

# <sup>13</sup>C-NMR-SPEKTROSKOPIE CHINOIDER VERBINDUNGEN—I

## SUBSTITUIERTE *p*-BENZOCHINONE UND 2-CYCLOHEXENONE

G. HÖFLE

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Deutschland

(Received in Germany 25 September 1975; Received in UK for publication 23 January 1976)

**Zusammenfassung**—Von 20 *p*-Benzochinonen und 2-Cyclohexenonen mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Halogen-substituenten wurden die <sup>1</sup>H-gekoppelten und <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Die eindeutige und vollständige Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe der geminalen und vicinalen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten.

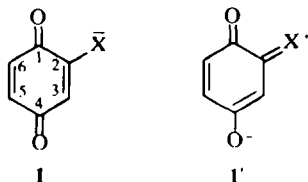
**Abstract**—Proton coupled and proton noise decoupled <sup>13</sup>C-NMR spectra of 20 *p*-benzoquinones and 2-cyclohexenones having oxygen, nitrogen and halogen substituents have been measured. The unequivocal assignment of the spectra was achieved with the aid of the two- and three-bond spin-spin coupling between <sup>13</sup>C and protons.

Zur Aufklärung von Struktur und Biosynthese chinoider Naturstoffe wurde bereits mehrfach die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie mit Erfolg herangezogen.<sup>1a-h</sup> Es gibt jedoch nur wenige grundlegende Arbeiten, die sich mit chinoiden Verbindungen befassen.<sup>2-5</sup> Dies ist vermutlich eine Folge der oft sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen und der daraus resultierenden langen Messzeiten.

Wir interessierten uns für die Frage, wie bei substituierten *p*-Benzo-, *p*-Naphtho- und Anthrachinonen eine eindeutige Zuordnung der Signale erreicht werden kann und ob aus der Lage der Carbonylsignale und den <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungen die Stellung von Substituenten hergeleitet werden kann. Hier soll über die Ergebnisse an *p*-Benzochinonen und den strukturell verwandten 2-Cyclohexenonen berichtet werden.<sup>6</sup>

### *p*-Benzochinone

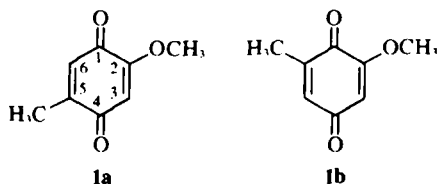
Bei der Einführung eines Heterosubstituenten X, z.B. Alkoxy oder Halogen in das *p*-Benzochinon wird jeweils ein Carbonyl-C-Signal nach höherem Feld verschoben, während das andere nahezu unbeeinflusst bleibt.<sup>2</sup> Wie in den mesomeren Grenzformen 1 und 1' angedeutet, kann ein solches Chinon formal in ein α,β-ungesättigtes Keton und ein vinyloges Säurederivat zerlegt werden und es ist naheliegend, das nach höherem Feld verschobene Signal dem von X stark beeinflussten Carbonyl-C-4 zuzuordnen.



Andererseits könnte ein elektronegativer Rest X das C-1 beschirmen, wie dies bei den α-halogensubstituierten Ketonen und Carbonsäuren beobachtet wird.<sup>7</sup> Daraus würde sich die umgekehrte Zuordnung der Carbonylsignale ergeben. Wohl dem letzteren Argument folgend ordneten verschiedene Autoren bei Oxy-,<sup>1a,b,h,5</sup> Chlor-<sup>5</sup> und Aminochinonen<sup>5</sup> das bei höherem Feld liegende Signal dem C-1 zu. Als Stütze für diese Zuordnung dienten in einigen Fällen die vicinalen Kopplungskonstan-

ten von Ringprotonen und Carbonylkohlenstoffen,<sup>1c,d</sup> oder der Biosyntheseweg.<sup>1b,h</sup>

Eine endgültige Zuordnung wäre mit spezifisch Carbonyl-<sup>13</sup>C oder-<sup>12</sup>C angereicherten Verbindungen möglich. Wesentlich einfacher ist es jedoch, durch einen weiteren "neutralen" Substituenten die Carbonylsignale sicher unterscheidbar zu machen. Wir wählten dazu die Methylgruppe, die α-, wie β-ständige Carbonylkohlenstoffe gleichsinnig und nur geringfügig beeinflusst. So beträgt die Verschiebung beim *p*-Toluchinon gegenüber dem Benzochinon nur +0.5 bzw. +0.7 ppm.<sup>2</sup> Das gleiche Verhalten bezüglich der Methylgruppe ist auch bei den Methoxytoluchinonen 1a und 1b zu erwarten, bei denen C-4 bzw. C-1 durch vicinale Kopplung mit den Methylprotonen zu Quartetts aufgespalten werden.



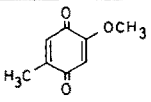
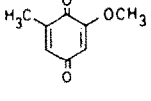
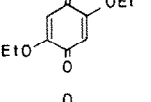
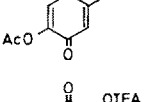
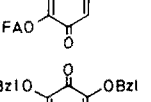
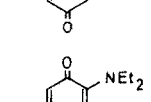
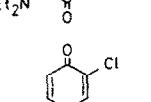
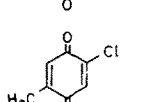
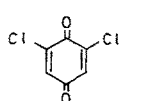
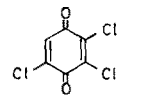
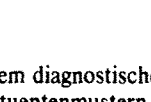
Wir stellten 1a aus *p*-Toluchinon,<sup>8</sup> 1b aus Orcinmonomethyläther<sup>9</sup> dar und nahmen ihre <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von gesättigten Lösungen in CDCl<sub>3</sub> auf.

Wie Abb. 1 und Tabelle 1 zeigen, sind beide Verbindungen in ihren chemischen Verschiebungen sehr ähnlich. Ein Carbonylsignal weist jeweils die gleiche Verschiebung wie im Toluchinon auf, während das andere um ca. 5 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Im protonengekoppelten Spektrum von 1a erscheint das tiefere, bei 187.6 ppm liegende Signal als Dublett-Quartett mit Kopplungskonstanten im Bereich von 9 und 5 Hz. Dieses Signal muss also C-4 zugeordnet werden. C-1, bei 182.1 ppm ergibt wie erwartet ein Dublett mit <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7 Hz. Im Einklang damit stehen die bei 1b auftretenden Feinaufspaltungen. Das tief liegende Signal ist ein Singulett, das nach höherem Feld verschobene ein Multiplett ("Triplet-Quartett").

Daraus folgt: 1. Die Methoxygruppe hat keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung des konjugierten



Tabelle 1. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen (δ in ppm, δ<sub>TMS</sub> = 0), Multiplizitäten und geminale und vicinale <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten (J in Hz) der *p*-Benzochinone **1a–k**

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Lösungsmittel
<b>1a</b>		182.1 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =7–8	158.8 (m)	107.6 (d)	187.6 (dq) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =9; 4.5	146.9 (m)	131.3 (dq) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	CDCl <sub>3</sub>
<b>b</b>		182.3 (m)	158.8 (dq) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =3.5 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =3.5	107.3 (dd) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =3.5	187.3 (s)	133.8 (dda) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =5	143.6 (a) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =7	CDCl <sub>3</sub>
<b>c</b>		181.6 (m)	158.5 (m)	105.9 (d)				DMSO-D <sub>6</sub> / CDCl <sub>3</sub> , 7:3
<b>d</b>		179.9 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =8	152.5 (dd) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =6 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	122.3 (d)				CDCl <sub>3</sub>
<b>e</b>		178.8 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =8	151.7 (dd) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =7 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =7	124.8 (d)				Aceton-D <sub>6</sub>
<b>f</b>		176.4 (m)	156.2 (m)	108.5 (dd) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4	187.0 (t) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =2.5			DMSO-D <sub>6</sub> / CDCl <sub>3</sub> , 7:3
<b>g</b>		181.5 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =7.5	150.4 (m)	101.3 (d)				CDCl <sub>3</sub>
<b>h</b>		179.4 (t) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =6 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	143.9 (dd) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =4 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	133.8 (dd) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4	185.1 (t) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =1.5 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4.5	136.8 (ddd) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =1.5 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4.5	136.1 (d)	CDCl <sub>3</sub>
<b>i</b>		179.6 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =8	143.8 (dd) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =8 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	133.7 (d)	185.5 (dq) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =10; 3.5	146.6 (dq) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =7 <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4.5	132.8 (dq) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =6	CDCl <sub>3</sub>
<b>j</b>		172.7 (t) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =8	143.6 (m)	133.9 (dd) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =4.5	182.5 (s)			CDCl <sub>3</sub>
<b>k</b>		175.4 (s)	140.1 (?)	140.1 (s)	170.8 (d) <sup>3</sup> J <sub>H</sub> =9	142.9 (d) <sup>2</sup> J <sub>H</sub> =4.5	133.0 (d)	DMSO-D <sub>6</sub> / CDCl <sub>3</sub> , 7:3

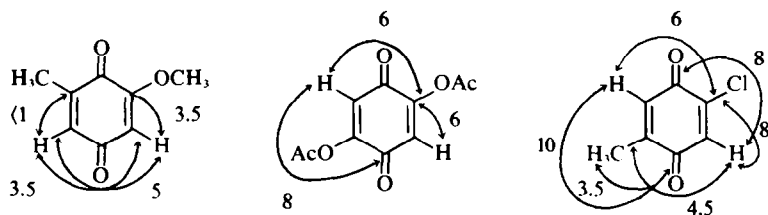
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = Et; CH<sub>3</sub>CO- = Ac; CF<sub>3</sub>CO- = TFA; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>- = Bzl

Von besonderem diagnostischem Wert für die Bestimmung von Substituentenmustern sind neben den primären <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungen die Frenkopplungen. Wie bei Aromaten<sup>12</sup> und Olefinen<sup>13</sup> spielen dabei nur geminale (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub>) und vicinale (<sup>3</sup>J<sub>CH</sub>) Kopplungen eine Rolle, während Kopplungen über vier und mehr Bindungen im Bereich von 0 bis 1 Hz liegen und daher meist nur an einer Signalverbreiterung zu erkennen sind.

Wie wir bei **1a** und **1b** gesehen haben, koppeln die Carbonylkohlenstoffe nur mit den vicinalen Ringprotonen mit <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7–9 Hz, während die Kopplung mit den geminalen Protonen nicht beobachtet wird. Dies gilt auch bei Anwesenheit von Acyloxy-, Dialkylamino- und Chlorsubstituenten. Eine Ausnahme macht das 2,6-Dibenzoyloxychinon (**1f**), bei dem C-4 mit <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 2.5 Hz in

ein Triplett aufgespalten ist. Die geminale Kopplung von Ringprotonen mit Ring-C-Atomen ist wie bei Olefinen<sup>13</sup> und Aromaten<sup>12</sup> nur zu beobachten, wenn ein Heteroatom als Substituent vorhanden ist. Wir finden bei Methoxy <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 3.5 Hz, bei Acetoxy 6 Hz und bei Chlor 6–8 Hz. In vielen Fällen ist diese Kopplung aber nicht isoliert zu beobachten (z.B. C-2 bei **1a,c,f,g**), da diese quartären C-Atome, durch lange Relaxationszeiten bereits benachteiligt, zusätzlich durch die Protonen des Substituenten aufgespalten werden. Dies trifft zum Teil auch für Carbonyl-C-Atome zu; so findet man bei **1f** für C-1, das auch mit den Methylenprotonen der Benzylreste koppelt, nur ein breites unstrukturiertes Signal.

Die vicinale <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplung über die Carbonylgruppe hinweg entscheidet oft über die relative Stellung der

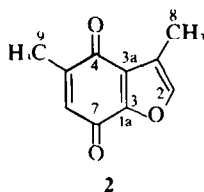


Schema 2. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Chinone **1a, d, i** in Hz (Unsicherheit  $\pm 1$  Hz), Ac =  $\text{CH}_3\text{CO}-$ .

Substituenten. Ihre Grösse hängt in starkem Masse von der Art der Substituenten ab, so findet man für Methoxy bei **1b** 3.5 und 5 Hz, für Acetoxy, Trifluoracetoxy und Chlor 4.5–7 Hz (vgl. Schema 2).

Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass die in Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten unter der Annahme von Spektren 1. Ordnung ermittelt wurden. Dies ist z.B. beim Chlorobenzochinon (**1h**) nicht mehr möglich, jedoch können die komplex aufgespaltenen Carbonylsignale aufgrund der noch erkennbaren Dublett- und Tripletstruktur zugeordnet werden.

Die Frage, ob die oben beschriebenen Substituenteneffekte auch für den Fall eines annelierten Heteroaromaten gelten, wurde am kürzlich dargestellten 4,7-Benzofuranion (**2**)<sup>4</sup> untersucht. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der Messungen zusammen.



Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit **1a** und unabhängig davon mit Hilfe der gefundenen  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen, die einerseits gut mit denen von **1a**, andererseits mit denen von Alkyfuranen übereinstimmen.<sup>15</sup> Der Einfluss des annelierten Furanrings ähnelt dem eines Alkoxyrestes. Das zum Sauerstoff  $\alpha$ -ständige Carbonyl-C wird mit  $\Delta\delta_\alpha = -12.4$  ppm jedoch stärker als dort beschirmt und auch das  $\beta$ -ständige erfährt mit  $\Delta\delta_\beta = -3.3$  ppm eine gering Hochfeldverschiebung.

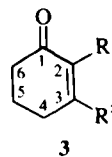
Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (Hz) von 3,5 - Dimethyl - 4,7 - benzofuranion (**2**) in  $\text{CDCl}_3$ .

C-Atom	$\delta$	Multiplizität	$^1J_{\text{CH}}$	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$
C-1a	151.1	dd			7.5; 7.5
C-2	145.1	dq	205.5		6.5
C-3	121.0	dq		13; 6.5	
C-3a	126.9	dq			7; 3.5
C-4	184.2	dq			12; 4
C-5	146.6	q		6.5	
C-6	132.3	dq	166.0		6
C-7	175.3	s			
C-8	8.4	q	129.5		
C-9	15.5	qd	129.5		5.5

Wie bei **1a, b** ist der Einfluss auf die Olefinkohlenstoffe jenseits der Carbonylgruppen unbedeutend.

## 2-Cyclohexenone

Für die Diskussion der an Benzochinonen gefundenen Substituenteneffekte erschien es nützlich, auch einfachere, ähnliche  $\pi$ -Systeme daraufhin zu untersuchen. Da die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen stark von sterischen Faktoren abhängen, beschränkten wir uns hier auf die 2-Cyclohexenone, die eine Hälfte des Chinon- $\pi$ -Systems besitzen. Wir stellten nach bekannten Verfahren eine Reihe von in 2- und 3-Stellung mit Heteroatomen substituierte Derivate dar und nahmen ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.





Wie aus der ersten Spalte der Tabelle 3 zu ersehen ist, führen Sauerstoffsubstituenten in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe zu einer geringen Entschirmung des Carbonyl-Kohlenstoffs, während Morpholino, Chlor und Brom zunehmend beschirmen ( $\Delta\delta = -1.5$ ;  $-2.4$ ;  $-3.4$  ppm). Insgesamt sind diese Effekte jedoch unbedeutend, verglichen mit den starken Änderungen in den UV-<sup>16</sup> und IR-Spektren.<sup>17</sup> In  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe bewirkt dagegen ein Methoxy- oder Chlorsubstituent eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta_{\text{C}=\text{O}} = -6$ – $-7$  ppm); der Einfluss einer Morpholinogruppe ist mit  $-2.6$  ppm deutlich geringer.

Die Wechselwirkung des Heteroatoms X mit der olefinischen Doppelbindung führt je nach Stellung zur Verstärkung oder Umkehrung der von der Carbonylgruppe herrührenden Polarisierung. Dadurch kommt es zu ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen, was bei unbekannten Strukturen leicht Anlass zu Fehlinterpretationen sein kann. So erscheint C-3 beim 3-Methoxyderivat **3b** mit  $\delta = 178.5$  ppm weit im Bereich der Estercarbonyle, C-2, mit einer Carbonylgruppe als Nachbarn mit 102.3 ppm bei ungewöhnlich hohem Feld. Im Isomeren **3g** mit einer 2-ständigen Methoxygruppe kehrt sich die Lage der Olefinsignale um, nun liegt C-3 bei 116.0 und C-2 bei 151.7 ppm.

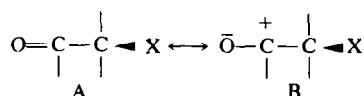
Bei der Zuordnung der drei  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffe gingen wir davon aus, dass C-6 mit einer benachbarten Carbonylgruppe bei tiefstem Feld und wie beim Cyclohexanon ( $\delta_{\text{C}-2} = 40.4$  ppm<sup>18</sup>) liegen sollte. Wir finden bei allen Verbindungen **3** ein entsprechendes Signal bei 36–39 ppm. Weniger einheitlich und abhängig von den Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sind die Signallagen von C-4 und C-5. Hier ist

Tabelle 3. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen (δ in ppm, δ<sub>TMS</sub> = 0) der 2-Cyclohexenone 3a-i in CDCl<sub>3</sub>; die Werte in Klammern bedeuten (δ<sub>substit. Cyclohexanon</sub>) - (δ<sub>Cyclohexanon</sub>) ppm

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
3a	H	H	198.2	129.9	150.7	25.9	23.1	38.3
b	H	OCH <sub>3</sub>	198.9 (+0.7)	102.3 (-27.6)	178.5 (+27.8)	28.9 (+3.0)	21.4 (-1.7)	36.9 (-1.4)
c	H	OCOCH <sub>3</sub>	198.6 (+0.4)	117.3 (-12.6)	170.0 (+19.3)	28.4 (+2.5)	21.4 (-1.7)	36.8 (-1.5)
d	H		196.7 (-1.5)	100.1 (-29.8)	165.0 (+14.3)	26.6 (+0.7)	22.0 (-0.9)	35.8 (-2.5)
e	H	Br	194.8 (-3.4)	132.3 (+2.4)	149.6 (-1.1)	36.1 (+10.2)	23.0 (-0.1)	36.1 (-2.2)
f	H	Cl	195.8 (-2.4)	128.4 (-1.5)	158.1 (+7.4)	33.9 (+8.0)	22.4 (-0.7)	36.3 (-2.0)
g	OCH <sub>3</sub>	H	192.2 (-6.0)	151.7 (+21.8)	116.0 (-34.7)	23.3 (-2.6)	24.5 (+1.4)	39.0 (+0.7)
h	Cl	H	191.3 (-6.9)	131.9 (+2.0)	147.0 (-3.7)	27.1 (+1.2)	22.6 (-0.5)	38.5 (+0.2)
i		H	195.6 (-2.6)	146.7 (+16.8)	126.5 (-24.2)	23.1 (-2.8)	25.5 (+2.4)	39.8 (+1.5)

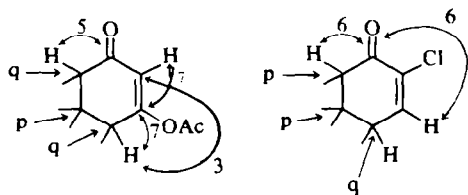
eine Zuordnung nur mit Hilfe der C-H-Fernkopplungen möglich. Da bei aliphatischen Verbindungen <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> annähernd gleich gross sind, ist für C-4, C-5 und C-6 primär eine Triplett-Triplett Feinstruktur zu erwarten, hinzu kommt, falls in 2- oder 3-Stellung ein Proton steht, für C-4 und C-6 eine Dublettaufspaltung. Zufällig sind nun bei 3a-i alle diese Kopplungen ca. 4 Hz, so dass immer symmetrische Signale mit Pentett(C-5,C-6)- oder Quartett(C-4,C-6)-Struktur resultieren. Damit ist eine eindeutige Unterscheidung von C-4 und C-5 möglich. Besonders auffällig ist die tiefe Lage von C-4 (δ = 33.9 und 36.1 ppm), wenn C-3 mit Chlor oder Brom substituiert ist. Andererseits liegt C-4 bei höherem Feld als C-5, wenn die 2-Stellung durch einen Elektronendonator, wie N-Morpholino besetzt ist (3i: δ<sub>C-4</sub> = 23.1 ppm).

das von der mesomeren Wechselwirkung mit X betroffen ist. Da keine Abhängigkeit der Abschirmung von sterischen Faktoren zu erkennen ist, nehmen wir als Ursache den induktiven Effekt des elektronegativen Substituenten X an. Dieser setzt die Polarisierung der benachbarten Carbonylgruppe herab, d.h. er destabilisiert die mesomere Grenzform B, was gleichbedeutend mit einer Zunahme der Elektronendichte am Carbonyl-C-Atom und einer Zunahme der Abschirmung ist.<sup>19</sup>



Diese Zunahme der C=O-Bindungsordnung spiegelt sich auch in den IR-Spektren von Carbonylverbindungen wider, wo bei α-Halogensubstitution eine Verschiebung der Carbonylbande nach höheren Frequenzen gefunden wurde.<sup>20</sup> Andererseits führt offensichtlich die mesomere Wechselwirkung einer Carbonylgruppe mit dem β-ständigen Substituenten zu keiner nennenswerten Änderung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff. Die Grösse des beschirmenden α-Effekts ist bei p-Chinonen und 2-Cyclohexenonen annähernd gleich und nimmt mit steigender Elektronegativität zu, wie die Reihe Methoxy, Acetoxy und Trifluoracetoxy zeigt. Auch die räumliche Orientierung der Dipole C=O und C-X scheint, wie bei der Verschiebung der IR-Carbonylbande<sup>21</sup> eine Rolle zu spielen. So steigt der α-Effekt mit zunehmender Einebnung zB. für Chlor von Δδ = -1.1 ppm beim Aceton† auf -7.7 ppm beim Benzochinon.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Stellung von Substituenten am p-Benzochinon nur in besonderen Fällen allein aus den <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome abgeleitet werden kann. Im allgemeinen ist dazu auch die Kenntnis geminaler und vicinaler <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten der Ring-C-Atome erforderlich.



#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Wie oben gezeigt wurde, beschirmen Heterosubstituenten X bei p-Benzochinonen und 2-Cyclohexenonen das α-ständige Carbonyl-C-Atom und nicht das β-ständige,

†Die beiden äusseren Linien des Sextetts werden vom Rauschen überdeckt.

‡Da bei Aceton die Lage des Carbonylsignals auch stark konzentrationsabhängig ist, nahmen wir für diesen Vergleich die Spektren von 5%-igen Lösungen in Cyclohexan auf: Aceton δ<sub>CO</sub> = 201.2 ppm, Chloraceton δ<sub>CO</sub> = 200.1 ppm.

Weiterhin bestätigen unsere Ergebnisse die bei Oxy-, Amino- und Chlor-*p*-benzochinonen<sup>2,5</sup> und beim Methylperezon<sup>1a</sup> getroffene Zuordnung der Carbonylsignale. Beim Perezon,<sup>1a</sup> Shanorellin,<sup>1b</sup> Mitomycin C,<sup>1c</sup> Streptonigrin<sup>1d</sup> und Geldanamycin<sup>1e</sup> ist eine sichere Zuordnung nur mit Hilfe der noch zu bestimmenden C-H-Fernkopplungen möglich, da dort Entschirmung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken<sup>1c</sup> und Beschirmung durch Sauerstoff- und Stickstoffsubstituenten einander entgegengewirken.

*Danksagung*—Ich danke Frau St. Winters für ihre Mitarbeit bei der Darstellung der Verbindungen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Aufnahme der <sup>13</sup>C-FT-NMR-Spektren diente ein CFT-20 von Varian mit einer Messfrequenz von 20 MHz. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Lock. Schwerlösliche Substanzen, 1a–k, 2 wurden als gesättigte Lösungen, alle anderen als 20–60%-ige Lösungen in in CDCl<sub>3</sub> vermessen. Es wurden 10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> Spektren in einem 8K Datenspeicher akkumuliert, wobei die Auflösung nach der Fouriertransformation je nach Spektralbreite 0.4–1 Hz betrug. Die teilweise Faltung der Spektren bei kleiner Spektralbreite störte bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht. Die Pulswinkel lagen bei 15° bis 40°. Die protonengekoppelten Spektren wurden unter Ausnutzung des Kern-Overhauser-Effektes ("gated decoupling")<sup>22</sup> aufgenommen.

*Darstellung der Verbindungen.* 1a,<sup>8</sup> 1b,<sup>9</sup> 1c,<sup>23</sup> 1d,<sup>24</sup> 1e durch Erhitzen von 2,5-Dihydroxybenzochinon mit Trifluoressigsäureanhydrid, 1f aus Pyrogalloltribenzyläther,<sup>25</sup> 1g,<sup>26</sup> 1h,<sup>27</sup> 1i,<sup>28</sup> 1j,<sup>29</sup> 1k,<sup>30</sup> 2,<sup>14</sup> 3a Fluka AG, 3b,<sup>31</sup> 3c,<sup>32</sup> 3d aus 3f und Morphinol, Fp. 48°, 3e,f,<sup>33</sup> 3g,<sup>34</sup> 3h.<sup>35</sup>

#### LITERATUR

- <sup>1a</sup>P. Joseph-Nathan, Ma. P. González, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, *Org. Magn. Resonance* **3**, 23 (1971); <sup>b</sup>C.-K. Wat, A. G. McInnes, D. G. Smith und L. C. Vining, *Can. J. Biochem.* **50**, 620 (1972); <sup>c</sup>E. Martinelli, R. J. White, G. G. Gallo und P. J. Beynon, *Tetrahedron* **29**, 3441 (1973); <sup>d</sup>H. Fuhrer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2377 (1973); <sup>e</sup>M. Tanabe, K. T. Suzuki und W. C. Jankowski, *Tetrahedron Letters*, 4723 (1973); <sup>f</sup>J. W. Lown und A. Begleiter, *Can. J. Chem.* **52**, 2331 (1974); <sup>g</sup>R. D. Johnson, A. Haber und K. L. Rinehart, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3316 (1974); <sup>h</sup>A. G. McInnes, D. G. Smith, J. A. Walter, L. C. Vining und J. L. C. Wright, *J. C. S. Chem. Comm.* **66** (1975).
- <sup>2</sup>St. Berger und A. Rieker, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972).
- <sup>3</sup>R. Hollenstein und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **56**, 320 (1973).
- <sup>4</sup>R. Radeglia und S. Dähne, *Z. Chem.* **13**, 474 (1973).
- <sup>5</sup>St. Berger und A. Rieker in S. Patai, *The Chemistry of Quinoid Compounds*, Part 1, S. 181ff, Wiley, London (1974).
- <sup>6</sup>Über die Ergebnisse bei 1,4-Naphthochinonen und Anthrachinonen wird gesondert berichtet, G. Höfle, *Tetrahedron*, in Vorbereitung.
- <sup>7</sup>Vgl. z.B. J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S.288 und 302ff, Academic Press, New York (1972).
- <sup>8</sup>J. N. Ashley, *J. Chem. Soc.* 1471 (1937); es entsteht ein Gemisch von 1a und 1b, das säulenchromatographisch aufgetrennt wurde.
- <sup>9</sup>Y. Asahina und F. Fuzikawa, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **67**, 163 (1934).
- <sup>10</sup>R. Hollenstein und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2030 (1972).
- <sup>11</sup>L.c.<sup>7</sup>, S.112ff.
- <sup>12</sup>F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2967 (1967); A. R. Tarpley, jr. und J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.* **76**, 515 (1972).
- <sup>13</sup>L.c.<sup>7</sup>, S.356ff.
- <sup>14</sup>F. Bohlmann und H.-J. Förster, *Chem. Ber.* in Vorbereitung, Herrn Dr. R. Fischer sei für die Überlassung einer Substanzprobe gedankt.
- <sup>15</sup>J. Runsink, J. deWitt und W. D. Weringa, *Tetrahedron Letters*, 55 (1974).
- <sup>16</sup>Z. B., N. H. Cromwell und W. R. Watson, *J. Org. Chem.* **14**, 411 (1949).
- <sup>17</sup>Z.B., J. Dabrowski und K. Kamińska-Trela, *Spectrochim. Acta* **22**, 211 (1966).
- <sup>18</sup>F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1347 (1970).
- <sup>19</sup>Vgl. die Diskussion in l.c.<sup>7</sup>, S.288.
- <sup>20</sup>L. J. Bellamy, *Advances in Group Frequencies*, S.141ff, Methuen, London (1968).
- <sup>21</sup>N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja, und N. A. LeBel, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5876 (1960).
- <sup>22</sup>R. Freeman und H. D. W. Hill, *J. Magn. Res.* **5**, 278 (1971).
- <sup>23</sup>E. Knoevenagel und C. Büchel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, 3993 (1901).
- <sup>24</sup>F. Kehrman und M. Sterchi, *Helv. Chim. Acta* **9**, 859 (1926).
- <sup>25</sup>W. Will, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, 602 (1888), Herrn Dr. U. Bühmann, Schering AG sei für eine Substanzprobe gedankt.
- <sup>26</sup>A. H. Crosby und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1233 (1956).
- <sup>27</sup>S. Levy und G. Schultz, *Liebigs Ann. Chem.* **210**, 133 (1881).
- <sup>28</sup>J. Cason, C. F. Allen und S. Goodwin, *J. Org. Chem.* **13**, 403 (1948).
- <sup>29</sup>Fr. Kehrman und W. Tiesler, *J. prakt. Chem.* **40**, 481 (1889).
- <sup>30</sup>M. E. Léger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] **3**, 578 (1908).
- <sup>31</sup>W. F. Gannon und H. O. House, in *Organic Synthesis*, **40**, 41 (1960).
- <sup>32</sup>I. N. Nazarov, G. V. Aleksandrova und S. I. Zav'yalov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1967 (1959); *C. A.* **54**, 10947 (1960).
- <sup>33</sup>A. W. Crossley und P. Haas, *J. Chem. Soc.* **83**, 494 (1903).
- <sup>34</sup>M. A. Tobias, J. G. Strong und R. P. Napier, *J. Org. Chem.* **35**, 1709 (1970).
- <sup>35</sup>M. Ohno, *Tetrahedron Letters* 1753 (1963).