

## 94. Synthesen von Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinonen, einschliesslich der Ecklonochinone A und B sowie der Isoecklonochinone A und B

von Walter Leo Lütolf<sup>1)</sup>, Roland Prewo, Jost H. Bieri, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster\*

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

(14.II.85)

---

### Syntheses of Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-quinones Including the Ecklonoquinones A and B and the Isoecklonoquinones A and B

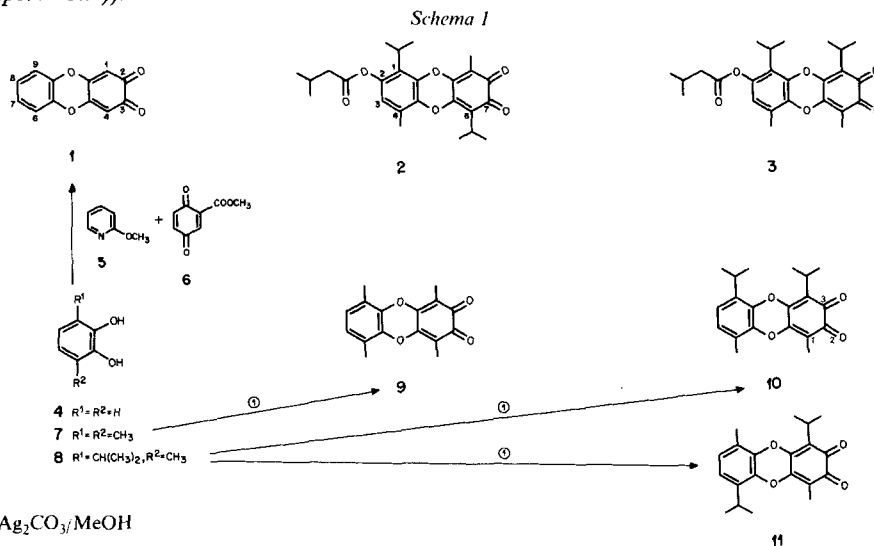
Oxidation of monomesyloxy-substituted pyrocatechols with MnO<sub>2</sub> in toluene using phase-transfer conditions leads in high yield to monomesyloxy-substituted dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-quinones with loss of one mesyloxy group. In this way, ecklonoquinone A (**2**), ecklonoquinone B (**3**), isoecklonoquinone A (**43**), and isoecklonoquinone B (**44**) were prepared. Their structures are based on X-ray analyses of ecklonoquinone-A leucoacetate (**45**) and the mesyloxy-substituted quinone **20**. The reddish-violet dibenzodioxin-diquinone **49** was prepared from an intermediate of the iso-series. The parent compound **1** has been synthesized in yields better than 50% from pyrocatechol and methyl 2,5-dioxo-2,5-dihydrobenzoate as oxidant and 2-methoxypyridin as catalyst. To rationalize the specific effect on the dimerisation step of the mesyloxy group, the intermediacy of 1,4-quinone monoacetals is proposed. This also applies to a proposed biogenetic scheme.

---

**1. Einleitung.** – Zwanzig Jahre nachdem *Forsyth et al.* [2] unter den zahlreichen Produkten, welche durch Einwirkung von 'Polyphenoloxydase' auf Brenzcatechin entstehen, erstmals das unsubstituierte Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinon (**1**) entdeckt und charakterisiert hatten, konnten wir aus Blattdrüsen der südafrikanischen Labiate *Plectranthus ecklonii* BENTH. die ersten natürlichen Vertreter dieses Verbindungstypus isolieren [3]. Sie wurden als Ecklonochinone bezeichnet mit der zusätzlichen Bezeichnung A für das weniger polare und B für das polarere, an Kieselgel stärker haftende Chinon. Beide erwiesen sich als Isovaleriansäureester von 7-Hydroxydibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinon, substituiert mit je einer CH<sub>3</sub>- und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Gruppe in jedem carbocyclischen Ring, wobei keine Beweise erbracht werden konnten, ob dem Ecklonochinon A das durch die Alkylgruppen zentrosymmetrisch oder spiegelbildlich substituierte Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-Gerüst zukomme oder nicht. Aus NMR-spektroskopischen Gründen bevorzugten wir für Ecklonochinon A Struktur **3** (spiegelbildliches Grundgerüst) bzw. für Ecklonochinon B Struktur **2** (zentrosymmetrisches Grundgerüst). Wie im folgenden gezeigt wird, trifft diese Annahme nicht zu: *Ecklonochinon A hat Struktur 2 und demzufolge ist Ecklonochinon B als 3 zu formulieren.* Die Ecklonochinone können als Derivate des 6-Hydroxy-thymohydrochinons (= 6-OH-substituiertes 2-Methyl-5-(1-methyl-äthyl)benzol-1,4-diol) aufgefasst werden. Die isomeren Isoecklonochinone, die sich vom 3-Hydroxy-thymohydrochinon herleiten, wurden als biogenetisch mögliche, jedoch als Naturstoffe noch unbekannt Verbindungen ebenfalls synthetisiert.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation [1].

**2. Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinone durch dimerisierende Oxydation von strukturell einheitlichen Brenzcatechinen** (s. *Schema 1*). – Wird Brenzcatechin (**4**) mit Iodat in einem Zweiphasensystem nach [2] oxydiert, so entsteht das Dibenzodioxinchinon **1** nur in bescheidenen Ausbeuten (*ca.* 10%). Zahlreiche Versuche zur Verbesserung ergaben schliesslich die Bildung von **1** aus **4** in 50–60proz. Ausbeute, wobei die dimerisierende Oxydation mit 2-Methoxypyridin (**5**)/2,5-Dioxo-2,5-dihydrobenzoesäure-methylester (**6**) in einem nichtprotischen Lösungsmittel ausgeführt wurde<sup>2)</sup> (neue Spektraldaten von **1** im *Exper. Teil*<sup>3)</sup>).



Für die dimerisierende Oxydation von 3,6-Dimethylbrenzcatechin (**7**)<sup>4)</sup> zu **9** bewährte sich  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf *Celite* nach [5] (54% **9** als leuchtend rote Kristalle)<sup>5)</sup>. Analoge Oxydation von 3-Methyl-6-(1-methyläthyl)brenzcatechin (**8**) gab erwartungsgemäss ein Gemisch, welches nach HPLC-chromatographischer Trennung die brillantroten Chinone **10** (15%) und **11** (17%) sowie ein rotbraunes Monomethoxyderivat von **10** oder **11** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ ;  $\text{CH}_3\text{O}$ - neben der  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe im aromatischen Ring) lieferte. Die Chinone **10** und **11** weisen dasselbe Verteilungsmuster der Alkylgruppen wie die Ecklonochinone auf. Sie erlaubten aufgrund ihrer NMR-Spektren (s. *Kap. 8*) erstmals Schlüsse auf die korrekte Struktur von **2** und **3** [1].

**3. Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinone durch dimerisierende Oxydation von strukturell verschiedenen Brenzcatechinen** (s. *Schema 2*). – Für eine gezielte Synthese der beiden Ecklonochinone wurden zunächst die Diaryläther **12–15** als geeignete Ausgangsmaterialien in Betracht gezogen, da angenommen werden durfte, dass durch die stufenweise

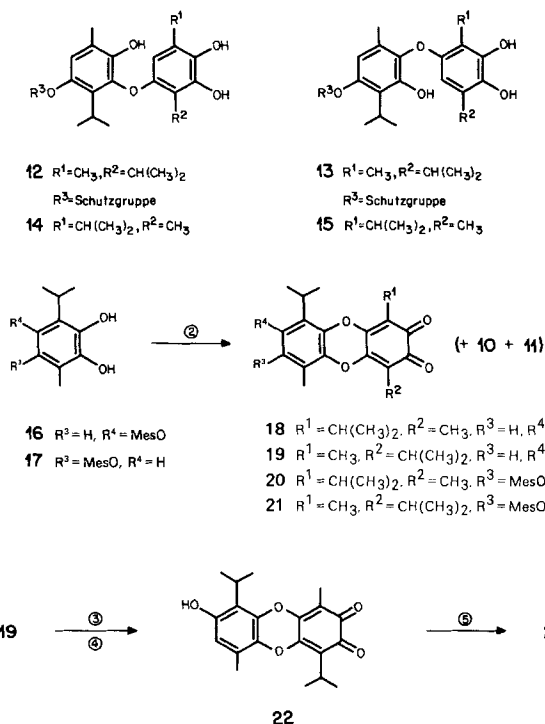
<sup>2)</sup> Diese Reaktion wurde von Dr. *Th. Venakis* 1979 ausgearbeitet. Das 2-Methoxypyridin steuert die Reaktion in der Weise, dass die *O*-Addition des Phenols an das aktivierte Chinon schneller abläuft als seine *C*-Addition; vgl. [4].

<sup>3)</sup> Die in [2] erwähnte Bildung eines ‘brillant blue phenazine’ aus **1** und 1,2-Benzoldiamin können wir nicht bestätigen. Erwartungsgemäss entsteht ein gelbes Phenazin aus **1**.

<sup>4)</sup> Herstellung der substituierten Brenzcatechine, s. *Kap. 10*.

<sup>5)</sup> Das Oxydationsverfahren mit **5/6** kam hier nicht zur Anwendung.

## Schema 2



②  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$  mit **8** oder  $\text{MnO}_2/\text{Dicyclohexano[18]kronen-6/Toluol}$  ohne **8**; ③  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ ; ④  $\text{MnO}_2$ ; ⑤ Isovalerylchlorid/Pyridin.

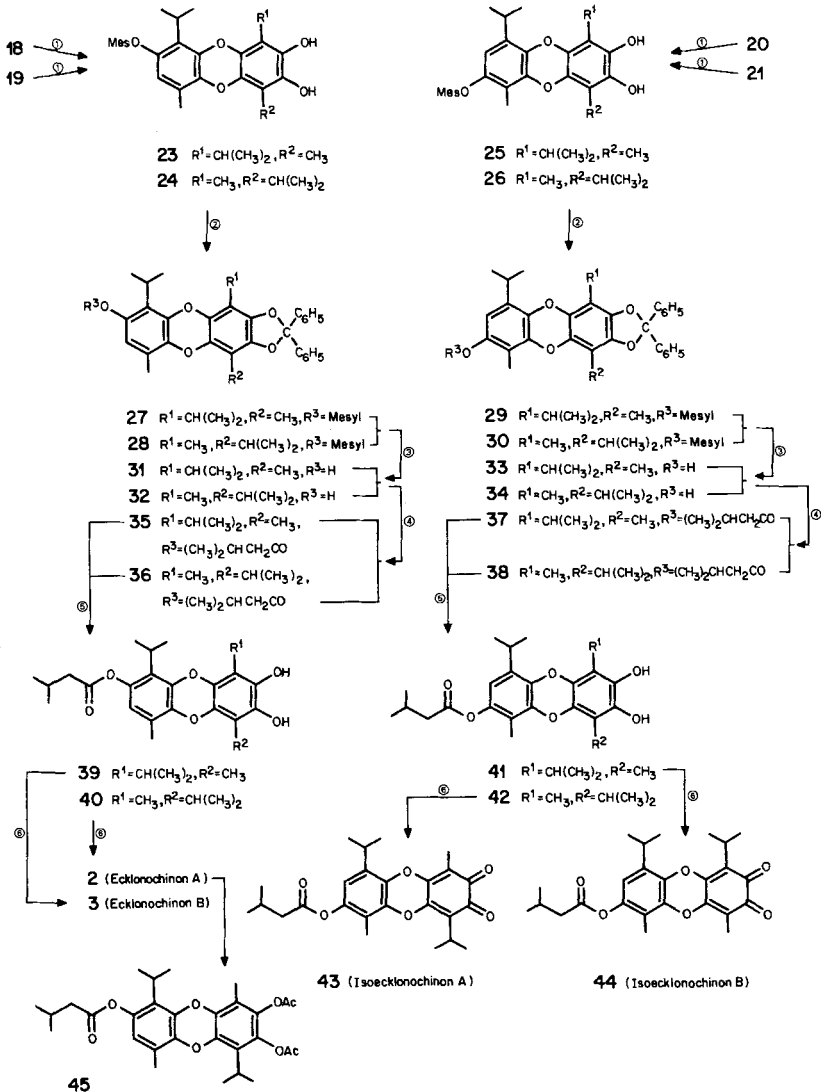
erfolgenden Schritte einer Dehydrierung zum Chinon, der intramolekularen Phenolat-Addition mit nachfolgender erneuter Dehydrierung die gesuchten Grundkörper von **2** und **3** gebildet würden<sup>6)</sup>. Da jedoch Synthesen von solchen Diaryläthern ihre eigenen Probleme bieten, wurde zunächst die Oxydation der Gemische **16/8** bzw. **17/8** versucht.

Der Mesylrest wurde deshalb als Schutzgruppe gewählt, weil wir annahmen, dass ein mesyloxy-substituiertes Brenzcatechin ein höheres Oxydationspotential als **8** aufweise und demzufolge im postulierten Dehydrierung/Additionsmechanismus vorwiegend als nucleophiler Partner vorliege. Damit hofften wir, die symmetrische Dibenzodioxin-Bildung zu **10** und **11** zu unterdrücken. Entgegen unserer Erwartungen bildeten sich mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  neben den gewünschten Chinonen **18–21** auch die Chinone **10** und **11** in beträchtlichen Mengen, wodurch die chromatographische Trennung sehr erschwert wurde. Nach zahlreichen Oxydationsversuchen wurde entdeckt, dass  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{KMnO}_4$  unter Phasentransfer-Bedingungen in einem aprotischen Lösungsmittel wie Toluol ausgezeichnete Ausbeuten der Chinone **18–21** ergab, und dass die Anwesenheit des Brenzcatechins **8** als Reaktionspartner nicht notwendig ist, da eine Mesyloxygruppe während der Reaktion abgespalten wird (s. Kap. 4).

<sup>6)</sup> Auf diesem Weg wurde in [2] das Chinon **1** in 68proz. Ausbeute hergestellt.

**4. Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinone durch dimerisierende Oxydation von mesyloxy-substituierten Brenzcatechinen (s. Schema 2).** – Wurde das mesyloxy(MesO)-substituierte Brenzcatechin **16** unter Zusatz von Dicyclohexano[18]kronen-6 in Toluol gelöst (**16** ist in Toluol allein kaum löslich) und darauf allmählich mit  $\text{MnO}_2$  bei RT. versetzt, so bildeten sich die Chinone **18/19** in Ausbeuten bis zu 95%. Analoge Resultate, wenn auch mit geringerer Gesamtausbeute, wurden mit dem Brenzcatechin **17** erzielt. Die Gemische **18/19** bzw. **20/21** liessen sich leicht an mit Oxalsäure belegtem Kieselgel nach [6] chroma-

Schema 3



$\textcircled{1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\textcircled{2}$  Dichlordiphenylmethan,  $\text{CHCl}_3/\alpha$ -Pinen,  $80^\circ$ ;  $\textcircled{3}$   $\text{LiAlH}_4$ , THF,  $60^\circ$ ;  $\textcircled{4}$  Isovalerylchlorid/Pyridin;  $\textcircled{5}$   $\text{Pd}/\text{H}_2$ ,  $100^\circ$ ;  $\textcircled{6}$   $\text{MnO}_2$ .

tographisch trennen, wobei **18** und **19** als rubinrote Kristalle und **20** und **21** als zinnoberrote Plättchen erhalten wurden (Strukturbestimmungen: vgl. Kap. 6 und 8). In dieser neuen und präparativ ergiebigen Dimerisierung lenkt die MesO-Gruppe die Reaktion und bringt gleichzeitig die notwendige Schutzfunktion für die sich anschliessenden Syntheseschritte mit.

Entgegen der bisherigen Erfahrungen über die schwierige Entfernung der MesO-Gruppe an aromatischen Verbindungen [7] zeigte sich in eigenen Versuchen, dass sie sich am Dibenzodioxin-Gerüst mühelos mit  $\text{LiAlH}_4$  reduzieren lässt, wobei das Phenol freigesetzt wird. So liess sich **19** ohne Schwierigkeiten zum Triol reduzieren und mit  $\text{MnO}_2$  zum 1,2-Chinon **22** oxydieren (98%; rotbraune, sehr schwerlösliche Verbindung). Leider ergaben zahlreiche Versuche, dass *O*-Acylierungen an **22** mit Isovalerylchlorid mit nur geringer und zudem nicht reproduzierbarer Ausbeute das gesuchte Ecklonochinon A (**2**) ergaben. Aufspaltungen des Dibenzodioxin-Ringes standen im Vordergrund, so dass dieser Weg verlassen wurde.

**5. Synthese der Ecklonochinone A und B sowie der Isoecklonochinone A und B** (s. Schema 3). – Die Mesyloxychinone **18–21** wurden einzeln mit Dithionit reduziert und die erhaltenen Hydrochinone **23–26** anschliessend in  $\text{CHCl}_3/\alpha$ -Pinen mit 1,1-Dichlor-1,1-diphenylmethan bei  $80^\circ$  acetalisiert ( $\rightarrow$  Mesyloxyacetale **27–30**). Nach Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$  bei  $60^\circ$  wurden die Hydroxyacetale **31–34** erhalten. Anschliessende Veresterung mit Isovalerylchlorid/Pyridin ergab in hoher Ausbeute die Ester **35–38**. Die Hydrogenolyse der Acetalschutzgruppe konnte mit  $\text{Pd}/\text{H}_2$  bei  $100^\circ$  und leicht erhöhtem Druck ausgeführt werden ( $\rightarrow$  Hydrochinone **39–42**). Nach Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  wurden die Chinone **2, 3, 43** und **44** erhalten. Ecklonochinon A (**2**, rote Nadeln) war nach Spektren und Schmp. mit der aus *P. ecklonii* erhaltenen, weniger polaren Verbindung und Ecklonochinon B (**3**, rote flache Prismen) mit der polaren Verbindung aus *P. ecklonii* identisch. Chinon **43** (rote Nadeln) soll als Isoecklonochinon A und **44** (rote Blättchen mit starkem Oberflächenglanz) als Isoecklonochinon B bezeichnet werden.

**6. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 20 und 45**<sup>7)</sup>. Einkristalle von **20** wurden nach der Diffusionsmethode aus  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  gewonnen. Sie wiesen allerdings eine nur geringe Qualität auf. Gute Kristalle von **45** wurden durch Kristallisation aus EtOH gewonnen [3]. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) im ' $\omega$ -scan'-Modus durchgeführt. Daten, s. Tab. 1. Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst<sup>8)</sup>.

Wie sich bei den Verfeinerungen herausstellte, ist bei **20** die  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe an C(1)<sup>9)</sup> geringfügig ungeordnet; dasselbe trifft für den Isovalerylrest in **45** in noch stärkerem Mass zu. Für die Atome C(23), C(25), und C(26) der Isovalerylgruppe konnten 2 Lagen verfeinert werden. Alle H-Atome mit Ausnahme jener der Isovalerylgruppe mit der geringeren Besetzung wurden einer Differenz-Fourierrechnung entnommen und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Bei **20** wurden alle H-Atome mit Ausnahme jener der ungeordneten  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe ebenfalls mit einer Differenz-Fourierrechnung bestimmt, konnten aber abgesehen von H–C(8) nur mit Beschränkungen verfeinert werden. Die C- und O-Atome sowie das S-Atom wurden anisotrop verfeinert. In der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung mit ca. 50 Variablen pro Block bei **45** [8b], bzw. ca. 100 bei **20** [8a] wurden die Parameter zur Konvergenz gebracht.

Zeichnungen der beiden Molekeln **45** und **20** sind in den Fig. 1 und 2 zu finden. Die von den thermischen Parametern von **45** angezeigte Schwingung ist wohl zumindest

<sup>7)</sup> Ausgeführt von R. P. und J. H. B. Atomkoordinaten, thermische Parameter, Bindungslängen, Bindungswinkeln etc. können bei J. H. B. erlangt werden.

<sup>8)</sup> Für **20** mit SHELXTL, Rev. 3.0 [8a]; für **45** mit XTL (MULTAN) [9].

<sup>9)</sup> Numerierung siehe Fig. 1 und 2.

Tab. 1. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **45** und **20**

|   | <b>45</b>   | <b>20</b>   |
|---|---|---|
| Kristallisiert aus                              | CH <sub>3</sub> OH  | CHCl <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O  |
| Kristallfarbe                                   | farblos   | orangerot   |
| Kristalltemperatur                              | –140°   | –80°  |
| Raumgruppe                                      | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>  |
| Formel der asymmetrischen Einheit               | C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>                              | C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> S                            |
| <i>Gitterparameter</i>                          |   |   |
| Zahl der hierfür zentrierten Reflexe im Bereich | 25  | 72  |
|   | 21° <  2θ  < 28°  | 24° <  2θ  < 37°  |
| <i>a</i>  | 9,221(2) Å  | 14,068(4) Å   |
| <i>b</i>  | 15,283(3) Å   | 9,657(2) Å  |
| <i>c</i>  | 21,933(3) Å   | 19,460(6) Å   |
| β   | 116,03(1)°  | 128,39(3)°  |
| <i>Datensammlung</i>                            |   |   |
| 2θ <sub>max.</sub>                              | 50°   | 50°   |
| Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe          | 4888  | 3640  |
| Absorptionskoeffizient                          | 0,8 cm <sup>-1</sup>  | 1,9 cm <sup>-1</sup>  |
| <i>Verfeinerung</i>                             |   |   |
| Zahl der verwendeten Reflexe                    | 4888  | 1779  |
| Kriterium hierfür                               | –   | <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )   |
| Zahl der Variablen                              | 505   | 312   |
| Blockung (Variablen/Block, ca.)                 | 50  | 100   |
| <i>Gewichtsschema</i>                           |   |   |
|   | (σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> ) + 0,0004 <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> | (σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> ) + 0,0004 <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> |
| <i>R</i>  | 0,084   | 0,088   |
| <i>R</i> <sub>w</sub> (RG im SHELXTL)           | 0,055   | 0,089   |

teilweise auf geringe Lageänderungen der Atome in der Molekel mit einer anderen Konformation der Isovalerylgruppe zurückzuführen. Andernfalls wären grössere Temperaturfaktoren in der entsprechenden Richtung für diese Gruppe zu erwarten. Allerdings zeigen die thermischen Parameter von **20** zum Teil einen ähnlichen Effekt. Bemerkenswert ist, dass das Dibenzodioxinsystem in **45** dachförmig abgewinkelt ist, wobei O(5)

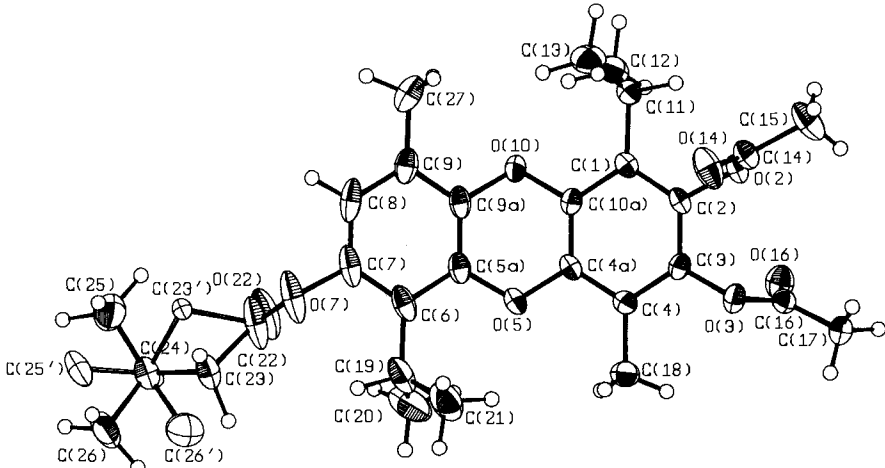


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von **45**. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Gerüstnumerierung willkürlich.

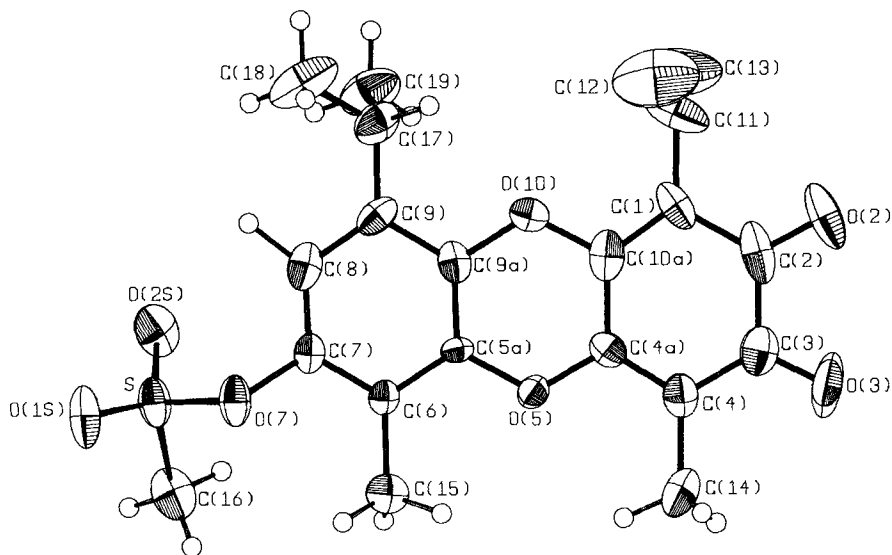


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von **20**. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Gerüstnummerierung willkürlich.

und O(10) den Scheitel bilden mit einem Winkel von  $151^\circ$ , während dieses System in **20** in Übereinstimmung mit [10–12] ungefähr planar ist. Alle C,C- und C,O-Bindungen dieses Ringsystems liegen bei **45** zwischen 1,39 und 1,42 Å (unkorrigiert für Schwingungen bzw. Unordnung). Die C,O-Bindungen des im Prinzip antiaromatischen mittleren Ringes sind deshalb etwas länger als z. B. in den aromatischen Furanen (typische Längen 1,36–1,37 Å). Bei **20** zeigen die Bindungslängen des Ringes C(1) bis C(10a) den *ortho*-chinoiden Charakter dieses Ringes an, s. Fig. 3. Die geschätzten Standardabweichungen der erwähnten Bindungslängen betragen bei **45** 0,002–0,004 Å, bei **20** 0,008–0,019 Å.

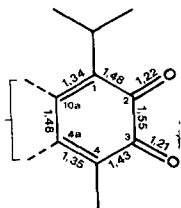
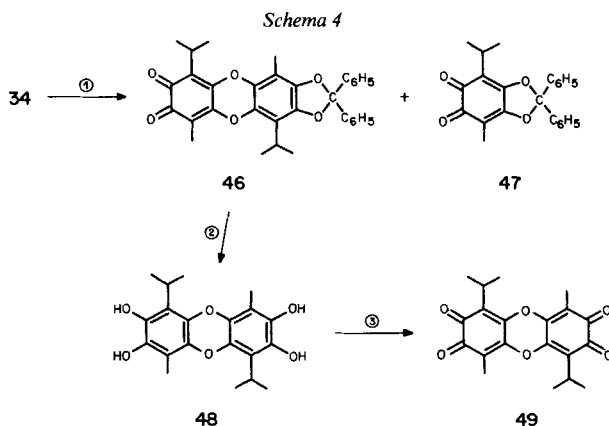


Fig. 3. Einige Bindungslängen von **20** in Å. Gerüstnummerierung willkürlich.

**7. Synthese eines Dibenzodioxin-2,3,7,8-dichinons** (s. Schema 4). – Zur einwandfreien Zuordnung von Signalen in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der bisher synthetisierten Dibenzodioxinchinone **2**, **3**, **10**, **11**, **18** und **21** war ein Dibenzodioxin mit zwei chinoiden Ringen und einer Alkylsubstitution wie bei den Ecklono- und Isoecklonochinonen sehr erwünscht.

Da vorauszusehen war, dass ein solches Di-*o*-chinon sehr reaktiv sein würde mit hoher Aufspaltungstendenz am 1,4-Dioxinring, mussten sehr milde und spezifische Oxydationsbedingungen verwendet werden. Das geschützte Acetal **34** liess sich mit Benzoesäureninsäureanhydrid nach [13] zum *o*-Chinon **46** oxydieren (37–48%). Als Nebenprodukt wurde das Benzochinon **47** nachgewiesen, das offensichtlich durch nucleophile Addition an C(4a)/C(10a) mit nachfolgender Spaltung der betreffenden C–O-Bindungen und



ⓐ  $(C_6H_5SeO)_2O/THF$ ; ⓑ  $H_2/Pd/THF/100^\circ$ ; ⓒ  $MnO_2$ .

Oxydation zum Chinon entstanden sein muss. Das *o*-Chinon **46** wurde durch katalytische Reduktion entacetalisiert und das Tetrol ohne weitere Reinigung zum Dibenzo-dioxin-2,3,7,8-dichinon **49** oxydiert (60%; rotviolette Nadeln). Die Verbindung ist gegenüber nucleophilen Reagenzien sehr empfindlich.

**8. Spektroskopische Eigenschaften der Dibenzo[*b,e*][1,4]dioxin-2,3-chinone.** – *NMR-Spektren.* Die Ergebnisse von umfangreichen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Untersuchungen sind in *Tab. 2* zusammengestellt. Unter anderm ersetzen sie die Daten der Ecklonochinone A und B, welche in [3] mitgeteilt wurden. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen C-Atomen wurde aufgrund der  $^1H$ -gekoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren getroffen. Sie erlauben die unmittelbare Unterscheidung zwischen Ecklonochinonen einerseits und Isoecklonochinonen andererseits. Diese kann auch mit hochaufgelösten  $^1H$ -NMR-Spektren getroffen werden, da nur bei diesen eine  $^4J$ -Kopplung zwischen  $H-C(j)$  und  $CH_3-C(k)$  auftritt; s. *Tab. 2*.

Die unerwartet grosse Ähnlichkeit vergleichbarer chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten ermöglicht *keine* sichere Unterscheidung zwischen den Dibenzo-dioxin-2,3-chinonen mit zentrosymmetrischem ('A'-Reihe) oder spiegelsymmetrischem ('B'-Reihe) Grundkörper. Eine zwar deutliche paramagnetische Verschiebung der  $CH_3$ -Gruppen in der 'A'-Reihe, die vermutlich durch die gegenüberstehenden  $(CH_3)_2CH$ -Gruppen bewirkt ist, scheint uns diagnostisch zu wenig gesichert. Entsprechende starke Effekte finden sich z. B. bei 1,8-Dimethylnaphthalin, wo die aus sterischen Gründen bedingte Valenzwinkelaufweitung starke  $\gamma$ - (+ 6ppm!) und  $\delta$ -Effekte (> + 6ppm!) bewirkt [14].

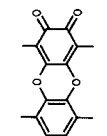
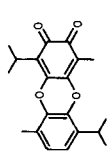
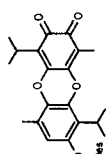
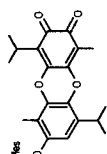
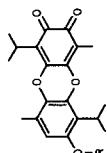
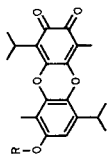
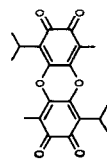
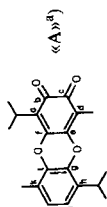
Die Synthese des Dichinons **49** erlaubte nun die sichere Zuordnung der C-Atome e und f im Chinonring. Sie absorbieren bei tieferem Feld (ca. 148 ppm) als die C-Atome g und l im Benzolring (ca. 135–137 ppm); vgl. [3].

Substituenten am Benzolring beeinflussen die chemischen Verschiebungen der C-Atome im Chinonring nicht. Am Aromat beschränken sich die Effekte auf die in der Literatur bekannten [14] [15] Einflüsse ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Effekte). Diagnostisch vertretbare Hinweise zur Unterscheidung zwischen der 'A'- und 'B'-Reihe haben wir keine festgestellt.

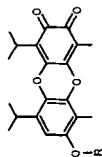
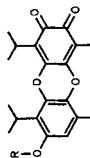
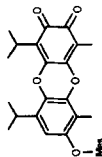
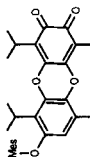
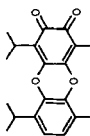
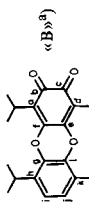


Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von Dibenzo[b,e]dioxin-2,3-chinonen

| «A»-Reihe                               | 11   | 19   | 21  | 2  | 43 <sup>b)</sup>                                    | 49 <sup>b)</sup>                                 |
|---|--|--|---|--|---|--|
|   |  |  |   | (R = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ )   | (R = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ )      |  |
| $^1\text{H}$ -NMR-Spektren              |  |  |   |  |   |  |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(a)$  | 1,31<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,33<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,32<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )              | 1,31<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,28<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )              | 1,29<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(a)$  | 3,39<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,34<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,48<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ )    | 3,27<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,37<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ )    | 3,34<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(h)$  | 1,34<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,46<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,32<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )              | 1,37<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,30<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )              | 1,29<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(h)$  | 3,48<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,50<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,49<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ )    | 3,43<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) | 3,44<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ )    | 3,34<br>( <i>quint.</i> , $^3J = 7, 1\text{H}$ ) |
| $\text{CH}_3-\text{C}(d)$               | 2,11 (s, 6H)                                     | 2,12 (s, 3H)                                     | 2,16 (s, 3H)  | 2,13 (s, 3H)                                     | 2,08 (s, 3H)  | 2,07 (s, 3H)                                     |
| $\text{CH}_3-\text{C}(k)$               | 2,42 (s, 3H)                                     | 2,43 (br. s, 3H)                                 | 2,40 (s, 3H)  | 2,40 (s, 3H)                                     | 2,20 (s, 3H)  | 2,07 (s, 3H)                                     |
| H-C(i)                                  | 7,02 (s, 1H)                                     | 7,02 (s, 1H)                                     | 7,05 (s, 1H)  | 7,05 (s, 1H)                                     | 6,74 (s, 1H)  | —  |
| H-C(j)                                  | 7,02 (s, 1H)                                     | 7,05 (br. s, 1H)                                 | —   | 6,70 (s, 1H)                                     | —   | —  |
| $\text{CH}_3\text{SO}_3$                | —  | 3,25 (s, 3H)                                     | 3,25 (s, 3H)  | —  | —   | —  |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ | —  | —  | —   | 1,07<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )           | 1,07<br>( $d$ , $^3J = 7, 6\text{H}$ )              | —  |
|   | —  | —  | —   | 2,2–2,7 (m, 3H)                                  | 2,2–2,6 (m, 3H)                                     | —  |
| $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren           |  |  |   |  |   |  |
| C(a)                                    | 115,4 (s)  | 124,8 (m)  | 124,8 (m)   | 124,0 (m)  | 124,5 (s)   | 126,9 (s)  |
| C(b)                                    | $\delta$   | 178,9 ( $d$ , $^3J = 5$ )                        | 178,6 ( $d$ , $^3J = 5$ )                           | 178,3 ( $d$ , $^3J = 5$ )                        | 178,5 (s)   | 177,9 (s)  |
| C(c)                                    | 115,4 (s)  | 179,2 ( $q$ , $^3J = 4$ )                        | 178,8 ( $q$ , $^3J = 4$ )                           | 178,6 ( $q$ , $^3J = 4$ )                        | 178,7 (s)   | 178,2 (s)  |
| C(d)                                    | —  | 115,5 ( $q$ , $^3J = 7$ )                        | 115,8 ( $q$ , $^2J = 7$ )                           | 115,3 ( $q$ , $^2J = 7$ )                        | 115,3 (s)   | 118,2 (s)  |
| C(e)                                    | —  | 149,4 ( $q$ , $^3J = 5$ )                        | 148,5 ( $q$ , $^3J = 5$ )                           | 148,5 ( $q$ , $^3J = 5$ )                        | 148,7 (s)   | 146,8 (s)  |
| C(f)                                    | —  | 149,1 ( $d$ , $^3J = 4,5$ )                      | 148,3 ( $d$ , $^3J = 4,5$ )                         | 148,4 ( $d$ , $^3J = 5$ )                        | 148,4 (s)   | 146,4 (s)  |
| C(g)                                    | —  | 135,3 (m)  | 134,1 ( <i>dd</i> , $^3J_{trans} = 10, ^3J = 4,5$ ) | 136,5 (br. $d$ , $^3J = 6$ )                     | 133,5 (s)   | 146,4 (s)  |
| C(i)                                    | —  | 136,2 (m)  | 135,7 ( <i>dd</i> , $^3J_{trans} = 10,5, ^3J = 4$ ) | 136,5 (br. $q$ , $^3J = 4$ )                     | 134,2 ( <i>dq</i> , $^3J_{trans} = 10,4, ^3J = 4$ ) | 146,8 (s)  |
| C(h)                                    | 124,3 (s)  | 128,1 (m)  | 135,2 (m)   | 126,1 (m)  | 134,5 (s)   | 126,9 (s)  |
| C(l)                                    | 125,7 (d)  | 142,1 ( $^1J$ , $^2J = ^3J = 5$ )                | 116,0 ( <i>dd</i> , $^1J = 164, ^3J = 5$ )          | 143,8 ( <i>dd</i> , $^2J = 4, ^3J = 5$ )         | 115,3 (d)   | 177,9 (s)  |
| C(i)                                    | 125,7 (d)  | 120,3 ( <i>dq</i> , $^1J = 163, ^3J = 5$ )       | 143,4 ( <i>quint.</i> , $^2J = ^3J = 5$ )           | 120,2 ( <i>dq</i> , $^1J = 163, ^3J = 5$ )       | 145,4 (s)   | 178,2 (s)  |



| C(k)   | 124,3 (s)  | 124,4 (m)  | 125,3 (q, <sup>2</sup> J = 6)  | 118,5 (q, <sup>2</sup> J = 6)  | 124,3 (q, <sup>2</sup> J = 6)  | 116,8 (s)                        | 118,2 (s) |
|--|------------|--|--|--|--|----------------------------------|-----------|
| CH <sub>3</sub> -C(d)                                | 7,8 (2 q)  | 7,9 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 8,8 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 7,9 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 8,4 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 7,6 (q)                          | 8,2 (q)   |
| CH <sub>3</sub> -C(k) } <sup>c</sup>                 | 14,7 (2 q) | 15,5 (qd, <sup>1</sup> J = 131, <sup>3</sup> J = 5)                    | 15,8 (qd, <sup>1</sup> J = 131, <sup>3</sup> J = 5)                    | 10,0 (q, <sup>1</sup> J = 131)   | 15,5 (qd, <sup>1</sup> J = 129, <sup>3</sup> J = 5)  | 9,3 (q)                          | 8,2 (q)   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(a)              |            | 20,0 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 20,2 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 19,9 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 20,2 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5)   | 19,7 (q)                         | 19,8 (q)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(b)              |            | 24,4 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,7 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,5 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,7 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,3 (d)                         | 24,6 (d)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              |            | 22,4 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 20,8 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 22,1 (q, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5) | 20,5 (q, <sup>1</sup> J = 129, <sup>2</sup> J = 3, <sup>3</sup> J = 5)   | 20,0 (q)                         | 19,8 (q)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              |            | 27,2 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 26,7 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 27,3 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 26,0 (dm, <sup>1</sup> J = 129)  | 27,1 (d)                         | 24,6 (d)  |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                      |            |  | 38,7 (q, <sup>1</sup> J = 140)   | 38,3 (q, <sup>1</sup> J = 140)   | 22,4 (qm, <sup>1</sup> J = 125);<br>25,7 (d br. m, <sup>1</sup> J = 125);<br>43,1 (oct., <sup>1</sup> J = 129, <sup>3</sup> J = 5);<br>171,3 (d, <sup>2</sup> J = 7, <sup>3</sup> J = 3) | 22,2 (q)<br>25,6 (d)<br>42,9 (t) |           |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO |            |  |  |  |  | 170,9 (s)                        |           |



10<sup>b)</sup>

18

20

3

44<sup>b)</sup>

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren

|  |                                       |                                    |                                       |  |   |
|--|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(a)              | 1,31 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)      | 1,34 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)   | 1,32 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)      | 1,33 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)                 | 1,29 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)                    |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(b)              | 3,45 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H) | 3,49 (d, <sup>3</sup> J = 7, 1H)   | 3,45 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H) | 3,37 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H)            | 3,45 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H)               |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              | 1,34 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)      | 1,43 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)   | 1,32 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)      | 1,36 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)                 | 1,32 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)                    |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              | 3,48 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H) | 3,51 (d, <sup>3</sup> J = 7, 1H)   | 3,45 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H) | 3,47 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H)            | 3,45 (quint., <sup>3</sup> J = 7, 1H)               |
| CH <sub>3</sub> -C(d)                                | 2,10 (s, 3H)                          | 2,08 (s, 3H)                       | 2,07 (s, 3H)                          | 2,08 (s, 3H)                                     | 2,07 (s, 3H)  |
| CH <sub>3</sub> -C(k)                                | 2,38 (s, 3H)                          | 2,38 (d)                           | 2,33 (s, 3H)                          | 2,36 (s, 3H)                                     | 2,18 (s, 3H)  |
| H-C(i)   | 7,01 (s, 1H)                          | 7,05 (q, <sup>4</sup> J = 1,5, 1H) | 7,04 (s, 1H)                          | 6,68 (s, 1H)                                     | 6,76 (s, 1H)  |
| H-C(j)   | 7,01 (s, 1H)                          | 3,26 (s, 3H)                       | —                                     | —  | —   |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                      |                                       |                                    | 3,23 (s, 3H)                          |  |   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO |                                       |                                    |                                       | 1,08 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)<br>3,33 (m, 3H) | 1,07 (d, <sup>3</sup> J = 7, 6H)<br>2,2-2,7 (m, 3H) |

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren

|  |           |  |  |  |           |
|--|-----------|--|--|--|-----------|
| C(a)   | 124,0 (s) | 124,6 (m)  | 124,5 (m)  | 124,1 (m)  | 123,9 (s) |
| C(b)   | 179,0 (s) | 178,7 (d, <sup>3</sup> J = 5)  | 178,5 (d, <sup>3</sup> J = 5,5)  | 178,7 (d, <sup>3</sup> J = 5)  | 178,3 (s) |
| C(c)   | 179,2 (s) | 178,9 (q, <sup>3</sup> J = 4)  | 178,7 (q, <sup>3</sup> J = 4)  | 178,8 (q, <sup>3</sup> J = 4)  | 178,5 (s) |
| C(d)   | 115,6 (s) | 116,0 (q, <sup>2</sup> J = 7)  | 115,8 (q, <sup>2</sup> J = 7)  | 115,5 (q, <sup>2</sup> J = 7)  | 115,4 (s) |
| C(e)   | 149,3 (s) | 148,5 (q, <sup>3</sup> J = 4,5)  | 148,4 (q, <sup>3</sup> J = 5)  | 148,6 (q, <sup>3</sup> J = 5)  | 148,5 (s) |
| C(f)   | 149,0 (s) | 147,5 (q, <sup>3</sup> J = 4,5)  | 148,0 (d, <sup>3</sup> J = 4,5)  | 147,9 (d, <sup>3</sup> J = 5)  | 148,1 (s) |
| C(g)   | 135,5 (s) | 137,2 (br. d, <sup>3</sup> J = 6)  | 133,9 (dd, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 10,5, <sup>2</sup> J = 4,5)   | 136,4 (br. d, <sup>3</sup> J = 6)  | 132,8 (s) |
| C(l)   | 136,1 (s) | 135,4 (dq, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 10,5, <sup>3</sup> J = 4)     | 136,4 (br. q, <sup>3</sup> J = 4)  | 134,1 (dq, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 10,5, <sup>3</sup> J = 4)     | 136,0 (s) |
| C(h)   | 134,7 (s) | 127,6 (m)  | 135,1 (m)  | 126,1 (m)  | 134,4 (s) |
| C(i)   | 121,2 (d) | 142,0 (r, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5)                             | 115,4 (dd, <sup>1</sup> J = 164, <sup>3</sup> J = 5)                       | 144,1 (dd, <sup>2</sup> J = 4, <sup>3</sup> J = 5)                         | 114,8 (d) |
| C(j)   | 126,1 (d) | 119,8 (dq, <sup>1</sup> J = 160, <sup>3</sup> J = 5)                       | 143,4 (quint, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5)                         | 120,4 (dq, <sup>1</sup> J = 163, <sup>3</sup> J = 5)                       | 145,3 (s) |
| C(k)   | 124,4 (s) | 125,1 (q, <sup>2</sup> J = 6)  | 118,3 (quint, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 6)                         | 124,3 (q, <sup>3</sup> J = 6)  | 116,7 (s) |
| CH <sub>3</sub> -C(d)                                | 7,8 (q)   | 7,7 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 7,6 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 7,5 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 7,3 (q)   |
| CH <sub>3</sub> -C(k)                                | 14,7 (q)  | 14,8 (qd, <sup>1</sup> J = 131, <sup>3</sup> J = 5)                        | 9,2 (q, <sup>1</sup> J = 131)  | 14,5 (q, <sup>1</sup> J = 129)   | 8,5 (q)   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(a)              | 22,0 (q)  | 20,2 (g, quint, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 20,0 (g, quint, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 20,0 (g, quint, <sup>1</sup> J = 129, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 19,8 (q)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(e)              | 24,7 (d)  | 25,4 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,4 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 25,5 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 24,2 (d)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              | 22,2 (q)  | 20,6 (g, quint, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 22,2 (g, quint, <sup>1</sup> J = 127, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 20,5 (g, quint, <sup>1</sup> J = 129, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5) | 22,1 (q)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(h)              | 26,7 (d)  | 26,2 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 26,6 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 25,7 (dm, <sup>1</sup> J = 131)  | 26,4 (d)  |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                      |           | 38,6 (q, <sup>1</sup> J = 140)   | 38,1 (q, <sup>1</sup> J = 140)   | 22,3 (qm, <sup>1</sup> J = 125);   | 22,1 (q)  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO |           |  |  | 24,9 (d br. m, <sup>1</sup> J = 125);                                      | 25,3 (d)  |
|  |           |  |  | 43,1 (q oct., <sup>1</sup> J = 129, <sup>2</sup> J = <sup>3</sup> J = 5);  | 42,7 (t)  |
|  |           |  |  | 171,4 (dd, <sup>2</sup> J = 7, <sup>3</sup> J = 3)                         | 170,6 (s) |

a) Bezeichnung der C-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit von der systematischen Nummerierung abweichend.

b) <sup>1</sup>H-'off-resonance'-Multiplizitäten im Falle der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

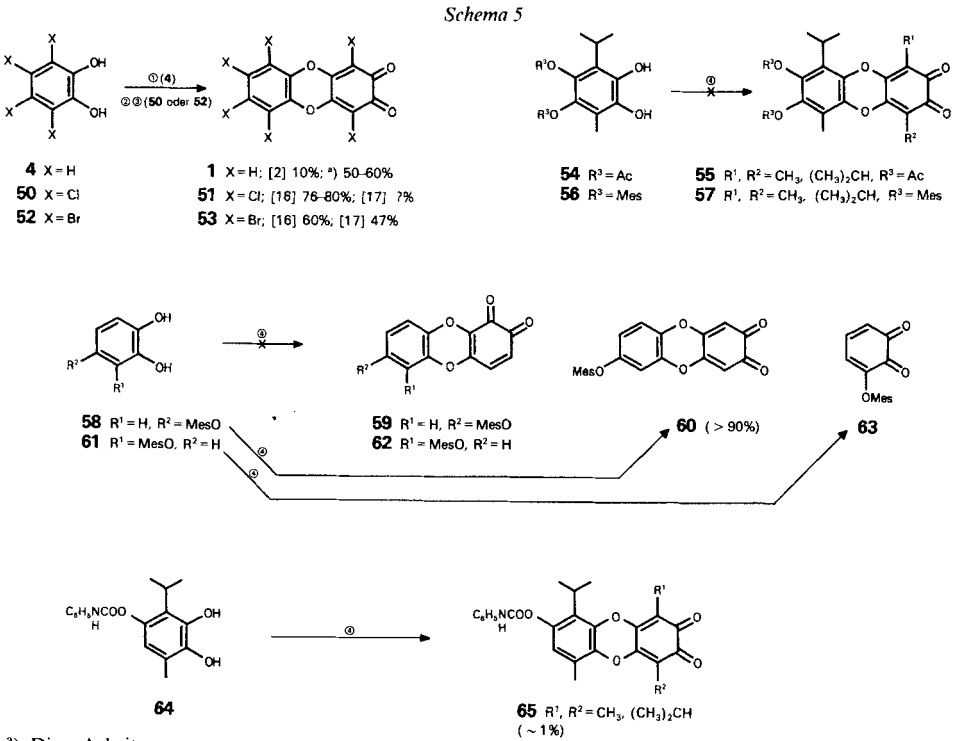
c) Paarweise vergleichbare C-Atome.

d) Wegen zu geringer Probenlöslichkeit nicht sichtbare Signale.

*UV/VIS-Spektren.* Die Maxima sind generell breit und strukturarm mit niedrigen Extinktionen. Substituenten beeinflussen den Chromophor sehr stark, wie beispielsweise ein Vergleich der Absorptionskurve des Grundkörpers **1** mit den Tetraalkylderivaten **9** und **10** ergibt.

*IR- und Massenspektren.* S. *Exper. Teil.*

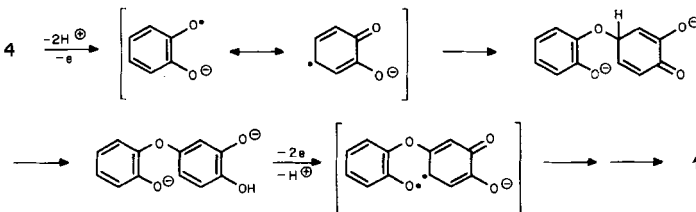
**9. Zum Mechanismus der dimerisierenden Oxydation von MesO-substituierten Brenzcatechinen** (s. *Schema 5–7*). – In *Schema 5* sind weitere Angaben über erfolgreiche sowie über einige negative Versuche zur Synthese von weiteren Dibenzodioxin-2,3-chinonen zusammengefasst, aus denen sich einige Schlüsse auf die besondere Rolle der MesO-



<sup>a)</sup> Diese Arbeit.

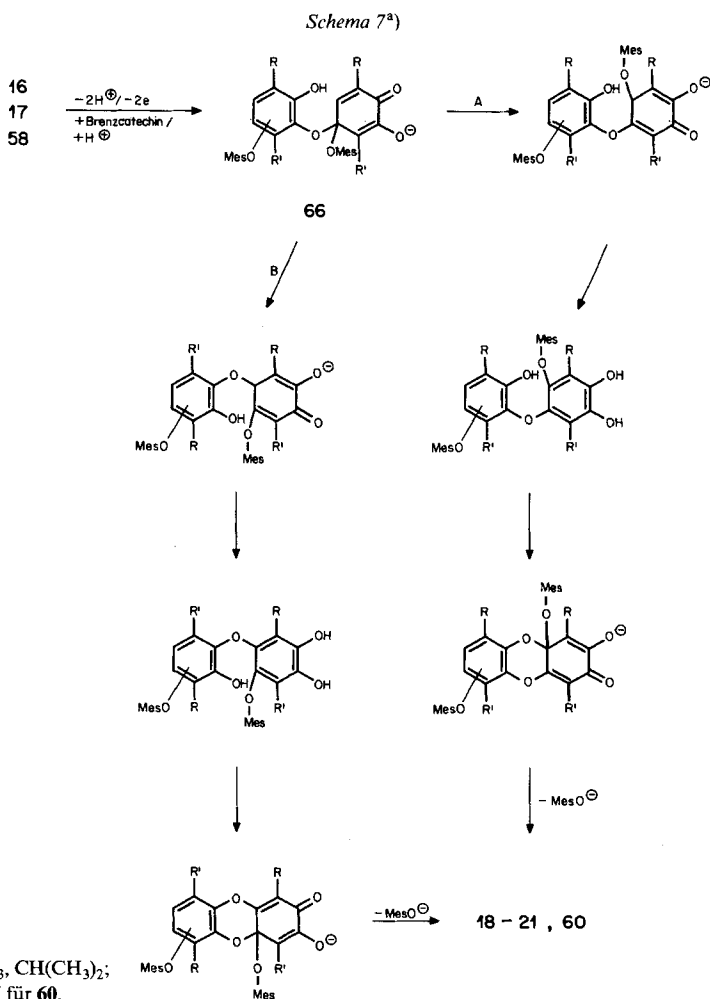
⊖ NaIO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O; ⊕ 3,4,5,6-Tetrahalobenzol-2,3-chinon + **50** oder **52**/HOAc/H<sub>2</sub>O; ⊙ **50** oder **52**/NaNO<sub>2</sub>/HOAc/H<sub>2</sub>O; ⊕ MnO<sub>2</sub>/Toluol/Phasentransfer.

*Schema 6*



Gruppe ziehen lassen. Für die Bildung von **1** aus **4** haben *Hewgill et al.* [18] einen Reaktionsverlauf vorgeschlagen, der in den Rahmen der Phenoloxydation [19] gehört und der in modifizierter Form in *Schema 6* dargestellt ist. Er ist zunächst auch für die Synthese unserer Dibenzodioxin-2,3-chinone wichtig. Dass jedoch auch andere Mechanismen zu diskutieren sind, ist an den schon 1901 beschriebenen Hexahalo-dibenzodioxin-2,3-chinonen **51** und **53** zu erkennen, welche durch Kondensation der Tetrahalobrenzcatechine **50** und **52** mit den entsprechenden Chinonen in AcOH hergestellt wurden [16]. Für diese in guter Ausbeute verlaufende Dimerisierung kommt auch eine wiederholte Abfolge von Additions/Eliminationsschritten in Betracht.

Sowohl der ionische Additions/Eliminationsweg als auch der radikalische Dimerisierungsmodus lässt aus den Brenzcatechinen **54** und **55** eine gute Ausbeute an den Dibenzodioxin-2,3-chinonen **55** bzw. **57** voraussehen. Es war deshalb überraschend, dass diese mit  $\text{MnO}_2$  unter Phasentransfer-Bedingungen auch nicht in Spuren gebildet wurden. Mit



4-Mesyloxybrenzcatechin (**58**) war der analoge Versuch wieder erfolgreich: das orangefarbene und sehr empfindliche 2,3-Chinon **60** bildete sich in hoher Ausbeute; spektroskopisch konnte kein Hinweis auf das isomere 1,2-Chinon **59** erbracht werden. Wurde 3-Mesyloxybrenzcatechin (**61**) oxydiert, konnte nur das monomere, sehr instabile Chinon **63** gefunden werden, vom Dimeren **62** waren keine Spuren feststellbar.

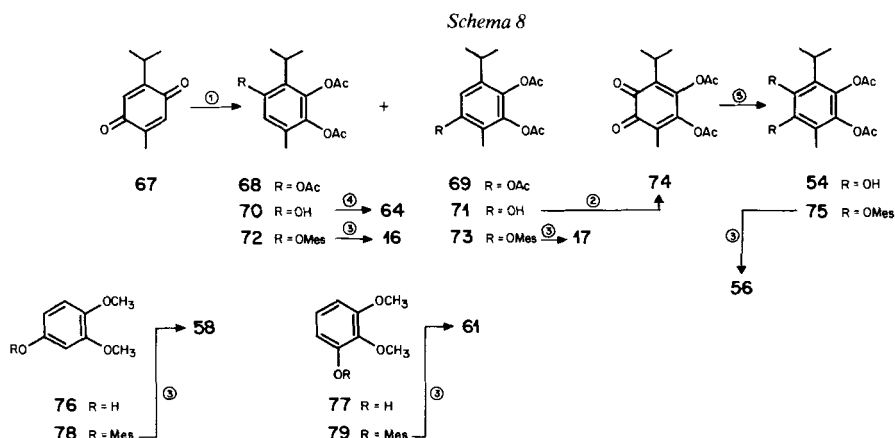
Daraus kann geschlossen werden, dass die MesO-Gruppe eine sehr spezifische Rolle bei der Dimerisierung spielt; sie liess sich auch nicht durch den Phenylcarbamoylest ersetzen (aus **64** bildete sich nur  $\sim 1\%$  **65**). Offensichtlich sind erfolgreiche Dimerisierungen an folgende Voraussetzungen gebunden: a) *para*-Stellung von OH- und MesO-Gruppe; b) freie *para*-Stellung zur zweiten OH-Gruppe. Deshalb postulieren wir, dass die MesO-Gruppe eine *ipso*-Substitution ermöglicht und dass 1,4-Chinon-monoacetale (s. z. B. **66**) als wichtige Zwischenprodukte auftreten; s. *Schema 7*. (Gestützt wird dieses Postulat durch die Ergebnisse der Oxydation von Hydrochinonen in Gegenwart von Alkoholen [20–23], welche sehr leicht zu Chinon-acetalen führt.) Im Zwischenprodukt **66** wandert nun entweder der MesO-Rest an die freie Position (Weg A) oder der Aryloxyrest (Weg B). Damit wird eine Aromatisierung zum Brenzcatechin ermöglicht. Allerdings sind Aromatisierungen von 1,4-Chinon-acetalen durch Wanderung einer Ätherfunktion bisher nur in Ausnahmefällen bekannt geworden [23–25]. In unserem Fall sind aber mehrere Faktoren für eine wesentlich erleichterte Wanderung vorhanden.

Das gebildete intermediäre Brenzcatechin unterliegt hierauf einer zweiten Oxydation zu einem 1,4-Chinon-monoacetal. Erst jetzt erfolgt die Ausstossung des MesO-Restes unter gleichzeitiger Bildung der 1,2-Chinone **18–21** und **60**.

Die Übertragung dieser Reaktionssequenz auf die Brenzcatechine **54** und **56** zeigt, dass die Stufe des intermediären Brenzcatechins nicht erreicht werden kann. Mit dem Brenzcatechin **61** als Edukt müsste zuerst ein *ortho*-Chinon-acetal entstehen, in welchem die Wanderung des MesO-Restes an das benachbarte C-Atom elektronisch nicht möglich ist.

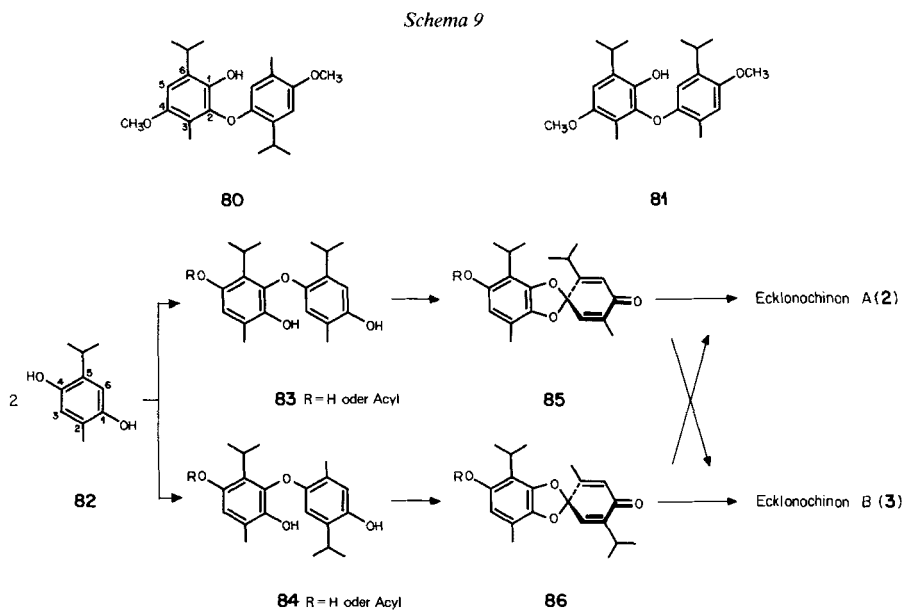
Ob Weg A dem Weg B vorzuziehen ist, kann vorläufig nicht entschieden werden. Einen Hinweis in dieser Richtung gibt nur die geringe Neigung des Brenzcatechins **64** zur Dimerisation.

**10. Synthese der MesO-substituierten Brenzcatechine** (s. *Schema 8*). – *Thiele-Winter*-Oxydation von Thymochinon (**67**) gab die Triacetylverbindungen **68** und **69**, welche nach [26] getrennt wurden.  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **68** bestätigten die von den früheren Autoren getroffene Strukturzuordnung. Selektive Verseifung mittels  $\text{KHCO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  nach *Reichstein* [27] gab **70** (83%) bzw. **71** (60%). Nach *O*-Mesylierung ( $\rightarrow$ **72** bzw. **73**) und Hydrolyse mit  $\text{HCl}/\text{MeOH}$  erhielten wir die Mesyloxybrenzcatechine **16** (91%) bzw. **17** (90%). Beim Umsatz von **71** mit Phenylisocyanat entstand der *N*-Phenylcarbaminsäureester **64** (97%). Wurde **71** mit Benzolseleninsäureanhydrid in THF nach [13] oxydiert, so liess sich das instabile rote 1,2-Chinon **74** in 85proz. Ausbeute gewinnen. Reduktion mit Dithionit und anschliessende *O*-Mesylierung ergab **75** (schwach gelbe Kristalle, 60%). Nach Hydrolyse mit  $\text{HCl}/\text{MeOH}$  entstand **56**, eine amorphe, blassgelbe Verbindung ( $> 90\%$ ). Die käuflichen Phenole **76** und **77** wurden *O*-mesyliert ( $\rightarrow$ **78** bzw. **79**) und hierauf mit 48proz.  $\text{HBr}$  entmethyliert, wobei **58** in hellbräunlichen Kristallen (98%) und **61** als zähes gelbliches Öl (*ca.* 90%) erhalten wurden.



① Thiele-Winter-Reaktion, dann Isomerentrennung; ②  $(C_6H_5SeO)_2O/THF$ ; ③  $HCl/MeOH$ ; ④  $C_6H_5NCO$ , dann  $HCl/MeOH$ ; ⑤  $Na_2S_2O_4/H_2O/CH_2Cl_2$ .

**11. Zur Biogenese der Ecklonochinone** (s. *Schema 9*). – Die Ecklonochinone können biogenetisch als Derivate eines *p*-Menthanderivates aufgefasst werden, dessen Dimerisierung auf einer zweifachen Phenoloxydation beruht. Die entscheidende Verteilung der Alkylsubstituenten ist verschieden von derjenigen in Libocedrol (**80**) [28] und Heyderiol (**81**) [29]. Beide können als Dimere des Thymohydrochinons (**82**) betrachtet werden, bei denen im ersten Fall  $HO-C(4)$  von **82** an  $C(3)$  eines weiteren Moleküles **82** und im zweiten Fall  $HO-C(1)$  ebenfalls an  $C(3)$  angegriffen haben. Postuliert man, dass die Biogenese der Ecklonochinone ebenfalls von Thymohydrochinon ausgeht, so müssen



O–C(4) oder O–C(1) mit C(6) von Thymohydrochinon verknüpft werden. Daraus resultieren die Dimeren **83** bzw. **84**. Um der jetzt auftretenden Schwierigkeit einer *meta*-Kupplung zu entgehen, nehmen wir an, dass die sich anschliessende Phenoloxydation zunächst zu einem 1,4-Chinon-acetal führt (Verbindungen **85** oder **86**), welches nach Umlagerung, Veresterung mit aktivierter Isovaleriansäure, Hydroxylierung zum Brenzcatechin und Oxydation zu den 1,2-Chinonen schliesslich die Ecklonochinone A und B ergeben. Ein ähnliches Biogeneschema wurde bereits von *Schofield et al.* [30] für die Alkaloide Isotrilobin und Micranthin vorgeschlagen.

Aus dem in **80** und **81** vorhandenen Substitutionsmuster könnten analog die als Naturstoffe noch nicht aufgefundenen Isoecklonochinone A und B entstehen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren und Verbrennungsanalysen.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Arbeitstechniken und Spektraldaten wie in vorangehenden Mitt. dieser Reihe, s. z. B. die Hinweise in [31]. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 90 MHz in CDCl<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben. IR-Spektren in KBr.

1. *Dibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3-chinon (1)*. Die Lsg. von 66,4 mg Brenzcatechin (**4**) und 0,1 ml 2-Methoxy-pyridin (**5**) in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurde bei RT. und unter Rühren langsam und tropfenweise mit einer solchen von 100 mg 2,5-Dioxo-2,5-dihydrobenzoesäure-methylester (**6**) in 5 ml CHCl<sub>3</sub> versetzt. Nach 60 min Stehenlassen wurde i. V. eingedampft und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und an *Sephadex LH-20* chromatographiert. Die orangefarbene Zone wurde an *Si-Gel (Mallinckrodt)* mit Benzol/AcOEt 30:1 chromatographiert. Aus der orangefarbenen Hauptzone wurde kristallines **1** isoliert, nach Umkristallisation aus Aceton 37 mg (57%) **1**, Schmp. 258° ([2]; Schmp. 260–261°). UV/VIS (EtOH): 410 (2,77), 284 (4,12); λ<sub>min</sub> 350 (2,35), 249 (3,14). UV (CHCl<sub>3</sub>): 396 (4,03); λ<sub>min</sub> 383 (2,43). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1655s, 1620s. IR (KBr): 3085w, 3050w, 3020w, 1670m, 1645s, 1608m, 1578s, 1488m, 1380s, 1312m, 1294w, 1255s, 1196s, 1105w, 880w, 865m, 845m, 775s, 735w, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,29 (s, H–C(1), H–C(4)); 7,24 (m, 4 arom. H). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO): 6,32 (s, H–C(1), H–C(4)); 7,2–7,6 (m, arom. H). MS: 217 (1,1, M<sup>+</sup> + 3), 216 (9,3, M<sup>+</sup> + 2), 215 (3,2, M<sup>+</sup> + 1), 214 (16,7, M<sup>+</sup>), 186 (66,2), 182, 158, 149, 131, 123, 97, 77 (100). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (214,18): C 67,29, H 2,82; gef.: C 66,07, H 2,73.

2. *1,4,6,9-Tetramethyldibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3-chinon (9)*. Eine Lsg. von 100 mg 3,6-Dimethylbrenzcatechin (**7** [32]; Schmp. 104°; <sup>1</sup>H-NMR: 2,22 (s, 6H), 5,03 (s, 2 OH), 6,60 (s, 2H)) in 25 ml MeOH wurde bei RT. mit 4 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nach [5] und 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O-frei) versetzt und gleichzeitig intensiv gerührt. Nach 5 min wurde auf –18° gekühlt und unter Lichtausschluss 2 h stehen gelassen. Nach Filtration, Waschen mit CHCl<sub>3</sub>, Eindampfen und Chromatographie an *Si-Gel* mit Pentan/CHCl<sub>3</sub>/Aceton 12:32:3 wurden aus der roten Zone 52 mg (54%) **9** erhalten, Schmp. 233°, schwerlöslich in den üblichen org. Lsgm. UV/VIS (MeOH): 366 (3,42), 278,5 (3,65), 267 (3,63). IR: 2920m, 2850w, 1650s, 1638s, 1600s, 1502m, 1475m, 1430m, 1385s, 1355s, 1332s, 1235m, 1165m, 1125s, 985m, 835m, 750m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,11 (s, CH<sub>3</sub>–C(1), CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,38 (s, CH<sub>3</sub>–C(6), CH<sub>3</sub>–C(9)); 6,92 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,8 (q); 14,7 (q); 115,4 (q); 124,2 (s); 125,7 (d). MS: 272 (11,8, M<sup>+</sup> + 2), 271 (3,3, M<sup>+</sup> + 1), 270 (6,9, M<sup>+</sup>), 242 (100). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (270,29): C 71,10, H 5,22; gef.: C 70,96, H 5,38.

Weitere Oxydationsverfahren zur Herstellung von **9**: a) in Benzol mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/15 min Rückfluss (21%); b) in CHCl<sub>3</sub> mit NaIO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/RT. (< 1%); c) in CHCl<sub>3</sub> mit Ag<sub>2</sub>O/MgSO<sub>4</sub>/RT. (< 1%); d) in CHCl<sub>3</sub> mit Chloranil/Rückfluss (0%); e) in Et<sub>2</sub>O mit *o*-Chloranil/RT. (< 10%); f) in THF mit **6**/RT. (< 1%); g) in CHCl<sub>3</sub> mit NO<sub>x</sub> (< 1%).

3. *1,9-Dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)dibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3-chinon (10) und 1,6-Dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)dibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3-chinon (11)*. Die Lsg. von 200 mg **8** (Herstellung s. *Exper.* 20.1) in 50 mg MeOH versetzten wir nach [5] unter intensivem Rühren mit 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 6 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Celite. Nach 5 min wurde auf –18° gekühlt und 2 h so belassen. Nach Filtration, Eindampfen und Chromatographie an *Si-Gel* wurde die leuchtend rote, relativ unpolare Zone (enthaltend **10/11**) isoliert und mit HPLC an *Lichrosorb (Merck, SI 60, 7μ)* mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 70:1 getrennt: 33 mg **11**, 29 mg, **10**, gefolgt von Methoxy-Derivat von **10/11**. **10**: leuchtend rote Kristalle, Schmp. 234–235° (Zers.) aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan. UV/VIS (MeOH): 338 (3,67), 278 (3,73), 268,4 (3,74); λ<sub>min</sub>



318 (3,36). IR: 2960m, 2930m, 2870w, 1650s, 1637s, 1620m, 1590s, 1375s, 1335s, 1320s, 1120s, 1075m, 980w, 840w, 765w, 609m. NMR: s. Tab. 2. MS: 328 (13,5,  $M^+ + 2$ ), 327 (2,6,  $M^+ + 1$ ), 326 (2,4,  $M^+$ ), 313 (5,4), 298 (50,8), 283 (100), 270 (17,6), 255 (10,9). Anal. ber. für  $C_{20}H_{22}O_4$  (326,38): C 73,60, H 6,79; gef.: C 74,07, H 6,45.

**11:** leuchtend rote Kristalle, Schmp. 161–162° (Zers.) aus  $Et_2O$ /Hexan. UV/VIS (MeOH): 388 (3,66), 278 (3,73), 269 (3,73);  $\lambda_{min}$  318 (3,35). IR: 2960m, 2930m, 2870m, 1650s, 1637s, 1591s, 1375s, 1332s, 1330s, 1120m, 1075m, 990w, 824w, 810w, 764w, 608m. NMR: s. Tab. 2. MS: 328 (18,6,  $M^+ + 2$ ), 327 (2,7,  $M^+ + 1$ ), 326 (2,0,  $M^+$ ), 313 (8,6), 298 (51,8), 283 (100), 270 (19,9), 255 (13,5). Anal. ber. für  $C_{20}H_{22}O_4$  (326,38): C 73,60, H 6,79; gef.: C 73,14, H 6,97.

4. *Methansulfonsäure*-[4,6-dimethyl-1,9-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester (**18**) und *Methansulfonsäure*-[4,9-dimethyl-1,6-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester (**19**). Ein Gemisch von 260 mg **16** (s. *Exper.* 20.6), 300 mg Dicyclohexano[18]krone-6, 1,5 g  $Na_2SO_4$  und 30 ml Toluol wurde unter kräftigem Rühren mit 500 mg  $MnO_2$  in kleinen Portionen versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT. wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand in  $Et_2O$ /Hexan 1:1 gelöst und an einer Lobar-Säule ( $SiO_2$ ; imprägniert mit 10proz. Oxalsäure in THF, ausgewaschen mit  $Et_2O$ /Hexan; vgl. [6]) mit demselben Lsgm. präp. getrennt: **19** wurde vor **18** eluiert. **18:** rubinrote Kristalle, Schmp. 196–197,5°. UV/VIS ( $Et_2O$ ): 380 (3,91), 278 (sh, 3,42), 268 (sh, 3,51), 230 (4,48);  $\lambda_{min}$  294 (3,09). IR: 2980w, 2930m, 2870w, 1642s, 1622m, 1595s, 1488m, 1375s, 1350s, 1340s, 1292m, 1190m, 1173s, 1132s, 1075m, 1035m, 975m, 935m, 900w, 801s. NMR: s. Tab. 2. MS: 422 (5,  $M^+ + 2$ ), 420 (2,  $M^+$ ), 392 (8), 377 (4), 343 (7), 263 (12), 189 (23), 175 (15), 145 (100). Anal. ber. für  $C_{21}H_{24}O_7S$  (420,49): C 59,99, H 5,75; gef.: C 60,07, H 5,54.

**19:** rubinrote Kristalle, Schmp. 164–165°. UV/VIS ( $Et_2O$ ): 381 (3,97), 278 (sh, 3,43), 268 (sh, 3,56), 230 (4,48);  $\lambda_{min}$  293 (3,01). IR: 2970w, 2930w, 2870w, 1640s, 1625m, 1595s, 1485w, 1455w, 1425w, 1380s, 1350s, 1300m, 1195m, 1172s, 1130m, 1080w, 1035w, 965s, 930w, 900m, 872m, 805s. NMR: s. Tab. 2. MS: 422 (5,  $M^+ + 2$ ), 420 (1,  $M^+$ ), 392 (88), 377 (100), 343 (6), 313 (79), 285 (16), 283 (22), 270 (18), 91 (53), 83 (43), 45 (50). Anal. ber. für  $C_{21}H_{24}O_7S$  (420,49): C 59,99, H 5,75; gef.: C 59,90, H 5,91.

Wurde eine äquimolare Mischung **8/16** in  $H_2O$ -freiem MeOH analog *Exper.* 2 oxydiert, erhielten wir **18/19** in 30–40proz. Ausbeute; die Abtrennung der gleichzeitig gebildeten Chinone **10/11** bot ziemlich grosse Schwierigkeiten.

5. *Methansulfonsäure*-[1,9-dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester (**20**) und *Methansulfonsäure*-[1,6-dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester (**21**). Analog *Exper.* 4 wurden 260 mg **17** (s. *Exper.* 20.7), gemischt mit 1,5 g  $Na_2SO_4$ , 300 mg Dicyclohexano[18]krone-6 und 30 ml Toluol, mit 500 mg  $MnO_2$  oxydiert und die gebildeten Produkte getrennt: 105 mg (50%) **21** (weniger polar), 47 mg (22%) **20** (polarer als **21**) und 52 mg (25%) Mischfraktion neben wenig monomerem Mesyloxychinon. **20:** zinnoberrote Kristalle, Schmp. 148–149,5° (aus  $Et_2O$ ). UV/VIS ( $Et_2O$ ): 380 (3,85), 278 (sh, 3,40), 268 (sh, 3,50), 229 (4,41);  $\lambda_{min}$  292 (2,98). IR: 2965m, 2930m, 2870w, 1642s, 1622m, 1595s, 1490m, 1435m, 1385s, 1347s, 1190m, 1175s, 1135m, 1071s, 970m, 952m, 933w, 878m, 865m, 798s. NMR: s. Tab. 2. MS: 422 (5,  $M^+ + 2$ ), 420 (4,  $M^+$ ), 392 (86), 377 (99), 343 (15), 313 (100), 299 (52), 298 (36), 285 (27), 91 (27). Anal. ber. für  $C_{21}H_{24}O_7S$  (420,49): C 59,99, H 5,75; gef.: C 60,20, H 6,01.

**21:** zinnoberrote Kristalle, Schmp. 141–142° (aus  $Et_2O$ ). UV/VIS ( $Et_2O$ ): 380 (3,85), 278 (sh, 3,42), 268 (sh, 3,55), 230 (4,47);  $\lambda_{min}$  292 (3,04). IR: 2965m, 2930m, 2870w, 1650s, 1625m, 1602s, 1490m, 1450m, 1385s, 1368s, 1342s, 1175s, 1125s, 1068s, 1060m, 975s, 928m, 892m, 880s. NMR: s. Tab. 2. MS: 422 (6,  $M^+ + 2$ ), 421 (3,  $M^+ + 1$ ), 420 (3,  $M^+$ ), 392 (81), 377 (100), 343 (19), 319 (97), 299 (51), 298 (42), 285 (25), 91 (30). Anal. ber. für  $C_{21}H_{24}O_7S$  (420,49): C 59,99, H 5,75; gef.: C 59,78, H 6,02.

6. *8-Hydroxy-1,6-dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)dibenzof b,e][1,4]dioxin-2,3-chinon* (**22**). Die Lsg. von 150 mg **19** in 30 ml THF wurde mit  $LiAlH_4$  4 h bei 50–60° reduziert. Nach Eindampfen, Zugabe von verd. HCl, Extraktion mit  $Et_2O$  und Trocknen über  $MgSO_4$  wurde mit  $MnO_2$  oxydiert. Nach Einengen 120 mg (98%) rotbraune Kristalle, Umkristallisation aus Aceton ergab rotbraune, schwerlösliche Kristalle, Schmp. 257–258,5°, Misch-Schmp. mit Produkt aus  $LiAlH_4$ -Reduktion von Ecklonochinon A (vgl. [3], dort Phenol **5**) 253–255° (der in [3] genannte Schmp. von 229–230° wurde jetzt zu 251–250° bestimmt). UV/VIS ( $CHCl_3$ ): 584 (sh, 2,67), 428 (3,93), 348 (sh, 3,43), 321 (sh, 3,13); s. auch [3]. IR: [3].  $^1H$ -NMR: 1,33 (*d*,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(4)$ ); 1,42 (*d*,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(9)$ ); 2,13 (*s*,  $CH_3-C(1)$ ); 2,35 (*s*,  $CH_3-C(6)$ ); 3,7–3,2 (*m*,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(9)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(6)$ ); 4,92 (*br. s*, OH); 6,46 (*s*, H–C(7)). MS: s. [3].

Veresterungsversuche mit **22** (THF, 3-Methylbutanoylchlorid, 4-(Dimethylamino)pyridin) gab Ecklonochinon A (**2**) in nicht reproduzierbaren Ausbeuten (0–80%).

7. *Methansulfonsäure*-[9,11-dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]-benzodioxin-7-yl]ester (**27**) und *Methansulfonsäure*-[4,9-dimethyl-6,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzo-

dioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (28). Die Lsg. von **18** oder **19** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit einer wässr. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  reduziert. Nach Abtrennen der org. Phase wurde der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, mit 10 ml  $\alpha$ -Pinen und 0,3 ml 1,1-Dichlor-1,1-diphenylmethan versetzt und unter  $\text{N}_2$  12 h bei  $80^\circ$  gehalten. Erneute Zugabe von 0,1 ml Dichlorid, 24 h Erwärmen auf  $100^\circ$ , hierauf Eindampfen und Chromatographie an *Si-Gel* mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1:3 ergaben aus 282 mg **18** 240 mg **27** bzw. aus 282 mg **19** 351 mg **28**. **27**: farbloses, amorphes Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,35 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,16 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 3,12 (*s*,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ); 3,1–3,6 (*m*,  $J = 7$ , 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,70 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H).

**28**: farblos, glasig.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,36 (*d*,  $J = 7$ , 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,17 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,23 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,12 (*s*,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ); 3,1–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,70 (*s*, 1 arom. H); 7,1–7,7 (*m*, 10 arom. H).

8. *Methansulfonsäure*-[4,6-dimethyl-9,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]-benzodioxin-7-yl]ester (**29**) und *Methansulfonsäure*-[6,11-dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (**30**). Analog *Exper.* 7 hergestellt. **29**: 349 mg (88%) farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,20 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,33 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,18 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 3,10 (*s*,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ); 3,1–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,75 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 586 (100,  $M^+$ ), 507 (90,  $M^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$ ), 215 (18), 167 (12), 165 (45), 105 (51).

**30**: 340 mg (86%), farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,20 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,33 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,2 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 3,12 (*s*,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ); 3,1–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,73 (*s*, 1 arom. H); 7,3–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 586 (55,  $M^+$ ), 507 (100,  $M^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$ ), 167 (22), 165 (26), 149 (27), 105 (42).

9. 1,1-Dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-ol (**31**) und 4,9-Dimethyl-6,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-ol (**32**). Je eine Lsg. von 586 mg **27** bzw. **28** in 20 ml THF wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  8 h bei  $60^\circ$  reduziert. Nach Ansäuern, Eindampfen und  $\text{Et}_2\text{O}$ -Extraktion wurden erhalten: 473 mg (93%) **31** und 498 mg (98%) **32**, beide als farbloses Glas. **31**:  $^1\text{H-NMR}$ : 1,33 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,10 (*m*,  $\text{CH}_3$ ); 2,17 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,2–3,7 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 4,3 (*s*, OH); 6,10 (*s*, 1 arom. H); 7,5–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 508 (100,  $M^+$ ), 431 (21,  $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 208 (11), 165 (21), 105 (42), 77 (14).

**32**:  $^1\text{H-NMR}$ : 1,3 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,33 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,10 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,19 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,2–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 4,33 (*br. s.*, OH); 6,10 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H).

10. 4,6-Dimethyl-9,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-ol (**33**) und 6,11-Dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-ol (**34**). Analog *Exper.* 9 aus **29** bzw. **30**. **33**: 497 mg (98%), farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,17 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,08 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,20 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,1–3,6 (*m*,  $J = 7$ , 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 4,63 (*s*, OH); 6,25 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 508 (100,  $M^+$ ), 431 (22,  $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ).

**34**: 467 mg (92%), farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,19 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,40 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,10 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,19 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,0–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 4,5 (*br. s.*, OH); 6,25 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 508 (15,  $M^+$ ), 93 (100).

11. 3-Methylbutansäure-[9,11-dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (**35**) und 3-Methylbutansäure-[4,9-dimethyl-6,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (**36**). Die in *Exper.* 9 beschriebenen Phenole **31** und **32** wurden je in 10 ml Pyridin mit 0,2 ml 3-Methylbutanoylchlorid bei RT. versetzt und die Lsg. 48 h bei  $8^\circ$  gehalten. Nach Einengen i. V. wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wässr.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. und  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt, getrocknet, eingedampft und mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1:3 an *Si-Gel* chromatographiert. **35**: 243 mg (82%) aus 254 mg **31**, farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,03 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 1,28 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,15 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,17 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,2–2,6 (*m*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 3,15 (*m*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 3,42 (*m*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,37 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 592 (78,  $M^+$ ), 508 (100,  $M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}=\text{O}$ ), 431 (14), 165 (30), 105 (33), 77 (28).

**36**: 239 mg (81%) aus 254 mg **32**, farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,03 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 1,30 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,17 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,21 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,2–2,6 (*m*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 3,08 (*m*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 3,35 (*m*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,37 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,8 (*m*, 10 arom. H).

12. 3-Methylbutansäure-[4,6-dimethyl-9,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (**37**) und 3-Methylbutansäure-[6,11-dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7-yl]ester (**38**). Analog *Exper.* 11 aus **33** bzw. **34**: 271 mg (92%) **37**, farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,03 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 1,20 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,00 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,17 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,2–2,5 (*m*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 3,30 (*m*,  $J = 7$ , 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,44 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H). *MS*: 592 (94,  $M^+$ ), 508 (100,  $M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}=\text{O}$ ), 431 (14), 165 (39), 105 (48), 84 (15).

**38:** 260 mg (88%), farbloses Glas.  $^1\text{H-NMR}$ : 1,03 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 1,20 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,37 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,02 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,20 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,2–2,5 (*m*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ); 3,0–3,6 (*m*, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 6,43 (*s*, 1 arom. H); 7,2–7,7 (*m*, 10 arom. H).

13. *Ecklonochinon A* (**2**; 3-Methylbutansäure-[4,9-dimethyl-1,6-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester). Die Lsg. von 592 mg **36** in 150 ml THF wurde mit 1 g 5% Pd/C bei 60 psi und 100° 36 h reduziert. Nach Abkühlen, Spülen mit  $\text{N}_2$ , Filtrieren und Einengen wurde das Hydrochinon **40** sofort mit  $\text{MnO}_2$  oxydiert. Chromatographie an *Si-Gel* mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1:3 und Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan ergaben 370 mg (87%) **2** als rote Nadeln, Schmp. 177–178°; Misch-Schmp. mit Naturprodukt keine Depression. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 386 (3,90), 278 (sh, 3,36), 268 (sh, 3,46), 226 (4,52);  $\lambda_{\text{min}}$  299 (2,98). NMR: s. Tab. 2. MS: s. [3]. Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (426,48): C 70,40, H 7,09; gef.: C 70,56, H 6,99.

14. *Ecklonochinon B* (**3**; 3-Methylbutansäure-[4,6-dimethyl-1,9-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester). Analog *Exper. 13* wurden aus **35** über **39** 200,5 mg **3** (47%; 50% **35** wurden zurückisoliert) als rote Prismen erhalten, Schmp. 153–154°, Misch-Schmp. ohne Depression. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 385 (3,81), 278 (sh, 3,39), 268 (sh, 3,47), 226 (4,41);  $\lambda_{\text{min}}$  300 (3,16). NMR: s. Tab. 2. MS: s. [3]. Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (426,48): C 70,40, H 7,09; gef.: C 70,13, H 6,90.

15. *Isoecklonochinon A* (**43**; 3-Methylbutansäure-[1,6-dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester). Analog *Exper. 13* wurden aus **38** über **42** 363 mg (85%) **43** als rote Nadeln, erhalten, Schmp. 97,5–99°. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 382 (3,95), 273 (sh, 3,33), 264 (sh, 3,44), 225 (4,48);  $\lambda_{\text{min}}$  296 (2,95). IR: 2965*m*, 2930*m*, 2875*w*, 1760*s*, 1670*m*, 1645*s*, 1600*s*, 1495*w*, 1450*m*, 1390*s*, 1380*s*, 1370*s*, 1335*s*, 1310*s*, 1285*m*, 1240*w*, 1225*w*, 1182*m*, 1155*m*, 1138*s*, 1105*s*, 1090*s*, 1000*w*, 930*w*. NMR: s. Tab. 2. MS: 428 (6,  $M^+ + 2$ ), 426 (2,  $M^+$ ), 398 (18,  $M^+ - \text{CO}$  oder  $M^+ + 2 - 2 \text{CH}_3$ ), 383 (3,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 344 (72,  $M^+ + 2 - (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} = \text{C} = \text{O}$ ), 229 (15), 314 (100), 299 (73), 286 (25), 271 (18), 91 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (426,48): C 70,40, H 7,09; gef.: C 70,68, H 7,12.

16. *Isoecklonochinon B* (**44**; 3-Methylbutansäure-[1,9-dimethyl-4,6-bis(1-methyläthyl)-7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester). Analog *Exper. 13* wurden aus **37** über **41** 311 mg (73%) **44** als rote Blättchen erhalten, Schmp. 105–106°. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 383 (3,96), 277 (sh, 3,33), 268 (sh, 3,46), 226 (4,51);  $\lambda_{\text{min}}$  287 (3,00). IR: 2970*m*, 2935*m*, 2880*m*, 1765*s*, 1670*m*, 1655*s*, 1645*s*, 1595*s*, 1490*w*, 1450*m*, 1430*m*, 1380*s*, 1370*s*, 1335*s*, 1300*s*, 1280*s*, 1232*w*, 1182*m*, 1150*s*, 1130*s*, 1105*s*, 1090*s*, 1075*s*, 1050*w*, 980*w*, 915*w*. NMR: s. Tab. 2. MS: 428 (2,  $M^+ + 2$ ), 426 (3,  $M^+$ ), 398 (21,  $M^+ - \text{CO}$  oder  $M^+ + 2 - 2 \text{CH}_3$ ), 344 (12), 329 (1), 314 (100), 299 (60), 286 (10), 91 (13). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (426,48): C 70,40, H 7,09; gef.: C 70,18, H 6,86.

17. 4,9-Dimethyl-6,11-bis(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxolo[5,6-b][1,4]benzodioxin-7,8-chinon (**46**) und 4-Methyl-7-(1-methyläthyl)-2,2-diphenyl-1,3-benzodioxol-5,6-chinon (**47**). Eine Lsg. von 508 mg **34** in 50 ml THF wurde bei 0° und unter Rühren mit 254 mg Benzolselenensäureanhydrid versetzt (langsame Rotfärbung). Hierauf erwärmten wir auf RT. und gaben weitere 140 mg Benzolselenensäureanhydrid zu. Nach 2 h Rühren bei RT. wurde auf 40° erwärmt und mit einer weiteren Portion von 100 mg Benzolselenensäureanhydrid versetzt. Nach 60 min wurde stark eingengt und an *Si-Gel* mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1:3 chromatographiert. Aus der rotbraunen, vorauslaufenden Zone erhielten wir **47**. Die violettbraune Zone ergab 191 mg (37%) **46**. Die Ausbeuten an **46** konnten in anderen Ansätzen bis 50% gesteigert werden. **46:** UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 446 (3,91), 295 (3,72);  $\lambda_{\text{min}}$  325 (3,03).  $^1\text{H-NMR}$ : 1,30 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,43 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,07 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,36 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,2–3,6 (*m*,  $J = 7$ , 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 7,3–7,6 (*m*, 10 arom. H). **47:**  $^1\text{H-NMR}$ : 1,27 (*d*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,98 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 3,20 (*m*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 7,5 (br. *s*, 10 arom. H). MS: 362 (5,  $M^+ + 2$ ), 360 (4,  $M^+$ ), 332 (71,  $M^+ - \text{CO}$  oder  $M^+ + 2 - 2 \text{CH}_3$ ), 317 (100), 165 (78), 135 (29), 105 (59).

18. 1,6-Dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)dibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3,7,8-dichinon (**49**). Die Acetalgruppe in **46** wurde analog *Exper. 13* abgespalten und **48** (1,6-Dimethyl-4,9-bis(1-methyläthyl)dibenzof[b,e][1,4]dioxin-2,3,7,8-tetrol) sofort mit  $\text{MnO}_2$  oxydiert. Nach Filtration, Eindampfen, Waschen des Rückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde aus  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert: 132 mg (37%) **49** als rotviolette Nadelchen, Schmp. > 200° (Zers.). UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 440 (3,65), 335 (4,22);  $\lambda_{\text{min}}$  400 (3,44), 298 (3,90). IR: 2965*m*, 2930*w*, 2880*w*, 1650*s*, 1620*m*, 1580*s*, 1380*s*, 1315*s*, 1270*s*, 1135*m*, 975*m*. NMR: s. Tab. 2. MS: 358 (1,  $M^+ + 2$ ), 357 (1,  $M^+ + 1$ ), 356 (2,  $M^+$ ), 328 (48,  $M^+ + 2 - 2 \text{CH}_3$  oder  $M^+ - \text{CO}$ ), 315 (11), 300 (67), 285 (80), 217 (57), 83 (93).

19. *Methansulfonsäure*-[7,8-dioxo-7,8-dihydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-2-yl]ester (**60**). Die Lsg. von 100 mg **58** (s. *Exper. 20.9*) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei 0° mit 100 mg Dicyclohexano[18]kronen-6 und 100 mg  $\text{KMnO}_4$  versetzt. Nach 4 h liessen wir auf RT. kommen. Nach weiteren 2 h wurde i. V. eingedampft und rasch an *Si-Gel* mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  chromatographiert: 69 mg (91%) **60**, oranges Pulver, kein Schmp., nur Zers. UV/VIS: 383 (3,82), 279 (sh, 3,22), 268 (sh, 3,24);  $\lambda_{\text{min}}$  300 (3,07). IR: 3070*w*, 3010*w*, 2930*w*, 1650*s*, 1620*m*, 1585*s*, 1495*s*, 1390*s*, 1365*s*, 1348*s*, 1332*m*, 1320*m*, 1290*m*, 1270*s*, 1205*s*, 1190*s*, 1175*s*, 1130*s*, 1105*m*, 960*s*, 890*m*, 872*s*, 840*s*, 730*m*.  $^1\text{H-NMR}$ :

3,12 (s, CH<sub>3</sub>); 6,17 (s, H-C(5), H-C(6)); 7,05–7,2 (m, 3 arom. H). MS: 310 (6, M<sup>+</sup> + 2), 308 (18, M<sup>+</sup>), 280 (39, M<sup>+</sup> – CO), 231 (13, M<sup>+</sup> + 2 – CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 201 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> – CO), 173 (28), 125 (14), 123 (47), 107 (15).

20. *Synthesen von Brenzcatechinen (Benzol-1,2-diolen) und ihrer Derivate*. 20.1. *3-Methyl-6-(1-methyläthyl)brenzcatechin (8)*. Das bekannte **8** (vgl. [33]) liess sich nach [31] aus Carvacrol in guter Ausbeute herstellen, Schmp. 47,5–48°. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,23 (s, CH<sub>3</sub>); 3,12 (quint. J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 4,93 (s, OH); 5,18 (s, OH); 6,66 (s, 2 arom. H). MS: 166 (33, M<sup>+</sup>), 151 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 133 (16), 105 (25).

20.2. *Diessigsäure-[4-hydroxy-6-methyl-3-(1-methyläthyl)-1,2-phenylen]diester (70)*. Thymochinon (**67**); hergestellt nach [34]) wurde in einer *Thiele-Winter*-Reaktion in die Tri-*O*-acetate **68** und **69** (27 bzw. 67%, entsprechend [26]; vgl. [35]) umgewandelt und nach [26] getrennt. **68**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16,0 (qd, <sup>1</sup>J = 130, <sup>3</sup>J = 6, CH<sub>3</sub>–C(6)); 20,4<sup>10</sup> (q, <sup>1</sup>J = 123), 21,0 (q, <sup>1</sup>J = 123), 21,1 (q, <sup>1</sup>J = 123, zusammen 3 CH<sub>3</sub>CO); 20,3<sup>10</sup> (qm, <sup>1</sup>J, <sup>2</sup>J, <sup>3</sup>J nicht bestimmbar, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 26,4 (dm, <sup>1</sup>J = 130, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 139,5 (m, C(1)); 141,6 (d, <sup>3</sup>J = 5, C(2)); 131,1 (m, C(3)); 146,6 (dd, <sup>2</sup>J = 4, <sup>3</sup>J = 6, C(4)); 122,7 (dq, <sup>1</sup>J = 163, <sup>2</sup>J = 5, C(5)); 129,7 (qd, <sup>2</sup>J = 2, <sup>3</sup>J = 6, C(6)).

Die Lsg. von 616 mg **68** in 50 ml MeOH wurde mit 100 mg KHCO<sub>3</sub> in 5 ml H<sub>2</sub>O versetzt und unter N<sub>2</sub> 1 h bei 40° gehalten. Hierauf wurden weitere 100 mg KHCO<sub>3</sub> in 5 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und 30 min bei 40° gerührt. Nach Abkühlen, Ansäuern mit HOAc, Eindampfen i. V. und Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O wurde abfiltriert: 442 mg (83%) **70**, Schmp. 175–176°. UV (Et<sub>2</sub>O): 280 (3,39). IR: 3480s, 2985w, 2940w, 2935w, 2880w, 1760s, 1740s, 1630w, 1595w, 1430m, 1370s, 1230s, 1210s, 1195s, 1120m, 1050m, 1015m, 930m, 890w, 855m. <sup>1</sup>H-NMR: 1,24 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,02 (s, CH<sub>3</sub>); 2,23 (s, Ac); 2,26 (s, Ac), 3,10 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 4,8 (br. s, OH); 6,40 (s, 1 arom. H). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>5</sub>)Pyridin): 1,52 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,04 (s, CH<sub>3</sub>); 2,30 (s, Ac); 2,34 (s, Ac); 3,54 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 4,8 (br. s, OH); 6,84 (s, 1 arom. H). MS: 266 (4, M<sup>+</sup>), 224 (13, M<sup>+</sup> – Keten), 182 (100, M<sup>+</sup> – 2 Keten), 167 (58), 91 (10).

20.3. *Methansulfonsäure-[3,4-diacetoxy-5-methyl-2-(1-methyläthyl)phenyl]ester (72)*. Aus 798 mg **70** wurden mit 10 ml Pyridin, 0,32 ml Methansulfonylchlorid (MesCl) und üblicher Aufarbeitung 860 mg (83%) **72** erhalten, blassgelbe Kristalle aus MeOH, Schmp. 130–131°. UV (Et<sub>2</sub>O): 263 (2,70). IR: 3010w, 3000w, 2990w, 2982w, 2970w, 1775s, 1765s, 1630w, 1575w, 1485m, 1375s, 1360s, 1330w, 1200s, 1175s, 1150m, 1115m, 1100w, 1050m, 1040s, 1015m, 980s, 925s, 890m, 870s, 860m, 810s, 775m, 740w, 720w. <sup>1</sup>H-NMR: 1,23 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,10 (s, CH<sub>3</sub>); 2,25 (s, Ac); 2,30 (s, Ac); 3,17 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,0–3,5 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 7,13 (s, 1 arom. H). MS: 344 (2, M<sup>+</sup>), 302 (5, M<sup>+</sup> – Keten), 260 (45, M<sup>+</sup> – 2 Keten), 181 (75), 43 (100).

20.4. *Diessigsäure-[4-hydroxy-3-methyl-6-(1-methyläthyl)-1,2-phenylen]diester (71)*. Analog zu **68**→**70** wurden aus 616 mg **69** 320 mg (60%) **71** erhalten, farblose Kristalle, Schmp. 116–118° aus MeOH/H<sub>2</sub>O. IR: 3450s, 3375s, 2960m, 2925m, 2870w, 1760s, 1740s, 1628m, 1595w, 1428m, 1370s, 1227s, 1215s, 1190s, 1162m, 1115m, 1075m, 1045m, 1040m, 1010w, 930w, 888m, 855m. <sup>1</sup>H-NMR: 1,12 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,93 (s, CH<sub>3</sub>); 2,27 (s, 2 Ac); 2,88 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 5,20 (s, OH); 6,56 (s, 1 arom. H). MS: 266 (3,5, M<sup>+</sup>), 224 (M<sup>+</sup> – Keten), 182 (100, M<sup>+</sup> – 2 Keten), 167 (30).

20.5. *Methansulfonsäure-[3,4-diacetoxy-2-methyl-5-(1-methyläthyl)phenyl]ester (73)*. Aus 266 mg **71** wurden analog zu **70**→**72** 299 mg (87%) blassgelbes **73** erhalten, Schmp. 100–101,5°. IR: 3021m, 2962m, 2935m, 1765s, 1622w, 1575w, 1480m, 1422s, 1360s, 1215s, 1202s, 1185s, 1065s, 978s, 915s, 848s, 833s, 799s, 775m, 735m. <sup>1</sup>H-NMR: 1,17 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,1 (s, CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 2 Ac); 2,91 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,12 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 7,17 (s, 1 arom. H). MS: 344 (2, M<sup>+</sup>), 260 (50, M<sup>+</sup> – 2 Keten), 181 (83), 43 (100).

20.6. *Methansulfonsäure-[3,4-dihydroxy-5-methyl-2-(1-methyläthyl)phenyl]ester (16)*. Hydrolyse von 688 mg **72** in 20 ml MeOH und 3 ml konc. HCl unter Rückfluss während 3 h, Eindampfen i. V., Schütteln des Rückstandes mit 50 ml H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3, Eindampfen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. und Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Pentan ergaben 473 mg (91%) **16** als hellbräunliche Kristalle, Schmp. 85–87°. UV (Et<sub>2</sub>O): 275 (3,24). IR: 3465s, 3030w, 2970m, 2935m, 2875m, 1630m, 1580w, 1492s, 1455m, 1410m, 1380m, 1355s, 1300s, 1275s, 1250s, 1208s, 1170s, 1102s, 1020s, 965s, 870s, 840s, 810s, 805s, 745m, 690m. <sup>1</sup>H-NMR: 1,33 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,10 (s, CH<sub>3</sub>); 3,13 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,31 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 5,31 (s, OH); 5,71 (s, OH); 6,60 (s, 1 arom. H). MS: 260 (37, M<sup>+</sup>), 181 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 163 (39), 153 (35), 135 (23), 125 (17).

20.7. *Methansulfonsäure-[3,4-dihydroxy-2-methyl-5-(1-methyläthyl)phenyl]ester (17)*. Aus 688 mg **73** wurden analog zu **72**→**16** hellbraune Kristalle von **17** (90%) erhalten, Schmp. 72–73,5°. IR: 3450s, 3390s, 3045w, 2960m, 2870w, 1635m, 1585m, 1500m, 1455s, 1435s, 1345s, 1275s, 1170s, 1065s, 1032m, 970s, 895s, 852s, 806s, 735m, 708m, 660m. <sup>1</sup>H-NMR: 1,15 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,13 (s, CH<sub>3</sub>); 3,19 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 2,9–3,3 (m, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 5,55 (s, 2 OH); 6,67 (s, 1 arom. H). MS: 260 (13, M<sup>+</sup>), 181 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 67 (21).

<sup>10</sup>) Zuordnungen vertauschbar.

20.8. *N-Phenylcarbaminsäure-[3,4-dihydroxy-5-methyl-2-(1-methyläthyl)phenyl]ester (64)*. Die Lsg. von 150 mg **70** in 5 ml Toluol wurde mit 0,5 ml Phenylisocyanat 4 h auf 100° gehalten, dann gekühlt, mit Hexan versetzt und hierauf das hellbraune Urethan abfiltriert: 211 mg (97%) 3,4-Di-*O*-Acetylderivat von **64**, Schmp. 169–170°. <sup>1</sup>H-NMR: 1,20 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,09 (*s*, CH<sub>3</sub>); 2,24 (*s*, Ac); 2,26 (*s*, Ac); 3,07 (*m*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 6,85–7,5 (*m*, 6 arom. H, NH).

Zur Hydrolyse wurden 385 mg in 20 ml MeOH mit 5 ml konc. HCl unter N<sub>2</sub> 4 h gekocht. Nach Einengen i. V. und Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Übliche Aufarbeitung und Umkristallisation aus Aceton/Et<sub>2</sub>O ergaben 262 mg (87%) **64** als farblose Kristalle, Schmp. 180,5–182°. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,27 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,18 (*s*, CH<sub>3</sub>); 3,28 (*m*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 6,37 (*s*, 1 arom. H); 7,0–7,7 (*m*, 5 arom. H, 2 OH); 9,01 (*s*, NH).

20.9. *Dimethylsulfonsäure-[4,5-dihydroxy-3-methyl-6-(1-methyläthyl)-1,2-phenylen]diester (56)*. Zu einer Lsg. von 180 mg Benzolselenensäureanhydrid in 10 ml THF wurde unter N<sub>2</sub> bei 50° innert 15 min die Lsg. von 133 mg **71** in 5 ml THF getropft. Nach 1 h wurden nochmals 36 mg Benzolselenensäureanhydrid zugegeben und weitere 60 min bei 50° gerührt. Hierauf wurde mit 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., H<sub>2</sub>O und NaCl-Lsg. geschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. V. eingedampft. Chromatographie an *Si-Gel* mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:7:2 gab aus der roten Zone 120 mg (85%) instabiles **74**. Es wurde sofort in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit wässr. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. reduziert. Nach Eindampfen wurde das Hydrochinon **54** (<sup>1</sup>H-NMR: 1,24 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,83 (*s*, CH<sub>3</sub>); 2,23 (*s*, Ac); 2,27 (*s*, Ac); 3,11 (*m*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 5,71 (*br. s.*, 2 OH)) in Pyridin mit MesCl umgesetzt und **75** wie üblich isoliert, schwach gelbe Kristalle (60%), Schmp. 158–161°. IR: 2975*s*, 2940*m*, 2870*w*, 1775*s*, 1450*m*, 1420*m*, 1370*s*, 1200*s*, 1175, 1082*m*, 1052*m*, 1042*m*, 1008*m*, 970*m*, 960*m*, 935*s*, 875*m*, 800*s*, 790*s*, 710*m*, 660*m*. <sup>1</sup>H-NMR: 1,28 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,20 (*s*, CH<sub>3</sub>); 2,30 (*s*, Ac); 2,33 (*s*, Ac); 3,30 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,35 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,2–3,7 (*m*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS: 438 (3, *M*<sup>+</sup>), 396 (9, *M*<sup>+</sup> – Keten), 354 (32), 275 (100), 197 (86).

Hydrolyse von 219 mg **75** in 20 ml MeOH und 2 ml konc. HCl wie bei **20.6** gab **56** als blassgelbes Glas. <sup>1</sup>H-NMR: 1,37 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,13 (*s*, CH<sub>3</sub>); 3,25 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,30 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,2–3,6 (*m*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 5,90 (*br. s.*, 2 OH).

Die Oxydation von 141 mg **56** in 40 ml Toluol mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Zusatz von 100 mg Dicyclohexano[18]kronen-6 bei RT. während 3 h gab ein Gemisch von Substanzen, aus dem durch Chromatographie an *Si-Gel* mit Et<sub>2</sub>O/Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:5:4:1 eine rote Zone erhalten wurde, die laut NMR nur monomeres Chinon enthielt.

20.10. *Methylsulfonsäure-[3,4-dihydroxyphenyl]ester (58)*. Die Lsg. von 2 g 3,4-Dimethoxyphenol (**76**) in 20 ml Pyridin wurde mit 1,5 ml MesCl 24 h bei RT. umgesetzt. Nach Eindampfen i. V., Versetzen mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ges. wässr. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. wurde wie üblich zu **78** aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wurde mit 30 ml 48proz. HBr/HOAc 1:1 4 h unter N<sub>2</sub> und Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen i. V. und Chromatographie mit Hexan/Aceton 1:1 an *Si-Gel* erhielten wir 2,6 g **58** (98%) als hellbräunliche Kristalle, Schmp. 96–98°. IR: 3465*s*, 3035*m*, 2950*w*, 1618*s*, 1515*s*, 1460*s*, 1325*s*, 1308*s*, 1285*s*, 1255*m*, 1180*s*, 1160*s*, 1120*s*, 1122*s*, 1102*s*, 982*m*, 960*s*, 920*w*, 875*s*, 860*s*, 810*s*, 790*m*. <sup>1</sup>H-NMR: 3,18 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 6,5–6,9 (*m*, 3 arom. H); 8,08 (*br. s.*, OH); 8,23 (*br. s.*, OH). MS: 204 (39, *M*<sup>+</sup>), 125 (100, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>).

20.11. *Methylsulfonsäure-[2,3-dihydroxyphenyl]ester (61) und Oxydationsversuche*. Die Lsg. von 1 ml 2,3-Dimethoxyphenol (**77**) in 10 ml Pyridin wurde mit 1 ml MesCl wie bei **20.9** umgesetzt; 1,71 g **79** als farbloses Öl, das mit 15 ml 48proz. HBr während 2 h unter N<sub>2</sub> und Rückfluss gekocht wurde. Nach Eindampfen wurden 1,1 g **61** als farbloses, zähes Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 3,22 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,83 (*s*, 2 OH); 6,7–6,9 (*m*, 3 arom. H).

Bei der Oxydation von **61** mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> wurde eine rote Lösung erhalten, welche monomeren *Methylsulfonsäure*-[2,3-dioxo-2,3-dihydroxyphenyl]ester (**63**) enthielt. Er konnte nicht rein erhalten werden. Bei Dimerisationsversuchen mit Kronenäther/MnO<sub>2</sub> wurden braunschwarze Lsg. erhalten.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. L. Lütolf, 'Synthese von Dibenzodioxinen, der Ecklonochinone und Isoecklonochinone', Dissertation, Universität Zürich, 1984.
- [2] W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel, *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, *25*, 155; W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel, J. B. Roberts, *ibid.* **1960**, *37*, 322.
- [3] M. Uchida, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 225.
- [4] P. Müller, Th. Venakis, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2350.
- [5] V. Balogh, M. Fétizon, M. Golfier, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1339.
- [6] H. Brockmann, W. Lenk, G. Schwantje, A. Zeek, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 126.
- [7] T. W. Greene, 'Protective Groups in Organic Synthesis', J. Wiley, New York, 1981.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining, and Displaying, Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen, a) Version 3.0 (1981), b) Version 2.2 (1979).
- [9] P. Main, G. Germain, M. M. Woolfson, MULTAN, 1974; eingebaut in das XTL-Programmsystem, Nicolet XRD Corporation, 1980.
- [10] M. Senna, Z. Taira, T. Taga, K. Osaki, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *2*, 311.
- [11] A. W. Cordes, C. K. Fair, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 1621.
- [12] P. Singh, J. D. McKinney, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 2956.
- [13] D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, C. M. Read, M. M. Rosenfeld, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 1473.
- [14] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, '<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1984.
- [15] F. W. Wehrli, T. Wirthlin, 'Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra', Heyden, London, 1976.
- [16] C. L. Jackson, R. D. MacLaurin, *Am. Chem. J.* **1901**, *26*, 10; *ibid.* **1907**, *37*, 7; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 4103.
- [17] J. Frejka, B. Šefránek, J. Zika, *Collect. Trav. Chim. Tchéc.* **1937**, *9*, 238.
- [18] F. R. Hewgill, T. S. Stone, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964**, 408.
- [19] P. D. McDonald, G. A. Hamilton, 'Mechanisms of Phenolic Oxidative Coupling Reactions', in 'Oxidation in Organic Chemistry', Ed. W. S. Trahanovsky, Academic Press, New York, 1973, Vol. B, S. 97ff.
- [20] W. Dürkheimer, L. A. Cohen, *Biochemistry* **1964**, *3*, 1948.
- [21] A. McKillop, D. H. Perry, M. Edwards, S. Antus, L. Farkas, M. Nógrádi, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 282.
- [22] G. Büchi, P.-S. Chu, A. Hoppmann, C.-P. Mak, A. Pearce, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3983.
- [23] P. M. Koelsch, S. P. Tanis, *Kodak Lab. Chem. Bull.* **1980**, *52*, 1.
- [24] B. Belleau, N. L. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2525.
- [25] G. Buchanan, R. A. Raphael, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 373.
- [26] G. Barghellini, *Gazz. Chim. Ital.* **1923**, *53*, 235; H. Erdtman, *Proc. R. Soc., Ser. A* **1934**, *143*, 177.
- [27] T. Reichstein, J. v. Euw, *Helv. Chem. Acta* **1938**, *21*, 1181; C. Juslén, W. Wehrli, T. Reichstein, *ibid.* **1962**, *45*, 2285.
- [28] E. Zavarin, A. B. Anderson, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 788.
- [29] E. Zavarin, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1264.
- [30] I. G. C. Coutts, D. J. Humphreys, K. Schofield, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 1982.
- [31] A. C. Alder, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1003.
- [32] J. D. Loudon, J. A. Scott, *J. Chem. Soc.* **1953**, 265.
- [33] A. Treibs, H. Albrecht, *J. Prakt. Chem.* **1959**, *8*, 123.
- [34] H. J. Teuber, G. Jelinek, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 95; H. J. Teuber, W. Rau, *ibid.* **1953**, *86*, 1036.
- [35] J. F. W. McOmie, J. M. Blatchly, *Org. React.* **1972**, *19*, 199.