

Hydrolyse und Alkoholyse von l(+)-VI·HCl: 0.17–0.34 mMol Substanz wurden in einem Meßkölbchen in bidest. CO₂-freiem Wasser bzw. reinem absol. Äthanol von 20° rasch gelöst, auf 5.00 ccm aufgefüllt und in einem temperierten 2-dm-Rohr in kleinen Zeitabständen polarimetriert. Die ersten Messungen und erfolgten nach 2.5–4 Min.; Ablesegenauigkeit $\pm 0.01^\circ$. Die Drehungen zum Zeitpunkt „0“ wurden durch graphische Extrapolation ermittelt. Die Enddrehungen stimmten mit den aus den $[\alpha]_D$ -Werten der reinen Endprodukte berechneten gut überein.

J. N. CHATTERJEA und R. R. RAY

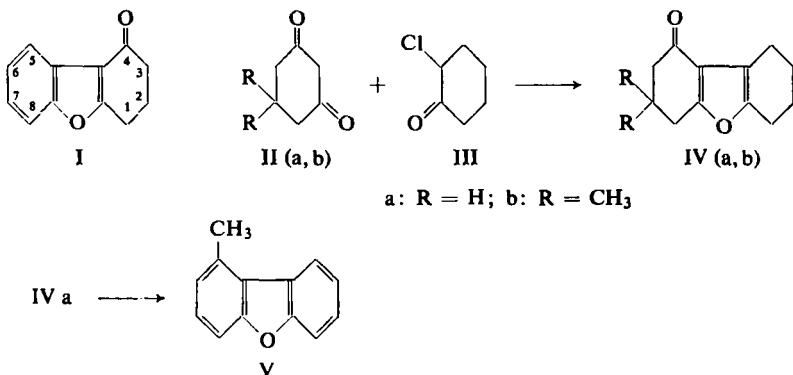
Synthese von Furan-Derivaten, XVIII¹⁾

Notiz über die Synthese von 4-Oxo-octahydro-dibenzofuran

Aus dem Chemischen Laboratorium des Science College, Patna, Indien

(Eingegangen am 20. November 1958)

Die analgetische Wirkung von Dibenzofuranderivaten, die, um eine größere strukturelle Ähnlichkeit mit dem Morphin zu erzielen, in 4-Stellung geeignet substituiert sind, wurde bisher noch nicht untersucht²⁾. Eine einfache Synthese von 4-substituierten Dibenzofuranen erschien daher wünschenswert, zumal die Darstellung derartiger Derivate noch nicht beschrieben wurde und keine Reaktion bekannt ist, welche die direkte Einführung eines Substituenten in die 4-Stellung des Dibenzofurans erlaubt³⁾. Das kürzlich dargestellte⁴⁾ 4-Oxo-tetrahydro-dibenzofuran (I) erschien als ein geeignetes Ausgangsmaterial. Jedoch ist dessen Synthese nicht einfach und führt über zahlreiche Zwischenstufen. Die elegante Arbeit von H. STETTER und E. SIEHNHOLD⁵⁾ über die Kondensationsreaktionen des Dihydroresorcins ließ eine direkte Synthese von 4-Oxo-Derivaten des Dibenzofurans möglich erscheinen. In



¹⁾ XVII. Mitteil.: J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **36** [1959], im Druck.

²⁾ F. BERGEL und A. L. MORRISON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **2**, 349 [1948].

³⁾ H. GILMAN und v. Ess, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1165 [1939].

⁴⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **34**, 306 [1957]; C. A. **52**, 2830 [1958].

⁵⁾ Chem. Ber. **88**, 271 [1955].

der Tat gelingt es bei Gegenwart von wäbr.-methanol. Kalilauge leicht, Dimedon (IIb) mit 2-Chlor-cyclohexanon-(1) (III) zu 4-Oxo-2.2-dimethyl-octahydro-dibenzofuran (IVb) zu kondensieren. Dihydroresorcin (IIIa) ergibt mit III in 53-proz. Ausb. 4-Oxo-octahydro-dibenzofuran (IVa), dessen Konstitution durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 4-Hydroxy-octahydro-dibenzofuran und anschließende Dehydrierung mit Pd/Tierkohle zu Dibenzofuran bewiesen werden konnte. Weiterhin wurde das Keton durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und anschließende Dehydrierung in das bekannte 4-Methyl-dibenzofuran (V) übergeführt.

Diese einfache Synthese macht nicht nur die in 4-Stellung substituierten Derivate des Dibenzofurans leicht zugänglich, sondern ermöglicht auch bei Verwendung geeigneter Kondensationspartner die Darstellung andersartig substituiertes Dibenzofuranderivate.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Oxo-2.2-dimethyl-octahydro-dibenzofuran (IVb): Zu 1.4 g *1.1-Dimethyl-cyclohexan-dion-(3.5)* (Dimedon) (IIb), gelöst in 3 ccm 0.25-proz. Kalilauge, wurde eine Lösung von 1.4 g *2-Chlor-cyclohexanon-(1)* (III) in 5 ccm Methanol gegeben und das Gemisch 4 Stdn. gerührt. Am anderen Morgen wurde mit 10 ccm 6-proz. Natronlauge behandelt, wobei 1.1 g *IVb* in farblosen Prismen vom Schmp. 104° (aus Petroläther (60–80°)) auskristallisierten.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.30 Gef. C 76.62 H 8.11

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 244° (aus Eisessig), orangefarbene Nadeln.

$C_{20}H_{22}N_4O_5$ (398.4) Ber. N 14.07 Gef. N 14.21

4-Oxo-octahydro-dibenzofuran (IVa): Zu einer Lösung aus 11.2 g *Dihydroresorcin* (IIa) und 5.6 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser gab man 14.2 g *2-Chlor-cyclohexanon-(1)* (III), gelöst in 50 ccm Methanol. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch über Nacht stehengelassen, das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert und das überschüss. Methanol i. Vak. entfernt. Bei anschließender Behandlung mit 60 ccm 10-proz. Natronlauge schied sich ein Öl ab, das beim Aufbewahren in der Kälte fest wurde. Das so erhaltene *4-Oxo-octahydro-dibenzofuran* (IVa) wurde abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 10.1 g, Schmp. 63°, farblose Prismen.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.77 H 7.41 Gef. C 75.55 H 7.10

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Zers.-P. 269° (aus Eisessig), orangefarbene Flocken.

$C_{18}H_{18}N_4O_5$ (370.4) Ber. N 15.13 Gef. N 15.53

Dibenzofuran: Reduktion von 0.5 g *IVa*, gelöst in 15 ccm Äther, mit 0.25 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 10 ccm Äther ergab in quantitat. Ausb. *4-Hydroxy-octahydro-dibenzofuran* vom Schmp. 102–104°. Beim Versuch, die Substanz umzukristallisieren, trat Zersetzung ein. Das nach 6stdg. Dehydrierung des Carbinols mit 10-proz. Pd/Tierkohle bei 300° erhaltene *Dibenzofuran* wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 86°, farblose Blättchen.

4-Methyl-dibenzofuran (V): Eine Lösung von 0.6 g *IVa* in 6 ccm Äther wurde mit einem Überschuß einer äther. Lösung von *Methylmagnesiumjodid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung durch 6stdg. Erhitzen mit 0.2 g Pd/Tierkohle auf 310° dehydriert. Man erhielt so das *4-Methyl-dibenzofuran*⁴⁾ als farblose Flüssigkeit.

Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 58–59°.