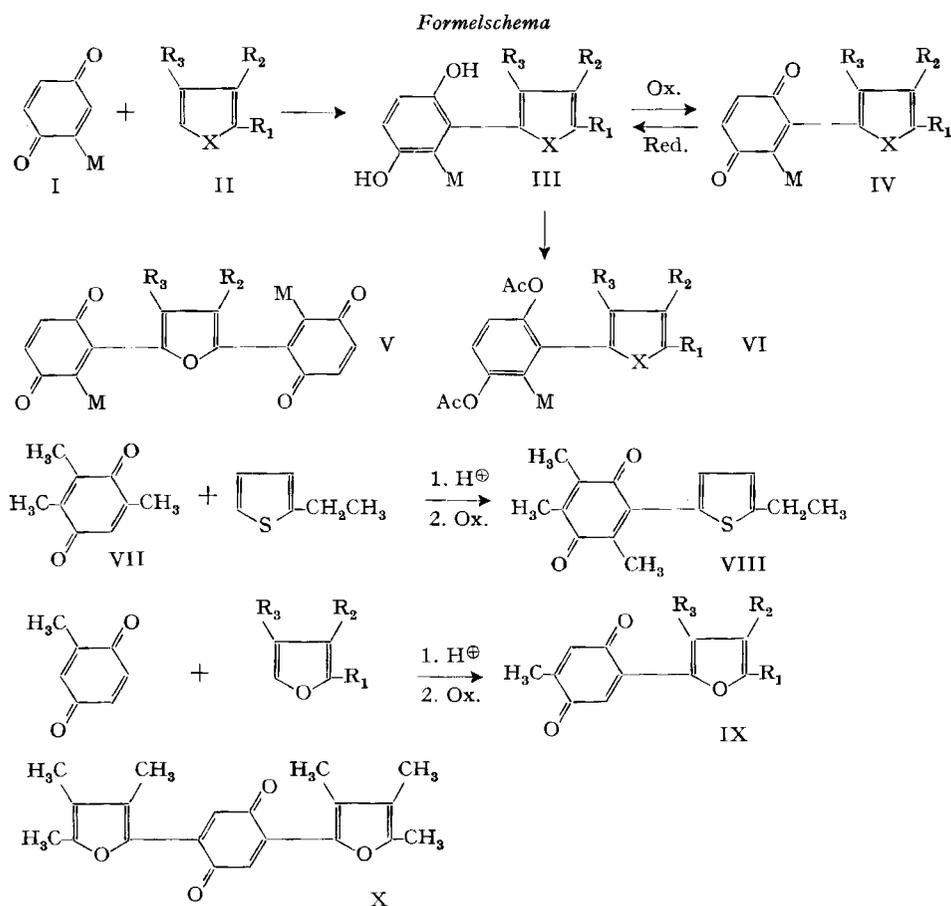


213. Furyl- und Thienyl-benzochinone, eine Gruppe neuer Farbstoffe¹⁾

von N. Baumann²⁾, S. Fumagalli²⁾, G. Weisgerber und C. H. Eugster³⁾

(20. VI. 66)

Von den zahlreichen Additionsreaktionen, welche negativ substituierte Chinone eingehen [1], haben wir nun die Anlagerungen von Furanen und Thiophenen auf etwas breiterer Grundlage untersucht. Sie führen zu α -Furyl- und α -Thienyl-Hydrochinonen des Typus III (Formelschema), die sich leicht zu den Chinonen IV oxydieren lassen. Gelegentlich werden bei diesen Reaktionen auch Doppeladditionsprodukte (V oder



1) Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, Basel, nachträglich zum 70. Geburtstag gewidmet.

2) Aus den einzureichenden Dissertationen von NIKLAUS BAUMANN und SILVIO FUMAGALLI, Universität Zürich, 1966.

3) Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

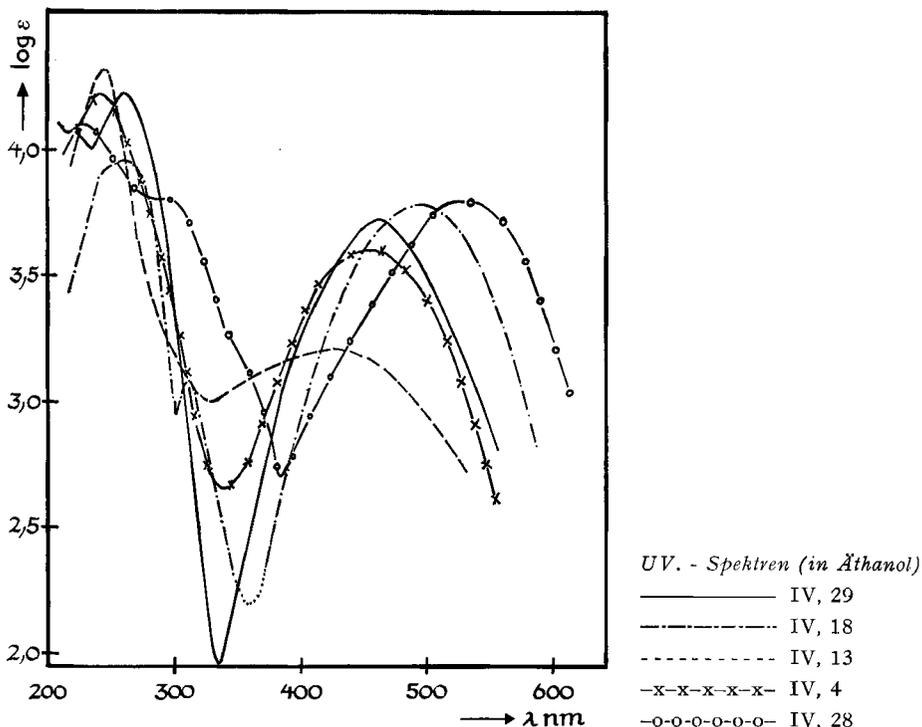
				R ₁	R ₂	R ₃
III, IV, VI	1	M = COCH ₃	X = O	H	H	H
III, IV, VI	2	M = COCH ₃	X = O	CH ₃	H	H
IV	3	M = COCH ₃	X = O	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H
IV	4	M = COCH ₃	X = O	H	H	CH ₃
III, IV	5	M = COCH ₃	X = O	CH ₃	H	CH ₃
IV	6	M = COCH ₃	X = O	CH ₃	CH ₃	H
IV	7	M = COCH ₃	X = O	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃
III, IV	8	M = COCH ₃	X = O	CH ₃	CH ₃	CH ₃
III, IV, VI	9	M = COCH ₃	X = O	H	OCH ₃	OCH ₃
IV, VI	10	M = COCH ₃	X = O	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	H
IV, VI	11	M = COCH ₃	X = S	H	H	H
IV, VI	12	M = COCH ₃	X = S	CH ₃	H	H
III, IV, VI	13	M = COCH ₃	X = S	H	H	CH ₃
IV	14	M = COCH ₃	X = S	H	OCH ₃	OCH ₃
IV	15	M = COOCH ₃	X = O	CH ₃	H	H
IV	16	M = COOCH ₃	X = O	H	H	CH ₃
IV	17	M = COOCH ₃	X = O	CH ₃	H	CH ₃
IV	18	M = COOCH ₃	X = O	CH ₃	CH ₃	H
IV	19	M = COOCH ₃	X = O	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H
IV	20	M = COOCH ₃	X = O	CH ₃	CH ₃	CH ₃
IV	21	M = COO- <i>i</i> -C ₃ H ₇	X = O	CH ₃	CH ₃	CH ₃
IV	22	M = COOH	X = O	CH ₃	H	H
IV	23	M = CN	X = O	CH ₃	H	H
IV	24	M = CN	X = O	H	H	CH ₃
IV	25	M = CN	X = O	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H
IV	26	M = CN	X = O	CH ₃	H	CH ₃
IV	27	M = CN	X = O	CH ₃	CH ₃	H
IV	28	M = CN	X = O	CH ₃	CH ₃	CH ₃
IV	29	M = H	X = O	CH ₃	H	H
V	30	M = COCH ₃	X = O	H	OCH ₃	OCH ₃
V	31	M = COOCH ₃	X = O	H	OCH ₃	OCH ₃
V	32	M = COOCH ₃	X = O	H	H	CH ₃
VIII	33		X = S	CH ₂ CH ₃	H	H
IX	34			H	H	H
IX	35			CH ₃	H	H
IX	36			CH ₃	H	CH ₃
IX	37			CH ₃	CH ₃	H
IX	38			CH ₃	CH ₃	CH ₃
X	39			CH ₃	CH ₃	CH ₃

deren Hydrochinone) gefasst. Vorliegende Veröffentlichung behandelt ausschliesslich Additionen an verschieden substituierte *Benzochinone*.

In früheren Veröffentlichungen dieser Reihe wurde *Acetylbenzochinon-(1,4)* (I, M = COCH₃) mit Furan, 2-Methylfuran, 3,4-Dimethoxyfuran, α -Furylessigsäure-ester und 3,4-Dimethoxythiophen zu den Chinonen IV 1, IV 2, IV 9, IV 10 und IV 14 umgesetzt. Neu sind jetzt in derselben Reaktion folgende Furane verwendet worden: 2-Isopropyl-, 3-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 2,4-Dimethyl-, 2-Isopropyl-4-methyl- sowie 2,3,4-Trimethyl-furan. Höher alkylierte Furane reagieren viel schneller als Furan; die Umsetzungen mit Trimethylfuran sind exotherm; auch sind damit die Ausbeuten meist besser. Alle Kondensationen vollziehen sich besonders glatt in Eisessig, den wir vor einiger Zeit als geeignet für solche Reaktionen befunden haben [1a]. Auf

diese Weise ist nun auch neu *Carbomethoxybenzochinon-(1,4)* (I, M = COOCH₃), das wesentlich weniger aktiviert ist als Acetylbenzochinon, für die Furylierungsreaktion erfolgreich eingesetzt worden (Chinone IV 15 bis 20). Als sehr reaktiv erwies sich wie erwartet *Cyanobenzochinon-(1,4)* (I, M = CN), mit welchem die Chinone IV 23 bis 28 hergestellt worden sind.

Offensichtlich ist die Furylierungsreaktion säurkatalysiert; durch Protonierung wird der elektrophile Charakter des Chinons erhöht. Werden anstelle von Essigsäure stärkere Säuren, wie Ameisensäure oder Trifluoressigsäure, verwendet, so gelingt es



auch, *Thiophene* an Acetylbenzochinon zu addieren. Wir haben allerdings erst wenige Vertreter dieser interessanten Stoffe orientierungshalber hergestellt (Chinone IV 11 bis 14). Auch sind die erzielten Ausbeuten noch bescheiden. Sie dürften sich bei genauerer Ausarbeitung der Reaktionsbedingungen noch wesentlich verbessern lassen.

Die Strukturen aller erhaltenen Chinone ergeben sich aus Analysen und Spektren. Es handelt sich in allen Fällen um wohlkristallisierte, meist stark farbige Verbindungen, die unerwartet langwellige und intensive Absorptionsbanden im Sichtbaren aufweisen (siehe Figur). Um abzuklären, wie stark sich der negative Rest am Chinonring auf die Lage der Extrema auswirkt, bemühten wir uns um Synthesen einiger einfacher, nicht negativ substituierter Vertreter von α -Furyl- und α -Thienyl-benzochinonen. Solche Verbindungen waren bis anhin ebenfalls nicht bekannt. Geeignet zur Herstellung schien die Chinoncarbonsäure IV 22, aus der wir durch Decarboxylierung das Furylchinon IV 29 herzustellen trachteten. Die Herstellung durch Verseifung des

Esters IV 15 bot aber wegen der Alkali- und Säure-labilität der Molekel Schwierigkeiten. Schliesslich fanden wir, dass einfache Oxydation von Gentisinsäure in 2-Methylfuran als Lösungsmittel mit Silberoxid glatt und in annehmbarer Ausbeute zur Chinoncarbonsäure IV 22 führt. Die Reaktion ist bemerkenswert, da 1,4-Chinoncarbonsäure selbst instabil ist und sehr leicht decarboxyliert wird. Die erhaltene Chinoncarbonsäure IV 22 erwies sich als unerwartet stabil. Sie konnte trotz zahlreicher Versuche nicht zum Chinon IV 29 decarboxyliert werden; dieses entstand in solchen Versuchen jeweils höchstens in Spuren. Unter verschärften Reaktionsbedingungen traten andere Reaktionen ein, bei denen teilweise der Furankern angegriffen wird.

Zum Ziel führte schliesslich die Beobachtung, dass in der säurekatalysierten Reaktion Furane und Thiophene auch an nicht negativ substituierte Chinone addiert werden können. Von Chinonen, die aus solchen Additionsprodukten erhalten wurden, liessen sich IV 29, VIII 33 und IX 34 bis 38 ohne Schwierigkeiten herstellen⁴⁾.

Die UV.-Spektren der nicht negativ substituierten α -Furyl- und α -Thienylchinone zeigen, dass die Lage der Absorptionsbanden im Sichtbaren hauptsächlich vom Heterocyclus bestimmt wird; der negative Rest übt darauf einen unerwartet geringen Einfluss aus (s. Tabelle 1).

Zum Mechanismus der Reaktion ist zu bemerken, dass es sich offensichtlich um eine elektrophile Substitution des Furans (Chinon oder dessen konjugate Säure als Elektrophil) oder – was auf dasselbe hinausläuft – um eine nucleophile Addition von Furanen oder Thiophenen an die Chinone als Substrate handelt. Die Reaktion lässt sich, sofern ein Bedürfnis dafür besteht, durch Variation der Chinone und der Heterocyclen zweifellos noch stark ausbauen.

Zu den bisher hergestellten Produkten ist folgendes zu bemerken:

1. *Versuch des Nachweises einer möglicherweise vorhandenen Atropisomerie.* Wir haben kürzlich [2] an einem Umwandlungsprodukt des diterpenoiden *p*-Methylenchinons Fuerstion magnetische Nichtäquivalenz einer aromatisch gebundenen Isopropylgruppe nachgewiesen und diesen Effekt auf Atropisomerie zurückgeführt. In der Hoffnung, eine gleiche Eigenschaft an Isopropylsignalen bei unseren Chinonen aufzufinden, falls Atropisomerie auftritt, stellten wir die isopropylsubstituierten Chinone IV 3, 7, 19, 21, 25 her. Jedoch zeigte keine dieser Substanzen in NMR.-Spektren zwischen – 70°⁵⁾ und Raumtemperatur irgendwelche Anzeichen von Nichtäquivalenz der Isopropylgruppe. Weiter gaben Kondensationen von 2,4-Dimethylfuran mit Acetylbenzochinon in (+)-Methyläthyllessigsäure keine Spur eines optisch aktiven Chinons. Ebenso verliefen Trennversuche an den Hydrochinonen durch Chromatographie an optisch aktiven Absorbentien negativ. Auch an den langwelligen Banden der Sichtbarspektren ergeben sich nur geringe Unterschiede in Lage und Extinktion zwischen z.B. 2,3- oder 2,4-methylsubstituierten α -Furylchinonen.

2. An den *Sichtbarspektren* der Furyl- und Thienylchinone fallen die langwelligen Banden mit den hohen Extinktionskoeffizienten besonders auf. Dafür ist im wesentlichen die Kombination von heterocyclischem Rest als Donor und Chinon als Acceptor verantwortlich. Dass der Furylrest ein besonders starker Donor ist, war schon lange bekannt. Die geringere Wirkung des α -Thienyl-Substituenten gegenüber den α -Furyl-

⁴⁾ Stellung der Methylgruppen in den Toluchinon-Addukten ist noch nicht streng bewiesen.

⁵⁾ Herrn Dr. A. MELERA, VARIAN AG, Zürich, danken wir für diese Spektren.

Tabelle 1. UV.-Spektren von α -Furyl- und α -Thienyl-p-benzochinonen und Derivaten

Substanz Nr.	λ_{max} nm (log ϵ) in Äthanol	λ_{min} nm (log ϵ)
IV 1	250 (4,19), 433 (3,67)	206 (4,00), 350 (3,12)
IV 2	229 (4,04), 261 (4,18),	385 (4,03), 345 (2,45)
IV 3	224 (4,12), 266 (4,28),	237 (4,05), 342 (2,38)
IV 4	243 (4,23), 457 (3,60)	340 (2,55)
IV 5	244 (4,21), ~280 (3,91),	350 (3,01)
IV 6	252 (4,06), 310 (3,24),	305 (3,23), 359
IV 7	~235 (4,13), 248 (4,17),	354 (2,44)
IV 8	250 (4,15), 515 (3,72)	370 (2,68)
IV 9	245 (4,23), 472 (3,62)	348 (2,71)
IV 10	260 (4,19), 454 (3,73)	340 (2,78)
IV 11	246 (4,24), 430 (3,55)	330 (3,16)
IV 12	247 (4,19), ~280 (3,95),	340 (3,03)
IV 13	245 (4,32), 430 (3,21)	328 (2,99)
IV 14	227 (4,06), 270 (4,10),	244 (3,95), 355 (2,50)
IV 15	224 (4,08), 267 (4,10),	205 (3,99), 236 (4,01), 360 (2,81)
IV 16	242 (4,18), ~260 (4,06),	330 (2,56)
IV 17	240 (4,14), ~260 (4,10),	350 (2,66)
IV 18	263 (4,06), 312 (3,19),	305 (3,07), 356
IV 19	223 (4,07), 260 (4,18),	234 (4,05), 347 (3,42)
IV 20	267 (4,24), 512 (3,77)	366 (2,97)
IV 21	244 (4,11), ~265 (4,05),	368 (2,46)
IV 22	350 (3,45), 472 (3,36)	~240 (3,87), 310 (3,21), 390 (2,34)
IV 23	229 (4,12), 285 (3,99),	256 (3,92), 338 (3,39), 395 (3,19)
IV 24	222 (4,22), 253 (4,10),	242 (4,08), 323 (3,42), 375 (3,28)

Substanz Nr.	λ_{max} nm (log ϵ) in Äthanol	λ_{min} nm (log ϵ)
IV 25	226 (4,25), ~255 (3,88),	272 (3,83), 324 (3,57), 414 (3,20)
IV 26	231 (4,18), ~290 (3,88),	220 (4,17), 385 (2,87)
IV 27	237 (3,93), 306 (3,74),	273 (3,54), 295 (3,70), 350 (3,27)
IV 28	230 (4,10), ~300 (3,80),	405 (3,06)
IV 29	224 (4,08), 262 (4,22),	215 (4,06), 384 (2,69)
V 31	216 (4,46), ~336 (4,31),	235 (3,99), 335 (1,96)
V 32	236 (4,38), ~270 (4,29),	305 (3,90), 418 (3,35)
VIII 33	257 (4,28), 314 (3,46),	325 (3,32), 350 (3,40), 360 (3,39)
IX 34	257 (4,23), ~300 (3,68),	218 (3,83), 305 (3,45), 366 (2,80)
IX 35	264 (4,19), ~300 (3,68),	230 (3,90), 340 (2,59)
IX 36	250 (4,13), 311 (3,45),	238 (3,87), 347 (2,54)
IX 37	265 (4,15), 310 (3,40),	235 (3,38), 300 (3,38), 351
IX 38	264 (4,13), ~310 (3,52),	~235 (3,74), ~255 (4,08), 303 (3,38), 356
X 39	250, 500	360 (2,29)
III 1	216 (4,14), 271 (3,89),	203 (4,02), 257 (3,82), 297 (3,42)
III 2	240 (4,07), 276 (3,99),	231 (4,07), 260 (3,87), 301 (3,59)
III 5	217, ~234, 325, 376	289, 344
III 8	219 (4,23), ~238 (4,11),	290 (3,36), 346 (3,56)
III 9	327 (3,62), 370 (3,61)	294 (3,46), 345 (3,61)
III 13	227 (4,19), 314 (3,50),	286 (3,33), 344 (3,42)
VI 1	273 (4,05)	254 (3,90)
VI 2	205 (4,22), 282 (4,08),	260 (3,83)
VI 9	250 (3,96), 282 (3,90),	246 (3,96), 267,5 (3,82)
VI 10	204 (4,22), 280 (4,08),	255 (3,89)
VI 11	228 (4,12), ~260 (3,85),	225 (4,12)
VI 12	~228 (4,07), 278 (3,90)	262 (3,84)
VI 13	~238 (3,93), ~290 (3,32)	235 (3,92)

Analogen ist auch nicht unerwartet. Neu und im Ausmass überraschend ist der Einfluss der Alkylsubstituenten am Furanrest auf die Lage des Hauptmaximums. Ein α -ständiger Alkylrest am Furankern verschiebt es um ca. 40 nm bathochrom, die β - und β' -ständigen Methylgruppen um je ca. 20 nm. Bei Polyalkylsubstitutionen sind die Inkremente in Näherung additiv.

3. In den *IR.-Spektren* der negativ substituierten Chinone fallen, worauf wir bereits früher mehrfach hingewiesen hatten, die kurzwelligen Carbonylfrequenzen der Acetyl- und Ester-Funktionen auf (vgl. Tabelle 2).

4. *3-Methylthiophen* wird von Acetylbenzochinon in Ameisensäure als Lösungsmittel in Stellung 2 und 5 substituiert (spektroskopisch nachgewiesenes Gemisch im Verhältnis 3:1); hingegen entsteht in Trifluoressigsäure die einheitliche Verbindung III 13. Aus der Literatur ist bekannt, dass *3-Methylthiophen* in typischen S_E -Reaktionen bevorzugt in Stellung 2, bei Acylierungen immerhin auch bis zu 20% in Stellung 5 reagiert [3].

5. Etliche der α -Furyl- und α -Thienyl-chinone sind *lichtempfindlich*. Über dabei entstehende Produkte wird in der nachfolgenden Publikation berichtet.

Tabelle 2. *IR.-Spektren von α -Furyl- und α -Thienyl-chinonen*
(Auswahl wichtiger Banden, gemessen in Chloroform, in cm^{-1})

IV	1	1709,	1672/1647	IV	21	1727,	1672/1647
	2	1709,	1678/1653		22	1724,	1681/1650 (Nujol)
	3	1715,	1672/1645		23	2227(-CN),	1678/1658
	4	1715,	1675/1650		24	2222(-CN),	1678/1661 (CH_2Cl_2)
	5	1712,	1672/1645		25	2208(-CN),	1672/1653 (KBr)
	6	1712,	1669/1645		26	2222(-CN),	1678/1658
	7	1718,	1675/1647		27	2222(-CN),	1678/1658
	8	1712,	1672/1645		28	2231(-CN),	1678/1658
	9	1712,	1678/1653 (CCl_4)		29		1675/1658
	10	1718,	1681/1653	V	30	1715	1684/1656
	11	1709,	1667/1650		31	1742	1678/1658
	12	1712,	1669/1647		32	1739	1678/1658
	13	1712,	1667/~1658	VIII	33		1645
	15	1739,	1675/1653	IX	34		1667/1647
	16	1739,	1672/1650		35		1667/1647
	17	1739,	1675/1650		36		~1672/1658
	18	1739,	1678/1650		37		1672/1653
	19	1739,	1678/1653		38		1672/1653
	20	1739,	1678/1650	X	39		1678/1631

Wir haben dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuch Nr. 3687) für finanzielle Unterstützung zu danken. Der eine von uns (N. B.) dankt dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. – Herrn H. FROHOFER und Mitarbeiterinnen in unserem mikroanalytischen Labor danken wir für Analysen und Aufnahmen von IR.-Spektren.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen. – Infrarotspektren wurden an einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 mit NaCl-Optik, Elektronenspektren am BECKMAN DK2 und UNICAM SP500, NMR.-Spektren, sofern nicht anders angegeben, in CDCl_3 an einem VARIAN-A-60(MHz)-Spektrometer (interner Standard Tetramethylsilan = 0; Resonanzpositionen sind in δ -Einheiten (ppm) angegeben) aufgenommen. Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Röhren bestimmt. Analysenproben wurden bei Raumtemperatur während 24 Std. bei 0,001 Torr getrocknet.

Kondensationen in Eisessig wurden bei Raumtemperatur während 1 Std. unter Lichtabschluss durchgeführt. Angesetzt wurden äquimolekulare Mengen der Chinone und Furane. Pro 100 mg Chinon verwendete man 10 ml Eisessig. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum eingedampft und Säurereste bei 0,001 Torr entfernt.

Bei *oxydativen Aufarbeitungen*, wo auf die Isolierung der (meist instabilen) Hydrochinone verzichtet wurde, oxydierte man den nach Entfernen der Lösungsmittel erhaltenen Rückstand in Benzol (eventuell Essigester) durch intensives Schütteln während 30 Min. mit der dreifachen Menge Ag_2O unter Zusatz der gleichen Menge MgSO_4 wfr., gefolgt von Filtration durch Celite, Nachwaschen bis Filtrat farblos und Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum.

Chromatographie erfolgte, sofern nicht anders angegeben, an der 200–300fachen Menge Kieselgel, 100 mesh, nach RAMSAY-PATTERSON (MALLINCKRODT), mit Benzol-Äther 19:1, eventuell 9:1. *Ausbeuten* beziehen sich auf umkristallisiertes Produkt.

2. Ausgangschinone. – *Carbomethoxybenzochinon* (I , $M = \text{COOCH}_3$) wurde aus Gentsisäure-methylester nach [4], *Cyanobenzochinon* (I , $M = \text{CN}$) nach [5] und *Acetylbenzochinon* (I , $M = \text{COCH}_3$) nach [6] hergestellt.

3. Ausgangsfurane. – *2-Isopropylfuran* [7]; *3-Methylfuran* [8]; Herstellung von *2,4-Dimethylfuran* und *2,3,4-Trimethylfuran* [9]; *3,4-Dimethoxyfuran* [10].

Synthese von 2-Isopropyl-4-methyl-furan. – a) *2,5-Dimethyl-hexen-(4)-on-(3)* wurde aus Seneciösäurechlorid mittels Isopropylzinkchlorid nach der allgemeinen Vorschrift von BLAISE-SCHLENK [11] hergestellt. Ausbeute 57%, Sdp. $80^\circ/50$ Torr. IR./ CCl_4 : 1692 (CO), 1656/1618 (Doppelbindung), 1381/1172/1148 cm^{-1} (Isopropyl); NMR. (CCl_4): 1,03 (d , $J = 10$ Hz, 6 H: Isopropyl), 1,84 (d , $J = \text{ca. } 1$ Hz, 3 H)/2,08 (d , $J = \text{ca. } 1$ Hz, 3 H): Methylene an Doppelbindung, 2,48 (m , 1 H: Isopropyl-methin); 5,94 ppm (m , 1 H: Vinylproton).

Semicarbazon: farblose Nadelchen aus Methanol, Smp. 149,5–150,5°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (183,25) Ber. C 58,98 H 9,35 N 22,93% Gef. C 58,72 H 9,34 N 22,97%

b) *δ -Sulton*: Herstellung analog einer Vorschrift von [9]; Ausbeute 33%, farblose Nadeln aus Methanol-Wasser 4:1, Smp. 88–89°.

c) *2-Isopropyl-4-methyl-furan*: Pyrolyse des Sultons nach analogen Vorschriften von [9] ergab 28% Furan; Sdp. 92° . IR. (CCl_4): 1618, 1386, 1175, 1152 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 72,20 H 10,08%

Synthese von 2,3-Dimethylfuran. Aus 3-Methyl-furan-2-carbonsäure-methylester (Elsholtzia-säure-methylester [12] wurde mit LiAlH_4 3-Methyl-furfurylalkohol [13] (Sdp. $79\text{--}81^\circ/3$ Torr; 99%) und daraus durch Oxydation mit MnO_2 [14] 3-Methylfurfuro [15] (Sdp. $60\text{--}61^\circ/12$ Torr; 93%) erhalten. 9,1 g Aldehyd wurden mit 7 ml Hydrazinhydrat und 9,9 g NaOH in Diäthylenglykol 1 Std. unter Rückfluss gekocht; 2,3-Dimethylfuran [16], Sdp. $87\text{--}89^\circ/734$ Torr, wurde in 80-proz. Ausbeute erhalten.

4. Furyl- und Thienyl-chinone. – Die *Chinone IV 1, 2, 9, 10 und V 30* sind in [1c], das *Chinon IV 14* in [1b] beschrieben worden. Die *Hydrochinone und Leukoacetate III 1, VI 1, VI 2, III 9, VI 9, VI 10*, das *Hydrochinon von V 30* und das *Leukoacetat von V 30* vgl. [1b].

III 2: Dieses bisher nicht beschriebene Hydrochinon wurde wie folgt erhalten⁶⁾: Aus 300 mg Acetylbenzochinon und 300 mg Silber erhielt man durch Stehenlassen in Ameisensäure während einer Stunde und anschließende Chromatographie an Kieselgel (Chloroform) eine dunkelgelbe, langsam wandernde Zone. Gelbe Kristalle, Smp. $98\text{--}98,5^\circ$ (aus Äther-Hexan).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (232,23) Ber. C 67,23 H 5,21% Gef. C 67,47 H 5,17%

Durch Oxydation mit Ag_2O entstand das bereits bekannte *Chinon IV 2* in fast quantitativer Ausbeute.

IV 3: 330 mg Acetylbenzochinon ergab mit 250 mg 2-Isopropylfuran in Eisessig nach oxydativer Aufarbeitung auf der Kieselgelsäule 3 Zonen: oben gelb, Mitte rot (Hauptzone: IV 3), unten rot (diffus). Ausbeute 310 mg (55%), rote Plättchen, aus Äther-Petroläther Smp. 67° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (258,26) Ber. C 69,75 H 5,46% Gef. C 69,71 H 5,24%

⁶⁾ Von Herrn P. KUSEK ausgeführtes Experiment.

IV 4: 5,5 g Acetylbenzochinon und 5 g 3-Methylfuran wurden in 30 ml Benzol während 5 Tagen unter Lichtausschluss aufbewahrt. Oxydative Aufarbeitung (5 g Ag₂O, 6 g MgSO₄, 2 Std. schütteln unter Lichtausschluss). Nach Filtration auswaschen mit Aceton. Chromatographie und Elution der orangefarbenen Hauptzone gab 4,6 g (51%) rotes Chinon, Smp. 144–145° (aus Methanol-Äther).

C₁₃H₁₀O₄ (230,21) Ber. C 67,82 H 4,38% Gef. C 67,93 H 4,15%

MG (osmometrisch in Isopropanol) Gef. 239,3.

III 5 und IV 5: Das Kondensationsprodukt aus 740 mg Acetylbenzochinon und 500 mg 2,4-Dimethylfuran in Eisessig gab nach Chromatographie an SiO₂ 2 Zonen: oben rot (schmal: *IV 5*), unten gelb (breit: *III 5*). Ausbeute an *IV 5*: 86 mg (8%), Smp. 98° (aus Äther-Petroläther).

C₁₄H₁₂O₄ (244,24) Ber. C 68,84 H 4,95% Gef. C 68,51 H 5,00%

Ausbeute an *III 5*: 960 mg (80%) sattgelbe Nadelchen (aus Methanol), Smp. 106,5°.

C₁₄H₁₄O₄ (246,25) Ber. C 68,28 H 5,73% Gef. C 67,98 H 5,81%

Oxydation von *III 5* mit Ag₂O gab in ausgezeichneter Ausbeute *IV 5*.

IV 6: 158 mg Acetylbenzochinon und 102 mg 2,3-Dimethylfuran wurden in Eisessig kondensiert. Nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel-Celite wurden aus der mittleren, violetten Hauptzone 214 mg dunkelrote Plättchen (aus Äther-Petroläther), Smp. 110°, erhalten.

C₁₄H₁₂O₄ (244,24) Ber. C 68,84 H 4,95% Gef. C 69,12 H 5,04%

IV 7: 290 mg Acetylbenzochinon mit 240 mg 2-Isopropyl-4-methylfuran in Eisessig gaben nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie aus der roten Hauptzone 290 mg (53%) tiefrote Plättchen, Smp. 76,5° (aus Pentan).

C₁₆H₁₆O₄ (272,29) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,47 H 6,06%

III 8: 2 g Acetylbenzochinon und 2 g 2,3,4-Trimethylfuran wurden in 25 ml Benzol 4 Tage unter Lichtausschluss stehengelassen. Das Hydrochinon *III 8* kristallisierte aus. Gelbe Nadeln (aus Benzol-Hexan), Smp. 114–116°; Ausbeute 2,2 g (59%).

C₁₅H₁₆O₄ (260,28) Ber. C 69,21 H 6,20% Gef. C 69,40 H 6,06%

IV 8: Aus *III 8* durch Oxydation mit Ag₂O. Violettes Chinon, Smp. 105° (aus Methanol).

C₁₅H₁₄O₄ (258,26) Ber. C 69,75 H 5,46% Gef. C 69,65 H 5,49%

IV 11: Aus 2 g Acetylbenzochinon und 8 ml Thiophen in einer Mischung von 10 ml Benzol, 8 ml Ameisensäure und 2 ml Trifluoressigsäure hergestellt. Nach Umsatz (Dauer ca. 1 Std., Kontrolle im Dünnschichtchromatogramm) oxydative Aufarbeitung. Aus der roten, rasch wandernden Hauptzone des Chromatogrammes dunkelrote Kristalle, Smp. 97° (aus Methanol), Ausbeute 270 mg (7%).

C₁₂H₈O₃S (232,25) Ber. C 62,07 H 3,47 S 13,80% Gef. C 62,33 H 3,63 S 13,85%

VI 11: Aus 100 mg *IV 11* durch Reduktion mit 350 mg Zinkstaub in 2 ml Pyridin und 1 ml Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur während 25 Min. Nach Filtration, Eindampfen, Lösen des Rückstandes in Benzol, Auswaschen mit verd. H₂SO₄, Trocknen der Lösung und erneutem Eindampfen wurde der erhaltene Rückstand bei 130–150°/0,0001 Torr im liegenden Rohr destilliert. Kristallisation aus Äther-Petroläther: schneeweiße Kristalle, Smp. 75–76°; Ausbeute 51%.

C₁₈H₁₄O₅S (318,33) Ber. C 60,38 H 4,43 S 10,05% Gef. C 60,58 H 4,44 S 10,39%

IV 12: 3 g Acetylbenzochinon und 10 ml 2-Methylthiophen wurden in 10 ml Benzol und 10 ml Ameisensäure kondensiert. Nach Verschwinden des Chinons (ca. 15 Min., dünnschichtchromatographische Kontrolle) Eindampfen der dunkeln Lösung im Vakuum. Oxydative Aufarbeitung. Chromatographie mit Chloroform-Essigester 9:1. Aus der roten, rasch wandernden Hauptzone (gelbe, rote und blaue Nebenzone) wurden nicht untersucht) 1,08 g rote Kristalle, Smp. 83° (aus Methanol).

C₁₃H₁₀O₃S (246,28) Ber. C 63,41 H 4,09 S 13,03% Gef. C 63,21 H 4,17 S 13,30%

MG gef. (osmometrisch in Isopropanol: 272).

VI 12: Aus 100 mg *IV 12* analog wie bei *VI 11* hergestellt. Aus Methanol-Wasser farblose Nadeln, Smp. 102°; Ausbeute 50%.

C₁₇H₁₆O₆S (332,30) Ber. C 61,44 H 4,85 S 9,65% Gef. C 61,34 H 4,67 S 9,45%

III 13: 400 mg Acetylbenzochinon und 3 ml 3-Methylthiophen wurden in 5 ml Benzol und 2,5 ml Trifluoressigsäure kondensiert. Rasche Rotfärbung. Nach erfolgtem Umsatz Eindampfen der dunkeln Lösung. Direkte Chromatographie gab aus der rasch wandernden breiten gelben Zone 340 mg (51%) Hydrochinon *III 13*, Smp. 122° (aus Hexan).

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248,30) Ber. C 62,90 H 4,87 S 12,92% Gef. C 62,95 H 5,03 S 12,76%

IV 13: Aus dem Hydrochinon *III 13* durch Ag_2O -Oxydation; rote Kristalle, Smp. 63–64° (aus Methanol).

$C_{13}H_{10}O_3S$ (246,27) Ber. C 63,41 H 4,09 S 13,00% Gef. C 63,21 H 4,27 S 13,05%

VI 13: Dargestellt aus *III 13* (80 mg) mittels Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4 (80-proz.) oder aus dem Chinon *IV 13* durch reduktive Acetylierung (Ausbeute 60%); Smp. 140–141° (aus Methanol).

$C_{17}H_{16}O_5S$ (332,30) Ber. C 61,44 H 4,85 S 9,65% Gef. C 61,34 H 4,76 S 9,58%

IV 15: Entweder durch Umsatz von 1 g Carbomethoxybenzochinon mit 2 g Silvan im Bombenrohr während 10 Std. bei 120° und oxydativer Aufarbeitung, Ausbeute 0,855 g, oder durch Umsatz bei Raumtemperatur in Eisessig, Ausbeute 850 mg aus 0,85 g Carbomethoxybenzochinon und 1 g Silvan; kleine rote Nadelchen (aus Methanol), Smp. 121–122°.

$C_{13}H_{10}O_5$ (246,21) Ber. C 63,41 H 4,09% Gef. C 63,10 H 4,18%

IV 16: Aus 1 g Carbomethoxybenzochinon und 0,5 g β -Methylfuran in Eisessig. Nach oxydativer Aufarbeitung aus der rascher wandernden roten Zone 0,2 g Monoaddukt, dunkelrote Nadeln, Smp. 103° (aus Methanol).

$C_{13}H_{10}O_5$ (246,21) Ber. C 63,41 H 4,09% Gef. C 63,21 H 4,22%

V 32: Aus der langsamer wandernden roten Zone des obigen Chromatogrammes wurde 0,53 g (43%) Doppeladdukt, dunkelrote Nadeln (aus Methanol), Smp. > 170° (allmähliche Zers.), isoliert.

$C_{21}H_{14}O_8$ (410,32) Ber. C 61,47 H 3,44% Gef. C 61,30 H 3,43%

IV 17: Aus 1,2 g Carbomethoxybenzochinon und 0,70 g 2,4-Dimethylfuran wurden in Eisessig nach direkter Aufarbeitung durch Chromatographie 2 Produkte erhalten. Aus der oberen schmalen, roten Zone das Chinon *IV 17* (0,02 g) und aus der unteren, breiten gelben Zone das Hydrochinon *III 17* (1,78 g). Das Hydrochinon ist instabil und verfärbt sich an der Luft rasch rot. Oxydation von *III 17* mit Ag_2O gab *IV 17*, dunkelrote Kristalle (aus Methanol), Smp. 120°.

$C_{14}H_{12}O_5$ (260,24) Ber. C 64,61 H 4,65% Gef. C 64,71 H 4,82%

IV 18: 173 mg Carbomethoxybenzochinon und 100 mg 2,3-Dimethylfuran, in Eisessig kondensiert, gaben nach oxydativer Aufarbeitung aus der wandernden violetten Hauptzone 200 mg (73%) sattrote Nadelchen, Smp. 110,5° (aus Äther-Petroläther).

$C_{14}H_{12}O_5$ (260,24) Ber. C 64,61 H 4,65% Gef. C 64,83 H 4,91%

IV 19: 305 mg Carbomethoxybenzochinon mit 210 mg 2-Isopropylfuran in Eisessig gaben nach oxydativer Aufarbeitung aus der breiten roten Hauptzone des Chromatogrammes 487 mg Chinon (85%), dunkelrote Plättchen, Smp. 92–93° (aus Äther-Petroläther).

$C_{15}H_{14}O_5$ (274,26) Ber. C 65,69 H 5,15% Gef. C 65,58 H 5,24%

IV 20: 426 mg Carbomethoxychinon und 290 mg 2,3,4-Trimethylfuran in Eisessig (sehr rascher, exothermer Umsatz) und oxydativer Aufarbeitung gab aus der wandernden roten Hauptzone 200 mg (30%) schwarze Kristalle, Smp. 126° (aus Methanol).

$C_{15}H_{14}O_5$ (274,26) Ber. C 65,69 H 5,15% Gef. C 65,55 H 5,25%

IV 21: Gentsinsäure-isopropylester, hergestellt durch Veresterung von Gentsinsäure mit Isopropanol nach FISCHER, Sdp. 80°/0,0001 Torr, gab nach Ag_2O -Oxydation in Benzol das bei Raumtemperatur flüssige rote Chinon, Sdp. 70°/0,0001 Torr, welches ohne weitere Reinigung verwendet wurde. 370 mg Isopropylloxycarbonyl-benzochinon gaben mit 210 mg 2,3,4-Trimethylfuran in Eisessig nach oxydativer Aufarbeitung im Chromatogramm 2 rote Zonen. Aus der oberen wurden 360 mg (65%) *IV 21*, dunkelrote Plättchen, Smp. 126,5° (aus Pentan) erhalten.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302,31) Ber. C 67,54 H 6,00% Gef. C 67,37 H 6,12%

IV 22: 1 g Gentsinsäure in 20 ml Silvan, mit 3 g Silberoxid unter Zusatz von 3 g $MgSO_4$ wfr. während 12 Std. im Dunkeln geschüttelt, gaben nach Filtration und Chromatographie (Benzol-

Aceton 7:3) eine langsam wandernde tiefrote Hauptzone und eine violette, stationäre Zone. Voraus läuft rasch eine schmale gelbe Zone. Die aus der Hauptzone durch Elution mit Methylenchlorid erhaltene Säure IV 22 ergab 370 mg (22%) dunkelrote Kristalle (aus Methylenchlorid-Essigester), Smp. 149° (Zers.); pK_{MCS}^* 7,70.

$C_{12}H_8O_5$ (232,18) Ber. C 62,07 H 3,47% Gef. C 61,94 H 3,76%

IV 23: Aus 141 mg Cyanobenzochinon und 75 mg Silvan in Eisessig wurden nach oxydativer Aufarbeitung aus der wandernden violettroten Zone 56 mg (25%) violette Nadelchen erhalten, Smp. 131° (aus Methanol).

$C_{12}H_7O_3N$ (213,18) Ber. C 67,60 H 3,31% Gef. C 67,45 H 3,33%

IV 24: Aus 1 g Cyanobenzochinon und 0,53 g β -Methylfuran wurden in Eisessig nach oxydativer Aufarbeitung (violettrote Zone im Chromatogramm) 702 mg (43,2%) schwarzviolette Nadeln, Smp. 118° (aus Methanol), erhalten.

$C_{12}H_7O_3N$ (213,18) Ber. C 67,60 H 3,31 N 6,57% Gef. C 67,45 H 3,52 N 6,36%

IV 25: Aus 50 mg Cyanobenzochinon und 36 mg 2-Isopropylfuran in Eisessig wurden nach oxydativer Aufarbeitung (langsam wandernde violettrote Zone im Chromatogramm) 28 mg (37%) fast schwarze Nadelchen, Smp. 70–71° (aus Äther-Petroläther), erhalten.

$C_{14}H_{11}O_3N$ (241,24) Ber. C 69,70 H 4,59% Gef. C 69,64 H 4,84%

IV 26: Aus 165 mg Cyanobenzochinon und 120 mg 2,4-Dimethylfuran in Eisessig wurden nach oxydativer Aufarbeitung (langsam wandernde violette Zone im Chromatogramm) 153 mg (54%) schwärzliche Nadelchen, Smp. 126° (aus Methanol), erhalten.

$C_{13}H_9O_3N$ (227,21) Ber. C 68,72 H 3,99 N 6,17% Gef. C 68,99 H 3,55 N 6,44%

IV 27: 100 mg Cyanobenzochinon und 74 mg 2,3-Dimethylfuran gaben nach Kondensation in Eisessig und anschließender oxydativer Aufarbeitung aus der wandernden, dunkelviolettten Zone des Kieselgelchromatogrammes 55 mg (34%) schwarze, verfilzte Nadelchen, Smp. 120° (aus Methanol).

$C_{13}H_9O_3N$ (227,21) Ber. C 68,72 H 3,99% Gef. C 68,44 H 4,25%

IV 28: Aus 45 mg Cyanobenzochinon und 45 mg 2,3,4-Trimethylfuran wurden, analog IV 26, 26 mg (32%) schwärzlichrote Kristalle, Smp. 131° (aus Methanol), erhalten.

$C_{14}H_{11}O_3N$ (241,24) Ber. C 69,70 H 4,59% Gef. C 69,59 H 4,47%

IV 29: 190 mg Benzochinon und 145 mg Silvan in 20 ml Eisessig und 1 Tropfen Trifluoressigsäure (3 Std. bei Raumtemperatur) gaben nach oxydativer Aufarbeitung beim Chromatographieren 3 Zonen: oben gelb, Mitte rot (Hauptzone mit IV 29), unten gelb. Aus der Hauptzone 90 mg (24%) tiefrotes Addukt, Smp. 105° (nach Sublimation im liegenden Rohr bei 100°/0,0001 Torr).

$C_{11}H_8O_3$ (188,17) Ber. C 70,21 H 4,29% Gef. C 70,26 H 4,23%

V 31: 1,59 g Carbomethoxybenzochinon und 1,23 g 3,4-Dimethoxyfuran in 130 ml Toluol gaben nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie (Benzol-Äther 7:3) aus der mittleren, dunkelroten Hauptzone 962 mg (44%) schwarzrote Nadeln, Smp. 125° (aus Chlorbenzol).

$C_{22}H_{16}O_{11}$ (456,35) Ber. C 57,90 H 3,53 OCH_3 27,4% Gef. C 58,05 H 3,51 OCH_3 28,0%

In der rascher wandernden Vorzone des Chromatogrammes wurde eine sehr geringe Menge des Monoadduktes festgestellt.

VIII 33: 1 g Trimethylbenzochinon und 2 g 2-Äthylthiophen in einer Mischung von 8 ml Eisessig und 3 ml Trifluoressigsäure gaben nach 2 Tagen Stehen nach oxydativer Aufarbeitung im Chromatogramm eine rasch wandernde rote Zone. Daraus 280 mg (16,4%) rote Nadeln, Smp. 59–60° (aus Pentan).

$C_{15}H_{16}O_2S$ (260,28) Ber. C 69,21 H 6,20 S 12,30% Gef. C 69,40 H 6,19 S 12,50%

IX 34: 300 mg Toluchinon und 167 mg Furan in Eisessig und einigen Tropfen Trifluoressigsäure (2 Std. Raumtemperatur) gaben nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie aus der breiten roten Hauptzone 30 mg (7%) Chinon IX 34, Smp. 98° nach Sublimation bei 60°/0,0001 Torr. Aus der rasch wandernden gelben Zone des Chromatogrammes wurde unverändertes Toluchinon isoliert.

$C_{11}H_8O_3$ (188,17) Ber. C 70,21 H 4,29% Gef. C 70,12 H 4,44%

IX 35: Aus 300 mg Toluchinon und 200 mg Silvan wurden wie bei IX 34 20 mg (4%) rotes Chinon IX 35 erhalten, Smp. 71° nach Sublimation bei 60°/0,0001 Torr. Wenig unverändertes Toluchinon wurde aus der langsamer wandernden Zone isoliert.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202,20) Ber. C 71,28 H 4,99% Gef. C 71,44 H 5,11%

IX 36: Aus 500 mg Toluchinon und 420 mg 2,4-Dimethylfuran wurden nach Kondensation in Eisessig (ohne Trifluoressigsäure) während 2 Std. und anschliessender oxydativer Aufarbeitung aus der roten Hauptzone des Kieselgelchromatogrammes 300 mg (57%) rote Kristalle, Smp. 47° (nach Sublimation im liegenden Rohr bei 40°/0,001 Torr), erhalten.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216,23) Ber. C 72,21 H 5,59% Gef. C 71,96 H 5,65%

IX 37: Aus 500 mg Toluchinon und 420 mg 2,3-Dimethylfuran wurden, analog wie bei IX 36, 120 mg (18%) rote Kristalle, Smp. 90° (nach Sublimation im liegenden Rohr bei 60°/0,001 Torr), erhalten.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216,23) Ber. C 72,21 H 5,59% Gef. C 72,16 H 5,61%

IX 38: Aus 390 mg Toluchinon und 350 mg 2,3,4-Trimethylfuran wurden wie bei IX 34, jedoch ohne Zusatz von Trifluoressigsäure, 260 mg (35%) dunkelrotes Chinon IX 38 erhalten; Smp. 111° nach Sublimation bei 60°/0,0001 Torr (unverändertes Toluchinon in der gelben Frontzone).

$C_{14}H_{14}O_3$ (230,25) Ber. C 73,02 H 6,13% Gef. C 72,99 H 6,11%

X 39: 100 mg Benzochinon und 100 mg 2,3,4-Trimethylfuran in Eisessig gaben nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie eine langsam wandernde dunkelrot-violette Zone, aus der 25 mg Doppeladdukt X 39, dunkelviolette Kristalle, sublimiert bei 60°/0,0001 Torr, erhalten wurden. Schr lichtempfindlich.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324,36) Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 73,85 H 6,31%

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass sich Furan, Thiophen und deren Alkylhomologe an negativ substituierte Chinone (Acetyl-*p*-benzochinon, Carbomethoxy-*p*-benzochinon, Cyano-*p*-benzochinon), Alkylbenzochinone sowie an Benzochinon in säurekatalysierter Reaktion addieren.

Die nach der Oxydation dieser Additionsprodukte erhaltenen α -Furyl- und α -Thienyl-*p*-benzochinone zeigen im Sichtbaren langwellige und intensive Absorptionsbanden, deren Lage stark von der Alkylsubstitution am Heterocyclus abhängig ist. Die Inkremente für die bathochrome Verschiebung bei α -Furylchinonen sind für Alkylgruppen in α -Stellung ca. 40 nm, für die β - und β' -Stellung je ca. 20 nm. 2-[5'-Methyl-furyl-(2')]-1,4-benzochinon-3-carbonsäure ist stabil und lässt sich nicht ohne Nebenreaktionen decarboxylieren.

Chinoncarbonsäureester weisen im IR. kurzweilige Estercarbonylabsorption auf.

Organisch-Chemisches Institut der Universität
8001 Zürich, Rämistrasse 76

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. H. EUGSTER & P. KUSER, *Chimia* 18, 358 (1961); b) P. BOSSHARD, S. FUMAGALLI, R. GOOD, W. TRUEB, W. v. PHILIPSBORN & C. H. EUGSTER, *Helv.* 47, 769 (1964); c) C. H. EUGSTER & P. BOSSHARD, *Helv.* 46, 815 (1963); d) C. H. EUGSTER & R. GOOD, *Chimia* 16, 343 (1962); e) C. H. EUGSTER & P. BOSSHARD, *Chimia* 16, 45 (1962); 15, 530, 528 (1961).
- [2] D. KARANATSIOS, J. S. SCARPA & C. H. EUGSTER, *Helv.* 49, 1151 (1966).
- [3] W. STEINKOPF & H. JACOB, *Liebigs Ann. Chem.* 515, 273 (1935); H. D. HARTOUGH & A. I. KOSAK, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 3093 (1947).
- [4] K. BRUNNER, *Mh. Chem.* 34, 916 (1913).

- [5] E. SEEBECK, *Helv.* **30**, 149 (1947).
[6] M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON & B. Y. ABADIR, *J. org. Chemistry* **20**, 38 (1955).
[7] H. GILMAN & N. O. CALLOWAY, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 4197 (1933).
[8] J. W. CORNFORTH, *J. chem. Soc.* **1958**, 1310.
[9] T. H. MOREL & P. E. VERKADE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 35 (1951).
[10] W. M. HOEHN, *Chem. Abstr.* **37**, 1800 (1937).
[11] W. SCHLENK, in HOUBEN-WEYL, *Die Methoden der organischen Chemie*, Vol. **4**, 897, Leipzig 1924.
[12] D. M. BURNES, *Org. Synth.* **39**, 49 (1963).
[13] E. SHERMAN & E. D. AMSTUTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2195 (1950).
[14] J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN & T. WALKER, *J. chem. Soc.* **1952**, 1094.
[15] T. REICHSTEIN, H. ZSCHOKKE & A. GOERG, *Helv.* **14**, 1277 (1931).
[16] T. REICHSTEIN & A. GRÜSSNER, *Helv.* **16**, 28 (1933).

214. Photoinduzierte Isomerisation von 2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-benzochinonen zu Isobenzofuran-chinonen (= Benzo[c]furan-chinonen)

von G. Weisgerber und C. H. Eugster¹⁾

(20. VI. 66)

Die ausgesprochene Lichtempfindlichkeit der roten 2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-benzochinone I, deren Herstellung und Reaktionen früher beschrieben worden sind [1], ist uns schon lange aufgefallen [2]. Eine Studie über die Struktur einiger solcher Photoprodukte ist Inhalt dieser Veröffentlichung.

Orientierende Bestrahlungsversuche an Lösungen von I zeigten, dass je nach den Bestrahlungsbedingungen recht verschiedene, z. T. sehr labile Produkte entstehen, die heller, aber auch tiefer als die Ausgangsmaterialien gefärbt sein können. Hier sei einzig die durch *langwelliges* Licht in *aprotischen* Lösungsmitteln bewirkte Umwandlung der *roten* Furyl-acetyl-chinone I in die *gelben* Isobenzofuran-chinone (= Benzo[c]-furan-chinone) II beschrieben. Diese Reaktion vollzieht sich glatt, wenn ca. 1-proz. Lösungen der Chinone Ia-f und IIIa, b in Gefässen aus Jenaer-Geräteglas dem Licht einer Wolfram-Glühfadenlampe ausgesetzt werden. Nach einer Bestrahlungsdauer von meist 3-5 Stunden (siehe exp. Teil) konnte jeweiligen keine Ausgangssubstanz (Edukt) mehr nachgewiesen werden. Die Trennung der gebildeten Produkte II von Nebenprodukten erfolgte anschliessend durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel, ihre weitere Reinigung in jedem Fall durch Umkristallisation. Die Ausbeuten an Reinprodukten IIa-d betragen 55-90%.

Charakterisierung der Produkte II und IV: Die gelb- bis orange-gefärbten kristallinen Substanzen sind ziemlich stabil. In konz. Lösung tritt Dimerisation ein (siehe später); alkoholische Lösungen entfärben sich unter Addition in licht- oder protonenkatalysierter Reaktion, wobei eine Reihe neuer Produkte entsteht; stärkere Nucleophile greifen II sehr rasch unter völliger Zerstörung der Molekel an; in konzentrierter Schwefelsäure tritt tiefblaue, instabile Lösungsfarbe auf.

¹⁾ Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.