

Furanverbindungen, 15. Mitt.*

Von

A. Nagana Goud und S. Rajagopal

Aus dem Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Indien

(Eingegangen am 3. August 1967)

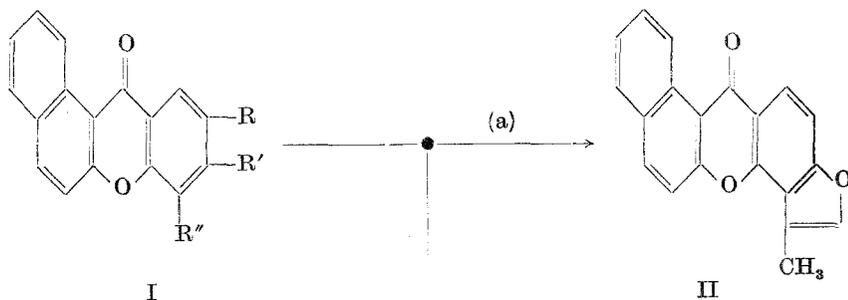
In mehrstufiger Synthese werden 1-Methyl-benzo[*a*]furo[3,2-*h*]xanthon (II) und 8-Acetyl-10-methyl-benzo[*a*]furo[2,3-*i*]xanthon (III) aus 8-Acetyl-9-hydroxy-benzo[*a*]xanthon dargestellt.

Starting with 8-acetyl-9-hydroxy-benzo[*a*]xanthone, 1-methyl-benzo[*a*]furo[3,2-*h*]xanthone and 8-acetyl-10-methyl-benzo[*a*]furo[2,3-*i*]xanthone have been synthesized and the results recorded.

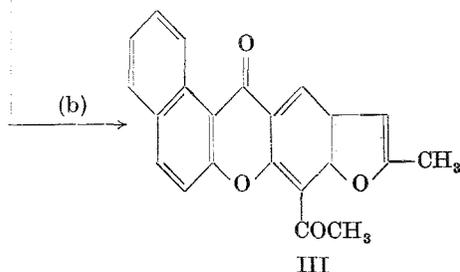
In einer früheren Mitteilung¹ dieser Reihe berichteten wir über die Synthese des 2-Methyl-benzo[*a*]furo[3,2-*h*]xanthon, die erste Synthese einer Verbindung mit einem Furanring aus einem Hydroxybenzoxanthon. Wegen der Analogie zu verschiedenen Furanochromonen kann man erwarten, daß die Verbindung photodynamische Aktivität besitzt. Sie trägt die Methylgruppe in der α -Stellung des Furanringes und wurde ausgehend von 9-Hydroxy-benzo[*a*]xanthon (Ih) hergestellt. Verwendet man als Ausgangsmaterial nun dessen 8-Acetylderivat (Ia) und unterwirft es den Reaktionsfolgen (a) und (b), so erhält man die β -Methylfuroverbindung (II) beziehungsweise die lineare Furoverbindung (III), die vielleicht physiologisch bedeutsam sind. Die Folge (a) beinhaltet die intramolekulare *Claisen*kondensation von Ia mit Bromessigester mit anschließender Hydrolyse und Ringschluß zur β -Methylfuroverbindung (II). Die Synthese der linearen Verbindung (III) auf dem Weg (b) erfolgt mit den üblichen Reaktionen, nämlich Allylierung, Umlagerung, Acety-

* Diese Veröffentlichung ist ein Teil der Arbeiten für die Dissertation zur Erlangung des Ph. D. an der Karnatak University von A. Nagana Goud.

¹ A. Nagana Goud und S. Rajagopal, *Tetrahedron* **23**, 4791 (1967).



R	R'	R''
I a: H	OH	COCH ₃
I b: H	OCH ₂ COO <i>Et</i>	COCH ₃
I c: H	OCH ₂ COOH	COCH ₃
I d: H	OCH ₂ CH:CH ₂	COCH ₃
I e: CH ₂ CH:CH ₂	OH	COCH ₃
I f: CH ₂ CH:CH ₂	OCOCH ₃	COCH ₃
I g: CH ₂ CHBrCH ₂ Br	OCOCH ₃	COCH ₃
I h: H	OH	H



lierung, Bromaddition und Eliminierung. Wir werden die so synthetisierten Verbindungen zur gegebenen Zeit auf ihre photodynamische Aktivität prüfen.

Experimenteller Teil

8-Acetyl-9-hydroxy-benzo[*a*]xanthon (Ia)

Zu einem Gemisch von 2,5 g I h in 25 ml frisch destill. Nitrobenzol und 2 g Acetylchlorid werden 5 g wasserfr. AlCl₃ portionsweise in dem Maße zugeetzt, als es in Lösung geht. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann gießt man es in Eiswasser, das mit etwas HCl versetzt wurde, und entfernt das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation. Der feste Rückstand wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 245—246°.

Mit alkohol. Eisen(III)-chloridlösung erhält man eine blutrote Färbung.

C₁₉H₁₂O₄. Ber. C 74,99, H 3,94. Gef. C 74,59, H 4,3.

8-Acetyl-12-oxo-9-benzo[*a*]xanthyl-oxo-essigsäureäthylester (Ib)

Man kocht ein Gemisch von 2 g I a in 200 ml wasserfr. Aceton, 2 g Bromessigsäureäthylester und 10 g frisch geglühtem K₂CO₃ 20 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert die anorgan. Salze ab, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Farblose Nadeln, Schmp. 185°. Der FeCl₃-Test ist negativ.

C₂₃H₁₈O₆. Ber. C 70,76, H 4,61. Gef. C 71,12, H 4,79.

8-Acetyl-12-oxo-9-benzo[a]xanthoxyloxy-essigsäure (Ic)

1 g Ib in 60 ml Aceton wird 5 Stdn. mit 30 ml 5proz. wäbr. Na_2CO_3 -Lösung gekocht. Man destilliert das Aceton unter vermindertem Druck ab und fällt die Säure Ic mit verd. HCl aus. Weitere Reinigung durch Umfällen aus $\text{NaHCO}_3/\text{HCl}$. Farblose Plättchen aus Alkohol, Schmp. 246—247°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 69,61, H 3,86. Gef. C 70,04, H 3,96.

1-Methyl-benzo[a]furo[3,2-h]xanthon (II)

0,5 g Ic in 5 ml Ac_2O werden 2 Stdn. mit 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluß gekocht. Man gießt in Eiswasser, filtriert ab, wäscht mit heißer wäbr. NaHCO_3 und dann mit Wasser. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 203—204°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 80,00, H 4,00. Gef. C 79,6, H 4,20.

8-Acetyl-9-allyloxy-benzo[a]xanthon (Id)

1,5 g Ia in 200 ml wasserfr. Aceton werden 15 Stdn. unter Rückfluß mit 2,0 g Allylbromid und 6 g K_2CO_3 gekocht. Aufarbeitung wie unter Ib. Farblose Flocken, Schmp. 132°. Keine Färbung mit FeCl_3 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 76,74, H 4,65. Gef. C 77,10, H 4,80.

8-Acetyl-10-allyl-9-hydroxy-benzo[a]xanthon (Ie)

1,5 g Id werden 2 Stdn. mit 15 ml frisch destill. Diäthylanilin unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wird mit verd. HCl gefällt. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 232°.

Blutrote Färbung mit alkohol. FeCl_3 -Lösung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 76,74, H 4,65. Gef. C 77,00, H 5,01.

9-Acetoxy-8-acetyl-10-allyl-benzo[a]xanthon (If)

1 g Ie wird mit 5 ml Ac_2O und einigen Tropfen Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, gießt in Eiswasser, filtriert das sich abscheidende Produkt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln, Schmp. 214°. Keine Reaktion mit FeCl_3 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 74,61, H 4,66. Gef. C 74,20, H 5,00.

9-Acetoxy-8-acetyl-10-(2,3-dibrompropyl)-benzo[a]xanthon (Ig)

Man tropft im Verlauf einer halben Stunde eine Lösung von 0,32 g Brom in 15 ml CHCl_3 zu einer Lösung von 0,65 g If in 30 ml CHCl_3 . Man rührt noch 1 Stde. und entfernt dann das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen. Dünne Tafeln aus Alkohol und Eisessig, Schmp. 206°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Br}_2$. Ber. C 52,74, H 3,29. Gef. C 52,30, H 3,60.

8-Acetyl-10-methyl-benzo[a]furo[2,3-i]xanthon (III)

0,6 g Ig werden mit 0,56 g KOH in 12 ml Alkohol 2 Stdn. gekocht. Man verdünnt mit Wasser und säuert mit verd. HCl an. Die sich abscheidende Furoverbindung wird abfiltriert, mit verd. NaOH und mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose lange Tafeln, Schmp. 199°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 77,2, H 4,09. Gef. C 77,61, H 4,20.

Wir danken der University Grants Commission, New Delhi, für die Verleihung einer Research Scholarship an A. N. G.