

# Zur Addition von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen an 2-Acetyl-*p*-benzoquinon

Uwe Kuckländer<sup>a</sup>, Ute Herweg-Wahl<sup>a</sup>, Werner Massa<sup>b</sup> und Gerhard Baum<sup>b</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

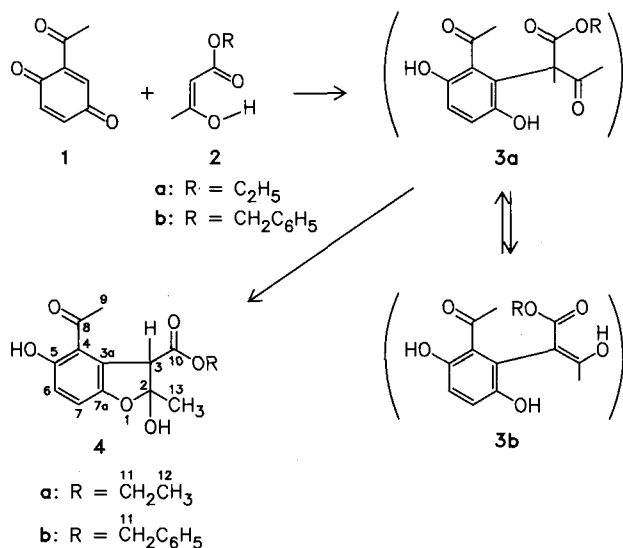
Eingegangen am 21. April 1987

Es wird spektroskopisch belegt, daß die bekannten Addukte **3a, b** aus 2-Acetyl-*p*-benzoquinon (**1**) und Acetessigestern **2a, b** in der Dihydrobenzofuran-Struktur **4a, b** vorliegen. Die Additionsverbindung von **1** und Hexafluoracetylacetone **5** wird spektroskopisch und röntgenographisch untersucht und die Struktur als [4 + 2]-Cycloaddukt **6** sichergestellt. **6** lagert sich in Lösung spontan zum Dihydrobenzofuran **13** um. Aus **13** läßt sich mit Acetylchlorid das Monoacetat **12** darstellen, während mit wäßriger Säure Spaltung zu **14** erfolgt. In Eisessig entsteht das Tetralon-Derivat **16**, das sich mit Acetanhydrid zum Naphthalin-Abkömmling **17** aromatisieren bzw. zum Naphthochinon-Abkömmling **18** oxidieren läßt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Regioselektivität bei Additionsreaktionen ambidenter Nucleophile an *p*-Benzoquinone haben wir an Stelle von Enaminen<sup>1)</sup> nun 1,3-Dicarbonylverbindungen eingesetzt.

## 1. Addition von Acetessigestern

Eugster<sup>2)</sup> berichtete 1971 über die Additionsreaktion von Acetessigester-Derivaten an 2-Acetyl-*p*-benzoquinon (**1**). Es soll sich das ringoffene C-C-Addukt **3a** bilden, das in CDCl<sub>3</sub> zu 30% in der Enolform **3b** vorliegt.



Wir haben diese Addukte spektroskopisch näher untersucht. Die NMR-Spektren stehen jedoch nicht mit der von

## Addition of $\beta$ -Dicarbonyl Compounds to 2-Acetyl-*p*-benzoquinone

The structure of adducts from 2-acetyl-*p*-benzoquinone (**1**) and acetoacetates **2a, b** is corrected to dihydrobenzofuran derivatives **4a, b**. The product from **1** and hexafluoroacetylacetone **5** is examined spectroscopically and by X-ray structure analysis, its structure is cleared up as [4 + 2] cycloadduct **6**. In solution fast rearrangement of **6** to dihydrobenzofuran **13** is observed. Reaction of **13** with acetyl chloride yields the monoacetate **12**, treatment with aqueous acid is followed by cleavage to **14**. In acetic acid tetralone derivative **16** is formed, which can be aromatized with acetic anhydride to naphthalene **17** and oxidized to naphthoquinone **18**.

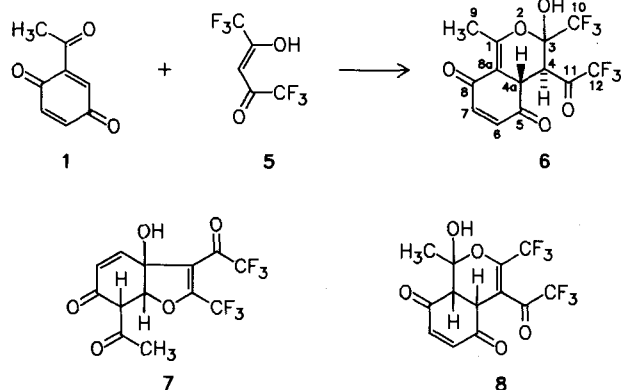
Eugster angenommenen Struktur **3a, b** im Einklang. Die Addukte liegen als Diastereomeren-Gemisch der cyclischen Halbactal-Form **4a, b** vor. Das geht aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit zwei Signalen im Intensitätsverhältnis 4:1 für 3-H (z. B. bei **4b**: 4.40 und 4.48 ppm) hervor. Ferner tritt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kein Signal für ein entsprechendes Enol- bzw. Keton-C-Atom auf, statt dessen wird ein sp<sup>3</sup>-Singulett für das halbactalische C-2 von **4b** bei 109 ppm beobachtet (s. Tab. 1).

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopische Daten;  $\delta$  (ppm), M (Multiplizität)

Atom	M	4a/[D <sub>6</sub> ]DMSO	4b/CDCl <sub>3</sub>	13/[D <sub>6</sub> ]DMSO	Atom	6/[D <sub>8</sub> ]THF
2	s	109.3/108.8	108.7/108.8	105.1 q	1	159.4
3	d	60.1/58.1	61.2/60.0	54.3 d	8a	-
3a	s	125.1/124.2	122.8	119.8 s	8	184.8
4	s	124.3/122.4	121.5	121.9 s	7	145.9
5	s	151.2	151.2/151.5	151.7 s	6	137.9
6	d	114.3/113.2	118.5/117.5	116.1 d	5	195.2
7	d	117.5/116.8	120.2/119.3	119.8 d	4a	41.9
7a	s	151.8/150.6	158.3/157.0	154.7 s	4	49.7
8	s	199.4/200.8	203.2	198.0 s	3	-
9	q	32.0/31.5	30.4/29.9	32.3 q	9	18.8
10	s	169.7/168.0	169.5/169.4	184.6 q	10	-
11	t	60.2/59.9	67.74/67.65	122.2 q	11	-
12	q	14.0	-	115.2 q	-	-
13	q	23.6/27.4	27.1/23.6	-	-	-

## 2. Addition von Hexafluoracetylaceton 5

Wir haben nun auch das Hexafluoracetylaceton **5** mit **1** umgesetzt und dabei ein völlig neuartiges Additionsprodukt erhalten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung in  $\text{CDCl}_3$  ergab ein auffälliges AB-System für zwei *trans*-ständige cycloaliphatische Protonen bei 3.72 ppm (d,  $J = 11.6$  Hz) und 4.55 ppm (dq,  $J = 11.6$  und 1.9 Hz).



Als mögliche Strukturen für das Addukt mußte **6**, **7** oder **8** in Betracht gezogen werden. Unter Zugrundelegung der Formel **6** konnten alle spektroskopischen Befunde gut erklärt werden. Insbesondere die durch Einstrahlungsexperimente bewiesene homoallylische Kopplung von 1.9 Hz zwischen 4a-H und der Methyl-Gruppe an C-1 sprach für **6**. In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wird sogar die Kopplung des OH-Protons an C-3 mit 4-H (1.6 Hz) sichtbar. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (s. Tab. 1) konnten die intensiveren Signale der Struktur **6** zugeordnet werden, jedoch trat während der Meßzeit eine Umlagerung ein, die die genauere Auswertung der weniger intensiven Signale unmöglich machte. Da die Struktur **6** weder spektroskopisch noch chemisch eindeutig bewiesen werden konnte, und um nähere Aufschlüsse über die Stereochemie des Adduktes zu erhalten, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

## 3. Röntgenstrukturanalyse des Adduktes 6

Die Substanz liegt, wie Abb. 1 zeigt, als cyclisches Acetal **6** vor, wobei im Kristall auf zwei Moleküle je ein Molekül Benzol eingebaut ist. Trotz der Bildung von drei Chiralitätszentren tritt nur ein Diastereomer auf, entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe jedoch in Form der beiden Enantiomeren, die Addition ist also diastereoselektiv verlaufen.

Im Ring A liegen C5, C6, C7 und C8 sehr gut in einer Ebene (max. Abweichung 0.6 pm), aus der C4a um 48 pm, C8a um 9 pm nach „oben“ (Abb. 1) abgebogen sind. In Ring B liegen C3, O2, C1, C8a und C4a annähernd in einer Ebene (max. Abweichung 9 pm). Die Ebene C3, C4, C4a ist dagegen um  $48^\circ$  nach „unten“ abgeklappt. Die Ebene der Ketofunktion C11, O11, C12, F4 steht mit  $80^\circ$  gegenüber der ersteren etwa senkrecht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2, ausgewählte Torsionswinkel in Tab. 3 aufgeführt.

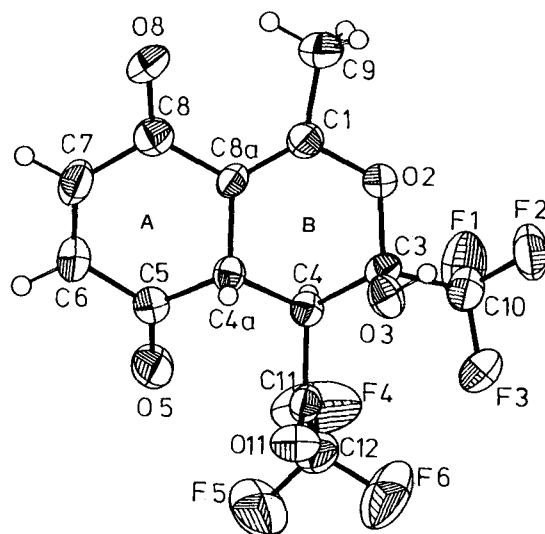


Abb. 1. ORTEP-Darstellung<sup>3)</sup> eines Moleküls von **6** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Gegenüber den Daten in Tab. 4 wurde das andere Enantiomere gezeichnet, auf das sich auch die Torsionswinkel in Tab. 3 beziehen

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in **6**

C1–O2	137.7(5)	O2–C1–C8a	122.0(4)
C1–C8a	133.7(6)	C8a–C1–C9	129.0(4)
O2–C3	142.8(5)	O2–C3–O3	111.2(5)
C3–O3	137.4(5)	O2–C3–C4	110.6(3)
C5–O5	121.7(6)	O2–C3–C10	101.5(3)
C6–C7	132.4(7)	O3–C3–C10	110.8(4)
C7–C8	147.4(7)	O2–C3–C4	109.3(3)
C8–O8	123.0(6)	C3–C4–C11	114.0(3)
C8–C8a	146.0(6)	C4–C4a–C5	110.3(3)
C10–F3	132.5(6)	C4–C4a–C8a	112.0(3)
C11–O11	120.1(6)	C3–O3–H3	109(3)
C12–F6	130.4(6)	O3–H3...O8	170(3)
Benzol	136.0	O3...O8	270.4(5)

Tab. 3. Ausgewählte Torsionswinkel ( $^\circ$ ) in **6**

C1–O2–C3–C4	42.5	C1–C8a–C4a–C4	-20.6(5)
C1–O2–C3–O3	-79.2(4)	C1–C8a–C4a–C5	-146.7(4)
C1–O2–C3–C10	162.9(3)	C1–C8a–C8–O8	-12.3(7)
O2–C3–C4–C4a	-59.3(4)	C7–C6–C5–O5	-162.8(5)
O2–C3–C4–C11	-179.9(3)	C7–C6–C5–C4a	19.7(7)
O2–C1–C8a–C4a	0.6(6)	C6–C7–C8–C8a	-5.1(7)
O2–C1–C8a–C8	-178.6(4)	C6–C7–C8–O8	173.4(5)

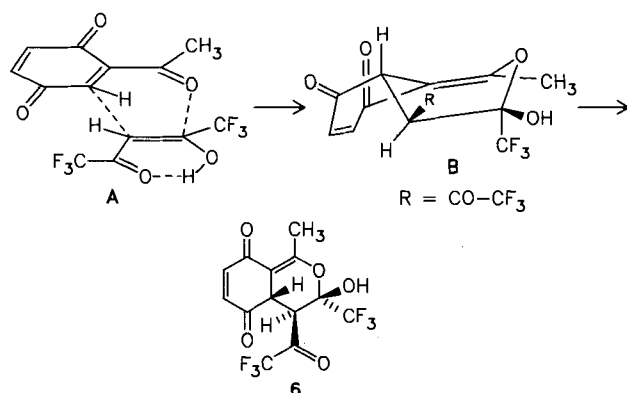
Die Wasserstoffatome an C4a und C4 sind *trans*-ständig angeordnet. Hiermit in Übereinstimmung steht die Kopplungskonstante im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit 11.6 Hz. In der

HO—C3—C4—H-Gruppierung befinden sich Wasserstoff und Hydroxyl-Gruppe in einer *trans*-ständigen axialen optimalen W-Anordnung, die auch in Lösung beibehalten wird. Entsprechend wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  eine Kopplung von 1.6 Hz beobachtet, die auch durch Einstrahlungsexperimente belegt werden konnte. Für die O8=C8—C8a=C1-Anordnung beträgt der Torsionswinkel nur  $12.3^\circ$  bei einem interatomaren Abstand von 2.82 pm für die O8—C9-Gruppe bzw. 2.09 pm für die O8—H9-Gruppe.

Im Kristall liegt zwischen der C8-Carbonyl-Gruppe und der acetalischen OH-Gruppe (O3) eines Nachbarmoleküls eine intermolekulare Wasserstoffbrücke mit  $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 270$  pm und einem Winkel an H3 von  $170^\circ$  vor. Die Benzolmoleküle liegen etwa parallel zu den Hauptebenen von **6**, Kontaktabstände unter 300 pm werden jeweils nur zwischen einem Benzolwasserstoff und H9 mit 224 und F2 mit 286 pm beobachtet.

#### 4. Reaktionsverlauf

Die pseudoaxiale Anordnung von 4a-H und 4-H sowie die Stereoselektivität der Additionsreaktion werden verständlich, wenn man eine konzertierte  $[4+2]$ -Cycloaddition annimmt. Das folgende Schema zeigt den sterischen Verlauf der *exo*-Addition. Der Einfachheit halber ist nur ein Enantiomer abgebildet.



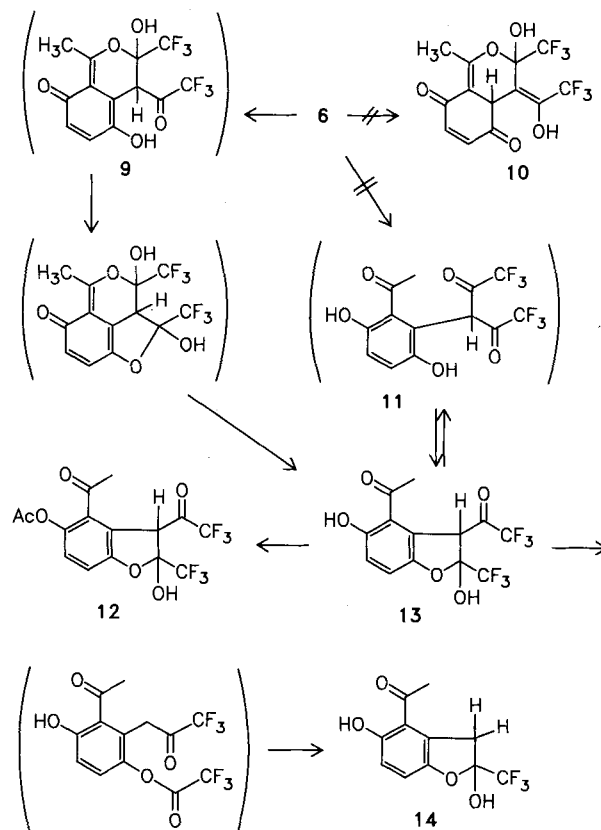
Ein *endo*-Addukt konnten wir nicht nachweisen, es wird vermutlich aus Gründen der sterischen Behinderung des Übergangszustandes durch die  $\text{CF}_3\text{CO}$ -Gruppe nicht gebildet.

Die Verbindung **6** ist u. W. das erste Beispiel einer  $[4+2]$ -Cycloaddition und eines isolierbaren nichtaromatisierten Primäradduktes bei C—C-Verknüpfung zwischen  $\beta$ -Diketonen und *p*-Benzochinon<sup>4)</sup>.

#### 5. Umlagerung des Adduktes 6

Die in THF beobachtete langsame Umlagerung des Cycloadduktes **6** tritt in DMSO spontan ein, wie die Aufnahme eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte. Auffällig war das Verschwinden eines cycloaliphatischen Protons. Es wird lediglich ein Methin-Proton bei 5.22 ppm als Singulett registriert. Die spektroskopischen Eigenschaften des Umlagerungspro-

duktes lassen sich gut mit der Struktur des aromatischen Acetals **13** erklären. Das Reaktionsprodukt läßt sich isolieren und charakterisieren.



Gegen die Enolstruktur **9** bzw. **10** des Umlagerungsproduktes von **6** spricht insbesondere die chemische Verschiebung der aromatischen Atome C-6 und C-7 sowie von C-9 im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (s. Tab. 1). Das zeigt auch der Vergleich mit den Acetalen **4a, b** und mit früher<sup>5)</sup> dargestellten 7,8-Dihydro-8-(trifluoracetyl)-7-(trifluormethyl)furan-[3,2-*e*]indol-Derivaten.

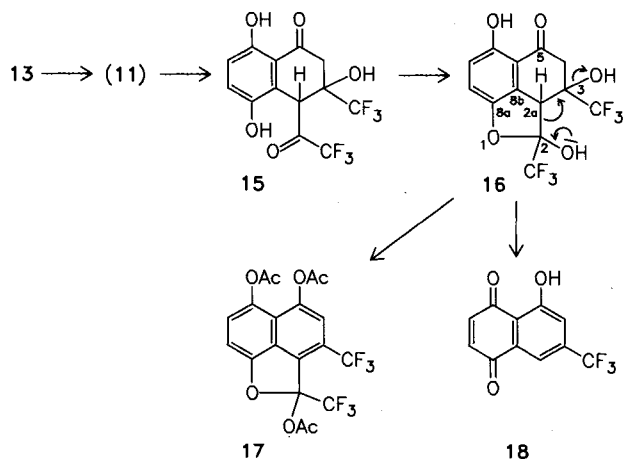
Offenbar erleidet das Addukt **6** in DMSO, das die halb-acetalische OH-Gruppe stärker solvatisiert als THF, oder durch Erhitzen (z. B. beim Versuch der Umkristallisation) eine Öffnung des acetalischen Pyran-Ringes und Cyclisierung zum thermodynamisch stabileren Dihydrobenzofuran-acetal **13**. Hierbei bildet sich, wie aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hervorgeht, kein Diastereomeren-Gemisch. Die Umlagerung erfolgt demnach nicht analog zur Bildung von **4a, b** über das ringoffene Addukt **11**, sondern über **9**.

#### 6. Umlagerung des Adduktes 13

Die Behandlung von **6** mit  $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur verläuft unter Spaltung der in Lösung gebildeten halbacetalischen Diketon-Struktur **13** (Retro-Claisen). Nach Hydrolyse des entstehenden Phenolesters bildet sich das Dihydrobenzofuran-acetal **14**.

Die Umsetzung von **13** mit Acetylchlorid ergibt unter Erhalt der  $\beta$ -Diketon-Struktur das Monoacetat **12**, dessen Struktur durch die Verschiebung der Carbonyl-Bande im

IR-Spektrum von  $1630\text{ cm}^{-1}$  bei **13** zu höheren Wellenzahlen bei **12** ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ) aufgrund des Wegfalls der Wasserstoffbrücke belegt wird.



Die Behandlung von **13** mit wasserfreier Essigsäure führt zu einem Reaktionsprodukt, dessen spektroskopische Eigenschaften mit der Naphthofuran-Struktur **16** im Einklang stehen. Unter diesen Bedingungen findet offenbar eine Öffnung des Dihydrobenzofuran-Ringes zu **11** statt, und als Folge einer intramolekularen Aldol-Addition bildet sich das Tetralon-Derivat **15**, das zu **16** acetalisiert. Das IR-Spektrum zeigt nur eine Carbonylbande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16** ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) beobachtet man nur ein Signal für ein Carbonyl-C-Atom bei  $197.8\text{ ppm}$  als Singulett (C-5), sowie im  $\text{sp}^3$ -Bereich lediglich ein Triplett für C-4 bei  $45.2\text{ ppm}$  ( $J = 131\text{ Hz}$ ) und ein Dublett für C-2a bei  $45.3\text{ ppm}$  ( $J = 133\text{ Hz}$ ), ferner ein Quartett für C-2 bei  $77.2\text{ ppm}$  ( $J = 29\text{ Hz}$ ). Eine ebenfalls intramolekulare Aldolreaktion hat Valderrama<sup>6)</sup> bei Enamin-Addukten an 2-Acetyl-*p*-benzochinon beobachtet.

Mit Acetanhydrid gelingt die Aromatisierung von **16** zum Naphthalin **17**. Die Darstellung des (Trifluormethyl)juglons **18** ist durch Behandlung von **16** mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  möglich.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. — Massenspektren ( $70\text{ eV}$ ): Finnigan 3500. — NMR-Spektren: Varian CFT 20 ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $20\text{ MHz}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR:  $80\text{ MHz}$ ). — UV-Spektren: Perkin-Elmer 550 SE.

**4,4a-Dihydro-3-hydroxy-1-methyl-4-(trifluoroacetyl)-3-(trifluormethyl)-3H-benzofuran-5,8-dion (6)**:  $0.8\text{ g}$  ( $53\text{ mmol}$ ) 2-Acetyl-*p*-benzochinon werden in  $10\text{ ml}$  trockenem Benzol gelöst und mit  $1.5\text{ ml}$  Hexafluoroacetylacetone **5** versetzt. Das Gemisch verbleibt  $24\text{ h}$  bei Raumtemp. unter Lichtausschluss. Der gebildete gelbe kristalline Niederschlag wird abfiltriert. Schmp.  $142^\circ\text{C}$ , Ausb.  $1.56\text{ g}$  ( $82\%$ ). — IR (THF):  $3080\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1760\text{ (CO)}$ ,  $1695\text{ (CO)}$ ,  $1675\text{ (CO)}$ ,  $1600$ . — IR (KBr):  $1760\text{ cm}^{-1}$ ,  $1690$ ,  $1660$ ,  $1570$ . — MS ( $130^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $358\text{ (M}^+, 9)$ ,  $340\text{ (16)}$ ,  $289\text{ (8)}$ ,  $243\text{ (53)}$ ,  $164\text{ (47)}$ ,  $69\text{ (31)}$ ,  $43\text{ (100)}$ . — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ):  $355\text{ nm}$  ( $3.07$ ),  $298\text{ (3.43)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38\text{ (d, } J = 1.9\text{ Hz, CH}_3\text{)}$ ,  $3.73\text{ (d, } J = 11.6\text{ Hz, 4-H)}$ ,  $4.04\text{ (s, OH)}$ ,  $4.55\text{ (dq, } J = 11.6\text{ und } 1.9$

$\text{Hz, 4a-H)}$ ,  $6.76\text{ (d, } J = 10.5\text{ Hz)}$  und  $6.89\text{ (d, } J = 10.5\text{ Hz)}$  ( $6\text{-H}$  und  $7\text{-H}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_5 \times 0.5\text{ C}_6\text{H}_6$  ( $397.2$ ) Ber. C  $48.38$  H  $2.79$   
Gef. C  $48.6$  H  $2.7$

**4-Acetyl-2,3-dihydro-3-(trifluoroacetyl)-2-(trifluormethyl)benzo[b]furan-2,5-diol (13)**: **6** wird aus Toluol umkristallisiert. Schmp.  $148^\circ\text{C}$ , Ausb.  $85\%$ . — IR (KBr):  $3410\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $3150\text{ (OH)}$ ,  $1765\text{ (CO)}$ ,  $1630\text{ (CO)}$ . — MS ( $130^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $358\text{ (M}^+, 9)$ ,  $340\text{ (16)}$ ,  $289\text{ (8)}$ ,  $243\text{ (53)}$ ,  $164\text{ (47)}$ ,  $69\text{ (31)}$ ,  $43\text{ (100)}$ . — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) =  $350\text{ nm}$  ( $3.69$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.56\text{ (s, CH}_3\text{)}$ ,  $5.22\text{ (s, 3-H)}$ ,  $7.01\text{ (d, } J = 8.8\text{ Hz, 6-H)}$ ,  $7.15\text{ (d, } J = 8.8\text{ Hz, 7-H)}$ ,  $9.58\text{ (s, OH)}$ ,  $10.58\text{ (s, OH)}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_5$  ( $358.2$ ) Ber. C  $43.59$  H  $2.25$  Gef. C  $43.8$  H  $2.2$

**5-Acetoxy-4-acetyl-2,3-dihydro-3-(trifluoroacetyl)-2-(trifluormethyl)benzo[b]furan-2-ol (12)**:  $0.22\text{ g}$  ( $6.0\text{ mmol}$ ) **13** werden  $1\text{ d}$  bei Raumtemp. in Acetylchlorid gerührt. Im Ölpumpenvak. wird zur Trockne eingengt und mit Ether zur Kristallisation gebracht. Schmp.  $132^\circ\text{C}$ , Ausb.  $0.065\text{ g}$  ( $27\%$ ). — IR (KBr):  $3280\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1770\text{ (CO)}$ ,  $1740\text{ (CO)}$ ,  $1670\text{ (CO)}$ . — MS ( $130^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $400\text{ (M}^+, 1)$ ,  $382\text{ (1)}$ ,  $358\text{ (1)}$ ,  $340\text{ (2)}$ ,  $325\text{ (1)}$ ,  $289\text{ (1)}$ ,  $243\text{ (7)}$ ,  $69\text{ (12)}$ ,  $43\text{ (100)}$ . — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) =  $327\text{ nm}$  ( $3.58$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.37\text{ (s, CH}_3\text{COO)}$ ,  $2.48\text{ (s, CH}_3\text{CO)}$ ,  $5.35\text{ (s, 3-H)}$ ,  $7.38\text{ (s, 2H, Aromaten-H)}$ ,  $9.97\text{ (s, OH)}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6$  ( $400.2$ ) Ber. C  $45.02$  H  $2.52$  Gef. C  $45.3$  H  $2.3$

**4-Acetyl-2,3-dihydro-2-(trifluormethyl)benzo[b]furan-2,5-diol (14)**:  $0.22\text{ g}$  ( $6.0\text{ mmol}$ ) **13** werden mehrere Tage in  $10\text{ ml}$  Propionsäure oder Ameisensäure gerührt. Nach Zugabe von Wasser wird mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird aus Petrolether ( $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Schmp.  $148^\circ\text{C}$ , Ausb.  $0.068\text{ g}$  ( $43\%$ ). — IR (KBr):  $3600\text{--}3160\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1650\text{ (CO)}$ . — MS ( $120^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $262\text{ (M}^+, 43)$ ,  $244\text{ (64)}$ ,  $193\text{ (44)}$ ,  $175\text{ (16)}$ ,  $165\text{ (20)}$ ,  $147\text{ (23)}$ ,  $43\text{ (100)}$ . — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) =  $368\text{ nm}$  ( $3.72$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.57\text{ (s, CH}_3\text{)}$ ,  $3.41\text{ (d, } J = 18\text{ Hz, 3-H)}$ ,  $3.65\text{ (d, } J = 18\text{ Hz, 3-H)}$ ,  $6.88\text{ (d, } J = 8.7\text{ Hz, 6-H)}$ ,  $6.98\text{ (d, } J = 8.7\text{ Hz, 7-H)}$ ,  $8.48\text{ (s, OH)}$ ,  $10.54\text{ (s, OH)}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_4$  ( $262.2$ ) Ber. C  $50.39$  H  $3.46$  Gef. C  $49.6$  H  $3.3$

**2,2a,3,4-Tetrahydro-2,3,6-trihydroxy-2,3-bis(trifluormethyl)-5H-naphtho[1,8-bc]furan-5-on (16)**:  $0.61\text{ g}$  ( $17.0\text{ mmol}$ ) **13** werden  $8\text{ h}$  in  $20\text{ ml}$  Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Schmp.  $195^\circ\text{C}$ , Ausb.  $0.54\text{ g}$  ( $89\%$ ). — IR (KBr):  $3470\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $3220\text{ (OH)}$ ,  $1650\text{ (CO)}$ . — MS ( $150^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $358\text{ (M}^+, 28)$ ,  $261\text{ (12)}$ ,  $243\text{ (18)}$ ,  $215\text{ (10)}$ ,  $199\text{ (100)}$ ,  $192\text{ (13)}$ ,  $177\text{ (47)}$ ,  $163\text{ (10)}$ ,  $149\text{ (15)}$ ,  $121\text{ (21)}$ ,  $69\text{ (44)}$ . — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) =  $364\text{ nm}$  ( $3.77$ ),  $260\text{ (4.08)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ):  $\delta = 3.42\text{ (s, CH}_2\text{)}$ ,  $4.93\text{ (s, 2a-H)}$ ,  $6.94\text{ (d, } J = 8.8\text{ Hz, 7-H)}$ ,  $7.17\text{ (d, } J = 8.8\text{ Hz, 8-H)}$ ,  $9.29\text{ (s, 3H, OH)}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_5$  ( $358.2$ ) Ber. C  $43.59$  H  $2.35$  Gef. C  $43.6$  H  $2.3$

**2,5,6-Triacetoxy-2,3-bis(trifluormethyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan (17)**:  $0.22\text{ g}$  ( $6.0\text{ mmol}$ ) **16** werden  $1\text{ h}$  in Acetanhydrid erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand mit Ether behandelt und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp.  $92^\circ\text{C}$ , Ausb.  $0.06\text{ g}$  ( $21\%$ ). — IR (KBr):  $1780\text{ cm}^{-1}$  (CO). — MS ( $80^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $466\text{ (M}^+, 1)$ ,  $424\text{ (2)}$ ,  $382\text{ (6)}$ ,  $340\text{ (11)}$ ,  $322\text{ (2)}$ ,  $271\text{ (31)}$ ,  $43\text{ (100)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.18\text{ (s, CH}_3\text{)}$ ,  $2.39\text{ (s, CH}_3\text{)}$ ,  $2.42\text{ (s, CH}_3\text{)}$ ,  $6.95\text{ (d, } J = 8.1\text{ Hz, 7-H)}$ ,  $7.24\text{ (d, } J = 8.1\text{ Hz, 8-H)}$ ,  $7.51\text{ (s, 4-H)}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_7$  ( $466.3$ ) Ber. C  $48.94$  H  $2.59$  Gef. C  $48.7$  H  $2.6$

**5-Hydroxy-7-(trifluormethyl)-1,4-naphthochinon (18)**:  $0.22\text{ g}$  ( $6.0\text{ mmol}$ ) **16** werden in trockenem Ether gelöst und mit  $0.21\text{ g}$  ( $9.0\text{ mmol}$ )  $\text{Ag}_2\text{O}$  gerührt. Nach  $5\text{ h}$  wird filtriert, i. Vak. eingengt und

aus Petrolether (60–80°C) umkristallisiert. Schmp. 95°C, Ausb. 0.08 g (57%). — IR (KBr): 1675  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1650 (CO). — MS (70°C):  $m/z$  (%) = 242 ( $\text{M}^+$ , 63), 223 (11), 214 (20), 188 (52), 186 (93), 173 (15), 167 (15), 160 (85), 158 (24), 132 (28), 63 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.04 (s, 2-H und 3-H), 7.55 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 8-H), 7.86 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 6-H), 11.9 (s, OH).

#### Röntgenstrukturanalyse des Adduktes 6

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_5 \times 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ , Molmasse = 397.2. Ein gelbbrauner Kristall, ca.  $0.50 \times 0.45 \times 0.30 \text{ mm}^3$ , wurde bei 295 K auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Aufgrund der gefundenen Auslöschungen für  $hkl$ :  $h+k \neq 2n$  und für  $h0l$ :  $l \neq 2n$  waren die monoklinen Raumgruppen  $\text{C}2/c$  oder  $\text{Cc}$  möglich, von denen sich  $\text{C}2/c$  als richtig erwies. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 25 starken Reflexen mit hohem  $\Theta$  verfeinert:  $a = 2277.6(7)$ ,  $b = 1086.9(4)$ ,  $c = 1297.4(3) \text{ pm}$ ,  $\beta = 94.72(2)^\circ$ ;  $Z = 8$ ,  $d_c = 1.649 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Die Intensitäten von insgesamt 3962 Reflexen ( $\Theta$ : 1–22°,  $\pm h, \pm k, \pm l$ ) wurden mit  $\omega$ -Scans über  $(1.7 + 0.35 \text{tg } \Theta)^\circ$  und jeweils 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundbestimmung

— vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 20s/Reflex. Nach der Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe blieben 1901 unabhängige Reflexe, von denen 1263 beobachtete ( $F_o > 3\sigma$ ) verwandt wurden.

Die Auswertung erfolgte auf einer Sperry-1100/62-Anlage des Hochschul-Rechenzentrums Marburg im System STRUX<sup>7)</sup>, wobei die Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN 80<sup>8)</sup>) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe gelang. Dabei zeigte sich, daß im Kristall — auf einer 2zähligen Achse liegend — zusätzlich ein Benzolmolekül auf je zwei Moleküle des Addukts eingebaut ist.

Alle schwereren Atome wurden bei den Verfeinerungen mit voller Matrix<sup>9)</sup> mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen, die H-Atome jedoch, um die Zahl der freien Parameter zu reduzieren, auf idealisierten Lagen „reitend“ [ $d(\text{C}-\text{H}) = 95 \text{ pm}$ ] und mit fixiertem isotropem Temperaturfaktor miteinberechnet. Lediglich das in einer Wasserstoffbrückenbindung involvierte H-Atom H3 der Hydrolysegruppe wurde frei verfeinert. Unter Verwendung von Gewichten  $w = 0.8/\sigma^2(F_o)$  resultierten schließlich die Zuverlässigkeitsfaktoren  $R_w = \Sigma |w\Delta|/\Sigma |w|F_o| = 0.038$  und  $R_g = (\Sigma w\Delta^2/\Sigma wF_o^2)^{1/2} = 0.037$  ( $\Delta = |F_o| - |F_c|$ ). Die größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug das 0.01fache der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenz-Fourier-Synthese waren 0.4 bzw.  $-0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 4 zusammengestellt<sup>10)</sup>.

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für 6 (in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale). Nur H3 mit aufgenommen

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
C1	.1192(2)	.4477(4)	-.0640(3)	2.95(23)
C9	.0923(2)	.5724(4)	-.0661(3)	4.60(29)
O2	.0983(1)	.3811(3)	.0154(2)	3.31(16)
C3	.1247(2)	.2654(4)	.0438(3)	2.62(21)
O3	.1766(1)	.2812(3)	.1042(2)	3.23(16)
C10	.0776(2)	.2076(5)	.1064(4)	3.64(26)
F1	.0956(1)	.0988(3)	.1428(2)	5.92(18)
F2	.0655(1)	.2758(3)	.1863(2)	5.31(16)
F3	.0274(1)	.1891(3)	.0494(2)	5.97(18)
C4	.1365(2)	.1910(3)	-.0526(3)	2.38(20)
C11	.1648(2)	.0661(4)	-.0290(3)	2.85(24)
O11	.2142(1)	.0530(3)	.0094(2)	4.03(18)
C12	.1293(3)	-.0509(4)	-.0552(4)	4.07(23)
F4	.0797(2)	-.0333(3)	-.1090(3)	8.92(24)
F5	.1584(2)	-.1288(3)	-.1091(3)	7.68(22)
F6	.1184(2)	-.1106(3)	.0283(3)	8.43(23)
C4A	.1777(2)	.2685(4)	-.1141(3)	2.39(21)
C5	.1884(2)	.2053(4)	-.2139(3)	2.99(24)
O5	.1798(1)	.0954(3)	-.2251(2)	4.44(19)
C6	.2120(2)	.2811(5)	-.2945(3)	3.64(26)
C7	.2071(2)	.4024(5)	-.2921(3)	3.88(27)
C8	.1775(2)	.4701(4)	-.2127(3)	3.19(25)
O8	.1707(1)	.5818(3)	-.2230(2)	4.44(19)
C8A	.1566(2)	.3995(4)	-.1272(3)	2.42(22)
C13	.0200(2)	.8232(4)	.2150(3)	5.24(34)
C14	.0406(2)	.7165(6)	.1795(4)	5.32(33)
C15	.0209(2)	.6061(6)	.2140(4)	5.67(37)
H3	.170(2)	.326(4)	.156(4)	4.6(13)

#### CAS-Registry-Nummern

1: 1125-55-9 / 4a: 109746-55-6 / 4b: 109746-54-5 / 5: 1522-22-1 / 6: 109746-56-7 / 12: 109746-57-8 / 13: 109746-58-9 / 14: 109746-59-0 / 16: 109746-60-3 / 17: 109746-61-4 / 18: 109764-58-1

1) 1a) U. Kuckländer, W. Hühnermann, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **312** (1979) 515. — 1b) U. Kuckländer, H. Töberich, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2238. — 1c) U. Kuckländer, H. Töberich, *Chem. Ber.* **116** (1983) 152.

2) S. E. Fumagalli, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 959.

3) C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.

4) M. Prado, K. Joos, W. Schäfer (Liebigs Ann. Chem. **1979**, 503) haben bei der Addition von Anilin-Derivaten an Acetylnaphthochinon ebenfalls ein instabiles Zwischenprodukt isoliert.

5) U. Kuckländer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **316** (1983) 449.

6) R. Cassis, R. Tapia, J. A. Valderrama, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 869.

7) R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.

8) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.

9) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

10) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52412, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.