

Ubichinone und verwandte Substanzen, XXIII<sup>1)</sup>

## Synthese von Chinonen mit neuen Kondensationsmitteln

von *Hirosada Sugihara, Marekichi Sasaki, Yutaka Kawamatsu*  
und *Hiroshi Morimoto*

Aus den Forschungslaboratorien für Chemie der Takeda Chemische Industrie AG,  
Juso/Osaka, Japan

Eingegangen am 15. Juni 1972

---

Hydrochinone können mit isoprenoiden Alkoholen mit Hilfe von *N*-Sulfinylaminen kondensiert werden (Tab. 1). Nach dieser Methode lassen sich 6-Phytyl- (*trans*-5a), 6-Farnesyl- (*trans*-5b), 6-Geranyl- (*trans*-5c), 6-Neryl-2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon (*cis*-5c) und 2,3,5-Trimethyl-6-phytyl-1,4-benzochinon (*trans*-6) sowie 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthochinon (*trans*-7) synthetisieren. Der Reaktionsmechanismus wird näher untersucht und die Stereospezifität diskutiert.

*Ubiquinones and Related Compounds, XXIII*<sup>1)</sup>. — *Synthesis of Quinones with Novel Condensing Agents*

Hydroquinones can be condensed with isoprenoid alcohols with the help of *N*-sulfinylamines (table 1). By this method, 6-phytyl- (*trans*-5a), 6-farnesyl- (*trans*-5b), 6-geranyl- (*trans*-5c), 6-neryl-2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone (*cis*-5c), 2,3,5-trimethyl-6-phytyl-1,4-benzoquinone (*trans*-6), and 2-methyl-3-phytyl-1,4-naphthoquinone (*trans*-7) are synthesized. The reaction mechanism is studied in detail, and the stereospecificity is discussed.

---

Zur Synthese von Chinonen mit einer Polyisopren-Seitenkette — wie die der Vitamine K, der Ubichinone und Plastochinone — hat man bisher eine Hydrochinonverbindung unter der katalytischen Wirkung von Protonsäuren oder Lewis Säuren mit einem isoprenoiden Alkohol oder einem seiner Derivate kondensiert. Dabei bildet sich aus dem Alkohol ein Allyl-Carboniumion, das durch Hydroxylgruppen aktivierte Hydrochinon nucleophil substituiert. Unter der Annahme, daß Substanzen, deren elektrophile Eigenschaft den isoprenoiden Alkohol in ein Carboniumion zu überführen vermag, als Kondensationsmittel verwendet werden können, haben wir solche Verbindungen untersucht und dabei *N*-Sulfinylamine als brauchbar befunden.

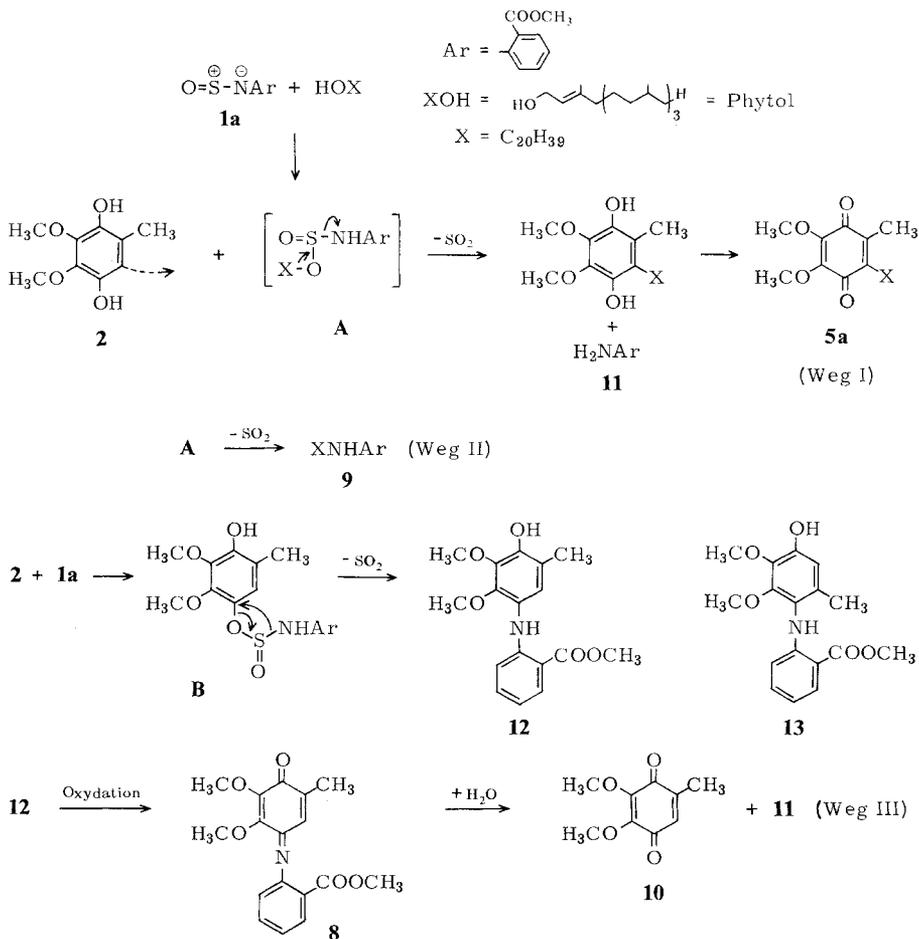
<sup>1)</sup> 1a) XXII. Mitteilung: *H. Sugihara, M. Watanabe, Y. Kawamatsu und H. Morimoto*, Liebigs Ann. Chem. 763, 109 (1972), voranstehend. — 1b) *Takeda Chem. Industrie AG* (Erf. *Y. Kawamatsu, M. Sasaki und H. Morimoto*), Dtsch. Bundes-Pat. 1925299 v. 27. 11. 1969 [C. A. 72, 55008 (1970)].

In den letzten Jahren ist von mehreren Arbeitskreisen gezeigt worden, daß die *N*-Sulfinylamine außerordentlich reaktionsfähig sind und vielfältig synthetisch benutzt werden können<sup>2)</sup>. Wir wählten u. a. die aromatischen *N*-Sulfinylamine **1a** – **e**, welche relativ beständig und leicht zu handhaben sind, und synthetisierten sie mit befriedigenden Ausbeuten nach Literaturangaben (Tab. 1). Zunächst wurden 2.3-Dimethoxy-5-methyl-1.4-hydrochinon (**2**) und Phytol im Molverhältnis 1 : 3 in Dioxan mit 1 Mol **1a** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eisen(III)-chlorid behandelt, um die Hydrochinone zu Chinonen zu oxydieren, und dünnschichtchromatographisch geprüft, wobei drei farbige (**5a**, **8**, **10**) und zwei fluoreszierende Flecke (**9**, **11**) sichtbar wurden. Die jedem Fleck entsprechenden Substanzen ließen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel rein gewinnen. Substanz **9** erwies sich als ein schwach fluoreszierendes gelbes Öl und wurde nach dem Massen- und NMR-Spektrum als Methyl-*N*-phytylanthranilat erkannt. Substanz **5a**, die mit einer Ausbeute von 25% erhalten wurde, zeigte auf der Dünnschichtplatte mit dem Leukomethylenblau-Reagenz eine für Chinone charakteristische blaue Färbung und wurde durch Vergleich mit einer authent. Substanz<sup>3)</sup> als *trans*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-phytyl-1.4-benzochinon identifiziert. Die Substanzen **10** und **11** wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen als 2.3-Dimethoxy-5-methyl-1.4-benzochinon bzw. Methylanthranilat identifiziert. Die Substanz **8** ist ein ziegelrotes Öl und zeigt im NMR-Spektrum die <sup>1</sup>H-Signale je einer Methylgruppe am Ring bei  $\delta = 1.84$  ppm und als Methylester ( $\delta = 3.70$  ppm) eines olefinischen Protons ( $\delta = 6.20$  ppm) von zwei Methoxygruppen (3.88, 4.00 ppm) und von vier aromatischen Protonen (6.50, 7.05, 7.37 und 7.90 ppm). Daraus ergab sich für **8** entweder die Formel des 2-(2.3-Dimethoxy-5-methyl-1.4-benzochinonimino)- oder des 2-(2.3-Dimethoxy-6-methyl-1.4-benzochinonimino)-benzoesäure-methylesters. Die letztere wurde jedoch durch den nachstehenden Beweis ausgeschlossen.

Die *N*-Sulfinylamine sind wie  $\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\text{O}$  stark polarisiert, d. h. ihre N- und S-Atome wirken als Nucleophil bzw. Elektrophil. Bei der oben geschilderten Umsetzung bildet sich zuerst ein Addukt **A** aus **1a** und Phytol. Die Fragmentierung von **A** zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{ArNH}_2$  (**11**) erzeugt am Phytylrest die Reaktivität eines Allyl-Kations, das das Hydrochinon **2** in 6-Stellung unter Bildung des Phytylhydrochinons substituiert (Weg I). Ein Teil von **A** zersetzt sich unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung zu Methyl-*N*-phytylanthranilat (**9**; Weg II). Reagiert nicht Phytol, sondern eine der beiden OH-Gruppen von **2** mit dem Sulfinylamin **1a**, so entsteht ein Addukt **B** (Isomerengemisch?), das sich unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung ins Aminophenol **12** (bzw. **13**) umlagert und durch nachfolgende Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in das Chinonimin **8** (bzw. Isomere) übergeht. **8** wird leicht zu **10** und **11** hydrolysiert (Weg III).

<sup>2)</sup> Neue Zusammenfassung über *N*-Sulfinylamine: G. Kresze und W. Wucherpfenning, Angew. Chem. **79**, 109 (1967).

<sup>3)</sup> I. Imada und H. Morimoto, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **13**, 130 (1965) [C. A. **63**, 8245 (1965)].

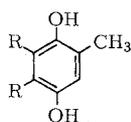


Zur Strukturaufklärung des Chinonimins wurde eine Vorstufe (**12** oder **13**) aus dem Ansatz von **1a** mit **2** in farblosen Prismen vom Schmp.  $86^\circ$  und einer Ausbeute von 24% isoliert. Im NMR-Spektrum erscheint das Signal eines Methylprotons am aromatischen Ring bei  $\delta = 2.10$  ppm, fast identisch mit dem analogen Signal von **2** ( $\delta = 2.08$  ppm). Das Signal des der Methylgruppe benachbarten Protons erscheint bei 6.71 ppm (als Singulett) hingegen um 0.4 ppm tiefer als das entsprechende Signal von **2** (6.31 ppm). Dies spricht dafür, daß sich dieses Proton näher beim Anthranilsäureteil befindet als die Methylgruppe, es handelt sich daher bei den Kristallen um die Verbindung **12**. Nach der Oxydation von **12** mit  $\text{FeCl}_3$  konnten dünn-schichtchromatographisch die Substanzen **8**, **10** und **11** nachgewiesen werden.

### Zum stereochemischen Verlauf

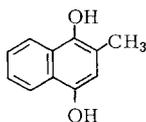
Zur Klärung der Frage, ob bei der neuen Kondensationsreaktion die Allyl-Doppelbindung der isoprenoiden Seitenkette die im Alkohol vorgebildete (*trans*- oder *cis*-) Konfiguration beibehält, wurden gaschromatographisch reines *Geraniol* (*trans*) und *Nerol* (*cis*) sowie der tert.-Allylalkohol *Nerolidol* in analoger Weise mit Hilfe von **1a** mit dem Hydrochinon **2** kondensiert. Zur Analyse der Konfiguration in den entsprechenden Chinonen war die chemische Verschiebung der Signale der Doppelbindungsprotonen recht aufschlußreich<sup>4-6</sup>.

Die Umsetzung von **2** und *Nerolidol* ergab nur *trans*-**5b** mit schlechter Ausbeute. *cis*-**5b** oder ein Isomeres mit vinylständiger Doppelbindung konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion unter Allylumlagerung das

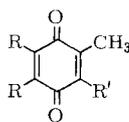


**2** R = CH<sub>3</sub>O

**3** R = CH<sub>3</sub>



**4**

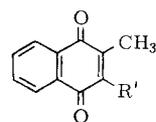


**5a** R = CH<sub>3</sub>O, R' = X

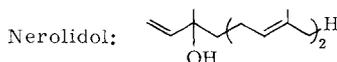
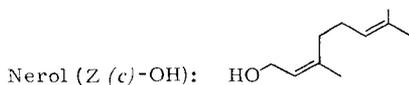
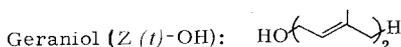
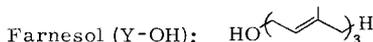
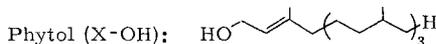
**5b** R = CH<sub>3</sub>O, R' = Y

**5c** R = CH<sub>3</sub>O, R' = Z (*t*) od. Z (*c*)

**6** R = CH<sub>3</sub>, R' = X



**7** R' = X



4) Unter *trans*- und *cis*-Konfiguration versteht man in dieser Mitteilung die relative Stellung von Methylgruppe zu Wasserstoff an der ersten Doppelbindung.

5) Vgl. R. B. Bates, R. H. Carnighan, R. O. Rakutis und J. H. Schauble, Chem. and Ind. **1962**, 1020; R. B. Bates und D. M. Gale, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5749 (1960).

6) Vgl. H. Morimoto, I. Imada, M. Watanabe und H. Sugihara, Liebigs Ann. Chem. **715**, 146 (1968).

isoprenoide Produkt mit vorwiegend *trans*-Konfiguration liefert. Das mit *Nerol* hergestellte Chinon erwies sich nach dem Intensitätsverhältnis von *trans*- zu *cis*-Methylsignalen als ein Gemisch von *trans*-**5c** und *cis*-**5c** (ca. 3 : 2), während das mit *Geraniol* hergestellte Chinon nahezu aus reinem *trans*-**5c** bestand. Die Trennung der Isomeren gelang uns erstmals durch eine sorgfältige Säulenchromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Äther (20 : 1). Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß das aus dem primären Addukt entstehende mesomere Kation sich vorwiegend unter Ausbildung der *trans*-Konfiguration an das Hydrochinon addiert.

Mit den neuartigen Kondensationsmitteln ließen sich in gleicher Weise ausschließlich *trans*-2.3.5-Trimethyl-6-phytyl-1.4-benzochinon (*trans*-**6**) und *trans*-2-Methyl-3-phytyl-1.4-naphthochinon (*trans*-**7**) synthetisieren.

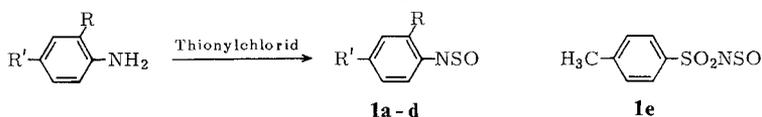
Die *Elementaranalysen* und die Messungen der physikalischen Konstanten wurden in der physikochemischen Abteilung unserer Firma ausgeführt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

### Beschreibung der Versuche

Die Einzelheiten der analytischen Methoden sind in Lit.<sup>1a)</sup> beschrieben. — Die *NMR-Spektren* wurden in CDCl<sub>3</sub> gemessen. — Die *Gaschromatographie* mit dem Ohkura-Gaschromatographen (Modell 2100) mit Flammenionisationsdetektor wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Die Säule aus Pyrexglas (0.35 × 292 cm) enthält 1% SE-30 (Applied Science Laboratories) auf Gas-Chrom Q (Nisho Kogyo Co.), die Säulentemperatur betrug 90°, die Einlaßtemperatur 260°; Trägergas N<sub>2</sub> (50 ml/Min.) und Einlaßdruck 1 at. — Die *Alkohole* wurden mit Bis-(trimethylsilyl)-acetamid trimethylsilyliert und als Silylderivate chromatographiert. Geraniol zeigte *t<sub>R</sub>* = 10.3 Min., Nerol 8.6 Min.

*N-Sulfinylamine*. — *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung der Aminoverbindung (0.1 Mol) in 50–100 ml Benzol wurden 10–15 ml Thionylchlorid getropft, wobei das Hydrochlorid sofort ausfiel. Man erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbad, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet war (4–5 Stdn.). Nach dem Abkühlen wurden Lösungsmittel und überschüssiges

Tabelle 1. *N*-Sulfinylamine **1a–e**



<b>1</b>	R	R'	Schmp. bzw. Sdp/Torr	Ausbeute [%]
<b>a</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	145°/8-10	98,3
<b>b</b>	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	148°/8-10	quantitativ
<b>c</b>	H	CH <sub>3</sub> O	24°; 132°/15	94
<b>d</b>	H	NO <sub>2</sub>	70°	80
<b>e</b>			53°	80

Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand erhielt man die *N*-Sulfinylamine **1a–e** durch Destillation i. Vak. oder durch Umkristallisation.

*Kondensation von 2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-hydrochinon (2) und Phytol mittels N-Sulfinyl-anthranilsäure-methylesters (1a)*: Zu einer Lösung von 552 mg (3 mMol) **2** und 591 mg (3 mMol) **1a** in 5 ml Dioxan wurden 2.7 g (9 mMol) Phytol (unter Stickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren) innerhalb von 1 Stde. bei Raumtemperatur portionsweise gegeben; dann wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 100 ml Wasser eingegossen und 3 mal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt. Um die gebildeten Hydrochinone zu Chinonen zu oxydieren, wurden die Ätherextrakte 2 mal mit je 50 ml 5proz. FeCl<sub>3</sub>-Lösung kräftig gerührt, 3 mal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 200 g Kieselgel (0.05–0.2 mm, Säule 4.5 × 40 cm) adsorbiert und mit n-Hexan/Äther (9:1) in folgenden Fraktionen eluiert: Fraktion 1 (**9**), 2 (*trans*-**5a**), 3 (**11**), 4 (**10**) und 5 (**8**).

*N-Phytylanthranilsäure-methylester (9)*. — 130 mg schwach fluoreszierendes, farbloses Öl. — IR (Film): 3400 (NH), 1690 cm<sup>-1</sup> (CO). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 (d, J = 6.5 Hz; 4 CH<sub>3</sub>), 1.16 (breit; 3 CH, 8 CH<sub>2</sub>), 1.67 (s; C = CCH<sub>3</sub>), 1.90 (t, J = 7.0 Hz; =CCH<sub>2</sub>), 3.66 (t; NCH<sub>2</sub>), 3.72 (s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.26 (t, J = 6.5 Hz; C=CH), 6.40 (m; 2 arom. H), 7.14 (se, J = 7.0, 2.0 Hz; arom. H), 7.60 (t, J = 4.0 Hz; NH), 7.72 ppm (q, J = 7.0 und 2.0 Hz; arom. H). — Massenspektrum [C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N (429.7)]: m/e = 429 (M<sup>⊕</sup>), 414 (M – 15), 398 (M – 31), 294 (M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 218 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>·NHCH<sub>2</sub>CH=CCH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>), 204 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>·NHCH<sub>2</sub>CH=CCH<sub>3</sub>), 151 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>).

*trans-2,3-Dimethoxy-5-methyl-6-phytyl-1,4-benzochinon (trans-5a)*. — 345 mg (25%) gelbrotes Öl. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> (E<sub>1</sub><sup>1%<sub>1cm</sub>) = 275 nm (301). — IR (Film): 1650 (CO), 1615 cm<sup>-1</sup> (C=C). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (d; 4 CCH<sub>3</sub>), 1.20 (m; 3 CH, 8 CH<sub>2</sub>), 1.70 (s; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s; CH<sub>3</sub> am Chinon; m; =CCH<sub>2</sub>), 3.04 (d, J = 6.0 Hz; CH<sub>2</sub> am Chinon), 3.94 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 4.84 ppm (t, J = 6.0 Hz; C=CH).</sup>

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (460.7) Ber. C 75.60 H 10.50 Gef. C 75.43 H 10.41

*Anthranilsäure-methylester (11)*: Ausbeute 200 mg farbloses Öl.

*2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon (10)*. — 400 mg gelbrote Nadeln vom Schmp. 59°.

*2-(2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinonimino)-benzoesäure-methylester (8)*. — 114 mg ziegelrotes Öl. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 1720 (Ester), 1645 (CO), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.84 (s; CH<sub>3</sub> am Chinon), 3.70 (s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.00 (s; OCH<sub>3</sub>), 6.20 (s; H vom Chinon), 6.50, 7.05, 7.37, 7.90 ppm (4 arom. H).

*N-(4-Hydroxy-2,3-dimethoxy-5-methyl-phenyl)-anthranilsäure-methylester (12)*. — 1 g **2** und 3 g **1a** wurden 4 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Der feste Rückstand wurde an 200 g Kieselgel (Säule 4.5 × 40 cm) mit n-Hexan/Äther (8:2) chromatographisch gereinigt. Ausbeute 400 mg (24%) farblose Prismen vom Schmp. 86° (aus n-Hexan). — IR (CCl<sub>4</sub>): 3550 (OH), 3350 (NH), 1690 (CO), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (s; CH<sub>3</sub> am arom. Ring), 3.66 (s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.80, 3.84 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 5.54 (s; NH), 6.50 (se, J = 1.0 und 7.0 Hz; arom. H), 6.71 (s; arom. H), 6.80 (q, J = 1.0 und 7.0 Hz; arom. H), 7.1 (se, J = 1.0 und 7.0 Hz; arom. H), 7.78 (q, J = 1.0 und 7.0 Hz; arom. H), 9.12 ppm (s; OH).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N (317.3) Ber. C 64.34 H 6.04 N 4.41 Gef. C 64.40 H 6.07 N 4.37

**Kondensation von 2 mit Nerol:** 552 mg **2** und 1.86 g Nerol wurden mit 1.773 g **1a** in 5 ml Dioxan 5 Stdn. aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch ergab nach chromatographischer Reinigung mit n-Hexan/Äther (10 : 1) an Kieselgel G ein gelbrotes Chinongemisch (145 mg; 15%). 60 mg davon wurden an 20 g Kieselgel (0.08 mm, Säule 2 × 20 cm) mit n-Hexan/Äther (20 : 1) als Fließmittel chromatographiert und in die Fraktionen 1 (170 ml), 2 (20 ml), 3 (30 ml) und 4 (40 ml) aufgetrennt. Die Fraktionen 2, 3 und 4 ergaben 20 mg *cis*-**5c**, 18 mg *trans*-**5c**, unreinigt mit geringen Mengen *cis*-**5c** bzw. *trans*-**5c**.

*trans*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-geranyl-1.4-benzochinon (*trans*-**5c**). — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) = 275 nm (412). — IR (Film): 1650 (CO), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.56 (s; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.64 (s; *cis*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s; CH<sub>3</sub> am Chinon), 2.00 (breit; 2 =CCH<sub>2</sub>), 3.10 (d, J = 7.0 Hz; CH<sub>2</sub> am Chinon), 3.90 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 4.90 (breit; 2 C=CH).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (318.4) Ber. C 71.67 H 8.23 Gef. C 71.70 H 8.21

*cis*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-nyeryl-1.4-benzochinon (*cis*-**5c**). — Gelbrotes Öl. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) = 275 nm (412). — IR (Film): 1650 (CO), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 (s; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.67 (s; 2 *cis*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s; CH<sub>3</sub> am Chinon), 2.00 (breit; =CCH<sub>2</sub>), 2.11 (s; =CCH<sub>2</sub>), 3.10 (d; J = 7 Hz; CH<sub>2</sub> am Chinon), 3.90 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 4.90 ppm (breit; 2 C=CH). Gef. C 71.87 H 8.13.

**Synthese der Isoprenylchinone (*trans*-**5a**–**c**, -**6** und -**7**).** — Nach der Synthesevorschrift für *trans*-**5a** (S. 126) wurden folgende Chinone hergestellt, wobei nur die *trans*-Isomeren gefäht wurden:

*trans*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-phytyl-1.4-benzochinon (*trans*-**5a**). — **2** und Phytol wurden mittels 4-Sulfinylamino-benzoesäureäthylesters (**1b**; Tab. 1) kondensiert. Man erhielt 11% gelbrotes Öl.

*trans*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-farnesyl-1.4-benzochinon (*trans*-**5b**). — **2** und Nerolidol wurden mittels **1a** kondensiert. Man erhielt ein gelbrotes Öl; Ausbeute 5%. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) = 275 nm (349). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.56 (s; 2 *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.64 (s; *cis*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s; CH<sub>3</sub> am Chinon; 4 =CCH<sub>2</sub>, breit), 3.09 (d, J = 6.0 Hz; CH<sub>2</sub> am Chinon), 3.90 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 4.96 ppm (breit; 3 C=CH).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (386.5) Ber. C 74.57 H 8.87 Gef. C 74.68 H 8.87

*trans*-2.3-Dimethoxy-5-methyl-6-geranyl-1.4-benzochinon (*trans*-**5c**). — a) **2** und Geraniol wurden mittels **1a** kondensiert. Das Chinon wurde in 20proz. Ausbeute isoliert. Gef. C 71.57 H 8.37.

b) **2** und Geraniol wurden mittels **1b** kondensiert; Ausbeute 12.5%.

*trans*-2.3.5-Trimethyl-6-phytyl-1.4-benzochinon (*trans*-**6**). — **3** und Phytol wurden mittels **1a** kondensiert. Ausbeute 36.8% gelbrotes Öl. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) = 266 nm (401).

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (428.7) Ber. C 81.25 H 11.29 Gef. C 81.04 H 11.00

*trans*-2-Methyl-3-phytyl-1.4-naphthochinon (*trans*-**7**). — a) **4** und Phytol wurden mittels **1b** kondensiert. Man erhielt ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 20%. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) = 248 nm (410).

C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (450.7) Ber. C 82.61 H 10.29 Gef. C 82.73 H 10.28

b) **4** und Phytol wurden mittels **1e** kondensiert. Die Ausbeute betrug 11%.

[148/72]