

## 226. Zur Verwendbarkeit von $^{13}\text{C}$ -Substituenteninkrementen bei 1,4-Benzo- und 1,4-Naphthochinonen

von Richard Neidlein\*, Walter Kramer und Rolf Leidholdt

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Felix Zymalkowski mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet

(17.VIII.83)

---

About the Availability of  $^{13}\text{C}$ -NMR Substituent Increments in 1,4-Benzo- and 1,4-Naphthoquinones

### Summary

The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of a number of substituted 1,4-benzo- and 1,4-naphthoquinones have been obtained and assigned. Effects of  $\text{CH}_3$ -, *O*-alkyl-, Cl-,  $\text{NH}_2$ - and  $\text{N}_3$ -substituents have been deduced for the quinoid part of the molecules and used for the calculation of  $^{13}\text{C}$ -chemical shifts.

---

**Einleitung.** – Substituenten-Verschiebungsinkremente stellen ein ausserordentlich nützliches Hilfsmittel bei der Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aliphatischer und alicyclischer, olefinischer, benzoider oder heterocyclischer Verbindungen dar [1]. Entsprechende Inkrementsätze für chinoide Systeme wurden von Höfle für Cl (*p*-Benzochinon) [2] und  $\text{CH}_3\text{O}$  (1,4-Naphthochinon) [3] aufgestellt.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an vollständig substituierten *p*-Benzochinonen konnten wir einen weiteren Inkrementsatz für die Azido-Gruppe sowie einen Teilinkrementsatz für die CN-Gruppe bestimmen [4] [5]. Diese Werte erwiesen sich zusammen mit den von Höfle angegebenen Cl-Inkrementen aufgrund ihres weitgehend additiven Verhaltens bei einer Reihe von 1,4-Benzochinonen als durchaus nützlich für die Berechnung von  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen.

Wie das bereits untersuchte Beispiel des 2-Methoxy-1,4-naphthochinons vermuten lässt, üben Substituenten im Chinonteil von 1,4-Naphthochinonen (C(2), C(3)) nur einen sehr geringen Einfluss auf die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der C-Atome des benzoiden Nachbarrings aus, was auch für Substituenten des aromatischen Teils in bezug auf die olefinischen und Carbonyl-C-Atome zutrifft [3].

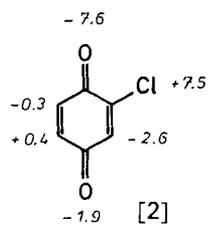
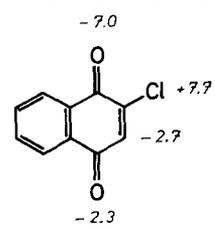
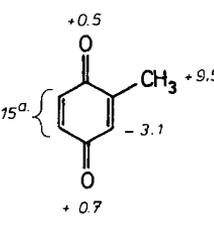
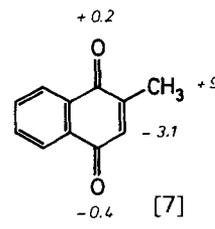
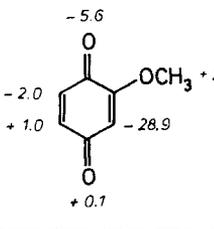
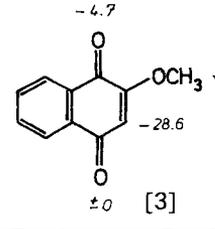
Da sich ferner die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der C-Atome C(1)–C(4) im rein chinoiden Teil des 1,4-Naphthochinons (184,7, 138,5 ppm) [3] nur wenig von denen des 1,4-Benzochinons (187,0, 136,4 ppm) [6] unterschieden, interessierte uns im Hinblick auf eine mögliche Kompatibilität der an dem einen oder anderen System ermittelten Inkrementsätze die Frage, ob die für bestimmte Substituenten an *p*-Benzochinonen gewonnenen Verschiebungsinkremente bei 1,4-Naphthochinonen anwendbar sind und umgekehrt.

**Ergebnisse.** - 1. *1,4-Benzochinone.* Die Substituenteninkremente der  $\text{CH}_3$ -Gruppe für das 1,4-Benzochinon erhielten wir durch Vergleich der literaturbekannten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von 1,4-Benzochinon [6] mit 2-Methyl-1,4-benzochinon [6] (Tab. 1). Mit deren Hilfe können auch die Substituenteninkremente der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe bestimmt werden, indem man, ausgehend von den experimentellen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des 2-Methoxy-5-methyl-1,4-benzochinons, die so berechneten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des - nicht vermessenen - 2-Methoxy-1,4-benzochinons ebenfalls mit dem unsubstituierten 1,4-Benzochinon vergleicht.

Die mit Hilfe der drei Inkrementsätze für Cl [2],  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  berechneten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der mehrfach und z.T. gemischt substituierten 1,4-Benzochinone 1-6 sind einschliesslich der experimentellen Werte sowie der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{ber.}}$  in Tab. 2 zusammengefasst.

Miteinbezogen in diese Zusammenstellung wurde das 2,6-Diethoxy-1,4-benzochinon (6), da sich die Verschiebungsincremente für die  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe anscheinend mit gutem Resultat auch zur Berechnung von Ethoxybenzochinonen verwenden lassen. Es fällt auf, dass die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Substituenteninkremente für 2-substituierte 1,4-Benzo- und 1,4-Naphthochinone

		Abweichungen			
		$\Delta (\text{Inkr. Benzochinon} - \text{Inkr. Naphthochinon})$			
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
 <p>- 7.6 + 7.5 - 2.6 - 1.9 - 0.3 + 0.4 [2]</p>	-0,6	-0,2	+0,1	+0,4	 <p>- 7.0 + 7.7 - 2.7 - 2.3</p>
 <p>+ 0.5 + 9.5 - 3.1 + 0.7 + 0.15<sup>a</sup></p>	+0,3	+0,2	$\pm 0$	+1,1	 <p>+ 0.2 + 9.3 - 3.1 - 0.4 [7]</p>
 <p>- 5.6 + 22.3 - 28.9 + 0.1 - 2.0 + 1.0</p>	-0,9	+0,4	-0,3	+0,1	 <p>- 4.7 + 21.9 - 28.6 <math>\pm 0</math> [3]</p>

Tab. 1 (Forts.)

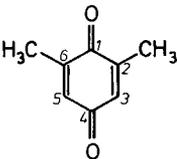
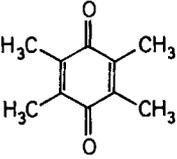
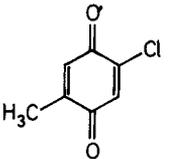
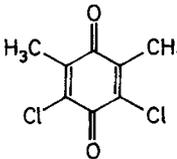
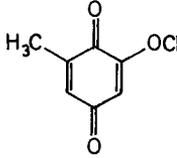
	Abweichungen			
	$\Delta$ (Inkr. Benzochinon – Inkr. Naphthochinon)			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
<p style="text-align: center;">[4]</p>	-3,4	+2,3	-1,4	+3,7

<sup>a)</sup> Mittelwert wegen unsicherer Zuordnung.

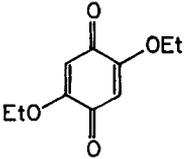
bei den disubstituierten 1,4-Benzochinonen – die Abweichungen sind kleiner als 1 ppm und liegen im Bereich zwischen +0,3 und -0,8 ppm – deutlich besser ist als bei den vierfach substituierten 1,4-Benzochinonen, was auf eine gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten bei Vollsubstitution zurückzuführen sein dürfte. Bezeichnenderweise differieren berechnete und tatsächlich gemessene chemische Verschiebungen des von den stärker raumerfüllenden  $\text{CH}_3$ -Gruppen flankierten C(1) in Verbindung **4** stärker als bei C(4), welches von zwei Cl-Atomen benachbart ist.

2. 1,4-Naphthochinone. Wegen des zwar geringen, jedoch nicht völlig zu vernachlässigenden Einflusses von Substituenten im benzoiden Sechsring (C(5)–C(8)) des 1,4-Naphthochinons auf den chinoiden Teil des Moleküls [3] wurden unter dem Gesichtspunkt einer möglichen gegenseitigen Austauschbarkeit der Substituenteninkremente in 1,4-Benzo- und 1,4-Naphthochinon nur solche Verbindungen berücksichtigt, die ausschliesslich in 2- bzw. 2- und 3-Stellung substituiert sind.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von 1,4-Benzochinonen ( $\delta$ ,  $\pm 0,1$  ppm)

Verbindung	Position	Exp.	Ber.	$\Delta\delta$	Lösungsmittel	Lit.
 <p><b>1</b></p>	C(1)	187,6	188,0	-0,4	$\text{CDCl}_3$	[6]
	C(2, 6)	145,8	146,0	-0,2		
	C(3, 5)	133,8	133,5	+0,3		
	C(4)	188,3	188,4	-0,1		
 <p><b>2</b></p>	C(1, 4)	187,4	189,4	-2,0	$\text{CDCl}_3$	[6]
	C(2, 3, 5, 6)	140,4	143,1	-2,7		
 <p><b>3</b></p>	C(1)	179,6	180,1	-0,5	$\text{CDCl}_3$	[2]
	C(2)	143,8	144,1	-0,3		
	C(3)	133,7	134,0	-0,3		
	C(4)	185,5	185,6	-0,1		
	C(5)	146,6	146,3	+0,3		
	C(6)	132,8	133,0	-0,2		
 <p><b>4</b></p>	C(1)	182,5	184,2	-1,7	$\text{CDCl}_3$	[6]
	C(2, 6)	142,7	143,9	-1,2		
	C(3, 5)	139,9	140,7	-0,8		
	C(4)	172,3	173,2	-0,9		
 <p><b>5</b></p>	C(1)	182,1	182,9	-0,8	$\text{CDCl}_3$	[2]
	C(2)	158,8	158,9	-0,1		
	C(3)	107,3	107,7	-0,4		
	C(4)	187,3	187,8	-0,5		
	C(5)	133,8	134,3	-0,5		
	C(6)	143,6	143,9	-0,3		

Tab. 2 (Forts.)

Verbindung	Position	Exp.	Ber.	$\Delta\delta$	Lösungsmittel	Lit.
 <b>6</b>	C(1,4)	181,6	181,5 <sup>a</sup> )	+0,1	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO/ CDCl <sub>3</sub> , 7:3	[2]
	C(2,5)	158,5	159,7 <sup>a</sup> )	-1,2		
	C(3,6)	105,9	105,5 <sup>a</sup> )	+0,4		

<sup>a</sup>) Berechnet unter Verwendung der CH<sub>3</sub>O-Inkrementen.

Nicht berücksichtigt bei der Aufstellung von Substituenteninkrementsätzen wurden die beiden quartären, an den Ringverknüpfungsstellen sitzenden C-Atome C(9) und C(10), da ihre Zuordnung ebenso wie die von C(5)/C(8) und C(6)/C(7) unsicher ist. Die experimentellen <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der zur Aufstellung von Inkrementsätzen für den rein chinoiden Teil, also C(1)–C(4), verwendeten, 2-substituierten 1,4-Naphthochinone wurden zum Teil der Literatur entnommen (2-Chlor- und 2-Methyl-1,4-naphthochinon [3] [7]) bzw. – soweit noch nicht bekannt – von uns neu vermessen (7–9), ebenso wie die Chinone **10–12**, da nach unserem Wissen bislang keine <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 2,3-disubstituierten 1,4-Naphthochinonen verfügbar sind.

3. *Zuordnung der 1,4-Naphthochinone.* Die Zuordnung der monosubstituierten Verbindungen erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Die beiden Carbonyl-C-Atome C(1) und C(4) lassen sich anhand ihres Kopplungsmusters im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum unterscheiden. Im 2-Azido-1,4-naphthochinon (**7**) spaltet das CO-Signal bei tieferem Feld zu einem Dublett auf (<sup>3</sup>J<sub>CH</sub><sup>cis</sup> = 4,5 Hz), während das bei höherem Feld liegende Signal durch eine weitere Kopplung von <sup>3</sup>J<sub>CH</sub><sup>trans</sup> = 7,3 Hz als Doppeldublett erscheint (<sup>3</sup>J<sub>CH</sub><sup>cis</sup> = 4,5 Hz). Als Ursache für die grössere Aufspaltung kann nur eine <sup>3</sup>J<sub>CH</sub><sup>trans</sup>-Kopplung zwischen C(1) und H–C(3) in Frage kommen, so dass sich die eindeutige Zuordnung von C(1) = 181,6 und C(4) = 184,2 ppm ergibt. Bei den im Rahmen der Messgenauigkeit (±1,1 Hz) bei beiden Carbonyl-C-Atomen gleich gross anzusehenden Kopplungen von 4,5 Hz muss es sich demnach um Kopplungen mit den jeweils periständigen Protonen H–C(5) bzw. H–C(8) des aromatischen Rings handeln.

Vergleichbare Verhältnisse werden bei 2,5- bzw. 2,8-disubstituierten 1,4-Naphthochinonen angetroffen [3]; die Zuordnung der Carbonyl-C-Atome in den Verbindungen **8** und **9** erfolgte analog zu **7** anhand des Aufspaltungsmusters im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Man beobachtet in allen drei Fällen wie auch beim 2-Methoxy-1,4-naphthochinon gegenüber dem Grundkörper 1,4-Naphthochinon eine Hochfeldverschiebung desjenigen Carbonyl-C-Atoms, welches dem elektronegativen Substituenten benachbart ist (C(1)), wie dies auch bei den 1,4-Benzochinonen der Fall ist [2–5]. Die beiden anderen C-Atome des Chinonteils der 2-substituierten 1,4-Naphthochinone, nämlich C(2) und C(3), lassen sich leicht anhand ihrer chemischen Verschiebungen zuordnen. Zudem zeigt das unsubstituierte C(3) ausser der direkten <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>-Kopplung bei **7** und **9** keine aufgelösten Fernkopplungen. Lediglich im 2-Amino-1,4-naphthochinon (**8**) besitzt C(3) infolge einer Kopplung mit den NH<sub>2</sub>-Protonen das Aufspal-

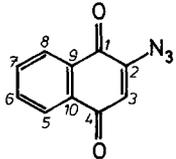
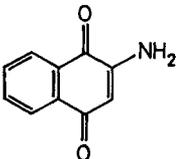
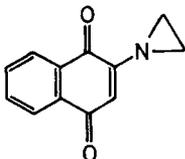
tungsmuster eines Dubletts mit Triplett-Feinaufspaltung ( $^1J_{\text{CH}} = 160,5$  Hz,  $^3J_{\text{CH}} = 4,5$  Hz). Bei den übrigen C-Atomen konnte mangels eindeutiger Unterscheidungsmerkmale die Zuordnung nur gruppenweise getroffen werden. C(6) und C(7) erscheinen im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum stets als Doppeldubletts, während C(5) und C(8) zum Teil Spektren höherer Ordnung mit komplizierteren Aufspaltungsmustern ergeben. Die quartären C-Atome C(9) und C(10) werden in den unentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren teilweise oder vollständig von Multipllett-Teilen anderer C-Atome überdeckt, so dass auch hier eine sichere Zuordnung etwa anhand des Kopplungsmusters, gegebenenfalls bei selektiver Entkopplung von H–C(3), nicht getroffen werden konnte.

Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des 1,4-Naphthochinons<sup>1)</sup> und den in Tab. 3 angegebenen bzw. der Literatur entnommenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von 2-Amino-, 2-Aziridino-, 2-Azido-, 2-Chlor- [3] und 2-Methyl-1,4-naphthochinon [7] können jetzt für die genannten Substituenten die Verschiebungsanteile in 2- bzw. 2,3-substituierten 1,4-Naphthochinonen für den reinen Chinonteil berechnet werden ( $\delta_{\text{C}}$  von 2-substituiertem 1,4-Naphthochinon –  $\delta_{\text{C}}$  von 1,4-Naphthochinon).

Diese sind in Tab. 1 für jeweils gleiche Substituenten den aus substituierten 1,4-Benzochinonen gewonnenen Inkrementen gegenübergestellt.

**Diskussion.** – Zwischen beiden Chinonsystemen betragen die Unterschiede in den Verschiebungsbeiträgen von Cl, CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>O weniger als  $\pm 1$  ppm; grössere Abweichungen treten auf bei der N<sub>3</sub>-Gruppe, weshalb – zumindest nicht in diesem Fall – ohne weiteres die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass die Substituenteneinflüsse in 1,4-Benzochinonen sowie in dem Chinonteil von 1,4-Naphthochinonen für alle Substituenten gleich gross sind. Der Vergleich der tatsächlich gemessenen und der mit Hilfe

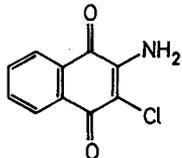
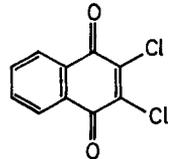
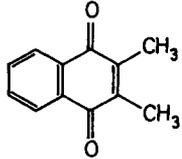
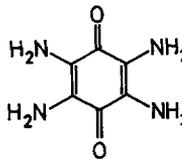
Tabelle 3.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der 1,4-Naphthochinone 7–9 ( $\delta$ ,  $\pm 0,1$  ppm,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 3:1)

			
	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
C(1)	181,6	182,9	182,1
C(2)	147,4	150,8	159,2
C(3)	120,7	104,3	119,7
C(4)	184,2	183,3	184,3
C(5,8)	127,4; 126,7	126,6; 126,4	126,8; 126,4
C(6,7)	135,7; 134,5	135,3; 132,9	134,8; 133,9
C(9,10)	133,1; 132,3	134,5; 131,7	133,3; 132,9

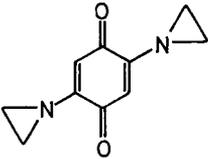
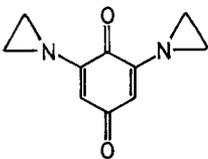
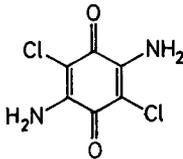
<sup>1)</sup> 1,4-Naphthochinon:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 184,7 (C(1), C(4)); 138,5 (C(2), C(3)) [3];  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  3:1, ges. Lösung): 185,5 (C(1), C(4)); 139,5 (C(2), C(3)); 134,8 (C(6), C(7)); 132,9 (C(9), C(10)); 126,8 (C(5), C(8)).

der Naphthochinoninkremente berechneten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von substituierten 1,4-Benzochinonen und 2- bzw. 2,3-substituierten 1,4-Naphthochinonen zeigt aber, dass die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen mit zum Teil sehr guter Annäherung für beide Chinonarten vorhergesagt werden können (Tab. 4). Das gilt für Cl,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  und den Aziridinrest. Nicht zufriedenstellend ist das Ergebnis bei 2,3,5,6-Tetraamino- (**13**) und 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon (**16**), wo die Ring-C-Atome C(2), C(3) und C(5), C(6) grössere Differenzen aufweisen als die Carbonyl-C-Atome.

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der 1,4-Naphthochinone **10–12** sowie der 1,4-Benzochinone **13–16** ( $\delta$ ,  $\pm 0,1$  ppm)

Verbindung	Position	Exp.	Ber.	$\Delta\delta$	Lösungsmittel	Lit.
 <p><b>10</b></p>	C(1)	180,2	180,6	-0,4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO/ (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO 3:1	-
	C(2)	147,3	148,1	-0,8		
	C(3)	111,5	112,0	-0,5		
	C(4)	176,3	176,3	$\pm 0$		
	C(5,8)	127,1	-	-		
		127,0				
	C(6,7)	135,6	-	-		
	133,5					
	C(9,10)	133,7	-	-		
		131,1				
 <p><b>11</b></p>	C(1,4)	176,8	176,2	+0,6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO/ (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO 3:1	-
	C(2,3)	143,9	144,5	-0,6		
	C(5,8)	128,1	-	-		
	C(6,7)	135,5	-	-		
	C(9,10)	132,1	-	-		
 <p><b>12</b></p>	C(1,4)	185,0	185,3	-0,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO/ (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO 3:1	-
	C(2,3)	143,9	145,7	-1,8		
	C(5,8)	126,7	-	-		
	C(6,7)	134,2	-	-		
	C(9,10)	133,0	-	-		
	CH <sub>3</sub>	12,8	-	-		
 <p><b>13</b></p>	C(1,4)	178,8	177,4	+1,4	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	-
	C(2,3,5,6)	121,3	112,5	+8,8		

Tab. 4 (Forts.)

Verbindung	Position	Exp.	Ber.	$\Delta\delta$	Lösungsmittel	Lit.
 <b>14</b>	C(1,4)	183,1	182,4	+0,7	CDCl <sub>3</sub>	[8]
	C(2,5)	156,7	156,1	+0,6		
	C(3,6)	115,3	116,6	-1,3		
 <b>15</b>	C(1)	180,0	180,2	-0,2	CDCl <sub>3</sub>	[6]
	C(2,6)	154,8	156,1	-1,3		
	C(3,5)	117,2	116,6	+0,6		
	C(4)	187,2	184,6	+2,6		
 <b>16</b>	C(1,4)	170,1	172,7	-2,6	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	–
	C(2,5)	148,7	144,8	-3,9		
	C(3,6)	99,5	109,1	-9,6		

Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen wird jedoch bei Anwendung der an 1,4-Naphthochinonen ermittelten Substituenteninkremente auf das 2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon erhalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Substituenteneinflüsse auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der chinoiden Ring-C-Atome in 1,4-Benzo- und 1,4-Naphthochinonen in beiden Systemen von vergleichbarer Grössenordnung sind und sich die Verschiebungsinkremente mit guter Näherung – von besagter Ausnahme abgesehen – sowohl für die Berechnung von 1,4-Benzochinonen als auch von 2- bzw. 2,3-substituierten 1,4-Naphthochinonen verwenden lassen.

Inwieweit ähnliche Beziehungen zu den Derivaten des mit 1,4-Naphthochinon iso- $\pi$ -elektronischen, von 1,6-Methano[10]annulen sich ableitenden Chinons **17**<sup>2)</sup> bestehen, wird derzeit von uns untersucht.

<sup>2)</sup> <sup>13</sup>C-NMR von Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion (**17**) (CDCl<sub>3</sub>, 0,04M): 43,9 (C(1), C(6)); 193,0 (C(2), C(5)); 135,8 (C(3), C(4)); 121,5 (C(7), C(8), C(9), C(10)); 25,8 (C(11)).

Wir danken der *Bayer AG* sowie Frau Dr. *D. Droste-Tran-Viet* für die uns freundlicherweise überlassenen Substanzproben der Verbindungen **9** (*Bayer*), **13** und **16** der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, der *Hoechst AG* und der *Fa. Merck* für die Lieferung von Chemikalien, sowie Frau *G. Jost* für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker-WM-250*-Spektrometer bei 62,9 MHz von ges. Lösungen bei RT. aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (3:1) (Verb. **8–10**, **13–15**) sowie  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (Verb. **16**, **19**). Das Chinon **20** wurde als 0,04 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Es wurden 10-mm Proberöhren verwendet. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung diente die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels. Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -entkoppelten Spektren erfolgte mit 16 k Datenpunkten und Sweepweiten von 13 888 und 15 151 Hz. Der Pulswinkel lag bei  $30^\circ$ . Pro Spektrum wurden zwischen  $4 \times 10^2$  und  $8 \times 10^4$  Scans mit einem zusätzlichen Relaxationsdelay von 2 Sek. akkumuliert.

$^1\text{H}$ -gekoppelte Spektren wurden mit Sweepweiten zwischen 5000 Hz bzw. 10000 Hz mittels der «gated decoupling»-Technik aufgenommen, was einer digitalen Auflösung von 0,61–1,13 Hz/Punkt bei 16 k Datenpunkten entspricht. Die Reproduzierbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen betrug  $\pm 0,1$  ppm.

*2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon* (**12**) [9] sowie *2-Azido-*(**7**) [10] und *2-Amino-1,4-naphthochinon* (**8**) [10] wurden nach Vorschriften von *Fieser et al.* synthetisiert, *2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon* (**11**) als Handelspräparat von der *Riedel-de Haën AG*, Seelze, bezogen.

Die Darstellung des «Annulenoquinons» **17** [11] verdanken wir Herrn Diplomchemiker *V. Ullrich*.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Breitmaier & W. Voelter*,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim–New York, 1978, S. 205 ff.
- [2] *G. Höfle*, *Tetrahedron* **32**, 1431 (1976).
- [3] *G. Höfle*, *Tetrahedron* **33**, 1963 (1977).
- [4] *R. Neidlein, W. Kramer & R. Leidholdt*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 259 (1983).
- [5] *R. Neidlein, W. Kramer & R. Leidholdt*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 652 (1983).
- [6] *S. Berger & A. Rieker*, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972).
- [7] *M. Kobayashi, Y. Terui, K. Tori & N. Tsuji*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 619.
- [8] *R. Radeaglia & S. Dähne*, *Z. Chem.* **13**, 474 (1973).
- [9] *L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry & M. D. Gates, Jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3216 (1983).
- [10] *L. F. Fieser & J. L. Hartwell*, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1482 (1935).
- [11] *E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen & H. Günther*, *Angew. Chem.* **83**, 401 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 397 (1971).