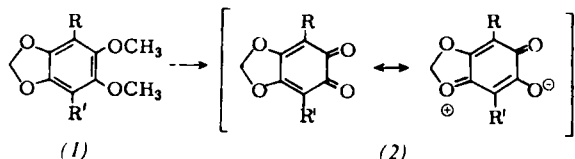


## Über substituierte *o*-Benzochinone<sup>[1]</sup>

Von Franz Dallacker, Zoltan Damó und Gernot Löhnert (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

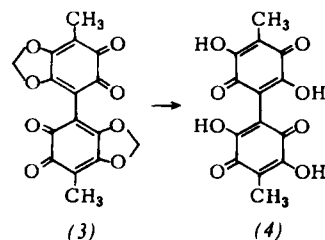
Zur Synthese niedermolekularer sekundärer Pflanzenstoffe behandelten wir die durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf 2,3-Dimethoxy-5,6-methylenedioxyphenyl-lithium leicht darstellbaren Verbindungen (1a)–(1c) mit verdünnter Salpetersäure. Dabei entstanden die durch Resonanz stabilisierten 4,5-Methylenedioxy-*o*-benzochinone (2a)–(2c) in guten Ausbeuten.



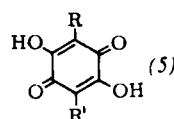
R	R'	(1)		(2)	
		Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) H <sub>3</sub> C–(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	H	43	72	110–111	74
(b) H <sub>3</sub> C–(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	H	49–50	69	105–107	78
(c) H <sub>3</sub> C–(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub>	H <sub>3</sub> C	49–50	65	114	75

[\*] Prof. Dr. F. Dallacker, Dr. Z. Damó und Dipl.-Chem. G. Löhnert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Analog ließ sich auch das Ditolu-di-*o*-chinon-Derivat (3) (Zers.-P. 256°C) in 72-proz. Ausbeute darstellen.



Beim Ansäuern der in wäßrigem Kaliumhydroxid (eventuell unter Zusatz einiger Milliliter Äthanol) gelösten Chinone (2a)–(2c) und (3) mit Salzsäure fallen die Naturstoffe Embelin (5a), Rapanon (5b), Oosporein (4) und das Dihydromaesachinon (5c) in hohen Ausbeuten an.

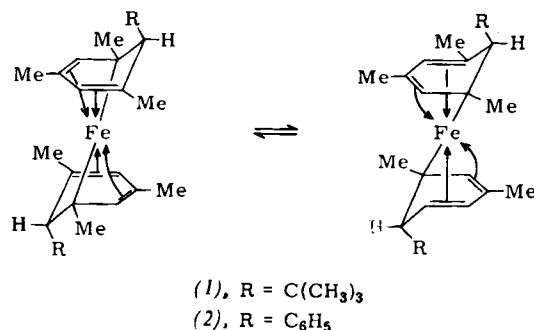


[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen]  
[VB 277]

[1] Derivate des Methylenedioxybenzols, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: F. Dallacker, Monatsh. Chem. 100, 742 (1969).

## RUNDSCHAU

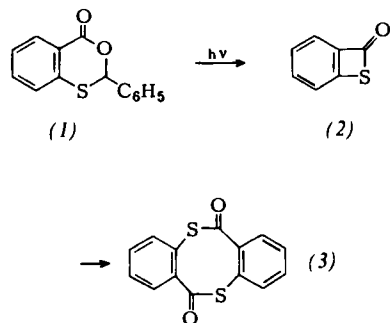
Über Pseudoferrocene berichten J.F. Helling und D.M. Braitsch. Bis(6-tert.-butyl-1,3,5-trimethylcyclohexadienyl)-eisen(II) (1) und das 6-Phenyl-Analogon (2), aus Bis(mesityl)en(eisen(II)-hexafluorophosphat mit tert.-Butyl- bzw. Phenyllithium gewonnen, zeigen temperaturabhängige, einfache NMR-Spektren, die auf fluktuierende Bindungen schließen lassen. Nach den Spektren ist entweder freie Rotation um die Achse Ring–Fe–Ring oder gar



keine Rotation möglich, aber keine gehinderte Rotation. (1) und (2), Fp = 203–204°C bzw. 102–105°C, sind gegenüber Luft und Wasser beständig. Oberhalb der Temperaturen, bei welchen sich die NMR-Spektren nicht mehr ändern (+100 bzw. +2°C), könnten (1) und (2) möglicherweise als Komplexe des Homocyclopentadienidions, d. h. als „Pseudoferrocene“, vorliegen. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 7207, 7209 (1970) / –Kr.

[Rd 314]

2-Thiobenzopropiolacton (2), das S-Analogon des unbekannten Benzopropiolactons, synthetisierten O.L. Chapman und C.L. McIntosh durch Bestrahlen des Benzoxathianons (1) bei –194°C in CHCl<sub>3</sub> und wiesen es IR-spektroskopisch nach (ν(C=O) = 1803 cm<sup>–1</sup>). Beim Erwärmen der



Probe auf –40°C bildet sich aus (2) das Dimere (3). Die Bestrahlung von (2) in Gegenwart von Methanol liefert *o*-Mercaptobenzoesäure-methylester. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 7001 (1970) / –Ma.

[Rd 318]

### Hydridobis(π-cyclopentadienyl)phenylwolfram

(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>WHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erhielten M.L.H. Green und P.J. Knowles aus Dihydridobis(π-cyclopentadienyl)wolfram und Benzol in Gegenwart von Dienen wie Isopren bei 120°C. Das gelbe, sublimierbare Phenylderivat entsteht in 15%