

## 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].

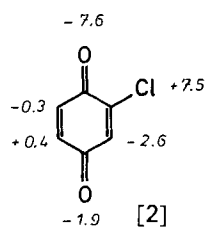
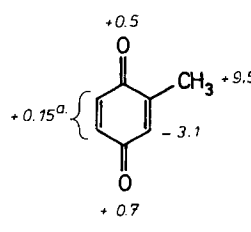
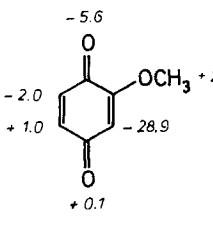
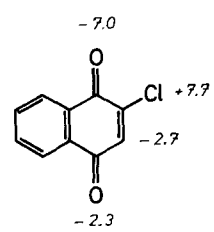
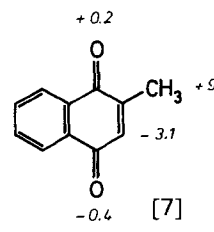
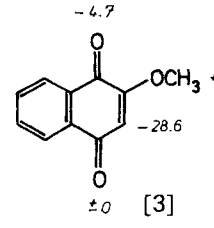
Da sich ferner die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der C-Atome C(1)–C(4) im rein chinoiden Teil des 1,4-Naphthochinons (184,7, 138,5 ppm) [3] nur wenig von denen des 1,4-Benzochinons (187,0, 136,4 ppm) [6] unterschieden, interessierte uns im Hinblick auf eine mögliche Kompatibilität der an 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.

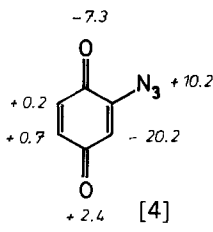
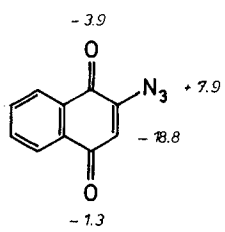
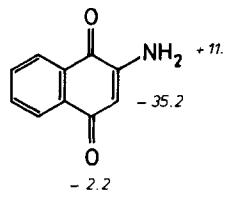
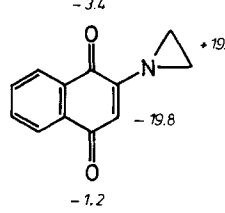
Die mit Hilfe der drei Inkrementsätze für Cl [2],  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  berechneten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der mehrfach und z.T. gemischt substituierten 1,4-Benzochinone 1-6 sind einschliesslich der experimentellen Werte sowie der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta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

Miteinbezogen in diese Zusammenstellung wurde das 2,6-Diethoxy-1,4-benzochinon (6), da sich die Verschiebungsinkremente 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>[2]</p>	-0,6	-0,2	+0,1	+0,4
 <p>[7]</p>	+0,3	+0,2	$\pm 0$	+1,1
 <p>[3]</p>	-0,9	+0,4	-0,3	+0,1
 <p>[7]</p>				
 <p>[7]</p>				
 <p>[3]</p>				

Tab. 1 (Forts.)

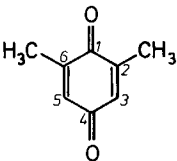
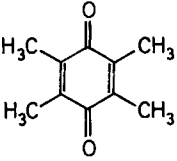
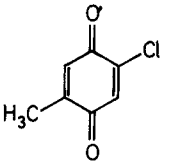
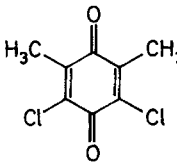
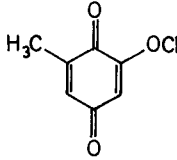
	Abweichungen			
	$\Delta$ (Inkr. Benzochinon – Inkr. Naphthochinon)			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
 <p style="text-align: center;">[4]</p>	-3,4	+2,3	-1,4	+3,7
				
				
				

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

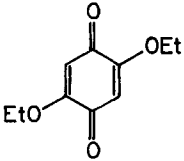
bei den disubstituierten 1,4-Benzochinonen – die Abweichungen sind kleiner als 1 ppm und liegen im Bereich zwischen +0,3 und -0,8 ppm – deutlich besser ist als bei den vierfach substituierten 1,4-Benzochinonen, was auf eine gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten bei Vollsubstitution zurückzuführen 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.
 <b>1</b>	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		
 <b>2</b>	C(1, 4)	187,4	189,4	-2,0	$\text{CDCl}_3$	[6]
	C(2, 3, 5, 6)	140,4	143,1	-2,7		
 <b>3</b>	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		
 <b>4</b>	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		
 <b>5</b>	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 peri-ständigen 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-

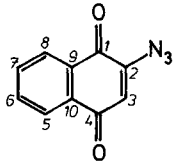
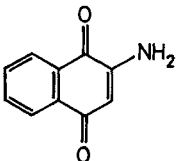
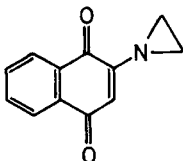
tungsmuster eines Dubletts mit Triplett-Feinaufspaltung ( $^1J_{\text{CH}} = 160,5$  Hz,  $^3J_{\text{CH}} = 4,5$  Hz). Bei den übrigen C-Atomen konnte mangels eindeutiger Unterscheidungsmerkmale die Zuordnung nur gruppenweise getroffen werden. C(6) und C(7) erscheinen im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum 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

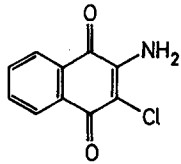
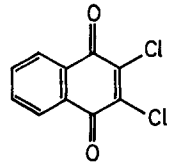
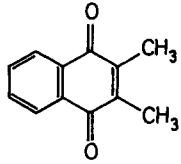
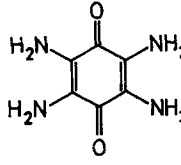
Tabelle 3.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der 1,4-Naphthochinone 7–9 ( $\delta$ ,  $\pm 0,1$  ppm,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 3:1)

			
	<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

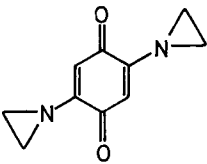
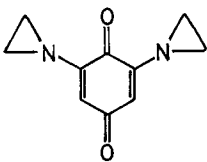
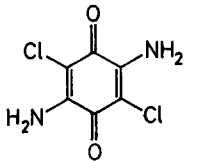
<sup>1)</sup> 1,4-Naphthochinon:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 184,7 (C(1), C(4)); 138,5 (C(2), C(3)) [3];  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  3:1, ges. Lösung): 185,5 (C(1), C(4)); 139,5 (C(2), C(3)); 134,8 (C(6), C(7)); 132,9 (C(9), C(10)); 126,8 (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.
 <b>10</b>	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				
 <b>11</b>	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	-	-		
 <b>12</b>	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	-	-		
 <b>13</b>	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).