

97. Addition von Enolen an negativ substituierte Benzochinone

von S. E. Fumagalli¹⁾ und C. H. Eugster

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(9. III. 71)

Zusammenfassung. 2-Acetyl-1,4-benzochinon und 2-Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon setzen sich unter sehr milden Bedingungen mit Enolen (Acetessigester, Cyclohexan-1,2- und Cyclohexan-1,3-dione) unter C-C-Verknüpfung um. Die entstandenen Hydrochinone wurden in substituierte Benzofuran-3-carbonsäureester und Cumaran-2-one umgewandelt. Oxydation von 2-Methyl-3-acetyl-4-hydroxy-benzofuran-3-carbonsäure-äthylester führte zum 2-Methyl-benzofuran-4,7-chinon-3-carbonsäure-äthylester.

In vorausgegangenen Veröffentlichungen haben wir über C-C-Verknüpfungen von negativ substituierten Benzo- und Naphtochinonen mit Furanen [2a, b] und Thiophenen berichtet [2c]. In der vorliegenden Arbeit sowie in nachfolgenden Publikationen zeigen wir, dass diese aktivierten Chinone auch mit zahlreichen anderen nucleophilen Substraten überraschend glatt in Reaktion treten. Im Vordergrund unseres Interesses standen die präparativen Aspekte dieser Umsetzungen, da zahlreiche der neu gewonnenen Produkte in mehr als einer Hinsicht Beachtung verdienen. Eingehendere Untersuchungen über die Mechanismen waren von uns nicht geplant.

a) Acetylbenzochinon (Ia) und Methoxycarbonyl-benzochinon (Ib) (s. Formelschema 1) addieren die Acetessigester IIa, b, c sehr leicht und unter mildesten Bedingungen. Die besten Ausbeuten und die raschesten Reaktionen erzielten wir in Lösungsmitteln, in denen sich hohe Enolgehalte der Acetessigester einstellen und in denen das gebildete Hydrochinonderivat III schwerlöslich ist und somit während der Reaktion fortlaufend auskristallisiert. Wir benutzen dazu meistens Toluol²⁾.

Unter vergleichbaren Bedingungen reagiert Ia deutlich schneller als Ib.

Die Addition vollzieht sich ausschliesslich am elektrophilsten C-Atom von Ia und Ib (C-3); Doppeladditionen nach einem Redoxprozess haben wir unter den genannten Bedingungen nicht festgestellt, ebensowenig wie andere als C-C-Verknüpfungen. Von den zahlreichen Tautomeriemöglichkeiten, die für die entstandenen Hydrochinone bestehen, scheint nach NMR.-Befunden eine Enolform zu ca. 30% (in CDCl₃) neben der Formulierung als III vorzuliegen³⁾.

Die in sehr guter Ausbeute erhaltenen Hydrochinone sind neu. Ihre polyfunktionelle Natur lässt verschiedene Reaktionsweisen vorsehen, die teilweise auch experimentell verwirklicht werden konnten.

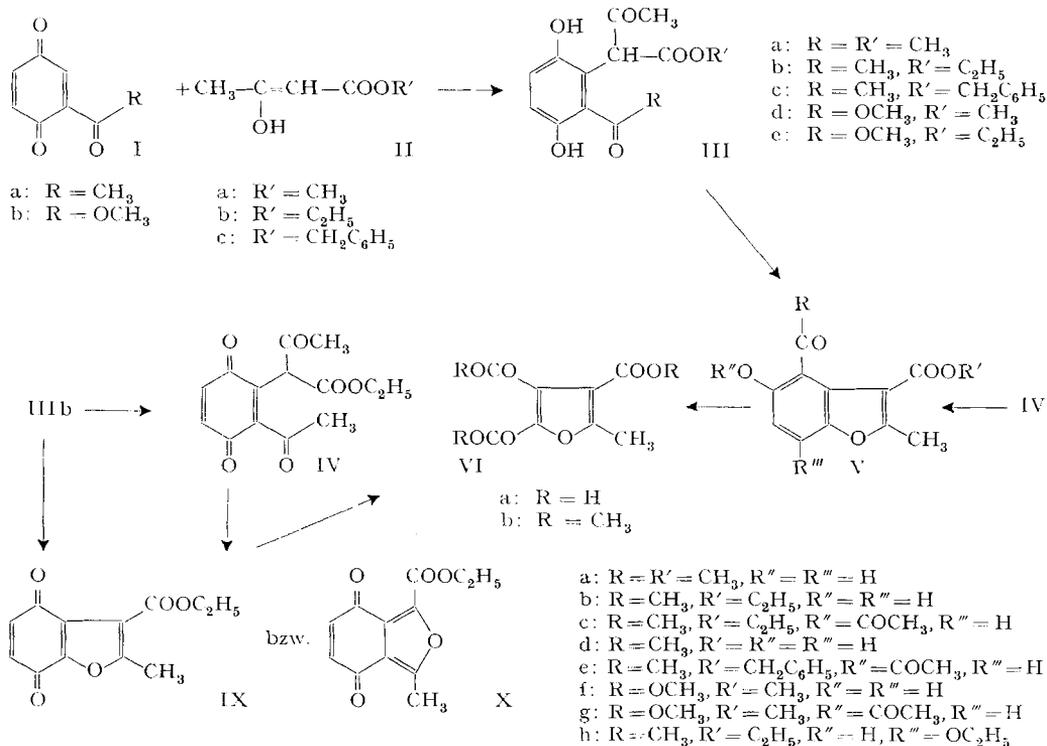
Dabei verhielten sich die Ester IIIa, b, d gegenüber IIIc charakteristisch verschieden: mit Säure entstanden aus ersteren *Benzofurancarbonsäureester* Va, b, f bzw.

¹⁾ Dissertation *Fumagalli*, s. [1].

²⁾ In Äther entsteht, wie wir bereits [2b] 1964 berichtet hatten, aus Ia und IIb das Hydrochinon IIIb neben IV und 2-Acetylhydrochinon.

³⁾ Die Verdoppelung der Signale könnte allerdings auch durch das Vorliegen eines auf konformativer Chiralität beruhenden Gemisches erklärt werden.

Formelschema 1



deren O-Acetylderivate V c, g bei Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid oder Acetanhydrid/H₂SO₄. Aus V c wurde auch die Carbonsäure V d bereitet.

Versuche, aus III a und III b *Cumaranone* herzustellen, haben bislang zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt. Dies gelang jedoch unschwer am offenbar leichter zu spaltenden Benzylester III c, der bei der Behandlung mit Base das gelbe Lacton VII a (33%) und das farblose Cumaranonderivat VIII (51%) ergab. VIII ist nach spektroskopischen Messungen vollständig enolisiert (VIII a oder VIII b). Alkohololyse unter den Bedingungen der Acyl-Lactonumlagerung [3] mit HCl oder H₂SO₄ führte VIII in das Lacton VII a über. Letzteres konnte unter Standardbedingungen leicht zu VII b acetyliert werden; das Cumaranonderivat VIII sonderbarerweise jedoch nicht. Mit Essigsäureanhydrid/H₂SO₄ hingegen entstand aus III c wieder ein Benzofuran-derivat (V e).

b) Einen andersartigen Verlauf nehmen Oxydationen der Hydrochinone III. Während aus III b mittels MnO₂ das entsprechende rote, ölige Chinon IV (Tautomerengemisch) entstand, versagte dieselbe Reaktion an den Hydrochinonen III a und III d. IV gab bei reduktiver Acetylierung V c und bei Behandlung in alkoholhaltiger Chloroformlösung mit 2N H₂SO₄ durch Addition und Cyclisation das gelbe Benzofuran-derivat V h (alle anderen Benzofurane V sind farblos)⁴⁾. Hingegen lieferte Ag₂O in

⁴⁾ Die Stellung der Äthoxygruppe ist nicht streng bewiesen.

Benzol aus IIIb ein hellgelbes Chinon $C_{12}H_{10}O_5$, Smp. 125–127° in einer Ausbeute bis zu 63%, die jedoch stark und unregelmässig von den Bedingungen abhing. Zwischenprodukt der Reaktion ist das Chinon IV, da dieses bei Oxydation mit Ag_2O ebenfalls in das gelbe Chinon, Smp. 125–127°, übergeht (Ausbeute 60%). In etwas geringerer, aber regelmässiger Ausbeute erhält man dieses bei der zweiphasischen Oxydation von IIIb mit Dichromat-3N H_2SO_4 -Chloroform bei Zimmertemperatur.

Dieselbe Oxydationsmethode, angewendet auf die Hydrochinone IIIc und III d, führte dagegen zu keinen analogen Chinonen. Unter denselben Bedingungen liess sich auch Vb nicht zu einem Chinon oxydieren.

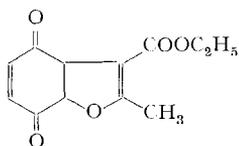
Für das gelbe Chinon $C_{12}H_{10}O_5$ kommen die *p*-chinoiden Strukturen IX oder X in Frage; ein *ortho*-Chinon kann aus spektroskopischen Gründen ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Spektren mit verwandten Verbindungen (siehe Tabelle 1) zeigt, dass eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nicht mit Sicherheit getroffen werden kann. Mit $\lambda_{max}^{Alkohol}$ 238 (4,06), Sch. 266 (3,90), 346 (3,58) nm ist die Absorption für ein Benzofuran-4,7-chinon erstaunlich kurzwellig; insbesondere fehlt bei unserer Verbindung ein langwelliges Maximum oberhalb 400 nm, welches *Rodighiero & Fornasiero* [7] bei 545 nm für 2-Methoxycarbonyl-benzofuran-4,7-chinon angegeben haben. Im übrigen ist jedoch der Kurvenverlauf sehr ähnlich. Zwar ist aus der Reihe der Indolo-4,7-chinone bekannt [11], dass die 3-Acylverbindungen kürzerwellig absorbieren als die unsubstituierten oder 3-alkylierten Verbindungen (vinyloge Amide), doch ist der Effekt bei unserer Verbindung im Vergleich mit den bekannten Spektren von 3-Methylbenzofuran-4,7-chinon (siehe Tabelle 1) sehr gross. 6N Salpetersäure lieferte 2-Methylfuran-3,4,5-tricarbonsäure (VIa) – gefasst als Trimethylester VIb –, die bei analoger Oxydation auch aus Vb in 47% Ausbeute entstand.

Das Chinon $C_{12}H_{10}O_5$ erwies sich als sehr alkalilabil. Die katalytische Hydrierung mit Pd in Eisessig verlief ungewöhnlich langsam (0,9 Moläquivalente H_2 innert 220 Minuten), ein reines Hydrochinon konnte jedoch nicht gefasst werden; das Chinon reagierte kaum mit Butadien und 3,4-Dimethoxyfuran; Umsatz mit Cyclopentadien erfolgte, doch konnte kein kristallines Produkt erhalten werden; Dinitrophenylhydrazin gab ein rotes Monodinitrophenylhydrazon; mit Diazomethan reagierte es rasch zu einem Pyrazolo-monomethyläther (XI oder XII) – alles Resultate, die keine eindeutige Entscheidung zwischen IX und X zulassen. Als entscheidend werten wir die Tatsache, dass das Chinon $C_{12}H_{10}O_5$ aus angesäuerter Jodidlösung rasch Jod ausscheidet, während Isobenzofuranchinon [5] dies nicht tut. *Somit kommt dem neuen Chinon die Struktur IX zu.*

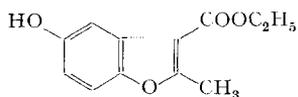
Seine Entstehung verlangt, sofern man einen polaren Reaktionsmechanismus in Betracht zieht, intramolekulare Addition der enolisierten Seitenkette an C-2, Tautomerisation und Spaltung des β -Diketons; mit anderen Worten: Verlust der C-2-Acetylgruppe. Für die Entstehung des Isobenzofurans müsste ein mechanistisch bedeutend weniger plausibler Weg formuliert werden, bei dem ein Enol der C-2-Acetylgruppe an der Seitenkette addiert und schliesslich die Acetylgruppe der Seitenkette verlorenginge.

Ob unsere Reaktion zur Herstellung von weiteren subst. Benzofuran-4,7-chinon-3-carbonsäureestern gangbar ist, muss zurzeit offengelassen werden.

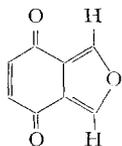
Spektren von Benzofuran- und Isobenzofuran-chinonen



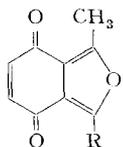
- (IX) IR. (Chlf): 1727, 1675, 1597, 1451, 1408 . . . 851 cm^{-1} .
 λ_{max} (Alkohol; $\log \epsilon$): 238 (4,06), Sch. 266 (3,90), 346 (3,58) nm.
 NMR. (CDCl_3): δ 2,75 (s, 3H), 1,45 (t, 3H, $J = 7$ Hz), 4,46 (q, 2H, $J = 7$), 6,82 (s, 2H).



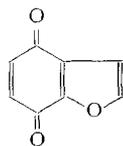
- [4] NMR. (CH_2Cl_2): δ 2,70 (s, 3H).



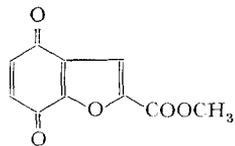
- [5] IR. (Chlf): 1678, 1587, 1553, 1332 . . . 884, 858, 822 cm^{-1} .
 IR. (KBr): 1669, 1585, 1550, 1364 . . . 888, 842 cm^{-1} .
 λ_{max} (Alkohol): 235 (4,15), 340 (3,42) nm.
 NMR. (d_6 -Aceton): δ 6,85 (s, 2H), 8,36 (s, 2H).



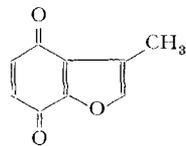
- [6] NMR. (CDCl_3): ca. δ 2,75 (s, 3H), 6,8 (s, 2H).
 λ_{max} (Alkohol): Sch 207 (4,39), 240 (4,36), 375 (3,94) nm.



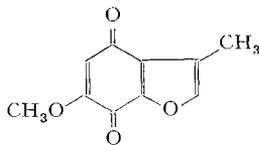
- [7] λ_{max} (Alkohol): 247 (4,05), 297 (3,66), 345 (3,37) nm⁵⁾.



- [7] λ_{max} (Alkohol): 244 (4,40), Sch. 288 (3,95), 346 (3,56), 545 (2,64) nm.



- [8] λ_{max} (Alkohol): 217 (4,14), 248 (4,20), 292 (4,19), 394 (3,31) nm.
 IR. (KBr): 1663, 1655, 860 cm^{-1} .
 NMR. (CDCl_3): δ 2,30 (d, 3H, $J = 0,8$), 6,62 (s, 2H), 7,40 (q, 1H, $J = 0,8$).



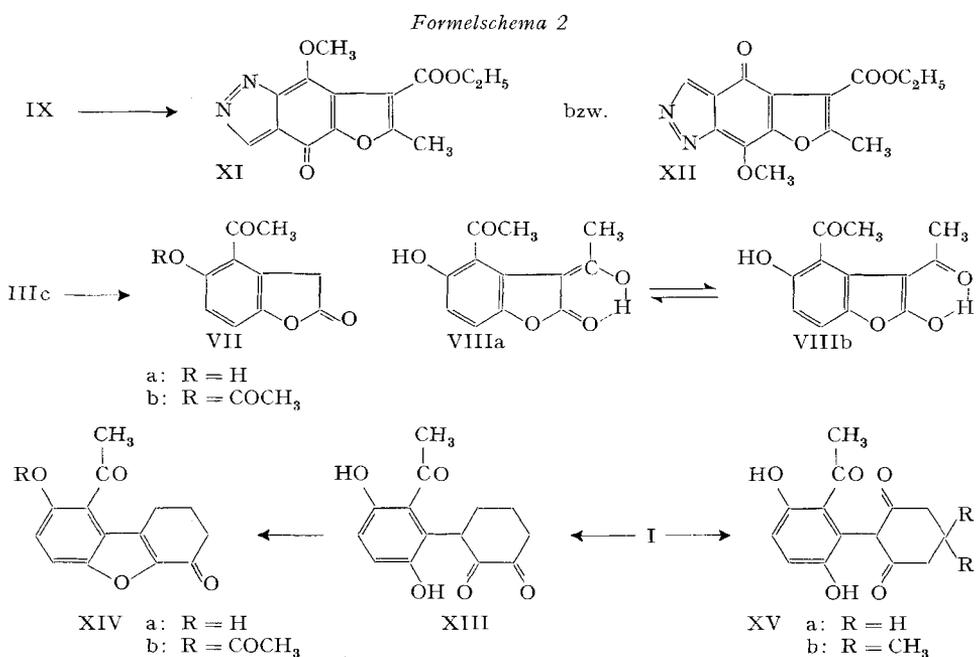
- [9] λ_{max} (Alkohol): 268,5 (4,02), 315 (3,81), 403 (3,61) nm.
 IR. (Nujol): 1690, 1650, 1605, 845, 830 cm^{-1} .
 NMR. (CDCl_3): δ 2,26 (d, 3H), 3,86 (s, 3H), 5,78 (s, 1H), 7,47 (q, 1H).

⁵⁾ Es sei hier auf die beträchtliche Diskrepanz mit den von Spruit [10] für dieselbe Substanz angegebenen Werten hingewiesen.

Acetessigester ist seit den ersten Publikationen von *v. Pechmann* und *Ikuta* [12] mit sauren und basischen Katalysatoren oft an Chinone addiert worden⁶⁾. Dabei findet immer Ringschluss zu Benzofuranen oder Cumaran-2-onen statt⁷⁾. Auch muss durch besondere Versuchsbedingungen dafür gesorgt werden, dass nicht Doppeladditionen ablaufen⁸⁾.

Enaminadditionen an Ia und Ib haben *Allen & Weiss* [17] 1968 durchgeführt. Dabei entstanden aus Ia mit β -Aminocrotonester unter Ringschluss 5,8-Dihydroxy-1,3-dimethyl-isochinolin-4-carbonsäureester und aus Ib 4-Methoxycarbonyl-5-hydroxy-2-methyl-indolcarbonsäureester und 5,8-Dihydroxy-3-methyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureester.

c) Schliesslich haben wir noch analoge Additionen von Enolen von Cyclohexandion-(1,2), Cyclohexandion-(1,3) und Dimedon an Ia ausgeführt. Die in guter Ausbeute gebildeten, hellgelben Hydrochinone XIII und XV (s. Formelschema 2) liegen



laut Spektren vorwiegend in Hemiketalformen vor. Wasserabspaltung zum Benzofuran erfolgt sehr leicht. Rein hergestellt wurde das Acetat XIVb.

Es ist offenkundig, dass die hier beschriebenen Additionsreaktionen von enolisierbaren Verbindungen an negativ substituierte Benzochinone zur Synthese von poly-

- ⁶⁾ Vergleiche die Zusammenfassung von *Ginsburg* [13] sowie neuere Arbeiten von *Bernatek et al.* [14], *Grinev et al.* [15] und *Jeffreys* [16].
- ⁷⁾ Das Hydrochinon des Monoadduktes von Acetessigester an *p*-Benzochinon ist kürzlich von *Monti* [4] aus einem Nebenprodukt der Nenitzescu-Indolsynthese durch Hydrolyse des isolierten Enamins hergestellt worden.
- ⁸⁾ Hingegen sind Monoadditionen *ohne* nachfolgende Ringschlüsse mit den Enolaten von Acetylaceton, Malonester, Cyanessigester, Malodinitril an substituierten Benzochinonen möglich.

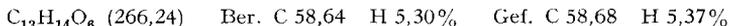
funktionell substituierten Hydrochinonen und Benzofuranen allgemeinere Anwendbarkeit besitzen und bei Bedarf noch wesentlich ausgebaut werden können.

Wir danken Herrn *H. Frohofer* für Mikroanalysen und IR.-Spektren; den Herren Prof. *W. v. Philipsborn*, Dr. *W. Trueb* und Dr. *C. Mayer* für NMR.-Spektren und Diskussionen; dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuche Nr. 2378 und 3687) für die gewährte finanzielle Unterstützung.

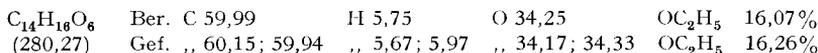
Experimenteller Teil

Acetyl-1,4-benzochinon wurde nach [18], Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon nach [19] hergestellt.

1. *Hydrochinon IIIa*: 800 mg Acetylbenzochinon wurden zu einer Mischung von 20 ml Toluol und 3 ml Acetessigsäuremethylester gegeben. Nach 48 Std. Stehen bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluss wurden die gebildeten weissen Kristalle abgenutscht und die eingeengte Mutterlauge mit wenig Petroläther versetzt und über Nacht stehengelassen. Die aus der Mutterlauge erhaltenen Kristalle wurden abgetrennt und die vereinigten Kristallfraktionen aus Tetrahydrofuran-Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 83%. Nach Trocknen bei 0,01 Torr, 50° schmolzen die farblosen Kristalle bei 141–142°; λ_{\max} (Alko): 229 (4,05), Sch. 250 (3,80), 354 (3,65) nm; ν_{\max} (KBr): 3334, 1709, 1647, 1618, 1495, 1456 cm^{-1} .



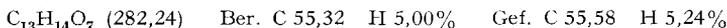
2. *Hydrochinon IIIb*: Nach analoger Darstellung farblose Kristalle vom Smp. 157–158° (Zers.); Ausbeute 85%; FeCl_3 -Reaktion: rotviolett; λ_{\max} (Alko): 227 (4,09), Sch. 254 (3,75), 354 (3,62) nm; ν_{\max} (Chlf): 3610, 3333, 2994, 1730, 1642, 1618, 1590 cm^{-1} .



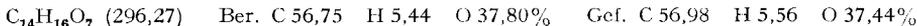
3. *Hydrochinon IIIc*: Analog dargestellt; gelbe Kristalle vom Smp. 124–125° (aus Toluol); Ausbeute 92%. Getrocknet 20 Std. bei 60°/0,001 Torr; λ_{\max} (Alko): Sch. 229 (4,06), Sch. 256 (3,77), 353 (3,65) nm; ν_{\max} (Chlf): 3623, 1742, 1647, 1623, 1590 cm^{-1} .



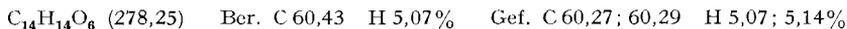
4. *Hydrochinon IIIId* wurde analog aus 1 g 2-Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon, 3 ml Acetessigester in 15 ml Toluol erhalten. Ausbeute 1,6 g (85%), farblose Kristalle aus Methanol-Petroläther, Smp. 133–134°; λ_{\max} (Alko): 221 (4,30), Sch. 240 (3,88), 350 (3,74) nm; ν_{\max} (Chlf): 3597, 3247, 3030, 2985, 1742, 1686, 1626 cm^{-1} .



5. *Hydrochinon IIIe*: Ausbeute 89%, farblose Kristalle aus Alkohol-Petroläther, Smp. 113–114°; λ_{\max} (Alko): 221 (4,28), 241 (3,85), 350 (3,75); ν_{\max} (Chlf): 3610, 3472, 3236, 2976, 1736, 1686, 1623, 1462, 1443 cm^{-1} .



6. *Chinon IV*: Eine Lösung von 100 mg Hydrochinon IIIb in 5 ml Chloroform wurde mit 1 g aktivem Mangandioxid (sauer) 30 Min. intensiv geschüttelt; anschliessend wurde durch eine mit Celite gedichtete Nutsche filtriert und der Filterkuchen solange mit Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr rot gefärbt abtropfte. Die gesamten Filtrate wurden im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der ölige Rückstand, in wenig Benzol gelöst, auf eine mit SiO_2 -Celite (3:1) gefüllte Säule (1,8 × 5 cm) aufgetragen. Eluiert wurde mit Benzol + 5% Äther. Das Eluat der roten Zone wurde abgedampft und das zurückbleibende rote Öl unter 0,001 Torr im Luftbad von 90–100° destilliert. Ausbeute 50%; λ_{\max} (Alko): 244 (3,98), 315 (3,45), 385 (3,35) nm; ν_{\max} (Chlf): 1718, 1658, 1610, 1404, 1377 cm^{-1} .



7. *Benzofuran Va*: Eine Lösung von 150 mg Hydrochinon IIIa in 5 ml Aceton *Merck* wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und nach 10 Min. Stehen bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der zurückbleibende rötliche Kristallbrei wurde in 10 ml Methanol aufgenommen und längere Zeit mit Norit gekocht. Nach dem Abnutschen durch eine mit Celite gedichtete Nutsche wurde die hellgelbe Lösung eingeengt, wobei sich farblose Nadeln ab-

schieden; Ausbeute 79%; Smp. 167° nach Umkristallisation aus Methanol. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 60°/0,02 Torr getrocknet; λ_{\max} (Alko): 261 (3,97), 297 (3,77) nm; ν_{\max} (Chlf): 2941, 1712, 1645, 1616, 1567 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 141 (s, 3H), 161 (s, 3H), 230 (s, 3H), 408/443 (d, d, 2H, $J = 9$), 612 (s, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248,23) Ber. C 62,90 H 4,87% Gef. C 62,92 H 4,79%

8. *Verseifung von Va zur Carbonsäure Vd*: Eine Lösung von 1 g Va in 30 ml Äthanol wurde mit 160 mg NaOH in 30 ml H_2O versetzt und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung mit 40 ml Wasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei die braune Färbung grün wurde, und mit Essigester erschöpfend extrahiert. Nach Eindampfen des Extraktes blieb ein brauner Kristallbrei zurück, der in Methanol unter Zusatz von Norit gekocht und aus Methanol umkristallisiert wurde; Smp. 213–214°; Ausbeute 80%. Getrocknet 8 Std. bei 90°/0,002 Torr. λ_{\max} (Alko): 257 (3,83), 301 (3,74) nm; ν_{\max} (KBr): 3226, 1684, 1582, 1464, 1422 cm^{-1} ; NMR. (CF_3COOH): 165 (s, 3H), 170 (s, 3H), 414/451 (d, d, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (234,20) Ber. C 61,54 H 4,30 O 34,16% Gef. C 61,51 H 4,31 O 33,94%

Rückmethylierung von Vd mit Diazomethan: Eine Lösung von 50 mg Vd in 2 ml Methanol wurde mit einem Überschuss an Diazomethan versetzt. Nach einigen Min. wurde die Lösung abgedampft und der Rückstand bei 140°/0,0001 Torr destilliert. Die erhaltenen farblosen Nadeln, aus Methanol umkristallisiert, ergaben 90% Va, identifiziert durch Smp., UV- und IR-Spektren.

9. *Benzofuran Vb*: Eine Lösung von 100 mg Hydrochinon IIIb in 5 ml Aceton Merck wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei sie sich sofort rot färbte. Nach 10 Min. Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 10 ml Wasser versetzt und durch Eindampfen im Wasserstrahlvakuum von der Hauptmenge Aceton befreit. Aus der wässrigen Lösung wurde Vb mit Äther extrahiert und der Extrakt abgedampft. Der kristalline bräunliche Rückstand wurde nach Waschen mit kaltem Äther aus Tetrahydrofuran-Petroläther umkristallisiert: farblose Kristalle vom Smp. 145°; 52% Ausbeute. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 70°/0,001 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): 260 (3,90), 301 (3,75) nm; ν_{\max} (Chlf): 2976, 1712, 1647, 1618, 1585, 1479, 1431 cm^{-1} ; NMR. in CDCl_3 : 80 (t, 3H, $J = 7$), 142 (s, 3H), 162 (s, 3H), 260 (q, 2H, $J = 7$), 412/446 (d, d, 2H, $J = 9$), 616 (s, 1H); in CF_3COOH : 92 (t, 3H), 274 (q, 2H), 165 (s, 3H), 168 (s, 3H), 421/455 (d, d, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (262,25) Ber. C 64,11 H 5,38% Gef. C 64,31 H 5,36%

10. *Acetat Vc – a) Aus IIIb*: Eine Lösung von 50 mg Hydrochinon IIIb in 2 ml Pyridin wurde mit 1 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 12 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde die hellgelbe Lösung mit Eiswasser versetzt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherextrakte wurden von Pyridin durch wiederholtes Auswaschen mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure befreit, über MgSO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der Rückstand Vc ergab aus Äthanol 45 mg (84%) Vc in farblosen Nadeln vom Smp. 100–101°. Zur Analyse 10 Std. bei 50°/0,02 Torr getrocknet. Mit Essigsäureanhydrid- H_2SO_4 anstatt Essigsäureanhydrid-Pyridin ist die Ausbeute 97%. λ_{\max} (Alko): 261 (4,09), Sch. 284 (3,90) nm; ν_{\max} (Chlf): 1770, 1715, 1592, 1433 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 81 (t, 3H, $J = 7$), 136 (s, 3H), 150 (s, 3H), 163 (s, 3H), 254 (q, 2H, $J = 7$), 419/445 (d, d, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ Ber. C 63,15 H 5,30 O 31,55%
(304,29) Gef. „ 63,08; 63,22 „ 5,15; 5,39 „ 31,42%

b) *Aus Vb*: Eine Lösung von 100 mg Vb in 3 ml Pyridin wurde mit 2 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 8 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Eiswasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der das Monoacetat Vc enthaltende Extrakt ergab nach üblicher Aufarbeitung 85% Vc vom Smp. 100–101°; identisch mit Produkt nach a).

c) *Aus IV*: Eine Lösung von 100 mg Chinon IV in 3 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 375 mg Zinkstaub und 1 Tropfen Essigsäure versetzt und 30 Min. geschüttelt (Entfärbung nach kurzer Zeit). Es wurde dann vom Zinkschlamm abfiltriert und das Filtrat im Vakuum abgedampft. Der zurückbleibende braune Kristallbrei wurde in Äthanol in der Wärme aufgenommen und längere Zeit mit Norit gekocht. Nach Abfiltrieren durch eine mit Celite gedichtete Nutsche erhielt man eine farblose Lösung, aus welcher nach Einengen ein schneeweisses Produkt auskristallisierte, das abfiltriert und im Hochvakuum bei 40° getrocknet wurde. Ausbeute 70% Vc vom Smp. 100–101°; identisch mit Produkt nach a).

11. *Acetat Ve*: Eine Lösung von 100 mg IIIc in 3 ml Essigsäureanhydrid wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde nach 30 Min. Stehen bei Raumtemperatur mit 3 ml Eiswasser versetzt und erneut 1 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Monoacetat Ve kristallisierte in Form farbloser Nadeln aus, die abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert wurden. Smp. 131–132°; Ausbeute 94%. Zur Analyse wurde 20 Std. bei 50°/0,02 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): Sch. 222 (4,35), 257 (3,97), Sch. 280 (3,76) nm; ν_{\max} (Chlf): 1767, 1712, 1590 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 135 (s, 3H), 144 (s, 3H), 160 (s, 3H), 316 (s, 2H), 418/443 (d, d, 2H, $J = 9$), 438 (s, 5H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (354,40) Ber. C 71,16 H 5,12% Gef. C 70,98 H 4,99%

12. *Benzofuran Vf und Acetat Vg*. – a) Zu einer Lösung von 200 mg Hydrochinon III d in 10 ml Aceton wurde 1 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Die hellgelbe Lösung erwärmte sich. Nach 30 Min. Stehen bei Raumtemperatur wurden die ausgeschiedenen weissen Kristalle abgenutscht. Aus dem eingeeengten Filtrat erhielt man noch eine weitere Portion Substanz. Nach Umkristallisation aus Aceton: 67% Vf vom Smp. 146–147°. Zur Analyse wurde bei 50°/0,001 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): 263 (3,85), 310 (3,69) nm; ν_{\max} (Chlf): 2976, 1727, 1678, 1621, 1595 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 153 (s, 3H), 231 (s, 6H), 410/445 (d, d, 2H, $J = 9$), 616 (s, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (264,26) Ber. C 59,09 H 4,58% Gef. C 59,27 H 4,56%

b) Eine Lösung von 100 mg Benzofuran Vf in 3 ml Essigsäureanhydrid wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, 30 Min. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann mit 2 ml Eiswasser versetzt und noch 2 Std. stehengelassen. Es kristallisierte ein weisser Niederschlag aus, der aus Methanol 90% Vg vom Smp. 119–120° ergab. Zur Analyse bei 50°/0,001 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): 258 (3,98), 287 (3,77) nm; ν_{\max} (Chlf): 2950, 1764, 1724, 1595 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 137 (s, 3H), 162 (s, 3H), 230 (s, 3H), 233 (s, 3H), 419/447 (d, d, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (306,26) Ber. C 58,82 H 4,61% Gef. C 56,69 H 4,57%

13. *Benzofuran Vh*: Eine Lösung von 3 g Chinon IV in 50 ml Chloroform, das 10% Äthanol enthielt, wurde mit 130 ml 2N H_2SO_4 20 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Chloroformlösung gab nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (Benzol+15% Äther) eine raschwandernde, hellgelbe Zone, die aus Alkohol Vh in gelben Kristallen vom Smp. 168–170° (Zers.) ergab; λ_{\max} (Alko): 266 (4,35), 322 (3,27), 396 (3,99) nm; ν_{\max} (Chlf): 3165, 2994, 1706, 1605, 1595, 1575 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 86/87,5 (2t, 6H, $J = 7$), 163 (s, 3H), 170 (s, 3H), 262/268/2q, 4H, $J = 7$), 419 (s, 1H), 620 (s, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ Ber. C 62,74 H 5,92 O 31,34 OC_2H_5 29,42%
(306,30) Gef. „ 62,83 „ 5,70 „ 31,16 „ 28,95%

14. *Lactone VIIa und VIII und Acetat VIIb*. – a) *Lactone VIIa und VIII*. Eine Lösung von 4 g Benzylester IIIc in 120 ml Äthanol wurde mit einer Lösung von 0,64 g NaOH in 120 ml Wasser versetzt (Farbumschlag hellgelb→braun). Die Mischung wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, dann bis zur Hälfte im Wasserstrahlvakuum eingedampft und mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fiel ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert (Filtrat = Lösung A), in Methanol aufgenommen, mit Norit gekocht und durch eine mit Celite gedichtete Nutsche abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde abgedampft und der erhaltene weisse kristalline Rückstand aus Aceton-Wasser umkristallisiert: 1,4 g (51%) VIII; Smp. 210–213° (Zers.). Zur Analyse wurde 20 Std. bei 100°/0,001 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): 234 (4,11), Sch. 250 (3,95), 344 (3,57) nm; ν_{\max} (Chlf): 1808, 1645, 1366 cm^{-1} ; NMR. (CF_3COOH): 167 (s, 3H), 258 (s, 2H), 425/444 (d, d, 2H, $J = 9$).

Die Lösung A wurde abgedampft; der zurückbleibende braune Kristallbrei wurde in Methanol gelöst und mit Norit gekocht. Das gelbe Filtrat ergab nach Einengen gelbe Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert das gelbe Lacton VIIa vom Smp. 186–187° in 35% Ausbeute lieferten; λ_{\max} (Alko): 240 (4,04), 262 (3,98), 289 (4,00), 330 (3,69) nm; ν_{\max} (KBr): 3236, 2688, 2551, 1727, 1634 cm^{-1} ; NMR. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 145 (s, 3H), 150 (s, 3H), 396/414 (d, d, 2H, $J = 8$).

VIII: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (234,20) Ber. C 61,54 H 4,30 O 34,16% Gef. C 61,65 H 4,43 O 34,10%
VIIa: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ (192,16) Ber. C 62,50 H 4,20 O 33,30% Gef. C 62,38 H 4,20 O 33,15%

b) *Acetat VIIb*: Eine kalte Lösung von 200 mg VIIa in 4 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei sie sich entfärbte. Nach 30 Min. wurde die Lösung mit wenig Eiswasser verdünnt; es fielen weisse Nadeln aus, die abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurden; Ausbeute 87% VIIb vom Smp. 126–127°.

Zur Analyse 10 Std. bei 50°/0,02 Torr getrocknet. λ_{\max} (Alko): 297 (3,30) nm; ν_{\max} (Chlf): 3012, 1812, 1770, 1689, 1621 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 141 (s, 3H), 151 (s, 3H), 235 (s, 2H), 420/432 (d, d, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (234,20) Ber. C 61,54 H 4,30 O 34,16% Gef. C 61,36 H 4,19 O 33,98%

c) *Überführung von VIII in VIIa*: Eine Lösung von 300 mg VIII in 20 ml 5-proz. äthanolischer Salzsäure wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung in überschüssige Natriumhydrogencarbonatlösung unter Rühren eingetropft und das Gemisch mit Äther extrahiert, der nach Trocknen über MgSO_4 abgedampft wurde. Der Rückstand wurde an SiO_2 (Säule von 9×4 cm) mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Eine vorauslaufende gelb fluoreszierende Zone wurde eluiert und lieferte aus Methanol das Lacton VIIa in 85% Ausbeute. – Eine Lösung von 250 mg VIII in 5 ml abs. Äthanol wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, 6 Std. unter Rückfluss erhitzt und darauf eingedampft. Der zurückgebliebene braune Kristallbrei wurde mit Norit ausgekocht, das Filtrat eingedampft und die erhaltenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert: Ausbeute 80% VIIa vom Smp. 186–187°.

15. *Benzofuranchinon IX*. – a) *Aus IIIb mit Dichromat*: Zu einer Lösung von 420 mg Hydrochinon IIIb in 60 ml Chloroform wurde eine Lösung von 1,6 g Kaliumdichromat in 100 ml 3N Schwefelsäure gegeben, dann wurde die Mischung bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei sich die Chloroformschicht schon nach wenigen Minuten rot färbte. Nach 20 Std. Schütteln wurde mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingengt und an SiO_2 -Celite (3:1) chromatographiert. Aus der gelben Zone erhielt man Nadeln, die mehrmals aus Aceton oder Äthanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet wurden; Smp. 126–127° (Zers.). Ausbeute 45%. Zur Analyse wurde 20 Std. bei 50°/0,02 Torr getrocknet. Massenspektrum: m/e 236 ($M+2$), 234 (Molekularion).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ Ber. C 61,54 H 4,30 O 34,16 OC_2H_5 19,21% Mol-Gew. 234,40
(234,20) Gef. „ 61,58 „ 4,36 „ 34,66 „ 19,31% „ 251,6⁹⁾

Analoge Oxydation von Vb lieferte nur Ausgangsmaterial und kein IX.

b) *Aus IIIb mit Ag_2O* : 120 mg Hydrochinon IIIb, 200 mg MgSO_4 , 1,35 g Silberoxid und 10 ml Benzol wurden 75 Min. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Filtrieren der Mischung durch eine mit Celite gedichtete Nutsche wurde das orangegelbe Filtrat abgedampft. Das zurückgebliebene rötliche Öl kristallisierte langsam durch. Die orangegelben Kristalle ergaben durch mehrmalige Kristallisation aus Aceton in 52% Ausbeute IX in hellgelben Nadeln vom Smp. 125–127° (Zers.), die sich nach den UV-, IR- und NMR.-Spektren als identisch mit der nach a) erhaltenen Verbindung erwiesen.

c) *Aus IV mit Ag_2O* : 200 mg Chinon IV wurden wie unter b) beschrieben mit Silberoxid oxydiert. Nach analoger Aufarbeitung und Chromatographie Kristalle vom Smp. 125–127° (Zers.); Ausbeute 52%; nach UV-, IR- und NMR.-Spektren ebenfalls identisch mit der nach a) erhaltenen Verbindung.

d) *Reaktionen an IX*: Das Chinon IX reagierte weder mit Monoperphthalsäure in Chloroform (Rückgewinnung des Ausgangsmaterials nach 48 Std.) noch mit $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ in Eisessig (2 Wochen Zimmertemperatur; Rückgewinnung von IX). – Hydrierungen mit 10-proz. Pd/BaSO₄ in Eisessig oder Essigsäureanhydrid führten zu 0,9 bzw. 1,0 Moläquivalenten Aufnahme; das vermutlich entstandene Hydrochinon bzw. O-Acetylhydrochinon konnte nicht kristallisiert werden. – Reduktive Acetylierung in Pyridin-Essigsäureanhydrid-Zinkstaub ergab kein einheitliches Produkt. – Butadien und 3,4-Dimethoxyfuran konnten im Bombenrohr bei 100° nicht an IX addiert werden (teilweise Rückgewinnung von Ausgangsmaterial); mit Cyclopentadien trat Reaktion ein, doch konnte bisher kein kristallines Produkt gefasst werden.

Mit Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Schwefelsäure wurde ein dunkelrotes Hydrazon erhalten, Smp. 241–242° (Zers.) nach Umkristallisation aus Essigester-Alkohol. λ_{\max} (Alko): 256 (4,21), 365 (4,11), 439 (4,40) nm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ (414,32) Ber. C 52,17 H 3,38 N 13,52% Gef. C 52,55 H 3,37 N 13,61%

Mit Diazomethan in Äther und IX in Benzol bildete sich ein kristallines Addukt, Smp. 232° (nach Umkristallisation aus Chloroform-Aceton); ν_{\max} (CHCl_3): 1727, 1678, 1603, 1570, 1397,

⁹⁾ Kryoskopisch in Benzol nach *Rast*.

1376, 1304, 1181, 909 (Bande bei 851 fehlt!) cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 88 (*t*, 3H, $J = 7$), 167 (*s*, 3H), 257 (*s*, 3H), 269 (*q*, 2H, $J = 7$), 477 (*s*, 1H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (288,25) Ber. C 58,33 H 4,20 N 9,72% Gef. C 58,45 H 4,41 N 9,90%

Bei Zugabe von KJ in 2N H_2SO_4 zu einer alkoholischen Lösung von IX wurde sofort Jod ausgeschieden.

16. 2-Methyl-furan-3,4,5-tricarbonensäure (VIa). – a) *Aus Vb*: 88 mg Vb und 10 ml 6N Salpetersäure wurden 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde die farblose Lösung im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser aufgenommen und die Lösung wieder eingedampft, bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure. Darauf wurde der Rückstand in wenig Methanol gelöst und mit einem Überschuss an Diazomethan versetzt. Die gelbe Lösung wurde abgedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 85°/0,0001 Torr ging der Trimethylester VIb über, der zu weissen Kristallen erstarrte. Diese ergaben aus Äther-Petroläther VIa in 47% Ausbeute in Kristallen vom Smp. 94–95°. Zur Analyse wurde 8 Std. bei 45°/0,002 Torr getrocknet. λ_{max} (Alko): 255 (4,14) nm; ν_{max} (Chlf): 2951, 1727 (sehr breit), 1613, 1567, 1447 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 158 (*s*, 3H), 228 (*s*, 3H), 231 (*s*, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$ Ber. C 51,56 H 4,72 O 43,71 OCH_3 36,33%
(256,21) Gef. „ 51,60 „ 4,57 „ 43,45 „ 36,39%

b) *Aus IX*: 400 mg Chinon IX wurden mit 20 ml 6N Salpetersäure 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Lösung entfärbte sich langsam. Nach Aufarbeitung, Methylierung mit Diazomethan und Destillation im Hochvakuum wie unter a) erhielt man VIb in 48% Ausbeute in Kristallen vom Smp. 94–95°, Misch-Smp. mit dem Produkt nach a) ohne Depression; identische Spektren.

17. Addukte XIII, XIV und XV: Eine Lösung von 800 mg 1,2-Cyclohexandion (frisch sublimiert) in 15 ml Toluol wurde mit 235 mg Acetylbenzochinon (I) versetzt und 120 Std. bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss stehengelassen. Die gelborange Lösung wurde abgedampft und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und an SiO_2 -Celite (3:1; Säule von 10,5 × 2,5 cm) chromatographiert. Elutionsmittel Chloroform. Die aus der rasch wandernden zitronengelben Zone erhaltene Substanz ergab aus Äther-Petroläther in 57% Ausbeute das Addukt XIII in hellgelben Kristallen vom Smp. 137°. XIII wurde bei 60°/0,001 Torr getrocknet. λ_{max} (Alko): 227 (4,06), 255 (3,79), 349 (3,55) nm; ν_{max} (Chlf): 3497, 2959, 1733, 1639, 1585 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 161 (*s*, 3H), 312 (*s*, 1H = OH), 413/427 (*d, d*, 2H, $J = 9$), 730 (*s*, 1H = OH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (262,25) Ber. C 64,11 H 5,38% Gef. C 64,05 H 5,56%

Phenazinderivat aus XIII: Eine Lösung von 73 mg XIII in 5 ml Eisessig wurde mit 31 mg frisch sublimiertem *o*-Phenylendiamin 5 Min. auf dem Wasserbad bei 60° erwärmt. Unter sofortiger Rotfärbung fiel ein weisser flockiger Niederschlag aus. Zusatz von ein wenig Eiswasser bewirkte Zunahme des Niederschlags. Dieser wurde abgenutscht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Umkristallisation aus Aceton und anschliessende Trocknung bei 60°/0,01 Torr lieferte ein weisses Pulver vom Smp. 220–221° (Zers.). Ausbeute 80%. ν_{max} (Nujol): 2915, 1709, 1678, 1490, 1464, 1381 cm^{-1} ; λ_{max} (Alko): 238, 313, 318 nm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2$ (333,36) Ber. C 72,05 H 5,14 N 8,40% Gef. C 71,93 H 5,41 N 8,08%

Acetat XIVb: Eine Lösung von 200 mg XIII in 3 ml Essigsäureanhydrid wurde mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, wobei sich die hellgelbe Lösung dunkelrot färbte. Nach 30 Min. Stehen bei Raumtemperatur wurden 2 ml Wasser zugegeben, wobei ein weisser kristalliner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgetrennt, aus Methanol umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum (0,0001 Torr, 80°) sublimiert, wobei man 160 mg farblose Nadeln vom Smp. 153–154° erhielt; Ausbeute 73%. λ_{max} (Alko): 243 (3,90), 251 (3,91), 297 (4,28) nm; ν_{max} (Chlf): 1767, 1681, 1575, 1471 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 140 (*s*, 3H), 155 (*s*, 3H), 428/454 (*d, d*, 2H, $J = 9$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (286,27) Ber. C 67,12 H 4,93% Gef. C 67,30 H 4,92%

XVa: Aus 1 g 1,3-Cyclohexandion und 750 mg Ia in 50 ml Toluol erhielten wir nach 4 Tagen Stehen und Chromatographie an Kieselgel (Chloroform + 5% Äther) aus der hellgelben Zone gelbe Kristalle von XVa (75%); FeCl_3 -Reaktion dunkelgrün; die Substanz spaltet leicht Wasser ab.

XVb: Mit 370 mg Dimedon und 100 mg Ia in 20 ml Aceton wurden aus der goldgelben Zone des Chromatogrammes an SiO₂ (Benzol + 10% Äther) gelbe Kristalle erhalten; Ausbeute 70%; Smp. 167–168°; λ_{\max} (Alko): 257, 315 nm; ν_{\max} (KBr): 3344, 2959, 1625, 1600 cm⁻¹.

C₁₆H₁₈O₅ (290,30) Ber. C 66,19 H 6,25% Gef. C 66,17 H 6,24%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Silvio Ernesto Fumagalli*, Dissertation, Philosophische Fakultät II der Universität Zürich, 1966.
- [2] a) *C. H. Eugster & P. Bosshard*, *Helv.* **46**, 815 (1963); b) *P. Bosshard, S. Fumagalli, R. Good, W. Trüb, W. v. Philipsborn & C. H. Eugster*, *Helv.* **47**, 769 (1964); c) *N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber & C. H. Eugster*, *Helv.* **49**, 1794 (1966).
- [3] *F. Korte & K. H. Büchel*, *Angew. Chem.* **71**, 709 (1959).
- [4] *S. A. Monti*, *J. org. Chemistry* **31**, 2669 (1966).
- [5] *Ingeborg Wyrsch-Walraf*, Diplomarbeit Univ. Zürich, 1968.
- [6] *G. Weisgerber & C. H. Eugster*, *Helv.* **49**, 1806 (1966).
- [7] *G. Rodighiero & U. Fornasiero*, *Gazz. chim. ital.* **91**, 90 (1961).
- [8] *Y. Inouye & H. Kakisawa*, *Bull. chem. Soc. Jap.* **42**, 3318 (1969).
- [9] *B. D. Cavell & J. MacMillan*, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 310.
- [10] *C. J. P. Spruit*, *Rec. Trav. chim. Pays-bas* **81**, 810 (1962).
- [11] *W. A. Remers & M. J. Weiss*, *J. amer. chem. Soc.* **88**, 804 (1966).
- [12] *H. v. Pechmann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 3005 (1888); *M. Ikuta*, *J. pr. Chemie* [2] **45**, 65 (1892).
- [13] *D. Ginsburg*, *Organic Reactions* **10**, 179, Wiley, New York 1959.
- [14] *E. Bernatek & T. Ledaal*, *Acta chem. scand.* **12**, 2053 (1958).
- [15] *A. N. Grinev et al.*, *Ž. obšč. Chim.* **26**, 561, 2928 (1956); **27**, 1087, 1690 (1957).
- [16] *J. A. D. Jeffreys*, *J. chem. Soc.* **1959**, 2153.
- [17] *G. R. Allen & M. J. Weiss*, *J. org. Chemistry* **33**, 198 (1968).
- [18] *M. C. Kloetzel, R. P. Dayton & B. Y. Abadir*, *J. org. Chemistry* **20**, 38 (1955).
- [19] *K. Brunner*, *Mh. Chem.* **34**, 916 (1913).

98. Anlagerung von Enoläthern, Acetylenäthern und Heterocyclen an 2-Acetyl-1,4-benzochinon

von **P. Kuser**¹⁾, **E. F. Frauenfelder**²⁾ und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(9. III. 71)

Zusammenfassung. 2-Acetyl-1,4-benzochinon, das ein stärkeres Elektrophil als Benzochinon ist, setzt sich unter sehr milden Bedingungen mit Enoläthern zu 2-Alkoxy-4-acetyl-5-hydroxy-2,3-dihydrobenzofuranen, mit Acetylenäthern zu den entsprechenden Benzofuranen, mit 3,4-Dihydrofuran zu hydrierten Furo[2,3-*b*]-furanen und mit 5,6-Dihydropyran zu hydrierten Pyrano[2,3-*b*]-furanen um. Unter gewissen Bedingungen führt die Kondensation zwischen Acetylbenzochinon und Furan oder Silvan zum hydrierten Furo[3,2-*b*]furan-System. Imidazol und 2,5-Dimethylpyrazol addieren mit dem N; Pyrrole werden in α - oder β -Stellung mono- oder disubstituiert zu violetten oder blauen Pyrrolchinonen. Arbeiten früherer Autoren über Addition von Pyrrolen an Benzochinon werden diskutiert.

¹⁾ Dissertation *Peter Kuser*, Universität Zürich 1967; jetzige Adresse: Sandoz AG, Basel.

²⁾ Diplomarbeit *Ernst Friedrich Frauenfelder*, Universität Zürich 1967; jetzige Adresse J. R. Geigy AG, Basel.