

## 227. Cycloadditionen von 3,4-Dimethoxyfuran an Benzochinone

von Alfred André Hofmann<sup>1)</sup>, Ingeborg Wyrsh-Walraf<sup>2)</sup>, Peter Xavier Iten und Conrad Hans Eugster  
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(18. VI. 79)

---

### Cycloadditions of 3,4-dimethoxyfuran with benzoquinones

#### Summary

Cycloaddition of 3,4-dimethoxyfuran (3,4-DF, **1**) with 1,4-benzoquinones furnishes isolable (2+4)-adducts in high yield. The crystalline products with benzoquinone, 2-methyl-benzoquinone, 2,3-dimethoxy-benzoquinone have *endo*-configuration, whereas 2,3-dimethyl-benzoquinone gives the *exo*-adduct **4c** exclusively. Halogens (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) add rapidly across the highly nucleophilic double bond of **3** or **4** in stereospecific *cis*-manner, and exclusively from the *exo*-side. The product **5c** shows no sign of enolization to the hydroquinone; but with **3a** and **3d** the hydroquinones **6** were found. Methanolysis of **5** leads to the stable acetals **7** and **8**. On oxidation of the hydroquinones **7** the thermolabile quinones **10** were obtained. Preparative pyrolysis of **10a** under relatively mild conditions (N<sub>2</sub>, 200°, 0.1 Torr) gives tetramethoxy ethene (**11**) and isobenzofuran-4,7-quinone **12**, a yellowish, crystalline and stable compound.

---

In der vorangehenden Mitteilung haben wir Cycloadditionen von 3,4-Dimethoxyfuran (3,4-DF, **1**) mit Maleinsäure-, Fumarsäure- und Acrylsäurederivativen beschrieben. Die Resultate zeigen, dass 3,4-DF wesentlich leichter reagiert als Furan selbst. Es war deshalb naheliegend, diese Reaktion auch auf einfache, nicht aktivierte Chinone<sup>3)</sup>, von denen noch gar keine (2+4)-Cycloaddukte mit Furan bekannt sind, zu übertragen. Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen zeigen, dass die gewünschten Addukte leicht, in guten Ausbeuten und kristallin gefasst werden können.

Lässt man ein Gemisch von äquimolekularen Anteilen von 3,4-DF und 1,4-Benzochinon in Benzol stehen, so kristallisiert nach kurzer Zeit ein gelbes (2+4)-Cycloaddukt aus, Smp. 90-91°. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum frisch bereiteter Lösungen dieser Substanz zeigt, dass die *endo*-Form vorliegt: die Protonenpaare an C(7)/C(10)

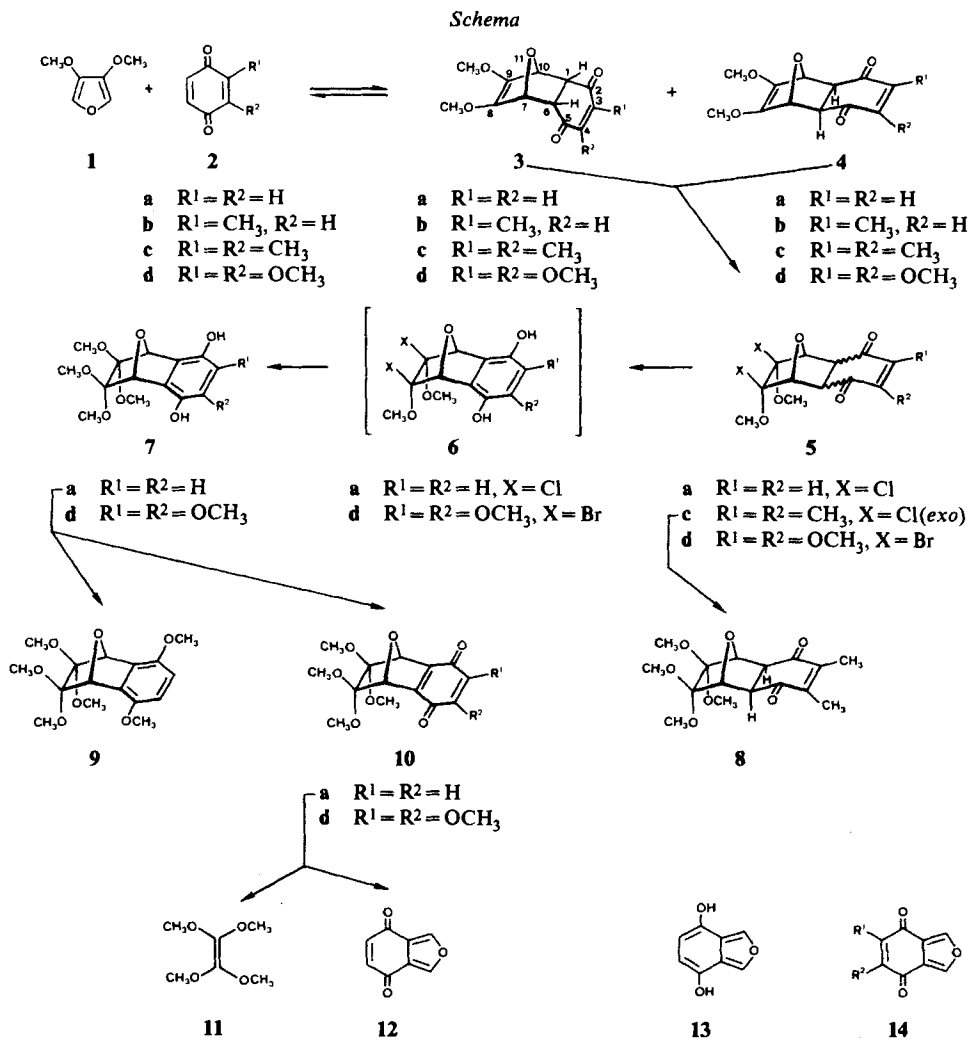
<sup>1)</sup> Aus der Dissertation [1].

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarbeit [2].

<sup>3)</sup> Die Addukte mit Benzochinon und Toluchinon haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung [3] beschrieben. In der Zwischenzeit haben wir die Reaktion von 3,4-DF und weiteren Furanderivaten mit aktivierten Chinonen mehrfach behandelt [4]; sie führt stets zur Substitution der Furane an C(2) durch das Chinon.

und C(1)/C(6) erscheinen nämlich als Multiplette (*A, A', X, X'*-System). Im UV/VIS-Spektrum gibt sich das typische Endionsystem mit  $\lambda_{\max}$  200 und 370 zu erkennen, und im IR-Spektrum fällt die scharfe und intensive Bande bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  auf; wir ordnen sie der Streckschwingung des Endioläthers zu. Somit besitzt das Addukt Struktur **3a** und ist als 7,10-Epoxy-8,9-dimethoxy-*cis, transoid*-1,10-bicyclo-[4.4.0]-3,8-decadien-2,5-dion zu bezeichnen.

Nach Stehenlassen der Lösung erscheinen die Signale der Ausgangsmaterialien neben denjenigen des *exo*-Adduktes **4a** (Singulette der Protonenpaare an C(7)/C(10) und C(1)/C(6)). Die Protonen an C(1)/C(6) weisen zudem die für solche *endo*-Stellungen typischen Hochfeldverschiebungen auf. Signale von einer möglichen tautomeren Enolform (Hydrochinon anstelle des Chinons) liessen sich spektroskopisch nicht nachweisen.



In gleicher Art und Weise liessen sich kristallisierte Cycloaddukte mit substituierten 1,4-Benzochinonen herstellen; das Toluchinon-Addukt hat ebenfalls *endo*-Konfiguration (**3b**); hingegen ist das Xylochinon-Addukt *exo*-konfiguriert (**4c**). Verbindung **3b** ist in Lösung labil: Es treten bereits nach kurzem Stehen bei RT. die Signale der Ausgangsstoffe auf; jedoch wurde hier eine Isomerisierung in die *exo*-Struktur **3b** spektroskopisch nicht beobachtet. Am stabilsten ist das Xylochinon-Addukt **4c**; hier wurde in Lösung keine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion beobachtet. Sehr labil ist das Addukt von 3,4-DF an 2,3-Dimethoxy-1,4-benzochinon. Es entstand beim Mischen der Komponenten ohne Lösungsmittel als *exo-endo*-Gemisch, aus dem bei Kühlen und Kratzen kristallines, hellgelbes *endo*-Addukt **3d** erhalten wurde. Vor der Kristallisation lag nach 90stündigem Aufbewahren bei RT. ein *exo-endo*-Gemisch 3:2 (Umsatz 70%) vor.

Für das rational kaum voraussehbare Auftreten der *exo*- oder der *endo*-Strukturen (**3** oder **4**) dürfte in erster Linie die Kristallisationsgeschwindigkeit eine Rolle spielen. Immerhin ist zu beachten, dass beim Xylochinon-Addukt bisher nur die *exo*-Form **4c** beobachtet wurde.

Die Addukte **3** bzw. **4** enthalten wieder eine gespannte, sehr stark nucleophile Endioläthergruppierung, an der verschiedenartige Reaktionen ausgeführt werden können (1,3-dipolare Additionen, selektive Aufspaltung mit Ozon usw.). Untersucht wurde bisher die Halogenaddition. Sie erfolgt rasch und liefert je nach Substituenten die *cis*-Addukte **5** oder **6**. Kristallisiert erhalten wurde das *exo*-Produkt **5c**, die übrigen wurden wegen ihrer Labilität sofort methanolysiert, wobei **7a**, Smp. 258°, **7d**, Smp. 220°, und **8**, Smp. 174–175°, gebildet wurden. Diese Acetale sind farblos und liegen, mit Ausnahme von **8**, als Hydrochinone vor. Charakteristisch ist u. a. die Hochfeldverschiebung der *endo*-Methoxygruppen an C(8)/C(9), da diese offensichtlich durch den Benzolkern stark beschirmt werden. Die Enolisierung von **3a** und **3d** (an **3b** wurde kein Halogen addiert) zum Hydrochinon wurde in dem Augenblick möglich, in dem die Ringspannung durch den Übergang  $sp^2 \rightarrow sp^3$  vermindert wurde. Der Grund für die nicht eintretende Enolisierung von **5c** und **8** ist schwierig zu finden. Möglicherweise nimmt der Cyclohexendion-Ring eine bevorzugte Konformation ein, in der H-C(1)/H-C(6) und CO eine synperiplanare Lage einnehmen. Methylierung von **7a** gab den Hexamethyläther **9**, und Oxydation der Hydrochinone **7a** und **7d** gab das gelbe Chinon **10a** sowie das rote Chinon **10d**. Massenspektren der Verbindung **7a** zeigten das prominente Auftreten der Fragmentationen  $m/e$  148 und  $m/e$  150, während **10a** nur noch das Fragment-Ion  $m/e$  148 erkennen liess. Daraus liess sich auf eine bevorzugte Spaltung der C(6)/C(7)- und C(1)/C(10)-Bindung schliessen, und als Fragment-Ionen kamen die Radikal-Ionen von **11**, **12** bzw. **13** in Frage. Präparative Pyrolysen an **7a** ergaben allerdings keine brauchbaren Resultate, hingegen konnte aus **10a** durch milde Pyrolyse (200°, Gasphase, 0,1 Torr) Tetramethoxyäthen **11** und Isobenzofuran-4,7-chinon **12** hergestellt werden. Für die Herstellung von **11** sind bereits verschiedene Methoden bekannt, vgl. [5]; **12** war zur Zeit unserer Versuche neu<sup>4</sup>).

4) Unsere Versuche wurden 1967 ausgeführt, vgl. [2]. Spektraldaten von **12** und verwandten Verbindungen sind in [6] publiziert. Inzwischen ist **12** von Giles et al. [7] auf anderem Weg hergestellt worden. Zur Synthese von 1,3-disubstituierten Isobenzofuran-4,7-chinonen s. [8] und [9]. HMO-Berechnungen von **12** sind in [2] veröffentlicht worden.

Das Dion **12** ist hellgelb und zeigt keine oder höchstens eine ganz schwache Fluoreszenz; es besitzt ein einfaches Zweibandens-Spektrum mit  $\lambda_{\max}$  235 (15140), 340 (2630) (Äther). Im IR.-Spektrum fallen die sehr intensiven Banden bei 1669/1550  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen nur 2 Singulette bei 6,85 (H-C(5)/H-C(6)) und 8,36 ppm (H-C(1)/H-C(3))<sup>5</sup>. Versuche, Cycloadditionen von **12** an Maleinsäureanhydrid oder 3,4-DF auszuführen, schlugen fehl. Hingegen trat eine solche an **11** ein, wobei wieder **10** gebildet wurde. Ein Versuch, das Hydrochinon **13** durch katalytische Reduktion von **12** mit Pt in 1,2-Dimethoxyäthan (Aufnahme 1,4 Mol-Äquiv.  $\text{H}_2$ ) herzustellen, ergab ein Gemisch von 5 Komponenten, aus dem kein reines **13** isoliert werden konnte. Daraus folgt, dass sich **12** anders verhält als ein normales Chinon. Der hier beschriebene Weg zur Synthese von Isobenzofuran-4,7-chinon dürfte sich auch eignen zur Herstellung von substituierten Isobenzofuranchinonen **14**.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 4176) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren und Verbrennungsanalysen.

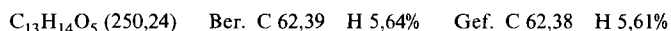
#### Experimenteller Teil

*Vorbemerkungen.* Angaben über verwendete Geräte und allgemeine Arbeitstechniken s. frühere Mitteilungen dieser Reihe, insbesondere [10].

1. *7,10-Epoxy-8,9-dimethoxy-cis,transoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3,8-decadien-2,5-dion (3a)*. Die Lösung von 5,3 g frisch sublimiertem 1,4-Benzochinon in 25 ml trockenem Benzol wurde mit 6,4 g frisch destilliertem 3,4-DF vermischt und 3 Tage bei RT. im Dunkeln stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit etwas Äther gewaschen. Ausbeute 8 g (68%) gelbe Nadeln, Smp. 89°; nach Umkristallisation aus Methanol, Smp. 90-91°. - UV./VIS. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  220 (9800), 370 (120). - IR. (KBr): 2996m, 2950m, 2841w, 1689s, 1667ss, 1603m, 1458m, 1387w, 1376w, 1342s, 1323m, 1309m, 1285s, 1247m, 1222s, 1176w, 1163m, 1133s, 1112m, 1089m, 1045m, 1038s, 1029ss, 995s, 971s, 951m, 893m, 880s, 868m, 847w, 822m; ( $\text{CCl}_4$ ): 1679ss. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $d_6$ -Aceton): 3,36 (m, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,53 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5,01 (m, 2 H, H-C(7) und H-C(10)); 6,53 (s, 2 H, H-C(3) und H-C(4)). Nach Stehenlassen der Lösung traten Signale der Ausgangsstoffe auf ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,93 und 3,75 (3,4-DF), 6,78 (Benzochinon) und des *exo*-Adduktes **4a**: 3,05(s), 4,96(s).



2. *7,10-Epoxy-8,9-dimethoxy-3-methyl-cis,transoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3,8-decadien-2,5-dion (3b)*. Die Lösung von 2,7 g frisch sublimiertem Toluchinon in 15 ml Benzol, versetzt mit 2,6 g 3,4-DF, lieferte nach 48stündigem Stehen bei RT. im Dunkeln und Einengen auf die Hälfte 4,1 g (86%) gelbe Nadeln, Smp. 85-86°. - UV./VIS. (Äthanol): 232 (13100), 345 (220). - IR. (KBr): 2933w, 2849w, 1689m, 1667ss, 1618w, 1468w, 1439w, 1379w, 1359w, 1344m, 1325w, 1264m, 1242m, 1229m, Sch. 1221m, 1161w, 1122w, 1111w, 1092w, Sch. 1044w, 1033s, 990s, 977s, 915w, 897w, 882w, 854m, 828m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,93 (d,  $J=2$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C-C}(3)$ ); 3,40 (m, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,56 (s, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 5,05 (m, 2 H, H-C(7) und H-C(10)); 6,43 (qa,  $J=2$ , 1 H, H-C(4)).



3. *7,10-Epoxy-8,9-dimethoxy-3,4-dimethyl-cis,cisoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3,8-decadien-2,5-dion (4c)*. Die Lösung von 2,72 g reinem *o*-Xylochinon in 10 ml Benzol, versetzt mit 2,56 g 3,4-DF, lieferte nach

<sup>5</sup>) Die von uns gemessenen Konstanten weichen zum Teil beträchtlich von den in [7] mitgeteilten ab.

48stdg. Stehen bei RT. im Dunkeln und Einengen auf die Hälfte 2,44 g gelbe Nadeln (**4c**; 46%), Smp. 96–97°. - UV./VIS. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  250 (15000), 335 (180). - IR. (KBr): 2941<sub>w</sub>, 2849<sub>w</sub>, 1689<sub>m</sub>, 1656<sub>ss</sub>, 1618<sub>m</sub>, 1640<sub>w</sub>, 1441<sub>w</sub>, 1381<sub>m</sub>, 1342<sub>s</sub>, 1267<sub>m</sub>, 1250<sub>m</sub>, 1233<sub>m</sub>, 1215<sub>w</sub>, 1171<sub>w</sub>, 1148<sub>w</sub>, 1096<sub>m</sub>, 1016<sub>s</sub>, 994<sub>s</sub>, 965<sub>m</sub>, 951<sub>w</sub>, 922<sub>w</sub>, 867<sub>m</sub>, 833<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (*d*<sub>6</sub>-Aceton): 1,93 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 3,03 (s, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,70 (s, 6 H, 2 OCH<sub>3</sub>); 4,78 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (264,27) Ber. C 63,26 H 6,10% Gef. C 63,54 H 6,28%

4. 7,10-Epoxy-3,4,8,9-tetramethoxy-cis,transoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3,8-decadien-2,5-dion (**3d**). Die Lösung von 718 mg **2d** in 550 mg 3,4-DF wurde durch leichtes und kurzes Erwärmen auf 30–40° hergestellt und 2 Std. bei RT. im Dunkeln stehengelassen. Nach Kühlen auf 0° und Kratzen an der Wand kristallisierte das Addukt **3d** in dunklen Kristallen aus. Nach längerem Stehen bei RT. wurde das feste Produkt in eine Glasfritte übergeführt, festgepresst und mit 3 ml eiskaltem CCl<sub>4</sub>/Hexan (1:1) gewaschen. Ausbeute an hellgelben Kristallen 1,14 g (90%), Smp. (Zers.) über 50°. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,43 (m, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,66 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>O-C(8)/C(9)); 3,95 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>O-C(3)/C(4)); 5,13 (m, 2 H, H-C(7)/H-C(10)); nach 90stdg. Aufbewahren bei RT. (CCl<sub>4</sub>) lagen 40% *exo*-Form **4d** im Gemisch vor; 2,93 (s, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,73 und 3,93 (OCH<sub>3</sub>); 4,77 (s, 2 H, H-C(7)/H-C(10)); *endo*-Form **3d** in CCl<sub>4</sub>: 3,27/3,58/3,83/4,97.

5. 8*exo*,9*exo*-Dichlor-7,10-epoxy-8*endo*,9*endo*-dimethoxy-3,4-dimethyl-cis,cisoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3-decen-2,5-dion (**5c**). Die Lösung von 264 mg **4c** in 30 ml CCl<sub>4</sub> wurde bei 0° mit 2 ml einer Lösung von 80 mg Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> innert 10 Min. versetzt. Die zuerst gelbe Lösung entfärbte sich dabei. Nach 30 Min. Stehen bei 0° wurde das Lösungsmittel verdampft und der kristalline Rückstand aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 149 mg farblose Kristalle, Smp. 175–178°. - IR. (KBr): 3012<sub>m</sub>, 2950<sub>m</sub>, 2833<sub>w</sub>, 1779<sub>w</sub>, 1656<sub>ss</sub>, 1613<sub>m</sub>, 1443<sub>m</sub>, 1374<sub>m</sub>, 1342<sub>w</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1279<sub>s</sub>, 1230<sub>m</sub>, 1208<sub>m</sub>, 1190<sub>s</sub>, 1145<sub>s</sub>, 1111<sub>w</sub>, 1083<sub>w</sub>, 1054<sub>m</sub>, 1017<sub>s</sub>, 980<sub>s</sub>, 957<sub>w</sub>, 931<sub>m</sub>, 905<sub>w</sub>, 856<sub>s</sub>, 844<sub>s</sub>, 805<sub>w</sub>, 797<sub>w</sub>, 767<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (*d*<sub>6</sub>-Aceton): 1,96 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 3,53 (s, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 3,57 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 4,87 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (335,18) Ber. C 50,16 H 4,81 Cl 21,15% Gef. C 50,38 H 4,77 Cl 21,16%

6. 7,10-Epoxy-8,8,9,9-tetramethoxy-bicyclo[4.4.0]-2,4,6(1)-decatrien-2,5-diol (**7a**). Die Aufschlammung von 944 mg **3a** in 80 ml CCl<sub>4</sub> wurde bei 0° unter Rühren mit 285 mg Cl<sub>2</sub> in 40 ml CCl<sub>4</sub> versetzt und während 60 Min. bei 0° aufbewahrt. Das Ausgangsmaterial löste sich allmählich auf und das Dichlorid **6a** schied sich aus. Ohne zu filtrieren wurde der Hauptteil des Lösungsmittels verdampft; zum kristallinen Rückstand wurden darauf 20 ml Methanol gegeben. Nach 12 Std. Stehen und Eindampfen i.V. wurde das gebildete Acetal **7a** aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute an farblosen Kristallen 400 mg, Smp. 258° (Zers.). - UV. (Äther): 295 (3530). - IR. (KBr): 3367<sub>s</sub>, 2941<sub>w</sub>, 2825<sub>w</sub>, 1621<sub>w</sub>, 1497<sub>s</sub>, 1351<sub>m</sub>, 1271<sub>ss</sub>, 1233<sub>m</sub>, 1212<sub>m</sub>, 1172<sub>s</sub>, 1141<sub>m</sub>, 1087<sub>ss</sub>, 1047<sub>s</sub>, 1033<sub>m</sub>, 999<sub>m</sub>, 962<sub>m</sub>, 942<sub>m</sub>, 909<sub>m</sub>, 838<sub>m</sub>, 826<sub>s</sub>, 774<sub>m</sub>, 751<sub>m</sub>, 738<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (*d*<sub>6</sub>-DMSO): 3,13 (s, 6 H, 2 OCH<sub>3</sub>); 3,31 (s, 6 H, 2 OCH<sub>3</sub>); 5,06 (s, 2 H, H-C(7)/H-C(10)); 6,36 (s, 2 H, H-C(3) und H-C(4)); 8,76 (s, 2 H, 2 OH).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (298,28) Ber. C 56,37 H 6,08% Gef. C 56,39 H 6,31%

7. 7,10-Epoxy-3,4,8,8,9,9-hexamethoxy-bicyclo[4.4.0]-2,4,6(1)-decatrien-2,5-diol (**7d**). Die Lösung von 551 mg **3d** in 20 ml abs. Methanol wurde bei 0° und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 595 mg Br<sub>2</sub> in 10 ml CCl<sub>4</sub> versetzt und darauf während 30 Min. bei 0° stehengelassen. Darauf wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht und i.V. eingedampft. Den Rückstand chromatographierten wir an Kieselgel (3,7 × 40 cm) mit Benzol/Äther/Methanol 12:3:1. Das Hauptprodukt mit R<sub>f</sub> 0,41 (auf Kieselgelfolie *Macherey-Nagel*; Benzol/Äther/Methanol 5:3:1, Schwarzfärbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100°) wurde aus Chloroform/Äther umkristallisiert; Ausbeute 110 mg farblose Nadeln, Smp. 220°. - UV. (Äthanol): 212 (E=1,38), 291 (E=0,31). - IR. (KBr): 3350<sub>s</sub> br., 3240<sub>s</sub> br., 2942<sub>m</sub>, 2818<sub>w</sub>, 1775<sub>s</sub>, 1430<sub>s</sub>, 1400<sub>m</sub>, 1354<sub>m</sub>, 1291<sub>m</sub>, 1271<sub>m</sub>, 1226<sub>m</sub>, 1216<sub>m</sub>, 1170<sub>s</sub>, 1133<sub>s</sub>, 1095<sub>s</sub>, 1082<sub>ss</sub>, 1060<sub>s</sub>, 1041<sub>s</sub>, 1035<sub>s</sub>, 1022<sub>m</sub>, 970<sub>m</sub>, 940<sub>s</sub>, 920<sub>m</sub>, 820<sub>s</sub>, 805<sub>m</sub>, 736<sub>m</sub>, 605<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (*d*<sub>6</sub>-DMSO): 3,18, 3,35 und 3,74 (je s, je 6 H, 6 OCH<sub>3</sub>); 5,17 (s, 2 H, H-C(7)/H-C(10)); 8,53 (s, 2 H, 2 OH; Austausch mit D<sub>2</sub>O). - <sup>13</sup>C-NMR. (*d*<sub>6</sub>-DMSO): 50,5 und 50,6 (*qa* OCH<sub>3</sub> an C(8) und C(9)); 60,4 (*qa* OCH<sub>3</sub> an C(3) und C(4)); 80,7 (*d* × *d*, C(7) und C(10)); 105,9

(s, C(8)/C(9)); 123,8 (s, C(1) und C(6)); 137,2 und 140,8 (s, C arom.). - MS.: 358 (3,  $M^+$ ), 343 (4,  $M^+ - CH_3$ ), 326 (4,  $M^+ - CH_3OH$ ), 253(5), 237(10), 210(50), 195(18), 148(55), 133(100), 105(43).

8. *7,10-Epoxy-8,8,9,9-tetramethoxy-3,4-dimethyl-cis,cisoid-1,10-bicyclo[4.4.0]-3-decen-2,5-dion* (8). Nach 3stündigem Erhitzen unter Rückfluss in 5 ml Methanol, Eindampfen und Umkristallisation aus Methanol ergaben 100 mg **5c** 68 mg farblose Nadeln, Smp. 174-175°. - IR. (KBr): 2941 $m$ , 2841 $w$ , 1658 $ss$ , 1621 $m$ , 1647 $m$ , 1374 $s$ , 1307 $m$ , 1289 $m$ , 1236 $s$ , 1202 $s$ , 1185 $s$ , 1170 $s$ , 1157 $s$ , 1095 $ss$ , 1080 $ss$ , 1059 $ss$ , 1030 $s$ , 1021 $s$ , 994 $m$ , 983 $m$ , 954 $w$ , 930 $m$ , 905 $m$ , 856 $w$ , 837 $w$ , 801 $w$ , 784 $m$ . -  $^1H$ -NMR. ( $d_6$ -Aceton): 1,93 (s, 6 H, 2  $CH_3$ ); 3,30 (s, 12 H, 4  $OCH_3$ ); 3,38 (s, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 4,53 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)).

$C_{16}H_{22}O_7$  (326,34) Ber. C 58,88 H 6,80% Gef. C 58,71 H 6,77%

9. *7,10-Epoxy-2,5,8,8,9,9-hexamethoxy-bicyclo[4.4.0]-2,4,6(1)-decatrien* (9). Zu einer Lösung von 500 mg **7a** in 10 ml Methanol/Äther 1:1 wurde ätherische Diazomethanolösung getropft, bis die gelbe Farbe während 5 Min. bestehen blieb. Nach Eindampfen und Lösen des farblosen Rückstandes in Äther wurde mit 1N NaOH ausgeschüttelt und auf übliche Weise aufgearbeitet. Aus Hexan 250 mg farblose Kristalle, Smp. 140°. - UV. (Äther): 290 (3470). - IR. (Chlorof.): 2980 $m$ , 2950 $s$ , 2850 $w$ , 1620 $w$ , 1502 $ss$ , 1464 $s$ , 1460 $s$ , 1298 $m$ , 1263 $ss$ , 1170 $s$ , 1145 $s$ , 1088 $ss$ , 1051 $s$ , 1024 $m$ , 1008 $s$ , 990 $m$ , 969 $s$ , 909 $m$ , 831 $s$ . -  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 3,19, 3,41 und 3,74 (je s, je 6 H); 5,10 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)); 6,59 (s, 2 H, H-C(3) und H-C(4)).

$C_{16}H_{22}O_7$  (326,34) Ber. C 58,89 H 6,74% Gef. C 58,66 H 6,87%

10. *7,10-Epoxy-8,8,9,9-tetramethoxy-bicyclo[4.4.0]-3,6(1)-decadien-2,5-dion* (10a). Die Lösung von 500 mg **7a** in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde während 1 Std. mit 5 g  $Ag_2O$  und 5 g  $MgSO_4$  (wasserfrei) bei RT. und unter Lichtausschluss geschüttelt. Nach Filtration, Eindampfen und Kristallisation aus Äther wurden 250 mg gelbe Kristalle, Smp. 180-181°, erhalten. - UV. (Äthanol): 246(6960), 365(501). - IR. (KBr): 2933 $w$ , 2825 $w$ , 1650 $s$ , 1580 $w$ , 1460 $w$ , 1439 $w$ , 1326 $m$ , 1274 $m$ , 1253 $w$ , 1206 $w$ , 1189 $w$ , 1166 $m$ , 1152 $m$ , 1135 $w$ , 1081 $s$ , 1052 $m$ , 1044 $s$ , 1024 $w$ , 1007 $w$ , 975 $w$ , 923 $m$ , 845 $s$ , 833 $w$ . -  $^1H$ -NMR. ( $d_6$ -Aceton): 3,17 und 3,38 (je s, je 6 H, 2  $OCH_3$ ); 5,12 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)); 6,65 (s, 2 H, H-C(3) und H-C(4)).

$C_{14}H_{16}O_7$  (296,27) Ber. C 56,75 H 5,44% Gef. C 56,51 H 5,51%

11. *7,10-Epoxy-3,4,8,8,9,9-hexamethoxy-bicyclo[4.4.0]-3,6(1)-decadien-2,5-dion* (10d). Aus **7d** analog der Herstellung von **10a** aus **7a** gewonnen. Braunrote Kristalle aus Methylchlorid/Äther, Smp. 151-153°. - UV. (Äther): Sch. 250(4100), 284(7520), 339(1100), 434(490). - IR. (KBr): 2950 $m$ , 2840 $w$ , Sch. 1665 $s$ , 1655 $ss$ , 1573 $s$ , 1460 $m$ , 1450 $m$ , 1435 $m$ , 1338 $w$ , 1310 $m$ , 1278 $ss$ , 1254 $m$ , 1221 $ss$ , 1177 $s$ , 1150 $s$ , 1183 $ss$ , 1053 $ss$ , 1023 $m$ , 998 $s$ , 990 $m$ , 977 $m$ , 931 $m$ , 900 $w$ , 809 $s$ , 755 $s$ , 718 $w$ , 676 $w$ , 652 $m$ ; ( $CHCl_3$ ): 3000 $m$ , 2945 $s$ , 2840 $m$ , Sch. 1670 $s$ , 1660 $ss$ , Sch. 1655 $s$ , 1588 $s$ , 1452 $m$ , 1433 $m$ , 1331 $m$ , 1300 $m$ , 1277 $ss$ , 1249 $m$ , 1165 $s$ , 1147 $s$ , 1088 $ss$ , 1055 $s$ , Sch. 1020 $m$ , 1012 $m$ , 976 $m$ , 938 $w$ , 927 $w$ , 894 $w$ , 652 $m$ . -  $^1H$ -NMR. ( $d_6$ -DMF): 3,27 (s, 6 H, 2  $OCH_3$ ); 3,49 (s, 6 H, 2  $OCH_3$ ); 4,00 (s, 6 H, 2  $OCH_3$ ); 5,15 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(10)). - MS.: 148 (26,7; Tetramethoxyäthylen), 133(100), 105(81).

$C_{16}H_{20}O_9$  (356,32) Ber. C 53,93 H 5,66% Gef. C 53,69 H 5,63%

12. *Isobenzofuran-4,7-chinon* (12). Das Chinon **10a** wurde bei 120° und 0,1 Torr unter  $N_2$  langsam verdampft und die Dämpfe durch ein 40 cm langes, mit Quarzwolle gefülltes, auf 200° geheiztes Pyrex-Rohr geleitet. Die Reaktionsprodukte fingen wir in 2 mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfallen auf. Dauer der Pyrolyse von 100 mg **10a**: 6 Std. Nach Beendigung der Pyrolyse wurde **11** durch Aufwärmen der ersten Kühlfalle in die zweite destilliert. Zurück blieb das gelbe Chinon **12**. Aus 212 mg Rohprodukt (gewonnen aus 6 Pyrolyseansätzen) wurde es chromatographisch an  $SiO_2$  mit Äther/Hexan 1:1 und durch anschließende Sublimation i. V. gereinigt. Ausbeute 35 mg **12**, Smp. 179° (zugeschmolzene Pyrexkapillare). - UV. (Äther): 235(15140), 335(2820),  $\lambda_{min}$  285(812); (Äthanol): 235(14450), 340(2630),  $\lambda_{min}$  290(912). - IR. (KBr): 3115 $m$ , 1669 $ss$ , 1585 $m$ , 1550 $s$ , 1364 $w$ , 1344 $s$ , 1271 $w$ , 1222 $m$ , 1106 $s$ , 1068 $w$ , 1042 $s$ , 1028 $m$ , 888 $m$ , 842 $s$ , 769 $m$ ; (Chlorof.): 3155 $w$ , 1678 $ss$ , 1587 $s$ , 1553 $ss$ , 1362 $w$ , 1332 $ss$ , 1259 $m$ , 1119 $s$ ,

1058s, 1044ss, 884s, 858m, 822s. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $d_6$ -Aceton): 6,85 (s, 2 H, H-C(5) und H-C(6)); 8,36 (s, 2 H, H-C(1) und H-C(3)).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$  (148,11) Ber. C 64,86 H 2,70% Gef. C 64,84 H 2,78%

13. *1,1,2,2-Tetramethoxyäthen* (11). Nach Destillation der aus der zweiten Kühlfalle erhaltenen farblosen Substanz. Identifiziert durch MS. und  $^1\text{H-NMR}$ . ( $d_6$ -Aceton): 3,51(s).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A.A. Hofmann*, «Über die Chemie der in  $\beta$ -Stellung hydroxylierten Furane;  $\Delta^2$ -Furenidone-(4) und 3,4-Dimethoxyfuran», Diss. Universität Zürich 1969.
- [2] *I. Wyrsh-Walraf*, «Synthese des Isobenzofuranchinon-(3,6); Eigenschaften und Berechnungen», Diplomarbeit Universität Zürich 1968.
- [3] *C.H. Eugster & A. Hofmann*, *Chimia* 15, 518 (1961).
- [4] *C.H. Eugster & P. Bosshard*, *Chimia* 15, 528 (1961); *idem*, *ibid.* 16, 45 (1962); *idem*, *Helv.* 46, 815 (1963); *N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber & C.H. Eugster*, *ibid.* 49, 1794 (1966).
- [5] *R.W. Hoffmann & H. Häuser*, *Tetrahedron* 21, 891 (1965); *R.A. Olofson, S.W. Walinsky, J.P. Marino & J.L. Jernow*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 6554 (1968); *J.W. Scheeren, R.J.F.M. Staps & R.J.F. Nivard*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 92, 11 (1973); s.a. *S.M. McElvain & R.L. Clarke*, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2661 (1947); *D. Bellus, H.-P. Fischer, H. Greuter & P. Martin*, *Helv.* 61, 1784 (1978).
- [6] *S.E. Fumagalli & C.H. Eugster*, *Helv.* 54, 959 (1971).
- [7] *R.G.F. Giles & G.H.P. Roos*, *Chem. Commun.* 1975, 260; *G.M.L. Cragg, R.G.F. Giles & G.H.P. Roos*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1975, 1339.
- [8] *G. Weisgerber & C.H. Eugster*, *Helv.* 49, 1806 (1966).
- [9] *E. Ghera, Y. Gaoni & D.H. Perry*, *Chem. Commun.* 1974, 1034.
- [10] *P.X. Iten, H.P. Weber & C.H. Eugster*, *Helv.* 60, 410 (1977).