

## 241. Aktivierte Chinone: *O*- versus *C*-Addition von Phenolen; eine neue, regiospezifische Synthese von Xanthonen, Thioxanthonen und *N*-Methyl-9-acridonen

von Peter Müller, Thomas Venakis und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(22.VIII.79)

---

Activated quinones: *O*- versus *C*-addition of phenols. New regiospecific syntheses of xanthones, thioxanthones and *N*-methyl-9-acridones

### Summary

The acid catalyzed reaction of phenols with activated quinones, e.g. 2-methoxycarbonyl-1,4-benzoquinone or 2-acetyl-1,4-benzoquinone, leads to substituted biphenyl derivatives (*C,C*-addition) as has been previously described [1]. *O,C*-Addition of phenols has now been achieved by using 2-methoxypyridin or 4-dimethyl-aminopyridin [4] as basic catalysts. The resulting substituted diphenyl ethers can serve as convenient starting materials for regiospecific syntheses of substituted xanthones, especially for 1,4-dimethoxyxanthones.

Arylthiols and *N*-methyl-*N*-arylamines also react readily with activated quinones to give substituted di-aryl-thioethers and *N*-methyl-*N,N*-diarylamines respectively; both types of compounds are convenient materials for regiospecific syntheses of substituted thioxanthones and *N*-methyl-9-acridones.

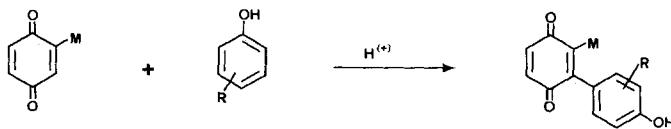
---

Bei säurekatalysierten Reaktionen zwischen Phenolen und aktivierten Chinonen, z.B. **1**, wurde bisher stets *C,C*-Verknüpfung zu substituierten Biphenylderivaten, z.B. **2**, beobachtet [1]. Nicht aktivierte Chinone reagieren mit Phenolen unter verschiedenen Bedingungen sowohl unter *C,C*- als auch unter *O,C*-Addition [2]. Vor kurzem wurde an **1a** auch eine photochemische Reaktion zum Phenoxychinon beobachtet [3]. Wir haben nun gefunden, dass *O,C*-Addition von Phenolen an aktivierte Chinone erreicht werden kann, wenn ein geeigneter basischer Katalysator verwendet wird:

Wird eine Lösung von Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (**1b**; MCB) in Äther mit 2-Methoxypyridin (**3**) versetzt, so bildet sich in rascher Reaktion das gelbe Phenoxychinon **4** in 60proz. Ausbeute<sup>1)</sup>. Noch höher ist die Ausbeute (80%), wenn 4-Dimethylaminopyridin (**5**; [4]) als basischer Katalysator eingesetzt wird. Die Verbindung **4**, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> besitzt u.a. folgende, strukturbeweisende Spektraldaten:

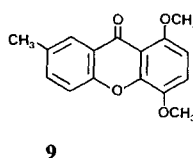
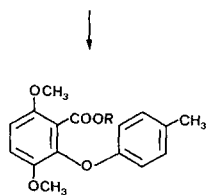
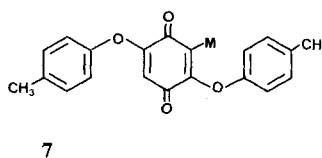
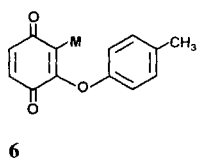
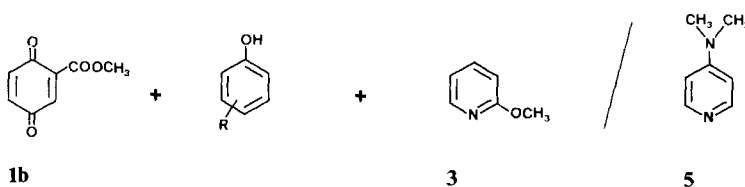
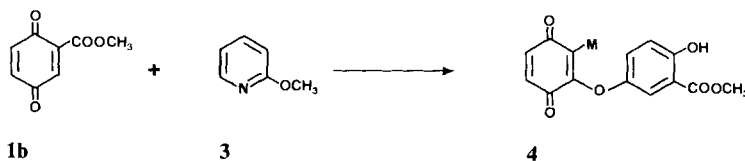
<sup>1)</sup> Bezogen auf isoliertes, kristallisiertes Produkt unter Berücksichtigung des Redoxprozesses.

Scheme 1



**1a**  $M = COCH_3$   
**1b**  $M = COOCH_3$

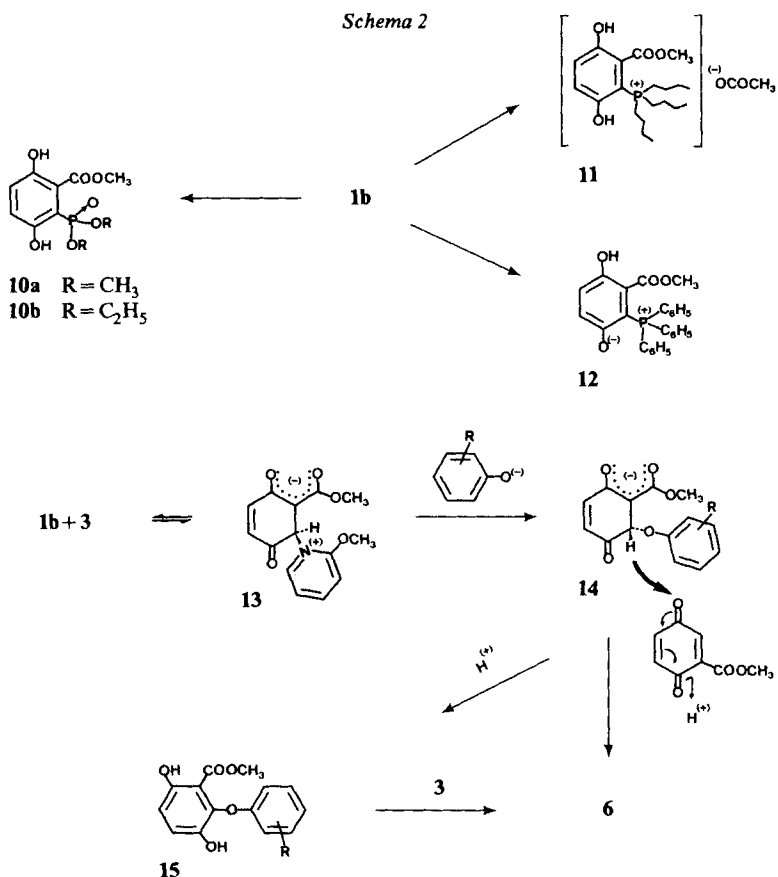
**2a**  $M = COCH_3$ ;  $R = H, \text{ Alkyl}, OCH_3 \text{ usw.}$   
**2b**  $M = COOCH_3$ ,  $R = H, \text{ Alkyl}, OCH_3 \text{ usw.}$



Die für einen Chinonester charakteristische, kurzweilige Carbonylabsorption erscheint bei  $1740\text{ cm}^{-12}$ ) und weitere Carbonylbanden bei  $1680$  (chelierter Ester am Benzolring),  $1660/1600$  (Chinon); im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum absorbieren  $\text{H-C}(5)$  und  $\text{H-C}(6)$  als Singulett bei  $6,76$ , die Ester-Methylgruppen bei  $3,62$  und  $3,92$  ppm. Die Aromatensignale bei  $6,93$  [ $\text{H-C}(5')$ ,  $d$ ,  $J=10$ ],  $7,21$  [ $\text{H-C}(6')$ ,  $d \times d$ ,  $J=3$  und  $10$  Hz] und  $7,49$  ppm [ $\text{H-C}(2')$ ,  $d$ ,  $J=3$ ] beweisen das Substitutionsmuster am Benzolring. Folglich ist **4** 2-Methoxycarbonyl-3-[3'-methoxycarbonyl-4'-hydroxyphenoxy]-1,4-benzochinon.

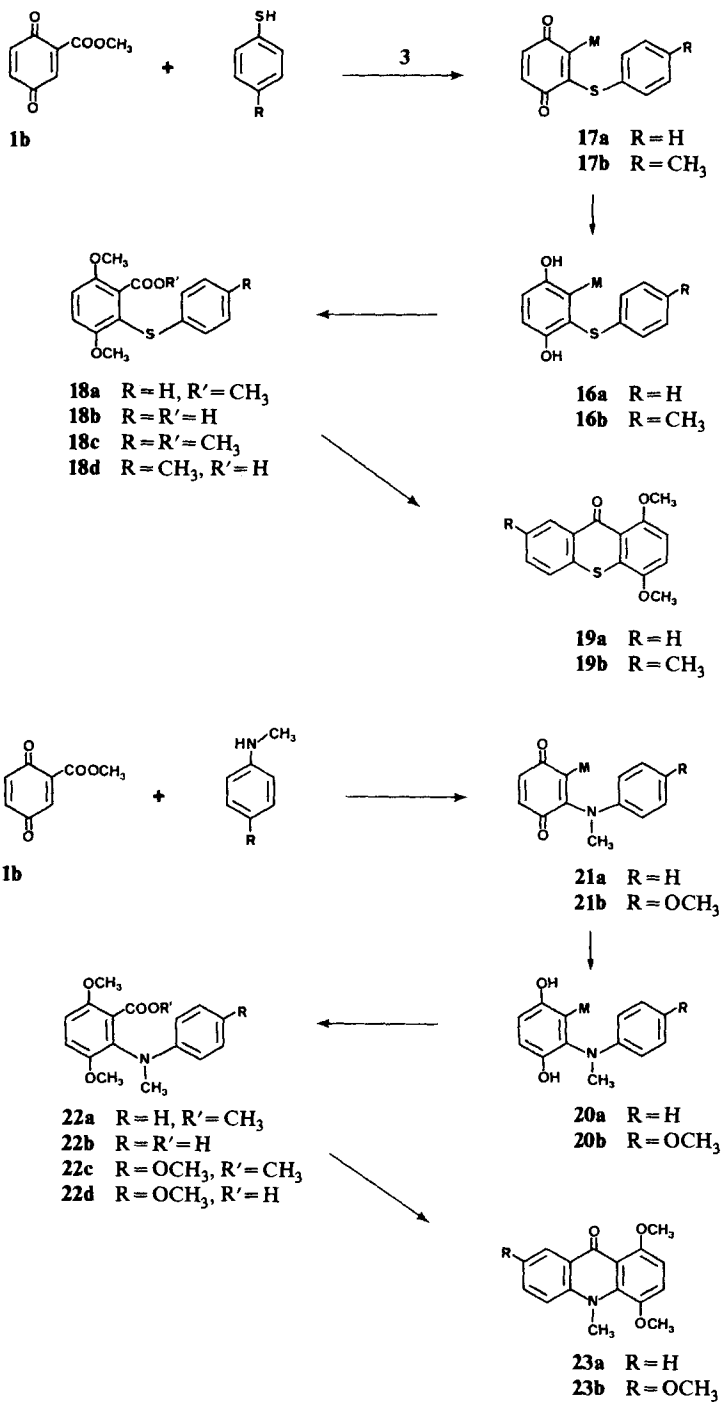
Diese Verbindung bildet sich offenbar sofort, sobald in der Reaktionslösung eine Spur von Gentsinsäuremethylester (Hydrochinon von **1b**) vorliegt. Nach seiner Addition an das Chinon und Dehydrierung des Adduktes zum Chinon durch überschüssiges **1b** bildet sich solange neuer Gentsinsäuremethylester, bis **1b** verbraucht ist.

Diese Additionsreaktion liess sich auch auf andere Phenole übertragen. Aus **1b** und einem Mol-Äquiv. *p*-Kresol entstand in Gegenwart von **3** oder **5** das rote



2) Vgl. die Daten ähnlicher Verbindungen in [5] und früheren Arbeiten dieser Reihe.

Schema 3



Phenoxychinon **6** (73%<sup>1)</sup>); mit *p*-Kresol im Überschuss bildete sich als Hauptprodukt das Doppeladdukt **7** (40%). Den Beweis für die O,C-Addition in **6** liefern die NMR.-Spektren mit dem Auftreten eines *A, A', B, B'*-Spinsystems der 4 Aromatenprotonen und die für Phenoläther typischen [6] Singulette bei 151,6 und 152,6 ppm.

Es ist vorauszusehen, dass noch zahlreiche andere Phenole mit der neuen Methode eine O,C-Verknüpfung mit MCB und vermutlich auch mit anderen aktivierten Chinonen eingehen werden. Damit eröffnet sich ein bequemer Weg zur regiospezifischen Synthese von substituierten Xanthonen. Sie verlaufen, wie wir am *p*-Kresyläther **6** zeigen, sehr leicht: Nach reduktiver Methylierung von **6** zu **8a** und Verseifung zur Carbonsäure **8b** ergab die Cyclisierung in Polyphosphorsäure das blassgelbe Xanthon **9<sup>b</sup>** (1,4-Dimethoxy-7-methyl-xanthon, Smp. 165-166°) in 60proz. Ausbeute.

Die Verwendung von **3** bzw. **5** als basische Katalysatoren für die geglückte O,C-Addition bedarf eines Kommentars:

Unter den zahlreichen Basen, die wir für die O,C-Addition der Phenole ausprobiert haben, befanden sich auch Phosphine<sup>4)</sup> und Phosphite. Sie erwiesen sich jedoch als ganz ungeeignet, da sie die stabilen P,C-Addukte **10**, **11** und **12** bildeten<sup>5)</sup>. Wir nehmen an, dass **3** und **5** die notwendige Konzentration an Phenolationen erzeugen und sich auch selbst an MCB addieren. Zwischenprodukte wie **13** sind wegen der Delokalisierung der negativen Ladung genügend stabil, um in einer S<sub>N</sub>2-Reaktion mit dem Phenolation in **14** überzugehen. Letzteres geht entweder durch Hydridübertragung direkt in das Chinon **6** über oder tautomerisiert sich zu **15**, das anschliessend in einer Redoxreaktion selbst wieder **6** liefert.

Sehr schnell verliefen analoge Additionen mit Thiophenol und Thiokresol an MCB. Die erhaltenen braunroten Chinone **17** wurden zu den entsprechenden Hydrochinonen reduziert und anschliessend methyliert; nach Verseifung der Estergruppe werden sie analog wie bei **8b** zu den Thioxanthonen **19** cyclisiert.

Verwendet man *N*-Methylaniline als Additions Komponenten, so bildet sich ohne zugesetzten Katalysator ein Gemisch von Hydrochinon **20** und Chinon **21**. Nach reduktiver Aufarbeitung (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) erhielten wir das hellgelbe Hydrochinon **20**. Methylierung und Verseifung zu **22b** bzw. **22d** und anschliessender Ringschluss führte zu den *N*-Methyl-9-acridonen **23**, leuchtend grünstichiggelbe Verbindungen mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz im langwelligen UV.

Damit ist ein neuer Zugang zur Herstellung von substituierten (speziell 1,4-dihydroxylierten) Thioxanthonen<sup>6)</sup> und *N*-Methyl-9-acridonen<sup>7)</sup> eröffnet.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für finanzielle Unterstützung und den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen. P.M. dankt der Sandoz AG, Basel, für ein Doktorandenstipendium.

3) Überblick über andere Xanthon-synthesen s. [7].

4) Tri-butylphosphin ist als Katalysator für *Michael*-Additionen beschrieben [8].

5) Über verwandte Arylphosphorverbindungen s. [9].

6) Zusammenfassung von anderen Synthesewegen s. [10].

7) Überblick über frühere Synthesen s. [11].

## Experimenteller Teil

**Vorbemerkungen.** Bezüglich verwendeter Apparate, allgemeiner Arbeitstechniken und Spektralangaben s. [1].  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem Varian-XL-100-15-Gerät mit Puls-Fourier-Transformiertheit und 620i-8k-Computersystem gemessen; als Zuordnungshilfen wurden Literaturstellen [6] [12] benutzt; ferner wurden, soweit möglich,  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungen gemessen und ausgewertet; nicht gesicherte Zuordnungen sind mit \*) gekennzeichnet.

1. *Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (1b, MCB)*. Gentsinsäuremethylester [13] wurde aus Wasser umkristallisiert und daraus mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  MCB nach [14] hergestellt.  $^{13}\text{C}$ -NMR. von 2,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (Gentsinsäuremethylester;  $\text{CDCl}_3$ )<sup>8)</sup>: C(1): 112,12, C(2): 155,08, C(3): 118,25, C(4): 124,08, C(5): 147,79, C(6): 114,86; Ester-CO: 170,07,  $\text{OCH}_3$ : 52,38 ppm. - MCB ( $\text{CDCl}_3$ ): C(1): 183,19, C(2): 137,26, C(3): 137,12\*, C(4): 187,02, C(5): 136,66\*, C(6): 136,33\*; Ester-CO: 163,31,  $\text{OCH}_3$ : 53,14 ppm. Zum Vergleich 2-Acetyl-1,4-benzochinon ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{CO}$ : 197,00, C(1): 185,79, C(2): 142,79, C(3): 136,93\*, C(4): 187,59, C(5): 136,61\*, C(6): 135,39\*,  $\text{CH}_3$ : 30,82 ppm.

2. *3-(4'-Hydroxy-3'-methoxycarbonyl-phenoxy)-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (4)*. Eine Lösung von 0,2 g MCB in 5 ml Äther wurde bei RT. und unter Rühren mit 0,12 ml 2-Methoxypyridin versetzt. Nach 60 Min. wurde die Lösung i.V. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute an gelben Kristallen 60 mg, Smp. 142-143°. - UV. ( $\text{CHCl}_3$ ): 245 (4,28), 319 (3,76), 384 (3,14);  $\lambda_{\text{min}}$  283 (3,22), 358 (3,17). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1740/1680 (Ester), 1660/1600 (Chinon). -  $^1\text{H}$ -NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,62 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,92 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,76 (s, 2 H, H-C(5) und H-C(6)); 6,93 (d,  $J=10$ , 1H, H-C(5')); 7,21 (d,  $J=10$  und 3, 1H, H-C(6')); 7,49 (d,  $J=3$ , 1H, H-C(2')); 10,62 (s, 1H, HO-C(4')). -  $^{13}\text{C}$ -NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): C(1): 183,76, C(2): 123,50, C(3): 151,42, C(4): 180,85, C(5): 134,75\*, C(6): 136,15\*, C(1'): 146,57, C(2'): 119,29, C(3'): 112,13, C(4'): 158,81, C(5'): 118,13, C(6'): 126,99; C(1)- $\text{COOCH}_3$ : 161,78, C(3')- $\text{COOCH}_3$ : 169,35. - MS.: 335 ( $M^+ + 2$ ), 333, 301, 270, 202, 147, 137, 107, 79, 59, 53.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8$  (332,26) Ber. C 57,83 H 3,64% Gef. C 57,90 H 3,91%

3. *3-(4'-Methylphenoxy)-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (6)*. Die Lösung von 1 g MCB in 20 ml Benzol wurde zunächst mit 2 g wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  und hierauf tropfenweise innert 20 Min. mit einer Lösung von 0,8 g *p*-Kresol in 10 ml Benzol+2 ml 3 bei RT. unter Rühren versetzt. Anschliessend wurde während 2 Std. weitergerührt, die Lösung filtriert, das Filtrat i.V. eingedampft und der Rückstand bei 0,001 Torr und 50° getrocknet. Nach oxydativer Aufarbeitung (25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,5 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 2 g  $\text{MgSO}_4$ , 60 Min. schütteln) chromatographierten wir an 200 g Kieselgel 60  $\text{PF}_{254}$  (Merck) mit Benzol/Essigester 20:1. Die rote Hauptzone ergab aus Chloroform/Hexan und Essigester/Diisopropyläther 0,6 g 3, bräunlichrote Kristalle mit Metallganz, Smp. 128°. - UV. (Äthanol): 219 (4,21), 279 (3,84), 341 (3,28);  $\lambda_{\text{min}}$  242 (3,75), 316 (3,19). - IR. (KBr): 1748 (Ester), 1687/1660 (Chinon). -  $^1\text{H}$ -NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,30 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -C(4')); 3,56 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,74 (s, 2 H, H-C(5) und H-C(6)); ca. 6,9 und 7,1 (*AA'**BB'*-System, nicht analysiert, 4 H, Arom.-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 20,7 (*qa*,  $\text{CH}_3$ -C(4')); 52,6 (*qa*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 118,4 (*d*, C(2') und C(6')); 123,4 (*s*, C(2)); 129,6 (*d*, C(3') und C(5')); 134,4/136,4 (*je d*, C(5) und/oder C(6)); 134,7 (*s*, C(4')); 151,6 (*s*, C(3)); 152,6 (aufgespaltenes *s*, C(1')); 161,8 (*s*, Ester-CO); 181 (aufgespaltenes *s*, C(4)); 183,8 (aufgespaltenes *s*, C(1)). - MS.: 274 ( $M^+ + 2$ ), 272 ( $M^+$ ), 242, 241, 174, 119, 91, 77, 65.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (272,26) Ber. C 66,17 H 4,44% Gef. C 66,58 (65,70) H 4,36% (4,36%)

4. *3,6-Bis(4-methylphenoxy)-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (7)*. Zu einer auf -80° gekühlten Lösung von 1,3 g *p*-Kresol und 20 mg 5 in 25 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 500 mg MCB in 50 ml Tetrahydrofuran gefügt. Nach 24 Std. Stehenlassen bei -75 bis -80° liessen wir das Gemisch langsam auf RT. erwärmen. Anschliessend wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroformlösung mit verd. HCl-Lösung und dann verd. NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Eindampfen erhielten wir 90 mg gelbe Kristalle aus Äther/Hexan, Smp. 125°. - UV. ( $\text{CHCl}_3$ ): 274 (4,30), 344 (3,44);  $\lambda_{\text{min}}$  310 (3,41). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1740 (Ester), 1670 (Chinon), 1280 (C-O-C). -  $^1\text{H}$ -NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 2,38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,61 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ );

<sup>8)</sup> Vgl. Gentsinsäure [15].

5,71 (s, 1H, H-C(5)); 6,9-7,3 (m, 8H, Arom.). - MS.: 380 ( $M^+ + 2$ ), 378 ( $M^+$ ), 271, 239, 229, 119, 108, 107, 91, 77, 65.

$C_{22}H_{18}O_6$  (378,36) Ber. C 69,83 H 4,80% Gef. C 70,02 H 4,97%

5. 3,6-Dimethoxy-2-(4-methylphenoxy)-benzoesäuremethylester (**8a**). Die Lösung von 0,5 g **2b** wurde in 25 ml Essigester mit 0,5 g 5proz. Pd/C zum Hydrochinon katalytisch reduziert und dieses nach Filtrieren und Eindampfen in 10 ml Äthanol unter Argon mit 4,5 ml Dimethylsulfat und 7,5 ml 30proz. KOH-Lösung unter Zusatz von 150 mg Ascorbinsäure bei 0° methyliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus Essigester/Diisopropyläther umkristallisiert; Ausbeute 360 mg farblose Nadeln, Smp. 101°. - UV. (Äthanol): 221 (4,26); 295 (3,69);  $\lambda_{\min}$  257 (3,14). - IR. (KBr): 1738 (Ester). -  $^1H$ -NMR. (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 2,27 (s, 3H,  $CH_3$ ); 3,67/3,73 und 3,82 (3 s, je 3H, 3  $OCH_3$ ); 6,6-7,1 (m, 6H, Arom.). - MS.: 302 ( $M^+$ ), 272, 255, 241.

$C_{17}H_{18}O_5$  (302,33) Ber. C 67,54 H 6,00% Gef. C 67,82 H 6,05%

6. 3,6-Dimethoxy-2-(4-methylphenoxy)-benzoesäure (**8b**). Die Lösung von 100 mg **8a** wurde in 10 ml 10proz. alkoholischer KOH (Äthanol/Wasser 1:1) bei 80° innerhalb von 6 Std. verseift. Die alkalische Lösung wurde eingengt, mit 10 ml Wasser verdünnt und darauf mit HCl neutralisiert. Die ausgefallene Säure wurde abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; Ausbeute 85 mg weisses Pulver, Smp. 170-171°. - UV. (Äthanol): 209 (4,31), 221 (4,28), 283 (3,63);  $\lambda_{\min}$  257 (3,19). - IR. (KBr): 2920 (OH von COOH), 1705 (CO). -  $^1H$ -NMR. (60 MHz,  $d_6$ -Aceton): 2,25 (s, 3H,  $CH_3$ ); 3,67/3,83 (je s, je 3H, 2  $OCH_3$ ); 6,62-7,18 (m, 6H, Arom.). - MS.: 288 ( $M^+$ ), 181.

$C_{16}H_{16}O_5$  (288,3) Ber. C 66,66 H 5,59% Gef. C 66,92 H 5,56%

7. 1,4-Dimethoxy-7-methyl-xanthon (**9**). Während 5 Std. wurden 75 mg **8b** mit 3 g PPS bei 70° gerührt, dann mit 10 ml Wasser versetzt und die wässrige Lösung 3mal mit je 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert; Ausbeute 42 mg blaugelbe Kristalle, Smp. 165-166°. - UV. (Äthanol): 206 (4,25), 232 (4,48), 258 (4,45), 367 (3,75);  $\lambda_{\min}$  216 (4,14), 246 (4,36), 290 (3,60), 320 (3,08). - IR. (KBr): 1665 (CO). -  $^1H$ -NMR. (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 2,46 (s, 3H,  $CH_3$ ); 3,98 (s, 6H, 2  $OCH_3$ ); 6,70 und 7,18 (AB-System,  $J = 8$ , 2H, H-C(2) und H-C(3)); 7,44 und 7,49 (AB-System,  $J = 6$  und 2, 2H, H-C(5) und H-C(6)); 8,08 (d,  $J = 2$ , 1H, H-C(8)). - MS.: 276 ( $M^+$ ), 255, 242, 227, 199.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270,29) Ber. C 71,10 H 5,22% Gef. C 71,35 H 5,49%

8. 3,6-Dihydroxy-2-methoxycarbonyl-phenyl-phosphonsäuredimethylester (**10a**). Die Lösung von 1,66 g MCB in 20 ml Benzol und 1 ml Eisessig wurde unter  $N_2$  langsam zu einer Lösung von 2 ml Trimethylphosphit in 20 ml Benzol getropft. Nach 90 Min. wurde eingedampft und der feste Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Essigester chromatographiert. Die blau fluoreszierende Substanz der ersten Zone wurde aus Äther umkristallisiert; Ausbeute 0,83 g, Smp. 121°. - UV. (Äthanol): 209 (4,21), 322 (3,84);  $\lambda_{\min}$  268 (1,24). - IR. (KBr): 3290 (cheliertes OH), 1720 (Ester). -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 3,78 (d,  $^3J = 12$ , 12H, 2P( $OCH_3$ ) $_2$ ); 3,91 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 7,12 (m, 2H, H-C(4), H-C(5)); 9,36 (s, 1H, H-O-C(3)); 11,11 (d,  $J = 1$ , 1H, H-O-C(6)).

$C_{10}H_{13}O_7P$  (276,18) Ber. C 43,48 H 4,74 P 11,21% Gef. C 43,19 H 4,58 P 11,00%

9. Diäthyl-(3,6-dihydroxy-2-methoxycarbonyl-phenyl)-phosphonat (**10b**). Die Lösung von 0,364 ml Triäthylphosphit in 10 ml Benzol wurde bei RT. mit 0,332 g MCB in 10 ml Benzol und 1 ml Eisessig versetzt. Nach 30 Min. wurde i.RV. eingedampft und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Die erste farblose Hauptzone wurde aus Äther umkristallisiert; Ausbeute 0,288 g, Smp. 85-86°. - UV. (Äthanol): 209 (4,26), 322 (3,83);  $\lambda_{\min}$  263 (4,26). - IR. (KBr): 3330 (cheliertes OH), 1710 (Ester). -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,34 (t,  $J = 7$ , 6H, 2  $CH_3$ ); 3,9 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 4,04-4,36 (m, 4H, 2  $CH_2$ ); 7,11 (m, 2H, H-C(4), H-C(5)); 9,32 (s, H-O-C(3)); 11,22 (d,  $J = 1$ , 1H, H-O-C(6)).

$C_{12}H_{17}O_7P$  (304,23) Ber. C 47,37 H 5,63 P 10,18% Gef. C 47,22 H 5,77 P 9,99%

10. Tributyl-(3,6-dihydroxy-2-methoxycarbonyl-phenyl)-phosphonium-acetat (**11**). Die Lösung von 0,5 ml Tributylphosphin in 20 ml Benzol wurde unter  $N_2$  tropfenweise mit einer äquimolaren benzolischen Lösung von MCB versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde nach 1 Std. Rühren

abfiltriert und aus Äthanol/Hexan umkristallisiert; Ausbeute 0,676 g, Smp. 131°. - UV. (Äthanol): 211 (4,23), 252 (3,57), 361 (3,64);  $\lambda_{\min}$  244 (3,61), 286 (2,29). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1730 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,72-0,78 (*m*, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,30 (*m*, 12 H, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,78 (*s*, 3 H, Acetat); 2,18 (*m*, 6 H,  $\text{P}(-\text{CH}_2-)_3$ ); 3,66 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 7,03 (*m*, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$  und  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 12,36 (*s*, 2 H,  $\text{HO}-\text{C}(3)$  und  $\text{HO}-\text{C}(6)$ ). - MS.: 368, 351, 339, 309, 297, 136.

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{P}$  (428,48) Ber. C 61,66 H 8,70 P 7,23% Gef. C 61,63 H 8,88 P 6,95%

11. 2-Triphenylphosphonio-4-hydroxy-3-methoxycarbonylphenolat (12). Zu 0,32 g Triphenylphosphin in 15 ml Benzol wurde eine benzolische Lösung von 0,2 g MCB und 1 ml Eisessig unter Rühren getropft. Nach 30 Min. wurde der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert. Aus Aceton/Äthanol/Hexan wurden 0,42 g gelbe Nadeln erhalten, Smp. 210°. - UV. (Äthanol): 207 (4,80), 393 (3,78);  $\lambda_{\min}$  302 (3,15). - IR. (KBr): 1730 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . (*d*<sub>4</sub>-Methanol): 2,86 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,64 (*d* × *d*, *J*<sub>5,6</sub> = 10, *J*<sub>6,p</sub> = 6, 1H,  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 7,10 (*d*, *J*<sub>5,6</sub> = 10, 1H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 7,44-7,86 (*m*, 15 H, Arom.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  (428,42) Ber. C 72,89 H 4,94 P 7,22% Gef. C 72,64 H 4,97 P 6,93%

12. 2-Methoxycarbonyl-3-phenylthio-1,4-benzochinon (17a). Die Lösung von 1 g MCB in 20 ml Benzol wurde mit 2 g  $\text{MgSO}_4$ , mit 0,8 g Thiophenol und 2 ml 3 in 10 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach 2 Std. wurde die Lösung filtriert und das Filtrat eingengt. Das ölige Rohprodukt wurde oxydativ aufgearbeitet ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , Methylenchlorid,  $\text{MgSO}_4$ ) und anschließend an einer Kieselsäule mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert; Ausbeute 0,65 g Öl. - UV. (Äthanol): 209 (4,18), 220 (4,14), 244 (4,01), 420 (3,14);  $\lambda_{\min}$  218 (4,13), 237. - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1746 (Ester), 1680 und 1664 (Chinon CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,39 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,76 und 6,85 (*AB*-System, *J* = 10, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$  und  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 7,34-7,57 (*m*, 5 H, Arom.). - MS.: 274 ( $\text{M}^+$ ), 244, 215.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  (274,30) Ber. C 61,30 H 3,67 S 11,69% Gef. C 61,07 H 3,93 S 11,64%

13. 3,6-Dimethoxy-2-phenylthio-benzoessäuremethylester (18a). Verbindung 17a (0,5 g) wurde in 50 ml Essigester katalytisch (0,2 g 5proz. Pd/C) reduziert. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde das Hydrochinon in 20 ml Methanol/Wasser 1:1 gelöst, mit 150 mg Ascorbinsäure versetzt und unter Argon mit 4 ml Dimethylsulfat und 5 ml 30proz. KOH-Lösung bei 0° methyliert. Überschüssiges Dimethylsulfat wurde bei 60° hydrolysiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Essigester/Diisopropyläther umkristallisiert; 0,33 g, Smp. 114°. - UV. (Äthanol): 213 (4,34), 239 (4,13), 310 (3,50);  $\lambda_{\min}$  230 (4,11), 284 (3,55). - IR. (KBr): 1730 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,59, 3,72 und 3,78 (3 *s*, 9 H, 3  $\text{OCH}_3$ ); 6,81 und 6,89 (*AB*-System, *J* = 8, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$  und  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 7,00-7,27 (*m*, 5 H, Arom.). - MS.: 304 ( $\text{M}^+$ ), 273, 257, 243.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (304,37) Ber. C 63,14 H 5,30 S 10,53% Gef. C 63,17 H 5,57 S 10,59%

14. 3,6-Dimethoxy-2-phenylthio-benzoessäure (18b). Durch 6stdg. Kochen unter Rückfluss in 10 ml 10proz. äthanolischer KOH-Lösung wurden 250 mg des Esters 18a verseift. Nach Eindampfen wurde der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen und mit Salzsäure tropfenweise angesäuert. Die ausgefallene Säure wurde abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 207 mg, Smp. 192-194°. - UV. (Äthanol): 208 (4,31), 235 (3,96), 279 (3,52), 306 (3,62);  $\lambda_{\min}$  269 (3,50), 287 (3,50). - IR. (KBr): 1730 (CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . (*d*<sub>6</sub>-Aceton, 60 MHz): 3,67 und 3,83 (2 *s*, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 7,02 und 7,11 (*AB*-System, *J* = 10, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$  und  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 7,18 (*m*, 5 H, Arom.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (290,34) Ber. C 62,05 H 4,86 S 11,04% Gef. C 62,16 H 5,13 S 10,71%

15. 1,4-Dimethoxy-thioxanthon (19a). Nach 5stdg. Rühren bei 70° von 100 mg 18b in 2 g PPS wurde das Gemisch mit 10 ml Wasser versetzt und die wässrige Lösung 3mal mit je 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther 54 mg hellbräunlich-gelbe Kristalle, Smp. 194-196°. - UV. (Äthanol): 208 (4,39), 255 (4,58), 321 (4,09), 396 (3,80);  $\lambda_{\min}$  233 (4,09), 288 (3,63), 345 (3,15). - IR. (KBr): 1640 (CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,00 (*s*, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 4,93 und 7,10 (*AB*-System, *J* = 9, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(2)$  und  $\text{H}-\text{C}(3)$ ); 7,36-7,62 (*m*, 3 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}-\text{C}(6)$  und  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 8,5 (2 *qa* red. auf 2 *t*, *J*<sub>8,7</sub> = 8, *J*<sub>8,6</sub> = 3, *J*<sub>8,5</sub> = 1, 1H,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ). - MS.: 272 ( $\text{M}^+$ ), 257, 243, 229.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$  (272,33) Ber. C 66,16 H 4,44 S 11,77% Gef. C 66,20 H 4,60 S 11,51%

16. 2-Methoxycarbonyl-2-(4'-methyl-phenylthio)-1,4-benzochinon (17b). Zu 1 g MCB in 20 ml Benzol und 2 g wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  wurden 0,9 g Thiokresol in 10 ml Benzol und 2 ml 3 innert



20 Min. unter Rühren getropft. Nach 2 Std. wurde die tiefrote Lösung filtriert und eingeengt. Nach oxydativer Aufarbeitung ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , Methylchlorid,  $\text{MgSO}_4$ ) wurde der rotbraune ölige Rückstand aus Äther umkristallisiert; rotbraune Kristalle, 0,7 g, Smp.  $102^\circ$ . - UV. (Äthanol): 208 (4,42), 224 (4,36), 245 (4,22), 312 (3,57), 425 (3,28);  $\lambda_{\text{min}}$  218 (4,35), 297 (3,50), 360 (3,14). - IR. (KBr): 1740 (Ester), 1675 und 1656 (Chinon-CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 3,41 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,77 und 6,86 (AB-System,  $J=10$ , 2 H, H-C(5) und H-C(6)); 7,21 und 7,43 (AA'BB'-Muster, nicht analysiert, 4 H, Arom.). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 21,2 (qa,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 52,2 (qa,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 123,8 (s, C(2)); 129,8 (d, C(2'), C(6')); 134,3 (s, C(4')); 134,8 (d, C(3'), C(5')); 136,1\* (d, C(5)); 136,4\* (d, C(6)); 140,0 (s, C(1')); 146,4 (s, C(3)); 162,3 (s, Estercarbonyl-C); 181,5\* (s, C(4)); 182,9\* (s, C(1)). - MS.: 290, 288 ( $M^+$ ), 258, 136.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (288,33) Ber. C 62,49 H 4,20 S 11,12% Gef. C 62,50 H 4,02 S 11,21%

17. 3,6-Dihydroxy-2-(4'-methyl-phenylthio)-benzoesäuremethylester (**16b**). Verbindung **17b** (1 g) wurde in Essigester (50 ml) mit 2 g 5proz. Pd/C katalytisch hydriert. Das gelbbraune Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 0,695 g farblose Kristalle, Smp.  $108\text{-}110^\circ$ . - UV. (Äthanol): 209 (4,46), 243 (4,12), 317 (3,79);  $\lambda_{\text{min}}$  231 (4,09), 285 (3,48). - IR. (KBr): 3320 (OH), 1715 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 3,77 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,93-7,25 (m, 6 H, Arom.); 10,25 (s, 1 H, HO-C(6)). - MS.: 290 ( $M^+$ ), 258.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (290,34) Ber. C 62,05 H 4,86 S 11,04% Gef. C 61,79 H 4,68 S 10,91%

18. 3,6-Dimethoxy-2-(4'-methyl-phenylthio)-benzoesäuremethylester (**18c**). Die Lösung von 0,5 g Hydrochinon **16b** in 20 ml Äthanol/Wasser 1:1 wurde nach Zugabe von 150 mg Ascorbinsäure unter Argon bei  $0^\circ$  tropfenweise mit 4 ml Dimethylsulfat und 8 ml 30proz. KOH-Lösung versetzt. Nach 6 Std. wurde überschüssiges Dimethylsulfat durch Erwärmen hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Kristallisation aus Essigester/Diisopropyläther lieferte farblose Kristalle; Ausbeute 0,29 g, Smp.  $132^\circ$ . - UV. (Äthanol): 214 (4,25), 236 (4,09), 308 (3,81);  $\lambda_{\text{min}}$  234 (4,09), 277 (3,54). - IR. (KBr): 1723 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 3,68, 3,80 und 3,87 (3 s, 9 H, 3  $\text{OCH}_3$ ); 6,87 (s, 2 H, H-C(4) und H-C(5)); 6,98 und 7,12 (AA'BB'-System, nicht analysiert, 4 H, Arom.). - MS.: 318 ( $M^+$ ), 271, 257.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$  (318,40) Ber. C 64,13 H 5,70 S 10,07% Gef. C 63,89 H 5,71 S 9,96%

19. 3,6-Dimethoxy-2-(4'-methyl-phenylthio)-benzoesäure (**18d**). Durch Kochen in 10 ml 10proz. alkoholischer KOH-Lösung unter Rückfluss wurden 200 mg Ester **18c** verseift. Nach 6 Std. wurde eingedampft, der Rückstand in 10 ml Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Carbonsäure wurde abfiltriert und aus Aceton/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 156 mg, Smp.  $204^\circ$ . - UV. (Äthanol): 209 (4,47), 305 (3,79);  $\lambda_{\text{min}}$  271 (3,64). - IR. (KBr): 1704 (CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $d_6$ -Aceton): 2,22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 3,63 und 3,78 (2 s, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 7,05 (m, 6 H, Arom.). - MS.: 304 ( $M^+$ ), 271, 257, 197.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (304,37) Ber. C 63,14 H 5,30 S 10,53% Gef. C 63,44 H 5,50 S 10,65%

20. 1,4-Dimethoxy-7-methyl-thioxanthon (**19b**). Es wurden 50 mg **18d** in 2 g Polyphosphorsäure während 2 Std. auf  $80^\circ$  erhitzt. Das rotbraune ölige Gemisch wurde in 10 ml Wasser aufgenommen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit Essigester extrahiert. Aus Essigester/Diisopropyläther wurden 42 mg feine gelbe Nadeln erhalten, Smp.  $148\text{-}149^\circ$ . - UV. (Äthanol): 205 (4,34), 257 (4,56), 322 (4,00), 400 (3,78);  $\lambda_{\text{min}}$  232 (3,97), 290 (3,63), 347 (3,12). - IR. (KBr): 1637 (CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(7)$ ); 3,96 und 3,97 (2 s, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 6,89 und 7,05 (AB-System,  $J=8$ , 2 H, H-C(2) und H-C(3)); 7,38 und 7,46 (AB-System,  $J=7$ ,  $J=2$ , 2 H, H-C(6) und H-C(5)); 8,27 (br. s,  $J=2$ , 1 H, H-C(8)). - MS.: 286 ( $M^+$ ), 271, 243.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  (286,35) Ber. C 67,11 H 4,93 S 11,19% Gef. C 67,23 H 5,21 S 10,87%

21. 3,6-Dihydroxy-2-(N-methyl-anilino)-benzoesäuremethylester (**20a**). Die Lösung von 2 g Gentisinsäuremethylester und 1,25 g N-Methylanilin in 40 ml Äther wurde auf  $0^\circ$  abgekühlt. Nach Zugabe von 8 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 4 g  $\text{MgSO}_4$  wurde während 16 Std. intensiv geschüttelt. Die tiefblaue Lösung wurde hierauf durch *celite* filtriert, das Filtrat mit 10proz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung reduziert und das Rohprodukt, ein gelbbraunes Öl, an einer Kieselsäure mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Die gelbe Zone an der Front lieferte 1,5 g **20a**, aus Äther/Hexan hellgelbe Kristalle, Smp.  $118^\circ$ . - UV. (Äthanol):

206 (4,32), 241 (4,20), 298 (3,71);  $\lambda_{\min}$  227 (4,09), 276 (3,51). - IR. (KBr): 3380 (OH), 1670 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 3,14 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,51 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5,70 (s, 1 H,  $\text{HO-C(3)}$ ); 6,44-7,18 (m, 5 H, Arom.); 6,86 und 7,17 (AB-System,  $J=9$ , 2 H,  $\text{H-C(4)}$  und  $\text{H-C(5)}$ ); 10,36 (s, 1 H,  $\text{HO-C(6)}$ ). - MS.: 273 ( $M^+$ ), 241, 226, 212, 77.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (273,29) Ber. C 65,93 H 5,53 N 5,13% Gef. C 65,97 H 5,26 N 4,87%

22. 3,6-Dimethoxy-2-(N-methyl-anilino)-benzoesäuremethylester (22a). Die Lösung von 1 g 20a in 30 ml Äthanol/Wasser 9:1 wurde eisgekühlt und unter  $\text{N}_2$  15 ml 30proz. KOH und 9 ml Dimethylsulfat abwechslungsweise so zugetropft, dass die Lösung stets alkalisch blieb. Nach 2 Std. wurde das Gemisch auf 60° erwärmt und eine weitere Std. gerührt. Anschliessend wurde der Niederschlag abfiltriert und mit verd. Salzsäure und Wasser gründlich gewaschen. Aus Äthanol/Wasser wurden 0,64 g weisse Plättchen erhalten, Smp. 95°. - UV. (Äthanol): 207 (4,30), 241 (4,16), 295 (3,88);  $\lambda_{\min}$  220 (4,10), 272 (3,61). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1730 (Ester). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,14 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C-N}$ ); 3,60, 3,63 und 3,79 (3 s, 9 H, 3  $\text{OCH}_3$ ); 6,54-7,21 (m, 5 H, Arom.); 6,82 und 6,94 (AB-System,  $J=9$ , 2 H,  $\text{H-C(4)}$  und  $\text{H-C(5)}$ ). - MS.: 301 ( $M^+$ ); 286, 270, 242, 211.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$  (301,345) Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65% Gef. C 67,58 H 6,35 N 4,64%

23. 3,6-Dimethoxy-2-(N-methyl-anilino)-benzoesäure (22b). Durch 6stdg. Kochen in 10 ml äthanolischer (50proz.) KOH-Lösung unter Rückfluss wurden 0,65 g Ester 22a verseift. Nach Eindampfen i.R.V. wurde der Rückstand in 5 ml Wasser gelöst und mit HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde mit Essigester extrahiert und das Rohprodukt aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0,45 g farblose Kristalle, Smp. 185-186°. - UV. (Äthanol): 208 (4,35), 243 (4,19), 295 (3,86);  $\lambda_{\min}$  221 (4,09), 269 (3,55). - IR. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1750 und 1710 (CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $d_6$ -Aceton): 3,12 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,6 und 3,8 (2 s, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 6,47-7,16 (m, 7 H, Arom.). - MS.: 287 ( $M^+$ ), 272, 242, 226, 211, 77, 51.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  (287,318) Ber. C 66,89 H 5,96 N 4,88% Gef. C 66,81 H 6,02 N 4,82%

24. 1,4-Dimethoxy-10-methyl-9-acridon (22a). Die Lösung von 1 g Säure 22b in 10 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 20 Tropfen konz. Phosphorsäure versetzt und 10 Min. bei 70° gerührt. Die Lösung wurde augenblicklich rotbraun. Nach Eindampfen wurde der rotbraune ölige Rückstand mit 15 ml 20proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung schwach basisch gemacht. Das stark fluoreszierende Acridon wurde mit Essigester extrahiert und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 0,63 g leuchtend grünstichig-gelbe Nadeln, Smp. 80°. - UV. (Äthanol): 206 (4,24), 263 (4,58), 316 (3,92), 407 (3,87);  $\lambda_{\min}$  229 (3,84), 284 (3,43), 342 (2,93). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000, 2940, 2840, 1635 (CO), 1600. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,83 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C-N}$  und  $\text{CH}_3\text{O-C(4)}$ ); 3,93 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O-C(1)}$ ); 6,58 und 7,04 (AB-System,  $J=9$ , 2 H,  $\text{H-C(2)}$  und  $\text{H-C(3)}$ ); 7,07-7,63 (m, 3 H,  $\text{H-C(5)}$ ,  $\text{H-C(6)}$ ,  $\text{H-C(7)}$ ); 8,29 ( $d \times d$ ,  $J=8$  und  $J=2$ , 1 H,  $\text{H-C(8)}$ ). - MS.: 269 ( $M^+$ ), 254, 226, 75, 58.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (269,303) Ber. C 71,36 H 5,61 N 5,20% Gef. C 71,14 H 5,82 N 5,48%

25. 3-(N-Methyl-4'-anisidino)-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (21b). Ein Gemisch aus 2 g MCB, 20 ml Benzol und 4 g wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  wurde tropfenweise mit 0,85 g N-Methyl-4-anisidin in 10 ml Benzol versetzt (starke violette Verfärbung). Nach 3 Std. wurde das Gemisch nach der üblichen Methode oxydativ aufgearbeitet und das ölige Rohprodukt an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Aus Aceton/Petroläther umkristallisiert: 0,64 g violette Kristalle, Smp. 114°. - UV. (Äthanol): 207 (4,21), 241 (4,22), 530 (3,54);  $\lambda_{\min}$  216 (4,17), 362 (2,98). - IR. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1730 (Ester), 1680 und 1641 (Chinon-CO). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,57 und 3,82 (2 s, 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 6,60 und 6,70 (AB-System,  $J=10$ , 2 H,  $\text{H-C(5)}$  und  $\text{H-C(6)}$ ); 6,89 und 7,08 (AA'BB'-System, nicht ausgewertet, 4 H,  $\text{H-C(2')}$ ,  $\text{H-C(3')}$ ,  $\text{H-C(5')}$  und  $\text{H-C(6')}$ ). - MS.: 303, 301 ( $M^+$ ), 270, 256, 242.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_5$  (301,30) Ber. C 63,78 H 5,02 N 4,65% Gef. C 63,85 H 5,10 N 4,95%

26. 3,6-Dimethoxy-2-(N-methyl-4'-anisidino)-benzoesäuremethylester (22c). Die Lösung von 1 g 21b in 30 ml Äther wurde mit 10proz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zum Hydrochinon reduziert. Die Ätherphase wurde abgetrennt, eingedampft und das verbleibende Hydrochinon in 30 ml Äthanol/Wasser 9:1 aufgenommen. In die eisgekühlte Lösung wurden 15 ml 30proz. KOH-Lösung und 9 ml Dimethylsulfat im Wechsel derart eingetropt, dass die Lösung stets alkalisch blieb. Nach 3 Std. wurde auf dem Wasserbad bei 60° während 1 Std. weitergerührt. Der weisse Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen.

Aus Aceton/Hexan wurden 0,61 g weisse Nadeln erhalten, Smp. 135°. - UV. (Äthanol): 210 (4,30), 230 (4,15), 305 (3,86);  $\lambda_{\min}$  221 (4,13), 279 (3,63). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3002, 2956, 2910, 2840, 1735 (Ester). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-N); 3,62, 3,64, 3,70 und 3,79 (4 s, 12 H, 4 OCH<sub>3</sub>); 6,54 und 6,71 (AA'BB'-System, nicht ausgewertet, 4 H, H-C(2'), H-C(3'), H-C(5') und H-C(6')). - MS.: 331 (M<sup>+</sup>), 316, 300, 270, 121.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (331,37) Ber. C 65,24 H 6,39 N 4,23% Gef. C 64,97 H 6,50 N 4,38%

27. 3,6-Dimethoxy-2-(N-methyl-4'-anisidino)-benzoesäure (22d). Durch 6stdg. Kochen in 10 ml 10proz. äthanolischer (50proz.) KOH-Lösung unter Rückfluss wurden 0,5 g 22c verseift. Der Alkohol wurde i.RV. entfernt und die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete. Die Säure wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0,42 g, Smp. 205-206°. - UV. (Äthanol): 207 (4,44), 243 (4,19), 306 (3,84);  $\lambda_{\min}$  222 (4,15), 274 (3,58). - IR. (KBr): 1725 (Ester). - <sup>1</sup>H-NMR. (d<sub>6</sub>-DMSO): 2,99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-N); 3,53, 3,60 und 3,73 (3 s, 9 H, 3 OCH<sub>3</sub>); 6,39 und 6,66 (AA'BB'-System, nicht ausgewertet, 4 H, H-C(2'), H-C(3'), H-C(5') und H-C(6')); 6,95 und 7,01 (AB-System, J = 10, 2 H, H-C(5) und H-C(6)). - MS.: 317 (M<sup>+</sup>), 302.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> (319,35) Ber. C 64,34 H 6,04 N 4,41% Gef. C 64,45 H 6,20 N 4,32%

28. 1,4,7-Trimethoxy-10-methyl-9-acridon (23b). Die Lösung von 0,2 g 22d in 5 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 5 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und 3 Min. auf 90° erhitzt. Die ursprünglich farblose Lösung wurde dabei rasch rotbraun. Das Gemisch wurde anschliessend in 10proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gegossen (Verfärbung von rotbraun nach gelb). Die wässrige Lösung wurde mit Essigester ausgeschüttelt. Aus Benzol/Petroläther wurden 152 mg leuchtend gelbe Kristalle erhalten, Smp. 97°. - UV. (Äthanol): 208 (4,35), 269 (4,35), 227 (3,69), 425 (3,90);  $\lambda_{\min}$  232 (3,99), 302 (3,50), 352 (2,76). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1605 (CO). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,63 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-N); 3,67, 3,80 und 3,84 (3 s, 9 H, 3 OCH<sub>3</sub>); 6,42 und 6,85 (AB-System, J = 8, 2 H, H-C(2) und H-C(3)); 7,06 und 7,17 (AB-System, J<sub>5,6</sub> = 9, J<sub>6,8</sub> = 2, 2 H, H-C(6) und H-C(5)); 7,71 (d, J = 2, 1 H, H-C(8)). - MS.: 299 (M<sup>+</sup>), 284, 256.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (299,33) Ber. C 68,22 H 5,73 N 4,68% Gef. C 68,14 H 5,69 N 4,47%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Kuser, M. Inderbitzin, J. Brauchli & C. H. Eugster, *Helv.* 54, 980 (1971).
- [2] H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Záhorsky & D. Bormann, *Liebigs Ann. Chem.* 676, 10 (1964); H. Ulrich & R. Richter, *Houben-Weyl* (Ed. E. Müller) 7/3a, Thieme 1977, S. 176ff.
- [3] K. Maruyama, N. Narita & Y. Miyagi, *Chemistry Letters* 1978, 1033.
- [4] W. Steglich & G. Höfle, *Angew. Chemie* 1969, 1001; G. Höfle, W. Steglich & H. Vorbrüggen, *ibid.* 1978, 612.
- [5] N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber & C. H. Eugster, *Helv.* 49, 1794 (1966).
- [6] E. Breitmaier, G. Haas & W. Voelter, 'Atlas of Carbon-13 NMR Data' (Verbindung Nr. 633), Heyden 1975; LeRoy F. Johnson & W. C. Jankowski, 'Carbon-13-NMR spectra', Wiley-Interscience 1972, Spektrum Nr. 433.
- [7] R. C. Elderfield, 'Heterocyclic Compounds', Band 2, John Wiley & Sons 1951, S. 419; J. C. Roberts, *Chem. Revs.* 61, 591 (1961); J. W. A. Findlay, P. Gupta & J. R. Lewis, *J. chem. Soc. C* 1969, 2761; R. C. Ellis, W. B. Whalley & K. Ball, *J. chem. Soc. C* 1976, 1377.
- [8] D. A. White & M. M. Baizer, *Tetrahedron Letters* 1973, 3597.
- [9] F. Ramirez & S. Dershowitz, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5614 (1956); *idem*, *ibid.* 81, 4338 (1959); F. Ramirez, *Pure appl. Chemistry* 9, 338 (1967); M. Arshad, A. Beg & M. S. Siddiqui, *Tetrahedron* 22, 2203 (1966); I. G. M. Campbell & I. D. R. Stevens, *Chem. Commun.* 1966, 505.
- [10] S. Coffey, in Rodd's 'Chemistry of Carbon Compounds', Band IV, Elsevier 1977, S. 391ff.
- [11] J. M. F. Gagan, in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Ed. A. Weissberger & E. C. Taylor, Band 9 (Ed. R. M. Acheson), John Wiley 1973, S. 141ff; S. Skonieczny, *Heterocycles* 6, 1036 (1977).
- [12] S. Berger & A. Rieker, *Tetrahedron* 28, 3123 (1972).
- [13] K. Brunner, *Mh. Chem.* 34, 916 (1913).
- [14] N. Rabjohn, 'Org. Synthesis', Band IV, John Wiley 1964, S. 548.
- [15] K. Násfay Scott, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8566 (1972).