

Hans-Werner Wanzlick und Ulrich Jahnke

Synthesen mit naszierenden Chinonen, IV¹⁾

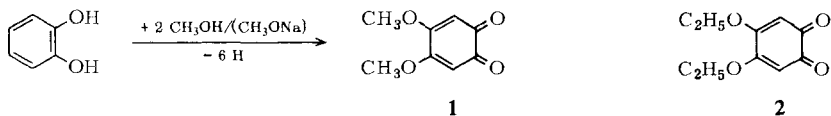
Basenkatalysierte Alkoholaddition an in situ erzeugte *o*-Chinone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. Mai 1968)

Durch Dehydrierung von Brenzcatechin und 4-Methyl-brenzcatechin in Methanol (Äthanol) werden die Alkoxy-*o*-chinone **1**, **2** und **3** erhalten. Einige Reaktionen des 4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinons (**1**) werden beschrieben.

Die Variation eines einfachen, vor einiger Zeit zusammenfassend beschriebenen²⁾ Synthesepinzips eröffnete einen Zugang zu präparativ wertvollen *o*-Chinonderivaten. Dehydrierung von Brenzcatechin in Methanol/Natriummethylat führt relativ glatt zum 4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinon (**1**).



1, in der Literatur bisher nur einmal erwähnt und durch Teuber-Oxydation von 4-Hydroxy-veratrol erhalten³⁾, ist auf diese Weise bequem zugänglich; bei Verwendung von Blei(IV)-oxid als Dehydrierungsmittel⁴⁾ wird **1** mit fast 60proz. Ausbeute erhalten⁵⁾. Die Bildung von **1** ist durch Addition des Methylat-Anions an in situ erzeugtes *o*-Benzochinon, erneute Dehydrierung und Addition von Methylat und nochmalige Dehydrierung zu erklären: D-A-D-A-D⁶⁾. **1** ist in allen Eigenschaften mit dem nach El'tshov dargestellten Präparat³⁾ identisch; das einfache NMR-Spektrum (τ 6.1 (6 Protonen), δ 4.22 (2)) ist strukturbeweisend und schließt zur Diskussion gestellte dimere Strukturen³⁾ aus.

¹⁾ Als I. bis III. Mitteil. dieser Reihe sollen gelten: H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. **92**, 3006 (1959); H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. **72**, 581 (1960); H.-W. Wanzlick, R. Gritzky und H. Heidepriem, Chem. Ber. **96**, 305 (1963).

²⁾ H.-W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler, S. Mohrmann, R. Gritzky, H. Heidepriem und B. Pankow, Angew. Chem. **76**, 313 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 401 (1964); W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. IV, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

³⁾ A. V. El'tshov, J. Gen. Chem. USSR **33**, 1952 (1963), C. A. **59**, 11463 (1963).

⁴⁾ Andere Dehydrierungsmittel (Mangan(IV)-oxid, Kaliumpermanganat) ergaben geringere Ausbeuten an **1**.

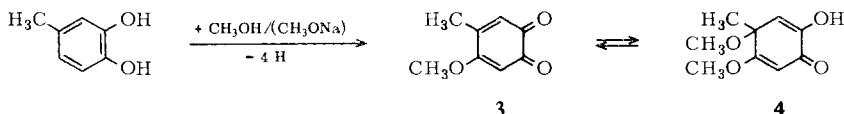
⁵⁾ Bei Natriumhydroxid- bzw. Natriumacetat-Katalyse wurde **1** in 46- bzw. 14proz. Ausb. (ohne Katalysator 3%) erhalten.

⁶⁾ D = Dehydrierung, A = Addition, vgl. I. c. 2).

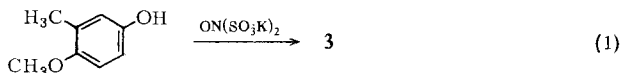
Horner und Göwecke⁷⁾ haben schon früher in situ erzeugte *o*-Chinone mit Methanol umgesetzt. Die von ihnen angewendete Säure-Katalyse bewirkte Umlagerung zu *para*-Chinon-Derivaten.

Dehydrierung von Brenzcatechin in Äthanol/Natriumäthylat führt zum 4.5-Diäthoxy-*o*-benzochinon (**2**, Ausb. 37%), das sich in der Literatur bisher nicht beschrieben findet⁸⁾.

Bei der Dehydrierung von 4-Methyl-brenzcatechin in Methanol/Methylat erhält man das erwartete 5-Methoxy-4-methyl-*o*-benzochinon (**3**) (Ausbeute ca. 18%); in etwa gleicher Menge wird ein farbloses 3-Methanol-Addukt erhalten, dem auf Grund des NMR-Spektrums (siehe Versuchsteil) und der positiven Eisen(III)-chlorid-Reaktion die Struktur **4** zukommt.



Die Struktur des Chinons **3** ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (siehe Versuchsteil) und einer gemäß (1) durchgeführten unabhängigen Synthese.

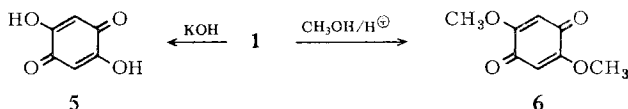


Die Methanol-Abspaltung von **4** zu **3** gelingt leicht durch Chromatographie an Kieselgel (92% Ausbeute). **3** wurde zum noch unbekanntem 5-Methoxy-4-methyl-brenzcatechin reduziert.

Führt man die **3** und **4** liefernde Reaktion bei Raumtemperatur durch, so werden beträchtliche Mengen an 4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinon (**1**) als Nebenprodukt gebildet. Bei tieferer Temperatur läßt sich die **1**-Bildung weitgehend vermeiden. Da gezeigt werden konnte, daß in Substanz eingesetztes **3** bei der Behandlung mit Blei(IV)-oxid in Methanol/Methylat **1** bildet, darf angenommen werden, daß die 4-Methyl-Gruppe in der **3**-Stufe oxydativ entfernt und durch Methoxyl ersetzt wird. Ein orientierender Versuch, bei dem Protocatechusäure in Methanol/Methylat dehydriert wurde, ergab ebenfalls **1**.

Reaktionen des 4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinons (**1**)

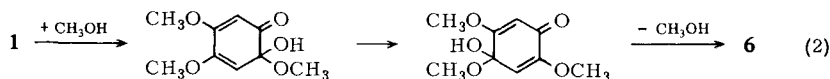
Die Alkoxy-*o*-chinone **1**–**3** sind reaktionsfreudige Verbindungen. Besonders das jetzt leicht zugängliche 4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinon (**1**) wurde näher untersucht, wobei es als wertvolle Schlüsselsubstanz der *o*-Benzochinon-Chemie erkannt wurde. **1** läßt sich glatt zum 2.5-Dihydroxy-*p*-chinon (**5**) verseifen. Die Behandlung von **1** mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Mineralsäure führt praktisch quantitativ zum 2.5-Dimethoxy-*p*-chinon (**6**).



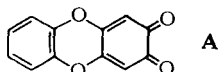
⁷⁾ L. Horner und S. Göwecke, Chem. Ber. **94**, 1267 (1961).

⁸⁾ Die Haltbarkeit von **2** ist merklich geringer als die des Dimethoxy-Derivates **1**.

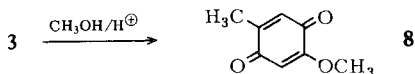
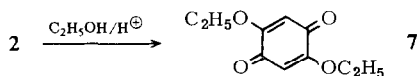
Diese Umlagerung dürfte über primäre Halbketalbildung⁹⁾ gemäß (2) erfolgen.



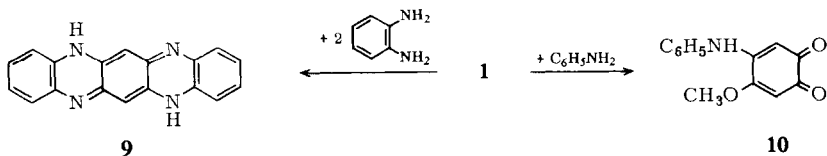
Ein durch saure Methanolyse des *o*-Chinonderivats **A** erhaltenes Dimethoxy-chinon kann daher nicht **1**, sondern nur das *para*-Chinonderivat **6** sein¹⁰⁾.



Wie zu erwarten, lassen sich auch die Alkoxy-*o*-chinone **2** und **3** entsprechend in die *p*-Chinonderivate **7** und **8** umlagern.



Während bei der Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin alle vier Sauerstoff-Funktionen des 4,5-Dimethoxy-*o*-chinons (**1**) zu Fluorindin (**9**) reagieren, gelingt es bei der Reaktion mit Anilin, nur *eine* Methoxygruppe zu substituieren; man erhält unter milden Bedingungen praktisch quantitativ **10**.



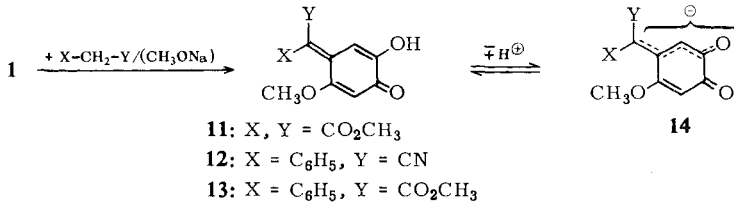
Erst unter schärferen Bedingungen reagiert **10** mit überschüssigem Anilin weiter (siehe Versuchsteil).

4,5-Dimethoxy-*o*-benzochinon (**1**) läßt sich gut mit CH-aciden Verbindungen kondensieren. Diese neuartige Reaktion, bei der entsprechend **1** \rightarrow **10** nur eine Methoxygruppe reagiert, bedeutet einen präparativ wertvollen Zugang zu Molekülen mit Chinonmethidstruktur. Bisher wurde **1** mit Malonsäure-dimethylester, Benzylcyanid und Phenyllessigsäure-methylester umgesetzt, wobei die Chinonmethide **11**–**13**¹¹⁾ resultierten.

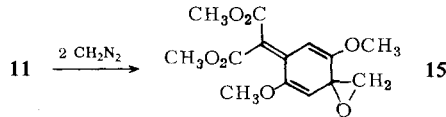
⁹⁾ Vgl. I. c. 7).

¹⁰⁾ Siehe W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel und J. B. Roberts, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **37**, 322 (1960).

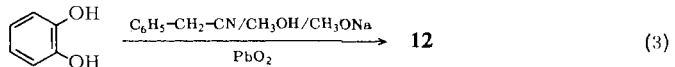
¹¹⁾ Die Stereochemie der Verbindungen ist ungeklärt.



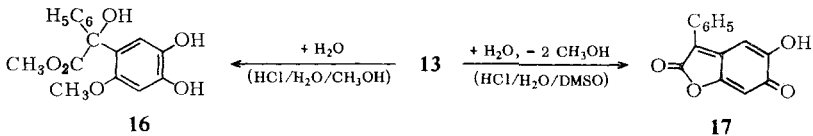
Die Verbindungen **11**–**13**, gelb und gut kristallisiert, wurden in der üblichen Weise charakterisiert (siehe Versuchsteil). Die schon mit Natriumacetat mögliche Ablösung des Enolprotons führt zu den dunkelrot-violetten Anionen **14**. **11** und **12** wurden mit Diazomethan in die entsprechenden Methyläther (**11**, **12**, OCH₃ statt OH) übergeführt; überschüssiges Diazomethan verwandelte **11** in das Äthylenoxid **15**.



Das Nitril **12** konnte (in geringerer Ausbeute) auch direkt gemäß (3) erhalten werden.



Behandelt man das Phenyllessigester-Derivat **13** mit wäbr. Salzsäure, so wird je nach den Bedingungen Wasser angelagert oder Lactonisierung erreicht; man erhält das Mandelsäurederivat **16** oder das Chinonmethidlacton **17**.



Die Umwandlung **13** → **17**, die uns im Hinblick auf eine Synthese des Xylerithrins¹²⁾ besonders interessierte, ließ sich weniger glatt auch durch alkalische Verseifung von **13** mit anschließender Säurebehandlung erzielen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Schering AG* für ihre Hilfe.

¹²⁾ H.-W. Wanzlick und U. Jahnke, Chem. Ber. **101**, 3753 (1968), nachstehend.

Beschreibung der Versuche

Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass ausgeführt. — Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DB-G, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 9 (in KBr) aufgenommen. — Zur Aufnahme der NMR-Spektren (mit TMS als innerem Standard) diente das HA-60-Gerät von Varian. Hinter den τ -Werten steht in Klammern die Zahl der entsprechenden Protonen.

4.5-Dimethoxy-*o*-benzochinon (1)

a) In einer Lösung von 4 g *Natrium* in 220 ccm absol. *Methanol* wurden 80 g PbO_2 ¹³⁾ suspendiert und unter Rühren innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit der Lösung von 8.80 g *Brenzcatechin* in 50 ccm absol. *Methanol* bei 20–22° (Außenkühlung) versetzt. Nach 10 Min. Rühren wurde in 60 ccm 4.5 *n* Essigsäure abgesaugt, mit absol. *Methanol* gewaschen, das Filtrat mit 50 ccm Wasser versetzt und in Eis gestellt: 7.90 g (59%) 1. Gelb-orangefarbene Nadeln (aus *Methanol*), Schmp. 225–227° (Zers.).

UV (in *Methanol*): 410 ($\epsilon = 564$), 285 (12000) $m\mu$.

$C_8H_8O_4$ (168.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.29 H 4.89

b) Analog wurde bei Verwendung von *Natriumhydroxid* anstelle von *Natrium* verfahren, jedoch unter Verwendung von 2.00 g *Natriumhydroxid* auf 20 g PbO_2 und 2.20 g *Brenzcatechin*. Das Filtrat wurde zur Entfernung bleihaltiger Verunreinigungen abwechselnd mit wäbr.-methanolischer Oxalsäure- und *Natriumacetatlösung* (die Lösung soll neutral bleiben) behandelt, filtriert und i. Vak. eingengt. Ausb. 46% 1.

4.5-Diäthoxy-*o*-benzochinon (2): In einer Lösung von 3.3 g *Natrium* in 70 ccm absol. *Äthanol* wurden 20 g PbO_2 suspendiert. Bei 20° wurde unter Rühren innerhalb 5 Min. eine Lösung von 2.20 g *Brenzcatechin* und 6 g *Oxalsäure* (kristallwasserhaltig) in 35 ccm absol. *Äthanol* zugetropft. Nach 10 Min. Rühren wurde in 15 ccm 4.5 *n* Essigsäure abgesaugt und mit absol. und gewöhnlichem *Äthanol* gewaschen. Das Filtrat wurde wie für 1 beschrieben mit wäbr.-alkoholischer Oxalsäure- und *Natriumacetatlösung* behandelt, i. Vak. eingengt und mit *Chloroform* ausgeschüttelt. Der Auszug wurde mit konz. *Natriumacetatlösung* und Wasser gewaschen, i. Vak. eingedampft und aus *Äthanol* umkristallisiert: 1.46 g (37%) 2. Gelb-orangefarbene Nadeln (aus *Äthanol*), Schmp. 175°.

UV (in *Methanol*): 413 ($\epsilon = 512$), 287 (12700) $m\mu$.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.32 H 6.42

5-Methoxy-4-methyl-*o*-benzochinon (3) und 5-Hydroxy-1,2-dimethoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2,5)-*on*-(4) (4): In einer Lösung von 2.4 g *Natrium* in 70 ccm *Methanol* wurden 11 g PbO_2 suspendiert. Unter Rühren wurde bei 10–12° die Lösung von 2.50 g 4-Methyl-*brenzcatechin* und 3.6 g *Oxalsäure* in 25 ccm *Methanol* in 3–4 Min. eingetropft. Nach 8 Min. Rühren ohne Kühlung wurde in eine Mischung aus 5 ccm *Eisessig*, 10 ccm Wasser und 10 ccm *Methanol* abgesaugt und mit absol. und gewöhnlichem *Methanol* gewaschen. Das Filtrat wurde, wie für 1 unter b) beschrieben, mit wäbr.-methanolischer Oxalsäure- und *Natriumacetatlösung* behandelt, abgesaugt, i. Vak. eingengt und nach Zusatz von *NaCl-Lösung* mit *Chloroform* ausgeschüttelt. Nach Eindampfen wurde in siedendem *Äther* aufgenommen und von wenig 1 filtriert. Bei –20° kristallisierten 0.38 g 3 aus, nach Kristallisation aus *Äther* rote Nadeln, Zers.-P. 102–105°.

UV (in *Methanol*): 415 ($\epsilon = 1020$), 270 (6560) $m\mu$.

NMR (in $CDCl_3$): d τ 7.86 (3) ($J = 1.6$ Hz), s 6.12 (3), s 4.26 (1), q 3.76 (1) ($J = 1.6$ Hz).

$C_8H_8O_3$ (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.07 H 5.16

¹³⁾ In allen Versuchen wurde das Präparat der Firma Riedel-de Haën (Seelze) verwendet.

Nach Einengen der Mutterlauge wurden bei -20° 0.61 g eines kristallinen Gemisches von **3** und **4** erhalten. Das NMR-Spektrum ergab eine Verteilung von **3** : **4** wie 1 : 3, demnach folgt eine Ausbeute von 17% für **3** und von 12% für **4**. Nach mechanischer Abtrennung von **3** wurde in wenig Essigester aufgenommen und mit n-Hexan versetzt, wonach farblose, strahlenförmig angeordnete Kristalle von **4** erhalten wurden. Zers.-P. $84-86^{\circ}$. FeCl_3 -Reaktion (in Methanol): rot.

UV (in Chloroform): 304 ($\epsilon = 2340$), 252 (17100) $\text{m}\mu$.

IR: $-\text{OH}$ 3430, >C=O 1640/ cm .

NMR (in CDCl_3): $s \tau$ 8.49 (3), s 6.90 (3), s 6.14 (3), s 4.33 (1), s 4.27 (1), s 3.38 (1).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.36 H 6.40

Zur Darstellung von **3** allein wurde der eingengte Chloroformauszug an Kieselgel chromatographiert, wie nachfolgend für **4** beschrieben. Ausb. 29% **3**.

Umwandlung von 4 in 3: 190 mg **4** wurden an Kieselgel sehr rasch chromatographiert. Das Eluat (Chloroform) lieferte nach Eindampfen i. Vak. 145 mg (92%) **3**.

*Darstellung von 3 aus 4-Methoxy-m-kresol*¹⁴⁾: Zur Lösung von 10.50 g Kaliumnitrosodisulfonat in 400 ccm Wasser wurden 1.58 g KH_2PO_4 in 105 ccm Wasser gegeben und bei 20° mit der Lösung von 2.10 g 4-Methoxy-m-kresol in 12 ccm Methanol versetzt. Nach 20 Min. wurde unter Zusatz von NaCl mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Eindampfen aus Äther kristallisiert: 1.37 g (74%) **3**.

Reduktion von 3 zu 5-Methoxy-4-methyl-brenzcatechin: 670 mg **3** in 20 ccm Chloroform wurden mit gesätt. wäßr. Natriumhydrogensulfidlösung unter Zugabe von 2 n H_2SO_4 geschüttelt, bis beide Phasen nur noch schwach gelb gefärbt waren. Die wäßr. Phase wurde noch 3mal mit Äther extrahiert. Die Rückstände der organischen Auszüge wurden zusammen bei 1.5 Torr im Kugelrohr destilliert, wo bei $150-155^{\circ}$ 630 mg (94%) eines bald kristallisierenden Öls übergangen. Schmp. $63-64^{\circ}$. FeCl_3 -Reaktion (in Alkohol): grün, bei weiterer Zugabe des Reagens braun.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.68 H 6.59

Umwandlung von 3 in 1: 100 mg **3** in 5 ccm Methanol wurden zu einer Suspension von 300 mg PbO_2 in der Lösung von 0.20 g Natrium in 10 ccm absol. Methanol gegeben und 15 Min. bei 20° gerührt. Die Aufarbeitung lieferte neben unverändertem **3** 25 mg (28%) **1**.

Umwandlung von Protocatechusäure in 1: 3.08 g Protocatechusäure und 5 g Oxalsäure in 40 ccm Methanol wurden bei $5-7^{\circ}$ innerhalb von 6 Min. zu einer Suspension von 10 g PbO_2 in der Lösung von 2.80 g Natrium in 70 ccm Methanol getropft, noch 5 Min. gerührt und, wie für **2** beschrieben, aufgearbeitet: 0.11 g (3%) **1**.

2.5-Dihydroxy-p-benzochinon (5): 350 mg **1** wurden in konz. wäßr.-methanolischer Kalilauge gelöst und in Eis gestellt, der rote Niederschlag abgesaugt und in Wasser gelöst. Nach Zusatz von konz. Salzsäure kristallisierten in der Kälte 252 mg (86%) **5** aus. Gelb-orangefarbene Kristalle (aus Äthanol), Zers.-P. 210° (Lit.¹⁵⁾: 211°).

2.5-Dimethoxy-p-benzochinon (6): 110 mg **1** wurden in absol. Methanol mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, worauf nach 2 Stdn. 104 mg (95%) **6** auskristallisierten. Zers.-P. gegen 300° (Lit.¹⁶⁾: 303°).

Analog führte die Umlagerung von **2** in Äthanol zu 2.5-Diäthoxy-p-benzochinon (**7**), Ausb. 83%, Schmp. 184° (Lit.¹⁷⁾: 183°), die Umlagerung von **3** in Methanol zu 5-Methoxy-

¹⁴⁾ In Analogie zu H. J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

¹⁵⁾ R. G. Jones und H. A. Shoule, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1034 (1945).

¹⁶⁾ O. Diels und R. Kassebart, Liebigs Ann. Chem. **530**, 51 (1937).

¹⁷⁾ E. Knoevenagel und C. Bückel, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3993 (1901).

2-methyl-p-benzochinon (**8**), Ausb. 87%, Schmp. 173–174° (Lit.¹⁸): 172–173°. Die Identifizierung der Produkte **5**–**8** erfolgte jeweils anhand der Vergleichspräparate^{15–18}.

Fluorindin (**9**): 200 mg **1** in 20 ccm Eisessig wurden mit 400 mg *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Eisessig versetzt; nach 4 Stdn. wurde abgesaugt: 140 mg (34%) **9**, glänzende blau-violette Nadeln (aus Eisessig), kein Schmp. unterhalb 320° (UV-Vergleich mit authent. Material¹⁹).

$C_{18}H_{12}N_4$ (284.3) Ber. N 19.71 Gef. N 19.40

5-Anilino-4-methoxy-*o*-chinon (**10**): 504 mg **1** in 40 ccm absol. Methanol und 25 ccm Chloroform wurden mit 1.00 g Anilin versetzt. Nach 1.5 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft und aus Benzol umkristallisiert: 660 mg (95%) **10**. Rote Nadeln (aus Benzol), Schmp. 179–180°.

IR: —NH— 3300/cm.

NMR (in $CDCl_3$): δ 6.1 (3), δ 4.25 (1), δ 4.18 (1), δ 2.7 (5), δ 2.0 (1).

$C_{13}H_{11}NO_3$ (229.2) Ber. C 68.11 H 4.84 N 6.11 Gef. C 68.47 H 4.99 N 6.45

Umsetzung von **10** mit Anilin: 110 mg **10** und 3 ccm Anilin wurden in 20 ccm absol. Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Tag wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und 12 Stdn. stehengelassen; insgesamt wurden so 123 mg (70%) 2,5-Dianilino-*p*-chinonanil erhalten. Braune, verfilzte Nadeln (aus Äthanol/Eisessig), Schmp. 207° (Lit.²⁰): 207.5°).

$C_{24}H_{19}N_3O$ (365.4) Ber. C 78.88 H 5.24 N 11.50 Gef. C 78.58 H 5.34 N 11.79

Das Filtrat ergab nach weiterer Aufarbeitung 30 mg (21%) 4,5-Dianilino-*o*-benzochinon. Rotbraune Nadeln (aus Benzol), Schmp. 190–192° (Lit.²¹): 190–192°; die Identifizierung erfolgte anhand eines Vergleichspräparats²¹.

5-Hydroxy-2-methoxy-1-[bis-methoxycarbonyl-methylen]-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) (**11**): 1.00 g **1** in 100 ccm absol. Dioxan und 60 ccm absol. Methanol wurde bei 10° mit der Lösung von 280 mg Natrium und 1.20 g Malonsäure-dimethylester in 25 ccm Methanol versetzt. Nach 45 Min. wurde in Eis gestellt und mit 2*n* HCl bis zum Umschlag nach Gelb neutralisiert. Nach Eindampfen i. Vak. wurde in Essigester aufgenommen, filtriert, eingedampft und der ölige Rückstand mit 40–50 ccm Äther behandelt, worauf Kristallisation eintrat: 590 mg (37%) **11**. Gelbe Nadeln (aus Essigester), Zers.-P. 165–166°. $FeCl_3$ -Reaktion (in Methanol): rot-violett.

UV (in Chloroform): 404 ($\epsilon = 1460$), 323 (27400) $m\mu$.

IR: —OH 3300, —C=O 1720, 1645/cm.

NMR (in C_2D_6SO): δ 6.21/6.22 (9), δ 4.1 (1), δ 2.8 (1).

$C_{12}H_{12}O_7$ (268.2) Ber. C 53.74 H 4.51 Gef. C 53.75 H 4.59

11-Methyläther: 500 mg **11** in 10 ccm Methanol und 30 ccm Dioxan wurden unter Eiskühlung solange mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt, bis beim Tüpfeln auf einer DC-Kieselgel-Platte der Fleck reingelb blieb. Nach Eindampfen i. Vak. wurde aus Essigester/*n*-Hexan umkristallisiert: 270 mg (51%) Gelbe Kristalle, Schmp. 183°.

UV (in Methanol): 386 (1360), 321 (28200) $m\mu$.

NMR (in $CDCl_3$): δ 6.25 (3), δ 6.18 (9), δ 4.27 (1), δ 2.49 (1).

$C_{13}H_{14}O_7$ (282.3) Ber. C 55.32 H 5.00 Gef. C 55.27 H 5.08

¹⁸) J. N. Ashley, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1471.

¹⁹) G. M. Badger und R. Pettit, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3211.

²⁰) E. Hoehn, Helv. chim. Acta **8**, 279 (1925).

²¹) V. C. Barry, J. G. Belton, M. L. Conalty und D. Twomey, Nature [London] **162**, 622 (1948); vgl. auch B. Pankow, Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1966.

2,5-Dimethoxy-4,4'-epoxy-4-methyl-1-[bis-methoxycarbonyl-methylen]-cyclohexadien-(2,5) (**15**): Analog vorstehender Vorschrift, jedoch mit überschüss. *Diazomethan*-Lösung (ohne Kühlung); Ausb. 52%. Farblose, sternförmig angeordnete Nadeln (aus Essigester/n-Hexan), Schmp. 147°.

NMR (in CDCl_3): δ τ 7.75 (1) ($J = 5.5$ Hz), δ 7.46 (1) ($J = 5.5$ Hz), δ 6.37 (6), δ 6.27 (3), δ 6.22 (3), δ 4.20 (2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (296.3) Ber. C 56.76 H 5.44 Gef. C 57.06 H 5.37

5-Hydroxy-2-methoxy-1-[α -cyan-benzyliden]-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) (**12**): 1.00 g **1** in 100 ccm absol. Dioxan und 60 ccm absol. Methanol wurde bei Raumtemp. mit der Lösung von 0.28 g *Natrium* und 1.10 g *Benzylcyanid* in 25 ccm Methanol versetzt. Nach 1 Stde. wurde, wie für **11** beschrieben, neutralisiert und nach Eindampfen i. Vak. aus Essigester umkristallisiert: 1.22 g (80%) **12**. Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Methanol), Zers. ab 210–212°. FeCl_3 -Reaktion (in Methanol): violett.

UV (in Chloroform): 354 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 21300$).

IR: $-\text{OH}$ 3325, $-\text{CN}$ 2205, $=\text{C}=\text{O}$ 1625/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (253.3) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53 Gef. C 71.46 H 4.39 N 5.67

12-Methyläther: 300 mg **12** in Dioxan/Methanol (3:1) wurden solange mit äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Natriumacetatlösung keinen Farbumschlag mehr zeigte. Nach Einengen i. Vak. wurde aus Methanol umkristallisiert: 240 mg (76%). Gelbe Nadeln, Schmp. 173°.

UV (in Chloroform): 351 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 22500$).

NMR (in CDCl_3): δ τ 6.40 (3), δ 6.07 (3), δ 4.15 (1), δ 3.83 (1), δ 2.56 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24 Gef. C 71.44 H 4.84 N 5.06

5-Hydroxy-2-methoxy-1-[α -methoxycarbonyl-benzyliden]-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) (**13**): 6.10 g **1** wurden unter Erwärmen in 300 ccm absol. Dioxan und 120 ccm absol. Methanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. mit der Lösung von 1.9 g *Natrium* und 7.10 g *Phenyllessigsäure-methylester* versetzt. Nach 2 Stdn. wurde wie bei **12** aufgearbeitet und aus Benzol umkristallisiert: 8.82 g **13** (85%). Gelbe Kristalle (aus Äther), Schmp. 147°. FeCl_3 -Reaktion (in Methanol): rot.

UV (in Chloroform): 331 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 21800$).

IR: $-\text{OH}$ 3360, 3300; $\text{>C}=\text{O}$ 1740, 1730/cm.

NMR (in Chloroform): δ τ 6.24 (6), δ 4.18 (1), δ 3.73 (1), δ 3.16 (1), δ 2.67 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (286.3) Ber. C 67.13 H 4.93 Gef. C 67.28 H 5.20

Darstellung von 12 aus Brenzcatechin: In einer Lösung von 0.60 g *Natrium* und 2.60 g *Benzylcyanid* in 80 ccm absol. Methanol wurden 15 g PbO_2 suspendiert. Dazu wurde unter Rühren bei 13–15° in 5 Min. die Lösung von 2.20 g *Brenzcatechin* in 20 ccm absol. Methanol getropft, noch 10 Min. gerührt, abgesaugt, mit verd. Salzsäure bis zum Umschlag neutralisiert, in Eis gestellt und der Niederschlag aus Essigester kristallisiert: 0.60 g (12%) **12**.

α -[3,4-Dihydroxy-6-methoxy-phenyl]-mandelsäure-methylester (**16**): 0.60 g **13** in 20 ccm Methanol wurden mit 1 ccm konz. *Salzsäure* versetzt, am nächsten Tag i. Vak. eingeengt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand aus Benzol umkristallisiert: 0.42 g (66%) **16**. Farblose Kristalle (aus Essigester/Petroläther), Zers.-P. 174–177°. FeCl_3 -Reaktion (in Methanol): grün.

IR: $-\text{OH}$ 3360, $\text{>C}=\text{O}$ 1730/cm.

NMR (in $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$): δ τ 6.42 (6), δ 3.83 (1), δ 3.60 (1), δ 2.5–2.85 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (304.3) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.28 H 5.42

5-Hydroxy-2.6-dioxo-3-phenyl-2.6-dihydro-benzofuran (17)

a) 0.70 g **13** in 6 ccm Dimethylsulfoxid wurden mit 6 ccm halbkonz. *Salzsäure* versetzt. Nach 24 Stdn. wurde in Eis gestellt, abgesaugt, mit wäßr. Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 265 mg (45%) **17**. Rote Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 194°.

UV (in Dioxan): 430–435 (Schulter), 373 ($\epsilon = 18000$), 303 (10200) m μ .

IR: –OH 3360, >C=O 1785, 1755/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ (240.2) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 70.10 H 3.58

b) 0.67 g **13** in 10 ccm Dioxan wurden mit 20 ccm 10proz. *Kalilauge* versetzt. Nach 5 Tagen wurde mit verd. *Salzsäure* angesäuert, mit Äther extrahiert und der Rückstand in wenig absol. Methanol aufgenommen und kaltgestellt (-20°): 35 mg (7%) **17**.

[209/68]