

LEOPOLD HORNER, KARL-HORST TEICHMANN<sup>1)</sup>,  
KARL-HEINZ WEBER und EKKEHARD GEYER<sup>2)</sup>

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXV<sup>3)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von *o*-Chinonen mit elektrophilen Substituenten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 4. August 1964)

Elektrophile Substituenten mit Carbonylgruppen erhöhen struktur- und stellungabhängig das Redoxpotential von *o*-Benzochinonen so stark, daß sie aus entsprechend substituierten Brenzcatechinen mit Tetrachlor-*o*-chinon präparativ nicht mehr zugänglich sind (Tab.1). Führt man in diese Verbindungen Methoxygruppen ein, so werden die Redoxpotentiale so weit gesenkt, daß aus den Brenzcatechinen mit Tetrachlor-*o*-chinon die zugehörigen *o*-Chinone entstehen. — Im Blick auf das Lignin- und Melaninproblem wurden *o*-Chinone der Kaffeesäure und substituierter Kaffeesäuren untersucht (Tab. 3) und 4.5-Dihydroxy-1-methoxycarbonyl-inden (XX) dargestellt. — Ist die Carbonylgruppe oder C=C-Doppelbindung Bestandteil eines planar angegliederten Ringes (vgl. I und II bzw. XX), so liegt das Redoxpotential unter demjenigen des *o*-Benzochinons; die Art dieser elektronischen Wechselwirkungen ist noch unbekannt.

Das chemische Verhalten des *o*-Benzochinons und seiner Derivate läßt sich am besten durch Annahme eines Elektronenmangels im Ringsystem erklären, der durch die elektronenanziehende Wirkung der Sauerstoffatome in den Carbonylgruppen verursacht wird. Ein geeignetes Maß für die Elektronendichte an den Sauerstoff-Funktionen und damit indirekt für die Elektronenarmut des Ringes ist das Redoxpotential der *o*-Benzochinone. Chinone mit hohen Redoxpotentialen entreißen daher Hydrochinon- oder Brenzcatechinderivaten mit niedrigeren Redoxpotentialen zwei Elektronen. Hierauf gründet sich im Sinne des Gleichgewichts (1) ein präparativ leistungsfähiges Verfahren zur Überführung von Brenzcatechinderivaten in die zugehörigen *o*-Chinone mit Hilfe von Tetrachlor-*o*-chinon als Dehydrierungsmittel<sup>4)</sup>.



Außer dem Redoxpotential kann auch die Löslichkeit der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ausüben. Zeichnet sich das Chinon B durch besondere Schwerlöslichkeit im Vergleich zum Chinon A aus, so wird sich auch dann das Chinon B in erheblichen Mengen bilden, wenn das Redoxpotential von B höher liegt als das der Komponente A. Durch die Schwerlöslichkeit des Chinons B wird das

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. K.-H. TEICHMANN, Univ. Mainz 1963.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertat. E. GEYER, Univ. Mainz 1963.

<sup>3)</sup> XXIV. Mittell.: L. HORNER, W. DÜRCKHEIMER, K.-H. WEBER und K. DÖLLING, Chem. Ber. **97**, 312 [1964].

<sup>4)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 741 [1959]; vgl. auch L. HORNER und K.-H. WEBER, Chem. Ber. **95**, 1227 [1962]; **96**, 1568 [1963].

Gleichgewicht (1) so lange gestört, bis sich die durch die Redoxpotentiale und die Löslichkeit der Komponenten bestimmte Gleichgewichtslage eingestellt hat. So erhält man z. B. 3-Methoxy-5-formyl-benzochinon-(1.2) ( $E_0 = 839$  mV) in guter Ausbeute mit Tetrachlor-*o*-chinon ( $E_0 = 830$  mV) aus 3-Methoxy-5-formyl-brenzcatechin trotz des höheren Redoxpotentials der Komponente B. Ist das Chinon B leicht löslich oder entzieht es sich dem Gleichgewicht durch Dimerisierung oder Zersetzung, so müssen andere Dehydrierungsmittel, Lösungsmedien und andere Temperaturbereiche aufgesucht werden. Beispiele hierfür sind das 3,4-Dimethoxybenzochinon-(1.2)<sup>5)</sup> und 3-Methoxy-5-formyl-benzochinon-(1.2), die in reiner Form nur unterhalb von  $-30^\circ$  erhalten werden können; bei Raumtemperatur bilden sich sofort die dimeren Produkte.

Bildungstendenz und Reaktionsfähigkeit der *o*-Chinone hängen entscheidend von Art und Stellung der Substituenten ab. Diese Wechselwirkungen sollen in der vorliegenden Untersuchung genauer betrachtet werden.

Als Auszug aus einem umfangreichen Material sei zunächst der Einfluß betrachtet, den elektrophile Substituenten auf das Redoxpotential der *o*-Benzochinone ausüben. Hierüber orientiert Tab. 1<sup>6)</sup>.

Tab. 1. Änderung des Redoxpotentials  $\Delta E_0$  von 3- bzw. 4-substituierten *o*-Benzochinonen gegenüber *o*-Benzochinon als Bezugssubstanz ( $E_0 = 795$  mV)

	Substituent	4-Stellung	3-Stellung
1.	-CHO	+88 mV	+66 mV
2.	-COCH <sub>3</sub>	+71 mV	+56 mV
3.	-C(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	—	+28 mV
4.	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+86 mV	—
5.	-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ca. +80 bis +100 mV	—
6.	-CO <sub>2</sub> H	+38 mV	+81 mV
7.	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	+77 mV	—
8.	-NO <sub>2</sub>	+100 mV	—
9.	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-63 mV	—
10.	-OCH <sub>3</sub>	-119 mV	-54 mV

Tab. 1 zeigt, daß die Redoxpotentiale der Verbindungen unter 1.—8. erheblich über dem des Tetrachlor-*o*-chinons liegen. In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen versagt hier die präparative Darstellung der entsprechenden *o*-Chinone nach Gleichung (1) mit Tetrachlor-*o*-chinon als Chinon A. Auch mit Hilfe anderer bewährter Dehydrierungsmittel konnten wir keines der *o*-Chinone unter 1.—8. in Substanz isolieren.

<sup>5)</sup> Diplomarb. K.-H. WEBER, Univ. Mainz 1960.

<sup>6)</sup> Nach unserer Kenntnis wurden bis jetzt die Redoxpotentiale von ca. 20 *o*-Chinonen bestimmt (s. z. B. W. M. CLARK, Oxidation-Reduction Potentials of Organic Chemistry, The Williams and Wilkins Company, Baltimore 1960). Die von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte für gleiche *o*-Chinone schwanken zum Teil erheblich. Die polarographische Methode nimmt auf die leichte Veränderlichkeit der aus Brenzcatechinderivaten an der Anode gebildeten *o*-Chinone Rücksicht und liefert reproduzierbare Werte. Einzelheiten über Ausführung und Auswertung der polarographisch bestimmten Redoxpotentiale siehe Chem. Ber. 98, [1965], im Druck.

Um so mehr überraschten uns die Mitteilungen von L. R. MORGAN JR.<sup>7)</sup>, der die Darstellung von Benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) und -carbonsäure-(4) durch Oxydation der entsprechenden Brenzcatechine mit Silberoxyd in absol. Methanol beschrieben hat. Nach Angaben dieses Autors ist der Zusatz einer Spur Ameisensäure für die erfolgreiche Oxydation unerläßlich. Wie sich schließlich herausstellte, scheint die Chinonbildung von einer besonderen Präparation des Silberoxyds abzuhängen, die weder in unserem Arbeitskreis noch von dem Autor selbst reproduziert werden konnte<sup>8)</sup>. Nach unseren Erfahrungen, die sich auf umfangreiche Serienversuche stützen, erniedrigt ein Zusatz von Ameisensäure zum Reaktionsmedium immer die Ausbeute an *o*-Chinonen.

Derivate der *o*-Chinone unter 1.—8. in Tab. 1 können jedoch dann in Substanz erhalten werden, wenn geeignete Substituenten mit Elektronendonatorwirkung eingeführt werden. Die Redoxpotentiale werden dann soweit erniedrigt, daß die *o*-Chinone beständig und damit isolierbar werden.

Aus präparativen Gründen erschien uns die Einführung einer Methoxygruppe besonders günstig. Einerseits wird die Löslichkeit erniedrigt, wie bereits andere Autoren vor uns beobachtet haben<sup>9,10)</sup>, andererseits wird das Redoxpotential um 119 mV durch 4-Methoxyl und um 54 mV durch 3-Methoxyl gesenkt (Tab. 1, Beispiel 10).

Tab. 2 zeigt, welchen Einfluß eine Methoxygruppe auf das Redoxpotential der Verbindungen unter 1.—3. und 6.—8. der Tab. 1 ausübt. Liegt der titrimetrisch ermittelte Oxydationswert wesentlich unter 90%, so handelt es sich um ein bereits dimerisiertes *o*-Chinon, welches noch monomeres *o*-Chinon enthält. Dies wird auch durch das IR-Spektrum belegt.

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften einiger durch Oxydation mit Tetrachlor-*o*-chinon aus Brenzcatechinen gewonnener *o*-Chinone, die neben einer OCH<sub>3</sub>-Gruppe einen elektrophilen Substituenten tragen

Brenzcatechinderivat (Ausgangsmaterial)	Redoxpotential (mV)	% Ausb. an Chinon	Schmp.	Oxydat.- Wert %	Charakterisiert als
4.5-Dihydroxy-3-methoxybenzoesäure-methylester	820	70	105—108°	23	Phenazin
4.5-Dihydroxy-3-methoxybenzoesäure	779	—	—	—	—
4.5-Dihydroxy-3-methoxybenzaldehyd	839	88	115° (Zers.)	92	Phenylsulfon
4.5-Dihydroxy-3-methoxyacetophenon (VII)	821	67	140° (Zers.)	15	Phenazin
2.3-Dihydroxy-4-methoxyacetophenon	797	87	118—120° (Zers.)	95	Phenazin Phenylsulfon
2.3-Dihydroxy-4-methoxybenzoesäure	822	61	150—155° (Zers.)	96	Phenylsulfon
2.3-Dihydroxy-4-methoxybenzaldehyd	807	90	130° (Zers.)	93	Phenylsulfon
2.3-Dihydroxy-4-methoxyacetophenoxim	769	70	110° (Zers.)	78	—
4-Nitro-3-methoxybrenzcatechin	845	—	—	—	—

<sup>7)</sup> J. org. Chemistry **27**, 1208, 2634 [1962].

<sup>8)</sup> L. R. MORGAN, Privatmittel.

<sup>9)</sup> W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 831 [1955].

<sup>10)</sup> E. ADLER und K. LUNDQUIST, Acta chem. scand. **15**, 223 [1961].

Auch durch Einführung einer tert.-Butylgruppe wird die Darstellung der *o*-Benzoquinone erleichtert, da sowohl das Redoxpotential um 63 mV gesenkt als auch durch sterische Hinderung die Reaktivität herabgesetzt wird. So ist das 3-Nitro-benzoquinon-(1.2) bisher noch nicht bekannt, wohl aber das 3-Nitro-4.6-di-tert.-butyl-benzoquinon-(1.2)<sup>11)</sup>.

Im Zusammenhang mit dem Problem der Melanin- und Ligninbildung sollten auch solche *o*-Chinone dargestellt werden, die in Konjugation zum Kern eine Doppelbindung in der Seitenkette tragen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 niedergelegt.

Tab. 3. Eigenschaften einiger mit Tetrachlor-*o*-chinon oxydierter Derivate der Kaffeesäure

Brenzcatechinderivat (Ausgangsmaterial)	Redox- potential (mV)	% Ausb. an <i>o</i> -Chinon	Schmp. (Zers.)	Oxyd.- Wert (%)	Charakterisiert als
Kaffeesäure	793	—	—	—	—
Kaffeesäure-methylester	807	62	150°	91	Phenylsulfon
Kaffealkohol	752	—	—	—	—
3-Methoxy-kaffeesäure	—	96	ab 160°	83.5	Phenylsulfon
3-Methoxy-kaffeesäure- methylester	754	96	ab 130°	84	Phenazin
3-Methoxy-kaffeesäure- äthylester	758	84	ab 113°	83	Phenazin, Phenylsulfon
3-Methoxy-kaffealkohol	774/680	—	—	—	—
Hydrokaffeesäure	754	95	ab 105°	91	Phenylsulfon
Hydrokaffeesäure-methylester	769	72	ab 118°	98	Phenylsulfon
3-Methoxy-hydrokaffeesäure	—	87	ab 114—115°	86	Phenylsulfon
3-Methoxy-hydrokaffeesäure- methylester	722	88	ab 85°	95	Phenylsulfon Phenazin
δ-[3.4-Dihydroxy-phenyl]- valeriansäure	—	80	ab 75°	90	—

Man sieht, daß eine zum Aromaten in Konjugation stehende Carboxyvinylgruppe einen nur geringen Einfluß auf das Redoxpotential ausübt. Dennoch konnte nur der Kaffeesäure-methylester mit Tetrachlor-*o*-chinon in das entsprechende *o*-Chinon umgewandelt werden. Die Mißerfolge mit der freien Kaffeesäure (3.4-Dihydroxy-zimtsäure) und dem entsprechenden Alkohol führen wir auf die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen zurück.

Wie Tab. 3 weiter zeigt, war die Einführung einer Methoxylgruppe auch bei dieser Substanzklasse vorteilhaft. Ist die Carbonylgruppe durch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen vom Kern getrennt, so erhält man aus den Brenzcatechinen die entsprechenden *o*-Chinone in guten Ausbeuten. Gesättigte Seitenketten erniedrigen wie die Methyl- oder Äthylgruppe das Redoxpotential.

Wie wir schon 1950 gezeigt haben<sup>12)</sup>, können Olefine, wie Styrol, Inden, Cyclopentadien usw., mit geeignet substituierten *o*-Chinonen im Sinne einer inversen Diensynthese entweder

<sup>11)</sup> K. LEY und E. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 1402 [1956].

<sup>12)</sup> L. HORNER und H. MERZ, Liebigs Ann. Chem. **570**, 81 [1950]; Dissertat. E. GEYER, Univ. Mainz 1963.

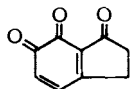
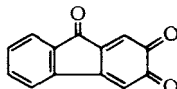
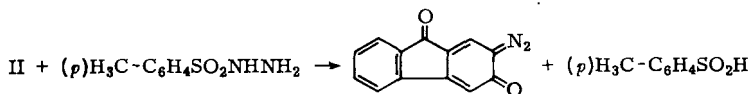
zu *endo*-Dicarbonylverbindungen oder zu Benzodioxan-Derivaten zusammentreten. Die *o*-Chinone des Kaffeesäure-methylesters sowie der methoxylsubstituierten Kaffeesäurederivate reagieren nicht im Sinne der Diensynthese mit der eigenen Doppelbindung in der Seitenkette, da diese zu elektronenarm ist. Der Grund für die geringe Reaktionsbereitschaft der Doppelbindung kann vielleicht auch in der *trans*-Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung zu suchen sein.

Zur Klärung dieser Frage haben wir 4.5-Dihydroxy-1-methoxycarbonyl-inden (XX) synthetisiert, in welchem die Doppelbindung im Fünfring wie bei dem besonders additionsaktiven Cyclopentadien *cis*-fixiert ist. Mit 681 mV liegt das Redoxpotential dieser Verbindung erstaunlich niedrig. Die Oxydation mit Tetrachlor-*o*-chinon bei tiefer Temperatur ergab ein dunkelbraunes amorphes Produkt von nur geringem Oxydationswert. Untersuchungen über die Struktur dieser und verwandter Verbindungen sind im Gang.

Eine völlig unerwartete Stabilisierung der *o*-Chinone wird dann beobachtet, wenn man die freie Drehbarkeit der Carbonylgruppe in 3-Stellung durch Einbau in einen starren Ring unterdrückt.

Im Gegensatz zu den Beispielen 1., 2., 4. und 5. der Tab. 1 sind das Indanon-(1)-chinon-(6.7) (I) sowie das Fluorenonchinon-(2.3) (II) leicht zugänglich. Auch die im Vergleich zur Grundverbindung niedrigeren Redoxpotentiale zeigen, daß die Einordnung der drei Carbonylgruppen in eine Ebene offenbar zu einer z. Zt. schwierig deutbaren elektronischen Wechselwirkung dieser Carbonylgruppen führt, welche die Stabilität der *o*-Chinone stark erhöht

Im Einklang mit unseren früheren Versuchen<sup>13)</sup> erhält man aus II mit Tosylhydrazin infolge der dirigierenden Wirkung der Carbonylgruppe in 9-Stellung fast ausschließlich das *o*-Chinondiazid III. Auch in diesem Beispiel greift der nucleophile Reaktionspartner an der am stärksten negativierten Carbonylgruppe an.

I ( $E_0 = 775$  mV)II ( $E_0 = 782$  mV)

III

#### DARSTELLUNG VON 4.5-DIHYDROXY-3-METHOXY-ACETOPHENON (VII)

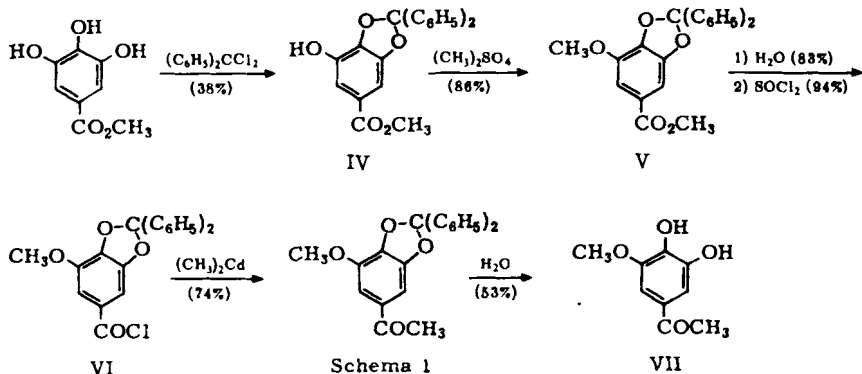
Nach dem Reaktionsschema 1 kann VII über 3-Methoxy-4.5-diphenylmethylendioxy-benzoesäure<sup>14)</sup> in guter Ausbeute dargestellt werden.

S. K. BANERJEE und Mitarbb.<sup>15)</sup> beschrieben kürzlich eine sehr elegante Synthese dieser Verbindung.

<sup>13)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **95**, 1206 [1962].

<sup>14)</sup> W. BRADLEY, R. ROBINSON und G. SCHWARZENBACH, J. chem. Soc. [London] **1930**, 812; F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. [2] **133**, 120 [1932]; [2] **145**, 314 [1936].

<sup>15)</sup> S. K. BANERJEE, M. MANOLOPOULO und J. M. PEPPER, Canad. J. Chem. **40**, 2175 [1962].

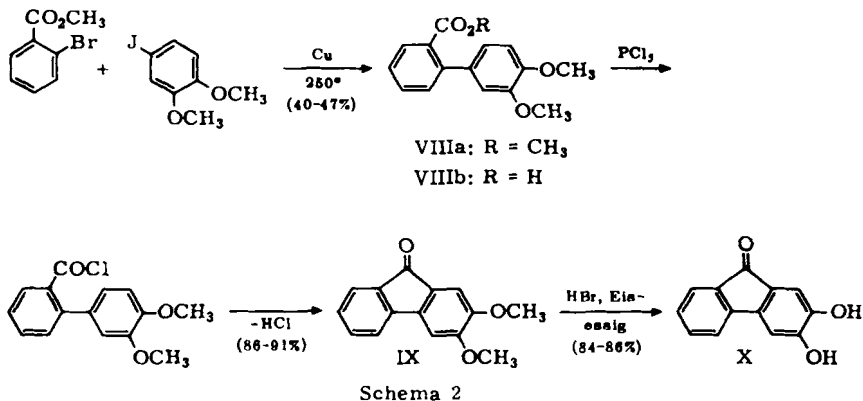


## DARSTELLUNG VON 3-METHOXY-KAFFEESÄURE UND IHRER DERIVATE

Setzt man an Stelle des Protocatechualdehyds den 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd<sup>15, 16)</sup> mit Malonsäure bzw. Malonsäuremonoester unter den Bedingungen der KNOEVENAGEL-Synthese um, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure bzw. deren Ester. Durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Äther erhält man den 3-Methoxy-caffeealkohol. Die katalytische Hydrierung von Ester und Säure ergibt die Dihydroderivate.

## DARSTELLUNG VON 2,3-DIHYDROXY-FLUORENON (X)

X erhält man nach Reaktionsschema 2 in guter Ausbeute. Die Reinigung von X wird zweckmäßig über das Dioxan-Addukt<sup>17)</sup> vorgenommen.



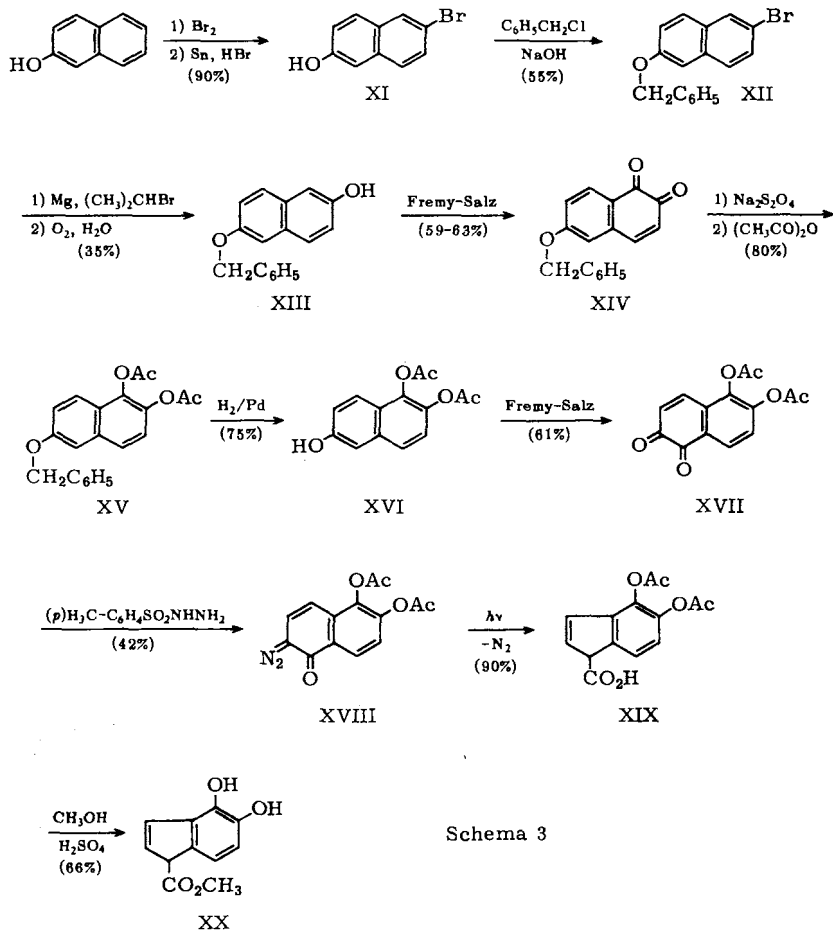
## DARSTELLUNG VON 4,5-DIHYDROXY-1-METHOXYCARBONYL-INDEN (XX)

Ausgehend von 6-Brom- $\beta$ -naphthol (XI)<sup>18)</sup> erhält man in einer 9-stufigen Synthese XX nach Reaktionsschema 3. Die Lage der Doppelbindung im Fünfring ist noch unbekannt.

16) K. CAMPBELL, J. org. Chemistry **16**, 1740 [1951].

17) L. HORNER und K.-H. WEBER, Chem. Ber. **96**, 1568 [1963].

18) C. F. KOELSCH, Org. Syntheses **20**, 18, John Wiley & Sons, Inc., New York 1940.



Schema 3

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für eine Sachbeihilfe gedankt. K.-H. WEBER dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der Firma C. H. BOEHRINGER SOHN, Ingelheim, für finanzielle Unterstützungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3-Methoxy-benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(6)*: Aus *2.3-Dihydroxy-4-methoxy-benzoessäure* erhält man mit *Tetrachlor-o-chinon* in absol. Äther<sup>4)</sup> dunkelrote, feine Nadeln. Schmp. 150–155° (Zers.), Ausb. 61 %.

$C_8H_6O_5$  (182.1) Ber. C 52.77 H 3.31 Gef. C 52.67 H 3.64

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle, Schmp. 64° (aus Methanol).

$C_{18}H_{16}O_9S$  (408.4) Ber. S 7.83 Gef. S 7.68

*Dimerer 3-Methoxy-benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(5)-methylester*: 1.0 g (5.0 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-benzoessäure-methylester*<sup>14)</sup> in 100 ccm absol. Äther wird in eine Lösung von 1.3 g (5.3 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 13 ccm absol. Äther gegossen. Die Reak-

tionzlösung färbt sich sofort dunkelrot. Bei  $-20^{\circ}$  fällt nach einigen Stdn. ein gelber, voluminöser Niederschlag aus. Ausb. 0.70 g (70%), Schmp.  $105-108^{\circ}$ . Laut Titration enthält die Substanz noch 23% monomeres Chinon. Das Produkt zersetzt sich beim Aufbewahren.

*1-Methoxy-3-methoxycarbonyl-phenazin*: Die Lösung von 200 mg (0.50 mMol) des *dimeren 3-Methoxy-benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(5)-methylesters* in 20 ccm Methylenchlorid wird mit einer Lösung von 20 mg (2.3 mMol) *o-Phenylendiamin* in wenig Methylenchlorid und einem Tropfen Eisessig vereinigt. Man läßt 15 Min. bei Raumtemp. stehen, erhitzt noch 15 Min. unter Rückfluß, dampft das Lösungsmittel zum größten Teil ab und schickt den Rückstand durch eine saure Aluminiumoxyd-Säule. Die gelbe Zone wird mit Methylenchlorid eluiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Rötlich-gelbe Kristalle, die bei  $164.5^{\circ}$  schmelzen, dann wieder erstarren und erneut bei  $175^{\circ}$  scharf schmelzen. Ausb. 250 mg (92%).

$C_{15}H_{12}N_2O_3$  (268.3) Ber. C 67.18 H 4.62 N 10.44 Gef. C 67.21 H 4.77 N 10.58

*3-Methoxy-5-formyl-benzochinon-(1.2)*: Eine auf  $-30^{\circ}$  gekühlte Lösung von 0.8 g (5 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd*<sup>14,16</sup> in 65 ccm absol. Äther wird in eine ebenfalls auf  $-30^{\circ}$  abgekühlte Lösung von 1.35 g (5.5 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 14 ccm absol. Äther gegossen. Man hält das tiefrote Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. bei  $-30^{\circ}$  und saugt dann ab. Die tiefroten Kristalle werden mehrmals mit kleinen Mengen absol. Äther gewaschen und über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 0.70 g (88%), Schmp.  $115^{\circ}$  (Zers.).

*Phenylsulfon als Tetraacetat*: Eine Lösung von 1.0 g (6.0 mMol) *3-Methoxy-5-formyl-benzochinon-(1.2)* in 15 ccm trockenem Dioxan wird mit einer Lösung von 1.0 g (7.0 mMol) *Benzolsulfinsäure* in wenig Dioxan versetzt. Nach wenigen Min. schlägt die Farbe von Tiefrot nach Hellgelb um. Man gießt in 150 ccm Wasser, äthert aus und acetyliert den Ätherrückstand mit 10 ccm *Acetanhydrid* und einem Tropfen konz. Schwefelsäure. Schmp. des *Tetraacetats*  $195^{\circ}$ .

$C_{22}H_{22}O_{11}S$  (494.5) Ber. C 53.44 H 4.48 S 6.48 Gef. C 53.37 H 4.53 S 5.99

*3-Methoxy-6-formyl-benzochinon-(1.2)*: *2.3-Dihydroxy-4-methoxy-benzaldehyd* ergibt mit *Tetrachlor-o-chinon* in äther. Lösung bei  $-20^{\circ}$  fast schwarze, grobe Kristalle. Schmp.  $130^{\circ}$  (Zers.), Ausb. 90%.

*Phenylsulfon als Tetraacetat*: Schmp.  $181^{\circ}$ .

$C_{22}H_{22}O_{11}S$  (494.5) Ber. C 53.44 H 4.48 S 6.48 Gef. C 53.37 H 4.53 S 5.99

*3-Methoxy-4.5-diphenylmethylenedioxy-benzoylchlorid (VI)*: 50.0 g (1.44 Mol) *3-Methoxy-4.5-diphenylmethylenedioxy-benzoesäure*<sup>14</sup> werden mit 75 ccm *Thionylchlorid* vorsichtig versetzt und über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, dampft die Lösung i. Vak. bei  $50^{\circ}$  ein und verreibt den sirupösen Rückstand mit wenig Benzol. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und über  $P_2O_5$  getrocknet. Aus Benzol/Petroläther (2mal) Ausb. 49.3 g (94%) farbloses VI, Schmp.  $112-113^{\circ}$ .

$C_{21}H_{13}ClO_4$  (366.8) Ber. C 68.77 H 4.12 Gef. C 69.09 H 4.20

*3-Methoxy-4.5-diphenylmethylenedioxy-acetophenon*: Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 1.71 g (70.4 mg-Atom) *Magnesium*, 8.0 g (84 mMol) *Methylbromid* in 35 ccm absol. Äther, fügt man bei  $0^{\circ}$  6.65 g (36 mMol) *Cadmiumchlorid* innerhalb von 5 Min., erwärmt 30 Min. unter Rückfluß und destilliert den Äther fast ganz ab. Nach Zusatz von 70 ccm absol. Benzol kühlt man auf  $0^{\circ}$  und läßt eine Lösung von 13.2 g (36 mMol) VI in 30 ccm absol. Benzol zutropfen. Die Temp. wird mit Eis/Kochsalz 30 Min. bei  $5-15^{\circ}$  gehalten, das Eisbad entfernt und schließlich noch 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man gibt Eis und Schwefelsäure zu und arbeitet sinngemäß auf. Aus Benzol/Petroläther 9.1 g (74%) farblose Kristalle, Schmp.  $122-124^{\circ}$ .



*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-acetophenon* (VII): 10.0 g (29 mMol) *3-Methoxy-4.5-diphenylmethylendioxy-acetophenon* werden mit 50 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen neutralisiert man mit festem Natriumhydrogencarbonat, macht mit 2*n* NaOH alkalisch und äthert aus. Die wäßr. Phase wird mit Salzsäure angesäuert und über wenig Aktivkohle heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich VII beim Abkühlen in farblosen Nadeln ab. Schmp. 159–160° (Lit.<sup>15</sup>): 162–166°, Ausb. 2.8 g (53%).

$C_9H_{10}O_4$  (182.2) Ber. C 59.33 Gef. C 59.27 (WÖSTHOFF<sup>19</sup>)

*Dimeres 3-Methoxy-5-acetyl-benzochinon*-(1.2): 900 mg (5.0 mMol) VII werden in 170 ccm absol. Äther in der Wärme gelöst und in eine Lösung von 1.4 g (5.7 mMol) *Tetrachlor-*o*-chinon* in 15 ccm absol. Äther eingegossen. Selbst beim Abkühlen auf –80° scheidet sich kein *o*-Chinon ab. Setzt man hingegen weitere 50 mg VII hinzu, so scheidet sich nach guter Durchmischung ein schmutzig-gelbes Rohprodukt aus. Ausb. 600 mg (67%), Schmp. 140° (Zers.).

*1-Methoxy-3-acetyl-phenazin*: Aus 300 mg des dimeren *3-Methoxy-5-acetyl-benzochinon*-(1.2) erhält man mit 300 mg *o*-Phenylendiamin nach der auf S. 1240 beschriebenen Methode 250 mg gelbe Kristalle (60%), Schmp. 193–194° (aus Methanol).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.41 N 11.10 Gef. C 72.52<sup>19</sup> N 11.36

*3-Methoxy-6-acetyl-benzochinon*-(1.2): Aus *2.3-Dihydroxy-4-methoxy-acetophenon* und *Tetrachlor-*o*-chinon* erhält man in äther. Lösung bei –20° in 87-proz. Ausb. schwarze, feine, verfilzte Nadeln. Schmp. 118–120° (Zers.).

$C_9H_8O_4$  (180.2) Ber. C 59.99 H 4.48 Gef. C 59.75 H 4.54

*1-Methoxy-4-acetyl-phenazin*: Gelbe Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmp. 183.5°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.41 H 4.74 N 11.10 Gef. C 71.25 H 4.71 N 11.03

*Phenylsulfon*: Farblose Kristalle aus Eisessig/Wasser, Schmp. 152–155°. Schmp. des *Ditosylats* 192.5° (aus Äthanol).

$C_{29}H_{26}O_{10}S_3$  (630.7) Ber. C 55.23 H 4.16 Gef. C 55.62 H 4.6

*3-Methoxy-6-[1-oximino-äthyl]-benzochinon*-(1.2): Aus *2.3-Dihydroxy-4-methoxy-acetophenonoxim* erhält man mit *Tetrachlor-*o*-chinon* dunkelrote Kristalle. Schmp. 110° (Zers.), Ausb. 70%.

$C_9H_9NO_4$  (195.2) Ber. C 55.38 H 4.65 Gef. C 54.6 H 5.3

*o*-Chinon aus *Kaffeesäure-methylester*: Aus *Kaffeesäure-methylester* erhält man mit *Tetrachlor-*o*-chinon* in absol. Äther 62% gelb-grüne Nadeln. Schmp. 150° (Zers.).

$C_{10}H_8O_4$  (192.2) Ber. C 62.50 H 4.19 Gef. C 62.08 H 4.35

*Phenylsulfon als Diacetat*: Aus vorstehendem *Chinon* erhält man mit *Benzolsulfinsäure* und nach anschließender Acetylierung farblose Kristalle vom Schmp. 180–181.5° (aus Methanol).

$C_{20}H_{18}O_8S$  (418.4) Ber. C 57.42 H 4.34 Gef. C 57.52 H 4.27

*o*-Chinon der *Hydrokaffeesäure*: Kirschrote, feine Nadeln, Schmp. 105° (Zers.). Ausb. 95%.

$C_9H_8O_4$  (180.2) Ber. C 59.99 Gef. C 59.76<sup>19</sup>

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 185–190°.

$C_{19}H_{18}O_8S$  (406.4) Ber. C 56.15 S 7.91 Gef. C 55.85<sup>19</sup> S 7.67

*o*-Chinon aus *Hydrokaffeesäure-methylester*: Gelb-grüne Kristalle, Schmp. 118° (Zers.). Ausb. 72%.

<sup>19</sup> Der Automat der Firma WÖSTHOFF liefert nur C-Werte. Siehe hierzu W. STUCK, Mikrochim. Acta [Wien] 1960, 421.

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 169—170°.

$C_{20}H_{20}O_8S$  (420.4) Ber. C 57.14 H 4.79 Gef. C 57.55 H 4.75

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure (3-Methoxy-kaffeesäure)*: 8.4 g (50 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd*<sup>14,16</sup>, 10.4 g (100 mMol) *Malonsäure*, 30 ccm absol. Pyridin und 0.5 ccm Piperidin läßt man 10 Tage bei Raumtemperatur stehen, erhitzt dann 10 Stdn. auf 50° und zieht i. Vak. bei maximal 50° das Pyridin ab. Das verbleibende Öl wird heiß mit 6 ccm Äthanol versetzt, 50 ccm Wasser werden zugefügt, und die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Man zieht 12 Stdn. im Kutscher-Stuedel-Extraktor mit Äther aus, trocknet, dampft ein und kristallisiert die blaßgelben Kristalle aus Wasser um. Ausb. 8.6 g (82%), Schmp. 168—170° (Zers.).

$C_{10}H_{10}O_5$  (210.2) Ber. C 57.14 H 4.79 Gef. C 56.41 H 5.00

*o-Chinon aus 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure*: Samtrote, filzige Nadeln, Schmp. 160° (Zers.), Ausb. 96%.

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 221—224°.

$C_{20}H_{18}O_9S$  (434.4) Ber. C 55.30 S 7.38 Gef. C 55.21<sup>19</sup> S 7.55

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure-methylester (3-Methoxy-kaffeesäure-methylester)*: 6.8 g (40.5 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd*, 9.0 ccm (80 mMol) *Malonsäure-mono-methylester*, 20 ccm absol. Pyridin und 0.5 ccm Piperidin läßt man über Nacht stehen, erhitzt dann 2 Stdn. auf dem Dampfbad, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhört, destilliert das Pyridin i. Vak. ab und nimmt den Rückstand mit 5 ccm Äthanol auf. Man versetzt die Lösung langsam mit 40 ccm Wasser und säuert an. Es fällt ein Öl aus, das beim Reiben durchkristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und 3mal aus Methanol/Wasser unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (53%), Schmp. 122—123°.

$C_{11}H_{12}O_5$  (224.2) Ber. C 58.93 H 5.40 Gef. C 59.27 H 5.48

*o-Chinon aus 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure-methylester*: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 130° (Zers.), Ausb. 96%.

$C_{11}H_{10}O_5$  (222.2) Ber. C 59.46 Gef. C 58.15<sup>19</sup>

*1-Methoxy-3-[β-methoxycarbonyl-vinyl]-phenazin*: Aus Petroläther gelbe Nadeln, Schmp. 185°.

$C_{17}H_{14}N_2O_3$  (294.3) Ber. C 69.38 N 9.52 Gef. C 69.11<sup>19</sup> N 9.54

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure-äthylester (3-Methoxy-kaffeesäure-äthylester)* konnte analog wie der Methylester mit *Malonsäure-monoäthylester* erhalten werden. Schmp. 101—104° (aus Wasser), Ausb. 25%.

*o-Chinon aus 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure-äthylester*: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 113° (Zers.), Ausb. 84%.

*1-Methoxy-3-[β-äthoxycarbonyl-vinyl]-phenazin*: Gelbe Nadeln, Schmp. 183.5° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$  (308.4) Ber. C 70.13 N 9.09 Gef. C 70.40<sup>19</sup> N 9.10

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle, Schmp. 163.5—165° (aus Methanol).

$C_{22}H_{22}O_9S$  (462.5) Ber. C 57.13 S 6.93 Gef. C 56.92<sup>19</sup> S 6.63

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-hydrozimtsäure (3-Methoxy-hydrokaffeesäure)*: 4.0 g (19 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtsäure* werden in Aceton mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydriert. Ausb. 3.6 g (89%) (aus Wasser), Schmp. 87.5—88.5°.

*o-Chinon aus 4.5-Dihydroxy-3-methoxy-hydrozimtsäure*: Rote Nadeln, Schmp. 114—115° (Zers.), Ausb. 86%.

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Kristalle, Schmp. 173—178° (aus Eisessig).

$C_{20}H_{20}O_9S$  (436.5) Ber. C 55.05 S 7.35 Gef. C 55.20<sup>19)</sup> S 6.93

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-hydrozimsäure-methylester (3-Methoxy-hydrokaffeesäure-methylester)*: *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimsäure-methylester* wird mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalytisch hydriert. Ausb. 91%, Schmp. 100° (aus Methanol/Wasser).

$C_{11}H_{14}O_5$  (226.2) Ber. C 58.40 Gef. C 58.39<sup>19)</sup>

*o*-Chinon aus *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-hydrozimsäure-methylester*: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 85° (Zers.), Ausb. 88%.

$C_{11}H_{12}O_5$  (224.2) Ber. C 58.92 Gef. C 58.61<sup>19)</sup>

*Phenylsulfon als Diacetat*: Farblose Nadeln, Schmp. 178—179° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{22}O_9S$  (450.5) Ber. C 55.99 S 7.12 Gef. C 55.95<sup>19)</sup> S 6.68

*1-Methoxy-3-[β-methoxycarbonyl-äthyl]-phenazin*: Gelbe Nadeln, Schmp. 130° (aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther).

$C_{17}H_{16}N_2O_3$  (296.3) Ber. C 68.01 N 9.46 Gef. C 68.35<sup>19)</sup> N 9.49

*4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimtalkohol (3-Methoxy-kaffealkohol)*: Zu einer auf —20° gekühlten Suspension von 3.0 g (79 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 200 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren und Stickstoff die Lösung von 5.7 g (24 mMol) *4.5-Dihydroxy-3-methoxy-zimsäure-äthylester* in 500 ccm absol. Äther während einer Stde. tropfen. Man rührt 5 Stdn. nach, die letzten 1.5 Stdn. bei 0°, saugt schnell ab und zersetzt den ätherfeuchten Niederschlag mit einer auf 0° gekühlten Kaliumhydrogensulfat-Lösung (15 g auf 90 ccm Wasser), die mit 300 ccm Äther überschichtet wird. Man äthert aus, trocknet, engt auf ca. 300 ccm ein und filtriert die gelbe Lösung durch neutrales Aluminiumoxyd. Die Ätherlösung wird vorsichtig mit Petroläther überschichtet. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° scheiden sich derbe, schwach gelb gefärbte Kristalle ab, denen noch etwas gelbes Öl anhaftet. Man saugt ab und preßt die Kristalle bei 200 at zwischen gehärtetem Filterpapier ab<sup>20)</sup>. Ausb. 2.0 g (42%), Schmp. 102°.

$C_{10}H_{12}O_4$  (192.2) Ber. C 61.22 Gef. C 61.37<sup>19)</sup>

*4-[4-Carboxy-butyl]-benzochinon-(1.2)*: Karminrote Kristalle, Schmp. 75° (Zers.), Ausb. 80%.

$C_{11}H_{12}O_4$  (208.2) Ber. C 63.46 Gef. C 63.10<sup>19)</sup>

*Indanon-(1)-chinon-(6.7) (1)*: *6.7-Dihydroxy-indanon-(1)*<sup>21)</sup> ergibt mit *Tetrachlor-o-chinon* in Äther bei —30° 60% grünlich-braune Kristalle mit 80% Oxydationswert. Schmp. 138—140° (Zers.).

*Phenylsulfon*: Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 190—192°.

$C_{15}H_{12}O_5S$  (304.3) Ber. C 59.20 Gef. C 58.94<sup>19)</sup>

*3'.4'-Dimethoxy-biphenyl-carbonsäure-(2) (VIIIb)*: In einem geeigneten Reaktionsgefäß<sup>22)</sup> werden unter Stickstoff und Rühren 25 g (116 mMol) *o-Brom-benzoesäure-methylester*, 100 g (378 mMol) *4-Jod-veratrol*<sup>23)</sup> und 50 g *Kupferbronze* 45 Min. auf 200—270° erhitzt. Nach dem Erkalten eluiert man die Reaktionsmasse mit 250 ccm Methylenchlorid, saugt die Lösung durch eine Kieselgurschicht, dampft ein und verseift den Rückstand mit einer Lösung von 75 g *Ätzkali* in 150 ccm Wasser und 500 ccm Methanol durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß.

<sup>20)</sup> K. FREUDENBERG und W. HEEL, Chem. Ber. 86, 195 [1953].

<sup>21)</sup> L. HORNER, H. G. SCHMELZER, H. U. v. D. ELTZ und K. HABIG, Liebigs Ann. Chem. 661, 44 [1963].

<sup>22)</sup> H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER, R. STÜCK und W. KERN, Makromolekulare Chem. 63, 30 [1963], und zwar S. 41.

<sup>23)</sup> H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN und W. KERN, Liebigs Ann. Chem. 634, 84 [1960].

Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit 1 l Wasser versetzt. Man dekantiert vom teilweise erstarrten, öligen Tetramethoxybiphenyl ab, säuert mit Salzsäure an und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 12–14 g (40–47%), Schmp. 163–165°.

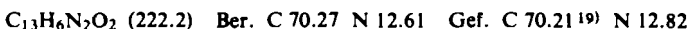
2.3-Dimethoxy-fluorenol (IX): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 20 g (77 mMol) VIIIb, 500 ccm Benzol und 16 g Phosphorpentachlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Unter kräftiger Salzsäure-Entwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch tief gelb. Man setzt weitere 500 ccm Benzol zu und schüttelt einmal mit Wasser sowie 3 mal mit 150 ccm 2*n* NaOH aus. Der Rückstand der gelben Benzollösung liefert, aus Methanol umkristallisiert, 16–17 g IX (86–91%) in goldgelben Kristallen, Schmp. 162–163° (Lit.<sup>24</sup>): 100–101°.

2.3-Dihydroxy-fluorenol (X): 10.0 g (41.5 mMol) IX werden in einer Mischung aus 100 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 25 ccm Eisessig 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit 2 mal 50 ccm Wasser nach. Das Rohprodukt (11 g, feucht) wird in 100 ccm Dioxan heiß gelöst und schnell filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Dioxan-Addukt in orangefarbenen Nadeln aus. Ausb. 7.3–7.5 g (84–86%). Das Addukt verliert beim Trocknen oberhalb von 110° das Kristalldioxan. Ausb. 6.0 g hellorangefarbene Kristalle, Schmp. 235–238° (Lit.<sup>22</sup>): 237–238°.

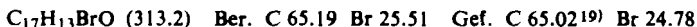
Fluorenolchinon-(2.3) (II): Aus 2.3-Dihydroxy-fluorenol (X) erhält man mit Tetrachloro-chinon in Äther feine, braune Nadelchen, Schmp. 203°, Ausb. 95%, Oxydationswert 98%.



Fluorenolchinon-(2.3)-2-diazid (III): Einer Suspension von 2.1 g (10 mMol) Fluorenolchinon-(2.3) (II) in 250 ccm Methylenchlorid läßt man unter Rühren, Eiskühlung und Lichtschutz während 30 Min. eine Lösung von 1.86 g (10 mMol) Tosylhydrazin in 50 ccm Methylenchlorid zutropfen und rührt 1–2 Stdn. nach. Die Lösung scheidet man durch eine mit Methanol desaktivierte Aluminiumoxyd-Säule<sup>13</sup>), eluiert mit Methylenchlorid, dampft die Lösung ein, schlämmt den Rückstand in Methanol auf, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. 1.2 g (54%) gelbgrünes Diazid III, Schmp. 159–161°. Nachmals chromatographiert, Schmp. 161 bis 162° (aus Methylenchlorid/Äther).



2-Brom-6-benzyloxy-naphthalin (XII): Eine Lösung von 150 g (0.67 Mol) 6-Brom-benzyloxy-naphthalin<sup>18</sup>) in 1000 ccm Methanol und 42 g KOH wird während 30 Min. unter Rühren in der Siedehitze mit 115 g (0.90 Mol) Benzylchlorid versetzt. Man kocht noch 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Methanol ab, versetzt den Rückstand mit 1000 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und dekantiert von einem schwerlöslichen Anteil ab. Der Rückstand wird nochmals mit 1000 ccm Wasser ausgewaschen, mit 250 ccm Methanol angeteigt, abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 115 g (55%), Schmp. 112–113°.



2-Hydroxy-6-benzyloxy-naphthalin (XIII): Eine Mischung von 47 g (150 mMol) XII, 40 g Isopropylbromid und 500 ccm Benzol/Äther (1:1) werden im Stickstoffstrom mit 10.9 g Magnesium umgesetzt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz leitet man einen trockenen Sauerstoffstrom durch die Lösung, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach 10–15 Min. ist die stark exotherme Reaktion abgeklungen. Man leitet noch weitere 30 Min. Sauerstoff durch die Lösung, spült dann mit Stickstoff und gibt 100 ccm 30-proz. Schwefelsäure hinzu. Die Äther/Benzol-Schicht wird abgetrennt und 5 mal mit je 100 ccm 10-proz. Kaliumhydroxyd-Lösung, der man etwas Natriumdithionit zugesetzt hat, extrahiert. Die Auszüge werden vereinigt, angesäuert und ausgeäthert. Ausb. 13 g (35%), Schmp. 133° (aus Methanol).



<sup>24</sup>) C. F. KOELSCH und R. N. FLESCHE, J. org. Chemistry 20, 1270 [1955].

6-Benzyl-oxy-naphthochinon-(1.2) (XIV): Die Lösungen von 12 g (48 mMol) XIV in 900 ccm Aceton sowie von 25 g Fremy-Salz und 10 g Kaliumdihydrogenphosphat in 2 l Wasser werden vereinigt und 15 Min. kräftig geschüttelt. Man schüttelt wiederholt mit Methylenchlorid aus, dampft im Rotationsverdampfer ein und schlämmt den Rückstand mit Äther auf. Ausb. 7.5–8.0 g (59–63%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 138–140° (aus Methylenchlorid/Äther).

$C_{17}H_{12}O_3$  (264.3) Ber. C 77.26 Gef. C 77.30<sup>19)</sup>

6-Benzyl-oxy-1.2-diacetoxy-naphthalin (XV): 1.5 g (5.7 mMol) XV werden mit einer Lösung von 3.0 g Natriumdithionit in 30 ccm Wasser kurz aufgekocht. Der farblose, kristalline Niederschlag wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung eingedampft und der Rückstand mit 25 ccm Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die zwischendurch auftretende Violettfärbung wieder verschwindet. Nach Eindampfen i. Vak. gibt man 50 ccm Wasser zu, kocht auf, saugt ab und kristallisiert aus 80 ccm Methanol um. Ausb. 1.6 g (80%), Schmp. 145–147.5°.

$C_{21}H_{18}O_5$  (350.4) Ber. C 71.99 Gef. C 72.11<sup>19)</sup>

6-Hydroxy-1.2-diacetoxy-naphthalin (XVI): Die Lösung aus 1.13 g (3.3 mMol) XV in 50 ccm Methanol wird mit 500 mg Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Normalbedingungen hydriert. Nach 5 Stdn. waren 100 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wird abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 650 mg (75%), Schmp. 156–158°.

$C_{14}H_{12}O_5$  (260.2) Ber. C 64.63 Gef. C 64.57<sup>19)</sup>

5.6-Diacetoxy-naphthochinon-(1.2) (XVII): Die Lösung von 11.5 g (44 mMol) XVI in 400 ccm Aceton wird mit einer Lösung von 22 g Fremy-Salz, 10 g Kaliumdihydrogenphosphat und 2 l Wasser versetzt und 15–20 Min. kräftig geschüttelt. Das ausgefallene Chinon XVII wird mit Methylenchlorid extrahiert, der Auszug eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgeschlämmt und abgesaugt. 7.4 g (61%) orangefarbene Nadelchen (aus Methylenchlorid/Äther), Schmp. 140° (Zers.).

$C_{14}H_{10}O_6$  (274.2) Ber. C 61.32 Gef. C 61.15<sup>19)</sup>

5.6-Diacetoxy-naphthochinon-(1.2)-2-diazid (XVIII): 2.6 g (10 mMol) XVII suspendiert man in 25 ccm Methylenchlorid und fügt unter Rühren im Dunkeln die Lösung von 1.9 g (11 mMol) Tosylhydrazin in 25 ccm Methylenchlorid hinzu. Nach ca. 1 Stde. schickt man die durch Eindampfen konzentrierte Suspension über eine desaktivierte Aluminiumoxyd-Säule<sup>13)</sup>, eluiert die gelbe Zone mit Methylenchlorid, dampft i. Vak. unter Lichtausschluß ein und verreibt das hinterbliebene Öl mit Äther. Ausb. 1.2 g (42%) gelborangefarbene Kristalle. Schmp. 146–148° (Methylenchlorid/Äther).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$  (286.2) Ber. C 58.74 N 9.79 Gef. C 58.73<sup>19)</sup> N 9.99

4.5-Diacetoxy-inden-carbonsäure-(1) (XIX): Die Lösung aus 1.25 g (4.4 mMol) XVIII in 100 ccm Eisessig und 120 ccm Wasser wird mit einer gekühlten Tauchlampe belichtet. Nach 30 Min. haben sich 100 ccm Stickstoff entwickelt. Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer bei 40° zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser angerührt, abgesaugt und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Rohausb. 1.1 g (90%), Schmp. 172–175° (aus Methanol).

$C_{14}H_{12}O_6$  (276.2) Ber. C 60.88 Gef. C 60.50<sup>19)</sup>

4.5-Dihydroxy-inden-carbonsäure-(1)-methylester (XX): Die Lösung aus 600 mg (2.2 mMol) XIX in 10 ccm Methanol und 0.3 ccm konz. Schwefelsäure wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit wenig Wasser gewaschen. Der Äther hinterläßt beim Eindampfen 300 mg XX (66%), Schmp. 156–159° (aus Wasser).

$C_{11}H_{10}O_4$  (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 64.19 H 5.04