

7 Chemisch-experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Angaben

Schmelzpunkte:

MELT-TEMP II, Laboratory Devices, USA

Elementaranalysen:

Perkin-Elmer Elementaranalysator 240 B und C

IR-Spektren:

Perkin-Elmer Spektralphotometer 297 und

Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrometer

¹H-NMR-Spektren:

Bruker AC-300 und Bruker AVANCE-TM-DPX (400 MHz) in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln.

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm nach der δ_{TMS} -Skala.

Die Resonanzsignale werden wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett),

dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett).

Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren erfolgte nach den Regeln für Spektren erster Ordnung. Hieraus resultieren die teilweise nicht identischen J-Werte [211].

Massenspektren:

EI-MS: CH-7A-Varian MAT (70 eV)

FAB-MS: CH-5-DF-MAT-Varian (80 eV) in den angegebenen Lösungsmitteln;

Reaktandgas: Xenon

Hochauflösung-MS: MAT 711 (80 eV)

Dünnschichtchromatographie:

DC-Alufolien: Alugram[®] SIL G/ UV₂₅₄ Machery & Nagel

Fließmittel: wie in den Versuchsbeschreibungen angegeben.

Säulenchromatographie:

Kieselgel 60 (0,063-0,2 mm), Machery & Nagel, Art.-Nr. 81533.

Fließmittel: wie in den Versuchsvorschriften angegeben.

7.2 Ausgangssubstanzen und bekannte Verbindungen

7.2.1 Ausgangssubstanzen

2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**22**)

8-Hydroxychinolin (**35**)

2,5-Dimethoxyanilin (**44**)

5-Hydroxyisochinolin (**56**)

1,4-Dimethoxybenzen (**63**)

4-Hydroxyindol (**70**)

2-Methoxy-1,4-benzochinon (**100**)

1,4-Benzochinon (**104**)

7.2.2 Bekannte Verbindungen

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (**1**) [139].

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-chlor-1,4-naphthochinon (**2**) [139].

2-(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (**3**) [169].

2-(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-3-chlor-1,4-naphthochinon (**4**) [169].

- 2-Hydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-1,4-naphthochinon (**12**) [169].
- 2-Brom-3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-naphthochinon (**26**) [139].
- Chinolin-5,8-dion (**36**)[167][212].
- 5-{{(2,5-Dimethoxyphenyl)-amino}methyliden}-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan (**45**) [171]
- 5,8-Dimethoxy-1*H*-chinolin-4-on (**46**) [171].
- 4-Chlor-5,8-dimethoxychinolin (**47**) [172].
- 4-Chlorchinolin-5,8-dion (**48**) [172].
- 1,4-Dimethoxy-2,3-dinitrobenzen (**64**) [179][180].
- 5,8-Dimethoxychinoxalin (**66**) [181][213].
- Chinoxalin-5,8-dion (**67**) [213].
- 6,7-Dibromchinoxalin-5,8-dion (**68**) [214].
- Indol-4,7-dion (**71**) [182].
- 2,5-Dimethoxybenzensulfochlorid (**73**) [215][187].
- 2,5-Dimethoxythiophenol (**74**) [215][216].
- 2-(2,5-Dimethoxyphenylthio)-acetaldehyddiethylacetal (**75**) [217].
- 4,7-Dimethoxybenzo[*b*]thiophen (**76**) [217].
- Benzo[*b*]thiophen-4,7-dion (**77**) [217].
- 4-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,2-naphthochinon (**91**) [188].
- 2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienyliden)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1,3,4-trion (**93**) [139].
- 8-*tert*-Butyl-6,10-dichlorbenzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan-5,9-diol (**96**) [146].
- Bi-3,5-di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden (**106**)
- 2-(3-*tert*-Butyl-5-chlor-4-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (**108**) [146].
- 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,4-naphthochinon (**109**) [169][218].
- 2-Chlor-3-(4-hydroxyphenyl)-1,4-naphthochinon (**110**) [169].
- 5-Hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-1,4-naphthochinon (**111**) [169].
- 4-(3-Hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-benzoesäure (**112**) [191].
- 2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-methoxy-1,4-naphthochinon (**113**) [139].

7.3 Versuchsvorschriften

7.3.1 Allgemeine Versuchsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Formylierung von 3, 4 und 12 (AAV 1):

14.7 mmol des monodebutylierten Naphthochinons werden in 60 mL Trifluoressigsäure suspendiert und mit 14.7 mmol Hexamethylentetraamin versetzt. Es wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und die Reaktion dann durch Zugabe von 250 mL H₂O beendet. Das Gemisch wird noch 15 min bei RT weitergerührt. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ wird mit H₂O gewaschen und schließlich mit Na₂SO₄ getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Austausch einer Halogen- gegen eine Hydroxy-Funktion in 2-/3-Position von 1,4-Benzochinon-Derivaten und Analoga (AAV 2):

2 mmol der Halogenverbindung werden in 100 mL NaOH-Lsg. (1 mol/L, Methanol/ H₂O = 1+1) 90 min unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Ansatz mit 200 mL H₂O verdünnt und vorsichtig mit HCl angesäuert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Extrakte werden mit Na₂SO₄ getrocknet und nach dem Einengen mit Toluol sc gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von Benzaldehyden im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion (AAV 3):

0.8 mmol des Benzaldehyds werden unter Eiskühlung mit 10 mL einer gesättigten methanolischen KOH (~50 %) und einer äquimolaren Menge Silberoxid versetzt. Unter Argonatmosphäre wird 8 h bei RT gerührt. Nach Verdünnen mit H₂O und vorsichtigem Ansäuern mit HCl cc. wird der Niederschlag mit CH₂Cl₂ aufgenommen und es wird noch zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird zum Abschluss sc mit CH₂Cl₂ gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Wittig-Reaktion (AAV 4):

1 mmol des entsprechenden Aldehyds wird unter Erwärmen in 20 mL Acetonitril gelöst. Diese noch heiße Lösung wird mit 1 mmol Triphenylphosphanylidenessigsäureethylester versetzt und 30 min unter Rühren bis auf RT abkühlen gelassen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Malonsäure-Derivate **29** und **30** (AAV 5):

1 mmol **2** wird in 10 mL DMSO gelöst, mit 4 mmol des entsprechenden Malonsäureabkömmlings und 1.6 g K_2CO_3 versetzt und unter Argonatmosphäre mehrere Tage bei RT gerührt. Das Ende der Reaktion wird mittels DC-Kontrolle ermittelt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zusatz von 50 mL verd. HCl und Extraktion mit CH_2Cl_2 . Nach Waschen mit H_2O und Trocknen mit Na_2SO_4 wird eingengt und anschließend mit Ligroin umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 3-Sulfanylderivate von **26** (AAV 6):

1 mmol **26** wird in 20 mL DMSO gelöst und unter Zusatz einer äquimolaren Menge der entsprechenden Sulfanylfettsäure- und Aminosäureester und einer äquimolaren Menge DABCO 30 min bei RT gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird mit 100 mL H_2O versetzt und vorsichtig mit HCl cc. angesäuert. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Trocknen mit Na_2SO_4 wird eingengt und der Rückstand sc mit Toluol/Ether (9+1) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Arylierung von 2,3-Dibrom-1,4-benzochinonderivaten und Analoga mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol (AAV 7):

6.3 mmol des 2,3-Dibrom-1,4-benzochinonderivats werden in 50 mL DMSO gelöst und mit 1.3 g 2,6-Di-*tert*-butylphenol sowie 1.7 g fein gemahlenem Kaliumcarbonat versetzt. Es wird 30 min bei RT gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 150 mL H_2O beendet. Nach vorsichtigem Ansäuern mit HCl cc. wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Reinigung erfolgt dann durch SC mit CH_2Cl_2 .

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Austausch einer Halogen- gegen eine Methoxy-Funktion im Segment C (AAV 8):

Eine 50°C warme Lösung von 2 mmol der Halogenverbindung in 100 mL Methanol wird unter starkem Rühren und Argonatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 2 mmol NaOH in 10 mL Methanol versetzt. Der Ansatz wird 12 h bei RT weitergerührt, anschließend in 200 mL Eiswasser gegossen und mit HCl angesäuert. Die rote Suspension wird mit CH₂Cl₂ extrahiert und die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen wird der Rückstand sc mit CH₂Cl₂ gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Dibromierung von 1,4-Benzochinonen und Analoga (AAV 9):

Zu einer Lösung von 1 mmol 1,4-Benzochinonderivat in Eisessig wird die doppelte molare Menge einer Bromlösung (1 mmol/mL) gegeben und bei RT 30 min gerührt. Zur HBr-Abspaltung wird 5 min mit 2 mmol Natriumacetat zum Sieden erhitzt und beim Abkühlen auf 80-90°C wird H₂O hinzugegeben. Der Niederschlag wird auskristallisieren gelassen, abgesaugt und getrocknet oder die wässrige Phase wird mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cer(IV)-Oxidation (AAV 10):

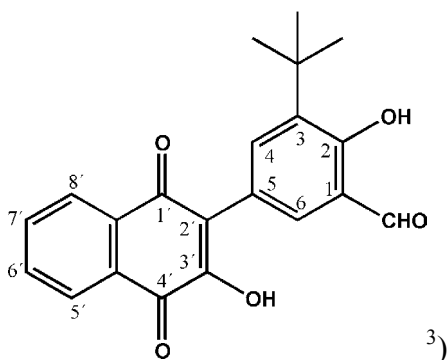
1 mmol Ammoniumcer(IV)-nitrat wird in 5 mL Acetonitril mit wenig H₂O gelöst. Parallel wird eine Lösung des zu oxidierenden Edukts in 10 mL DMF unter Erwärmen zubereitet. Nach dem Abkühlen werden beide Lösungen vereint und 10 min bei RT gerührt. Danach wird der Ansatz in 50 mL H₂O gegeben, mit CH₂Cl₂ extrahiert und nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen mit Toluol/Ether (9+1) sc gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kondensation von *o*-Chinonen mit *o*-Phenylendiamin (AAV 11):

1 mmol des *o*-Chinons wird unter Erhitzen in Essigsäure gelöst und mit der doppelmolaren Menge *o*-Phenylendiamin versetzt. Der Ansatz wird nochmals kurz aufgeköcht und dann abkühlen gelassen. Nach Zugabe von H₂O wird mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Rückstand sc mit Toluol/Ether (9+1) gereinigt.

Oxidative Kopplung von **100** mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**AAV 12**):

Eine Lösung von 1 mmol **100**, einer äquimolaren Menge Palladiumacetat und 2,6-Di-*tert*-butylphenol in 25 mL Essigsäure wird unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch abgekühlt, filtriert und in eine gesättigte Kochsalzlösung gegeben. Nach Extraktion mit Chloroform werden die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedunstet. Die Trennung und Aufarbeitung der entstandenen Produkte erfolgt mittels SC mit Toluol/Ether (9+1).

7.3.2 Synthese der Zielverbindungen3-*tert*-Butyl-2-hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-benzaldehyd (**5**)

Aus **3** nach **AAV 1** hergestellt, sc mit Toluol gereinigt (Ausbeute: 60 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 192°C (Ethanol).

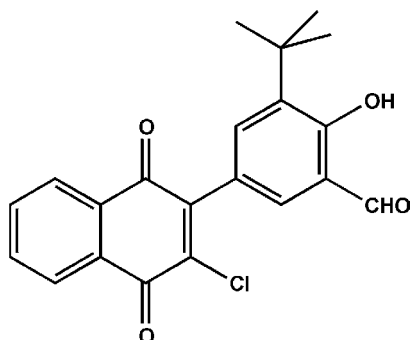
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433, 3379 (OH); 3000 (CH: aromatisch); 2960, 2868 (CH: *t*-Bu); 1651 (C=O); 1609 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.40 (s, 9H, *t*-Bu); 7.55 (d, J = 1.1Hz, 1H, 4-H); 7.71 (s, 1H, 6-H); 7.76-7.94 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.94-8.20 (m, 2H, 5'- u. 8'-H); 10.01 (s, 1H, CHO); 11.22 (s, 1H, 2-OH); 11.94 (s, 1H, 3'-OH).

MS (70 eV): m/z (%) = 350 (79) [M⁺]; 335 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (74) [(*t*-Bu)⁺].

CH-Analyse (C₂₁H₁₈O₅: 350.4): Ber.: C: 72.0, H: 5.18; Gef.: C: 72.0, H: 5.33.

³⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

3-tert-Butyl-5-(3-chlor-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-hydroxybenzaldehyd (6)

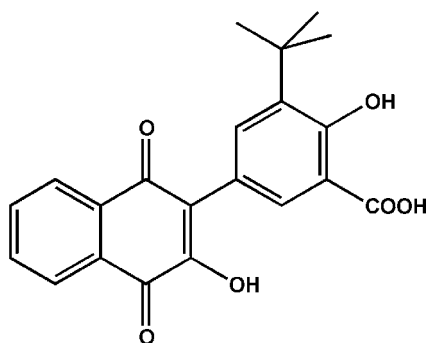
Aus **4** nach **AAV 1** hergestellt (Ausbeute: 95 %). Gelbe, glänzende Kristalle, Schmp. 182°C (EtOH).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440 (OH); 3000 (CH: aromatisch); 2959, 2870 (CH: *t*-Bu); 2914 (CH: CHO); 1675, 1658 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.45 (s, 9H, *t*-Bu); 7.45 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, 4-H); 7.60 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, 6-H); 7.67–8.07 (m, 2H, 6'-u. 7'-H); 8.07–8.20 (m, 1H, 8'-H); 8.30 (dd, *J* = 3.2/ 5.8 Hz, 1H, 5'-H); 9.92 (s, 1H, CHO); 12.05 (s, 1H, OH).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 370/368 (19/50) [Cl^{35/37}, M⁺]; 355/353 (36/100) [(M-Me)⁺].

CH-Analyse (C₂₁H₁₇ClO₄: 368.8): Ber.: C: 68.4, H: 4.65; Gef.: C: 68.5, H: 4.63.

3-tert-Butyl-2-hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-benzoesäure (7)

Aus **5** nach **AAV 3** hergestellt (Ausbeute: 42 %).

Dunkelorange Kristalle, Schmp. 261°C (EtOH/H₂O).

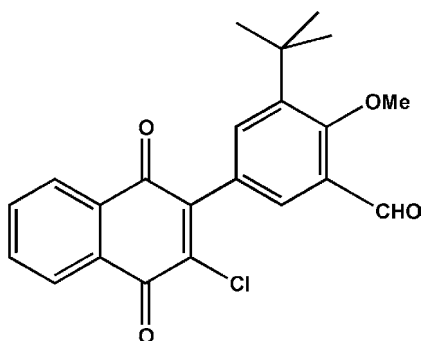
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354 (OH); 3079 (CH: aromatisch); 2960, 2874 (CH: *t*-Bu); 1662 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.40 (s, 9H, *t*-Bu); 7.51 (d, J = 2.1 Hz, 1H, 4-H); 7.80 (d, J = 2.1 Hz, 1H, 6-H); 7.83–7.88 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.94– 8.16 (m, 2H, 5'- u. 8'-H); 11.07 (s, 1H, 2-OH); 12.38 (s, 1H, 3'-OH); 14.09 (s, 1H, COOH).

MS (70 eV): m/z (%) = 366 (58) [M⁺]; 348 (59) [(M-H₂O)⁺]; 333 (100) [(M-H₂O-Me)⁺].

CH-Analyse (C₂₁H₁₈O₆: 366.4): Ber.: C: 68.8, H: 4.95; Gef.: C: 68.9, H: 4.73.

3-*tert*-Butyl-5-(3-chlor-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-methoxybenzaldehyd (8)



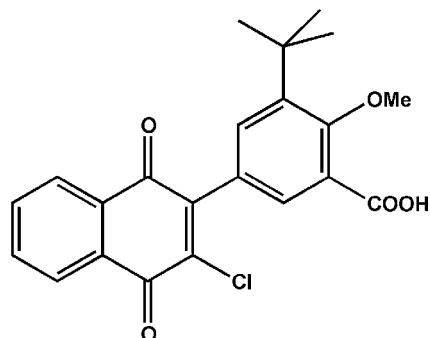
1.4 mmol **6** werden in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.5 g Silberoxid versetzt. Der Suspension werden 13.6 mmol Methyljodid zugesetzt und es wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Abtrennung des Silberoxids und die Reinigung erfolgen sc mit CH₂Cl₂ (Ausbeute: 90 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 170°C (EtOH).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3000 (CH: aromatisch); 2960, 2870 (CH: *t*-Bu); 2922 (CH: CHO); 1677 (C=O); 1592 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.45 (s, 9H, *t*-Bu); 4.04 (s, 3H, OMe); 7.53 (d, J = 2.3 Hz, 1H, 4-H); 7.71 (d, J = 2.3 Hz, 1H, 6-H); 7.82 (dd, J = 3.3/5.8 Hz, 6'- u. 7'-H); 8.04-8.19 (m, 1H, 8'-H); 8.20-8.39 (m, 1H, 5'-H); 10.37 (s, 1H, CHO).

MS (70 eV): m/z (%) = 384/382 (9/25) [Cl^{35/37}, M⁺]; 369/367 (21/51) [(M-Me)⁺]; 328/326 (3/8) [(M-*t*-Bu)⁺].

CH-Analyse (C₂₂H₁₉ClO₄: 382.8): Ber.: C: 69.0, H: 5.00; Gef.: C: 69.0, H: 5.28.

3-tert-Butyl-5-(3-chlor-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-methoxybenzoesäure (9)

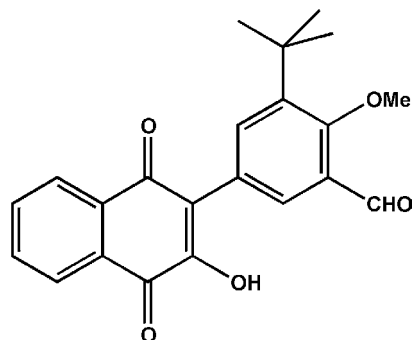
Aus **6** als Nebenprodukt bei der Synthese von **8** erhalten (Ausbeute: 2 %). Lipophilere Fraktion bei der sc Trennung. Gelbe Kristalle, Schmp. 199°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3447 (OH); 3000 (CH: aromatisch); 2959, 2870 (CH: *t*-Bu); 1675 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.45 (s, 9H, *t*-Bu); 3.95 (s, 3H, OMe); 7.46 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, 4-H); 7.80 (dd, *J* = 3.4/5.8 Hz, 2H, 6'-u. 7'-H); 7.83 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, 6-H); 8.07-8.44 (m, 2H, 5'-u. 8'-H); 11.80 (s, 1H, OH).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 400/398 (7/31) [Cl^{35/37}, M⁺]; 385/383 (11/22) [(M-Me)⁺]; 355/353 (7/31) [(M-COOH)⁺].

CH-Analyse (C₂₂H₁₉ClO₅•¼ C₆H₁₂: 419.1): Ber.: C: 67.3, H: 5.29; Gef.: C: 67.3, H: 5.41.

3-tert-Butyl-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-methoxybenzaldehyd (10)

Aus **8** nach AAV **2** hergestellt (Ausbeute: 88 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 185°C (Ligroin).

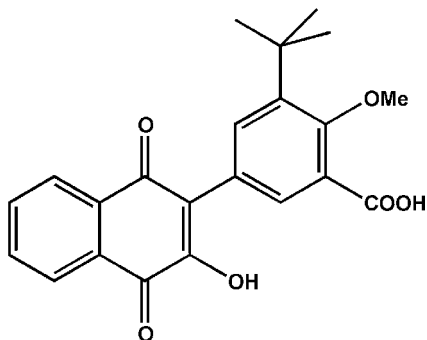
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3353 (OH); 3075 (CH: aromatisch); 2959, 2868 (CH: *t*-Bu); 1684, 1668 (C=O); 1593 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO, 400 MHz): δ = 1.40 (s, 9H, *t*-Bu); 3.97 (s, 3H, OMe); 7.67 (d, J = 2.1 Hz, 1H, 4-H); 7.71 (d, J = 2.2 Hz, 1H, 6-H); 7.77-7.97 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.97-8.18 (m, 2H, 5'- u. 8'-H); 10.30 (s, 1H, CHO); 11.30 (s, 1H, OH)

MS (70 eV): m/z (%) = 364 (100) [M⁺]; 349 (88) [(M-Me)⁺]; 308 (27) [(M-*t*-Bu)⁺].

CH-Analyse (C₂₂H₂₀O₅: 364.4): Ber.: C: 72.5, H: 5.53; Gef.: C: 72.6, H: 5.45.

3-*tert*-Butyl-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-methoxybenzoesäure (11)



Aus **10** nach **AAV 3** hergestellt (Ausbeute: 85 %).

Orange Kristalle, Schmp. 236°C (CH₂Cl₂).

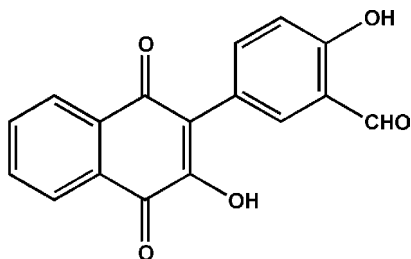
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3309, 3250 (OH); 3040, 2996 (CH: aromatisch); 2959, 2869 (CH: *t*-Bu); 1698 (C=O: COOH); 1668 (C=O: Chinon); 1594 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 1.37 (s, 9H, *t*-Bu); 3.82 (s, 3H, OMe); 7.36 (d, J = 2.2 Hz, 1H, 4-H); 7.56 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 6-H); 7.76-7.94 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.94-8.23 (m, 2H, 5'- u. 8'-H); 11.14 (s, 1H, 3-OH); 12.98 (s, 1H, COOH).

MS (70 eV): m/z (%) = 380 (64) [M⁺]; 365 (6) [(M-Me)⁺]; 347 (100) [(M-H₂O-Me)⁺].

CH-Analyse (C₂₂H₂₀O₆: 380.4): Ber.: C: 69.5, H: 5.30; Gef.: C: 69.6, H: 5.36.

2-Hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-benzaldehyd (13)



Aus **12** nach **AAV 1** hergestellt (Ausbeute: 73 %).

Orange Kristalle, Schmp. 265°C (CH₂Cl₂).

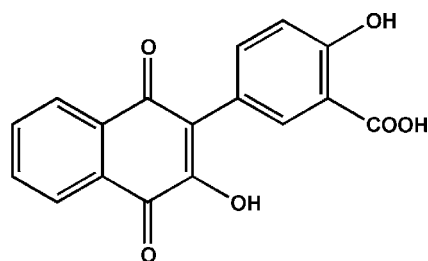
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3231 (OH); 2842 (CH: CHO); 1658 (C=O); 1589 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ ([D_6] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 3-H); 7.55 (dd, J = 2.1/ 8.6 Hz, 1H, 4-H); 7.73 (d, J = 2.3 Hz, 1H, 6-H); 7.78-7.91 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.98-8.08 (m, 2H, 5'- u. 8'-H); 10.31 (s, 1H, CHO); 10.98 (s, 1H, 4-OH); 11.28 (s, 1H, 3'-OH).

MS (70 eV): m/z (%) = 294 (100) [$\text{M}^{+\bullet}$]; 266 (35) [($\text{M}-\text{CO}$) $^+$]; 238 (20) [($\text{M}-2 \text{CO}$) $^+$]; 28 (22) [CO^+].

CH-Analyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5$: 294.3): Ber.: C: 69.4, H: 3.43; Gef.: C: 69.4, H: 3.42.

2-Hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-benzoesäure (14)



Aus **13** nach **AAV 3** hergestellt (Ausbeute: 52 %).

Gelbe Kristalle, Schmp. 307°C (Ethylacetat/ EtOH).

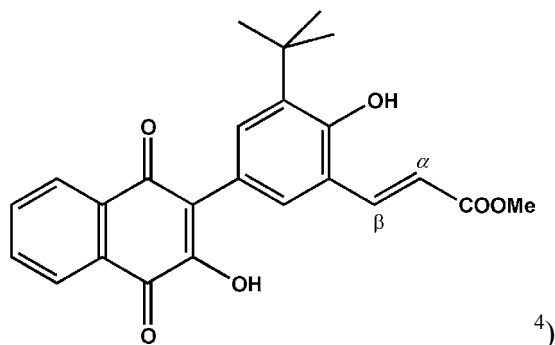
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3343 (OH); 3075 (CH: aromatisch); 1657 (C=O); 1591 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ ([D_6] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 7.02 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 3-H); 7.55 (dd, J = 1.6/ 8.5 Hz, 1H, 4-H); 7.81 (d, J = 7.3 Hz, 1H, 6'-H); 7.85 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 6-H); 7.91 (d, J = 7.3 Hz, 1H, 7'-H); 8.04 (t, J = 8.4 Hz, 2H, 5'- u. 8'-H); 11.19 breit (s, 3H, 4-OH, 3'-OH, COOH).

MS (70 eV): m/z (%) = 310 (61) [$\text{M}^{+\bullet}$]; 292 (100) [($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) $^+$]; 264 (14) [($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$) $^+$]; 236 (14) [($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-2 \text{CO}$) $^+$]; 208 (17) [($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-3 \text{CO}$) $^+$].

CH-Analyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_6$: 310.3): Ber.: C: 65.8, H: 3.25; Gef.: C: 65.6, H: 3.38.

Methyl-3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-cinnamat (15)



4)

Aus **6** nach **AAV 4** hergestellt. Aufarbeitung: Der Ansatz wird in 50 mL H₂O gegeben und dann mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, eingeengt und abschließend mit Toluol/Ether (9+1) sc gereinigt (Ausbeute: 80 %). Orange Kristalle, Schmp. 190-192°C (Toluol).

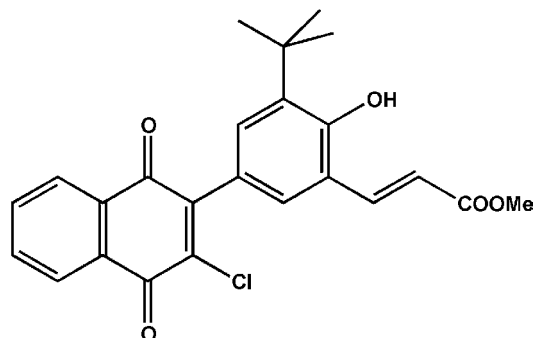
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3395 (OH); 3073 (CH: aromatisch); 2953, 2918, 2872 (CH: *t*-Bu); 1701 (C=O: Ester); 1660, 1630 (C=O: Chinon); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 9H, *t*-Bu); 3.81 (s, 3H, OMe); 5.84 (s, 1H, 2-OH); 6.47 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, α -H); 7.51 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, 4-H); 7.56 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, 6-H); 7.63 (s, 1H, 3'-OH); 7.68-7.78 (m, 1H, 6'-H); 7.78-7.86 (m, 1H, 7'-H); 8.04 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, β -H); 8.14 (dd, *J* = 1.2/7.5 Hz, 1H, 5'-H); 8.21 (dd, *J* = 1.0/7.7 Hz, 1H, 8'-H).

MS (70eV): *m/z* (%) = 406 (50) [M⁺]; 359 (100) [(M-MeOH-Me)⁺].

CH-Analyse (C₂₄H₂₂O₆: 406.4): Ber.: C: 70.9, H: 5.46; Gef.: C: 70.9, H: 5.33.

⁴) Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

Methyl-3-*tert*-butyl-5-(3-chlor-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-hydroxycinnamat (16)

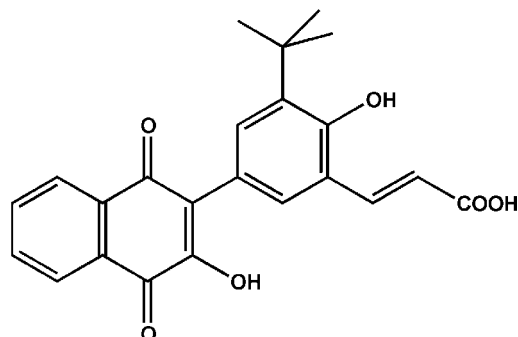
Aus **6** nach **AAV 4** hergestellt. Aufarbeitung: Beim Abkühlen auf RT kristallisiert das Produkt bereits aus und kann abgesaugt werden. Die Kristalle werden mit Acetonitril gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Durch SC der Mutterlauge mit Toluol/Ether (9+1) wird weitere Substanz gewonnen (Ausbeute: 90 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 226°C (Toluol).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427 (OH); 3071 (CH: aromatisch); 2954, 2919, 2872 (CH: *t*-Bu); 1698 (C=O: Ester); 1676, 1630 (C=O: Chinon); 1596 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 9H, *t*-Bu); 3.81 (s, 3H, OMe); 6.01 (s, 1H, OH); 6.45 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, α -H); 7.30-7.42 (m, 2H, 4- u. 6-H); 7.74-7.85 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 8.05 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, β -H); 8.10-8.19 (m, 1H, 8'-H); 8.19-8.27 (m, 1H, 5'-H).

MS (70eV): *m/z* (%) = 426/424 (15/37) [Cl^{35/37}, M⁺]; 379/377 (39/100) [(M-MeOH-Me)⁺].

CH-Analyse (C₂₄H₂₁ClO₅: 424.9): Ber.: C: 67.8, H: 4.98; Gef.: C: 68.0, H: 5.19.

3-*tert*-Butyl-(2-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-zimtsäure (17)

1 mmol **15** wird in 20 mL Methanol gelöst und mit 5 mL 10 %iger KOH versetzt. Unter Argonatmosphäre wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wird bei gleichzeitiger Eiskühlung vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert. Danach wird der Ansatz

in 100 mL H₂O gegeben und mit viel CH₂Cl₂ extrahiert. Beim Einengen der organischen Phase kristallisiert bereits das Produkt aus (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle, Schmp. 160°C (CH₂Cl₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3364 (OH); 3075 (CH: aromatisch); 2959, 2921, 2872 (CH: *t*-Bu); 1686 (C=O: COOH); 1660, 1629 (C=O: Chinon); 1595 (C=C: aromatisch).

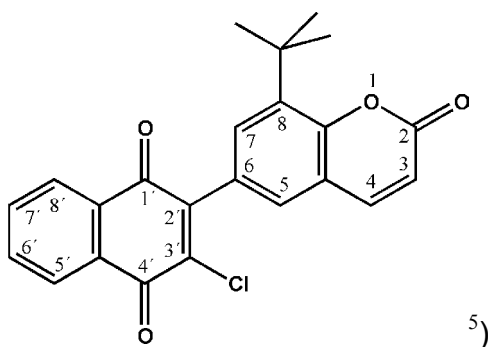
¹H-NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.38 (s, 9H, *t*-Bu); 6.27 (d, J = 15.7 Hz, 1H, α -H); 7.32 (d, J = 1.9 Hz, 1H, 4-H); 7.51 (d, J = 1.9 Hz, 1H, 6-H); 7.79-7.92 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 7.99-8.06 (m, 3H, 5'-, 8'- u. β -H); 9.32 (s, 1H, 2-OH); 11.00 (s, 1H, 3'-OH); 12.26 (s, 1H, COOH).

MS (70eV): m/z (%) = 392 (1.8) [M⁺]; 348 (49) [(M-CO₂)⁺]; 333 (48) [(M-CO₂-Me)⁺]; 293 (33) [(M-CO₂-*t*-Bu)⁺]; 44 (100) [CO₂].

POS-FAB: m/z (%) = 393 (42) [(M-H)⁺]; 375 (17) [(M-H-H₂O)⁺].

CH-Analyse (C₂₃H₂₀O₆•2½ H₂O: 437.4): Ber.: C: 63.1, H: 5.76; Gef.: C: 62.6, H: 5.03.

8-*tert*-Butyl 6-(3-Chlor-2-naphthyl)-cumarin (18)



1 mmol **16** wird in 30 mL Methanol gelöst und unter Zusatz von 5 mL 6N-HCl 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der Ansatz in 100 mL H₂O gegeben und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen wird der Rückstand mit Toluol/Ether (9+1) sc gereinigt (Ausbeute: 50 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 177-178°C (Cyclohexan).

⁵⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

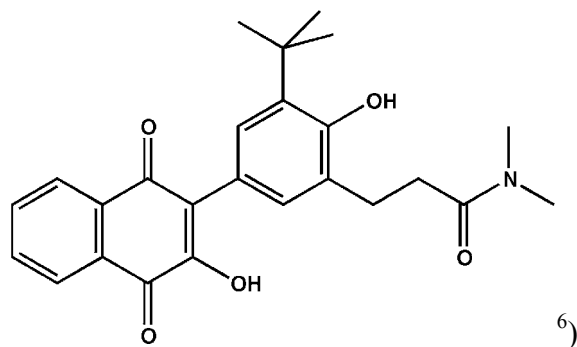
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3084 (CH: aromatisch); 2959, 2912, 2871 (CH: *t*-Bu); 1734 (C=O: Lacton); 1674 (C=O: vinyloges Säurechlorid); 1625 (C=O: Keton); 1593, 1573 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 1.55 (s, 9H, *t*-Bu); 6.46 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, 3-H); 7.39 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 7-H); 7.51 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, 5-H); 7.74 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, 4-H); 7.78-7.87 (m, 2H, 6'- u. 7'-H); 8.13-8.21 (m, 1H, 8'-H); 8.21-8.30 (m, 1H, 5'-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 394/392 (18/48) [$\text{Cl}^{35/37}$, M^+]; 379/377 (30/100) [(M-Me) $^+$].

CH-Analyse ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$: 392.8): Ber.: C: 70.3, H: 4.36; Gef.: C: 70.5, H: 4.27.

3-[3-*tert*-Butyl-2-hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)phenyl]-*N,N*-dimethylpropionamid (19)



2 mmol **17** werden mit 100 mg Pd-C (10%ig) in 100 mL DMF zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 400 mg $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 10 mL H_2O zugetropft. Die Lösung wird weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit *n*-Butanol gekocht und heiß filtriert (Ausbeute: 50 %). Dunkelrote Kristalle, Schmp. 204°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3405 (NH); 3164, 3130, 3084 (CH: aromatisch); 2986, 2837 (CH: Me); 1621 (C=O); 1566 (C=C: aromatisch).

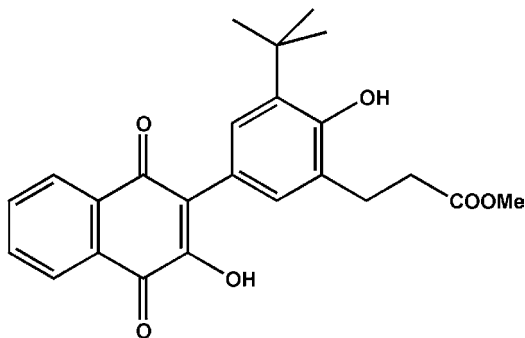
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 1.45 (s, 1H, *t*-Bu); 2.76 (t, $J = 5.4/ 5.6$ Hz, 2H, β -H); 2.95 (s, 3H, Me); 2.98 (s, 3H, Me); 2.99 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, α -H); 3.01 (s, 1H, 2-OH); 7.19 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, 4-H); 7.36 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, 6-H); 7.53 (s, 1H, 3'-OH); 7.67-7.75 (m, 1H, 6'-H); 7.75-7.83 (m, 1H, 7'-H); 8.10-8.16 (m, 1H, 5'-H); 8.16-8.24 (m, 1H, 8-H).

⁶⁾ Die Bezifferung für die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale erfolgt analog **15**.

MS (70 eV): m/z (%) = 421 (64) $[M^{+}]$; 376 (48) $[(M-NMe_2)^{+}]$; 363 (62) $[(M-t-Bu)^{+}]$; 46 (100) $[H_2NMe_2^+]$.

CHN-Analyse (C₂₅H₂₇NO₅; 421.5): Ber.: C: 71.2, H: 6.46, N: 3.32; Gef.: C: 70.9, H: 6.34, N: 3.20.

Methyl-3-[3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-(3-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-phenyl]-propionat (20)



2 mmol **17** werden in 100 mL Tetrahydrofuran mit 70 mmol Cyclohexen und 2 g Pd-C (10%ig) 10 min zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand sc gereinigt (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle, Schmp. 141-142°C (Cyclohexan).

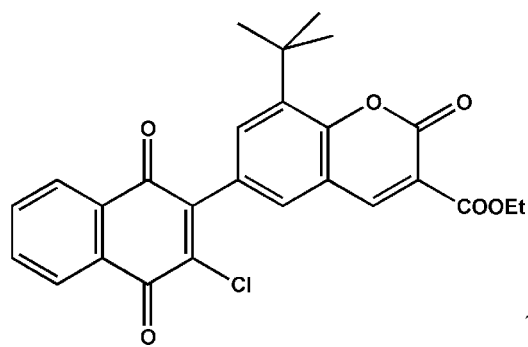
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3421 (OH); 2956 (CH: *t*-Bu); 1714 (C=O: Ester); 1658 (C=O: Chinon); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.45 (s, 9H, *t*-Bu); 2.79 (q, $J = 4.2/5.2/6.5/7.5$ Hz, 2H, β -H); 2.93 (t, $J = 5.4/6.4$ Hz, 2H, α -H); 3.71 (s, 3H, OMe); 7.18 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, 6-H); 7.37 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, 4-H); 7.54 (s, 1H, 2-OH); 7.72 (dd, $J = 1.2/7.5$ Hz, 1H, 6'-H); 7.69 (dd, $J = 1.3/7.5$ Hz, 1H, 7'-H); 7.95 (s, 1H, 3'-OH); 8.12 (dd, $J = 0.9/7.5$ Hz, 1H, 5'-H); 8.20 (t, $J = 0.9/7.7$ Hz, 1H, 8'-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 408 (88) $[M^{+}]$; 376 (41) $[(M-MeOH)^{+}]$; 361 (93) $[(M-MeOH-Me)^{+}]$; 352 (55) $[(M-t-Bu)^{+}]$; 320 (100) $[(M-MeOH-t-Bu)^{+}]$; 291 (34) $[(M-MeOH-t-Bu-CO)^{+}]$; 57 (64) $[t-Bu^+]$.

CHN-Analyse (C₂₄H₂₄O₆; 408.4): Ber.: C: 70.6, H: 5.92; Gef.: C: 70.7, H: 5.93.

Ethyl-8-*tert*-butyl-6-(3-chlor-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)-2-oxo-2*H*-chromen-3-carboxylat (21)



7)

Die zum Sieden erhitzte Lösung von 1 mmol **6**, 3 mmol 2-Cyanoessigsäureethylester und 1.2 mmol Cetyltrimethylammoniumbromid in 30 mL Ethanol wird unter Rühren tropfenweise mit 170 mL siedendem H₂O versetzt. Der Ansatz wird dann unter starkem Rühren 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Rückstand mit CH₂Cl₂/Ether (9+1) sc getrennt (Ausbeute: 15-20 %). Gelbe Nadeln, Schmp. 182°C (Toluol/Ligroin, 1:1).

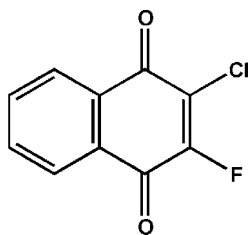
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440 (H₂O); 3070 (CH: aromatisch); 2965, 2874 (CH: *t*-Bu); 1766 (C=O: Ester); 1708 (C=O: Lacton); 1678, 1619 (C=O: Chinon); 1592, 1578 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, Me); 1.54 (s, 9H, *t*-Bu); 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂); 7.50 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, 7-H); 7.62 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, 5-H); 7.83 (dd, *J* = 3.3/5.7 Hz, 2H, 6'- u. 7'-H); 8.18 (dd, *J* = 3.3/5.7 Hz, 1H, 8'-H); 8.26 (dd, *J* = 3.3/5.7 Hz, 1H, 5'-H); 8.54 (s, 1H, 4-H).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 466/464 (22/52) [Cl^{35/37}, M⁺]; 451/449 (14/34) [(M-Me)⁺]; 405/403 (39/100) [(M-Me-EtOH)⁺]; 29 (23) [Et⁺].

CH-Analyse (C₂₆H₂₁ClO₆: 464.1): Ber.: C: 67.2, H: 4.55; Gef.: C: 67.2, H: 4.96.

⁷⁾ Die Bezifferung für die Auswertung der ¹H-NMR-Signale erfolgt analog **18**.

2-Chlor-3-fluor-1,4-naphthochinon (**23**) [219]

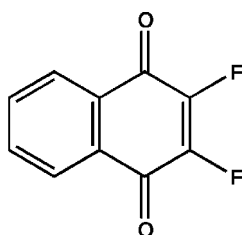
1 g **22** wird mit 6 g einer Mischung aus gleichen Teilen NaF und KF verrieben und in einem Reagenzglas im Ölbad 15 min auf 280°C erhitzt. Die gesinterte Reaktionsmasse wird mit 100 mL H₂O versetzt und 5 min gerührt. Nach der einmaligen Umsetzung erhält man ein Gemisch aus **23** und **24**. Durch sc Trennung mit Toluol erhält man gelbe Kristalle (Ausbeute: < 5 %). Schmp. 177-178°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3101, 3040 (CH: aromatisch); 1678, 1635 (C=O); 1590 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.76-7.86 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.11-8.24 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 212/210 (28/84) [Cl^{35/37}, M⁺]; 184/182 (13/38) [(M-CO)⁺]; 175 (30) [(M-Cl)⁺]; 156/154 (80/23) [(M-2 CO)⁺]; 147 (100) [(M-Cl-CO)⁺]; 119 (55) [(M-Cl-2 CO)⁺].

CH-Analyse (C₁₀H₄ClFO₂: 210.6): Ber.: C: 57.0, H: 1.91; Gef.: C: 57.3, H: 1.97.

2,3-Difluor-1,4-naphthochinon (**24**) [219]

Die Synthese verläuft ebenso wie bei **23**. Der abfiltrierte Rückstand wird erneut in gleicher Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Der nun braune Rückstand wird mit Toluol sc gereinigt und das hellgelbe Eluat aus Cyclohexan kristallisiert. (Ausbeute: 20 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 190°C (Cyclohexan).

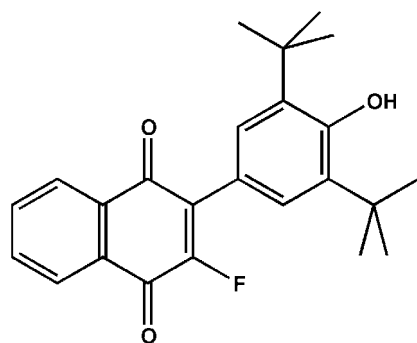
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3098 (CH: aromatisch); 1684, 1655 (C=O); 1591 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.79-7.86 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.12-8.19 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 194 (77) [M⁺]; 166 (32) [(M-CO)⁺]; 147 (20) [(M-CO-F)⁺]; 138 (100) [(M-2 CO)⁺].

CH-Analyse (C₁₀H₄F₂O₂: 194.1): Ber.: C: 61.9, H: 2.08; Gef.: C: 61.3, H: 1.93.

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-fluor-1,4-naphthochinon (25)



Aus **24** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 70 %). Orange Kristalle, Schmp. 190°C (Cyclohexan).

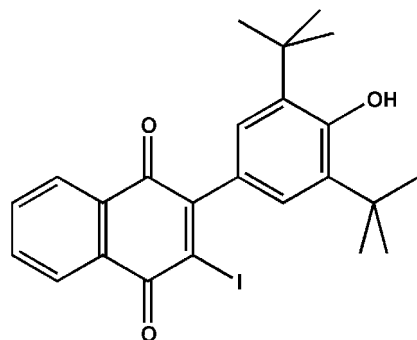
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3631 (OH); 3074 (CH: aromatisch); 2956, 2916, 2873 (CH: *t*-Bu); 1672, 1618 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.53 (s, 1H, OH); 7.34 (s, 2H, 2'- u. 6-H); 7.72-7.84 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.13-8.23 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 380 (45) [M⁺]; 365 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (55) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₂₄H₂₅FO₃: 380.4): Ber.: C: 75.8, H: 6.62; Gef.: C: 75.9, H: 6.71.

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-iod-1,4-naphthochinon (27)



0.38 mmol **26** und 2.3 mmol Kupfer(I)iodid werden in 10 mL 3-Pentanon 2 h unter Rückfluss und Argonatmosphäre erhitzt. Danach werden 2.4 mmol Natriumiodid

hinzugegeben und das resultierende Gemisch wird über Nacht weitergekocht. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert und 20 mL H₂O zugesetzt. Nach Extraktion mit Ether werden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und eingengt, um dann abschließend sc mit Ethylacetat/Hexan (1:5) gereinigt zu werden. (Ausbeute: 60 %). Goldgelbe Kristalle, Schmp. 210°C (Cyclohexan).

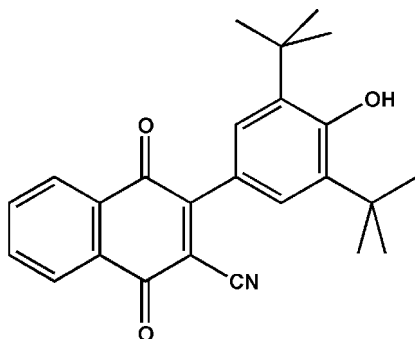
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3621 (OH); 3075 (CH: aromatisch); 2955, 2910, 2870 (CH: *t*-Bu); 1668 (C=O); 1592, 1556 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.46 (s, 1H, OH); 7.16 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.69-7.81 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.11-8.18 (m, 1H, 8-H); 8.18-8.24 (m, 1H, 5-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 488 (61) [M⁺]; 473 (100) [(M-Me)⁺]; 432 (26) [(M-*t*-Bu)⁺].

CH-Analyse (C₂₄H₂₅IO₃: 488.4): Ber.: C: 59.0, H: 5.16; Gef.: C: 59.3, H: 5.10.

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-dioxo-1,4-dihydro-naphthalin-2-carbonitril
(28)[163]



0.2 mmol **26**, 0.2 mmol Zn(CN)₂ und 6.0 μ mol Pd(PPh₃)₄ werden in 1 mL DMF unter Argonatmosphäre 12 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch mit 60 mL Ethylacetat verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle, Schmp. 234-235°C (Cyclohexan).

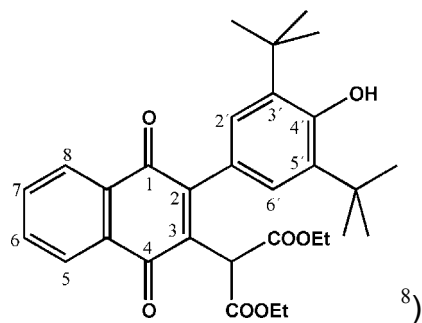
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3595 (OH); 3184, 3070 (CH: aromatisch); 2959, 2915, 2874 (CH: *t*-Bu); 2222 (C \equiv N); 1672 (C=O); 1591 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.50 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.78 (s, 1H, OH); 7.52 (s, 2H, 2'-u. 6'-H); 7.80-7.89 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.16-8.25 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 387 (61) [M^+]; 372 (88) [($M-Me$) $^+$]; 330 (39) [($M-t-Bu$) $^+$]; 316 (75) [($M-Me-2 CO$) $^+$]; 57 (100) [$t-Bu^+$].

CH-Analyse (C₂₅H₂₅NO₃: 387.5): Ber.: C: 77.5, H: 6.50, N: 3.61; Gef.: C: 77.5, H: 6.66, N: 3.31.

Di-ethyl-2-[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl]-malonat (29)



Aus **2** nach **AAV 5** unter Einsatz von Malonsäurediethylester hergestellt (Ausbeute: 98 %). Orange Kristalle, Schmp. 145°C (Ligroin).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3592 (OH); 3070 (CH: aromatisch); 2964, 2912 (CH: *t*-Bu); 1747 (C=O: Ester); 1667 (C=O: Chinon); 1596 (C=C: aromatisch).

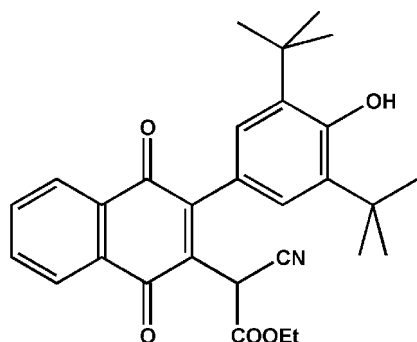
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.17 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2 CH₂CH₃); 1.44 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.99-4.21 (m, 2H, CH₂CH₃); 4.21-4.37 (m, 2H, CH₂CH₃); 4.56 (s, 1H, CH); 5.42 (s, 1H, OH); 7.03 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.62-7.85 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.01-8.25 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70eV): m/z (%) = 520 (89) [M^+]; 463 (12) [($M-t-Bu$) $^+$]; 57 (100) [$t-Bu^+$].

CH-Analyse (C₃₁H₃₆O₇: 520.6): Ber.: C: 71.5, H: 6.97; Gef.: C: 71.4, H: 7.17.

⁸) Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

Ethyl-2-cyan-2-[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl]-acetat (30)



Aus **2** nach **AAV 5** unter Einsatz von Cyanessigsäureethylester hergestellt (Ausbeute: 98 %). Zinnoberrote Kristalle, Schmp. 168°C (Ligroin).

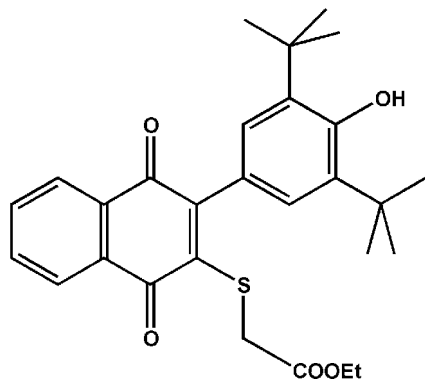
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3612, 3574 (OH); 3075 (CH: aromatisch); 2960, 2909, 2875 (CH: *t*-Bu); 2250 (C≡N); 1746 (C=O: Ester); 1670 (C=O: Chinon); 1594 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1.47 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 4.40 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃); 4.84 (s, 1H, CH); 5.56 (s, 1H, OH); 7.16 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.79 (dd, J = 3.3/ 5.5 Hz, 2H, 6- u. 7-H); 7.92-8.30 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70eV): m/z (%) = 473 (24) [M⁺]; 417 (12) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺]; 29 (40) [Et⁺].

CHN-Analyse (C₂₉H₃₁NO₅; 473.6): Ber.: C: 73.5, H: 6.60, N: 2.96; Gef.: C: 73.5, H: 6.72, N: 2.78.

Ethyl-[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthylsulfanyl]-acetat (31)



Nach **AAV 6** unter Verwendung von Sulfanylessigsäureethylester hergestellt (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle, Schmp. 123°C (Cyclohexan).

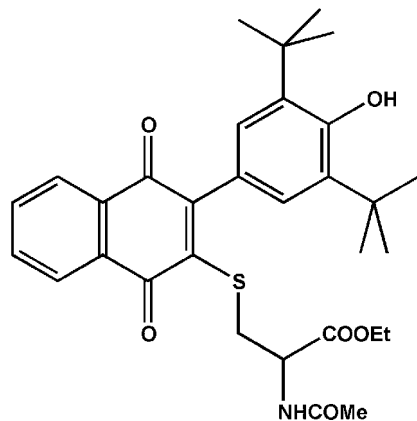
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3623, 3598 (OH); 3073 (CH: aromatisch); 2959, 2911, 2873 (CH: *t*-Bu); 1735 (C=O: Ester); 1666 (C=O: Chinon); 1593 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.12 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.72 (s, 2H, -S-CH₂-); 4.07 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃); 5.46 (s, 1H, OH); 7.12 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.67-7.77 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.06-8.19 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70eV): m/z (%) = 480 (80) [M⁺]; 424 (19) [(M-*t*-Bu)⁺]; 407 (16) [(M-COOEt)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺]; 29 (29) [Et⁺].

CH-Analyse (C₂₈H₃₂O₅S: 480.6): Ber.: C: 70.0, H: 6.71; Gef.: C: 70.1, H: 6.61.

Ethyl-2-acetylamino-3-[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthylsulfanyl]-propionat (32)



Nach **AAV 6** unter Verwendung von N-Acetylcysteinethylester hergestellt (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle, Schmp. 92°C (Zers.) (Cyclohexan).

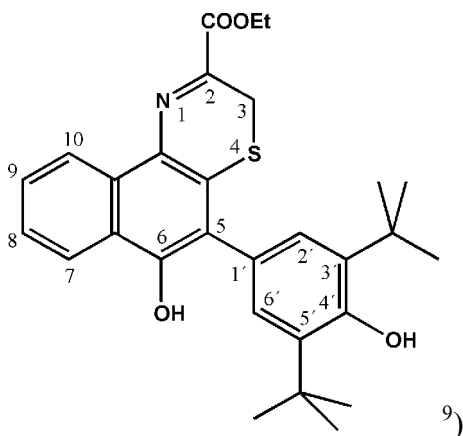
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3629, 3596 (OH); 3383 (NH); 3072 (CH: aromatisch); 2958, 2913, 2873 (CH: *t*-Bu); 1742 (C=O: Ester); 1666 (C=O: Chinon, Amid); 1594 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.12 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1.43 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 1.80 (s, 3H, COMe); 3.22-3.41 (m, 2H, -S-CH₂-); 3.82-4.05 (m, 2H, CH₂CH₃); 4.56-4.70 (m, 1H, CH); 5.50 (s, 1H, OH); 6.19 (d, J = 7.1 Hz, 1H, NH); 7.10 (d, J = 2.0 Hz, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.67-7.83 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.08-8.20 (m, 2H, 5- u. 8-H).

MS (70eV): m/z (%) = 551 (28) [M⁺]; 492 (13) [(M-NHCOMe)⁺]; 436 (17) [(M-NHCOMe-*t*-Bu)⁺]; 407 (83) [(M-NHCOMe-*t*-Bu-Et)⁺]; 158 (63) [(C₁₀H₆O₂)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺]; 43 (52) [(CH₃CO)⁺].

CHN-Analyse (C₃₁H₃₇NO₆S: 551.7): Ber.: C: 67.5, H: 6.76, N: 2.54; Gef.: C: 67.6, H: 6.73, N: 2.36.

Ethyl-5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-3*H*-naphtho[2,1-*b*][1,4]thiazin-2-carboxylat (33)



1 mmol **32** wird in 20 mL Ethanol gelöst und mit 5 mL H₂SO₄ (50 %) zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit 50 mL H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen verbleibende Rückstand wird mit CH₂Cl₂ sc gereinigt (Ausbeute: 60 %). Ockerfarbene Kristalle, Schmp. 206°C (Cyclohexan).

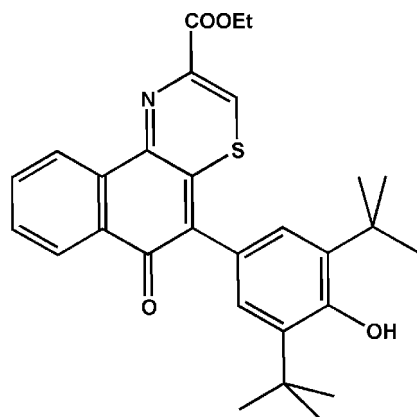
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3628, 3509 (OH); 3069 (CH: aromatisch); 2959, 2911, 2872 (CH: *t*-Bu); 1710 (C=O), 1617 (C=N); 1601 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.38-1.54 (m, 21H, 2 *t*-Bu u. CH₂CH₃); 3.50 (s, 2H, 3-CH₂); 4.38-4.56 (m, 2H, CH₂CH₃); 5.45 (s, 1H, 4'-OH); 5.93 (s, 1H, 6-OH); 7.19 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.44-7.55 (m, 1H, 8-H); 7.55-7.65 (m, 1H, 9-H); 8.11-8.27 (m, 1H, 10-H); 8.43-8.57 (m, 1H, 7-H).

MS (70eV): m/z (%) = 491 (100) [M⁺⁺]; 435 (11) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (13) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₉H₃₃NO₄S: 491.6): Ber.: C: 70.8, H: 6.77, N: 2.85; Gef.: C: 70.7, H: 6.62, N: 2.72.

⁹⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

Ethyl-5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6-oxo-6*H*-naphtho[2,1-*b*][1,4]thiazin-2-carboxylat (34)

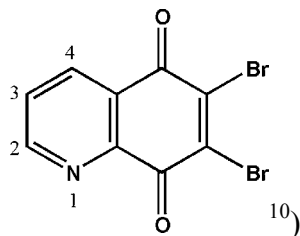
Aus **33** nach **AAV 10** hergestellt (Ausbeute: 50 %). Rot-violette Kristalle, Schmp. 142°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3630, 3440 (OH); 3067 (CH: aromatisch); 2957, 2872 (CH: *t*-Bu); 1733 (C=O: Ester); 1711 (C=O: Keton); 1628 (C=N); 1596 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.44-1.49 (m, 21H, 2 *t*-Bu u. CH₂CH₃); 4.44 (q, J = 7.1/14.2 Hz, 2H, CH₂CH₃); 5.39 (s, 1H, OH); 7.11 (s, 2H, 2'-u. 6'-H); 7.75-7.87 (m, 2H, 8- u. 9-H); 8.00 (s, 1H, 3-H); 8.33-8.42 (m, 1H, 7-H); 8.91-9.03 (m, 1H, 10-H).

MS (70eV): m/z (%) = 489 (65) [M⁺]; 474 (16) [(M-Me)⁺]; 433 (100) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (43) [*t*-Bu⁺]; 29 (18) [Et⁺].

CHN-Analyse (C₂₉H₃₁NO₄S: 489.6): Ber.: C: 71.1, H: 6.38, N: 2.86; Gef.: C: 70.7, H: 6.39, N: 2.98.

6,7-Dibromchinolin-5,8-dion (37) [220]

Aus **36** nach **AAV 9** hergestellt (Ausbeute: 75 %). Es kristallisieren orange Kristalle, Schmp. 242°C (H₂O). Die Substanz wurde sofort weiter zu **38** und **39** umgesetzt.

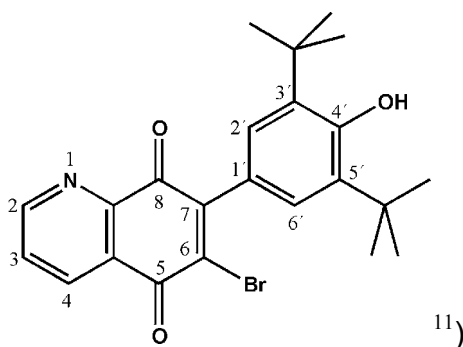
¹⁰⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.75 (dd, J = 4.6/7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.52 (dd, J = 1.4/7.8 Hz, 1H, 4-H); 9.09 (dd, J = 1.4/4.4 Hz, 1H, 2-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 319/317/315 (48/100/50) [Br^{79/81}, M⁺]; 291/289/287 (9/20/11) [(M-CO)⁺]; 238/236 (77/79) [(M-Br)⁺]; 210/208 (27/25) [(M-Br-CO)⁺]; 182/180 (64/68) [(M-Br-2 CO)⁺]; 131 (24) [(M-2 Br-CO)⁺]; 100 (56) [(M-2 Br-2 CO)⁺].

C₉H₃NO₂: 316.9.

6-Brom-7-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-chinolin-5,8-dion (38)



Aus **37** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 50 %). Die Isomerentrennung erfolgte durch SC mit CH₂Cl₂. 1. Fraktion: Dunkelrote Nadeln, Schmp. 217°C (Ligroin).

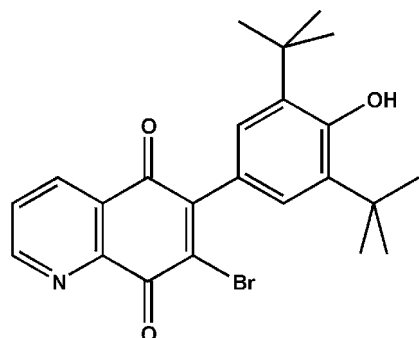
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3624, 3415 (OH); 3096 (CH: aromatisch); 2959, 2872 (CH: *t*-Bu); 1681 (C=O); 1591 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.47 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.54 (s, 1H, OH); 7.27 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.76 (dd, J = 4.5/7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.57 (d, J = 7.9 Hz, 1H, 4-H); 9.09 (d, J = 4.3 Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 443/441 (26/23) [Br^{79/81}, M⁺]; 428/426 (68/66) [(M-Me)⁺]; 387/385 (63/63) [(M-*t*-Bu)⁺]; 372/370 (22/23) [(M-Me-*t*-Bu)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₃H₂₄BrNO₃: 442.3): Ber.: C: 62.4, H: 5.47, N: 3.17; Gef.: C: 62.5, H: 5.62, N: 2.96.

¹¹⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

7-Brom-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-chinolin-5,8-dion (39)

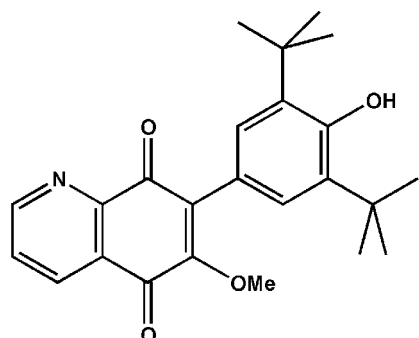
Aus **37** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 30 %). Die Isomerentrennung erfolgte durch SC mit CH₂Cl₂. 2. Fraktion: Goldgelbe Kristalle, Schmp. 233°C (Ligroin).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3621 (OH); 3061 (CH: aromatisch); 2957, 2923, 2872 (CH: *t*-Bu); 1686 (C=O); 1590 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.52 (s, 1H, OH); 7.22 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.74 (dd, *J* = 4.6/7.9 Hz, 1H, 3-H); 8.49 (dd, *J* = 1.1/7.7 Hz, 1H, 4-H); 8.95-9.19 (m, 1H, 2-H).

MS (70eV): *m/z* (%) = 443/441 (43/41) [Br^{79/81}, M⁺]; 428/426 (100/92) [(M-Me)⁺]; 387/385 (11/ 11) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (89) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₃H₂₄BrNO₃: 442.3): Ber.: C: 62.4, H: 5.47, N: 3.17; Gef.: C: 62.5, H: 5.48, N: 3.30.

7-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6-methoxychinolin-5,8-dion (40)

Aus **38** nach **AAV 8** hergestellt (Ausbeute: 47 %). Gelb-orange Kristalle, Schmp. 182°C (Ligroin).

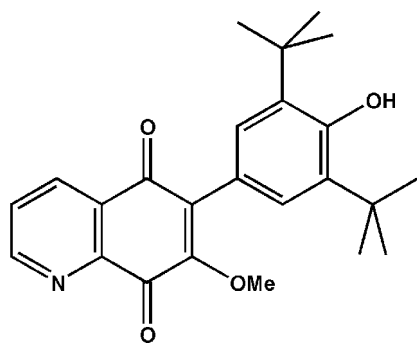
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3603, 3497, 3439, 3386 (OH); 2955, 2914, 2874 (CH: *t*-Bu); 1670 (C=O); 1597, 1578 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.47 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.92 (s, 3H, OMe); 5.44 (s, 1H, OH); 7.28 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.65 (dd, J = 4.6/7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.46 (dd, J = 1.6/7.8 Hz, 1H, 4-H); 9.02 (dd, J = 1.6/4.6 Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 393 (48) [M⁺]; 378 (73) [(M-Me)⁺]; 322 (46) [(M-Me-*t*-Bu)⁺]; 57 (40) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₄H₂₇NO₄: 393.5): Ber.: C: 73.3, H: 6.92, N: 3.56; Gef.: C: 73.4, H: 7.15, N: 3.49.

6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-7-methoxychinolin-5,8-dion (41)



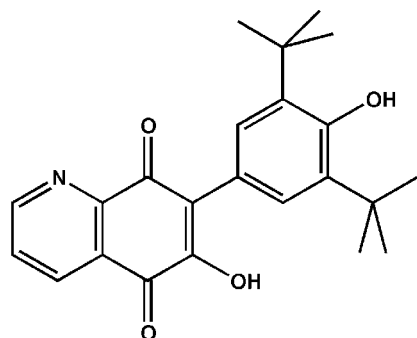
Aus **39** nach **AAV 8** hergestellt (Ausbeute: 84 %). Orange-rote Kristalle, Schmp.: 196°C (Ligroin).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3596, 3438 (OH); 3077, 3055 (CH: aromatisch); 2956, 2873 (CH: *t*-Bu); 1680, 1656 (C=O); 1592 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.47 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.97 (s, 3H, OMe); 5.44 (s, 1H, OH); 7.23 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.67 (dd, J = 4.6/ 7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.46 (dd, J = 1.3/7.9 Hz, 1H, 4-H); 9.02 (dd, J = 1.2/ 4.5 Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 393 (82) [M⁺]; 378 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (24) [*t*-Bu⁺]; 28 (100) [CO⁺].

CHN-Analyse (C₂₄H₂₇NO₄: 393.5): Ber.: C: 73.3, H: 6.29, N: 3.56; Gef.: C: 73.1, H: 6.93, N: 3.47.

7-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxychinolin-5,8-dion (42)

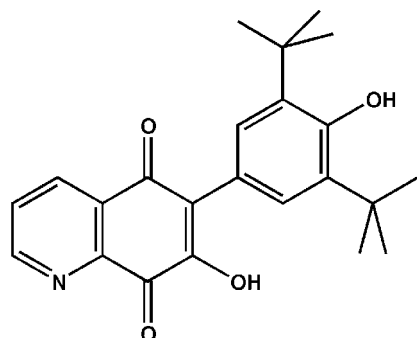
Aus **38** nach **AAV 2** hergestellt, sc Reinigung abweichend mit Ethylacetat (Ausbeute: 60 %). Rote Kristalle, Schmp. 214°C (Ligroin).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3612, 3442, 3399 (OH); 2958, 2917, 2874 (CH: *t*-Bu); 1661, 1629 (C=O); 1580 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆]DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.40 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 7.11 (s, 1H, 4'-OH); 7.17 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.80 (dd, *J* = 4.8/7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.35-8.44 (m, 1H, 4-H); 8.94-9.05 (m, 1H, 2-H); 10.92 (s, 1H, 6-OH).

MS (70eV): *m/z* (%) = 379 (47) [M⁺]; 364 (69) [(M-Me)⁺]; 323 (100) [(M-*t*-Bu)⁺]; 267 (21) [(M-2 *t*-Bu)⁺]; 57 (62) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₃H₂₅NO₄: 379.4): Ber.: C: 72.8, H: 6.64, N: 3.69; Gef.: C: 73.0, H: 6.74, N: 3.66.

6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-7-hydroxychinolin-5,8-dion (43)

Aus **39** nach **AAV 2** hergestellt, sc Reinigung abweichend mit Ethylacetat (Ausbeute: 35 %). Violette Kristalle, Schmp. 260°C (Ligroin).

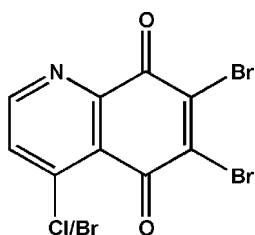
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440, 3399 (OH); 2958, 2919, 2875 (CH: *t*-Bu); 1673, 1650 (C=O); 1596, 1580 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.45 (s, 1H, 4'-OH); 7.41 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.65 (s, 1H, 7-OH); 7.71 (dd, J = 4.6/ 7.8 Hz, 1H, 3-H); 8.53 (dd, J = 1.5/ 7.9 Hz, 1H, 4-H); 9.00 (dd, J = 1.4/ 4.5 Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 379 (33) [M⁺⁺]; 364 (35) [(M-Me)⁺]; 323 (100) [(M-*t*-Bu)⁺]; 308 (21) [(M-Me-*t*-Bu)⁺]; 57 (48) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₃H₂₅NO₄: 379.4): Ber.: C: 72.8, H: 6.64, N: 3.69; Gef.: C: 72.6, H: 6.65, N: 3.57.

6,7-Dibrom-4-chlor/bromchinolin-5,8-dion (49/50)



Nach AAV 9 aus 48 hergestellt (Ausbeute: 50 %). Orange Kristalle. Das Gemisch der 4-Chlor (49)-/4-Brom (50)-Derivate ließ sich nicht trennen, war aber im ¹H-NMR-Spektrum deutlich voneinander zu differenzieren. Dabei ergibt sich eine Verteilung 49:50 von etwa 1:1.

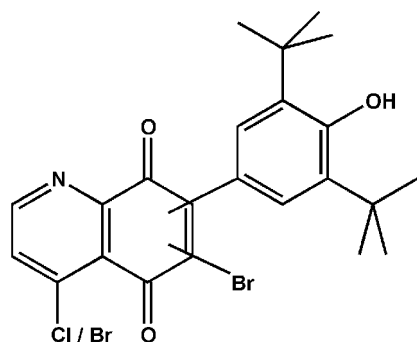
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074, 3038 (CH: aromatisch); 1686 (C=O); 1569, 1550 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 7.73 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 3-H, 50); 7.98 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H, 49); 8.76 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 2-H, 49); 8.90 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 2-H, 50).

MS (70eV): m/z (%) = 49: 353/351/349 (78/100/43) [Br^{79/81}, Cl^{35/37}, M⁺⁺]; 325/323/321 (40/58/26) [(M-CO)⁺]; 316/314/312 (52/28/10) [(M-Cl)⁺]; 290/288/286 (14/29/14) [(M-CO-Cl)⁺]; 274/272/270 (21/86/56) [(M-Br)⁺]; 246/244/242 (10/38/30) [(M-Br-CO)⁺]; 218/216/214 (16/48/38) [(M-Br-2 CO)⁺]; 50: 399/397/395/393 (25/64/65/23) [Br^{79/81}, M⁺⁺]; 371/369/367/365 (11/36/35/13).

C₉H₂Br₂ClNO₂ (49): 351.4; C₉H₂Br₃NO₂ (50): 395.8.

6 bzw. 7-Brom-4-chlor/brom-7 bzw. 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-chinolin-5,8-dion (51/52)



Aus **49/50** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 60 %). Braun-orange Kristalle (Cyclohexan). Die 4-Chlor (**51**)/4-Brom (**52**)-Gemische ließen sich so nicht trennen. Sie ließen sich aber im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden, so dass sich ihr Mengenverhältnis **51:52** (3:1) bestimmen ließ. Die Zuordnung welches Isomer selektiv entstanden ist, konnte auf diese Weise nicht geklärt werden.

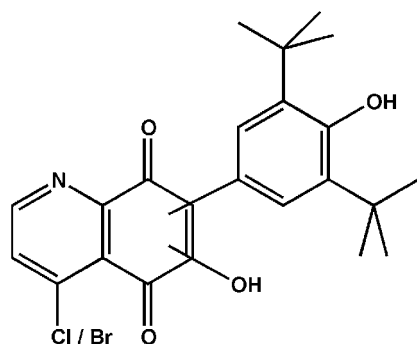
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3623, 3428 (OH); 3051 (CH: aromatisch); 2958, 2913, 2873 (CH: *t*-Bu); 1685 (C=O); 1595, 1555 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ ([D_6] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.41 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 7.18 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.96 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 3-H, **51**); 8.18 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 3-H, **52**); 8.75 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 2-H, **52**); 8.88 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 2-H, **51**).

MS (70eV): m/z (%) = **51**: 479/477/475 (24/60/28) [$\text{Br}^{79/81}$, $\text{Cl}^{35/37}$, M^{++}]; 464/462/460 (26/92/17) [(M-Me) $^+$]; 423/421/419 (15/29/23) [(M-*t*-Bu) $^+$]; 57 (100) [*t*-Bu $^+$]; **52**: 523/521/519 (12/11/6) [$\text{Br}^{79/81}$, M^{++}]; 508/506/504 (14/31/12) [(M-Me) $^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrClNO}_3$ (51**): 476.8; $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NO}_3$ (**52**): 521.2.**

4-Chlor/Brom-7 bzw. 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6 bzw. 7-hydroxychinolin-5,8-dion (53/54)



Aus **51/52** nach **AAV 2** hergestellt. Dabei wurde abweichend K_2CO_3 als Base verwendet (Ausbeute: 50 %). Rote Kristalle (Cyclohexan). Es entsteht ein Gemisch der 4-Cl (**53**)- und 4-Br (**54**)-Derivate, welches sich ebenfalls so nicht trennen lässt. Auch hier lässt sich eine Entscheidung darüber, welches Isomer entstanden ist keine Aussage treffen.

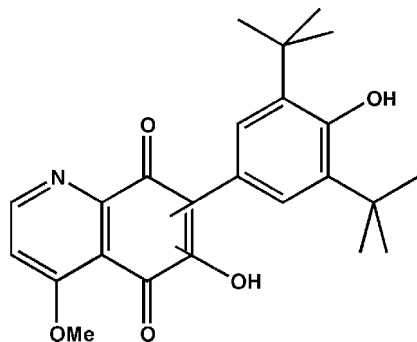
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3588, 3389, 3263 (OH); 2954, 2926, 2871 (CH: *t*-Bu); 1678, 1640, 1615 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

1H -NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.42 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 7.14 (s, 1H, 4'-OH); 7.17 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.92 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 3-H, **53**); 8.11 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 3-H, **54**); 8.71 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 2-H, **54**); 8.85 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 2-H, **53**); 11.00 (s, 1H, 6-OH).

MS (70eV): m/z (%) = **53**: 415/413 (11/23) [$Br^{79/81}$, $Cl^{35/37}$, M^{+}]; 400/398 (17/29) [(M-Me) $^{+}$]; 359/357 (35/100) [(M-*t*-Bu) $^{+}$]; 344/342 (12/29) [(M-Me-*t*-Bu) $^{+}$]; 57 (70) [*t*-Bu $^{+}$]; **54**: 459/457 (3/3) [$Br^{79/81}$, M^{+}]; 444/442 (3/3) [(M-Me) $^{+}$].

C₂₃H₂₄ClNO₄ (53**): 413.9; C₂₃H₂₄BrNO₄ (**54**): 458.3.**

4-Methoxy-7 bzw. 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6 bzw. 7-hydroxychinolin-5,8-dion (**55**)



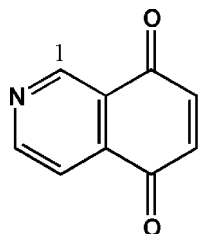
Aus **51/52** nach **AAV 2**. Abweichend wurde hier KOH als Base verwendet (Ausbeute: 20 %). Braun-rote Kristalle, Schmp.: 144°C (Toluol/Cyclohexan 1+1). Es entsteht ein einheitliches Produkt, bei dem eine eindeutige Zuordnung um welches Isomer es sich handelt nicht möglich war.

1H -NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.39 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.97 (s, 3H, OMe); 7.08 (s, 1H, 4'-OH); 7.10 (s, 2H, 2'-u. 6'-H); 7.48 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, 3-H); 8.73 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, 2-H); 10.58 (s, 1H, 6 bzw. 7-OH).

MS (70eV): m/z (%) = 409 (36) [M⁺⁺]; 394 (14) [(M-Me)⁺]; 379 (29) [(M-2 Me)⁺]; 352 (100) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (70) [*t*-Bu⁺].

C₂₃H₂₇NO₅: 409.5¹²⁾

Isochinolin-5,8-dion (57) [212]



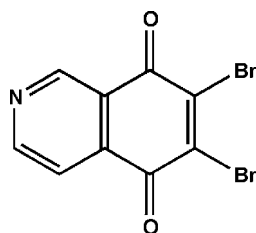
1 mmol **56** wird unter Erwärmen in 40 mL Ethylacetat gelöst und auf RT abgekühlt. Parallel wird 1 g Fremy's Salz in 20 mL H₂O gelöst. Die beiden Lösungen werden vereint und 20 min bei RT gerührt. Die Phasen werden nach Ablauf der Reaktion getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (Ausbeute: 85 %). Die Verbindung ist sehr empfindlich, so dass eine analysenreine Aufreinigung nicht möglich ist. Sie wurde sofort weiter zu **58** umgesetzt. Schmp. 110°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.03 (dd, J = 10.5/ 18.5 Hz, 2H, 6- u. 7-H); 7.89 (d, J = 4.3 Hz, 1H, 4-H); 9.13 (s, 1H, 3H); 9.39 (s, 1H, 1-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 159 (100) [M⁺⁺]; 131 (14) [(M-CO)⁺]; 103 (27) [(M-2 CO)⁺].

C₉H₅NO₂: 159.1.

6,7-Dibromisochinolin-5,8-dion (58)



Aus **57** nach **AAV 9** hergestellt (Ausbeute: 40 %). Schmp. 210°C (Zers.). Die Verbindung wurde sofort zu **59/60** umgesetzt.

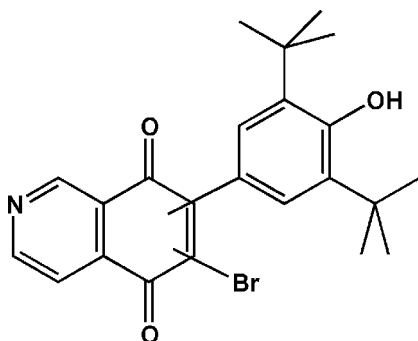
¹²⁾ Die vorhandene Substanz reichte lediglich für die biochemische Testung, so dass auf die IR- und Elementaranalyse verzichtet werden musste.

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.97 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-H); 9.09 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H); 9.44 (s, 1H; 1-H).

MS (70eV): m/z (%) = 319/317/315 (48/100/48) [Br^{79/81}, M⁺]; 238/236 (89/97) [(M-Br)⁺]; 210/208 (34/36) [(M-Br-CO)⁺]; 182/180 (39/38) [(M-Br-2 CO)⁺]; 155/153 (18/18) [(M-2 Br)⁺]; 133/131 (33/34) [(M-2 Br-CO)⁺].

C₉H₃Br₂NO₂: 316.9.

6/7-Brom-7/6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-isochinolin-5,8-dion (59/60)



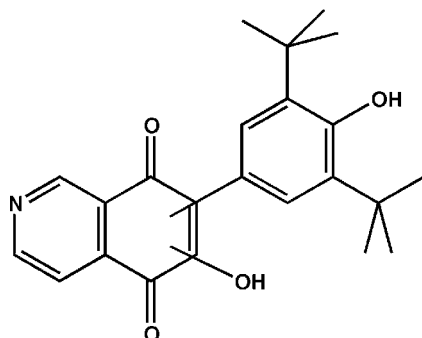
Aus **58** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 36%). Eine sc Trennung des Gemisches ist nicht möglich. Das Verhältnis der Isomere **59/60** lässt sich dem ¹H-NMR-Spektrum entnehmen und beträgt 5:1. Dunkelrote Kristalle (CH₂Cl₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3619, 3449 (OH); 3093, 3067 (CH: aromatisch); 2959, 2913, 2873 (CH: *t*-Bu); 1676 (C=O); 1586 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆]DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.41 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 7.20 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.37 (s, 1H, OH); 7.90 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-H, **60**); 7.95 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-H, **59**); 9.10 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H); 9.23 (s, 1H, 1-H, **59**); 9.27 (s, 1H, 1-H, **60**).

MS (70eV): m/z (%) = 443/441 (37/34) [Br^{79/81}, M⁺]; 428/426 (85/83) [(M-Me)⁺]; 387/385 (17/17) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₃H₂₄BrNO₃: 442.3): Ber.: C: 62.4, H: 5.47, N: 3.17; Gef.: C: 62.3, H: 5.52, N: 3.09.

7/6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-6/7-hydroxyisochinolin-5,8-dion (61/62)

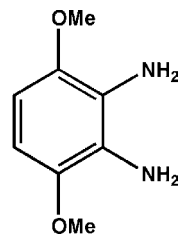
Aus **59/60** nach **AAV 2** hergestellt (Ausbeute: 11%). Die Isomere lassen sich so nicht trennen. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte ein Isomerenverhältnis **61/62** von 10:1 ermittelt werden. Rot-braune Kristalle (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3630, 3396 (OH); 2957, 2915, 2873 (CH: *t*-Bu); 1665, 1655 (C=O); 1595 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 1.40 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 7.10 (s, 1H, 4'-OH); 7.18 (s, 2H, 2'-u. 6'-H); 7.84 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, 4-H, **61**); 7.94 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, 4-H **62**); 9.04 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, 3-H, **61**); 9.10 (d, 4.8 Hz, 1H, 3-H, **62**); 9.18 (s, 1H, 1-H, **61**); 9.23 (s, 1H, 1-H, **62**); 11.09 (s, 1H, 6/7-OH).

MS (70eV): m/z (%) = 379 (63) [M^+]; 364 (100) [$(\text{M-Me})^+$]; 323 (36) [$(\text{M-}t\text{-Bu})^+$]; 57 (40) [$t\text{-Bu}^+$].

CHN-Analyse ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 397.5): Ber.: C: 69.5, H: 6.85, N: 3.52; Gef.: C: 70.1, H: 6.54, N: 3.16.

2,3-Diamino-1,4-dimethoxybenzen (65) [221]

Abweichend von der Originalliteratur erfolgte die Reduktion von **64** mit Zn/Eisessig. Dazu werden 12.5 mmol **64** in 50 mL Eisessig gelöst, mit 50 mL Eis, 0.15 mol Zn-Pulver und 7.8 mL H_2SO_4 cc. versetzt und unter Argonatmosphäre 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird dann auf RT abkühlen gelassen und im Anschluss mit Na_2CO_3 alkalisiert. Nach Extraktion mit Ethylacetat, Trocknen der vereinten organischen Phasen mit Na_2SO_4

und Einrotieren des Lösungsmittels erfolgt die so Reinigung des Produktes mit Ethylacetat (Ausbeute: 75%). Nach Einengen des Lösungsmittels erhält man rötlich-graue Kristalle, Schmp. 85°C [Lit: 85-87°C].

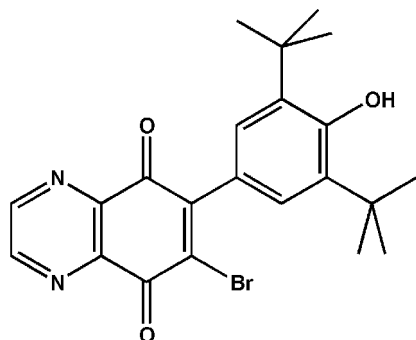
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3424, 3391, 3331 (NH); 3071 (CH: aromatisch); 2996, 2950, 2902, 2831 (CH: Me); 1633 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR ([D₆] DMSO; 400 MHz): δ (ppm) = 3.44 (s, 4H, 2 NH₂); 3.80 (s, 6H, 2 OMe); 6.31 (s, 2H, 5- u. 6-H).

MS (70eV): m/z (%) = 168 (100) [M⁺]; 153 (87) [(M-Me)⁺]; 138 (27) [(M-2 Me)⁺].

CHN-Analyse (C₈H₁₂N₂O₂: 168.2): Ber.: C: 57.1, H: 7.19, N: 16.7; Gef.: C: 56.6, H: 6.88, N: 16.4.

6-Brom-7-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-chinoxalin-5,8-dion (69)



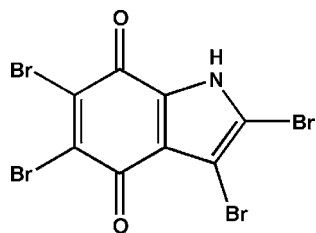
Aus **68** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 43 %). Rostrote Kristalle, Schmp. 237°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3619, 3434 (OH); 2957, 2913, 2873 (CH: *t*-Bu); 1687 (C=O); 1596 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.59 (s, 1H, OH); 7.26 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 9.08 (s, 2H, 2- u. 3-H).

MS (70eV): m/z (%) = 444/442 (48/40) [Br^{79/81}, M⁺]; 429/427 (97/100) [(M-Me)⁺]; 401/399 (8/7) [(M-Me-CO)⁺]; 388/386 (34/33) [(M-*t*-Bu)⁺]; 373/371 (20/22) [(M-Me-*t*-Bu)⁺]; 57 (86) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₂₂H₂₃BrN₂O₃: 443.3): Ber.: C: 59.6, H: 5.23, N: 6.32; Gef.: C: 59.5, H: 5.27, N: 6.03.

2,3,5,6-Tetrabrom-indol-4,7-dion (72)

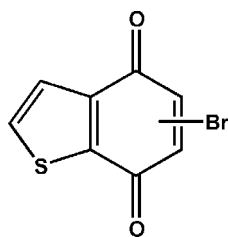
Nach **AAV 9** unter Verwendung einer fünffach molaren Menge Bromlösung aus **71** hergestellt (Ausbeute: 70 %). Nach sc Trennung mit Toluol erhält man weinrote Kristalle, Schmp. 300°C (Zers.) (Toluol).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429, 3190 (NH); 1663 (C=O); 1663 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 13.22-15.21 (breit) (s, 1H, NH).

MS (70eV): m/z (%) = 466/464/462/460 (19/80/97/78/18) [Br^{79/81}, M⁺]; 385/383/381/379 (29/100/78/ 30) [(M-Br)⁺]; 279/277/275 (41/91/46) [(M-2 Br-CO)⁺]; 221/219 (17/14) [(M-3 Br)⁺].

CHN-Analyse (C₈HBr₄NO₂: 462.7): Ber.: C: 20.8, H: 0.22, N: 3.03; Gef.: C: 20.7, H: 0.31, N: 3.03.

5/6-Brombenzo[b]thiophen-4,7-dion (78/79)

Aus **77** nach **AAV 9** hergestellt. Für die einfache Bromierung wurde dabei eine äquimolare Menge Bromlösung verwendet (Ausbeute: 90 %). Nach sc Reinigung mit Toluol resultieren gelbe Kristalle. Die Trennung der Isomere war nicht möglich. Sie entstehen im Verhältnis 1:1. Diese Verbindung wurde sofort weiter zu **80** bzw. **83/84** umgesetzt.

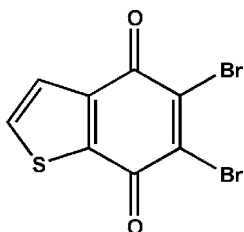
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3445 (H₂O); 3097, 3044 (CH: CH=CH); 1656 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 7.31 (s, 1H, 5-H, **79**)/ 7.39 (s, 1H, 6-H, **78**); 7.55 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H, **79**); 7.62 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H, **78**); 7.69 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **79**); 7.73 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **78**).

MS (70eV): m/z (%) = 244/242 (80/80) [$\text{Br}^{79/81}$, M^{+}]; 163 (74) [($\text{M}-\text{Br}$) $^{+}$]; 135 (100) [($\text{M}-\text{Br}-\text{CO}$) $^{+}$].

$\text{C}_8\text{H}_3\text{BrO}_2\text{S}$: 243.1.

5,6-Dibrom-benzo[*b*]thiophen-4,7-dion (80)



Aus **77** nach **AAV 9** hergestellt. Die Bromierung erfolgte abweichend in zwei Schritten mit jeweils einer äquimolaren Menge Brom-Lösung (Ausbeute: 65 %). Tiefgelbe Kristalle, Schmp.: 221°C (Cyclohexan).

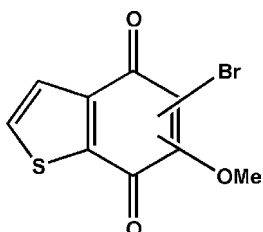
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3098, 3081 (-CH=CH-); 1668 (C=O); 1579 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 7.63 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 3-H); 7.73 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 324/322/320 (68/96/50) [$\text{Br}^{79/81}$, M^{+}]; 243/241 (96/100) [($\text{M}-\text{Br}$) $^{+}$]; 215/213 (46/45) [($\text{M}-\text{Br}-\text{CO}$) $^{+}$]; 28 (49) [CO^{+}].

CH-Analyse ($\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: 322.0): Ber.: C: 29.84, H: 0.63; Gef.: C: 30.9, H: 1.07.

5/6-Brom-6/5-methoxybenzo[*b*]thiophen-4,7-dion (81/82)



Aus **80** nach **AAV 8** hergestellt (Ausbeute: 30 %). Gelb-orange Kristalle. Eine sc Trennung der Isomere war nicht möglich. Das Isomerenverhältnis **81:82** beträgt 1:2.

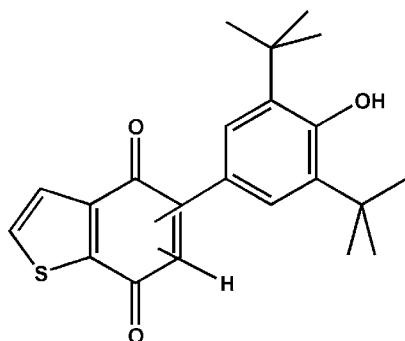
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3099, 3085 (CH: -CH=CH-); 2957, 2922 (CH: Me); 1668, 1648 (C=O); 1571 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 4.27 (s, 3H, OMe); 7.53 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 3-H, **82**); 7.58 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 3-H, **81**); 7.66 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **81**); 7.71 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **82**).

MS (70eV): m/z (%) = 274/272 (100/97) [Br^{79/81}, M⁺]; 246/244 (16/19) [(M-CO)⁺]; 193 (57) [(M-Br)⁺]; 178 (26) [(M-Br-Me)⁺]; 28 (40) [CO⁺].

CH-Analyse (C₉H₅BrO₃S: 273.1): Ber.: C: 39.6, H: 1.85; Gef.: C: 39.6, H: 2.06.

5/6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-benzo[*b*]thiophen-4,7-dion (**83/84**)



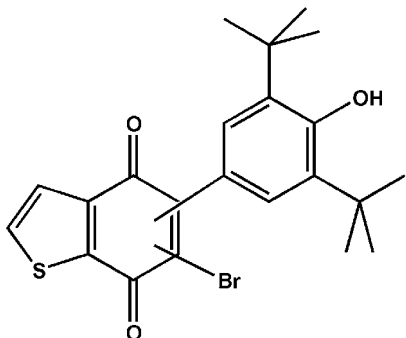
Hergestellt aus **78/79** nach **AAV 7** (Ausbeute: 20 %). Die sc Trennung erfolgte abweichend mit Toluol/Cyclohexan (1+1). Eine Trennung der Isomere war dabei nicht möglich. Nach Abdampfen des LM resultieren rote Kristalle. Als weitere Produkte wurden **85/86** (Ausbeute: 20 %) und bisaryliertes Produkt (Ausbeute: 5-15 %) erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (OH); 3103 (CH: aromatisch); 2359, 2341 (SH); 1661, 1645 (C=O); 1590 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.48 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.54 (s, 1H, OH); 6.90 (s, 1H, 6-H); 7.40 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.62 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H); 7.66 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H).

MS (70eV): m/z (%) = 368 (56) [M⁺]; 353 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (78) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₂₂H₂₄O₃S: 368.5): Ber.: C: 71.7; H: 6.52; Gef.: C: 71.6; H: 6.10.

5/6-Brom-6/5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-benzo[*b*]thiophen-4,7-dion (85/86)

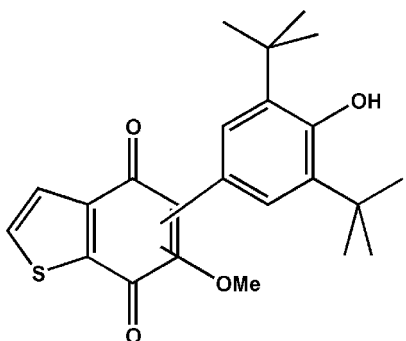
Aus **80** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 70 %). Die Trennung der Isomere war sc nicht möglich. Das aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelte Isomerenverhältnis **85:86** beträgt 3:7. Karminrote Kristalle.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3624 (OH); 3093 (CH: aromatisch); 2958, 2913, 2874 (CH: *t*-Bu); 1664 (C=O); 1596 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.47 (s, 1H, OH); 7.17 (s, 2H, 2'-u. 6'-H, **86**); 7.19 (s, 2H, 2'-u. 6'-H, **85**); 7.59 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 3-H, **86**); 7.64 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 3-H, **85**); 7.69 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 2-H, **85**); 7.70 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 2-H, **86**).

MS (70eV): m/z (%) = 448/446 (72/41) [$\text{Br}^{79/81}$, M^+]; 433/431 (100/83) [(M-Me) $^+$]; 392/390 (20/21) [($\text{M-}t\text{-Bu}$) $^+$]; 57 (75) [$t\text{-Bu}^+$].

CH-Analyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrO}_3\text{S}$: 447.4): Ber.: C: 59.1; H: 5.18; Gef.: C: 59.3; H: 5.20.

5/6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6/5-methoxybenzo[*b*]thiophen-4,7-dion (87/88)

Aus **81/82** nach **AAV 7** hergestellt (Ausbeute: 20 %). Orange-rote Kristalle (Cyclohexan). Die Reaktion liefert das Vierkomponentengemisch **85/86/87/88**. Die Trennung der Brom- von den Methoxy-Derivaten erfolgte sc mit Toluol. Die sc Trennung der einzelnen Isomere war nicht möglich. Das Isomerenverhältnis von **87/88** beträgt 1:2.

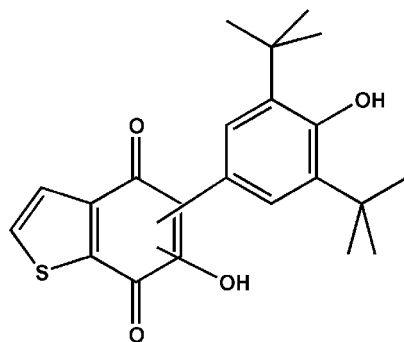
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3605 (OH); 3095, 3075 (CH: aromatisch); 2953, 2871 (CH: *t*-Bu); 1655 (C=O); 1596, 1570 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.83 (s, 3H, OMe, **87**); 3.83 (s, 3H, OMe, **88**); 5.38 (s, 1H, OH); 7.18 (s, 2H, 2'-u. 6'-H); 7.55 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H); 7.62 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **87**); 7.67 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 2-H, **88**).

MS (70eV): m/z (%) = 398 (82) [M⁺]; 383 (100) [(M-Me)⁺]; 342 (39) [(M-2 CO)⁺]; 57 (43) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₂₃H₂₆O₄S·¼ C₆H₁₂: 419.5): Ber.: C: 70.2; H: 6.92; Gef.: C: 70.3; H: 7.05.

5/6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6/5-hydroxybenzo[*b*]thiophen-4,7-dion (**89/90**)



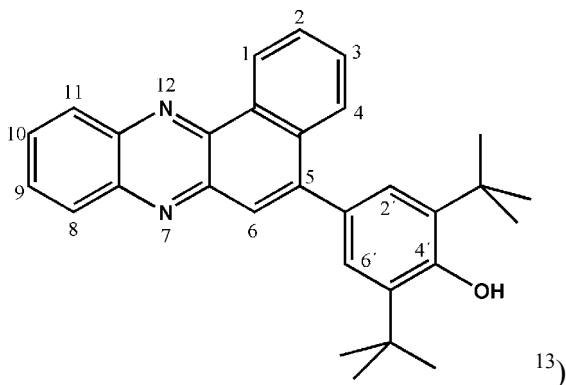
Eine Lösung von 1 mmol **87/88** in 15 mL CH₂Cl₂ wird unter Eiskühlung mit 3 mol BBr₃ versetzt und 6 h bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird der Ansatz in 200 mL Eiswasser gegossen, mit 50 mL CH₂Cl₂ und 5 g EDTA versetzt und 1 h intensiv gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Phasen werden dann dreimal mit je 100 mL H₂O gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. (Ausbeute: 70 %). Die sc Trennung der Isomere war nicht möglich. Die Isomerenverteilung von **89:90** ergibt sich anhand des ¹H-NMR-Spektrums im Verhältnis 1:3. Violette Kristalle.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3629, 3376, 3207 (OH); 2958, 2924, 2870 (CH: *t*-Bu); 1657, 1638 (C=O); 1526 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.47 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.39 (s, 1H, 4'-OH); 7.33 (s, 1H, 6-OH); 7.34 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.57 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H, **89**); 7.62 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 3-H, **90**); 7.77 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 2-H, **89/90**).

MS (70eV): m/z (%) = 384 (18) [M⁺]; 369 (21) [(M-Me)⁺]; 328 (18) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺]; 28 (56) [CO⁺].

C₂₂H₂₄O₄S: 384.5

5-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-benzo[*a*]phenazin (92)

Nach **AAV 11** aus **91** hergestellt (Ausbeute: 80 %). Zitronengelbe Kristalle,
Schmp. 287°C (Toluol).

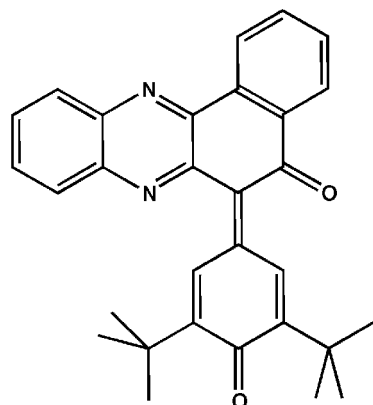
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3632 (OH); 3063 (CH: aromatisch); 2958, 2913, 2873 (CH: *t*-Bu); 1668 (C=N); 1623, 1596 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.53 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.41 (s, 1H, OH); 7.46 (s, 2H, 3- u. 5-H); 7.70-7.84 (m, 2H, 2- u. 3-H); 7.84-7.90 (m, 2H, 1- u. 4-H); 7.94 (s, 1H, aromatisch); 8.04-8.11 (m, 1H, aromatisch); 8.23-8.32 (m, 1H, aromatisch); 8.35-8.43 (m, 1H, aromatisch); 9.48-9.62 (m, 1H, aromatisch).

MS (70eV): m/z (%) = 434 (100) [M⁺]; 419 (47) [(M-Me)⁺]; 404 (14) [(M-2 Me)⁺]; 28 (52) [CO⁺].

CHN-Analyse (C₃₀H₃₀N₂O: 434.6): Ber.: C: 82.9, H: 6.96, N: 6.45; Gef.: C: 83.0, H: 7.03, N: 6.29.

¹³⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienyliden)-6*H*-benzo[*a*]phenazin-5-on (94)

Aus **93** nach **AAV 11** unter Verwendung einer äquimolaren Menge *o*-Phenylendiamin hergestellt. Es entsteht ein Gemisch aus **94** und **95** (Ausbeute: 70 %), welches sc mit Toluol getrennt wird. Bei der Cer(IV)-Oxidation entsteht **94** als einheitliche Verbindung. Rote Kristalle, Schmp. 184°C (Toluol/ Cyclohexan 1+1).

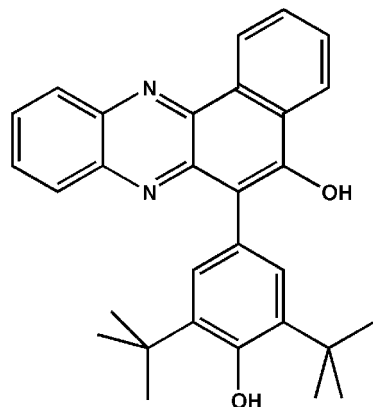
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062 (CH: aromatisch); 2956, 2910, 2866 (CH: CH₃); 2360, 2341 (C=N⁺-H); 1736 (C=N); 1657, 1616 (C=O); 1567 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.31 (s, 9H, *t*-Bu); 1.37 (s, 9H, *t*-Bu); 7.63-7.70 (m, 1H, 3-H); 7.77-7.87 (m, 3H, aromatisch); 8.08-8.14 (m, 1H, aromatisch); 8.14-8.22 (m, 2H, aromatisch); 8.30-8.39 (m, 2H, aromatisch); 8.74-8.85 (m, 1H, aromatisch).

NEG-FAB: *m/z* (%) = 448 (100) [M⁺]; 433 (8) [(M - CH₃)⁺].

POS-FAB: Substanz verändert sich: Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon.

C₃₀H₂₈N₂O₂: 448.6

6-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-ol (95)

Hergestellt aus **93** nach **AAV 11** mit 2 mmol *o*-Phenylendiamin (Ausbeute: 75 %). Nach *sc* Trennung (siehe **94**) rotbraune Kristalle, Schmp. 274°C (Toluol/ Cyclohexan 1+1).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3621, 3496, 3413 (OH); 3061 (CH: aromatisch); 2957, 2871 (CH: *t*-Bu); 1669 (C=N); 1609, 1594 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.52 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.43 (s, 1H, 4'-OH); 6.55 (s, 1H, 5-OH); 7.35-7.55 (m, 2H, 2- u. 3-H); 7.76 (s, 2H, 2'- u. 6'-H); 7.84 (s, 2H, 1- u. 4-H); 8.10 (s, 1H, 10-H); 8.31 (s, 1H, 9-H); 8.42 (s, 1H, 8-H); 9.44 (s, 1H, 11-H).

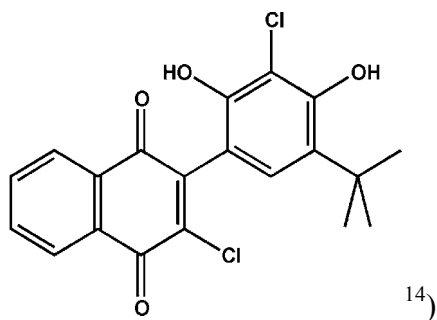
MS (70eV): *m/z* (%) = 450 (100) [M⁺]; 394 (19) [(M-*t*-Bu)⁺]; 379 (53) [(M-Me-*t*-Bu)⁺]; 364 (45) [(M-2 Me-*t*-Bu)⁺]; 57 (80) [*t*-Bu⁺]; 28 (91) [CO⁺].

NEG-FAB: *m/z* (%) = 450 (70) [M⁺]; 449 (100) [(M-H)⁻].

POS-FAB: *m/z* (%) = 451 (93) [(M+H)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺].

CHN-Analyse (C₃₀H₃₀N₂O₂: 450.6): Ber.: C: 80.0, H: 6.71, N: 6.22; Gef.: C: 80.4, H: 6.60, N: 6.15.

2-(5-*tert*-Butyl-3-chlor-2,4-dihydroxyphenyl)-3-chlor-1,4-naphthochinon (**97**)



Aus **96** nach **AAV 10** hergestellt (Ausbeute: 1-2 % nach *sc* Trennung mit Toluol, 2. Fraktion). Orange Kristalle, Schmp. 206°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3509, 3458 (OH); 3072 (CH: aromatisch); 2959, 2924, 2870 (CH: *t*-Bu); 1674 (C=O); 1607, 1594 (C=C: aromatisch).

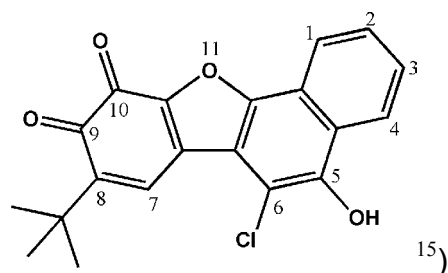
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.40 (s, 9H, *t*-Bu); 5.48 (s, 1H, 2'-OH); 5.85 (s, 1H, 4'-OH); 7.04 (s, 1H, 6'-H); 7.73-7.85 (m, 2H, 6- u. 7-H); 8.11-8.19 (m, 1H, 8-H); 8.19-8.27 (m, 1H, 5-H).

¹⁴) Die Bezifferung für die Auswertung der ¹H-NMR-Signale erfolgt analog **29**.

MS (70 eV): m/z (%) = 394/392/390 (4/19/28) [$\text{Cl}^{35/37}$, M^+]; 379/377/375 (13/66/100) [($\text{M}-\text{Me}$) $^+$]; 357/355 (7/21) [($\text{M}-\text{Cl}$) $^+$]; 342/340 (16/37) [($\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}$) $^+$]; 314/312 (9/21) [($\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}-\text{CO}$) $^+$].

CH-Analyse (C₂₀H₁₆Cl₂O₄: 391.2): Ber.: C: 61.4, H: 4.12; Gef.: C: 61.4, H: 4.29.

8-tert-Butyl-6-chlor-5-hydroxy-benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan-9,10-dion (98)



Aus **96** nach **AAV 10** hergestellt (Ausbeute: 25 % nach sc Trennung mit Toluol, 1. Fraktion). Dunkelrote Kristalle, Schmp. 134-135°C (Cyclohexan).

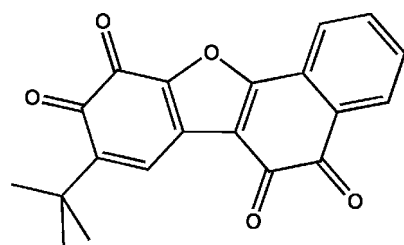
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3495 (OH); 3113, 3075, 3008 (CH: aromatisch); 2962, 2921, 2875 (CH: Me); 1666; 1638 (C=O); 1585 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.49 (s, 9H, *t*-Bu); 6.04 (s, 1H, OH); 7.46-7.59 (m, 1H, 2-H); 7.66-7.76 (m, 1H, 3-H); 7.85-7.97 (m, 2H, 1- u. 4-H); 8.07-8.17 (m, 1H, 7-H).

MS (70eV): m/z (%) = 356/354 (26/68) [$\text{Cl}^{35/37}$, M^+]; 341/339 (35/100) [($\text{M}-\text{Me}$) $^+$]; 313/311 (12/33) [($\text{M}-\text{Me}-\text{CO}$) $^+$]; 285/283 (8/16) [($\text{M}^+-\text{Me}-2\text{CO}$) $^+$].

CH-Analyse (C₂₀H₁₅ClO₄: 354.8): Ber.: C: 67.7, H: 4.26; Gef.: C: 67.8, H: 4.19.

8-tert-Butyl-benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan-5,6,9,10-tetraon (99)



¹⁵⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden ¹H-NMR-Signale herangezogen.

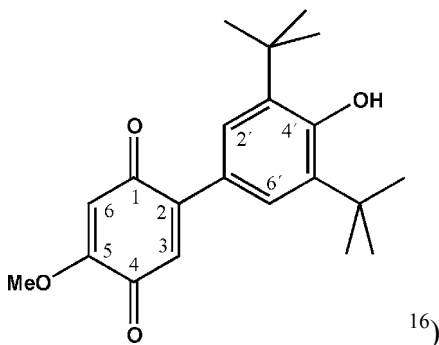
Hergestellt aus **96** nach **AAV 10** (Ausbeute: < 1 % nach sc Trennung mit Toluol, 3. Fraktion). Dunkelbraune Kristalle, Schmp. 280°C (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 1.34 (s, 9H, *t*-Bu); 7.61 (s, 1H, 7-H); 7.65-7.73 (m, 1H, 3-H); 7.77-7.85 (m, 1H, 2-H); 7.99 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, 1-H); 8.21 (t, $J = 0.7/6.9$ Hz, 1H, 4-H).

MS (70eV): m/z (%) = 334 (38) [M^+]; 306 (99) [(M-CO) $^+$]; 291 (37) [(M-CO-Me) $^+$]; 278 (100) [(M-2 CO) $^+$]; 263 (43) [(M-2 CO-Me) $^+$]; 250 (19) [(M-3 CO) $^+$]; 57 (48) [*t*-Bu $^+$]; 44 (76) [CO_2^+]; 28 (131) [CO^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$: 334.3.

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-methoxy-1,4-benzochinon (**101**)



Nach **AAV 12** hergestellt (Ausbeute: 40 % nach sc Trennung mit Toluol/ Ether (9+1), 2. Fraktion). Leuchtend rote Kristalle, Schmp. 267-269°C (Cyclohexan).

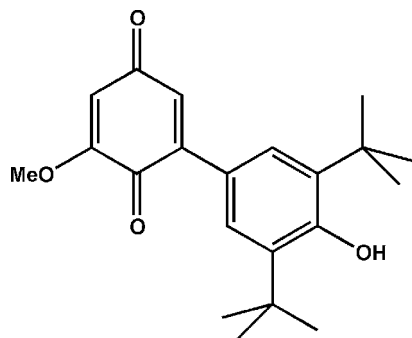
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3607 (OH); 3075, 3050 (CH: aromatisch); 2955, 2912, 2876 (CH: *t*-Bu); 1662, 1624 (C=O); 1596 (C=C: aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.87 (s, 3H, OMe); 5.54 (s, 1H, OH); 6.00 (s, 1H, 6-H); 6.76 (s, 1H, 3-H); 7.35 (s, 2H, 2'- u. 6'-H).

MS (70eV): m/z (%) = 342 (54) [M^+]; 327 (100) [(M^+-Me) $^+$]; 286 (31) [($\text{M-}t\text{-Bu}$) $^+$]; 57 (30) [*t*-Bu $^+$].

CH-Analyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$: **342.4**): Ber.: C: 73.7, H: 7.65; Gef.: C: 73.8, H: 7.66.

¹⁶⁾ Die Bezifferung wird für die Zuordnung der nachfolgenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale herangezogen.

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-6-methoxy-1,4-benzochinon (102)

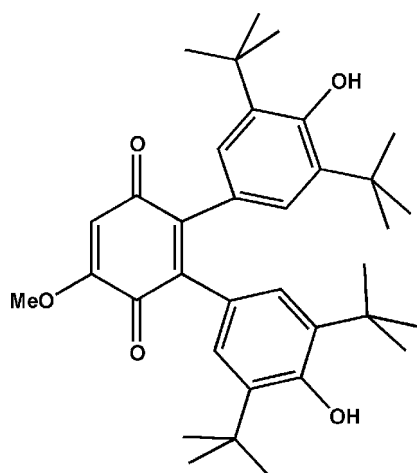
Hergestellt nach **AAV 12** (Ausbeute: 7.5 % nach sc Trennung mit Toluol/Ether (9+1), 1. Fraktion). Orange Kristalle, Schmp. 185-186°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3621, 3453 (OH); 3061 (CH: aromatisch); 2959 (CH: *t*-Bu); 1677, 1641 (C=O); 1586 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 3.87 (s, 3H, OMe); 5.52 (s, 1H, OH); 6.74 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 5-H); 7.26 (s, 1H, 3-H); 7.34 (s, 2H, 2'- u. 6'-H).

MS (70eV): *m/z* (%) = 342 (54) [M⁺]; 327 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (31) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₂₁H₂₆O₄: 342.4): Ber.: C: 73.7, H: 7.65; Gef.: C: 74.1, H: 7.89.

2,3-Bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-methoxy-1,4-benzochinon (103)

Nach **AAV 12** hergestellt (Ausbeute: 2.5 % nach sc Trennung mit Toluol/Ether (9+1), 3. Fraktion). Tiefviolette Kristalle, Schmp. 267-268°C (Cyclohexan).

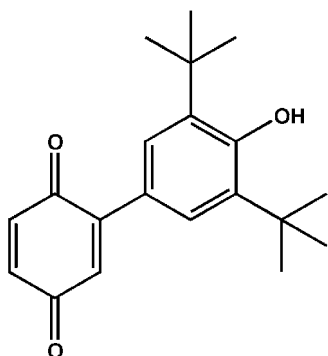
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3637 (OH); 2957, 2914, 2874 (CH: *t*-Bu); 1670, 1637 (C=O); 1599 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.23 (d, 36H, 4 *t*-Bu); 3.89 (s, 3H, OMe); 5.19 (d, 2H, 2 OH); 6.07 (s, 1H, 6-H); 6.76 (d, 4H, 2x 2'- u. 6'-H).

MS (70eV): m/z (%) = 546 (68) [M⁺]; 518 (15) [(M-CO)⁺]; 490 (16) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (100) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₃₅H₄₆O₅: 546.7): Ber.: C: 76.9, H: 8.48; Gef.: C: 76.9, H: 8.45.

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,4-benzochinon (105)



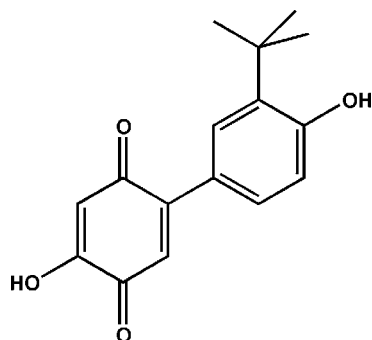
0.1 mmol **104**, 0.05 mmol 2,6-Di-*tert*-butylphenol und 10 g Natriumacetat werden in 100 mL Eisessig 12 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Ansatz in 2 L Eiswasser gegeben und es wird mit 500 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Danach wird dreimal mit 1 L H₂O neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und abschließend sc mit Toluol/Ether (9+1) gereinigt (Ausbeute: 10 %). Schmp. 139°C (Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3629 (OH); 2960, 2913, 2874 (CH: *t*-Bu); 1655 (C=O), 1595 (C=C: aromatisch).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.46 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 5.53 (s, 1H, OH); 6.79-6.83 (m, 3H, 3-, 5- u. 6-H); 7.34 (s, 2H, 2' u. 6'-H).

MS (70eV): m/z (%) = 312 (46) [M⁺]; 297 (100) [(M-Me)⁺]; 57 (37) [*t*-Bu⁺].

CH-Analyse (C₂₀H₂₄O₃: 312.4): Ber.: C: 76.9, H: 7.74; Gef.: C: 76.7, H: 7.55.

2-(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-benzochinon(107)

Die Lösung von 1 mmol **101** in 10 mL CH₂Cl₂ wird unter Eiskühlung mit 1 mL Me₃SiI 3 h unter Luftausschluss gerührt. Danach werden unter weiterer Eiskühlung 5 mL MeOH tropfenweise zum Ansatz hinzugegeben, der dann bei RT im Vakuum zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird abschließend sc mit CH₂Cl₂ gereinigt (Ausbeute: 20%). Schwarz-rote, metallisch glänzende Kristalle, Schmp. 182-184°C (Cyclohexan/Toluol = 2+1).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ (ppm) = 1.42 (s, 9H, *t*-Bu); 5.15 (s, 1H, 4'-OH); 6.18 (s, 1H, 3-H); 6.72 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 5'-H); 6.83 (s, 1H, 6-H); 7.01 (s, 1H, 5-OH); 7.30 (dd, J = 2.2/8.3 Hz, 1H, 6'-H); 7.41 (d, J = 2.1 Hz, 1H, 2'-H).

MS (70eV): m/z (%) = 272 (20) [M⁺]; 257 (48) [(M-Me)⁺]; 216 (100) [(M-*t*-Bu)⁺]; 57 (69) [*t*-Bu⁺].

Hochauflösung peak-match-Methode: Ber.: 272.10486, Gef.: 272.10453.

CH-Analyse (C₁₆H₁₆O₄: 272.3): Ber.: C: 70.6, H: 5.92; Gef.: C: 70.2, H: 5.77.