

Furanverbindungen, 16. Mitt.

Von

A. Nagana Goud und S. Rajagopal

Aus dem Department of Chemistry, Regional Engineering College,
Warangal-4, A. P., Indien

(Eingegangen am 7. August 1968)

Es wird die Synthese von 13-Oxo-4-methoxy-13*H*-benzo[*i*]-furo[2,3-*a*]xanthen beschrieben.

Furano Compounds XVI.

The synthesis of 13-oxo-4-methoxy-13*H*-benzo[*i*]furo[2,3-*a*]-xanthene is recorded.

In früheren Arbeiten^{1, 2} wurde die Synthese von Furanobenzo-xanthonen beschrieben, die eine Methylgruppe in der α - und β -Stellung des Furanringes trugen. Hierbei gingen wir von einem Monohydroxy-xanthon aus, um den Furanring aufzubauen. Da Phloroglucin in Pflanzen weit verbreitet ist und man allgemein der Ansicht ist, daß es aus der „Polyessigsäure“ stammt, wurde angenommen, daß auch die Xanthane, wenigstens zum Teil, so aufgebaut werden. Typische Beispiele sind Jacareubin, Macluraxanthon, Sterigmatocystin usw. Aus diesen Überlegungen heraus wurde nun ein Hydroxyxanthon mit einem Phloroglucinkern, wie z. B. 1,3-Dihydroxy-benzo[*b*]xanthon (Ia) zur Synthese von Furoxanthonen herangezogen. Da weiters die photodynamisch aktiven Furo-benzopyrone, wie z. B. Psoralen, am Furanring keinen Substituenten tragen, haben wir versucht, von Ia ausgehend, unsubstituierte Furanringe aufzubauen. Ia war durch Kondensation von Phloroglucin mit 3-Hydroxy-naphthalin-2-carbonsäure in Gegenwart von Zinkchlorid und Phosphoroxychlorid erhalten worden.

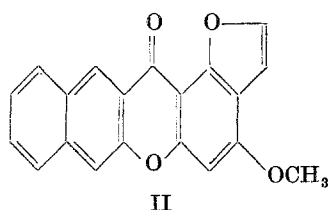
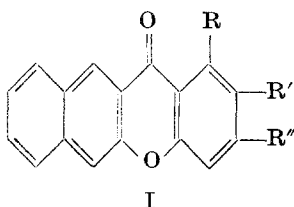
¹ A. Nagana Goud und S. Rajagopal, Tetrahedron [London] **23**, 4791 (1967).

² A. Nagana Goud und S. Rajagopal, Mh. Chem. **99**, 1100 (1968).

Um unsubstituierte Furanringe aufzubauen, benötigt man o-Hydroxyphenylacetaldehyde; diese sind durch Ozonolyse von o-Allylphenolen zugänglich (vgl. im Fall der Hydroxycumarine³ und der Hydroxyxanthone⁴).

In der vorliegenden Arbeit wurde das 1-Hydroxy-2-allyl-3-methoxybenzoxanthon (If) der Ozonolyse unterworfen und lieferte den entsprechenden Aldehyd. Dieser wurde direkt mit Orthophosphorsäure cyclisiert und ergab so das gewünschte Furoxanthon (II). Das Allylhydroxyxanthon If konnte bequem aus Ia durch folgende Reihe von Reaktionen dargestellt werden:

1. Partielle Tosylierung zum 3-O-Tosylderivat Ib.
2. „Allylierung“ zu Ic.
3. Enttosylierung zu Id.
4. Methylierung zu Ie und Claisenumlagerung zu If.



- Ia: R=R''=OH, R'=H
 Ib: R=OH, R'=H, R''=O-Tosyl
 Ic: R=O—CH₂—CH=CH₂, R'=H, R''=O-Tosyl
 Id: R=O—CH₂—CH=CH₂, R'=H, R''=OH
 Ie: R=O—CH₂—CH=CH₂, R'=H, R''=OCH₃
 If: R=OH, R'=CH₂—CH=CH₂, R''=OCH₃
 Ig: R=OCOCH₃, R'=CH₂—CH=CH₂, R''=OCH₃

Experimenteller Teil

12-Oxo-1,3-dihydroxy-12H-benzo[b]xanthen (Ia)

10 g 3-Hydroxy-naphthalin-2-carbonsäure, 10 g Phloroglucin, 30 g frisch geschmolzenes ZnCl₂ und 70 ml POCl₃ wurden 2 Stdn. auf 60—70° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zunächst mit wäßr. NaHCO₃-Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Sublimation des Rohproduktes bei 280—290°/12 mm ergab reines Ia; aus wäßr. Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 281—282° C.

Mit äthanol. FeCl₃-Lösung violette Färbung.

C₁₇H₁₀O₄. Ber. C 73,38, H 3,59. Gef. C 73,01, H 3,67.

³ T. R. Seshadri und M. S. Sod, Indian J. Chem. **3**, 354 (1965).

⁴ E. D. Burling, A. Jefferson und F. Scheinmann, Tetrahedron [London] **21**, 2653 (1965).

12-Oxo-1-hydroxy-3-tosyloxy-12H-benzo[b]xanthen (Ib)

5,56 g Ia wurden in 300 ml trock. Aceton gelöst, mit 3,82 g Tosylchlorid und 10 g wasserfr. K_2CO_3 versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Vom anorganischen Salz wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das so erhaltene Ib kristallisierte aus Essigsäure in Form gelber Tafeln, Schmp. 233—234°.

Mit äthanol. $FeCl_3$ -Lösung gibt Ib eine rote Färbung.

$C_{24}H_{16}O_6S$. Ber. C 66,67, H 3,70. Gef. C 66,21, H 4,00.

12-Oxo-1-allyloxy-3-tosyloxy-12H-benzo[b]xanthen (Ic)

3,0 g Ib wurden in 250 ml trock. Aceton gelöst, mit 2,0 ml Allylbromid und 8 g wasserfr. K_2CO_3 versetzt und 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Salze wurden abfiltriert; nach Eindampfen des Filtrats kristallisierte Ic, ein farbloser Festkörper, aus Alkohol in Form langer Nadeln, Schmp. 161—162° C. Keine Farbreaktion mit $FeCl_3$.

$C_{27}H_{20}O_6S$. Ber. C 68,64, H 4,30. Gef. C 68,64, H 4,32.

12-Oxo-1-allyloxy-3-hydroxy-12H-benzo[b]xanthen (Id)

2 g Ic in Äthanol wurden mit 40 ml 10proz. wäßr. NaOH 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die wäßr. Lösung wurde ausgeäthert und angesäuert. Id wurde abfiltriert, zuerst mit wäßr. $NaHCO_3$ -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und aus wäßr. Pyridin umkristallisiert; gelbe Nadeln, Schmp. 280° C.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75,48, H 4,40. Gef. C 75,40, H 4,50.

12-Oxo-1-allyloxy-3-methoxy-12H-benzo[b]xanthen (Ie)

1 g Id wurde in 100 ml trock. Aceton gelöst und mit 3 ml CH_3J und 5 g K_2CO_3 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Salze wurden abfiltriert, die Lösung eingedampft. Ie kristallisierte aus Alkohol in Form farbloser Nadeln, Schmp. 186° C.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,91, H 4,81. Gef. C 75,63, H 4,90.

12-Oxo-1-hydroxy-2-allyl-3-methoxy-12H-benzo[b]xanthen (If)

1 g Ie wurde in frisch destill. Dimethylanilin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern mit verd. HCl fiel If aus. Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 193° C; mit äthanol. $FeCl_3$ rote Färbung.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,91, H 4,81. Gef. C 76,20, H 4,90.

12-Oxo-1-acetoxy-2-allyl-3-methoxy-12H-benzo[b]xanthen (Ig)

Ig wurde durch Erhitzen von 0,1 g If mit 0,2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat in 3 ml Ac_2O dargestellt. Es kristallisierte aus Alkohol in Form farbloser Nadeln, Schmp. 187—188° C; mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion.

$C_{23}H_{18}O_5$. Ber. C 73,79, H 4,51. Gef. C 73,28, H 4,60.

*13-Oxo-4-methoxy-13H-benzof[*i*]furo[2,3-*a*]xanthen (II)*

Ozonisierter Sauerstoff (3proz., 150 ml/Min.) wurde 30 Min. hindurch durch eine Lösung von 0,5 g I in 60 ml CHCl_3 bei 0—5° C geleitet. Die Lösung wurde dann auf Raumtemp. gebracht und in Gegenwart eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (0,5 g, 5%) solange mit H_2 geschüttelt, bis die rasche Aufnahme nachgelassen hatte. Nach Filtrieren und Eindampfen der Lösung wurde ein hellbrauner, öliges Rückstand erhalten. (Der Aldehyd lieferte ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 245° C.) Der Rückstand wurde auf einem sied. Wasserbad 25 Min. mit 10 ml Orthophosphorsäure erhitzt; dann wurde gekühlt und auf zerstoßenes Eis gegossen, mit CHCl_3 extrahiert und die Unterphase mit wäßr. NaOH, dann mit Wasser gewaschen. Schließlich wurde die Chloroformlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. II, ein blaßgelber Festkörper, wurde aus Alkohol umkristallisiert: Nadeln, Schmp. 260° C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 75,95, H 3,79. Gef. C 75,6, H 3,79.