

- [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)

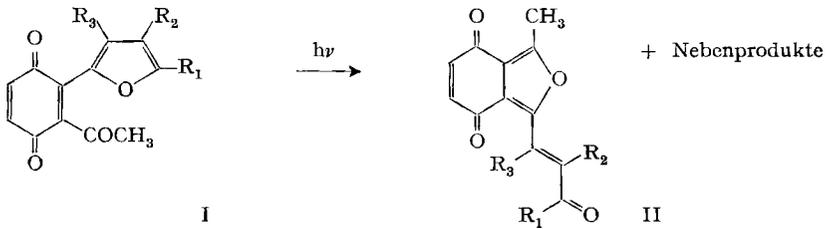
Die ausgesprochene Lichtempfindlichkeit der roten 2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-benzochinone I, deren Herstellung und Reaktionen früher beschrieben worden sind [1], ist uns schon lange aufgefallen [2]. Eine Studie über die Struktur einiger solcher Photoprodukte ist Inhalt dieser Veröffentlichung.

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.

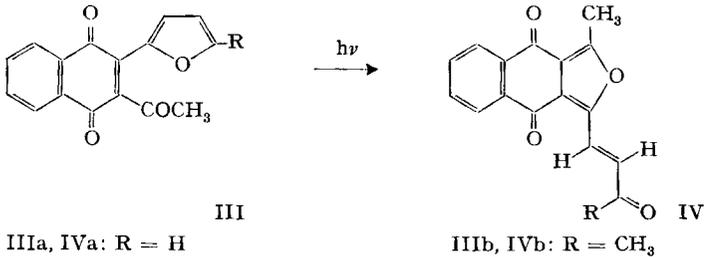
¹⁾ Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Formelschema 1



I
 Ia, IIa: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 Ib, IIb: $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$
 Ic, IIc: $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$

II
 Id, IID: $R_1 = H, R_2 = R_3 = OCH_3$
 Ie, IIE: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
 If, IIf: $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$



IIIa, IVa: $R = H$

IIIb, IVb: $R = CH_3$

Strukturherleitung: Verbrennungsanalysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass es sich bei II um Isomere von I handelt. Im Massenspektrum von IIa liegt der Pik für das Molekel-Ion bei 216 ME, von IIb entsprechend bei 230 ME²⁾. Die Strukturen können aus den Spektren hergeleitet werden: Die UV.- und Sichtbar-Spektren der Verbindungen II (siehe Fig. 1) unterscheiden sich sehr stark von denen

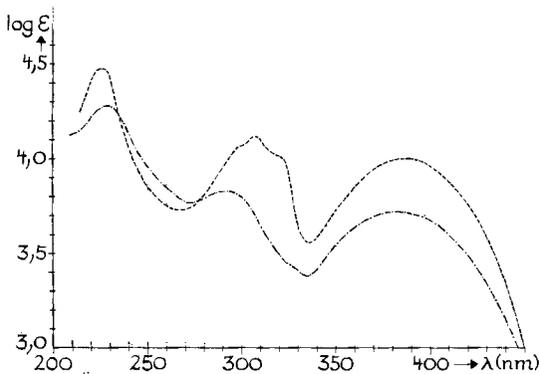


Fig. 1. UV.-Spektrum von IIa (----) und IIc (- · - · -) in Äther

der Edukte I, können aber nicht ohne weiteres einem bestimmten Chromophor zugeordnet werden. Es muss sich aber in jedem Fall um ein konjugiertes System handeln. In den IR.-Spektren fällt das Fehlen der charakteristisch kurzwellig absorbierenden Acetylcarbonylbande der Ausgangsmaterialien auf und ferner das Auftreten einer

²⁾ Die Aufnahme der Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. H. WEITKAMP, SHELL-Grundlagenforschung, Birlinghoven, BRD.

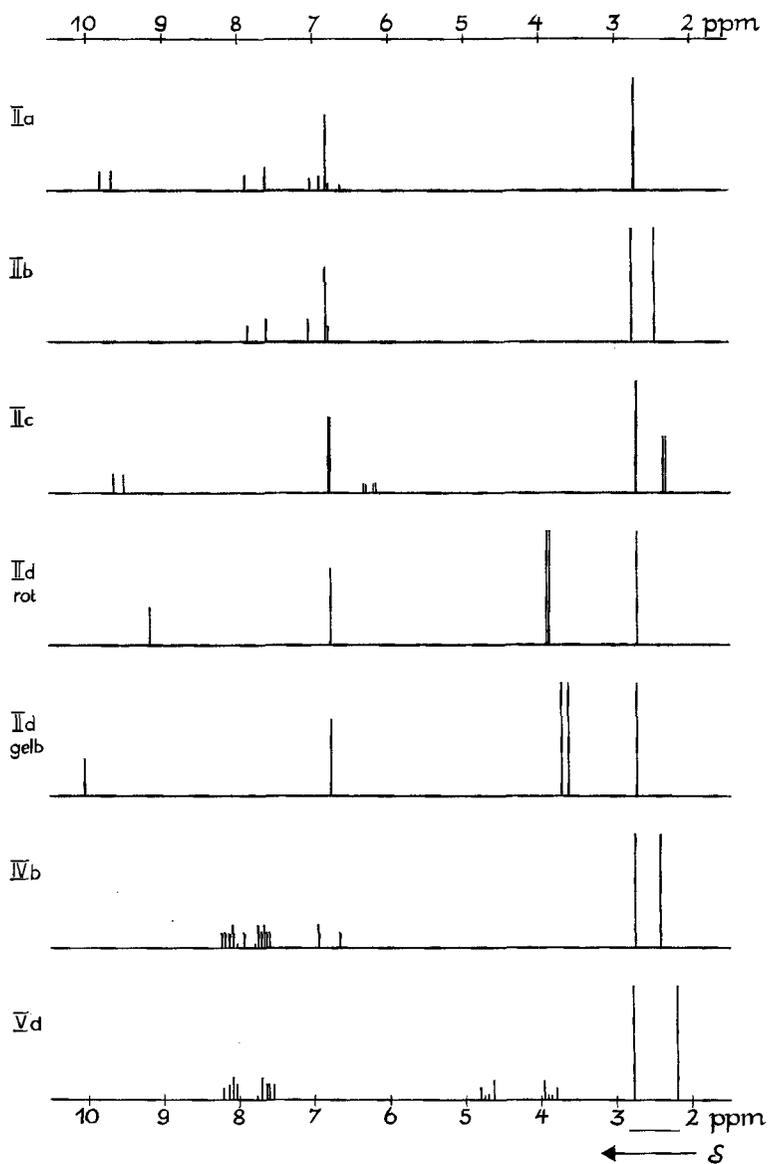


Fig. 2. Schematische Darstellung der NMR.-Spektren von IIa, IIb, IIc, II d (rote und gelbe Form), IVb, Vd

grösseren Zahl von intensiven Banden im langwelligen Carbonylbereich, die nicht ohne weiteres zugeordnet werden können. Eine Aldehydgruppe in IIa, c, d und IVa ist durch Banden, z. B. in IIa bei 2817/2740, ~ 1685 cm^{-1} , wahrscheinlich gemacht. Das nur als Schulter auftretende Aldehydcarbonyl erscheint jedoch in den später zu besprechenden Dimeren V bzw. VI als scharfe Bande bei 1724 cm^{-1} . Im Acetylketon IIb ist dementsprechend nur die Schulter im Carbonylbereich (~ 1698 cm^{-1}) vor-

handen, die dann im Dimeren bei 1712 cm^{-1} erscheint. Die neuen Aldehyd- und Methylketon-Funktionen zeigen sich auch in den Massenspektren: bei IIa und IIb findet man intensive Pike bei $M - 29$, bzw. $M - 43$, was der Abspaltung einer Aldehyd- bzw. einer Acetylgruppe entsprechen kann. Analog sind die NMR.-Spektren zu interpretieren (vgl. Fig. 2): In II d (gelbes Isomeres) erscheint das Singlett des Aldehydprotons bei $10,03\text{ ppm}$, in IIb fehlt dieses Signal, in IIa und IIc ist es ebenfalls vorhanden, jedoch durch ein benachbartes Proton zu einem Dublett aufgespalten ($J = 8\text{ Hz}$). Gemeinsam ist ferner allen II ein CH_3 -Singlett bei ca. $2,75\text{ ppm}$ sowie ein 2-Protonen-Singlett bei ca. $6,8\text{ ppm}$. Letzteres hat gegenüber dem der Ausgangsmaterialien keine, ersteres aber eine beträchtliche Verschiebung nach tieferen Feldstärken erfahren. Bedeutsam ist der Verlust des Dublettcharakters der Methylgruppe im Silvanaddukt Ib beim Übergang in das Photoprodukt IIb. Das 2-H-Signal bei $6,8\text{ ppm}$ gehört demnach zur cisoiden Endion-Gruppe. Diese lässt sich auch in den IR.-Spektren anhand der Banden bei $1672/1631$ und 852 cm^{-1} (für IIa) mit Sicherheit nachweisen. Letztere tritt sehr intensiv und mit grosser Konstanz in allen unseren Isobenzofuran-chinonen II auf, nicht aber im Typus IV. Sie entspricht dem «out of plane-wagging» der 2,3-disubstituierten Benzochinone [3] und konnte auch in sämtlichen uns zur Verfügung stehenden Benzochinonen dieses Typs bei $838 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden.

Die Naphto[2,3-c]furan-chinone IVa,b haben wir in kleinen Mengen aus den Furyl-acetyl-naphtochinonen IIIa,b durch Belichtung ebenfalls hergestellt. Ihre NMR.-Spektren weisen das 2-Protonensignal bei $6,8\text{ ppm}$ nicht auf, wodurch die getroffene Zuordnung nochmals bestätigt wird.

Aus Lage und Aufspaltung der restlichen zwei Protonen in IIa geht hervor, dass sie an einer *trans*-Doppelbindung stehen. Das eine Proton koppelt zusätzlich mit dem Aldehydproton und erscheint als Quartett (*AB-X*-System mit $J_{AB} = 16\text{ Hz}$, $J_{AX} = 8\text{ Hz}$, $J_{BX} = \sim 0$). Die CH-o.o.p.-Deformationsschwingung der *trans*-Doppelbindung tritt im Infrarot bei IIa als intensive Bande bei 971 cm^{-1} auf. Durch Vergleich aller NMR.-Spektren der II (siehe Fig. 2) lässt sich demnach eine Zuordnung aller Protonen treffen.

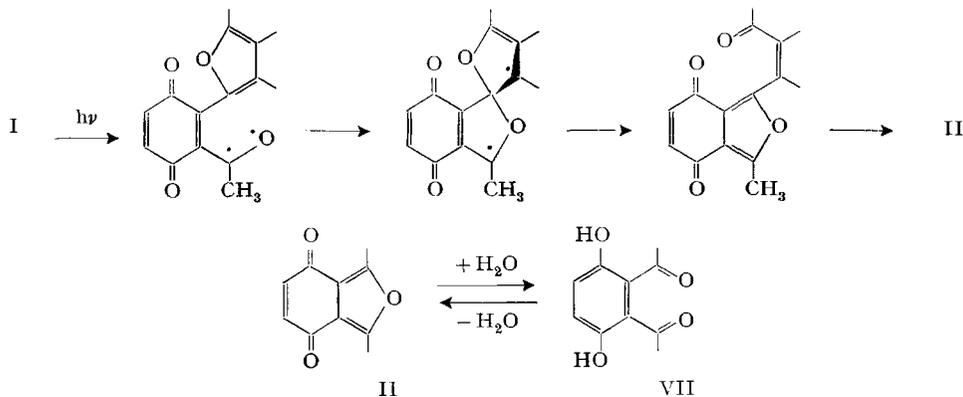
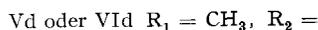
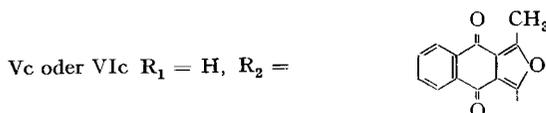
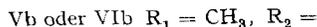
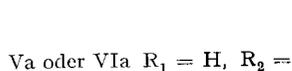
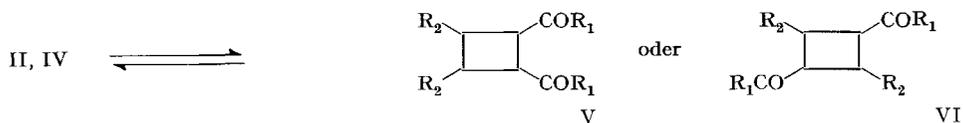
Im Falle von IIc und II d sind je zwei *cis-trans*-Isomere nachgewiesen worden.

Das Trimethylfuran-chinon Ie und das Dimethylfuranchinon If lassen sich auch photolysieren, jedoch konnten aus Materialmangel keine analysenreinen Produkte isoliert werden.

Mit dieser Festlegung der funktionellen Gruppen in den Photoprodukten II steht fest, dass der Furankern während der Photolyse geöffnet worden und dass zudem eine Reaktion mit der Acetylgruppe eingetreten ist. Formulierungsmöglichkeiten mit Keten-, Allen-, Acetylen- und Cyclopropen-Gruppierungen fallen aus spektroskopischen Gründen ausser Betracht, und es bleiben nur die Isobenzofuranchinon-Strukturen II für die Isomerisationsprodukte. Ein direkter chemischer Nachweis für das chinoiden System fehlt allerdings. So sind alle Versuche zur selektiven Reduktion des chinoiden Systems in IIa und IIb misslungen³⁾. Hingegen sprechen nebst den NMR.-

³⁾ Es entstanden mit verschiedenen Reduktionsmitteln komplexe Mischungen von instabilen Substanzen. Das Misslingen der typischen Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon-Transformationen kann natürlich *vice versa* als gutes Argument für das Vorliegen des Isobenzofuranchinon-Systems gewertet werden.

Formelschema 2



auch die Infrarot-Spektren mit der in allen II auftretenden sehr intensiven Bande bei ca. 1670 cm^{-1} sehr für das cisoide Endion-System in II (vgl. Tabelle). Das polarographisch in Acetonitril ermittelte Redoxpotential von II a (vgl. exp. Teil) liegt gegenüber Ia um etwa 0,35 Volt tiefer.

Dimere Nebenprodukte wurden bei der Photolyse von Ia, b und III a, b beobachtet. Die Dimerisation erfolgt auch an den isolierten reinen Monomeren beim Stehenlassen in konz. Lösung. Vermutlich stellt sich ein Gleichgewicht Monomer \rightleftharpoons Dimer ein. Reine kristallisierte Dimere sind im Falle von II b und IV b isoliert worden.

Wir postulieren für diese Reaktion die Bildung einer Cyclobutanstruktur Va oder Vb aus folgenden Überlegungen: Laut NMR. wird beim Übergang zum Dimeren nur das AB-System der Olefinprotonen betroffen, das unter Verschiebung nach höheren Feldstärken in ein A_2X_2 -System umgewandelt wird. Die übrigen Signale bleiben nahezu unverändert. Im IR.-Spektrum, z. B. von Vb bzw. VIb, verschwindet dementsprechend die Bande bei 980 cm^{-1} des Ausgangsmaterials, und es tritt neu die bereits erwähnte unkonjugierte Carbonylbande bei 1712 cm^{-1} auf (siehe Fig. 3). Das

UV.-Spektrum wird bei der Dimerisation gegenüber dem des Ausgangsmaterials etwas hypsochrom verschoben, z.B. bei IIb \rightarrow Vb bzw. VIb von 392 \rightarrow 376 nm (siehe Fig. 4). Das Spektrum von Vb bzw. VIb repräsentiert deshalb das chromophore System des Isobenzofuranchinons ohne zusätzliche Konjugation. Der Vergleich mit ver-

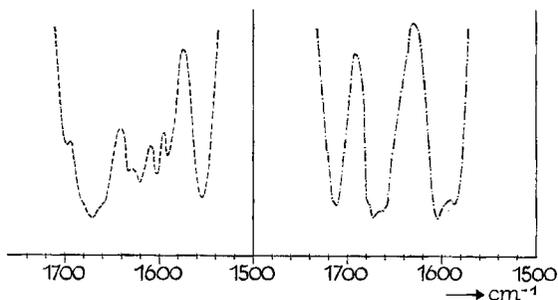


Fig. 3. IR.-Spektren im Carbonylbereich von IIb (---) und Vb (-·-·-), in Chloroform

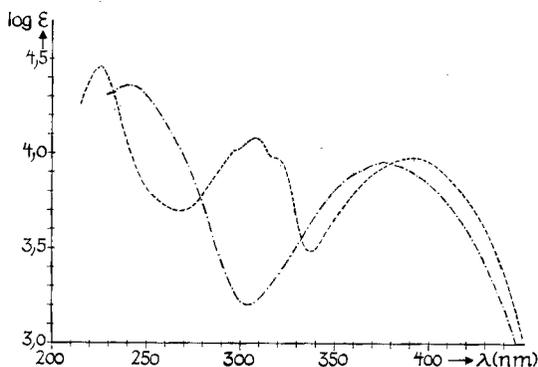


Fig. 4. UV.-Spektren von IIb (---) in Äther, und Vb (-·-·-) in Alkohol-Chloroform

wandten Substanzen (vgl. Tabelle) ergibt im Infrarot ausgesprochene Parallelen für das Endion-System, während im Elektronenspektrum die Unterschiede ausgeprägt sind. Hervorzuheben ist die hohe Extinktion der langwelligen Bande der Isobenzofuranchinone, die sich derjenigen von Methylenchinonen nähert.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Cyclobutansystem bildet, ist bemerkenswert. 1,3-Diaryl-isobenzofurane dimerisieren sich ganz anders [5]: Die Addition findet am Isobenzofuran unter Aromatisierung statt.

Von weiteren *chemischen Reaktionen*, die wir an den Isobenzofuranchinonen ausgeführt haben, seien die folgenden erwähnt: Mono-dinitrophenylhydrazone von IIa und IIb wurden hergestellt; es steht aber nicht mit Sicherheit fest, ob es sich tatsächlich um normale Produkte handelt. Alkohole werden von den Isobenzofuranchinonen unter Entfärbung addiert. Diese Reaktion wird von Licht stark beschleunigt. Auch eine protonenkatalysierte Alkoholaddition ist möglich. Sie führt aber wenigstens teilweise zu anderen Produkten.

IIb und IIc addieren in Benzol bei 25°, 80°, 120° (Bombenrohr) kein Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid, Tetracyanäthylen oder Acetylendicarbonsäureester.

Eine säurekatalysierte Aufspaltung der II in Diacylhydrochinone VII bzw. deren Acetate ist uns bisher nicht geglückt.

Die *Entstehung der Isobenzofuran-chinone* durch Belichtung der Acetyl-furyl-chinone lässt sich durch einen Angriff einer angeregten Acetylgruppe⁴⁾ auf die räumlich benachbarte α -Stellung des Furansubstituenten mit anschliessender Reorganisation des Elektronensystems mit Ringöffnung des Furankernes deuten (vgl. Formelschema 2). Die gesamte Isomerisation vollzieht sich demnach unter vollständiger Beibehaltung des Atomgerüsts. Da in den Acetyl-furyl-chinonen starke gegenseitige Behinderung der beiden Substituenten besteht, geht mit der Umwandlung und Einbebnung in die Isobenzofuran-chinone vermutlich auch ein Abbau der sterischen Hinderung einher.

Die beschriebenen Isobenzofuran-chinone sind die ersten Vertreter des nicht arylsubstituierten Isobenzofurans, dessen mehrfach versuchte Herstellung bisher noch nicht geglückt ist [6]. Ihre Stabilität verdanken sie zweifellos dem chinoiden Oxydationszustand. Ein aryliertes Isobenzofuran-chinon ist vor einiger Zeit von PUMMERER & MARONDEL durch Säurebehandlung eines Dibenzoylhydrochinons hergestellt worden [7].

Verdankungen: Die Autoren danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3254) für die Finanzierung dieser Arbeit. Prof. H. SCHMID & Dr. H. GOETH ermöglichten uns freundlicherweise, die ersten UV.-Bestrahlungsversuche in ihren Photoapparaturen durchzuführen. Die Herren PD. Dr. W. VON PHILIPSBORN & W. TRUEB waren mit Aufnahmen und Diskussionen von NMR.-Spektren, P. KUSER und N. BAUMANN bei der Herstellung einiger Zwischenprodukte behilflich. Analysen und Infrarot-Spektren wurden von H. FROHOFER und Mitarbeitern ausgeführt.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden IR.-Spektren im Bereich von 2,5–15 μ in CHCl_3 an einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 mit NaCl -Optik, UV.-Spektren in abs. Äther am BECKMAN DK2 und UNICAM SP 500, NMR.-Spektren an einem VARIAN-A-60-MHz-Spektrometer (Standard: Tetramethylsilan = 0) in CDCl_3 aufgenommen. Resonanzpositionen sind in δ (ppm) angegeben; die Smp. sind nicht korrigiert. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (MALLINCKRODT, nach RAMSAY & PATTERSON, 100 mesh), zur Dünnschichtchromatographie Kieselgel G [MERCK] verwendet.

1. Photolyse. – Schliffgefäss aus Jenaer-Glas mit flachem Boden und N_2 -Einleitrohr für Reinststickstoff, darunter eine 500- oder 1000-W-Wolframlampe im Abstand von ca. 3 cm.

Bestrahlt wurden die Chinone I in 1-proz. Lösung in Reinstbenzol (MERCK), bis Edukte dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar waren; hierauf Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei 12 Torr. Chromatographiert wurde an 80 g Kieselgel/0,5 g Edukt, das mit Chloroform-Essigester (9:1) nass eingefüllt worden war. Nach Auftragen der Photolysegemische folgte Entwicklung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch. Trennung der Produkte erfolgte im Durchlaufverfahren oder durch Zerschneiden der Säulen und Eluieren mit Aceton.

2. Produkte. – *IIa*: 300 mg aus 0,5 g Ia, Bestrahlungsdauer 3,5 Std. Umkristallisation aus Chloroform-Hexan. Gelbe Nadelchen aus Chloroform-Hexan, Smp. ca. 130° (Zers.). λ_{max} : 226/~300/308/~319/389 nm; log ϵ : 4,48/4,07/4,12/4,02/4,00. – IR.: 1672/1631/1595/1587/1550 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ (216,18) Ber. C 66,67 H 3,73 O 29,60% Gef. C 66,57 H 3,81 O 28,94%

⁴⁾ Für die primäre Energieaufnahme ist zweifellos die Lichtabsorption durch das Furylchinon im langwelligen Bereich verantwortlich. Die Isomerisation kann auch, wie in einem besonderen Versuch festgestellt worden ist, mit Licht $\lambda > 460$ nm ausgeführt werden. Die Reaktion ist dann allerdings viel langsamer als mit ungefiltertem Licht.

MG. gef. (osmometrisch in Benzol): 240; (massenspektrometr.): 216.

Dinitrophenylhydrazon: In Äthanol mit phosphorsaurer DNP.-Hydrazinlösung, Umkristallisation aus Nitrobenzol, Smp. $> 270^\circ$; IR. [KBr]: 1661/1613/1597/1580/1536/1513/1499/.../971/852 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$ (396,31) Ber. C 54,55 H 3,05 N 14,14% Gef. C 54,64 H 3,15 N 14,55%

Dimeres Va (VIa): Aus den langsamer wandernden Nebenprodukten, Rf $\sim 0,1$ mit Essigester-Chloroform (1:9). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 240/377 nm. IR.: 1724/1672/1605/1590/.../852 cm^{-1} .

I Ib: 260–300 mg aus 0,5 g Ib (neben Dimerem Vb (VIb)). Gelborange gefärbte Nadelchen aus Chloroform-Äther-Hexan, Smp. 139° (Zers.). λ_{max} : 226/ \sim 298/308/ \sim 319/392 nm; log ϵ : 4,46/ \sim 4,02/4,08/ \sim 3,97/3,98. – IR.: 1672/1634/1621/1603/1592/1550/.../978/852 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230,21) Ber. C 67,82 H 4,38% Gef. C 67,87 H 4,16%

MG gef. (osmometrisch in Benzol): 256; (massenspektrometrisch): 230.

Dimeres Vb (VIb): 150–200 mg aus 0,5 g Ib; Umkristallisation aus Methanol. Gelbe Nadelchen, Smp. 148–149°. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: \sim 207/240/375 nm; log ϵ : \sim 4,39/4,36; 3,94. – IR.: 1712/1672/1605/1587/.../852 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (460,42) Ber. C 67,82 H 4,38% Gef. C 67,43 H 4,72%

I Ic: 450 mg aus 0,5 g Ic. Braungelbe Nadeln aus Hexan, Smp. 103° (Zers.). λ_{max} : 229/292/382 nm; log ϵ : 4,28/3,83/3,72. – IR.: 1672/1605/1595/1567/.../852 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230,21) Ber. C 67,82 H 4,38% Gef. C 67,70 H 4,40%

MG gef. (osmometrisch in Isopropanol): 251; (in Benzol): 273.

I Id: Durch Belichten von 500 mg Id während 5 Std. mit einer 1000-W-Lampe. Trennung der Produkte an 100 g Kieselgel mit Chloroform + 12% Essigester lieferte eine untere gelborangefarbene und eine obere rote Zone.

Gelborange gefärbte Substanz: 60 mg, Smp. 121° (aus Hexan). λ_{max} : 206/236/310/393 nm; log ϵ : 4,14/4,20/3,99/3,74. – IR.: 1675/1600/1587/1563/1543/.../852 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (276,24) Ber. C 60,87 H 4,38% Gef. C 60,89 H 4,14%

MG gef. (osmometrisch in Isopropanol): 300.

Rote Substanz: 260 mg, Smp. 118° (aus Cyclohexan). λ_{max} : 205/238/300/385 nm; log ϵ : 4,22/4,22/3,86/3,68. – IR.: 1675/1600/1590/1580/1563/1543/.../852 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (275,24) Ber. C 60,87 H 4,38% Gef. C 61,21 H 4,21%

MG gef. (osmometrisch in Isopropanol): 307.

I Va: Bestrahlung von 30 mg IIIa mit 1000-W-Lampe während 15 Min. Trennung auf der Dünnschichtplatte. Smp. 200° (aus Chloroform-Äther-Hexan). λ_{max} : 247/316/ \sim 325/378; log ϵ : 4,52/4,03/4,00/4,17. – IR.: 1678/1634/1595/1550/.../973 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (266,24) Ber. C 72,18 H 3,79% Gef. C 72,59 H 3,71%

I Vb: 1 g in 90 ml Benzol bestrahlt mit 1000-W-Lampe während 5,5 Std. Trennung an der Säule in monomeres (IVb) und dimeres (Vd oder VI d) Photoprodukt. Aus Aceton-Äther gelbe Kristalle, Smp. 161° . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chlf.}}$: 249/321/ \sim 332/385 nm; log ϵ : 4,52/3,99/3,95/4,10. – IR.: 1672/1629/1618/1592/1548/.../976 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (280,27) Ber. C 72,85 H 4,32% Gef. C 73,09 H 4,38%

Dimeres Vd oder VII d: Hellgelbe Kristalle aus Aceton, Smp. 208° . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chlf.}}$: 244/302/ \sim 329/352 nm; log ϵ : 4,82/4,06/4,03/4,14. – IR.: 1712/1675/1592 cm^{-1} .

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (560,54) Ber. C 72,85 H 4,32% Gef. C 72,78 H 4,17%

MG gef. (osmometrisch in Benzol): 552.

3. Polarographie. – An einem Polarecord E 261 mit Rapidzusatz (METROHM A.G., Herisau), Vergleichselektrode Ag/AgCl, in wasserfreiem Acetonitril mit 0,1N Tetraäthylammoniumperchlorat nach PEOVER [8]. Unsere Messergebnisse haben nur orientierenden Charakter.

Potentialdifferenzen: E_1 (Acetylbenzochinon) – E_1 (Ia) = +0,07 V; E_1 (Ia) – E_1 (IIa) = +0,33 V; E_1 (Ib) – E_1 (IIb) = +0,34 V.

ZUSAMMENFASSUNG

2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-benzochinone und 2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-naphtochinone lassen sich in aprotischen Lösungsmitteln durch Belichten mit langwelligem Licht in Isobenzofuran-chinone (= Benzo[c]furan-chinone) der Struktur II umwandeln.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
8006 Zürich, Rämistrasse 76

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. BAUMANN, S. FUMAGALLI, G. WEISGERBER & C. H. EUGSTER, *Helv.* **49**, 1794 (1966), voranstehend, und hierin zitierte frühere Literatur.
 [2] a) C. H. EUGSTER & P. BOSSHARD, *Helv.* **46**, 815 (1963); b) Vortrag C. H. E. vor der Schweiz. chem. Ges., Fribourg, 11. 2. 1961.
 [3] P. YATES, M. I. ARDAO & L. F. FIESER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 650 (1956); W. FLAIG & J.-C. SALFELD, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 215 (1959).
 [4] C. H. EUGSTER & A. HOFMANN, *Chimia* **15**, 518 (1961), z. T. ergänzte Messungen.
 [5] P. COURTOT & D. H. SACHS, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 2259.
 [6] L. F. FIESER & M. J. HADDADIN, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1599 (1965).
 [7] R. PUMMERER & G. MARONDEL, *Chem. Ber.* **89**, 1454 (1956).
 [8] M. E. PEOVER, *J. chem. Soc.* **1962**, 4540.

215. De la chimie des ptérides

16^e communication [1]

Obtention de ptérides méthylées et de leurs dérivés tétrahydrogénés¹⁾

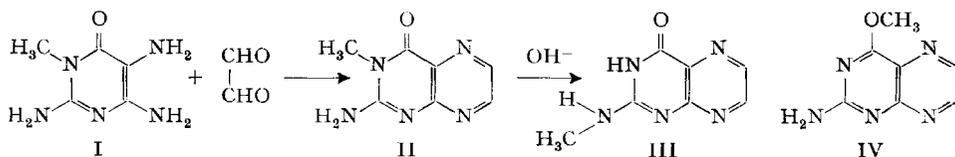
par M. Viscontini et A. Bobst

(28 V 66)

Ainsi que nous le montrions dans nos 9^e et 13^e communications [2], l'étude du mécanisme d'oxydation des tétrahydroptérides ne pouvait être résolue qu'à la condition qu'on disposât de ptérides dans lesquelles les différents protons de la molécule étaient remplacés par des restes méthyle. Nous décrivons dans ce mémoire la synthèse des méthyl-ptérides et des dérivés tétrahydrogénés correspondants, que nous avons utilisés lors de cette étude.

Avant d'aborder la partie expérimentale du travail, nous croyons nécessaire, étant donné leur importance, de commenter succinctement le pourquoi des méthodes employées, même lorsque les produits synthétisés ont déjà été décrits.

N(3)-Méthyl-ptéride (II). PFLEIDERER [3] a déjà obtenu cette ptéride en condensant le chlorhydrate de *N*(1)-méthyl-triamino-2,4,5-oxo-6-dihydro-1,6-pyrimidine (I) avec



¹⁾ Extrait de la dissertation de A. BOBST, Université de Zurich, 1966.