

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

### SUBSTITUIERTE 1,4-NAPHTHOCHINONE UND ANTHRACHINONE

G. HÖFLE\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Deutschland

(Received in Germany 20 May 1976; Received in the UK for publication 17 August 1976)

**Zusammenfassung**—Von 18 1,4-Naphtho- und 13 Anthrachinonen mit Sauerstoff-, Stickstoff und Halogensubstituenten wurden <sup>1</sup>H-gekoppelte und <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-spektren aufgenommen. Die weitgehende Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe der geminalen und vicinalen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungen und den Substituenteneffekten.

**Abstract**—Proton coupled and proton noise decoupled <sup>13</sup>C-NMR spectra of 18 1,4-naphthoquinones and 13 anthraquinones with oxygen, nitrogen and halogen substituents have been measured. The assignment of the spectra was largely achieved with the aid of the two- and three-bond spin-spin coupling between <sup>13</sup>C and protons and the substituent effects.

Obwohl substituierte Naphtho- und Anthrachinone in grosser Zahl bekannt und leicht zugänglich sind, wurden <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieser Verbindungsklassen bisher vorwiegend von Pilzstoffwechselprodukten aufgenommen.<sup>1,2</sup> Systematische Untersuchungen, z.B. über weitreichende Substituenteneffekte und <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Fernkopplungen stehen noch aus. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Parameter zu bestimmen und die Frage zu klären, ob mit ihrer Hilfe die Stellung von Substituenten in verschiedenen Ringen miteinander korreliert werden kann. Derartige Strukturprobleme stellten sich beim Canarion,<sup>3</sup> einem Naphthochinon aus *Usnea canariensis* und bei Naphthochinonen, die aus der Diels-Alder-Reaktion von substituierten *p*-Benzochinonen und 1,3-Dienen hervorgehen.<sup>4</sup>

Als Modellverbindungen wählten wir hauptsächlich Hydroxyderivate, wie sie oft in Naturstoffen anzutreffen sind. Da die Löslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln meist sehr niedrig ist, wurden für die Messungen ausschliesslich durch Alkylierung, Acylierung und Silylierung geschützte Derivate verwendet.

#### 1,4-Naphthochinone

Zunächst nahmen wir das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des unsubstituierten 1,4-Naphthochinons auf, das Berger und Rieker<sup>5</sup> bereits versuchsweise zugeordnet haben. Wie sich aus dem Fingerprint-Spektrum bei <sup>1</sup>H-off-resonance Entkopplung<sup>6</sup> ergibt, muss die Zuordnung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -C im aromatischen Ring vertauscht werden. Während H-(C-5,8) durch die Anisotropie der Carbonylgruppen bei tieferem Feld liegen, als H-(C-6,7) ist es bei den entsprechenden C-Atomen umgekehrt, C-5,8 findet man bei 126.2 ppm, C-6,7 bei 133.8 ppm (vgl. Tabelle 1). Wie unten gezeigt wird, folgt die gleiche Zuordnung aus den von Substituenten im Aromatenteil induzierten Verschiebungen.

Der Einfluss von Heterosubstituenten in 2-Stellung auf die chemischen Verschiebungen im Chinonteil gleicht weitgehend dem bei *p*-Benzochinonen gefundenen.<sup>1</sup> Mit zunehmender Elektronendonorkwirkung des Substituenten wandert C-2 nach tieferem, C-3 im gleichen Masse nach

höherem Feld (vgl. Tabelle 1, 1b–1f). Eine Ausnahme davon macht das 2-(*N*-Morpholino)-derivat 1g, bei dem es offensichtlich aus sterischen Gründen nicht zur völligen Einebnung des vinylogenen Amidsystems [N-(C-2,3,4)] kommt. Einen geringen Einfluss auf das  $\beta$ -C-Atom hat erwartungsgemäss ein Chlorsubstituent.

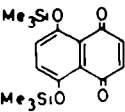
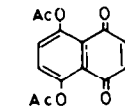
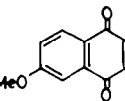
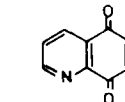
Wie bei den *p*-Benzochinonen<sup>1</sup> wird durch den 2-ständigen Heterosubstituenten das Carbonylsignal C-1 nach höherem Feld verschoben, während das durch die mesomere Wechselwirkung betroffene C-4 kaum beeinflusst wird. Der Vergleich der Trifluoracetoxyderivate 1e und 1h ergibt, dass sich die Einflüsse dieses Substituenten auf C-1 bis C-4 additiv verhalten, sofern keine sterischen Wechselwirkungen<sup>7</sup> auftreten ist dies auch für andere Substituenten zu erwarten. Ausserordentlich gering ist der Einfluss 2- und 3-ständiger Substituenten auf die Signale des aromatischen Ringes, selbst die auch dem Chinonring angehörenden C-9 und C-10 werden selten mehr, als  $\pm 1$  ppm verschoben. Andererseits wirken sich Substituenten im aromatischen Ring nur sehr wenig auf die Lage der Signale von C-1 bis C-4 aus. Auch die signifikante Tieffeldverschiebung von C-4 bei 5-Hydroxynaphthochinonen, die von der Polarisierung der Carbonylgruppe durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke herrührt,<sup>2,4</sup> verschwindet bei der *o*-Methylierung oder Acylierung. So kann z.B. bei 1m mit Carbonylsignalen bei 184.2 und 185.1 ppm ohne Zuhilfenahme der CH-Kopplungskonstanten keine Zuordnung getroffen werden.

Die Verschiebungen im Aromatenteil sind dagegen erwartungsgemäss sehr gross und können in guter Näherung mit Hilfe der bekannten Substituentenparameter<sup>7</sup> vorhergesagt werden, wenn man dabei die richtige Zuordnung von C-5,8 und C-6,7 (vgl. oben) zugrunde legt. Da diese Parameter für den Trimethylsilyloxy- und den Trifluoracetoxy rest nicht bekannt waren, bestimmten wir sie an den entsprechenden Phenolderivaten (siehe Exp. Teil). Stärkere Abweichungen von der Additivität ergeben sich wie erwartet, wenn, wie bei 1m *ortho*-Substitution vorliegt.<sup>8</sup> Zusammenfassend kann man sagen, dass die Fernwirkung von Substituenten auf die chemischen

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm,  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ) der 1,4-Naphthochinone **1a-r** in  $\text{CDCl}_3$ 

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	andere
<b>1a</b> 	184.7	138.5			126.2	133.8			131.8		
<b>1b</b> 	180.0	160.4	109.9	184.7	126.1 <sup>a</sup>	134.3 <sup>b</sup>	133.3 <sup>b</sup>	126.6 <sup>a</sup>	131.1 <sup>c</sup>	132.0 <sup>c</sup>	56.4
<b>1c</b> 	182.0	157.8	118.2	185.8	126.1 <sup>a</sup>	134.2 <sup>b</sup>	133.2 <sup>b</sup>	126.6 <sup>a</sup>	131.1 <sup>c</sup>	132.4 <sup>c</sup>	0.8
<b>1d</b> 	178.6	154.4	126.0	184.5	126.5 <sup>a</sup>	134.4 <sup>b</sup>	134.0 <sup>b</sup>	126.9 <sup>a</sup>	131.0 <sup>c</sup>	131.9 <sup>c</sup>	20.5
<b>1e</b> 	176.6	152.2	126.6	183.4	126.9 <sup>a</sup>	135.0 <sup>b</sup>	134.5 <sup>b</sup>	127.2 <sup>a</sup>	130.5 <sup>c</sup>	131.8 <sup>c</sup>	114.1; 155.8
<b>1f</b> 	177.7	146.2	135.8	182.4	126.7 <sup>a</sup>	134.4 <sup>b</sup>	134.0 <sup>b</sup>	127.4 <sup>a</sup>	131.3 <sup>c</sup>	131.7 <sup>c</sup>	
<b>1g</b> 	182.7	153.5	111.8	183.5	125.5 <sup>a</sup>	133.8 <sup>b</sup>	132.5 <sup>b</sup>	126.6 <sup>a</sup>	132.2 <sup>c</sup>	132.7 <sup>c</sup>	49.1; 66.4
<b>1h</b> 	175.4 <sup>a</sup>	142.2 <sup>b</sup>	142.6 <sup>b</sup>	175.3 <sup>a</sup>	130.8	131.6	138.7	129.3	128.8	131.2	114.2; 153.3
<b>1i</b> 	178.8	152.4	127.9	183.5	159.7	118.7	134.9	119.6	133.3	119.5	20.5; 56.5; 167.1
<b>1j</b> 	181.4	160.8	108.5	184.9	125.0	137.3	133.3	141.8	128.6	133.5	22.8; 56.4
<b>1k</b> 	181.3	160.7	108.8	184.4	126.2	134.0	131.7	139.5	127.8	133.5	20.9; 56.5; 64.6; 170.3
<b>1l</b> 	179.0	160.5	109.6	183.6	127.6	134.1	131.8	134.1	128.1	132.4	53.1; 56.6; 169.3
<b>1m</b> 	185.1	140.9 <sup>a</sup>	136.2 <sup>a</sup>	184.2	159.7	118.0	135.0	119.1	134.1	119.8	56.5
<b>1n</b> 	184.1	139.9	137.3	183.6	149.5	129.7	134.8	124.9	133.5	124.4	21.0; 169.2

Tabelle 1. (Fortsetzung).

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	andere
$\text{I}_o$ 	184.5	138.6			150.2	130.0			122.7		0.8
$\text{I}_p$ 	183.1	138.6			147.5	131.1			124.3		21.0; 169.2
$\text{I}_g$ 	184.0 <sup>a</sup>	139.0 <sup>b</sup>	138.2 <sup>b</sup>	185.1 <sup>a</sup>	109.7	164.1	120.5	128.9	125.5	133.9	55.9
$\text{I}_r$ 	184.4	139.1 <sup>a</sup>	138.0 <sup>a</sup>	183.1		154.6	127.9	134.4	129.1	147.4	

CH<sub>3</sub> = Me; CH<sub>3</sub>CO = Ac; CF<sub>3</sub>CO = TFA; die Zuordnung der mit a, b und c bezeichneten Signale ist nicht gesichert.

Verschiebungen ausserordentlich klein und nicht geeignet sind, die Lage von Substituenten in verschiedenen Ringen miteinander zu korrelieren.

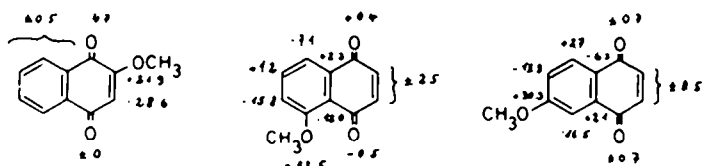
Wie Schema 1 für die Methoxygruppe zeigt, können die Signale im jeweils benachbarten Ring nicht mehr zugeordnet werden.

Entscheidende Hinweise für die Zuordnung der Signale waren von den protonen-gekoppelten Spektren zu erwarten, in denen, wie bei anderen Aromaten<sup>8</sup> neben den primären C-H-Kopplungen die vicinalen mit  $^1J_{CH} = 5\text{--}10\text{ Hz}$  dominieren. Kopplungen über zwei und vier Bindungen liegen im allgemeinen in der Grössenordnung von 1–2 Hz und geben bei der üblichen Geräteauflösung meist nur Anlass zu Signalverbreiterungen. Eine Ausnahme bilden Kohlenstoffe mit elektronegativen Substituenten, die mit geminalen Protonen mit  $^2J_{CH} = \text{ca. } 4\text{ Hz}$  koppeln;<sup>9,10</sup> bei Carbonylkohlenstoffen ist dagegen die geminale Kopplung immer sehr klein.<sup>11</sup>

Von besonderem Interesse bei den Naphthochinonen sind die Aufspaltungen der Carbonyl- und der quartären C-Atome, C-9 und C-10, die sowohl mit Protonen des Chinonnie des Benzolkerns koppeln. In Abb. 1 ist die Situation für 2,5- und 2,8-Disubstitution dargestellt. So erscheint beim 2-Methoxy-8-methylnaphthochinon (Ij) das bei höherem Feld liegende Carbonyl-C, nach der bei Benzochinonen gefundenen Regel C-1, infolge Kopplung mit H-(C-3) als Dublett mit  $^1J_{CH} = 7.5\text{ Hz}$ . C-4 koppelt mit H-(C-3) und H-(C-5) zum Doppeldublett mit  $^2J_{CH} = 2\text{ Hz}$  und  $^1J_{CH} = 4\text{ Hz}$ . Ein völlig anderes Bild ergibt sich beim 2-Acetoxy-5-methoxynaphthochinon (Ii), bei dem das bei tiefem Feld liegende C-4 durch Kopplung mit H-(C-3) und den Protonen des benachbarten Ringes zu einem ver-

Tabelle 2. Ausgewählte <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten der Naphthochinone I in Hz (Unsicherheit ± 0.5 Hz)

Verbindung	Kopplungspartner	Kopplungskonstante in Hz
$\text{I}_2$	C-4, H-(C-5)	4.0
	C-2, H-(C-3)	6.5
$\text{I}_g$	C-1, H-(C-3)	7.5
	C-1, H-(C-8)	3.5
$\text{I}_i$	C-1, H-(C-3)	7.5
	C-1, H-(C-8)	4.5
	C-2, H-(C-3)	6.0
	C-5, H-(C-7)	8.0
	C-6, H-(C-7)	4.0
	C-6, H-(C-8)	7.0
	C-8, H-(C-6)	8.0
	C-9, H-(C-7)	8.0
	C-10, H-(C-6, C-8, C-3)	1 <sup>a</sup> ca. 5
	C-1, H-(C-3)	7.5
$\text{I}_j$	C-4, H-(C-3)	2.0
	C-4, H-(C-5)	4.0
	C-1, H-(C-3)	7.5
$\text{I}_k$	C-2, H-(C-3)	4.0
	C-4, H-(C-3)	2.0
	C-4, H-(C-5)	4.0



Schema 1. Einfluss einer Methoxygruppe auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen im 1,4-Naphthochinon. Die angegebenen Werte bedeuten:  $\delta_{\text{Methoxy-Kern}} - \delta_{\text{Chinon}} (\text{ppm})$ .

breiterten Singulett mit einer Halbwertsbreite von ca. 4 Hz aufgespalten wird. Für C-1 ist infolge vicinaler Kopplung mit H-(C-3) und H-(C-8) ein Doppeldublett zu erwarten, da H-(C-8) aber Teil eines ABC-Systems der Aromatenprotonen ist, beobachtet man auch für C-1 ein komplexes Aufspaltungsbild. Es wird zu einem Doppeldublett mit  $J_{CH} = 4.5$  Hz und  $J_{CH}^{trans} = 7.5$  Hz vereinfacht, wenn man bei einer Messfrequenz von 67.88 MHz, entsprechend einer Protonenfrequenz von 270 MHz, arbeitet. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, unterscheiden sich die Aufspaltungsmuster der Strukturtypen II und Ij aber auch bei 20 Hz so eindeutig, dass eine sichere Zuordnung der Strukturen II, Ik und Il möglich ist. Diese Naphthochinone gehen aus einer regioselektiven Diels-Alder Reaktion von Methoxybenzochinon und 1,3-Dienen hervor, die Orientierung der Substituenten konnte mit den üblichen spektroskopischen Methoden jedoch nicht bestimmt werden.<sup>4</sup>

Beim Naphthochinon selbst findet man für das Carbonylsignal ein verbreitertes Quartett mit  $J_{CH} = 5$  Hz infolge Kopplung mit dem periständigen Proton und dem A<sub>2</sub>-System<sup>†</sup> der Chinonprotonen. Analog ergibt beim Juglonmethylläther Im das bei höherem Feld liegende Signal ein Triplett mit  $J = 5$  Hz und muss somit C-4 zugeordnet werden; C-1 erscheint aus den gleichen Gründen wie bei II als Multipllett. Unklar bleibt das Bild beim 6-Methoxynaphthochinon (Iq), bei dem beide Carbonylsignale unstrukturierte Multipletts sind. Wenig geeignet als Sonden sind die quartären C-9 und C-10, die durch Kopplung mit mehreren Protonen meist komplex aufgespalten und zudem oft von den intensiven Signalen protonenträger C-Atome verdeckt werden. In anderen Fällen z.B. beim Chinolinchinon Ir, einem Modell für das Streptonigrin,<sup>27</sup> können alle CH-Fernkopplungskonstanten bestimmt werden, ihre vollständige Zuordnung

ist jedoch nicht geklärt (vgl. Exp. Teil). Eine Auswahl von CH-Fernkopplungskonstanten für Ie, g, I, j, k gibt Tabelle 2 wieder. Danach betragen, wie bei *p*-Benzochinonen die *trans*-vicinalen Kopplungen der Carbonylkohlenstoffe ca. 7 Hz, die geminalen  $\leq 2$  Hz, die *cis*-vicinalen wie bei Naphthalinen<sup>10,12</sup> 4–5 Hz.

### Anthrachinone

Neben dem Anthrachinon selbst stand uns eine Reihe hydroxylierter Anthrachinone für die Messungen zur Verfügung, die zur Verbesserung ihrer ausserordentlich geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln in die Acetate verwandelt wurden. Bei den ersten orientierenden Messungen zeigte sich, dass die Signale quartärer C-Atome oft von denen protonenträger verdeckt werden. Wir gingen deshalb dazu über, von einer Substanz grundsätzlich zwei Spektren aufzunehmen: (1) Ein <sup>1</sup>H-breitbandenkoppeltes Spektrum bei Pulswinkeln nahe 90°, das bei geringem Zeitaufwand nur die Signale der protonenträgernden C-Atome enthält, (2) ein <sup>1</sup>H-breitbandenkoppeltes Spektrum bei sehr geringer Entkopplerleistung<sup>14</sup> in dem nur quartäre C-Atome erscheinen, wenn man dabei auch sehr kleine Pulswinkel anwendet.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Grundlage für die Zuordnung der Signale ist das Spektrum des unsubstituierten Anthrachinons, in dem aufgrund des <sup>1</sup>H-off-resonance Spektrums,<sup>4</sup> wie beim Naphthochinon die bisherige Zuordnung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atome<sup>28</sup> vertauscht werden muss. Ein Acetoxyrest in 1- oder 2-Stellung, 2b und 2c hat auf die C-Atome des selben Ringes die erwartete Verschiebung<sup>7</sup> nach tieferem bzw. höherem Feld zur Folge. Auffällig dabei ist, dass die Hochfeldverschiebungen der *ortho*-Positionen auf der dem Chinonring zugewandten Seite grösser, als auf der abgewandten sind.

<sup>†</sup>Im (I) <sup>13</sup>C-Isotopomeren im strengen Sinne ein AB-System.

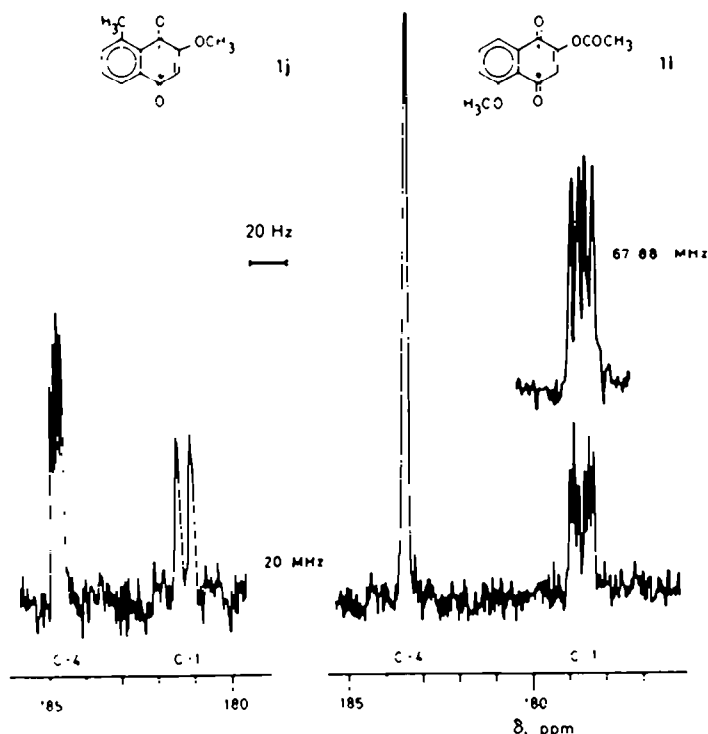


Abb. 1. Carbonyl-C-Signale in den <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von II und Ij.

Tabelle 3. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen (δ in ppm, δ<sub>TMS</sub> = 0) der Anthrachinone **2a–m** in CDCl<sub>3</sub>.

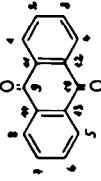
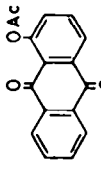
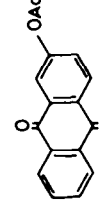
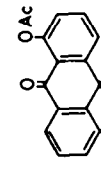
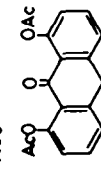
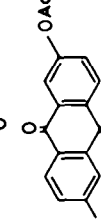
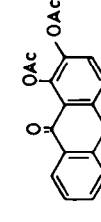
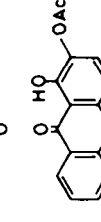
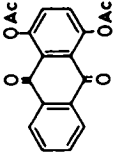
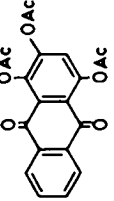
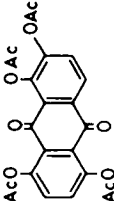
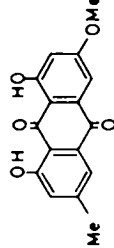
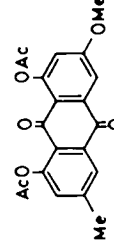
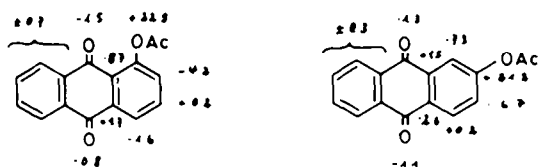
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	andere
	127.3	134.1	134.1	127.3	127.3	134.1	134.1	127.3	183.2	183.2	133.6	133.6	133.6	133.6	
<b>2b</b> 	150.2	129.9	134.3	125.7	126.9 <sup>a</sup>	134.8 <sup>b</sup>	133.9 <sup>b</sup>	127.2 <sup>a</sup>	181.7	182.4	124.9	135.3	134.1 <sup>c</sup>	132.6 <sup>c</sup>	169.5 21.1
<b>2c</b> 	120.0	155.3	127.4 <sup>a</sup>	129.3	127.2 <sup>a</sup>	134.3 <sup>b</sup>	134.1 <sup>b</sup>	127.2 <sup>a</sup>	181.9 <sup>c</sup>	182.1 <sup>c</sup>	135.1	131.0	133.4 <sup>d</sup>	133.3 <sup>d</sup>	168.5 21.0
<b>2d</b> 	150.0	129.7	135.0	125.8	150.0	129.7	135.0	125.8	184.5	184.5	124.3	136.0	124.3	136.0	169.5 21.2
<b>2e</b> 	150.1	130.3	134.6	125.5	125.5	134.6	130.3	150.1	180.9	182.0	125.7	134.5	134.5	125.7	169.4 21.1
<b>2f</b> 	120.3	155.5	127.5	129.5	120.3	155.5	127.5	129.5	181.3	181.3	135.2	131.1	135.2	131.1	168.5 21.1
<b>2g</b> 	142.1	148.5	128.7 <sup>a</sup>	126.2 <sup>a</sup>	127.0 <sup>a</sup>	134.3 <sup>b</sup>	134.1 <sup>b</sup>	127.2 <sup>a</sup>	181.6 <sup>c</sup>	181.4 <sup>c</sup>	126.4	132.3 <sup>d</sup>	132.6 <sup>d</sup>	134.2	168.3 20.5 167.7 20.8
<b>2h</b> 	154.4	144.4	127.0 <sup>a</sup>	117.5	127.5 <sup>a</sup>	135.0 <sup>b</sup>	134.2 <sup>b</sup>	129.5	188.8	181.5	117.5	130.9	133.1 <sup>c</sup>	133.6 <sup>c</sup>	168.2 20.6

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	andere
 21 <sub>a</sub>	148.2	130.9	130.9	148.2	126.9	134.1	134.1	126.9	181.5	181.5	126.2	126.2	133.4	133.4	169.4 21.1
 21 <sub>b</sub>	140.3	148.4 <sup>a</sup>	124.8	148.5 <sup>a</sup>	126.9	134.2 <sup>b</sup>	134.1 <sup>b</sup>	126.9	180.6 <sup>c</sup>	181.2 <sup>c</sup>	127.3	123.5	133.3	133.3	169.0 168.2 167.1 21.0 20.7 20.6
 21 <sub>c</sub>	141.2	147.9	128.7	125.8	147.8 <sup>d</sup>	130.7 <sup>b</sup>	131.2 <sup>b</sup>	148.3 <sup>d</sup>	180.2	180.2	127.2	132.2	124.6	126.8	169.2 168.0 167.6 21.0 20.9 20.6
 21 <sub>d</sub>	165.2	108.2 <sup>d</sup>	166.6	106.8 <sup>d</sup>	121.3	148.6	124.5	162.5	190.8	182.0	110.3	135.3	133.2	113.7	56.1 22.2
 21 <sub>e</sub>	152.3	116.3	164.0	109.3	125.9	145.8	130.8	150.2	179.5	182.2	119.2	136.0	134.2	123.0	169.5 169.3 56.1 21.5 21.1

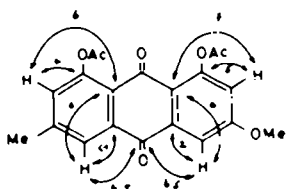
CH<sub>3</sub> = Me; CH<sub>3</sub>CO = Ac; die Zuordnung der mit a, b, c und d bezeichneten Signale ist nicht gesichert.



Schema 2. Einfluss einer Acetoxygruppe auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen im Anthrachinon. Die angegebenen Werte bedeuten:  $\delta_{\text{Acetoxychinon}}$ ,  $\delta_{\text{Chinon}}$  (ppm).

Der Einfluss auf die Lage der Carbonyl-C-Atome ist, wie bei den entsprechenden Naphthochinonen sehr gering. Auch bei den Aromaten-C-Atomen jenseits der Carbonylgruppen machen sich diese Substituenten kaum bemerkbar. Mit Verschiebungen gegenüber **2a** von  $\Delta\delta \pm 1$  ppm ist hier keine Zuordnung der Signale mehr möglich. Damit werden die Spektren der symmetrisch substituierten Verbindung z.B. 1,5- und 1,8-Diacetoxyanthrachinon, **2d**, **e**, nahezu identisch. Mehrfachsubstitution im gleichen Ring bei **2g-i** ist dagegen leicht zu erkennen, da sich die substituenteninduzierten Verschiebungen weitgehend additiv verhalten. So können die Signallagen für das 1,2,4-Triacetoxyanthrachinon (**2j**) mit einer max. Abweichung von  $\pm 2$  ppm aus **2b** und **2c** berechnet werden. Eine sichere Zuordnung der Carbonsignale ist nur beim Alizarin-2-acetat (**2h**) und beim Physcion (**2l**) möglich, da hier C-9 durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke eine starke Tieffeldverschiebung erfährt.

Die vollständige Zuordnung der Signale ist bei dem in Chloroform gut löslichen Physcionacetat mit Hilfe der weitreichenden CH-Kopplungen möglich, die in Schema 3 zusammengestellt sind.



Schema 3. <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten im Physciondiacetat **2m** in Hz (vgl. auch Exp. Teil).

Während die protonenragenden C-Atome sowie C-3 und C-6 sicher durch ihre chemische Verschiebung zugeordnet werden können, ist dies für die übrigen *quartären* C-Atome nicht der Fall. Die Unterscheidung von C-1, C-11 und C-12 von den jeweils bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen liegenden C-8, C-13 und C-14 ist durch die Fernkopplungen mit den Wasserstoffen der 6-ständigen Methylgruppe möglich, die selbst bei C-14 noch zu einer ausgeprägten Signalverbreiterung führt. Übereinstimmend damit zeigen diese C-Atome auch kleinere geminale und vicinale CH-Kopplungen mit den Ringwasserstoffen.<sup>24</sup> Das bei tieferem Feld liegende Carbonyl-C-Atom kann als Triplett mit  $J_{\text{C-H}} = 4.5$  Hz nur C-10, das andere als Singulett nur C-9 zugeordnet werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei Naphto- und Anthrachinonen die Stellung von Substituenten in verschiedenen Ringen in günstigen Fällen aus den CH-Fernkopplungen abgeleitet werden kann. Wie bei den

p-Benzochinonen spielen dabei die Aufspaltungen der Carbonyl-C-Signale eine entscheidende Rolle. Die Substituenteneinflüsse auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen verhalten sich weitgehend additiv, können jedoch wegen ihrer geringen Fernwirkung nur zur Bestimmung von Substitutionsmustern im selben Ring verwendet werden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der <sup>13</sup>C-FT-NMR-Spektren erfolgte überwiegend bei 20 MHz mit einem CFT-20 von Varian (8 K Datenspeicher), in Sonderfällen bei 67.88 MHz mit einem WH-270 von Bruker (32 K Datenspeicher). Das Lösungsmittel war in allen Fällen Deuteriochloroform mit ca. 5% TMS als interner Standard; alle Verbindungen wurden bei ca. 35°C in gesättigten Lösungen vermessen. Es wurden 10<sup>3</sup> bis 1.5 × 10<sup>4</sup> Spektren akkumuliert; die Auflösung in den transformierten Spektren betrug je nach Spektralbreite 0.3–1 Hz. Die teilweise Faltung bei kleiner Spektralbreite störte bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht. Die protonengekoppelten Spektren wurden unter Ausnutzung des Kern-Overhauser-Effektes ("gated decoupling"),<sup>14</sup> Spektren, die nur Signale quartärer C-Atome enthalten unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung bei einer Entkopplerleistung von  $\nu_{\text{H}} = 900$  Hz und Pulswinkeln von ca. 15° aufgenommen.<sup>15</sup>

<sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen von Trimethylsilyloxy- und Trifluoracetoxylbenzol in CDCl<sub>3</sub> (0.5 g/ml),  $\delta$  (ppm): die Werte in Klammern bedeuten  $\delta_{\text{unsubst. Benzol}}$ ,  $\delta_{\text{Benzol}}$  ( $\delta_{\text{Benzol}} = 128.7$ ). Trimethylsilyloxybenzol: C-1 155.4 (+26.7), C-2 120.2 (+8.5), C-3 129.5 (+0.8), C-4 121.5 (+7.2). Trifluoracetoxylbenzol: C-1 149.9 (+21.2), C-2 120.9 (+7.8), C-3 130.2 (+1.5), C-4 127.6 (+1.1).

Ausgewählte <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten bei **1r** und **2m** in Hz (Unsicherheit  $\pm 0.5$  Hz): **1r** C-1 d 8.5; t 3.5; C-2 d 170.0; d 1.5; C-3 d 170.0 d 1.5; C-4 d 8.0; d 2.5; d 1.5; C-6 d 7.0; d 4.5; C-7 d 6.0; C-8 d 9.0; C-9 d 6.5; d 4.0; d 2.0; C-10 d 10.0; d 5.0; d 5.0 **2m** (vgl. auch Schema 3) C-2 d 165.0; d 5.0; C-4 d 167.5 d 5.0; C-5 d 166.0; d 5.0; q 7.0; C-6 q 6.0; C-7 d 163.5; d 5.0; q 7.0; C-8 d 4.0; CH<sub>3</sub>(C-6) q 119.0; t 4.5.

*Darstellung der Verbindungen* **1d**, **1n**, **1p** und **2a-k** aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen durch sauer katalysierte Acylierung mit Acetanhydrid, **1e** und **1h** durch Erhitzen mit Trifluoressigsäureanhydrid und Eindampfen i. Vak., **1b** aus **1f**,<sup>16</sup> **1c** und **1o** durch Silylierung mit Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan in Pyridin, **1f** aus  $\alpha$ -Naphthol,<sup>16</sup> **1g** aus Naphthochinon,<sup>17</sup> **1i** aus 5-Methoxy-1-tetralon,<sup>18</sup> **1k**, **1l**, **1m** aus 1,5-Dimethoxynaphthalin,<sup>19</sup> **1q** aus 2-Methoxybutadien und Benzochinon in Anlehnung an **1c**,<sup>20</sup> **1r** aus 8-Hydroxychinolin mit Frey's Salz.<sup>21</sup>

*Danksagung* -Ich danke Frau St. Winters für ihre präparative Mitarbeit, Herrn Dr. W. Mathar für die Überlassung von Naphthochinonen und Herrn Prof. W. Steglich und Dr. D. Spitzner für die Überlassung von Anthrachinonen.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> I. Mitt. in dieser Reihe, G. Höfle, *Tetrahedron*, **32**, 1431 (1976).
- <sup>2</sup> E. Lippmaa, J. Past, A. Olivson und T. Saluvere, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Füüsik-Mat.-ja Telnikateaduste Seer* **58** (1966); *C.A.* **65**, 996<sup>7</sup> e (1966); \*St. Berger und A. Rieker in S. Patai, *The Chemistry of Quinoid Compounds*, Part 1, S. 183 ff. Wiley, London (1974); H. Führer, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 2377 (1973); \*E. Martinelli, R. J. White, G. G. Gallo und P. J. Beynon, *Tetrahedron*, **29**, 3441 (1973); \*A. G. McInnes, D. G. Smith, J. A. Walter, L. C. Vining, J. L. C. Wright, *J.C.S. Chem. Comm.* **66** (1975); \*J. W. Lown und A. Begleiter, *Can. J. Chem.*, **52**, 2331 (1974); \*R. C. Paulick, M. L. Casey, D. F. Hillenbrand und H. W. Whitlock, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5303 (1975).
- <sup>3</sup> S. Huneck, W. Steglich und G. Höfle, *Phytochemistry*, **16**, 121 (1977).
- <sup>4</sup> W. Mathar, Dissertation, TU Berlin (1976).
- <sup>5</sup> G. Jikeli, W. Herrig und H. Gunther, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 323 (1974).
- <sup>6</sup> J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 202, Academic Press, New York (1972).

<sup>24</sup> Der Einfluss von Sauerstoffs substituenten auf die CH-Fernkopplungen bei Aromaten wird zur Zeit genauer untersucht.

- <sup>7</sup>G. C. Levy, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, S. 81, Wiley-Interscience, New York (1972); *Id.* S. 197.
- <sup>8</sup>F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2967 (1967).
- <sup>9</sup>A. R. Tarpley, Jr. und J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.* **76**, 515 (1972).
- <sup>10</sup>P. Granger und M. Maugras, *Chem. Phys. Letters* **24**, 331 (1974).
- <sup>11</sup>W. von Philipsborn, *Pure and Appl. Chem.* **40**, 159 (1974).
- <sup>12</sup>J. Ernst, *Chem. Ber.* **108**, 2030 (1975).
- <sup>13</sup>I. H. Sadler, *J.C.S. Chem. Comm.* 809 (1973); vgl. auch E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran und D. Doddrell, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6879 (1969).
- <sup>14</sup>R. Freeman und H. D. W. Hill, *J. Magn. Res.* **5**, 278 (1971).
- <sup>15</sup>L. F. Fieser und R. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3609 (1949).
- <sup>16</sup>P. T. Cleve, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 891 (1888).
- <sup>17</sup>A. H. Crosby und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1233 (1956).
- <sup>18</sup>T. R. Kasturi und T. Arunachalam, *Can. J. Chem.* **44**, 1086 (1966); A. C. Baillie und R. H. Thomson, *J. Chem. Soc. (c)*, 2184 (1966).
- <sup>19</sup>R. H. Thomson, E. Race und F. M. Rowe, *Ibid.* 350 (1947).
- <sup>20</sup>A. J. Birch, D. N. Butler und J. B. Siddall, *Ibid.* 2932 (1964).
- <sup>21</sup>H. Zimmer, D. C. Lankin und S. W. Horgan, *Chem. Rev.* **71**, 229 (1971).