bull. Soc. chim. France 1952, 1056.