

Günter Domschke

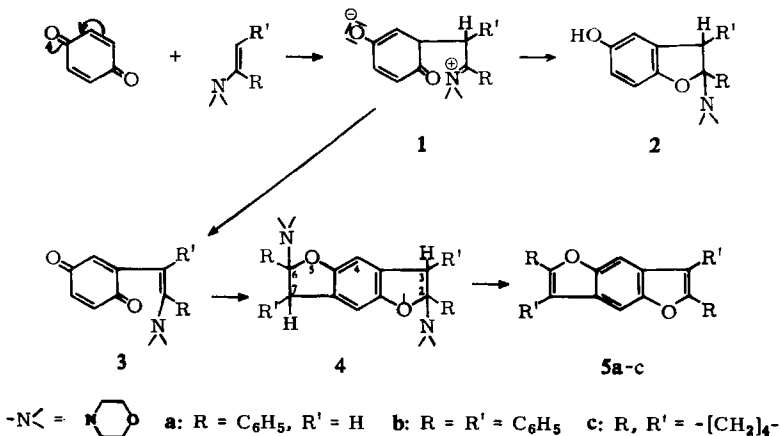
Über die Einwirkung von Enaminen auf Chinone, V¹⁾

Die Bildung substituierter Benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difurane aus Enaminen und *p*-Benzochinon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 23. August 1965)^{1a)}

1-Morpholino-1-phenyl-äthen und 1-Morpholino-1.2-diphenyl-äthen geben mit *p*-Benzochinon direkt 2.6-Dimorpholino-2.6-diphenyl- bzw. 2.6-Dimorpholino-2.3.6.7-tetraphenyl-2.3.6.7-tetrahydro-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (4), aus denen sich das Amin leicht eliminieren läßt. Aus 1-Morpholino-cyclohexen und *p*-Benzochinon bildet sich in Gegenwart von Eisessig das 2.3;6.7-Bis-tetramethylen-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (5c).

Während die meisten Enamine bei der Michael-Addition an *p*-Benzochinon Monoadditionsprodukte vom Typ des 5-Hydroxy-2.3-dihydro-benzofurans (2)¹⁾ bilden, läßt sich diese Reaktionsstufe in einigen Fällen nicht fassen. Nach intermediärer Oxydation durch in der Lösung vorhandenes überschüssiges Chinon und nochmaliger Michael-Addition an das Chinon 3 entstehen substituierte Tetrahydro-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difurane (4).



Bei der Umsetzung von 1-Morpholino-1-phenyl-äthen mit *p*-Benzochinon in Methylenchlorid oder Benzol erhält man neben größeren Mengen Hydrochinon und einer

¹⁾ IV. Mitteil.: G. Domschke, J. prakt. Chem., im Druck.

^{1a)} Die Arbeit wurde bereits am 29.6.65 im J. prakt. Chem. eingereicht, infolge der sehr langen Publikationszeiten bei dieser Zeitschrift jedoch wieder zurückgezogen.

zähflüssigen, nicht charakterisierbaren Schmiere einen Anteil des 2.6-Dimorpholino-2.6-diphenyl-2.3.6.7-tetrahydro-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difurans (**4a**).

Weder spektroskopisch noch chemisch ist eine Hydroxygruppe (disubstituiertes Hydrochinon) nachweisbar. Der Schmelzpunkt der Verbindung läßt sich nicht genau bestimmen, da beim Erwärmen bereits 2 Moll. Morpholin abgespalten werden und man somit den Schmelzpunkt des Eliminierungsproduktes **5a** findet.

Die Eliminierung des Morpholins kann auch durch leichtes Erhitzen mit verdünnter wäßriger Salzsäure erreicht werden. **5a** wurde bereits durch *Grinow* und Mitarbb.²⁾ aus Benzoylessigester und *p*-Benzochinon sowie durch *Pfleggar*³⁾ über *N*-Phenacyl-isochinoliniumbromid und *p*-Benzochinon dargestellt. Der von *Pfleggar* angegebene Schmp. liegt allerdings 20° zu tief.

Aus 1-Morpholino-1.2-diphenyl-äthen, das aus Desoxybenzoin und Morpholin in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator bequem zugänglich ist, erhält man mit *p*-Benzochinon in Methylenchlorid ein dunkelgrünes, festes Reaktionsprodukt, das sich jedoch nicht analysenrein darstellen läßt. Ein Teil der Verbindung schmilzt unter dem Heitztischmikroskop bei 280–290°, der Rest verändert sich bis 360° nicht. Einen weiteren Anteil dieser Verbindung kann man aus der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden braunschwarzen Schmiere durch Aufschlännen mit Äther isolieren. Das Produkt enthält Stickstoff, durch Erhitzen mit wäßriger Salzsäure geht es in das farblose, aus Tetrachlorkohlenstoff in schönen Nadeln kristallisierende 2.3.6.7-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (**5b**) über.

Das Reaktionsprodukt ist in allen gängigen Lösungsmitteln schwer oder praktisch nicht löslich, sein Molekulargewicht konnte durch Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie⁴⁾ bestimmt werden. **5b** wurde bereits 1899 durch *Japp* und *Meldrum*⁵⁾ beschrieben, die Konstitution konnte später durch Reaktionen⁶⁾ bzw. Dipolmessungen⁷⁾ gesichert werden. Nach *Grinschtein* und *Slawinskaja*⁸⁾ entsteht **5b** durch Zusammenschmelzen von Hydrochinon und Benzoin in einem Schritt. Die Reaktion erfolgt allerdings auf diese Weise, wie wir feststellen konnten, nur äußerst langsam und mit sehr geringen Ausbeuten. Wird jedoch wasserfreies Zinkchlorid in äquimolaren Mengen zugesetzt, so erfolgt beim Verschmelzen spontane Reaktion und **5b** ist in guten Ausbeuten erhältlich. Das Reaktionsprodukt ist nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Infrarotspektrum identisch mit der über das Enamin und *p*-Benzochinon dargestellten Verbindung.

Die Bildung des von den Autoren gleichfalls in Erwägung gezogenen 1.2.7.8-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*;4.3-*b'*]difurans konnte nicht beobachtet werden. Es ist bedeutend besser löslich und hat einen niedrigeren Schmelzpunkt⁶⁾.

2) *A. N. Grinow, Pan Bon Khwar und A. P. Terentjew*, J. allg. Chem. (UdSSR) **27**, 821 (1957), C. A. **51**, 16408 g (1957).

3) *K. Pfleggar*, Dissertat., Univ. Gießen 1962.

4) *M. v. Ardenne, K. Steinfeldter und R. Tümmeler*, Angew. Chem. **73**, 136 (1961).

5) *F. R. Japp und A. N. Meldrum*, J. chem. Soc. [London] **75**, 1035 (1899).

6) *O. Dirschendorfer*, Mh. Chem. **66**, 201 (1935).

7) *R. J. W. Le Fèvre, C. R. Taylor und R. N. Whitem*, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1992.

8) *B. Ja. Grinschtein und W. A. Slawinskaja*, Zinät. Rak. latv. valsts Univ., kim. Fak. VI **22**, 119 (1958), C. A. **53**, 17090b (1959).

Bei der Einwirkung von *N,N*-dialkylierten Enaminen der β -Dicarbonylverbindungen auf *p*-Benzochinon in Gegenwart von Eisessig können direkt 5-Hydroxy-benzofurane und Benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difurane isoliert werden⁹⁾.

Unter den gleichen Bedingungen geben die Enamine einfacher Carbonylverbindungen jedoch im allgemeinen nur die früher beschriebenen¹⁾ 5-Hydroxy-2.3-dihydro-benzofurane, allerdings in schlechten Ausbeuten und stark verunreinigt¹⁰⁾. Lediglich bei der Umsetzung des Morpholinocyclohexens mit *p*-Benzochinon in Methylenchlorid in Gegenwart von 3 Äquivalenten Eisessig kann man aus der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden braunen, zähflüssigen Masse einen kleinen Anteil (3.5%) einer bei 200° schmelzenden Verbindung isolieren, die nach ihrer Elementarzusammensetzung das entsprechende Benzodifuran 5c darstellt. In anderen Fällen erhält man auf die gleiche Weise nur nicht charakterisierbare teerige Reaktionsprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert.

Die Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. G. Vetter ausgeführt. Für die Aufnahmen der Elektronenanlagerungs-Massenspektren bin ich Herrn Dr. R. Tümmeler aus dem Forschungsinstitut „Manfred von Ardenne“, Dresden, sehr zu Dank verpflichtet.

2.6-Dimorpholino-2.6-diphenyl-2.3.6.7-tetrahydro-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (4a): 75.7 g (0.40 Mol) 1-Morpholino-1-phenyl-äthen in 200 ccm Methylenchlorid werden tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 43.0 g (0.40 Mol) *p*-Benzochinon in 200 ccm Methylenchlorid versetzt und anschließend 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der Methylenchloridlösung kristallisiert beim Stehenlassen über Nacht Hydrochinon aus (14 g = 32% der eingesetzten Chinonmenge). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein schwarzer schmieriger Rückstand, aus dem durch Aufnehmen mit Äther ein farbloses Reaktionsprodukt isolierbar ist. Schmp. 345°¹¹⁾, Ausb. 8.5 g (8.8%) 4a.

C₃₀H₃₂N₂O₄ (484.6) Ber. C 74.35 H 6.66 N 5.78 Gef. C 74.04 H 6.73 N 5.69

2.6-Diphenyl-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (5a): 4.8 g (10 mMol) 4a werden in 20 ccm konz. Salzsäure gelöst. Beim Erwärmen fällt das Eliminierungsprodukt aus und ist nach gutem Auswaschen mit Wasser bereits analysenrein. Ausb. quantitativ. Schmp. 345° (Lit.^{3,2)}; 325°, über 300°).

C₂₂H₁₄O₂ (310.3) Ber. C 85.14 H 4.55 Gef. C 84.86 H 4.43

2.3.6.7-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difuran (5b)

a) 106 g (0.40 Mol) 1-Morpholino-1.2-diphenyl-äthen in 250 ccm Methylenchlorid werden tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 43.0 g (0.40 Mol) *p*-Benzochinon in 200 ccm Methylenchlorid versetzt. Anschließend wird unter weiterem Rühren 24 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, dann das entstandene olivgrüne Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen abgesaugt. Rohausb. 42 g, Schmp. 260–280°. Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge erhält man weitere 10 g einer graubraunen, über 280° schmelzenden Verbindung.

⁹⁾ G. Domschke, J. prakt. Chem., im Druck.

¹⁰⁾ Dimerisierbare Enamine reagieren unter diesen Bedingungen anders, vgl. G. Domschke, Chem. Ber. 99, 934 (1966), nachstehend.

¹¹⁾ Thermische Aminabspaltung, daher Schmp. des Eliminierungsproduktes.

Das gesamte feste Reaktionsprodukt wird anschließend mit 400 ccm 5-proz. *Salzsäure* erwärmt, wobei ein hellgelbes Produkt entsteht, das sich aus Benzol umkristallisieren läßt. Schmp. 291° (farblose Nadeln) (Lit.⁸⁾: 287°). Ausb. 30 g (33%).

$C_{34}H_{22}O_2$ (462.5) Ber. C 88.29 H 4.79

Gef. C 87.63 H 4.90 Mol.-Gew. 462 (massenspektrograph.)

b) 1.1 g (10 mMol) *Hydrochinon*, 2.7 g (20 mMol) wasserfreies *Zinkchlorid* und 4.2 g (20 mMol) *Benzoin* werden innig gemischt und in einem großen Reagenzglas über der freien Flamme vorsichtig geschmolzen. Die klare goldgelbe Schmelze siedet bei weiterer Wärmezufuhr plötzlich auf und wird zähflüssig. Man läßt abkühlen, nimmt mit verd. *Salzsäure* auf, erwärmt kurz zum Sieden, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Schmp. 293° (Benzol). Ausb. 3 g (65%).

Gef. C 88.03 H 4.96

2.3;6.7-Bis-tetramethylen-benzo[1.2-b;4.5-b']difuran (5c): 20.4 g (0.12 Mol) *1-Morpholino-cyclohexen* werden in 20 ccm Methylchlorid gelöst, unter 0° abgekühlt und langsam unter gutem Rühren mit 18.0 g (0.30 Mol) Eisessig versetzt. Anschließend tropft man unter weiterem Rühren 10.8 g (0.10 Mol) *p-Benzochinon* in 70 ccm Methylchlorid zu, läßt eine weitere Stde. rühren, destilliert das Lösungsmittel ab und erhitzt noch 1 Stde. i. Wasserstrahlvak. auf dem siedenden Wasserbade. Der Rückstand wird mit Wasser gut durchgerührt und anschließend aus Butanol umkristallisiert. Schmp. 200°, Ausb. 0.9 g (3.5%).

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.79 H 6.98

[406/65]