

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 Wyrsh-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

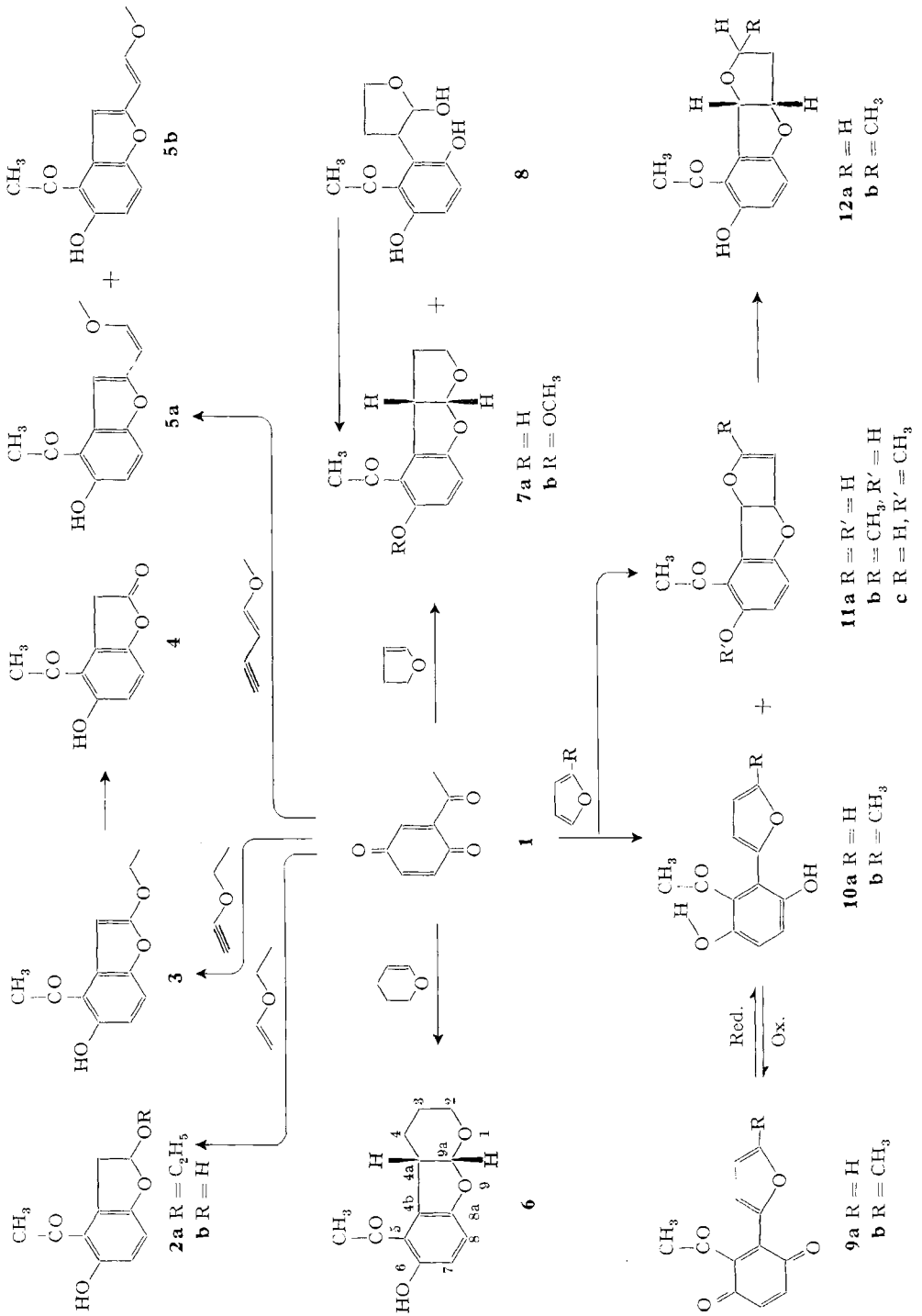
(9. III. 71)

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.

Formelschema 1



Die sehr leicht eintretende Addition von Enolen an negativ substituierte Benzochinone wurde in der voranstehenden Arbeit [1] mit mehreren Beispielen belegt. Hier soll nun gezeigt werden, dass auch offenkettige und cyclische Enoläther, sowie O- und N-Heterocyclen unter sehr milden Bedingungen mit dem elektrophilen Acetylbenzochinon (**1**) zu Produkten reagieren, die sowohl strukturell als auch in ihrer äusseren Erscheinung von bunter Mannigfaltigkeit sind und als Ausgangsmaterialien etwelche Aufmerksamkeit verdienen.

a) *Enoläther*³⁾ (P. Kuser): Methyl-vinyl-äther, Äthoxyacetylen, 1-Methoxybuten-(1)-in-(3), 5,6-Dihydropyran und 4,5-Dihydrofuran setzen sich mit Acetylbenzochinon rasch und mit teilweise erheblicher Wärmetönung um. Nach Chromatographie an SiO₂ und Umkristallisation der Reaktionsprodukte wurden rein erhalten (s. Formelschema 1):

– Aus Methyl-vinyl-äther das Hemiacetal **2b** (das Acetal **2a** wird in der Chromatographiesäule gespalten) in Form von hellgelben feinen Nadeln (73%), welche die Haut stark gelb färben.

– Aus Äthoxyacetylen das blassgelbe 2-Äthoxy-benzofuranderivat **3** (34%), das offensichtlich wesentlich stabiler als das Acetal **2a** ist, denn es passierte die SiO₂-Säule unverändert und wurde auch nicht mit verdünnter, wässriger Mineralsäure hydrolysiert⁴⁾. Leicht erfolgte die Hydrolyse durch Verkochen in einem Essigsäure-Acetatpuffer. Das so gebildete, gelbe 4-Acetyl-5-hydroxy-benzo-3H-furan-2-on (**4**) erwies sich mit dem Lacton, das aus dem Addukt von Acetylbenzochinon und Acetessigsäurebenzylester durch alkalische Kondensation hergestellt worden war [1] als identisch; nach spektroskopischen Befunden liegt es ausschliesslich als Lacton vor; ein Enolgehalt kann auch durch Acetylierung nicht festgestellt werden, denn es bildete sich nur das 5-O-Acetylderivat [1].

– Mit Methoxybutenin (Gemisch der *cis*- und der *trans*-Verbindung, Verhältnis ca. 6:1) überwiegend die sattgelbe *cis*-Verbindung **5a**. In den Mutterlaugen war auch die *trans*-Verbindung **5b** enthalten, die wir jedoch nicht völlig rein dargestellt haben. In den isolierten Produkten (ca. 50%) ist jedenfalls C-C-Verknüpfung mit der Acetylengruppe des Methoxybutenins (C-4) eingetreten. Es scheint durchaus möglich, dass in den noch nicht näher untersuchten Mutterlaugen auch noch ein Produkt aus einer Addition an die Doppelbindung (C-2) enthalten sein könnte.

– Die schwefelgelben Vollacetale **6** und **7a** aus dem Umsatz von **1** mit 5,6-Dihydropyran (Smp. 96°; 33%), bzw. 3,4-Dihydrofuran⁵⁾ (Smp. 126°; 62%).

– Wurde 2,3-Dihydrofuran ohne Säurezusatz kondensiert, so konnte ein dunkelgelbes, schwererlösliches Zwischenprodukt (C₁₂H₁₄O₅, Smp. 156–157°) gefasst werden, welches ein Halbacetal ist (Reduktion von *Tollens*-Reagens) und durch Behandeln mit Eisessig quantitativ in **7a** übergeht. Es kommt ihm somit Struktur **8** zu. Der Methyl-

³⁾ Vorläufige Mitteilung [2].

⁴⁾ Vgl. die Angaben von *McElwain & Engelhardt* [3], die ähnliche Feststellungen am 2-Äthoxy-5-hydroxy-benzofuran gemacht haben.

⁵⁾ Hergestellt nach [4].

⁶⁾ Die Kopplungskonstante $J_{8a,3a}$ in **7** beträgt 6,0 Hz; ähnliche Werte wurden gefunden in: Sterigmatocystin [5]: $J = 6,9$; Dihydro-sterigmatocystin [5]: $J = 5,8$; Clerodin [6]: $J = 6,0$; Dihydroclerodin [6]: $J = 5$; Aflatoxine [7]: $J = 7$ Hz.

äther **7b** ist farblos. Es ist uns nicht gelungen, in **7a** oder **7b** durch Dehydrierung eine periphere Doppelbindung einzuführen.

– Die sattgelben Addukte **11a** (Smp. 95°) und **11b** (Smp. 98–98,5°), welche nun bei näherer Untersuchung der von uns bereits beschriebenen Reaktion von **1** mit Furan und Silvan [10a] neben **9**, bzw. **10** als Nebenprodukte aufgefunden werden konnten. Die Ausbeuten mit Furan sind allerdings gering; **11a** entstand in Eisessig zu nur 7% (neben **9a**). Mit Silvan und **1** bildete sich in Ameisensäure **10b** als Hauptprodukt (42%), in Essigsäureanhydrid hingegen das Chinon **9b** (33%) und durch Kondensation in Gegenwart einer festen Säure ein Gemisch von **9b** (27%) mit **11b** (13,5%). Die neuen Verbindungen **11a** und **11b** enthalten das Furo[3,2-*b*]furan-System. Sie konnten unter milden Bedingungen an der peripheren Doppelbindung zu den heller gelb gefärbten Verbindungen **12** reduziert werden, von denen **12a** mit **7a** strukturisomer ist. Das langwellige Maximum von **12a** (372 nm) liegt längerwellig als bei der ungesättigten Verbindung **11a** (341 nm). Bei den Silvanaddukten sind aber die Verhältnisse umgekehrt (374 bei **12b** gegenüber 380 nm bei **11b**).

Bemerkungen: Verschiedene der neuen Verbindungen sind wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer Funktionalität als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen interessant. Das hydrierte Furo[2,3-*b*]furan-System in **7** ist, wie sich aus Modellbetrachtungen und Vergleich mit NMR.-Daten von bekannten Verbindungen ergibt⁶⁾, *cis*-verknüpft. Da die entsprechende Kopplungskonstante $J_{9a,4a}$ in **6** dieselbe Grösse wie in **7** besitzt, nehmen wir an, dass das hydrierte Pyrano[2,3-*b*]furan-System in **6** auch *cis*-Verknüpfung aufweist⁷⁾ ⁸⁾. Die besonders auffällige Addition der phenolischen Hydroxylgruppe an die β -Stellung des Furan-Substituenten, die zur Bildung der Nebenprodukte **11** führt, kann mit einem ionischen Mechanismus erklärt werden. Dabei scheint aber **10** nicht Zwischenprodukt zu sein; denn es ist uns in besonderen Versuchen mit verschiedenen Säuren und unter variierten Bedingungen nicht gelungen, **10a** in **11a** oder **10b** in **11b** überzuführen. Es ist deshalb möglich, dass in diesem Fall auch *radikalische* Mechanismen im Spiele sein könnten⁹⁾.

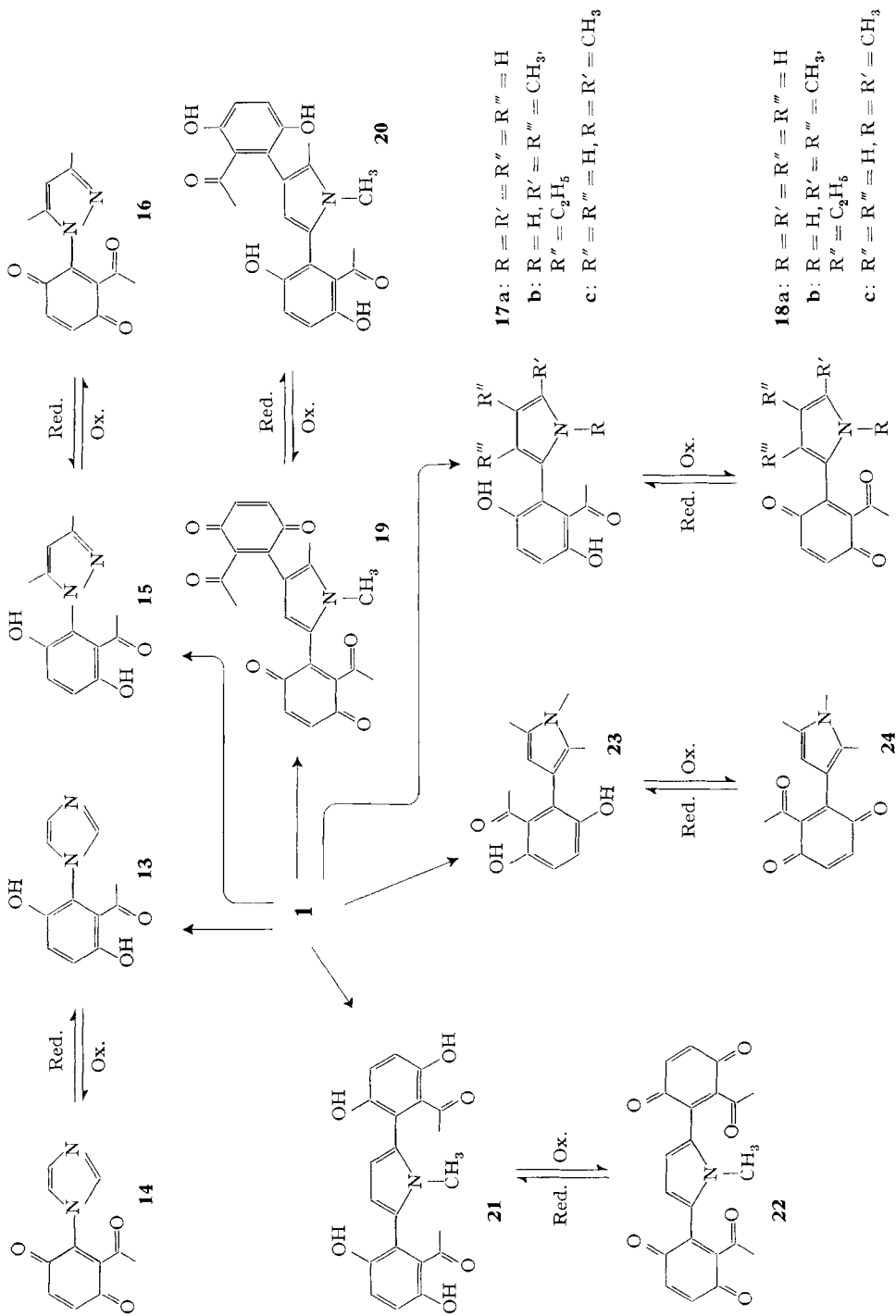
b) *Kondensationen mit Fünfringstickstoffheterocyclen* (E. F. Frauenfelder²⁾). Über Reaktionen zwischen **1** und Furanen und Thiophenen haben wir in früheren Jahren ausführlich berichtet [10]. Es lag nun nahe, auch das Verhalten einiger wichtiger stickstoffhaltiger Heterocyclen in dieser Richtung zu untersuchen. Wir berichten hier über Umsetzungen mit Imidazol, 3,5-Dimethylpyrazol sowie mit einigen Pyrrolen (s. Formelschema 2). *Imidazol* gibt mit **1** rasch und fast quantitativ das gelbe 2-Acetyl-3-imidazolyl-(1)-hydrochinon (**13**). Die C-N-Verknüpfung ergab sich aus dem NMR.-Spektrum. Durch Oxydation (Benzol, Ag₂O) konnte das orangerote, allerdings nur in Lösung stabile Chinon (**14**) hergestellt werden. Um eine C-Substitution zu erreichen, wurde auch versucht, N-Methylimidazol mit **1** umzusetzen. In Eisessig wurde tatsächlich eine tiefrote Verbindung gebildet, die wir jedoch nicht rein erhalten konnten. Ebenfalls N-Addition gab 3,5-Dimethylpyrazol, das mit **1** in Benzol hauptsächlich das Hydrochinon **15** neben wenig des Chinons **16** lieferte. In diesem

⁷⁾ Für *trans*-7-Oxabicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien ist $J = 13,6$ Hz angegeben [8].

⁸⁾ Ob in der Mutterlauge von **6** eventuell auch die *trans*-verknüpfte Verbindung vorkommt, wurde noch nicht untersucht.

⁹⁾ Es gibt in der Furanreihe zahlreiche Beispiele für bimolekulare radikalische Substitutionsreaktionen in der β -Stellung, siehe [9].

Formelschema 2



Fall konnte auch das Chinon (**16**, orangerot) rein und in stabilen Kristallen erhalten werden.

Im Gegensatz zu diesen Beispielen beobachten wir mit den verwendeten Pyrrolen ausschliesslich C-C-Verknüpfung, in Übereinstimmung mit der geringen Basizität und dem bekannten reaktiven Verhalten dieser Verbindungen.

Mit *Pyrrol* selbst trat rasche Reaktion ein, wobei sich ein lebhaftes Farbenspiel darbot. Die schliesslich violette Lösung enthielt ein Gemisch von Hydrochinonen, Chinon und Chinhydron. Da sich zudem das Chinon **18a** als sehr empfindlich erwies, wurde die ganze Lösung zum stabilen Hydrochinon **17a** reduziert, das in gelben Kristallen erhalten wurde.

Das mit *Kryptopyrrol* (2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol) gebildete, intensiv blau gefärbte Chinon **18b** erwies sich als stabiler als das Hydrochinon **17b**.

Aus *1,2-Dimethylpyrrol* und **1** entstand ein Gemisch der Chinone und Hydrochinone von Mono- und Bisaddukt. Durch Variation der Versuchsbedingungen liess sich die Reaktion bevorzugt in die eine oder andere Richtung steuern. Sowohl das gelbe Hydrochinon **17c** als auch das blaue Chinon **18c** konnten ohne Schwierigkeiten kristallisiert erhalten werden. In den Bisaddukten **20** (gelbe Nadeln) und **19** (violette Prismen) ist Substitution in C-3 und C-5 des Pyrrolkernes eingetreten, wie der Wegfall der Allylkopplung der C-2-Methylgruppe mit dem benachbarten Proton zeigt.

Ausschliesslich zum Doppeladdukt führte die Umsetzung mit *N-Methylpyrrol* (hauptsächlich Bildung von gelbem Hydrochinon **21** neben etwas violettem Chinon **22**). Aus den Spektren von **21** glauben wir schliessen zu können, dass es nicht ganz eben gebaut ist.

Schliesslich haben wir noch *1,2,5-Trimethylpyrrol* mit **1** kondensiert. Reaktion trat ohne Schwierigkeit ein, wenn auch deutlich langsamer als bei Pyrrolen mit freier α -Stellung. Sowohl Hydrochinon **23** (gelb) als auch Chinon **24** (dunkelblau) wurden in schönen Kristallen erhalten.

Bemerkungen. Nach unseren Erfahrungen mit den Furan- und Thiophen-substituierten Benzochinonen, wie auch auf Grund der von anderen Autoren gemachten Erfahrungen, war zu erwarten, dass die Pyrrol-substituierten Chinone noch wesentlich tieferfarbig sein würden. Diese Erwartung hat sich erfüllt; so absorbiert das rein blaue Kryptopyrrolchinon **18c** mit λ_{\max} 660 nm sehr langwellig. Da in unseren Produkten, die Substituenten an C-4 ($R''' \neq H$) tragen, starke hypsochrome Verschiebungen auftreten, ist zu folgern, dass sterische Effekte eine bedeutende Rolle spielen. Im übrigen gelten die in [10c] gemachten Bemerkungen sinngemäss auch für diese Arbeit.

In sämtlichen Chinonen, mit Ausnahme von **18b** ist die typisch kurzweilige Acetyl-carbonyl-Bande ($1706\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Wir schliessen daraus, dass sich aus sterischen Gründen eine Konformation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke von Pyrrol-NH zur Acetylgruppe ausgebildet hat.

Mit der Addition von Pyrrolen an *p*-Benzochinone und Naphtochinon haben sich vor uns schon mehrere Autoren befasst [11–14]. Die älteren Arbeiten [11] [12] hatten zu Produkten geführt, denen die Zusammensetzung Chinon:Pyrrol-2:1 [11] bzw. 1:1 [12] zugeschrieben worden ist. Struktur und Einheitlichkeit dieser Präparate sind jedoch fragwürdig. Die ausführlichere Arbeit von *Pratesi* [13] beweist, dass aus *p*-Benzochinon und 2,5-Dibrombenzochinon beim Umsatz mit 2,4-Dimethylpyrrol, 2,3,4-

Trimethylpyrrol und Kryptopyrrol Doppeladdukte im Verhältnis Chinon:Pyrrrol = 1:2, aus Toluchinon und Naphthochinon mit 2,4-Dimethylpyrrol, 2,3,4-Trimethylpyrrol, Kryptopyrrol, Opsopyrrol (3-Methyl-4-äthyl-pyrrol) und 1-Methyl-2,5-diäthyl-pyrrol hingegen Monoaddukte entstehen (kristallisierte Produkte mit stimmenden Elementaranalysen; Herstellung von Derivaten). *Pratesi* nahm jedoch noch (mit Ausnahme der N-substituierten Pyrrole) eine Addition des Pyrrrol-N an das Chinon an. Diese unrichtige Schlussfolgerung wurde von *Fischer, Treibs & Zauker* [14] richtiggestellt. Die von diesen Autoren rein hergestellten Kondensationsprodukte aus Benzochinon mit Kryptopyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol und 2-Methyl-4-äthylpyrrol wiesen alle das Verhältnis Chinon:Pyrrrol = 1:2 auf. Analoge Resultate hatten auch *Bu'Lock & Harley-Mason* [14] bei der Untersuchung der Reaktion von *p*-Benzochinon mit Indol erhalten.

In den von uns isolierten Produkten konnten wir nur die Verhältnisse von Chinon:Pyrrrol = 1:1 oder 2:1 feststellen. Alle unsere Chinone sind im Gegensatz zu den meisten der in der Literatur beschriebenen Produkte in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Wir haben folgenden Personen und Institutionen für ihre Hilfe zu danken: Herrn *H. Frohofer* und Mitarbeiterinnen für Analysen und IR.-Spektren; den Herren Dr. *J. Scarpa*, Dr. *W. Trüeb* und Dr. *H. Fritz*, *J. R. Geigy AG*, Basel, für Aufnahme und Diskussion von NMR.-Spektren; dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuche Nr. 4176 und 3687) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, dem *Schweizerischen Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden* für ein Stipendium an *E. F. F.*

Experimenteller Teil

Bemerkung: Es gelten die in [10] genannten Bedingungen über allgemeine Arbeitstechniken und Apparate.

1. *2,5-Dihydroxy-4-acetyl-2,3-dihydrobenzofuran (2b)*: Eine Lösung von 0,60 g **1** in 6 ml Äthyl-vinyl-äther wurde nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemperatur mit Benzol-Äther (9:1) verdünnt und durch eine Säule mit SiO₂ (*Ramsey-Patterson*) filtriert. Die gelbe Hauptzone lieferte **2b**, das aus Aceton-Petroläther umkristallisiert wurde (75% Ausbeute); zur Analyse wurde eine Probe bei 0,05 Torr/130° im liegenden Rohr sublimiert: Leuchtend hellgelbe Kristalle, Smp. 135°¹⁰. C₁₀H₁₀O₄ (194,18) Ber. C 61,85 H 5,19% Gef. C 61,86 H 5,20%

2. *2-Äthoxy-4-acetyl-5-hydroxy-benzofuran (3)*: Zu 1,0 g **1**, gelöst in 30 ml Chloroform, gab man 0,48 g Äthoxyacetylen, gelöst in 20 ml Chloroform. Nach 60 Min. Stehen wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol-Essigester (1,7:0,3) chromatographiert. Aus der rasch wandernden, gelben, im UV. fluoreszierenden Zone erhielt man gelbes **3**, Smp. 121°, nach Umkristallisation aus Aceton-Petroläther; Ausbeute 34%¹⁰. Zur Analyse wurde eine Probe im Vakuum sublimiert.

C₁₂H₁₂O₄ (220,22) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 65,58 H 5,54%

3. *4-Acetyl-5-hydroxy-benzo-3(H)-furan-2-on (4)*: Eine Lösung von 200 mg **3** in 5 ml Alkohol wurde mit 30 ml Wasser, 2 ml Eisessig und 2 g Natriumacetat versetzt; hierauf wurde das Gemisch solange unter Rückfluss gekocht (60–90 Min.) bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Eindampfen, Extraktion mit Chloroform und Sublimation des Rohproduktes (0,01 Torr/110–120°), erhielt man 95 mg (53%) **3**, mit Smp. 186,5°¹⁰. C₁₀H₈O₄ (192,16) Ber. C 62,50 H 4,20% Gef. C 62,79 H 4,43%

4. *Benzofuran 5a*: 0,50 g **1** in 50 ml Äther wurden mit 5 ml frischdestilliertem 1-Methoxybuten-(1)in-(3) versetzt. Nach 20 Min. wurde eingedampft und der Rückstand an SiO₂ mit Benzol-Äther (9:1) chromatographiert. Aus der schwefelgelben Hauptzone erhielt man nach Umkristallisation aus Äther und dann Tetrahydrofuran-Petroläther 175 mg (23%) **5a**, Smp. 125°¹⁰.

¹⁰) Spektraldaten siehe [2].

Aus den Mutterlaugen wurden durch Hochvakuumdestillation (verlustreich!) und Umkristallisation aus Äther 156 mg (20%) **5b**, Smp. 128° isoliert werden.

$C_{13}H_{12}O_4$ **5** Ber. C 67,23 H 5,21% **5a** Gef. C 66,95 H 5,14%
(232,23) **5b** „ „, 67,44 „, 5,26%

5. *Dihydropyran-Addukt 6*: 1 g Acetylbenzochinon in 10 ml Äther wurde mit 2 ml Dihydropyran und darauf mit 10 ml Eisessig versetzt. Nach 20 Min. dampfte man ein und chromatographierte den Rückstand an SiO_2 mit Chloroform-Essigester (9:1). Die vorauslaufende, goldgelbe Zone ergab nach Eindampfen und Umkristallisation aus Äther-Hexan 500 mg (50%) **6**, Smp. 96°¹¹); die in [2] publizierten UV.-Daten beziehen sich nicht, wie irrtümlich angegeben, auf eine alkoholische, sondern auf eine ätherische Lösung; λ_{max} (Alkohol): 231 (4,08), Sch 254 (3,8), 353 (3,53); λ_{min} 280 (1,98) nm. Übrige Daten siehe ¹⁰).

$C_{13}H_{14}O_4$ (234,23) Ber. C 66,65 H 6,02% Gef. C 66,38; 66,76 H 6,09; 6,28%

6. *Dihydrofuranaddukte 7 und 8*: Eine Lösung von 0,50 g **1** und 0,50 g Dihydrofuran (90-proz.) in 10 ml Eisessig wurde 4 Std. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an SiO_2 (Benzol-Essigester 1,7:0,3) ergab die goldgelbe Hauptzone 62% **7**, Smp. 126° (nach Umkristallisation aus CCl_4 -Hexan)¹⁰).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220,22) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 65,34 H 5,56%

Wurde die Kondensation von **1** mit Dihydrofuran in Benzol ohne Säurezusatz durchgeführt, so entstand als Nebenprodukt **8** (abgetrennt durch Chromatographie, isoliert aus der stärker haftenden, gelben Zone); Smp. 156–157°; momentane Reduktion von Tollens-Reagens; IR. (KBr): 3610, 3289, 1653, 1502, 1458, 1389 . . . cm^{-1} .

$C_{12}H_{14}O_5$ (238,23) Ber. C 60,25 H 5,91% Gef. C 60,50 H 5,92%

Durch Lösen von **8** in Eisessig entstand quantitativ **7a**.

Methyläther 7b: 0,50 g **7a** wurden in 25 ml Aceton mit 6 g K_2CO_3 und 3 ml Methyljodid 60 Min. unter Rückfluss gekocht (langsame Entfärbung der Lösung); darauf setzt man noch einmal 3 ml Methyljodid zu und kochte wieder während 60 Min. Dann wurde Wasser zugegeben, das Aceton im Vakuum entfernt und das gebildete Produkt mit Äther extrahiert. Kristallisation aus Aceton-Hexan gab 380 mg (72%) fast farblosen Äther **7b**, Smp. 73°. λ_{max} (Alkohol): 226 (4,04), Sch 250 (3,6), 343 (3,55); λ_{min} 275 (2,50) nm; IR. (CCl_4): 1680, 1608, 1464, 1441, 1395 . . . cm^{-1} ; NMR. (CCl_4): δ 150 Hz (s, 3 H), 231 (s, 3 H), 370 (1 H, d, J = 6, H_{3a}), 403 (s, 2 H = ar. H).

$C_{13}H_{14}O_4$ (234,23) Ber. C 66,65 H 6,02% Gef. C 66,64 H 6,01%

7. *Umsetzung mit Furan; Produkte 9a bis 12a*. Zu 1 ml Furan gab man 0,5 g **1** und darauf 30 ml Eisessig. Nach 30 Min. Stehen dampften wir die Lösung im Vakuum ein und chromatographierten den Rückstand an SiO_2 mit Chloroform-Essigester (9:1). Dabei trennte sich das gelbe Produkt **11a** gut vom roten Chinon **9a** ab, das langsamer wanderte. Nach Isolierung und Umkristallisation erhielt man 106 mg (15%) **9a**, identisch mit dem in [10a] beschriebenen Produkt, und 53 mg (7%) hellgelbes **11a** vom Smp. 95° (nach Sublimation bei 0,005 Torr/70–80° Badtemperatur). Daten von **11a**: λ_{max} (Alkohol): 232 (4,13), Sch 256 (3,8), 372 (3,68); λ_{min} 217 (4,05), 295 (2,48) nm; IR. (CCl_4): Sch 1661, 1642, 1618, 1471, 1443, 1370, 1357 . . . cm^{-1} ; NMR. (CCl_4): 167 (s, 3 H), 313 (m, 1 H), 393 (1 H, d, J = 4,5), 351 (1 H, d, J = 8,5), 376 (1 H, d, J = 8,5), 413 (s, 2 H), 735 (s, 1 H).

$C_{12}H_{10}O_4$ (218,20) Ber. C 66,05 H 4,62% Gef. C 66,05 H 4,66%

Wurde die Kondensation in Ameisensäure ausgeführt, so entstand zur Hauptsache das Hydrochinon **10a**.

Methyläther 11c: 0,50 g **11a** wurden wie bei **7b**, jedoch während 4 Std. methyliert (10 ml JCH_3) und aufgearbeitet. Erhalten 380 mg (72%) **11c**, Smp. 80° (aus Äther-Hexan); λ_{max} (Alkohol): Sch 223 (4,0), Sch 250 (3,6), 341 (3,50); λ_{min} 280 (2,59) nm; IR. ($CHCl_3$): 1675, 1605, 1464, 1439, 1359 . . . cm^{-1} ; NMR. (CCl_4): 150 (s, 3 H), 230 (s, 3 H), 310 (1 H, t, J = 2,5), 352 (1 H, d, J = 8), 380 (1 H, d, J = 8), 392 (1 H, d, J = 2,5), 409 (2 H, s).

$C_{13}H_{12}O_4$ (232,23) Ber. C 67,23 H 5,21% Gef. C 67,08 H 4,94%

Dihydroverbindung 12a: **11a** wurde in Äthanol mit Pd/ $BaSO_4$ in Ansätzen zu 50 mg hydriert. Dabei trat gelegentlich etwas Überreduktion (Hydrogenolysc) ein. Vermutlich wären andere

¹¹) Neuer Wert; in [2] wurde 76–77° angegeben.

Katalysatoren (*Raney-Nickel*, *Rhodium*) für die selektive Absättigung der gespannten Doppelbindung geeigneter gewesen. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (chloroform-Essigester 9:1), Umkristallisation (Äther-Hexan) und Sublimation (0,01 Torr/75–80°) wurden 67% reines **12a**, Smp. 90° erhalten; Misch-Smp. mit **7a** (Smp. 126°) ca. 80°. λ_{\max} (Alkohol): 229 (4,04), 256 (3,71), 372 (3,55); λ_{\min} 250 (3,67), 285 (2,45) nm; IR. (CCl₄): 1642, 1618, 1587, 1471, 1441, 1366 . . . cm⁻¹; NMR. (CDCl₃): 137 (*m*, 2H), 172 (*s*, 3H), 225 (*m*, 2H), 319 (*t*, 1H, *J* = 6), 356 (*d*, 1H, *J* = 6), 418 (*s*, 2H), 744 (*s*, 1H).

C₁₂H₁₂O₄ (220,22) Ber. C 65,43 H 5,36% Gef. C 65,44 H 5,49%

8. *Umsetzungen mit Silvan, Produkte 9b bis 12b*: Durch Umsatz von **1** mit Silvan in HCOOH wurde das Hydrochinon **10b** gebildet (beschrieben in [10c]); Ausbeute 42%. IR. (CCl₄): 3534, 1639, 1587, 1462, 1361 . . . cm⁻¹; NMR. (CCl₄): 112 (*s*, 3H), 143 (*s*, 3H), 321 (*s*, 1H), 368 (*d*, 1H, *J* = 3), 386 (*d*, 1H, *J* = 3), 408 (*d*, 1H, *J* = 9), 422 (*d*, 1H, *J* = 9), 659 (*s*, 1H).

Durch Umsatz im Acetanhydrid wurde das Chinon **9b**, identisch mit dem in [10a] beschriebenen Produkt, in 46% Ausbeute erhalten.

Eine Lösung von 1 g **1** und 2 g Silvan in 30 ml Äther wurde mit 5 g Kieselgel (*Merck*, 0,2–0,5 mm) versetzt und während 60 Min. intensiv geschüttelt, wobei die Lösung über dunkelrot schliesslich braun geworden war. Darauf wurde vom SiO₂ abfiltriert, der Filtrerrückstand mit viel Äther gewaschen und die aus den vereinigten Filtraten durch Eindampfen erhaltene Substanz an SiO₂ mit Chloroform-Essigester (9:1) chromatographiert. Voraus lief das neue, gelbe Addukt **11b**, Ausbeute 13,5%. Nach Umkristallisation aus Äther-Hexan, Smp. 133–133,5° (an Chinon **9b** wurden in diesem Ansatz 27% erhalten, Chinacetophenon war zu 20% anwesend). Daten von **11b**: λ_{\max} (Alkohol): 234 (3,93), Sch 256 (3,6), 380 (3,47); λ_{\min} 220 (3,90), 295 (1,91) nm; IR. (CCl₄): 1667, 1639, 1613, 1587, 1471, 1441, 1385, 1370 . . . cm⁻¹; NMR. (CCl₄): 112 (*t*, 3H, *J* = 0,7), 167 (*s*, 3H), 296 (*m*, 1H, *J* = 2,5), 348 (1H, *d*, *J* = 8), 377 (1H, *d*, *J* = 8), 415 (*s*, 2H), 738 (*s*, 1H).

C₁₃H₁₂O₄ (232,23) Ber. C 67,23 H 5,21% Gef. C 67,40 H 5,31%

Dihydroprodukt 12b: Wie **12a** hergestellt; Smp. 101°; Ausbeute 60%. λ_{\max} (Alkohol): 229 (4,16), 255 (3,83), 374 (3,67); λ_{\min} 249 (3,79), 290 (2,47) nm; IR. (CCl₄): 1645, . . . 1473, 1443, 1372 . . . cm⁻¹; NMR. (CDCl₃): 74 (3H, *d*, *J* = 6,5), 130 (*m*, 2H), 172 (*s*, 3H), 253 (*m*, 1H), 316 (*m*, 1H), 340 (*d*, 1H, *J* = 6,5), 418 (*s*, 2H), 742 (*s*, 1H).

C₁₃H₁₄O₄ (234,23) Ber. C 66,59 H 5,83% Gef. C 66,65 H 6,02%

9. *Imidazoladdukt 13*: Zu 0,455 g Imidazol in 50 ml Chloroform wurden 1,0 g **1**, gelöst in wenig Benzol, gegeben (rasche Aufhellung nach Gelb). Nach Eindampfen der Lösung und Chromatographie des Rückstandes an SiO₂ (Chlf.) 83% Ausbeute; Smp. (*Zers.*) > 175°. λ_{\max} (Alkohol): Sch 255 (3,4), 312 (3,46), Sch ca. 365 (3,3); λ_{\min} 278 (3,0) nm; IR. (KBr): 3360, 2900, 2540 (sehr breit), 1630, 1576 . . . cm⁻¹; NMR. ((CD₃)₂SO): 133 (*s*, 3H), 414 (2H, *d*, *J* = 1), 421 (2H, *d*, *br*, *J* = 8), 455 (1H, *s*, *br*), 582 (*m*, 2H).

C₁₁H₁₀NO₃ (218,21) Ber. C 60,55 H 4,62 N 12,84% Gef. C 60,77 H 4,41 N 12,59%

Silberoxid-oxydation von **13** in benzolischer Lösung gab das orangerote Chinon **14**, das sich beim Eindampfen der Lösung im Vakuum zersetzte.

10. *Pyrazoladdukte 15 und 16*: Zu 1,46 g **1** in 10 ml Benzol gab man 0,93 g 3,5-Dimethylpyrazol, gelöst in etwas Benzol. Nach Stehen über Nacht wurde von den gebildeten gelben Kristallen des Hydrochinons **15** abgenutscht und die rotbraune Mutterlauge mit Dithionitlösung reduziert. Nach Eindampfen wurden die vereinigten Hydrochinonfraktionen 3mal aus Benzol umkristallisiert und ergaben **15** in gelben Prismen, Smp. 182–184°; Ausbeute 62%. λ_{\max} (Alkohol): 367 (3,52), λ_{\min} 292 (3,16) nm; IR. (KBr): 3500–2300, 2924, 1642 . . . cm⁻¹; NMR. ((CD₃)₂SO): 118–130 (9H, 3*s*, z.T. breit), 353 (*s*, breit, 1H), 413 (2H, *d*, *d* = *AB*-System), 566 (1H, *s*), 584 (1H, *s*).

C₁₃H₁₄N₂O₃ (246,26) Ber. C 63,41 H 5,73 N 11,37% Gef. C 63,20 H 5,86 N 11,61%

Chinon 16: Aus dem Hydrochinon **15** mit Ag₂O und Zusatz von MgSO₄ in Benzol hergestellt. Orangerote Prismen, Smp. 96–97,5°. λ_{\max} (Alkohol): ca. 220 (4,1), Sch ca. 280 (3,45), 350 (3,47), Sch ca. 450 (2,51); λ_{\min} 303 (3,31) nm; IR. (CHCl₃): 2898, 1718, 1680, 1658, . . . 840 cm⁻¹; NMR. (CCl₄): 125 (*s*, *br*, 3H), 128 (*s*, 3H), 143 (*s*, 3H), 352 (*s*, *br*, 1H), 404 (*s*, 2H).

11. *Pyrrrol-Addukte 17a und 18a*. – *Hydrochinon 17a* hergestellt aus 0,61 g **1** und 0,27 g Pyrrol in 100 ml Chloroform. Auffällige Farbänderungen: tiefrot → braunrot → blaugrau → violett (1 Stld.)

Zur Reduktion der gebildeten Chinone wurde mit Dithionit behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung gelbe Kristalle, stark verunreinigt mit Chinacetophenon, das erst durch vielfache Umkristallisation abgetrennt werden konnte. Gelbe Prismen; Smp. 151–152°; λ_{\max} (Alkohol): 324 (3,68), 378 (3,51); λ_{\min} 296 (3,50), 357 (3,50) nm; IR. (KBr): 3333, 1613, 1600, 1577, 1468 . . . cm^{-1} ; NMR. $((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 118 (s, 3H), 352 (2H, m), 385–407 (m + d, d, 3H), 543 (s, 1H), 548 (s, 1H), 638 (m, 1H). Die Verbindung sublimiert bei 80°–90°/0,0001 Torr ohne Zersetzung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (217,23) Ber. C 66,35 H 5,11 N 6,45% Gef. C 65,93 H 5,16 N 6,25%

Chinon 18a hergestellt durch Oxydation von **17a** mit Ag_2O . Sehr intensiv violett gefärbte Lösung; Zersetzung (oder Polymerisation) beim Eindampfen. λ_{\max} (CH_2Cl_2): 254, 532, λ_{\min} 367 nm; IR. (CHCl_3): 3436, 1706, 1664, 1642 . . . 841 cm^{-1} .

12. *Kryptopyrrol-Addukt 18b*: Aus 0,30 g **1** und 0,25 g Kryptopyrrol in 30 ml Benzol dargestellt; intensive Farbänderungen bis grün. Oxydative Aufarbeitung mit Ag_2O . Ausbeute 0,46 g (84%) blaues Öl; Sdp. 90° (Luftbad, Kugelrohr, 0,0001 Torr). λ_{\max} (CH_2Cl_2): 236 (4,23), 309 (3,80), 660 (3,68); λ_{\min} : 275 (3,67), 428 (2,95) nm; IR. (CHCl_3): 3597, 2976, 2950, 2886, 1672, 1634, 1558, 1508 . . . 841 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 62 (t, 3H, $J = 7,5$), 115 (s, 3H), 134 (s, 3H), 144 (s, 3H), ca. 210 (m, 1H), 386 (2H, d, d = AB-System; das Signal der CH_2 -Gruppe liegt unter den Methylsingletten. Im IR. fehlt auffälligerweise die Bande um 1705 cm^{-1} der kernständigen Acetylgruppe; es dürfte sich demnach eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke ausgebildet haben.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (271,33) Ber. N 5,16 Gef. N 4,99%

Das durch Reduktion von **18b** gebildete *Hydrochinon 17b* erwies sich auch in Lösung als instabil.

13. *1,2-Dimethylpyrrol-Addukte 17c, 18c, 19 und 20*. – a) *Monoaddukte*: Beim Stehen einer Lösung von 0,85 g **1** und 0,43 g 1,2-Dimethylpyrrol in 75 ml Benzol entstand ein Gemisch von Hydrochinon und Chinon (grünliche Lösung), das reaktiv aufgearbeitet wurde (Dithionit). Kristallisation des erhaltenen *Hydrochinons 17c* aus Petroläther gab gelbe Prismen, Smp. 96–97%, Ausbeute 66%; λ_{\max} (Alkohol): 333 (3,54), 379 (3,58); λ_{\min} : 290 (3,30), 349 (3,53) nm; IR. (CHCl_3): 3534, 2967, 1618 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 106 (s, 3H), 137 (s, br, 3H), 189 (s, 3H), 328 (s, 1H = OH), 313 (m, 2H), 423 (d, d, 2H = AB-System), 703 (m, 1H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (245,29) Ber. C 68,56 H 6,16 N 5,71% Gef. C 68,46 H 6,42 N 5,54%

Chinon 18c: Durch Oxydation von **17c** mit Ag_2O , Umkristallisation aus Chloroform-Hexan, blauschwarze Prismen, Smp. 142–143°. λ_{\max} (CH_2Cl_2): 250 (4,24), 570 (3,62); λ_{\min} : 359 (2,08) nm; IR. (CHCl_3): 2989, 2950, 1706, 1669, 1647, 1572 . . . 840 cm^{-1} ; NMR. (CCl_4): 124 (s, 3H), 137 (s, br, 3H), 200 (s, 3H), 357 (m, 1H), 369 (m, 1H), 407 (s, 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (243,27) Ber. C 69,12 H 5,38 N 5,76% Gef. C 68,95 H 5,58 N 5,92%

b) *Bisaddukte*: Eine Lösung von 0,68 mg **1** und 0,17 g 1,2-Dimethylpyrrol in Benzol gab beim Stehen über Nacht gelbe Kristalle und eine rote, chinonhaltige Mutterlauge, die reaktiv aufgearbeitet wurde (Dithionit): Das gewonnene *Hydrochinon 20* ergab aus Benzol-Hexan umkristallisiert 513 mg (60%) gelbe Nadeln, Smp. 209–211°; λ_{\max} (Alkohol): 312 (3,81), 375 (3,66); λ_{\min} : 283 (3,61), 352 (3,64) nm; IR. (KBr): 1621 . . . cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (395,42) Ber. C 66,83 H 5,35 N 3,54% Gef. C 66,79 H 5,63 N 3,63%

Daraus wurde durch Ag_2O -Oxydation das *Chinon 19* dargestellt; violette Prismen aus Chloroform-Hexan, Smp. 179–180°. λ_{\max} (CH_2Cl_2): 248 (4,53), 380 (3,22), 539 (3,73); λ_{\min} : 334 (3,07), 405 (3,20) nm; IR. (CHCl_3): 1715, 1669, 1656, 1585, . . . 842 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 126 (s, 3H), 128 (s, 3H), 134 (s, 3H), 201 (s, 3H), 361 (s, 1H), 407/409 (2s, 4H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (391,4) Ber. C 67,51 H 4,38 N 3,58% Gef. C 67,80 H 4,44 N 3,69%

14. *Bisaddukt mit 1-Methylpyrrol*: Hergestellt durch Vermischen von 0,50 g **1** in 15 ml Benzol mit 0,14 g 1-Methylpyrrol in 5 ml Benzol. Farbenumschlag nach Blaurot; Exotherme Reaktion; Erstarren der Lösung zu Kristallbrei nach 30 Min. Hierauf wurde das gebildete Hydrochinon **21** abfiltriert und die blaurote Mutterlauge reaktiv aufgearbeitet (Dithionit). Die vereinigten *Hydrochinonfraktionen* ergaben aus Benzol-Alkohol 563 mg (89%) **21**, Smp. vom 239–240° (Kofler-Block). λ_{\max} (Alkohol): 318 (3,87), 378 (3,85); λ_{\min} : 285 (3,65), 351 (3,80) nm; IR. (KBr):

3279, 1618 . . . cm^{-1} ; NMR. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 117 (s, 3H), 118 (s, 3H), 192 (s, 3H), 347 (s, breit, 2H), 409 (m, 4H), 527/535/548/562 (4s, *br* zu je 1H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ (381,39) Ber. C 66,13 H 5,02 N 3,67% Gef. C 66,33 H 5,03 N 3,69%

Das durch Ag_2O -Oxydation gewonnene *Chinon* **22** gab aus Chloroform-Hexan violette Nadeln. Smp. 192–193° (*Kofler*-Block). λ_{max} (CH_2Cl_2): 248 (4,56), 530 (3,80); λ_{min} : 348 (2,84) nm; IR. (CHCl_3): 1709, 1667, 1653, . . . 837 cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 129 (s, 6H), 195 (s, 3H), 372 (s, *br*, 2H), ca. 412 (2s, 4H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (377,36) Ber. C 66,84 H 4,01 N 3,71% Gef. C 67,13 H 3,91 N 3,76%

15. 1,2,5-Trimethylpyrrol-Addukte **23** und **24**. – *Hydrochinon* **23**: Zu 0,40 g **1** in 25 ml Benzol gab man 0,29 g 1,2,5-Trimethylpyrrol, gelöst in 2 ml Benzol. Nach 3 Std. wurde die gelbbraune Lösung mit 25 ml Chloroform verdünnt und mit Dithionit reduziert. Reinigung des Hydrochinons durch Destillation (Sdp. 110°, Kugelrohr, Luftbad, 0,0001 Torr) und Umkristallisation aus Chloroform-Hexan: Gelbe Prismen, Smp. 92–93°; Ausbeute 21%. λ_{max} (Äthanol): 373 (3,51); λ_{min} : 289 (3,36) nm; IR. (CHCl_3): 3472, 2924, 1631 . . . cm^{-1} ; NMR. (CCl_4): 110 (s, 3H), 117 (s, 3H), 133 (s, *br*, 3H), 204 (s, 3H), 308 (s, 1H = OH), 338 (m, 1H), 403 (2H, *d, d* = *AB*-System), 664 (s, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (259,32) Ber. N 5,40 Gef. N 5,28%

Das *Chinon* **24** (Ag_2O) gab dunkelblaue Prismen aus Chloroform-Hexan, Smp. 126–128°. λ_{max} (CH_2Cl_2): 241 (4,31), 407 (3,22), 563 (3,35); λ_{min} : 340 (2,77), 465 (3,09) nm; IR. (CHCl_3): 1706, 1661, 1639, 840 . . . cm^{-1} ; NMR. (CDCl_3): 120 (s, 3H), 124 (s, 3H), 130 (s, *br* 3H), 202 (s, 3H), 342 (m, 1H), 402 (s, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (257,3) Ber. N 5,44 Gef. N 5,48%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. E. Fumagalli & C. H. Eugster, *Helv.* **54**, 959 (1971).
- [2] C. H. Eugster & P. Kuser, *Chimia* **18**, 358 (1964).
- [3] S. M. McElvain & E. L. Engelhardt, *J. amer. chem. Soc.* **66**, 1077 (1944).
- [4] P. Paul, M. Fluchaire & G. Collardean, *Bull. Soc. chim. France* **17**, 668 (1950).
- [5] E. Bullock, D. Kirkaldy, J. C. Roberts & J. G. Underwood, *J. chem. Soc.* **1962**, 4179.
- [6] D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman & M. Martin-Smith, *J. chem. Soc.* **1967**, 5061.
- [7] T. Asao, G. Büchi, M. M. Abdel-Kader, S. B. Chang, E. L. Wick & G. N. Wogan, *J. amer. chem. Soc.* **87**, 882 (1965).
- [8] J. M. Holovka, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill & T. V. Van Auken, *J. amer. chem. Soc.* **90**, 5041 (1968).
- [9] J.-P. Morizur & J. Wiemann, *Bull. soc. chim. France* **1964**, 1619.
- [10] a) C. H. Eugster & P. Bosshard, *Chimia* **15**, 528 (1961); **16**, 45, (1962) *Helv.* **46**, 815 (1963);
b) P. Bosshard, S. Fumagalli, R. Good, W. Trueb, W. v. Philipsborn & C. H. Eugster, *Helv.* **47**, 769 (1964); c) N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber & C. H. Eugster, *Helv.* **49**, 1794 (1966).
- [11] R. Möhlau & A. Redlich, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 3605 (1911).
- [12] J. Schmidt & A. Sigwart, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 1491 (1913).
- [13] P. Pratesi, *Gazz. chim. ital.* **66**, 215 (1936).
- [14] H. Fischer, A. Treibs & E. Zauker, *Chem. Ber.* **92**, 2026 (1959).
- [15] I. D. Bu'Lock & J. Harley-Mason, *J. chem. Soc.* **1957**, 703.