

## Zur Bildung eines Benzo-difurans aus Tetrahydroxy-benzochinon

Synthesen mit Nitrilen, 53. Mitt.

Regina Peltzmann, Bernd Unterweger und Hans Junek\*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I,  
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. August 1978. Angenommen 19. September 1978)

### *Synthesis with Nitriles, LIII.: Formation of a Benzo-difuran From Tetrahydroxy-benzoquinone*

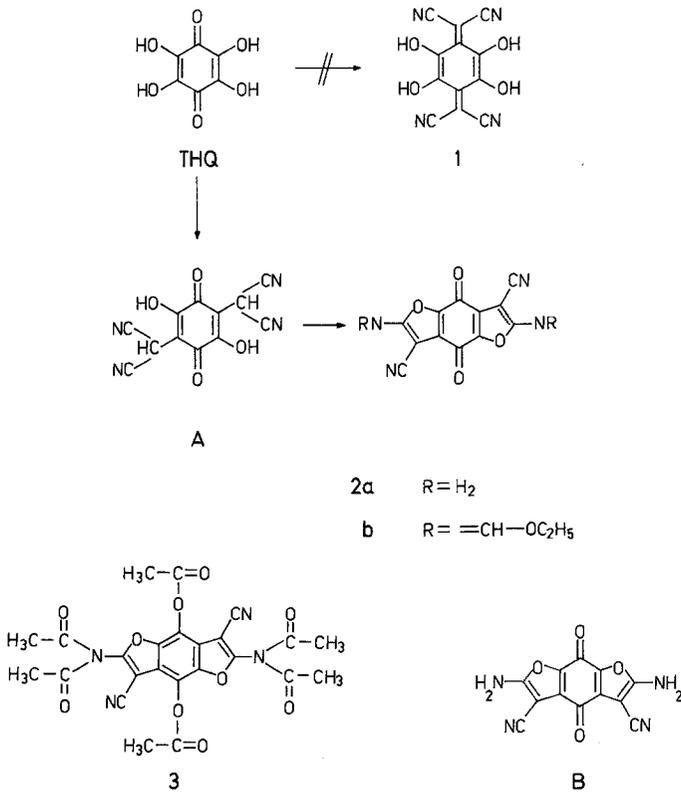
The reaction of tetrahydroxybenzoquinone with malononitrile is reinvestigated. Spectroscopic and chemical methods establish the structure of the product formed as 2,6-diamino-4,8-dihydro-4,8-dioxobenzo(1,2-b:4,5-b')difuran (**2a**). Alkylethers of tetrahydroxybenzoquinone react with malononitrile to give tetraalkoxytricyanovinyl-phenols (**5**).

(*Keywords:* Diamino-dioxo-benzodifuran; Malononitrile; Tetrahydroxybenzoquinone)

In einer kürzlich erschienenen Übersicht über neue Anwendungsmöglichkeiten von Malonsäuredinitril (*MDN*) in der organischen Chemie beschreibt *Fatiadi*<sup>1</sup> die Umsetzungen von Polycarbonylverbindungen der Cyclohexan- bzw. Cyclopentanreihe mit *MDN*. Tetrahydroxybenzochinon (*THQ*) reagiert dabei<sup>1</sup> durch Kondensation zwischen den Carbonylgruppen des *THQ* mit der Methylengruppe des *MDN* zu einem Chinondimethid der Struktur **1**. Im Verlaufe einer Untersuchung über eine einfache Synthese von *THQ*<sup>2</sup> haben wir auch diese Reaktion studiert, und es kann bestätigt werden, daß *THQ* mit 2 Mol *MDN* in *DMF*,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von dunkelgrünen Kristallen (**2a**) reagiert. Die von *Fatiadi*<sup>1</sup> angegebene Chinonmethidstruktur ist jedoch auf Grund spektroskopischer und experimenteller Daten mit Sicherheit auszuschließen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a** tritt ein einziger Peak bei 8,52 ppm auf, der einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe zugeordnet wird. Im IR-Spektrum findet sich neben den  $\text{NH}_2$ -Schwingungen bei 3340 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  die CN-

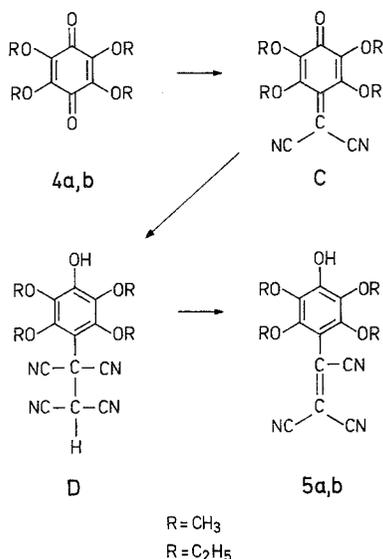
Bande bei 2220 und eine Carbonylschwingung bei  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Durch reduktive Acetylierung von **2a** gelangt man zu einem Hexaacetylderivat **3**. Bei der Reaktion von **2a** mit Orthoameisensäuretriethylester wird schließlich eine *Schiffsche* Base (**2b**) gebildet. Aus diesen Ergebnissen folgt eindeutig die Struktur von **2a** als 2,6-Diamino-4,8-dihydro-4,8-dioxo-benzo(1,2-b:4,5-b')difuran. Für den Reaktionsablauf muß als erster Schritt eine Kondensation zwischen je einem Mol



*MDN* und einer Hydroxygruppe des *THQ* angenommen werden (**A**). Hierauf ist ein Ringschluß zwischen den Nitrilen und den benachbarten Hydroxylen zu **2a** möglich. Eine Reaktion dieser Art war nach unseren Erfahrungen zu erwarten<sup>3</sup>.

Die beobachtete Reaktion mit Orthoester findet damit auch ihre Bestätigung, und die Bildung eines Hexaacetates nach vorhergehender Reduktion der Carbonylfunktion ist nur mit dieser Struktur vereinbar. Für **2a** ist jedoch noch prinzipiell eine isomere Form **B** in Erwägung zu ziehen, wobei **2a** Symmetrie  $C_{2h}$  und **B**  $C_{2v}$  besitzt. Die Charakterisie-

rung der CO-Streckschwingungsfrequenz — unter der Annahme, daß die C=O-Moden wegen ihrer räumlichen Nähe entweder symmetrische oder antisymmetrische Kopplung zeigen müssen — läßt für **B** eine  $m_z$ -aktive Schwingung und zwei Banden erwarten. Da nur eine Schwingung auftritt, kommt nur Struktur **2a** in Frage. Dieser Befund deckt sich mit IR-spektroskopischen Untersuchungen anderer Chinone.



Im Anschluß an die Reaktion von *THQ* wurden auch einige Ether (**4a, b**) des *THQ* mit *MDN* umgesetzt. Auch dabei tritt nicht, wie von *Fatiadi*<sup>1</sup> angenommen, eine 2fache Kondensationsreaktion an den beiden CO-Gruppen der Ether auf, sondern es wird ein Tetraalkoxy-4-tricyanvinylphenol erhalten (**5**). Diese Reaktion verläuft analog der Umsetzung von 2,6-disubstituierten Chinonen mit *MDN*, wie sie von *Rieker*<sup>4</sup> beschrieben wird. Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Bildung eines Chinonmethids (**C**) und anschließender Addition eines weiteren Mols *MDN* unter gleichzeitiger Aromatisierung des Moleküls (**D**). Das Endprodukt bildet sich durch Eliminierung vom HCN. **5a, b** können als Merocyanine mit Heptamethinstruktur<sup>5</sup> aufgefaßt werden. Dementsprechend zeigen die roten Verbindungen bei Zugabe von Ammoniak in Lösung einen Farbumschlag zu violett.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli*, sind nicht korrigiert. Die Elektrpnenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Hitachi 200 aufgenommen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Varian-60 A, IR-Spektren Perkin-Elmer 421, Massenspektren AEI-MS 20.

*2,6-Diamino-4,8-dihydro-4,8-dioxo-benzo(1,2-b:4,5-b')difuran-3,7-dicarbonitril*  
(**2a**)

2,0 g (11,8 mmol) *THQ* und 1,6 g (24,2 mmol) *MDN* werden in 20 ml *DMF* 2 h auf 80 °C erhitzt. Die dunkelrote Lösung färbt sich während der Reaktion dunkelgrün. Nach Abkühlen beginnt die Abscheidung dunkelgrüner Nadeln (aus *DMF*). Schmp. 300 °C; Ausb. 1,5 g (48,2 % d. Th.).

$C_{12}H_4N_4O_4$  (268,2). Ber. C 53,74, H 1,50, N 20,89.  
Gef. C 53,40, H 1,72, N 20,55.

IR (KBr): 3340, 3250 (NH<sub>2</sub>), 2220 (CN), 1640—1670 (CO) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, Deutero-*DMF*): 8,52 ppm (s, —NH<sub>2</sub>).

MS [*m/e* (%): 268 (100), 241 (20), 213 (43), 185 (14), 157 (21), 129 (18), 114 (27), 102 (18), 91 (20), 78 (30), 77 (25).

UV-Vis (*DMF*): λ<sub>max</sub>: 626—642, 426, 273 nm; log ε: 3,35, 3,85, 4,31.

UV-Vis (*DMSO*): λ<sub>max</sub>: 638—650, 432—436, 272 nm; log ε: 3,47, 3,91, 4,43.

*N,N'-Bisethoxymethylen-2,6-diamino-4,8-dihydro-4,8-dioxo-*  
*benzo(1,2-b:4,5-b')difuran-3,7-dicarbonitril* (**2b**)

0,4 g (1,5 mmol) **2a** werden in 40 ml Orthoformiat 17 h unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wird abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt. Schmp. 290 °C; Ausb. 0,32 g (65 % d. Th.).

$C_{18}H_{12}N_4O_6$  (380,2). Ber. N 14,73. Gef. N 15,16.

IR (KBr): 2280 (CN), 1700, 1640 (CO) cm<sup>-1</sup>.

MS [*m/e* (%): 380 (100), 352 (16), 324 (27), 296 (35), 268 (39), 241 (21), 213 (25), 185 (13), 157 (10), 129 (7), 114 (4), 102 (4), 91 (5), 78 (21), 77 (8).

*N,N,N',N'-Tetraacetyl-4,8-diacetoxy-benzo(1,2-b:4,5-b')difuran-*  
*3,7-dicarbonitril* (**3**)

0,75 g (1,40 mmol) **2a** werden in 30 ml Acetanhydrid unter Zugabe von 0,7 g Na-acetat gelöst. Die Lösung wird auf 80—95 °C erhitzt und unter Rühren spatelweise Zinkstaub zugegeben, bis sich die dunkle Lösung hellgelb färbt. Die heiße Flüssigkeit wird abfiltriert, mit 50 ml Wasser versetzt und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehengelassen. Nach dem Absaugen wird mit heißem Wasser nachgewaschen, aus CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O gelbe Nadeln. Schmp. 218—220 °C; Ausb. 0,5 g (34,2 % d. Th.).

$C_{24}H_{18}N_4O_{10}$  (522,4). Ber. C 55,18, H 3,47, N 10,72.  
Gef. C 54,74, H 3,49, N 10,31.

IR (KBr): 2220 (CN), 1785 (CO), 1610, 1540 (Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (*DMSO*): 2,20 (s, —OCH<sub>3</sub>), 2,4—2,5 (s, —NCH<sub>3</sub>) ppm.

MS [*m/e* (%): 522 (0,8), 480 (3), 438 (21), 424 (3), 396 (24), 382 (8), 354 (100), 340 (15), 312 (57), 270 (8), 269 (57), 268 (24).

*2,3,5,6-Tetramethoxy-4-tricyanvinylphenol* (**5a**) und  
*2,3,5,6-Tetraethoxy-4-tricyanvinylphenol* (**5b**)

8,8 mmol des entsprechenden Tetraethers des *p*-Benzochinons und 20,0 mmol *MDN* werden in 30 ml *MeOH* bzw. *EtOH* 5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung des Tetramethoxyproduktes auf etwa 100 ml H<sub>2</sub>O gegossen, 20 min gerührt und abgesaugt.

**5a:** Blutrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmp. 129 °C; Ausb. 2,0 g (72 % d. Th.).

$C_{15}H_{13}N_3O_5$  (315,3) Ber. C 57,14, H 4,15, N 13,33.  
Gef. C 57,16, H 4,24, N 13,58.

IR (KBr): 3430 (OH), 2960—3010 ( $CH_3$ ), 2240 (CN), 1590—1550 (Aromat)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 3,85 (s,  $-OCH_3$ ), 3,95 (s,  $-OCH_3$ ), 6,20 (s,  $-OH$ ) ppm.

UV-Vis (*MeOH*):  $\lambda_{max}$ : 412 nm,  $\log \epsilon$ : 3,96; (+  $NH_4OH$ ):  $\lambda_{max}$ : 536, 270 nm,  $\log \epsilon$ : 4,08, 3,55.

MS [ $m/e$  (%)] : 315 (73), 300 (100), 272 (33), 257 (13), 245 (5).

**5b:** Die wie oben erhaltene ethanolische Lösung wird im Vakuum eingengt, unter Eiskühlung kristallisiert das Produkt aus. Rote Nadeln (aus Eisessig/ $H_2O$ ). Schmp. 114 °C; Ausb. 1,1 g (34 % d. Th.).

$C_{19}H_{21}N_3O_5$  (372,7). Ber. N 18,79. Gef. N 18,68.

IR (KBr): 3460 (OH), 3000, 2950, 2920 ( $CH_3$ ), 2240 (CN), 1580, 1540 (Aromat)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,35 (t,  $-CH_3$ ), 4,15 (q,  $-OCH_2$ ), 6,25 (s,  $-OH$ ) ppm.

UV-Vis (*MeOH*):  $\lambda_{max}$ : 416 nm,  $\log \epsilon$ : 4,22; (+  $NH_4OH$ ):  $\lambda_{max}$ : 544, 270 nm,  $\log \epsilon$ : 4,68, 4,25.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165.
- <sup>2</sup> H. Junek, B. Unterweyer und R. Peltzmann, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1201 (1978).
- <sup>3</sup> H. Junek, H. Sterk und B. Hornischer, *Mh. Chem.* **99**, 2369 (1968).
- <sup>4</sup> A. Rieker, *Chem. Ber.* **103**, 656 (1970).
- <sup>5</sup> H. Junek, H. Fischer-Colbrie und A. Hermetter, *Z. Naturforsch.* **32b**, 898 (1977).