

Organische Chemie

**Die photochemische Acylierung
von Chinonen und deren mögliche
solarchemische Anwendung**

Diplomarbeit

vorgelegt von
Michael Oelgemöller
aus Münster

-1995-

f


Organische Chemie

**Die photochemische Acylierung
von Chinonen und deren mögliche
solarchemische Anwendung**

Diplomarbeit

vorgelegt von
Michael Oelgemöller *
aus Münster
-1995-

* neue Anschrift: Organisch Chemisches Institut, Arbeitskreis Prof. Dr. A. Griesbeck,
Greinstraße 4, 50939 Köln



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay *

am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster in der Zeit von November 1994 bis August 1995 durchgeführt.

Michael Oelgemöller, August 1995

* neue Anschrift: Organisch Chemisches Institut, Ohlshausenstraße 40, (Otto Hahn Platz 4),
24098 Kiel

Errata und Ergänzungen

- S. 20, Abbildung 1.22: \longleftrightarrow ersetzen durch \rightleftharpoons
- S. 26, Abbildung 1.30: \longleftrightarrow ersetzen durch \rightleftharpoons
- S. 30, 2. Absatz, 2. Zeile: „... Benzol als Standardlösungsmittel eingesetzt wurde, ...“
- S. 38, Abbildung: Beschriftung (56) ersetzen durch (64)
- S. 38, Abbildung: Beschriftung (60) ersetzen durch (63)
- S. 47, 2. Absatz, 7. Zeile: „... sind aufgrund der Tautomerie des Naphthazarins ...“
- S. 47, Abbildung 3.9: \longleftrightarrow ersetzen durch \rightleftharpoons
- S. 47, Abbildung 3.9: „Tautomeriephänomen beim Naphthazarin“
- S. 48, 1. Absatz, 1. Zeile: „... statische Tautomeriephänomen kann demnach ...“
- S. 63, 1. Absatz, 7. Zeile: „... der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen“
- S. 64, Abbildung 3.21: „... der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen“
- S. 75, 1. Absatz, 2. Zeile: „... Sulfonatfunktion mit 1,3-Propansulton ...“
- S. 75, 2. Absatz, 2. Zeile: „... und anschließend mit 1,3-Propansulton in einer ...“
- S. 75, 3. Absatz, 4. Zeile: „... im Vergleich zum teuren 1,3-Propansulton sehr ...“
- S. 77, 3. Absatz, 1. Zeile: „... hochglanzpolierten V₂A-Blechen ummantelt, um ...“
- S. 85, 2. Absatz, 4. Zeile: „... und anschließende photochemische Acylierung mit ...“
- S. 86, 2. Absatz, 2. Zeile: „... für die Photoreaktionen, ungelöst bleiben, so ...“
- S. 89, 1. Absatz, 5. Zeile: „Die Protonen der Verbindungen wurden nach ...“
- S. 89, 3. Absatz, 5. Zeile: „... Kohlenstoffatome der Verbindungen wurden nach ...“
- S. 96, Daten des ¹H-NMR: „Aufgrund des statischen Tautomeriephänomens ...“
- S. 98, 1. Absatz, 8. Zeile: „... der Reaktionsverlauf gaschromatographisch und massenspektroskopisch ...“
- S. 113, 5. Absatz, 5. Zeile: „... aus Ethanol 1.25 g (44 % d. Th.) des ...“
- S. 121, Daten der MS: „... 215 (M⁺, 80), ...“
- S. 154, Anhang A: Ergänzung zur Aufnahme des UV/VIS-Spektrums:
200–500 nm: $c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
- S. 155, Anhang A: Ergänzung zur Aufnahme des UV/VIS-Spektrums:
200–335 nm: $c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ 336–500 nm: $c \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
- S. 156, 2. Absatz: „Ph₂CO: n → π* bei ca. 330–350 nm_“
- S. 157, 3. Absatz: „Ph₂CO: n → π* bei ca. 330–350 nm_“
- S. 160, Literaturstelle [20]: vertauschen mit [21]
- S. 160, Literaturstelle [21]: „H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, **1862**.“; vertauschen mit [20].
- S. 160, Literaturstelle [22]: „H. Klinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 249, 137.“
- S. 161, Literaturstelle [33]: D. L. Illman, *C&EN* **1993**, Sept. 6, 26.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zur Geschichte der Photochemie	1
1.2	Problematik der heutigen industriellen Photochemie	2
1.3	Die solare Chemie	3
1.3.1	Die Technik der Solarreaktoren	4
1.3.2	Solarthermische Prozesse	7
1.3.3	Solarthermische Chemie	8
1.3.4	Solare Entgiftung von Abfallstoffen	8
1.3.5	Solarchemische Synthese von Chemikalien	9
1.4	Photochemische Acylierung von Chinonen	12
1.4.1	Die Arbeiten von <i>Heinrich Klinger</i>	12
1.4.2	Die weitere Entwicklung der photochemischen Acylierung von Chinonen	15
2	Aufgabenstellung	27
3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	Photochemische Acylierung von Chinonen	31
3.1.1	Variation der Aldehydkomponente	31
3.1.2	Variation der Chinonkomponente	41
3.1.3	Untersuchungen zur Regiochemie	48
3.1.4	Einsatz weiterer Chinonkomponenten	68
3.1.5	Variation des Lösungsmittels	69

3.2	Oxidation zu den analogen Chinonderivaten	70
3.2.1	Synthese von 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon	70
3.2.2	Synthese von 2-Propanoyl-1,4-naphthochinon	72
3.2.3	Synthese von 2-Benzoyl-1,4-naphthochinon	73
3.2.4	Synthese von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon	73
3.2.2	Synthese von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon	74
3.3	Experimente zur Synthese wasserlöslicher Chinoderivate	74
3.3.1	Umsetzung von Juglon mit 1,3-Propansulton	75
3.3.2	Umsetzung von Juglon mit Chloressigsäure	75
3.4	Bau eines einfachen Solarreaktors	76
4	Zusammenfassung und Ausblick	79
4.1	Zusammenfassung	79
4.2	Ausblick	84
5	Experimenteller Teil	88
5.1	Allgemeine Methoden	88
5.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	91
5.2.1	Silber(I)-oxid Ag_2O	91
5.2.2	5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon)	92
5.2.3	5-Methoxy-1,4-naphthochinon	94
5.2.4	5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (Naphthazarin)	95
5.3	Einführung in die Bestrahlungsversuche	97
5.3.1	Eingesetzte Tauschschichtreaktoren	97
5.3.2	Bestrahlungsbedingungen	98

5.4	Durchführung der Bestrahlungsversuche	98
5.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur photochemischen Acylierung von Chinonen unter „klassischen“ Bedingungen	98
5.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur photochemischen Acylierung von Chinonen unter „katalysierten“ Bedingungen	99
5.4.3	2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (60)	99
5.4.4	2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61)	101
5.4.5	2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (57)	102
5.4.6	2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (59)	104
5.4.7	2-(4-Cyanobenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (78)	105
5.4.8	2-(4-Chlorbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (80)	107
5.4.9	2-(4-Methanoylbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (63)	108
5.4.10	2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (68)	110
5.4.11	2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (69)	112
5.4.12	2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (70)	113
5.4.13	2,3-Dibenzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (71)	115
5.4.14	2-Benzoyl-1,4-dihydrobenzochinon (19)	117
5.5	Umsetzung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon	118
5.5.1	2-Butanoyl-3-methyl-1,4-dihydronaphthochinon (83)	118
5.5.2	2-Benzoyl-3-methyl-1,4-dihydronaphthochinon (82)	118
5.6	Oxidation zu den 1,4-Chinonen	119
5.6.1	Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der Hydrochinone	119
5.6.2	2-Butanoyl-1,4-naphthochinon (72)	119
5.6.3	2-Propanoyl-1,4-naphthochinon (73)	121
5.6.4	2-Benzoyl-1,4-naphthochinon (84)	122
5.6.5	2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon (52)	123

5.6.6	2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon (87)	124
5.7	Experiment zur Zweitsubstitution an 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon	125
5.8	Daten der Röntgenstrukturanalysen	126
5.8.1	2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (60)	126
5.8.2	2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61)	133
5.8.3	2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (68)	138
5.8.4	2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (70)	143
5.8.5	2-Butanoyl-1,4-naphthochinon (72)	148
6	Anhang	154
A	UV/VIS-Spektrum von 1,4-Naphthochinon	154
	UV/VIS-Spektrum von 1,4-Benzochinon	155
B	Spektrale Energieverteilung einer TQ 150 (200–600 nm)	156
C	Solares Spektrum (direkte Einstrahlung) auf der Plataforma Solar de Almeria vom 29. April 1992	157
7	Literaturverzeichnis	159

1 Einleitung

1.1 Zur Geschichte der Photochemie

Die Ursprünge der Photochemie liegen im 18. und 19. Jahrhundert und sind eng mit der Nutzung der Sonne als Strahlungsquelle verbunden. Man kann die Photochemie demnach als eine ursprünglich „solare“ Disziplin bezeichnen, deren systematische Basis zu Beginn des 20. Jahrhunderts geschaffen wurde ^[1]. Als Pioniere der organischen Photochemie gelten *Heinrich Konrad Klinger* (1853-1945) und *Giocomo Ciamician* (1857-1922). Als ein Meilenstein der solaren Photochemie ist die Synthese des Anthelminthicums Ascaridol (**1**) im Jahre 1943 durch *Schenck et al.* anzusehen ^[2]. Nach dem zweiten Weltkrieg hatte *Schenck* in Ziegelhausen bei Heidelberg die erste solarchemische Produktionsanlage zur Herstellung von Ascaridol aufgebaut, in der durch einfache Säureballons, in denen sich α -Terpinen in Ethanol und der Sensibilisator Chlorophyll aus Brennesselblättern befand, Luft geleitet wurde ^[3]. Aufgrund der erheblichen Nebenwirkungen des Ascaridols wurde die Produktion jedoch wieder aufgegeben.

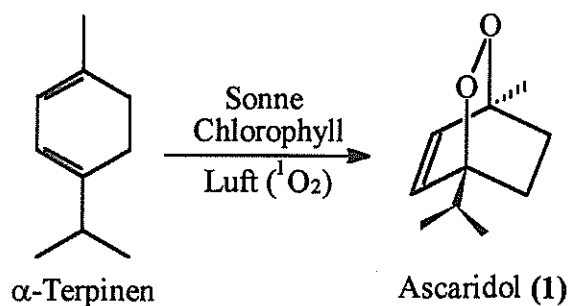


Abbildung 1.1: Photooxygenierung von α -Terpinen nach *Schenck et al.*

Die Entwicklung leistungsfähiger Lampen, besonders der Quecksilberniederdruck- und Hochdrucklampen, und schließlich von Lasern ermöglichte die Verlegung der photochemischen Versuchsanlagen „vom Dach“ der chemischen Institute in das Laboratorium.

1.2 Problematik der heutigen industriellen Photochemie

Obwohl photochemische Synthesen häufig unter milden Reaktionsbedingungen und mit höherer Selektivität als die thermischen Alternativen zu bedeutenden und wirtschaftlich interessanten Produkten führen ^[4], spielen sie in der chemischen Industrie nur eine untergeordnete Rolle. Zu den bewährteren photochemischen Produktionsverfahren zählen z.B. die Chlorierung von Benzol zu Hexachlorcyclohexan, die Herstellung von Provitamin D₂, einer Vorstufe des Vitamins D₂, aus benzolischer Ergosterinlösung (**Abbildung 1.2**), die Chlorierung bzw. Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, die Photonitrosierung, die Photooximierung (z.B. Caprolactam aus Cyclohexan) oder die Photopolymerisation. Durch das Zurückdrängen der Chlorchemie ist jedoch in den nächsten Jahren für den Großteil dieser Anwendungen ein deutlicher Rückgang zu erwarten.

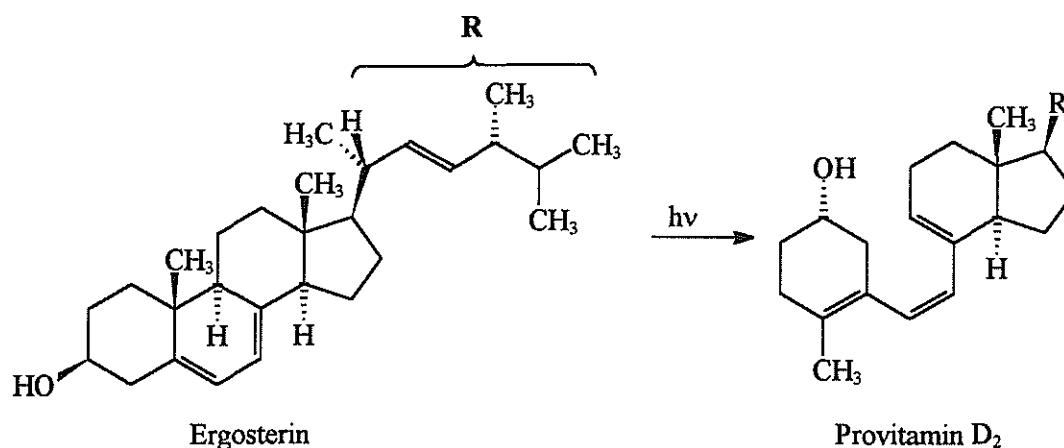


Abbildung 1.2: Photochemische Darstellung von Provitamin D₂

Die Ursachen der bescheidenen Nutzung der Photochemie im industriellen Maßstab sind überwiegend die hohen Kosten für die elektrische Energie, die zum Betreiben der Strahlungsquellen benötigt wird. Der normale Weg zu künstlichem Licht geht von chemischer Energie (Kohle- oder Öl-Verbrennung) oder von der Kernenergie aus, die in elektrische Energie und dann in Licht umgewandelt wird. Auf diese Art und Weise ergibt sich für die Umwandlung eine Gesamteffizienz von max. 9%. Das gestiegene Interesse an der

Reduzierung der CO₂-Emission und am möglichen Ausstieg aus der Kernenergie verschärfen diese Problematik. Es ist bereits heute abzusehen, daß gerade die zuletzt genannten Gründe des neuen Umweltbewußtseins in den nächsten Jahren zusätzliches Gewicht erhalten werden.

Ferner ergeben die Installationen spezieller, photochemischer Apparaturen und Lichtquellen, die zudem eine auf ca. 1000–8000 Betriebsstunden begrenzte Lebensdauer aufweisen, weitere Kosten.

Zusätzlich wird der nutzbare Anteil der eingesetzten Lichtenergie dadurch vermindert, das der kurzwellige Bereich der emittierten Strahlung häufig herausgefiltert wird, um Nebenreaktionen zu vermeiden, während der langwellige Bereich für Photoprozesse zu energiearm und damit unbrauchbar ist.

1.3 Die solare Chemie

Um die Nachteile der industriellen Photochemie zu überwinden, besinnt man sich den Anfängen der Photochemie und denkt über die mögliche großtechnische Nutzung der Sonne als Lichtquelle oder Wärmequelle nach.

Als allgemeines Ziel der solaren Chemie kann man die Nutzung der Sonnenstrahlung zur Produktion von „Kraftstoffen“ und von Chemikalien ansehen. Langfristig könnte zudem die Speicherung und der Transport von Sonnenenergie größere Bedeutung erlangen, um die Nutzung der Kernenergie oder der fossilen Rohstoffe Erdöl und Erdgas zu reduzieren. Weitaus eher realisierbar erscheinen jedoch die solarphotochemische Produktion von Feinchemikalien, die solare Entgiftung von Abfallstoffen oder die Anwendung konzentrierter Sonnenstrahlung in der Materialforschung. Obwohl die solare Chemie noch in den Kinderschuhen steckt, könnte sie bereits in einigen Jahren Anwendung in diesen Bereichen finden.

1.3.1 Die Technik der Solarreaktoren

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen den nichtkonzentrierenden Reaktoren, bei denen das Sonnenlicht direkt absorbiert wird, und den konzentrierenden Reaktoren, bei denen das Sonnenlicht auf eine kleinere Fläche konzentriert und dort absorbiert wird.

Zu den nichtkonzentrierenden Reaktoren gehören die Dünnschicht-Festbettreaktoren zur solaren Abwasserentgiftung^[5] oder die Pilotanlage von *Schenck* zur Synthese von Ascaridol^[3].

Die konzentrierenden Reaktorsysteme sind bereits aus Forschungsprojekten zur thermischen Nutzung der Sonnenenergie bekannt und entsprechend weit entwickelt. Generell gibt es vier Technologien zur Erzeugung hochkonzentrierter Solarstrahlung, die sich in ihrem Konzentrationsfaktor^[6] (in Sonnen) unterscheiden:

- **Parabolrinnenreaktoren (Solarfarm)**

Ihr Prinzip beruht auf der linienfokussierenden Konzentrierung der Solarstrahlung durch parabelförmige, spiegelnde Rinnen, die wie beim *Acurex*-Typ einachsig (zweidimensional) oder wie beim *Helioman*-Typ der Firma *MAN* zweiachsig (dreidimensional) der Sonne nachgeführt werden. Mit diesem Konzentrationssystem erreicht man in der Praxis Konzentrierungsgrade von etwa 100 Sonnen. Diese Art von Reaktor ist bereits auf der *Plataforma Solar de Almeria* (Spanien) oder am *Max-Planck-Institut für Strahlenchemie* in *Mühlheim an der Ruhr* (Deutschland) für die Synthese von Chemikalien erfolgreich eingesetzt worden^[7, 8].

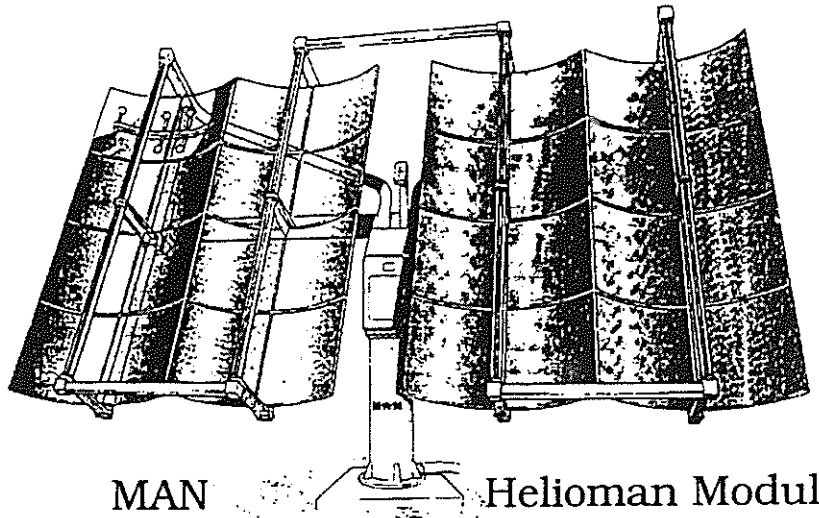


Abbildung 1.3: Darstellung eines MAN Helioman Reaktormoduls ^[7]

- **Parabolspiegelreaktoren**

Mit diesen Reaktoren können Konzentrationsfaktoren von etwa 2000 bis 4000 Sonnen erzielt werden. Ihr Aufbau entspricht im Wesentlichen den Parabolantennen der Astronomie bzw. der Telekommunikation. Bei der direkten Bestrahlung sind im Parabolspiegelreaktor jedoch einige technische Probleme (Isolation, Dichtigkeit) zu lösen, so daß ihre Anwendung eher auf die indirekte Nutzung der Solarenergie durch Erzeugung eines heißen Trägermaterials im Brennpunkt des Parabolspiegels begrenzt bleiben wird.

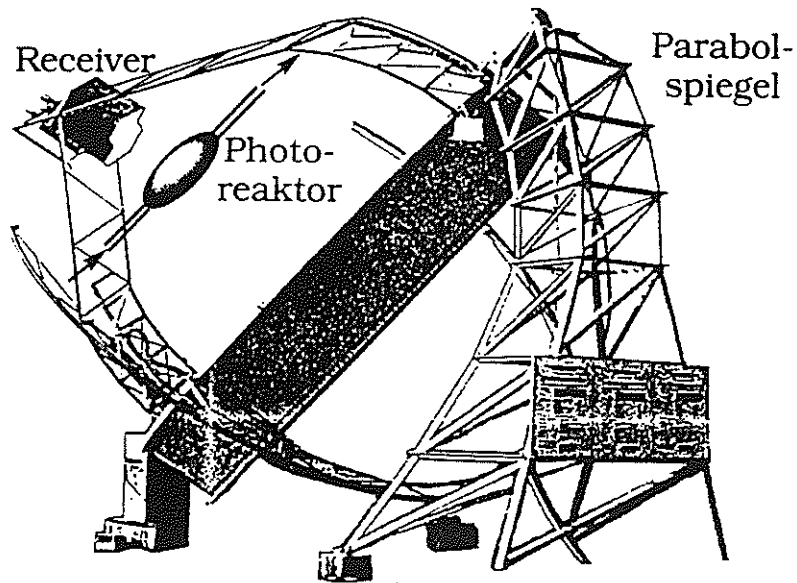


Abbildung 1.4: Modell eines Parabolspiegelreaktors ^[7]

- Solarturmreaktoren

Beim Solarturmreaktor wird die Sonnenstrahlung durch ein paraboloidförmig aufgebautes Heliostatenfeld auf einen Turm konzentriert, auf dem sich der solarchemische Reaktor befindet. Auf diese Art und Weise lassen sich Konzentrationsfaktoren von bis zu 1000 Sonnen erzeugen.

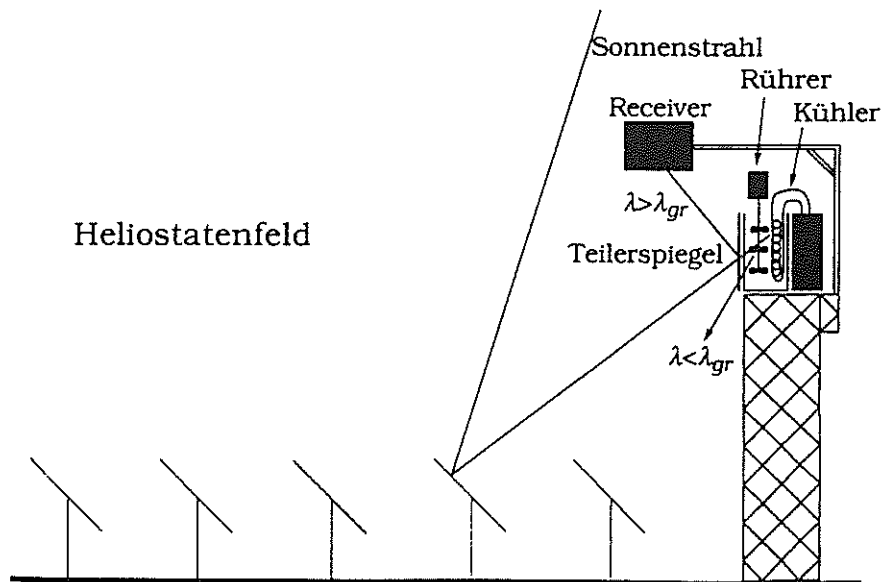


Abbildung 1.5: Aufbau eines Solarturmreaktors mit Heliostatenfeld ^[7]

- **Sonnenöfen**

Im Sonnenofen werden die Sonnenstrahlen an reflektierenden Flachheliostaten parallel auf einen Parabolspiegel abgelenkt, der das Licht auf die Versuchsapparatur konzentriert. Eine solche Anlage steht u. a. auf dem Gelände der DLR (Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V.) in Köln-Porz. Mit Hilfe des Sonnenofens können Konzentrationsgrade von bis zu 5000 Sonnen erreicht werden.

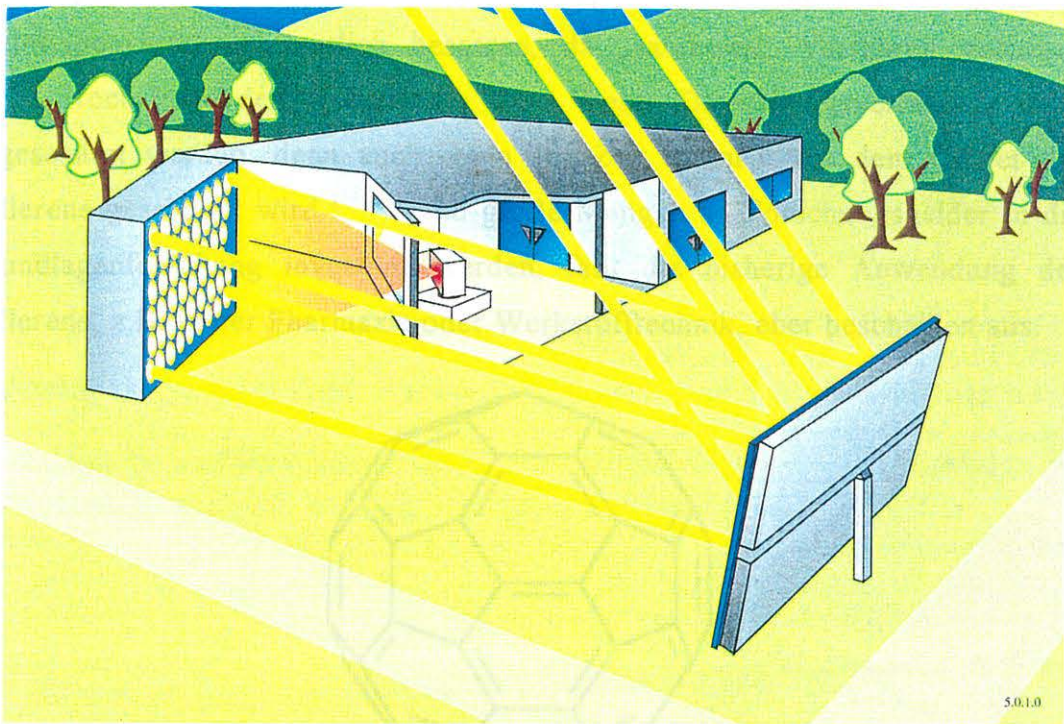


Abbildung 1.6: Modell eines Sonnenofens ^[9]

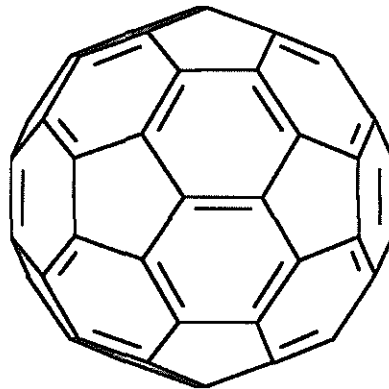
1.3.2 Solarthermische Prozesse

In solarthermischen Anlagen kann Prozeßwärme sowohl in mittleren (in Solarfarmreaktoren ca. 250-400 °C), als auch in höheren Temperaturbereichen (in Solarturmanlagen ca. 500-1000 °C; in Parabolspiegelkonzentratoren und Sonnenöfen über 2000 °C) erzeugt werden. Diese Anlagen können nicht nur zur Erzeugung von elektrischem Strom dienen, sondern auch zur Deckung des Prozeßwärmebedarfs in den Hochtemperaturprozessen der Grundstoffindustrie

eingesetzt werden. So arbeitet die chemische und erdölverarbeitende Industrie z.B. in Temperaturbereichen von 200-500 °C und 800-1500 °C ^[10].

1.3.3 Solarthermische Chemie

In der solarthermischen Chemie ist jüngst die Herstellung von Fullerenen, den derzeitigen „Modemolekülen“, in einem gegenüber dem herkömmlichen Lichtbogenverfahren deutlich besseren, da „sanfteren“ Verfahren gelungen ^[11, 12]. Noch kann der synthetische Wert dieses Darstellungsverfahrens nicht abgeschätzt werden, denn auch wenn zur Zeit intensiv auf dem Gebiet der Fullerene gearbeitet wird ^[13, 14] und große Mengen an Forschungsgelder in die Grundlagenforschung investiert werden, fällt die bisherige Anwendung der Fullerene, z.B. in der Pharmazie oder Werkstofftechnik, eher bescheiden aus.



C₆₀-Fulleren

Es bleibt abzuwarten, ob sich die Erwartungen, die man in die sog. „Buckyballs“ gesetzt hat ^[14], in Zukunft erfüllt werden können.

1.3.4 Solare Entgiftung von Abfallstoffen

Der photokatalytische Abbau von giftigen Wasserinhaltsstoffen mit TiO₂ stellt eine spezielle Anwendung der solaren Chemie dar, die mittlerweile das Stadium

von Pilotanlagen erreicht hat. Dabei haben sich die einfachen nichtkonzentrierenden Dünnschicht-Festbettreaktoren bewährt ^[5, 15].

Die Anwendbarkeit der solaren Detoxifizierung auf reale, biologisch nicht zu reinigende hochbelastete Ab- und Grundwässer wurde von verschiedenen Forschungsgruppen demonstriert ^[5, 15]. Ein umfangreicher Vergleich mit anderen (z.B. naßchemischen) Reinigungsverfahren steht jedoch noch aus.

1.3.5 Solarchemische Synthese von Chemikalien

Die Nutzung der Sonnenenergie zur Darstellung von Chemikalien hat sich in jüngster Zeit als eine vielversprechende Anwendung der Solarchemie erwiesen.

So wurden von *Demuth et al.* am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mühlheim an der Ruhr unter Verwendung linienfokussierender Konzentratoren der Firma HTC Solar (Lörrach) photosensibilisierte Di- π - und Oxadi- π -Methanumlagerungen in wäßriger micellarer Lösung durchgeführt ^[8, 16].

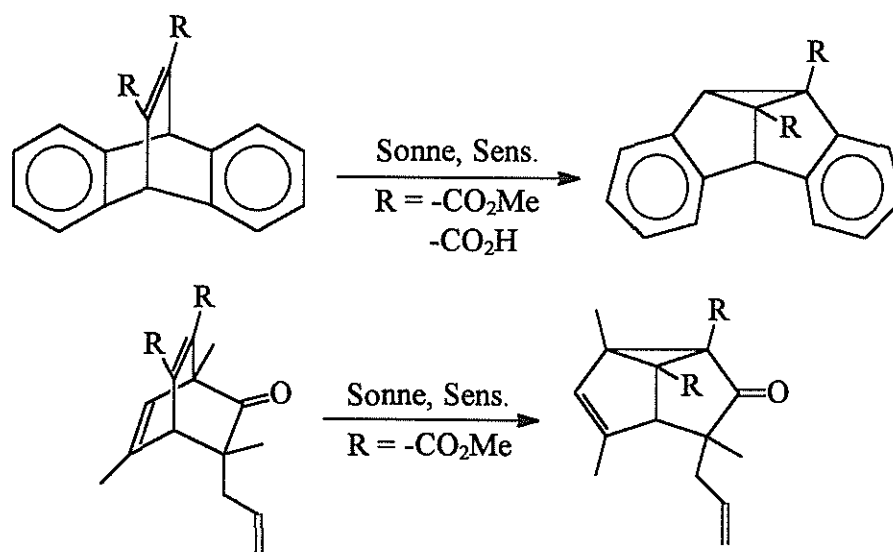


Abbildung 1.7: Di- π - und Oxadi- π -Methanumlagerung ^[17]

Umfangreiche Versuche wurden auch von *Scharf et al.* im SOLARIS-Experiment (SOLARIS = Solar photochemical synthesis of fine chemicals) auf der Plataforma Solar de Almeria (Spanien) durchgeführt. Sie untersuchten

verschiedene Reaktionstypen, deren photochemische Anregungsbereiche sich über das gesamte Spektrum des Sonnenlichts verteilen [7, 18].

- **Acetonsensibilisierte [2+2]-Photocycloaddition von Ethen an α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen**

Die acetonsensibilisierte [2+2]-Cycloaddition von Ethen an 5-Alkoxy-5H-furan-2-on (2) zu den Cyclobutanen (3) wurde dabei als kurzweiliger Grenzfall einer Solarphotoreaktion untersucht ($\lambda \leq 330$ nm).

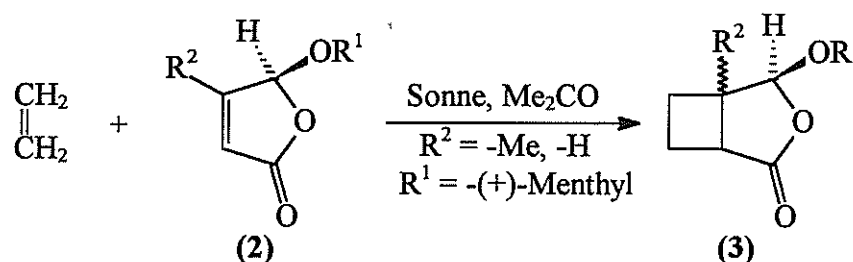


Abbildung 1.8: Solarchemische [2+2]-Cycloaddition

Ferner wurde 5-Ethoxyfuranon (4), welches zuvor solarchemisch durch $^1\text{O}_2$ -Reaktion hergestellt wurde, mit Ethen zu dem Cyclobutanderivat (5) umgesetzt.

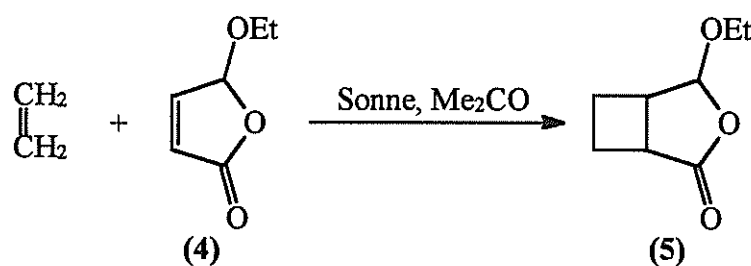


Abbildung 1.9: Solarchemische [2+2]-Cycloaddition von 5-Ethoxyfuranol an Ethen

- **Paternò-Büchi-Reaktion**

Als asymmetrische Paternò-Büchi-Reaktion wurde die Reaktion von (*tert*-Butyl)-phenylglyoxylat (6) mit Furan (7) zu dem Oxetan (8) unter solaren

Bedingungen durchgeführt. Das Phenylglyoxylat absorbiert dabei Licht bis zu einer Wellenlänge von 410 nm.

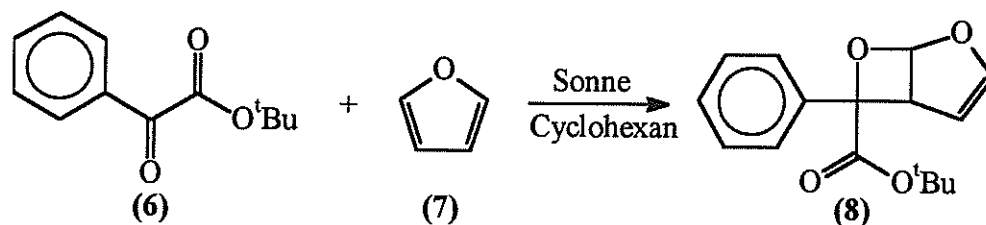


Abbildung 1.10: Solarchemische Paternò-Büchi-Reaktion

- Singulett-Sauerstoff-Addition

Als dritte Testreaktion wurde die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von Furfural (9) mit Singulett-Sauerstoff zu 5-Hydroxyfuranon (10) durchgeführt (Rose Bengal $\lambda \leq 600$ nm, Methylenblau $\lambda \leq 700$ nm).

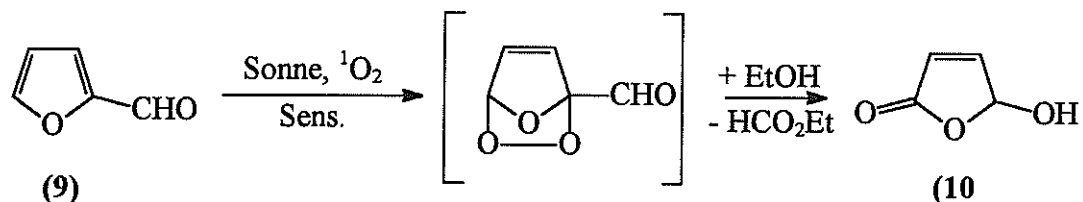


Abbildung 1.11: Photooxygenierung mit 1O_2

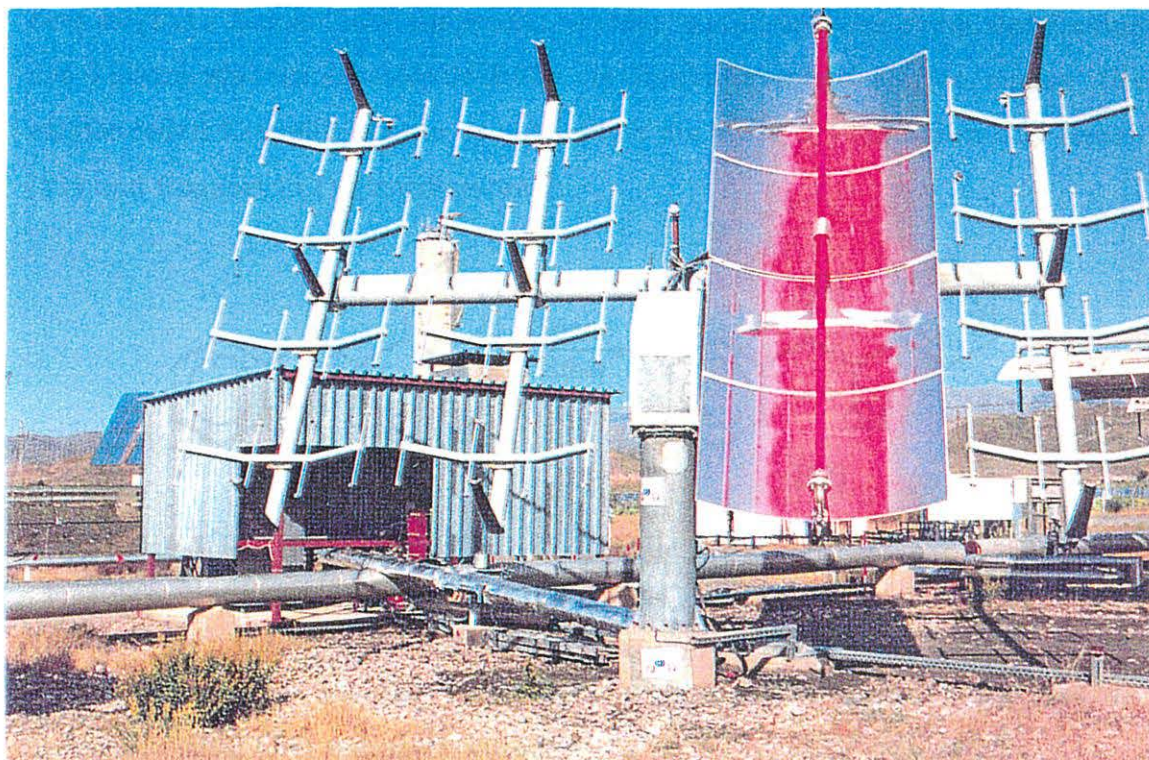


Abbildung 1.12: Photo der Versuchsanlage auf der PSA ^[18, 19]

Das Synthesepotential des dargestellten 5-Hydroxyfuranons (10) wurde von *Scharf et al.* (unter Angabe von Literaturverweisen) umfassend dargestellt ^[7]. Die Verbindung (10) stellt z.B. einen wichtigen Ausgangsstoff für die Riechstoffindustrie dar.

1.4 Photochemische Acylierung von Chinonen

1.4.1 Die Arbeiten von *Heinrich Klinger*

Eher zufällig entdeckte *Heinrich Klinger* gegen Ende des letzten Jahrhunderts die Photoreduktion von Carbonylverbindungen ^[20]. Bei dem Versuch Isobenzil, einem vermeintlichen Isomer des seinerzeit bekannten Diketons Benzil (11), aus einer etherischen Lösung von Benzil zu synthetisieren, beobachtete er die nicht immer reproduzierbare Abscheidung einer kristallinen Verbindung. Später erkannte er, daß einige seiner verwendeten Reaktionsröhrchen vorübergehend

dem direktem Sonnenlicht ausgesetzt worden waren und das somit der Einfluß des Lichtes eine entscheidende Rolle im Reaktionsablauf spielen mußte. Die entstandenen Kristalle konnte er schließlich als einen 2:1-Komplex aus Benzil (11) und Benzoin (12) identifizieren.

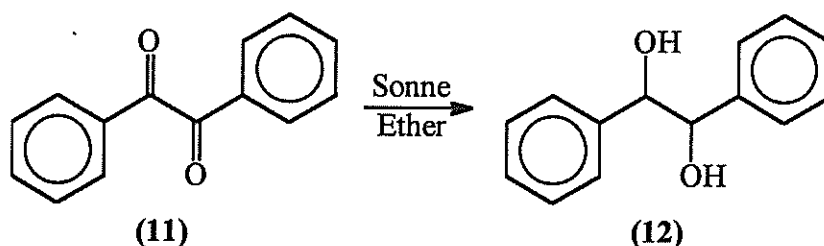


Abbildung 1.13: Photoreduktion von Benzil

Nachdem er die reduzierende Wirkung von Sonnenlicht erkannt hatte, unternahm *Klinger* analoge Versuche mit Phenanthrenchinon (13), das zu Phenanthrendiol (14) reduziert wurde ^[21].

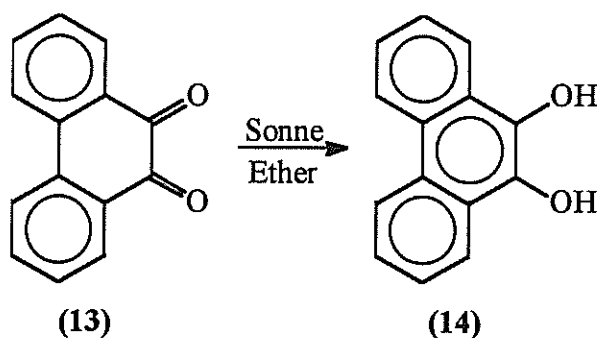


Abbildung 1.14: Photoreduktion von Phenanthrenchinon

Das verwendete Lösungsmittel Ether wurde in beiden Fällen zu Acetaldehyd oxidiert. Später untersuchte *Klinger* den Einfluß des Lösungsmittels genauer und verwendete unter anderem Acetaldehyd (15), das Oxidationsprodukt der Reaktion. Zu seiner Überraschung konnte *Klinger* in diesem Fall eine Reaktion des Chinons mit dem Lösungsmittel zu einer neuen Verbindung beobachten ^[22].

„Die Wirkung des Lichtes ist in diesem Falle eine ganz eigenartige, synthetische, wie sie meines Wissens bisher nur in der lebenden Pflanze beobachtet wurde; eine insofern ausgleichende, als die Substanzen sich zu einer Verbindung vereinigen, in welcher das Chinon als reducirt, der Aldehyd als oxydirt erscheint.“

Heinrich Klinger in „Ueber die Einwirkung des Sonnenlichts auf organische Verbindungen“ [22]

Die entstandene Verbindung konnte als Monoacetylphenanthrenhydrochinon (16) identifiziert werden.

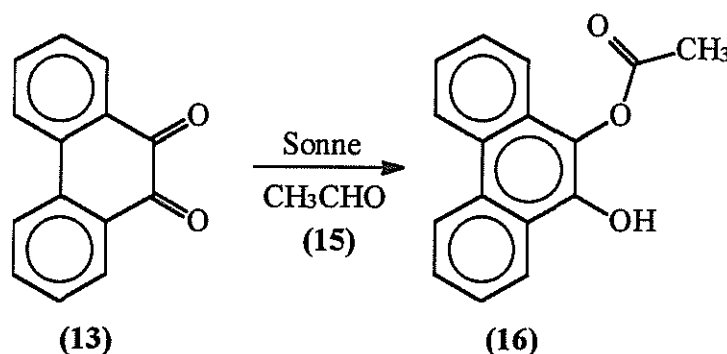


Abbildung 1.15: Photochemische Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Acetaldehyd

Später variierte *Klinger* die Reaktionsbedingungen und setzte verschiedene Aldehyde und Chinone ein. So konnte z.B. bei der Umsetzung von 1,4-Benzochinon (17) mit Benzaldehyd (18) für *Klinger* zunächst unerwarteterweise 2-Benzoyl-1,4-dihydrobenzochinon (19) isoliert werden [23, 24]. *Klinger* hatte erwartet, daß sich wie bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Aldehyden der entsprechende Monoester des Hydrochinons bilden würde [20]. Um so überraschender für ihn konnte er nach zahlreichen Untersuchungen über die Eigenschaften des isolierten Produktes zeigen, daß sich ein neuartiges Photoprodukt, nämlich 2-Benzoyl-1,4-dihydrobenzochinon (19) gebildet hatte.

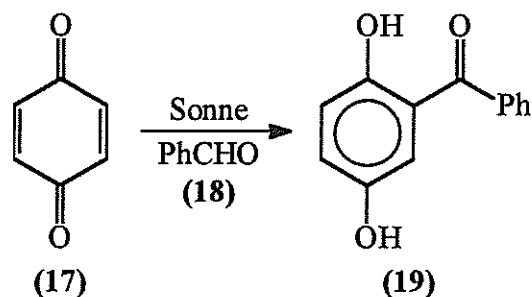


Abbildung 1.16: Photochemische Umsetzung von Benzochinon mit Benzaldehyd.

Um die Abhängigkeit seiner Reaktion von der Wellenlänge zu untersuchen, setzte *Klinger* Filterlösungen ein und stellte fest, daß die Chinone am schnellsten im blauen Licht und nur langsam im roten Licht reagierten ^[25].

1.4.2 Die weitere Entwicklung der photochemischen Acylierung von Chinonen

Schenck et al. stellten 1954 erste mechanistische Überlegungen zum Ablauf der Reaktion zwischen 1,4-Naphthochinon (20) und Acetaldehyd (15) an ^[26]. Sie postulierten dabei, daß nach photochemischer Anregung ein Diradikal des Chinons (21) gebildet würde. Durch Vergleich der regiochemischen Verläufe verschiedener Chinonreaktionen vermuteten sie, daß das Diradikal eine O- und eine C-Radikalstelle besitzen mußte. Mit geeigneten Wasserstoffradikaldonatoren wie Aldehyden kann dieses Diradikal durch Wasserstoffradikalübertragung das Semichinon (22) bilden. Anschließende Dimerisierung des Acetylradikals (23) mit dem Semichinon ergibt das Reaktionsprodukt 2-Acetyl-1,4-dihydronaphthochinon (24).

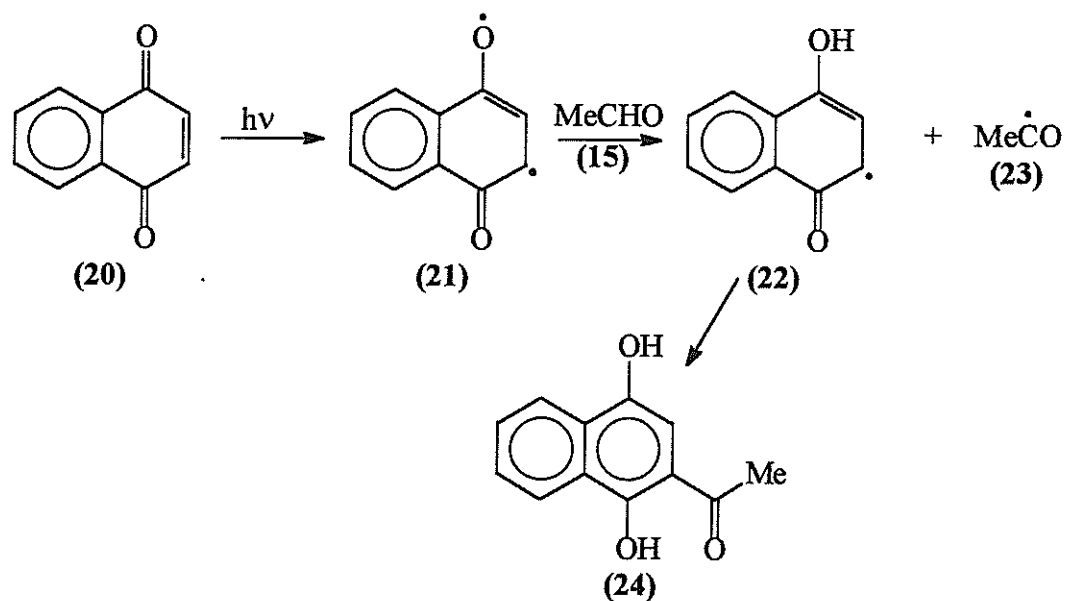


Abbildung 1.17: Mechanismus der photochemischen Acylierung nach *Schenck et al.*

1966 wurden von *Bruce* und *Cutts* genauere Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion zwischen 1,4-Benzochinon (17) und Acetaldehyd (15) angestellt [27]. Bis dahin wurden zwei mögliche Reaktionswege, für die man analoge Beispiele kannte, diskutiert. Der erste Reaktionsweg wurde entsprechend den Vorstellungen von *Schenck et al.* formuliert. Ein weiterer Vorschlag zum Reaktionsverlauf nahm die Bildung des Monoesters des Hydrochinons (25) als Zwischenstufe an, der sich dann via photoinduzierter Fries-Umlagerung in das Produkt (26) umlagert.

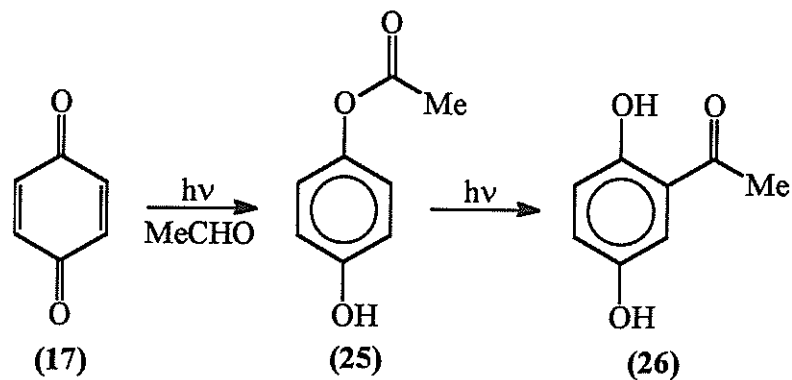


Abbildung 1.18: Mechanismusvorschlag via Monoacetat und anschließender Fries-Umlagerung

Bruce und Cutts konnten durch Abfangexperimenten mit 1,1-Diphenylethen (27) und Styrol (28) das Auftreten des intermediär gebildeten Radikales (29) stützen^[27].

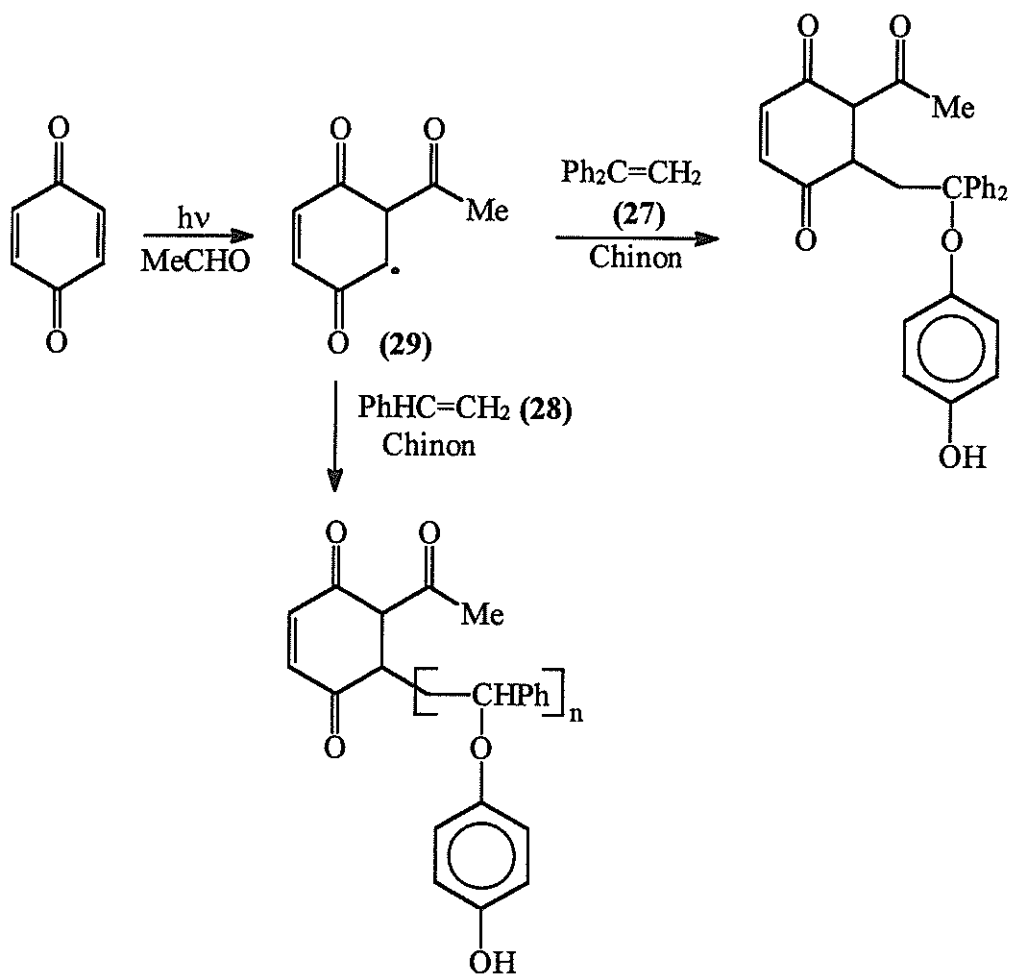


Abbildung 1.19: Abfangexperimente mit 1,1-Diphenylethen und Styrol

Ferner konnten sie anhand verschiedener Bestrahlungsexperimente mit dem Monoacetat (25) den Mechanismuvorschlag via Fries-Umlagerung widerlegen. In einem Experiment bestrahlten sie den Monoester in Acetaldehyd mit einem Quecksilberstrahler. Nach Beendigung der Bestrahlung konnte der unverbrauchte Monoester nahezu quantitativ zurückgewonnen werden ^[27].

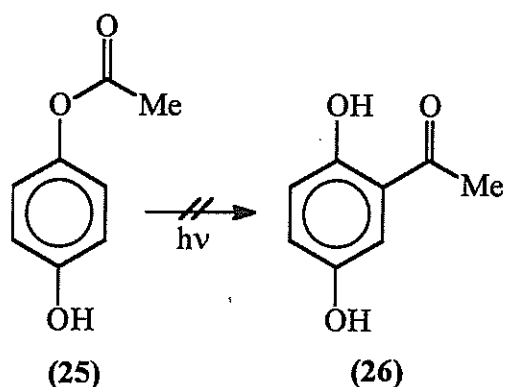


Abbildung 1.20: Direkte Bestrahlung des Monoacetates

Da eine durch 1,4-Benzochinon sensibilisierte Fries-Umlagerung nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde in einem weiteren Experiment eine Mischung aus 1,4-Benzochinon und dem Monoester in Acetaldehyd mit einer Wolframlampe bestrahlt. Aus der resultierenden Photolösung konnte 2-Acetyl-1,4-dihydrobenzochinon in gegenüber dem ohne Zusatz von Monoester durchgeführten Experiment unveränderter Ausbeute isoliert werden. Ferner konnte der Monoester quantitativ reisoliert werden.

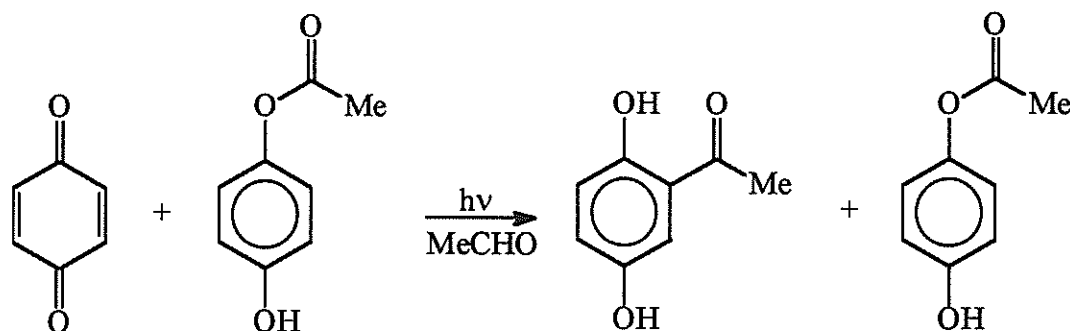


Abbildung 1.21: Bestrahlung des Monoacetates (25) unter Zusatz von 1,4-Benzochinon

Basierend auf ihren umfangreichen Experimenten postulierten sie, daß sich in einem ersten photochemischen Schritt zunächst nach Wasserstoffradikalübertragung das Semichinon (30) und das Acetylradikal (31) bilden. Das Acetylradikal wird in einem zweiten Reaktionsschritt an ein weiteres Chinonmolekül unter Bildung des Radikales (32) addiert. Das entstandene Radikal kann durch 1,1-Diphenylethen oder Styrol abgefangen werden. Ohne Zusatz von Radikalfängern bildet sich nach Wasserstoffradikalrücktransfer vom Semichinon die nichtaromatische Verbindung (33), die sich in das stabilere aromatische Reaktionsprodukt umlagert ^[27].

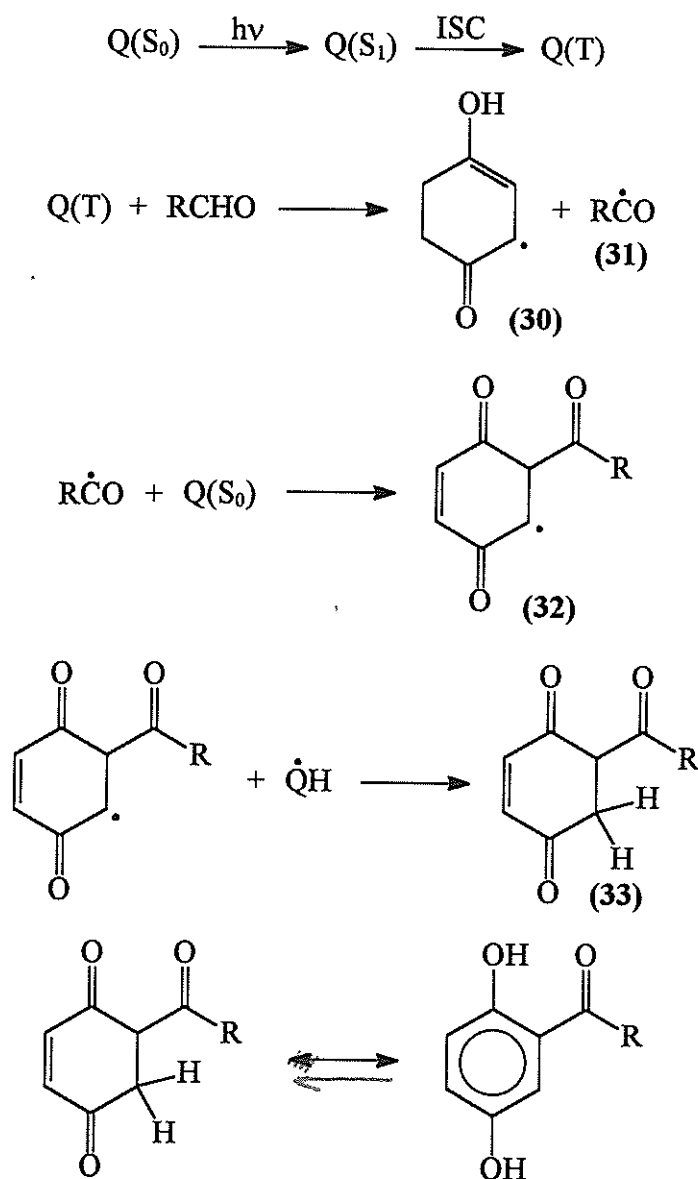


Abbildung 1.22: Mechanismus nach *Bruce* und *Cutts* (Q = Chinon, engl. Quinone)

Ein Jahr später, 1967 publizierten *Bruce et al.* umfangreiche Arbeiten zur Regiochemie an substituierten 1,4-Benzochinonen ^[28]. Sie konnten dabei aus den Reaktionen der mono- bzw. disubstituierten 1,4-Benzochinone mit Acetaldehyd neben den Monoadditionsprodukten Bisadditionsprodukte isolieren und charakterisieren. So entstehen z.B. bei der Umsetzung von 2-Methyl-1,4-benzochinon (34) mit Acetaldehyd die Monoaddukte 2-Acetyl-5-methyl-1,4-dihydrobenzochinon (35), 2-Acetyl-6-methyl-1,4-dihydrobenzochinon (36) und das Bisaddukt 2,6-Diacetyl-3-methyl-1,4-dihydrobenzochinon (37).

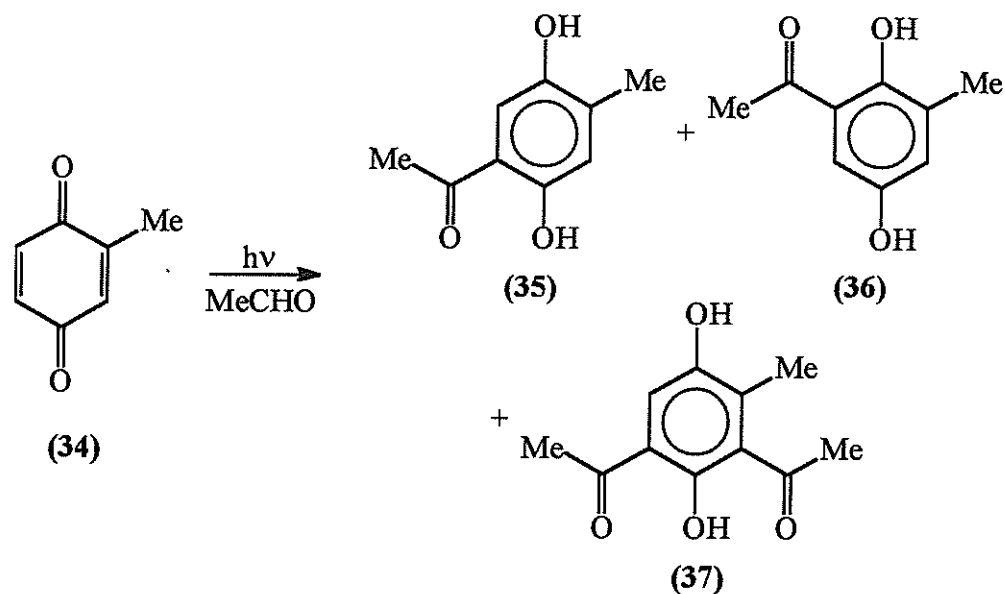
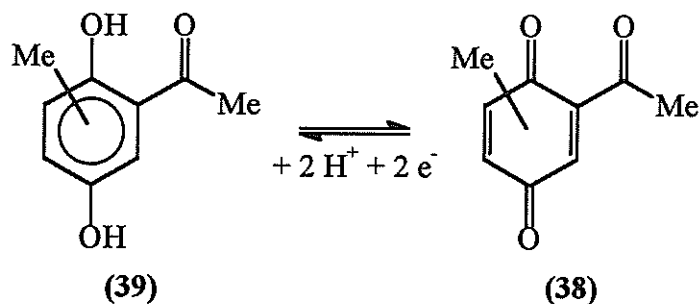


Abbildung 1.23: Umsetzung von 2-Methyl-1,4-benzochinon mit Acetaldehyd

Die Bildung derartiger Bisadditionsprodukte führen *Bruce et al.* auf die Reaktion des Acetylradikals (23) mit dem substituierten Acetyl-1,4-benzochinon (38), das im Gleichgewicht mit dem Acetyl-1,4-dihydrobenzochinon (39) vorliegt, zurück.



Ferner untersuchten sie die Regiochemie der photochemischen Umsetzung von 2-Acetyl-1,4-benzochinon mit Acetaldehyd. Dabei konnten die beiden Regioisomere 2,5-Diacetyl-1,4-dihydrobenzochinon (40) und 2,6-Diacetyl-1,4-dihydrobenzochinon (41) nachgewiesen werden.

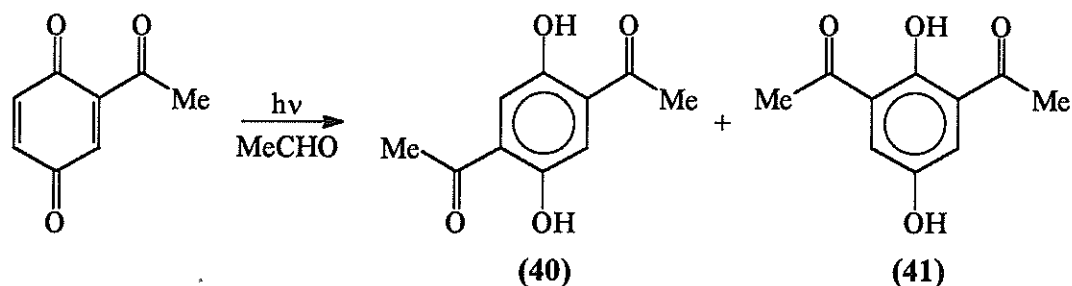


Abbildung 1.24: Umsetzung von 2-Acetyl-1,4-benzochinon

Aus der Reaktion mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (42), in dem alle freien Positionen am Chinonkohlenstoffgerüst blockiert sind, konnten *Bruce et al.* das entsprechende Monoacetat (43) isolieren ^[28].

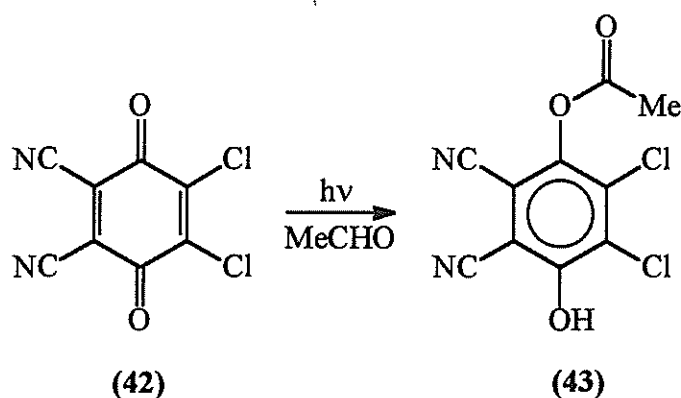


Abbildung 1.25: Umsetzung von 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon mit Acetaldehyd

In ihren Versuchen verwendeten sie Acetaldehyd als Lösungsmittel und eine Wolframlampe (300 W) als Strahlungsquelle.

Um den Einfluß des Lösungsmittels zu untersuchen, führten sie Experimente in Benzol und Wasser durch. Bei der Umsetzung von 1,4-Benzochinon (17) mit Acetaldehyd in Benzol konnten sie das Photoprodukt in gegenüber dem klassischen Experiment mit dem Aldehyd als Lösungsmittel verbesserter Ausbeute (84 % gegenüber 76 %) isolieren. Die Bestrahlung in einer Mischung aus Wasser und Acetaldehyd ergab das Produkt in zufriedenstellender Ausbeute (61 %).

Um ihre Ergebnisse zu vervollständigen, bestrahlten sie außerdem verschiedene aromatische Aldehyde in benzolischer Lösung. Dabei erhielten sie zum Teil neben den Aroyl-1,4-dihydrobenzochinonen auch die entsprechenden Monoester des Dihydrobenzochinons ^[28].

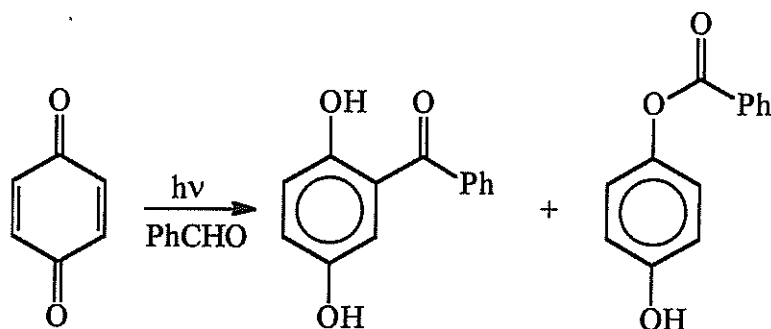


Abbildung 1.26: Umsetzung von Benzochinon und Benzaldehyd

Maruyama und *Miyagi* publizierten 1974, basierend auf CIDNP-Experimenten ^[29, 30, 31], ihre Ergebnisse zum Mechanismus der photochemischen Reaktion zwischen Chinonen und Aldehyden. Aus den polarisierten ¹H-NMR-Signalen während der Bestrahlung schlossen sie, daß zwei reaktive Intermediate (22) und (44) durch direkte Dimerisierung im Lösungsmittelkäfig gebildet werden, die dann zum Produkt (45) reagieren.

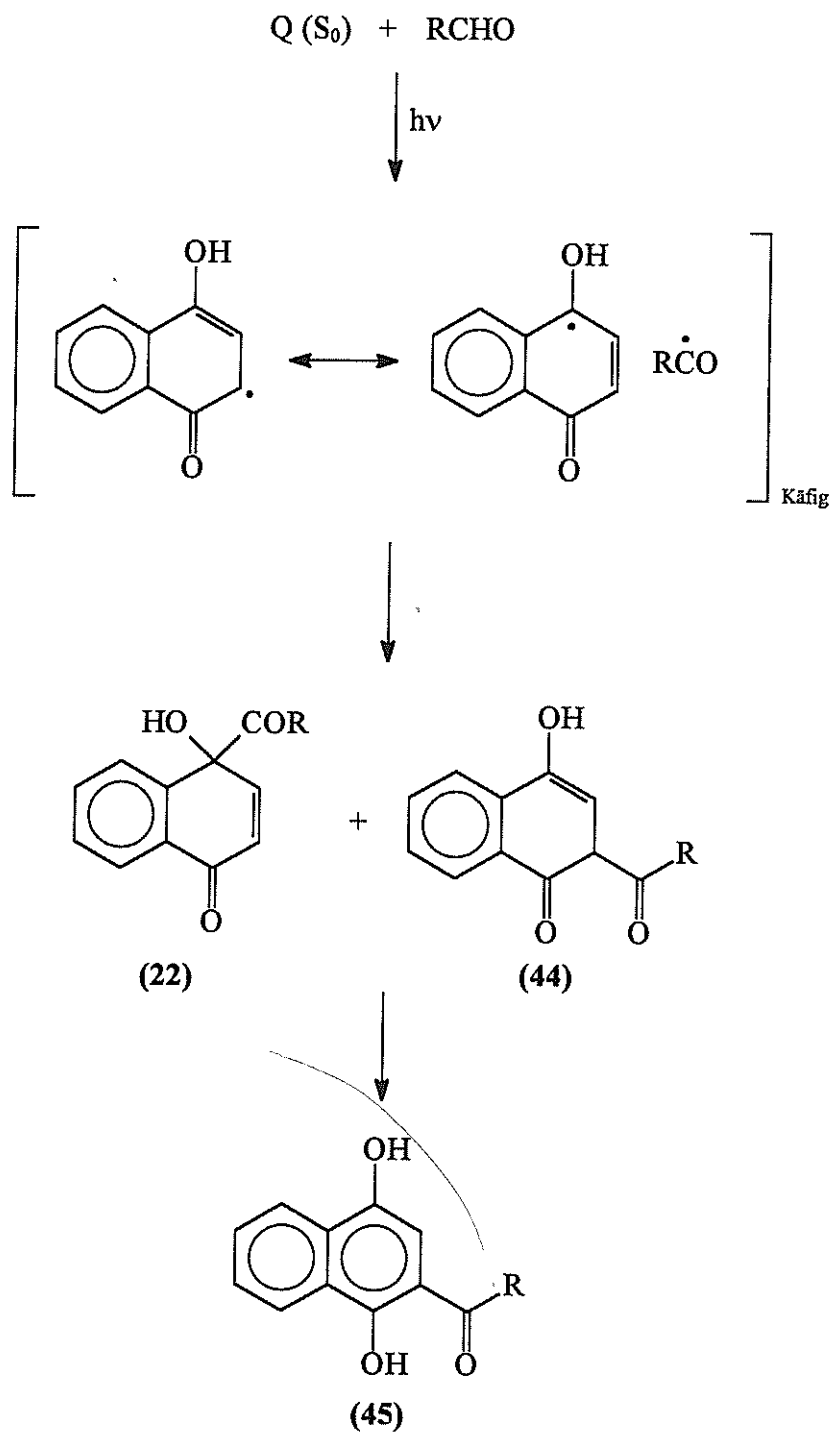


Abbildung 1.27: Mechanismus nach *Maruyama* und *Miyagi* (Q = Chinon, engl. Quinone)

In neuerer Zeit publizierte die Arbeitsgruppe *Kraus et al.* ihre Ergebnisse über die Synthese von Acylhydrochinonen unter Verwendung der photochemischen

Acylierung ^[32]. Sie verwendeten diese Reaktion als Alternative zur „klassischen“ Friedel–Crafts–Acylierung ^[33] und berichteten über die Umsetzung von 1,4–Benzochinon und 1,4–Naphthochinon mit einer Reihe von Aldehyden. Sie konnten zeigen, daß bei der Reaktion mit ungesättigten Aldehyden die olefinische Funktion im Photoprodukt erhalten bleibt ^[32].

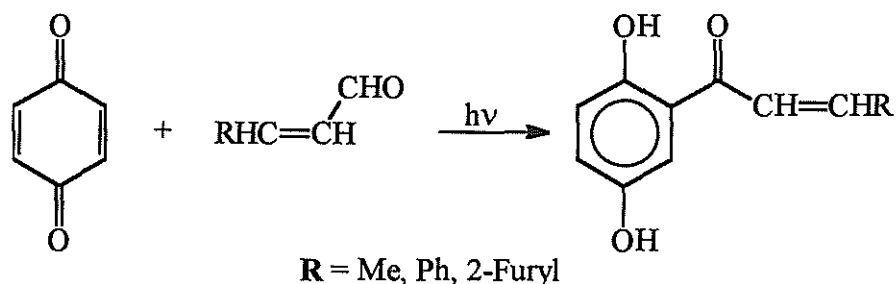


Abbildung 1.28: Umsetzung von ungesättigten Aldehyden mit Benzochinon

1994 veröffentlichten ebenfalls *Kraus et al.* ihre Untersuchungen zur durch Benzophenon katalysierten Acylierung von Chinonen ^[34]. Durch Zugabe von katalytischen Mengen an Benzophenon (46) gelang es, 5,8–Dimethoxy–1,4–naphthochinon (47) mit Benzaldehyd zum entsprechenden Photoprodukt (48) umzusetzen, was unter „klassischen“, nichtkatalysierten Bedingungen mißlang. Ferner konnten sie durch Benzophenonkatalyse eine Steigerung der Ausbeute von bis zu 20 % gegenüber der „klassischen“ Variante erzielen.

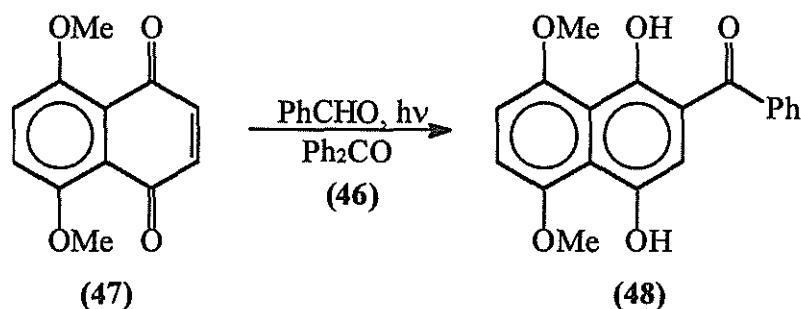


Abbildung 1.29: Benzophenonkatalysierte Photoreaktion von 5,8–Dimethoxy–1,4–naphthochinon mit Benzaldehyd

Der Mechanismus der „katalysierten“ Acylierung basiert auf der photochemischen Anregung des Benzophenons in den Singulettzustand, das nach dem

Intersystem Crossing in den Triplettzustand übergeht. Das triplettangeregte Benzophenon kann ein Wasserstoffatom vom Aldehyd abstrahieren. Das dabei entstandene Acylradikal (31) greift ein zweites Chinonmolekül im Grundzustand an und bildet eine neue Radikalspezies (32). Nach Wasserstoffrücktransfer vom Benzhydroxylradikal unter Rückbildung des Katalysators und nach anschließender Umlagerung entsteht das Produkt (49).

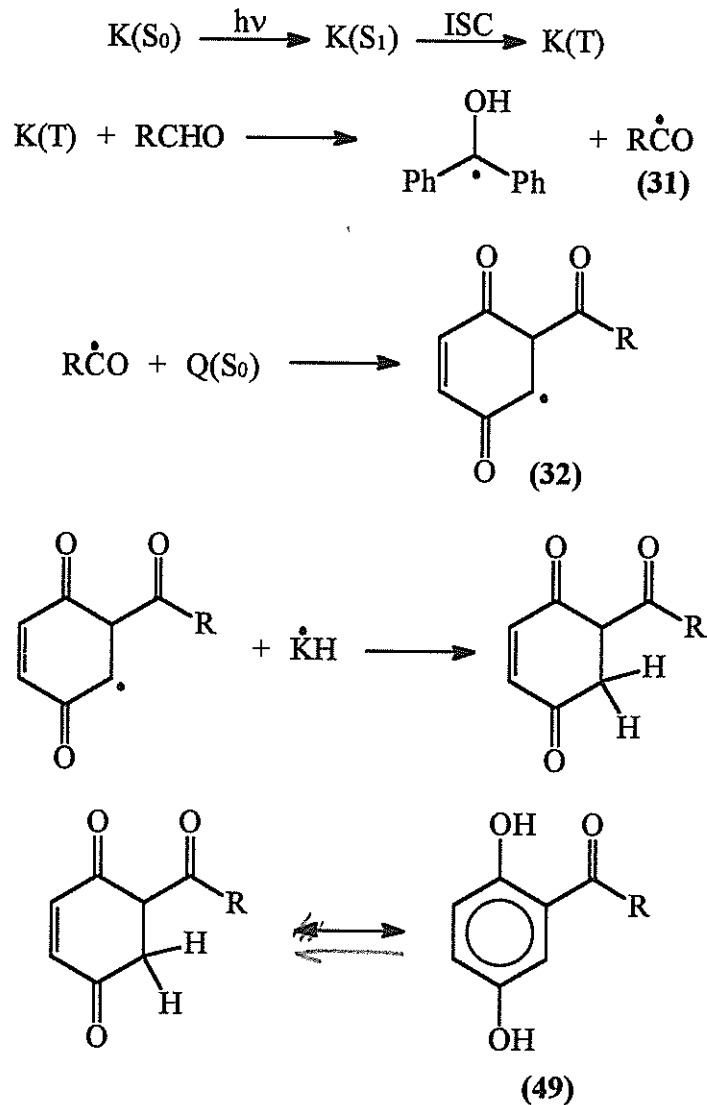


Abbildung 1.30: Mechanismus der durch Benzophenon katalysierten Acylierung (K = Keton)

2 Aufgabenstellung

Naturstoffe mit chinoiden Strukturfragmenten sind von besonderer pharmakologischer Bedeutung, da viele Chinonderivate eine ausgeprägte biologische Aktivität aufweisen ^[35]. So zeigen z.B. die Pyranonaphthochinone Frenolicin A (50) und Frenolicin B (51) ^[36] antimikrobielle Wirkung.

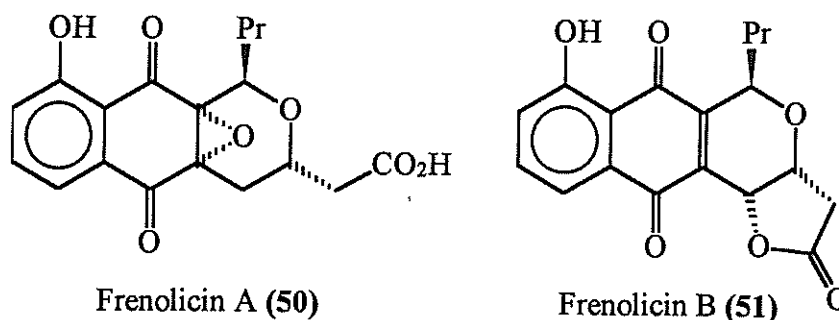
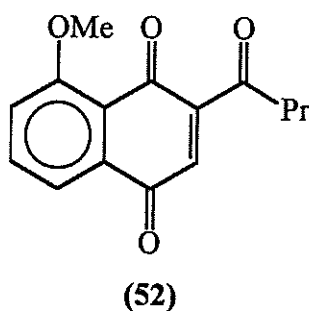


Abbildung 2.1: Vertreter der Pyranonaphthochinonfamilie

Ein Schlüsselschritt in der Synthese dieser Verbindungen ist die Darstellung von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon (52) ^[37].



Bisher wurde dieses Chinonderivat (52) in sechs Stufen aus 1,5-Dihydroxynaphthalin unter Anwendung der Fries-Umlagerung von 3-Butanoyl-4-hydroxy-1,5-dimethoxynaphthalin (53) dargestellt. Nach anschließender Oxidation des 3-Butanoyl-4-hydroxy-1,5-dimethoxynaphthalins mit Ammoniumcer(IV)-nitrat erhält man das Chinon (52) ^[38, 39].

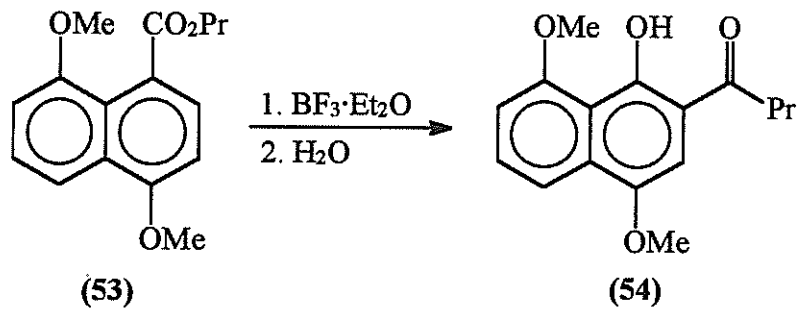


Abbildung 2.2: Fries-Umlagerung von (53)

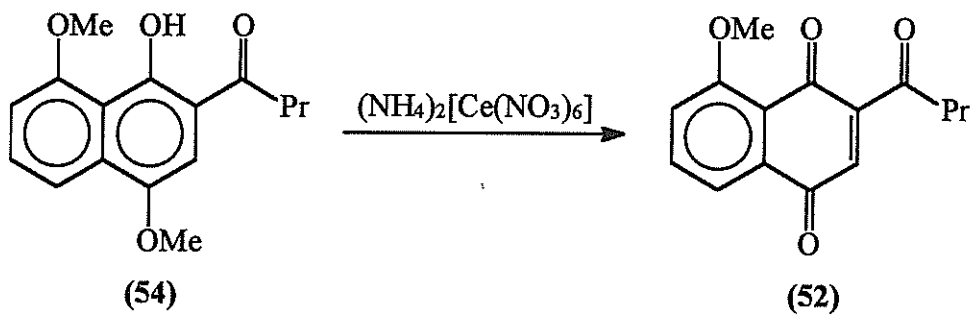


Abbildung 2.3: Oxidation zum Chinon (52)

Die photochemische Acylierung von Chinonen und die anschließende Oxidation der Hydrochinone eröffnen einen alternativen Syntheseweg zu den acylierten Chinonen.

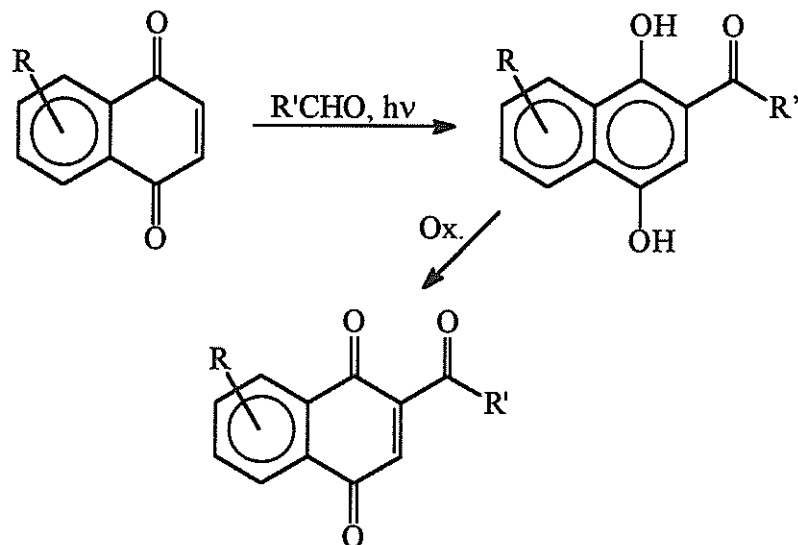


Abbildung 2.4: Syntheseweg unter Ausnutzung der photochemischen Acylierung

Ziel dieser Arbeit war es, daß Synthesepotential der photochemischen Acylierung zu untersuchen. Dabei sollten zunächst, basierend auf den Arbeiten von *Kraus et al.*, durch Variation der Aldehyd- bzw. der Chinonkomponente verschiedene Aroyl- und Alkanoylhydrochinone dargestellt werden. In den Synthesen sollte dabei zunächst künstliches Licht in Form von Quecksilberhochdrucklampen eingesetzt werden, um später, bei den Experimenten unter solaren Bedingungen, die Ergebnisse der Laborversuche zugrunde legen zu können.

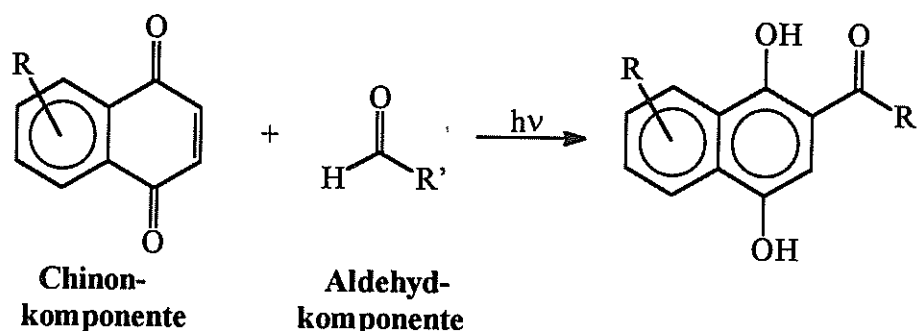
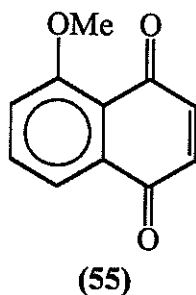


Abbildung 2.5: Allgemeine Formulierung der photochemische Acylierung

Um das Synthesepotential in Hinblick auf das „Targetmolekül“ 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon (**52**) zu erschließen, sollten außerdem Experimente zum regiochemischen Verlauf an unsymmetrisch substituierten Chinon- Edukten durchgeführt werden. Als Chinonkomponente wurde 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (**55**) ausgewählt.



Für spätere Untersuchungen mit Sonnenlicht sollte ferner in Zusammenarbeit mit der Glasbläser- und Feinmechanikerwerkstatt der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster ein einfacher Solarreaktor entwickelt und gebaut werden. Dieser einfache Durchflußreaktor sollte es ermöglichen, erste solare Versuche im größeren Maßstab durchzuführen und erste Erkenntnisse über mögliche

solare Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Die gesammelten Erfahrungen sollen dann, während des im Rahmen des „SOLFIN“-Programmes für Mitte 1996 geplanten Aufenthaltes auf der Plataforma Solar de Almeria (Spanien), eingesetzt werden.

Da in den allgemeinen Reaktionsbedingungen nach *Kraus et al.* Benzol als Standardlösungsmittel eingesetzt wurde, Benzol aber aufgrund seines hohen toxischen Potentials für die solarchemische Anwendung auszuschließen ist, sollten wasserlösliche Chinone, die eine Bestrahlung in wäßriger Lösung ermöglichen, dargestellt werden. Wasser als Lösungsmittel bietet außerdem, neben der fehlenden Toxizität, den Vorteil einer hohen Wärmekapazität.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Photochemische Acylierung von Chinonen

Um die Vielseitigkeit der photochemischen Acylierung zu untersuchen, wurden den eigenen Versuchen zunächst die Versuchsbedingungen von *Kraus et al.* zugrunde gelegt und anschließend verschiedene Versuchsparameter verändert.

Die für die Bestrahlungsversuche unter „klassischen“ Bedingungen entscheidenden Absorptionsbanden der $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Chinone liegen im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\max} = 420\text{--}440$ nm mit $\log \epsilon = 1.2\text{--}2.1$ [40]. Die UV/VIS-Spektren von 1,4-Naphthochinon und 1,4-Benzochinon in *n*-Hexan sind im **Anhang A** vollständig dargestellt [41].

Die für die Umsetzung unter „katalysierten“ Bedingungen wichtige Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs von Benzophenon liegt dagegen bei $\lambda_{\max} = 330\text{--}350$ nm mit $\log \epsilon \approx 2.4$ [42].

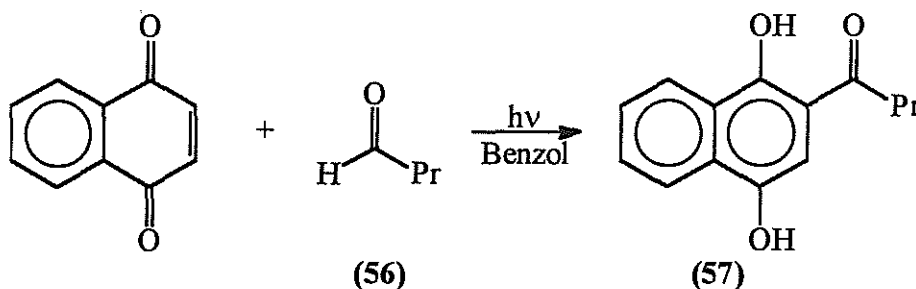
Die spektrale Verteilung einer TQ 150 Quecksilberhochdrucklampe (**Anhang B**) deckt beide Wellenlängenbereiche ausreichend ab, da jedoch bei den „katalysierten“ Bestrahlungsversuchen nicht selektiv in die Absorptionsbande des Benzophenons eingestrahlt wird, laufen diese Reaktionen vermutlich sowohl via „katalysiertem“, als auch via „klassischem“ Mechanismus ab.

3.1.1 Variation der Aldehydkomponente

Da in den Versuchen zu dieser Arbeit das Naphthochinongerüst von besonderem Interesse war, wurde zunächst das unsubstituierte 1,4-Naphthochinon mit verschiedenen Aldehyden in Benzol umgesetzt. Die Aldehydkomponente wurde dabei in einem 7–8 fachen Überschuß eingesetzt, um die Dimerisierung der Chinone durch photochemische [2+2]-Cycloaddition zurückzudrängen.

3.1.1.1 Synthese von 2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon

Ausgehend von 1,4-Naphthochinon und Butanal (56) wird durch Bestrahlung unter „klassischen“ Bedingungen bei Raumtemperatur das 2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (57) in einer Gesamtausbeute von 78 % synthetisiert.



Das Produkt fällt dabei teilweise als bräunlicher Feststoff aus der Photolösung aus und kann durch Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol gereinigt werden.

Die eingeeengte Photolösung wird anschließend gemäß der Literaturvorschrift durch Säulenchromatographie an Kieselgel aufgearbeitet, wobei zusätzliches Produkt isoliert werden kann.

Das ^1H -Spektrum zeigt die typischen phenolischen OH-Protonen ^[43] bei 9.77 ppm für die Hydroxylgruppe in *meta*-Position zum Butanoylsubstituenten und bei 10.74 ppm für die Hydroxylgruppe in *ortho*-Stellung zum eingeführten Alkanoylsubstituenten. Das Proton der Hydroxylgruppe in *ortho*-Position wird durch die Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonylsauerstoff der Seitenkette stärker tieffeldverschoben. Durch H/D-Austausch mit D_2O können die Signale eindeutig den Hydroxylprotonen zugeordnet werden.

Das Massenspektrum zeigt die für die Verbindung typischen Zerfallsreaktionen (Eliminierung von CO aus dem Hydrochinonfragment).

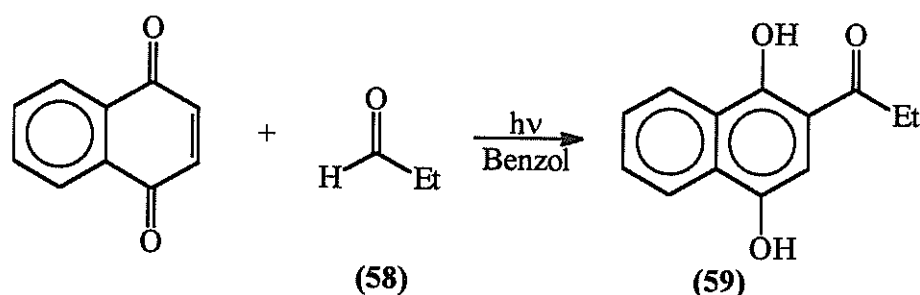
3.1.1.2 Solares Experiment zur Darstellung von 2-Butanoyl-1,4-dihydro-naphthochinon

Während einer mehrwöchigen Schönwetterperiode mit überwiegend sonnigen Tagen und wenigen wolkigen Abschnitten im Juni/Juli 1995 wurde eine benzolische Lösung aus 1,4-Naphthochinon und Butanal in einem Pyrexröhrchen (ca. 15 ml Volumen) am Fenster (Südlage) der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt. Nach Ablauf einer Woche zeigte die anfangs rotbraune Reaktionslösung eine deutliche Farbvertiefung. Nach ca. 4 Wochen hatten sich aus der Lösung gelbliche Kristalle des Photoproduktes (57) abgeschieden.

Dieses einfache Experiment verdeutlicht das solarchemische Potential der photochemischen Acylierung.

3.1.1.3 Synthese von 2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon

Die Synthese von 2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (59) erfolgt durch Umsetzung von 1,4-Naphthochinon mit Propanal (58) unter „klassischen“ Bedingungen in einer Ausbeute von 79 %.



Das Photoprodukt fällt als gelblicher Feststoff in einer Reinheit von 96.4 % (GC-Analyse) aus der Lösung aus und wird aus *n*-Hexan und Ethanol umkristallisiert.

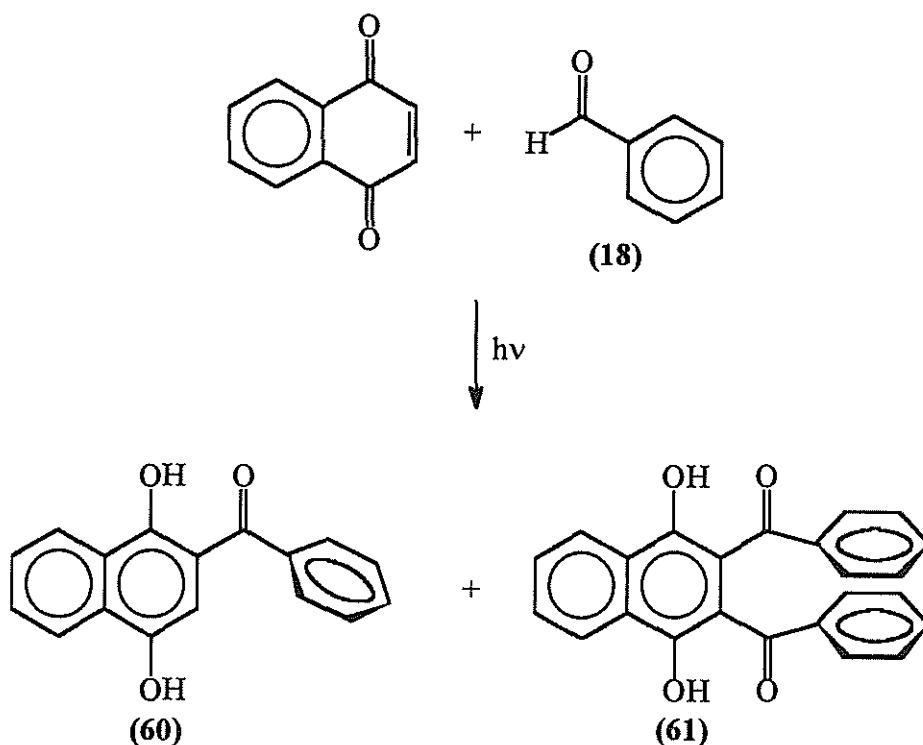
Weiteres Produkt wird durch säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel gewonnen.

Die Identifizierung der Verbindung erfolgt durch Aufnahme eines ^1H -Spektrums, das die typischen Signale der Hydroxylprotonen bei 9.30 ppm (1-OH) und 10.87 ppm (4-OH) zeigt ^[43].

Die Auswertung des Massenspektrums liefert typische Fragmentierungspeaks, z.B. durch die Eliminierung von C_2H_5 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$.

3.1.1.4 Synthese von 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon und 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon

Die Umsetzung von Benzaldehyd* (18) mit 1,4-Naphthochinon unter „klassischen“ Bestrahlungsbedingungen liefert ein Produktgemisch aus dem Monoadditionsprodukt 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (60) und dem Bisadditionsprodukt 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61). Das Monoaddukt fällt dabei in einer Ausbeute von 84 %, das Bisaddukt in einer Ausbeute von 14 % an. Daraus ergibt sich für das eingesetzte Chinon ein Gesamtumsatz von 98 %. *Kraus et al.* ^[32, 34] beobachteten in ihren Arbeiten das Auftreten derartiger Bisadditionsprodukte nicht.



Die Trennung der Produkte erfolgte via Säulenchromatographie an Kieselgel. Die Abtrennung des überschüssigen Benzaldehyds erweist sich dabei als problematisch, da das Bisadditionsprodukt und der Aldehyd etwa gleiche R_f -Werte aufweisen und die Verbindungen somit etwa gleichzeitig eluiert werden.

Von beiden Additionsverbindungen wurden zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten, die in der Röntgenstrukturanalyse des Organisch-Chemischen Institutes der Westfälischen Wilhelms-Universität vermessen wurden^[44].

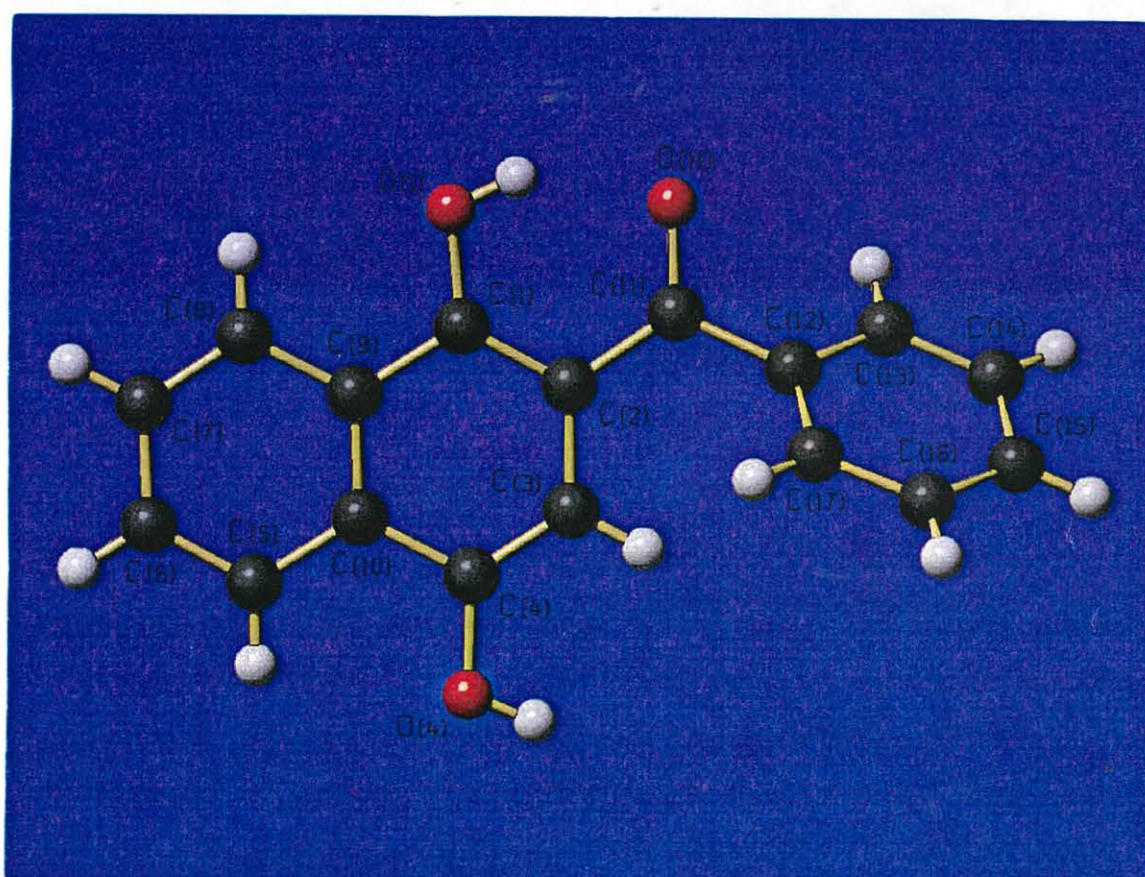


Abbildung 3.1: SCHAKAL Darstellung von 2-Benzoyl-1,4-dihydroquinon

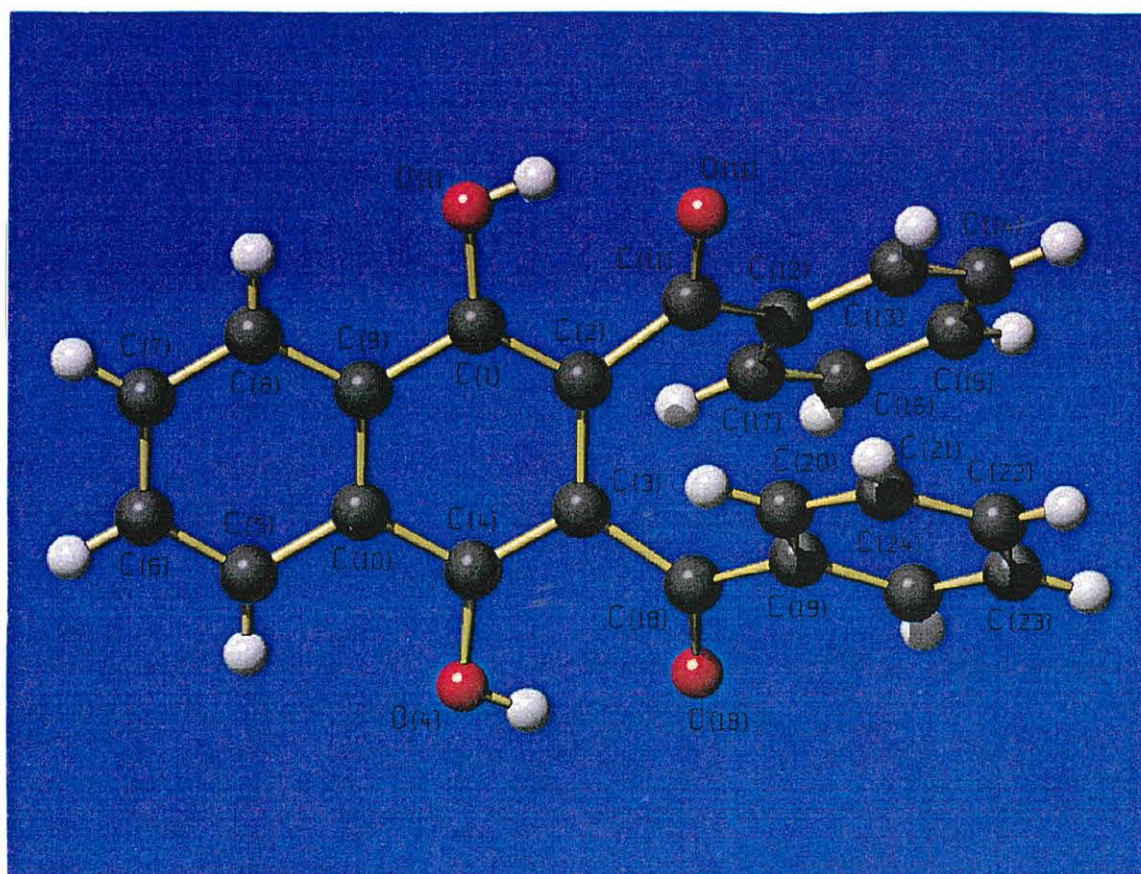


Abbildung 3.2: SCHAKAL Darstellung von 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydro-naphthochinon

Die Bildung von Bisadditionsprodukten wurde 1967 von *Bruce et al.* bei deren Untersuchungen zur Regiochemie von mono- und disubstituierten Benzochinonen beschrieben [28]. Sie führen die Bildung der Bisaddukte auf die Reaktion der Aldehydkomponente mit dem acylierten Benzochinon, das im Gleichgewicht mit dem Acetyl-1,4-dihydrobenzochinon vorliegt, zurück. Das Auftreten eines solchen Redoxgleichgewichtes schreiben sie dem nur geringfügig größerem Oxidationspotential des Monoadditionsproduktes gegenüber der anfänglichen eingesetzten Chinonkomponente zu.

Da in den Versuchen zu dieser Arbeit Bisaddukte nur beim Einsatz von Benzaldehyd als Aldehydkomponente isoliert werden konnten, liegt die Vermutung nahe, daß dem Aldehyd eine entscheidende Rolle bei der möglichen internen Oxidation des hydrochinoiden Produktes zum entsprechenden Chinon zugeschrieben werden kann. Das dabei quasi *in situ* gebildete Benzoylchinon

(62) kann dann in einer zweiten photochemischen Acylierungsreaktion zum Bisaddukt reagieren.

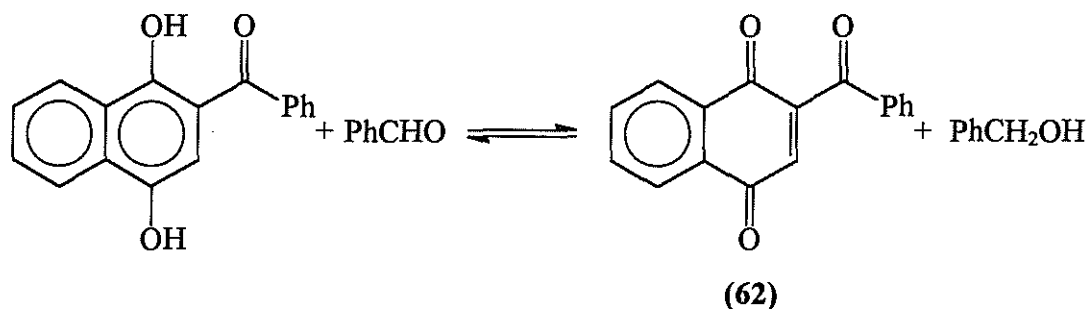
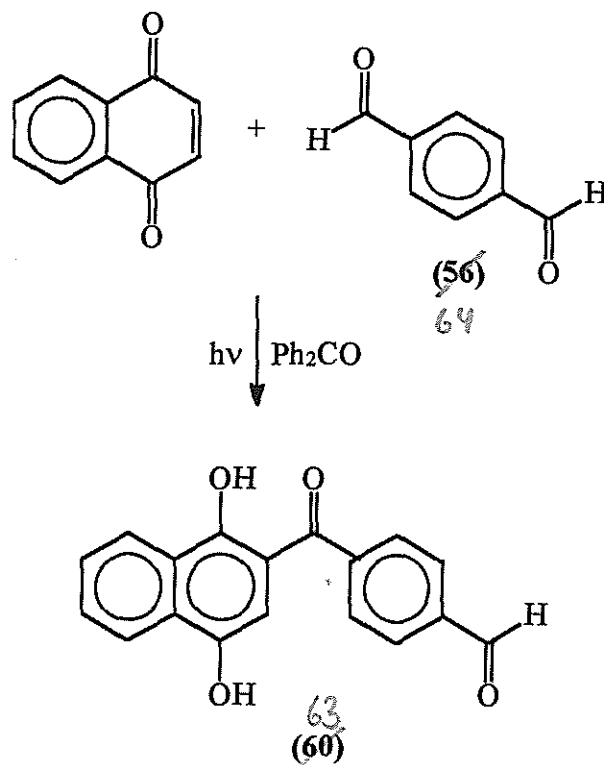


Abbildung 3.3: Möglicher Einfluß des Benzaldehyds, der zur Bildung von Bisaddukten führt

Ein Kontrollexperiment, in dem das Monoaddukt (60) mit Benzaldehyd in Benzol bestrahlt wird, wurde nicht mehr durchgeführt.

3.1.1.5 Synthese von 2-(4-Methanoylbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon

2-(4-Methanoylbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (63) wird durch photochemische Umsetzung von Terephthaldialdehyd (64) mit 1,4-Naphthochinon unter „katalysierten“ Bedingungen in einer Ausbeute von 42 % erhalten. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Dialdehydes in Benzol wird die Bestrahlung in Acetonitril bei einem nur dreifachen Überschuß der Aldehydkomponente durchgeführt.



Das Produkt fällt als oranger Feststoff aus der Lösung aus und wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol gereinigt. Der Versuch, zusätzliches Produkt durch Säulenchromatographie aus der zur Trockne eingedampften Photolösung zu isolieren, scheiterte an der geringen Löslichkeit des Rückstandes im vorgesehenen Cyclohexan/Essigester-Laufmittelgemisch. Dennoch kann weiteres 2-(4-Methanoylbenzoyl)-1,4-dihydroxy-1,4-dihydroquinone durch Fällung aus der auf ein kleineres Volumen konzentrierten Photolösung isoliert werden.

Die Identifizierung der Verbindung gelingt durch die Zuordnung der ^1H -Signale der Hydroxylprotonen bei 11.45 ppm und 9.77 ppm ^[43]. Das Proton der freien Aldehydfunktion liefert ein Singulett bei 10.97 ppm, das bei Zugabe von D_2O nicht verschwindet.

Das Produkt der photochemischen Umsetzung ist von besonderem Interesse, da es eine weitere freie Aldehydfunktion besitzt. Diese kann z.B. in einer möglichen zweiten photochemischen Acylierung als Aldehydkomponente reagieren oder in „klassischen“ Carbonylreaktionen ^[45, 46] eingesetzt werden.

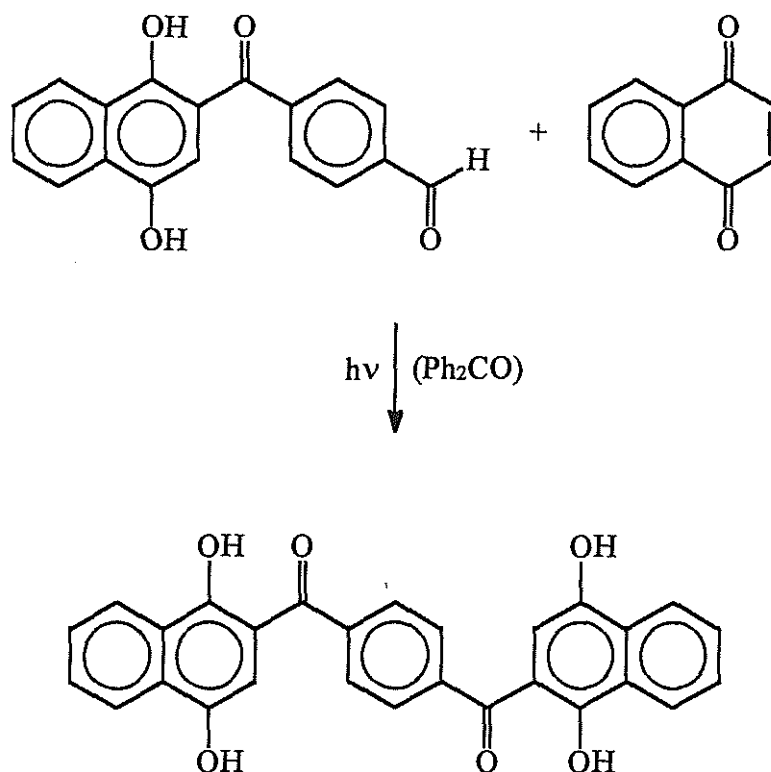
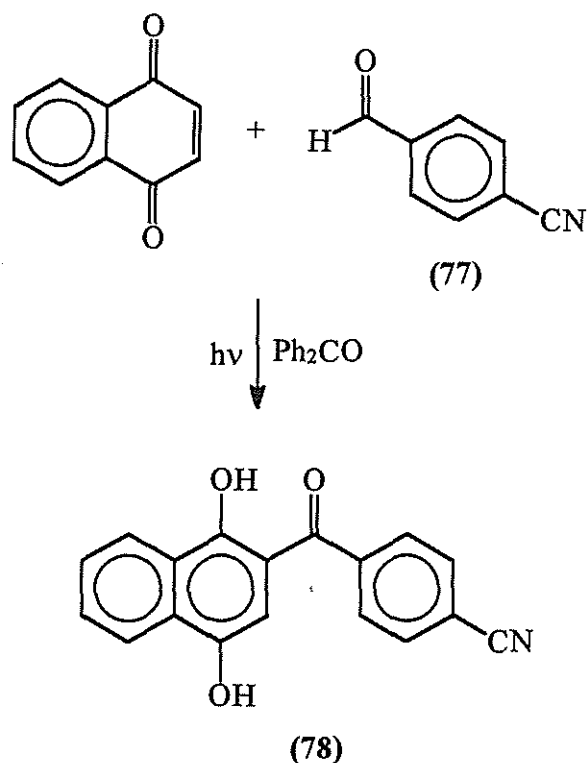


Abbildung 3.4: Mögliche Folgereaktion des Photoproduktes (63)

3.1.1.6 Synthese von 2-(4-Cyanobenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon

Durch photochemische Umsetzung von 4-Cyanobenzaldehyd (77) mit 1,4-Naphthochinon unter „klassischen“ Bedingungen läßt sich 2-(4-Cyanobenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (78) in einer Ausbeute von insgesamt 63 % synthetisieren.

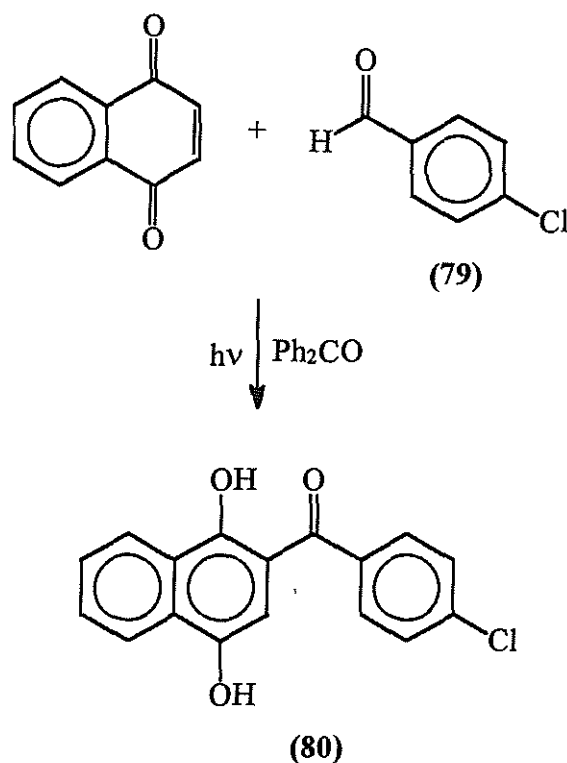


Das Photoprodukt fällt während der Bestrahlung als oranger Feststoff aus der Lösung aus und wird aus *n*-Hexan und Ethanol umkristallisiert. Durch Nachfällung aus der auf ein kleineres Volumen konzentrierten Photolösung kann weiteres Produkt isoliert werden.

Die Verbindung kann durch die scharfe $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbande im Infrarotspektrum bei 2220 cm^{-1} identifiziert werden. Ferner zeigen das ^1H - und das Massenspektrum die zu erwartenden Signale.

3.1.1.7 Synthese von 2-(4-Chlorbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon

4-Chlorbenzaldehyd (79) wird mit 1,4-Naphthochinon unter „katalysierten“ Bedingungen in einer Ausbeute von insgesamt 58 % zu 2-(4-Chlorbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (80) umgesetzt.



Das ausgefallene orange 2-(4-Chlorbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon wird abfiltriert und aus *n*-Hexan und Ethanol umkristallisiert. Zusätzliches Produkt läßt sich durch Konzentrierung der Photolösung und Nachfällung isolieren.

Die Identifizierung des Produktes gelingt durch Zuordnung der Signale im ^1H -NMR. Die Protonen der Hydroxylgruppen liefern zwei Singulets bei 11.57 ppm (1-OH) und 9.77 ppm (4-OH) ^[43]. Zusätzliche Kriterien bieten die $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Schwingungsbande im Infrarotspektrum bei 1070 cm^{-1} und das Massenspektrum mit den zu beobachtenden Fragmentierungen.

3.1.2 Variation der Chinonkomponente

3.1.2.1 Synthese von 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon)

Der Naturstoff Juglon ^[47] kann auf unterschiedliche Weise durch Oxidation mit Chromsäure ^[48, 49], Fremy's Salz ^[50], Peressigsäure ^[51], durch anodische Oxidation ^[52] oder durch photosensibilisierte Oxidation mit $^1\text{O}_2$ ^[53] synthetisiert werden.

3.1.2.1.1 Synthese durch photosensibilisierte Oxidation mit $^1\text{O}_2$

Griffiths et al. konnten in ihren Versuchen zur photosensibilisierten Oxidation von 1-Naphtholderivaten Juglon (**65**) in 70 %-iger Ausbeute synthetisieren ^[53]. Dabei bestrahlten sie eine Lösung aus 1,5-Dihydroxynaphthalin (**66**), durch die Sauerstoff geleitet wurde, mit einer Wolfram-Lampe in Gegenwart von Methylenblau als Sensibilisator.

Die einfache Reaktionsführung und die hohe Ausbeute machen dieses Verfahren für die Darstellung größerer Mengen interessant, zumal auch andere 1-Naphthole eingesetzt werden können.

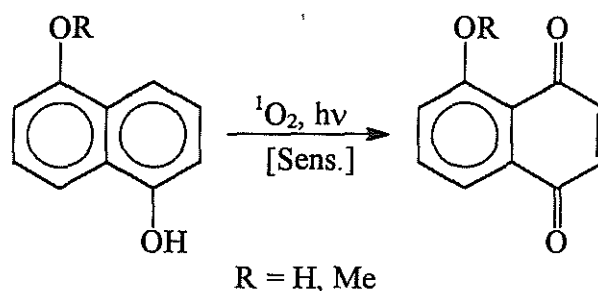


Abbildung 3.5: Photosensibilisierte Oxidation von 1-Naphtholderivaten

Juglon konnte nach diesem Verfahren in den Versuchen zu dieser Arbeit in 55 % Ausbeute erhalten werden. Es fällt nach Extraktion des Rückstandes der zur Trockne eingedampften Photolösung mit *n*-Hexan im Soxhlet-Extraktor als oranger Feststoff an.

Problematisch bei diesem Darstellungsverfahren sind die großen Lösungsmittelmengen. Da bei einer Konzentration von 10^{-2} mol/l in Methanol/Dichlormethan (1 : 9) bestrahlt wird, benötigt man, um ein Gramm Juglon bei einer angenommenen Maximalausbeute von 70 % darzustellen, 8.2 Liter Lösungsmittelgemisch. Derartige Lösungsmittelvolumen erweisen sich gegenüber dem in der Regel kleinen Maßstab typischer Laborsynthesen als ungeeignet. Einen Ausweg aus dieser Problematik bietet die Solarchemie. So könnte die Darstellung von Juglon oder von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (**55**) im Solarreaktor in größeren Maßstäben durchgeführt werden, zumal die Synthese mit Singulett-sauerstoff zu den erprobten Standardreaktionen der solaren Chemie gehört.

3.1.2.1.2 Synthese durch Oxidation mit Chromsäure

Aufgrund des großen Lösungsmittelbedarfes der photochemischen Darstellung wurde auf eine ältere Methode zur Darstellung von Juglon zurückgegriffen. Die Oxidation von 1,5-Dihydroxynaphthalin (**66**) mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure liefert nach Extraktion des Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan das orange Juglon in 12 %-iger Ausbeute ^[48].

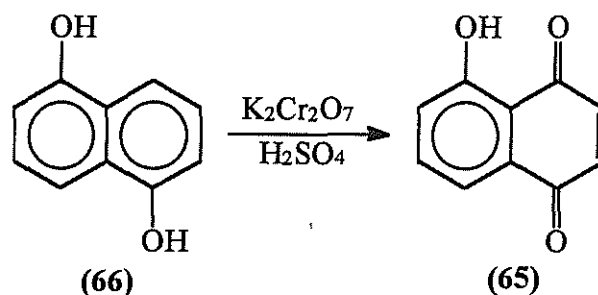
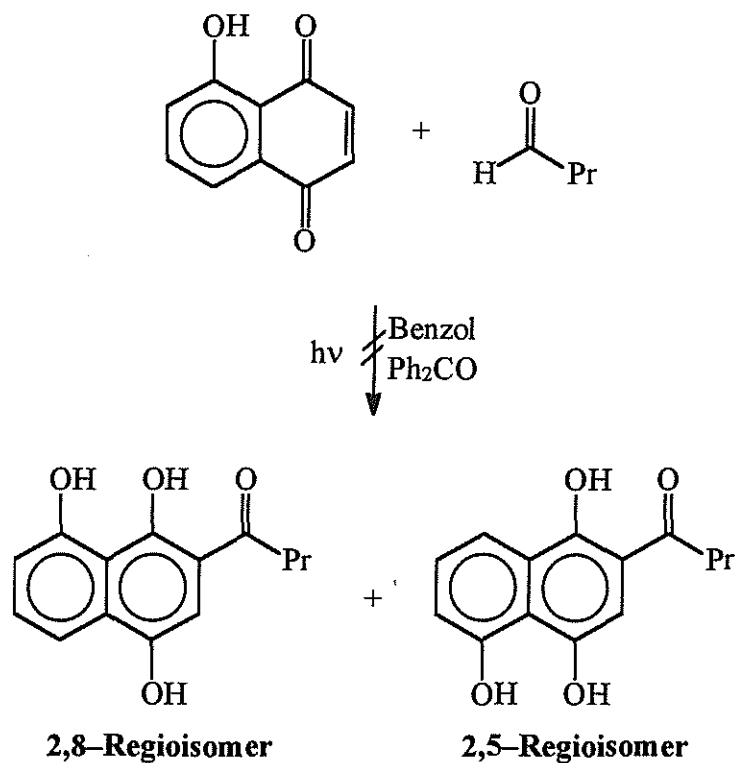


Abbildung 3.6: Oxidation von 1,5-Dihydroxynaphthalin mit Chromsäure

Die Identifizierung des Juglons erfolgt durch 1H -NMR und Massenspektroskopie. Das Massenspektrum zeigt die für Chinone zu erwartenden Fragmentierungen (Eliminierung von insgesamt 3 CO).

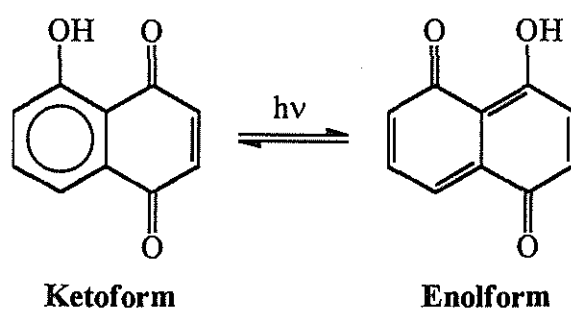
3.1.2.2 Photochemisches Experiment zur direkten Umsetzung von Juglon

In einem Bestrahlungsexperiment wurde Juglon mit Butanal unter „katalysierten“ Bedingungen umgesetzt. Nach photochemischer Acylierung sollte sich das 2,5- oder das 2,8-Regioisomer bilden.

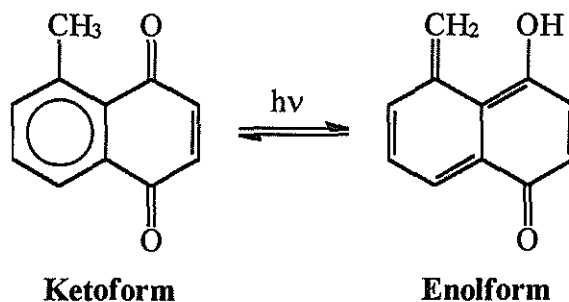


Nach mehrwöchiger Bestrahlung in einer „Merry-go-Round“ Apparatur hatte sich an den Wandungen der Pyrexröhrchen ein schwarzer Polymerfilm gebildet. Massenspektroskopische und dünnschichtchromatographische Untersuchungen der resultierenden Photolösung ergaben, daß sich das Juglon nicht mit Butanal umgesetzt hatte.

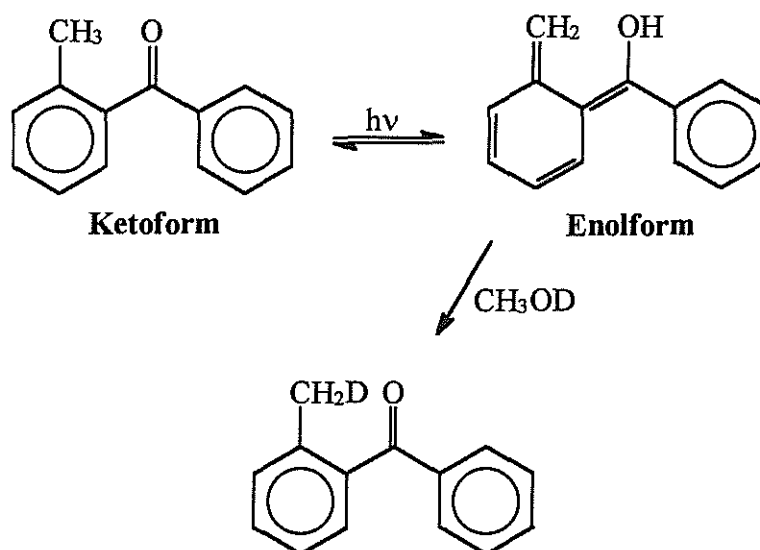
Es ist anzunehmen, daß sich Juglon in einer photochemischen Keto-Enol-Tautomerie in seine Enolform umwandelt, die dann in der photochemischen Acylierung nicht reagieren kann.



Ein entsprechendes Verhalten wird z.B. auch für 5-Methyl-1,4-naphthochinon angenommen ^[54].



Das Phänomen der Phototautomerie ist ferner bei aromatischen Ketonen mit einer Alkylgruppe in *ortho*-Stellung bekannt ^[55]. Durch Bestrahlung geht das Keton in seine Enolform über, die sich thermisch wieder in die Ausgangsform umwandelt. Durch H/D-Austauschexperimente kann die Enolform nachgewiesen werden.



3.1.2.3 Synthese von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon

Die Synthese von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (**55**) wird nach der Methode von *Garden et al.* durch Veretherung von Juglon mit Methyljodid durchgeführt ^[56].

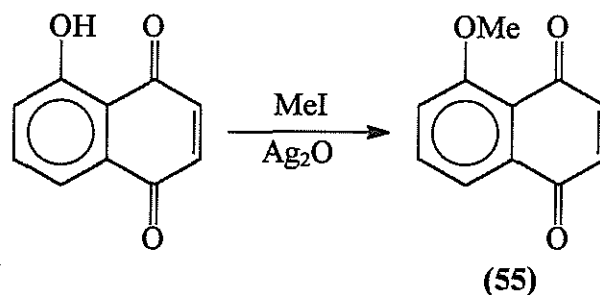


Abbildung 3.7: Veretherung von Juglon

Hierzu wird das Juglon in Chloroform gelöst und mit frisch gefälltem Silber(I)-oxid und Methyljodid versetzt. Durch die Zugabe von Silberoxid wird das Methyljodid aktiviert und der formal entstehende Iodwasserstoff als Silberiodid bzw. als Wasser abgefangen. Man läßt über Nacht rühren, bis eine Probe des Reaktionsgemisches in verdünnter Natronlauge keine Violettfärbung des Natriumsalzes des Juglons mehr zeigt. Nach dem Abfiltrieren erhält man den orangen Methylether in einer Ausbeute von 94 %.

Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt den entsprechenden M^+ -Massepeak und die charakteristischen Eliminierungen von CO. Das Protonenspektrum liefert die zu erwartenden Signale mit den dazugehörigen Aufspaltungsmustern.

3.1.2.4 Synthese von 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (Naphthazarin)

Bei der Reaktion von 1,5-Dinitronaphthalin (67) mit rauchender Schwefelsäure (Oleum, 20 % SO₃) und elementarem Schwefel entsteht gemäß der Vorschrift von *Charrier et al.* ^[57] das symmetrisch substituierte Naphthazarin (47) in einer Ausbeute von 80 % ^[57, 58, 59].

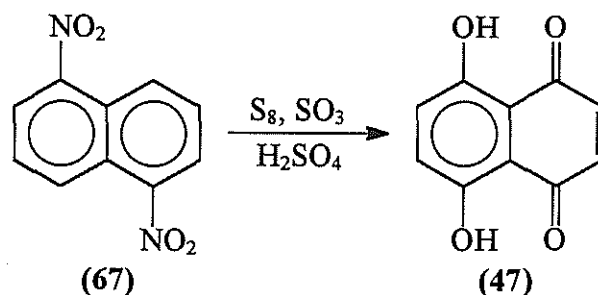


Abbildung 3.8: Darstellung von Naphthazarin

Die Synthese der dunkelroten Verbindung gestaltet sich aufgrund der größeren Mengen an konzentrierten Säuren als besonders schwierig und schlecht handhabbar, jedoch sind die Ausbeuten mit bis zu 80 % gut. Problematisch erscheint die Reinigung der resultierenden Verbindung. Durch Sublimation im Vakuum erhält man schwarz-grünlich schimmernde Kristalle, die jedoch noch immer mit anderen Produkten verunreinigt sind.

Zur Identifizierung dient das Schubstangen-Massenspektrum und das ^1H -Spektrum. Wegen der schlechten Löslichkeit in den deuterierten Standardlösungsmitteln CDCl_3 und DMSO-d_6 wurde das ^1H -NMR Spektrum in Aceton- d_6 aufgenommen. Statt der zu erwartenden drei Signalgruppen der Intensität 1 : 1 : 1 für die Hydroxyl-, die aromatischen und die olefinischen Protonen findet man nur zwei Singulets der Intensität 1 : 2 bei 11.9 ppm (2 OH-Protonen) und bei 7.25 ppm (4 Protonen). Die olefinischen Protonen sind aufgrund der ^{Tautomerie}Mesomerie des Naphthazarins nicht von den aromatischen Protonen zu unterscheiden und man findet im zeitlichen Mittel ein Singulett für alle vier Protonen.

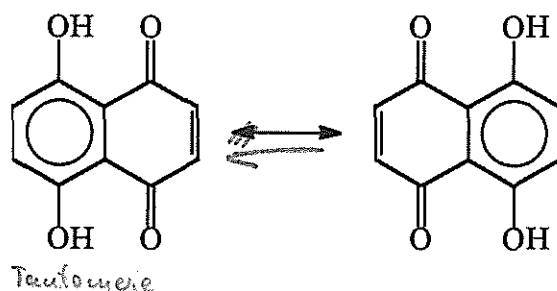


Abbildung 3.9: Mesomeriephänomen beim Naphthazarin

Der Versuch, das Singulett in einer Tieftemperaturmessung unterhalb der Koalensztemperatur bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 in die einzelnen Signale aufzu-

spalten, mißlang ^[60]. Das vorliegende statische ^{Tautomerie} Mesomeriephänomen kann demnach nicht „eingefroren“ werden ^[61].

Von Naphthazarinderivaten ist bekannt, daß sie in mehreren prototropen Isomeren auftreten können ^[62].

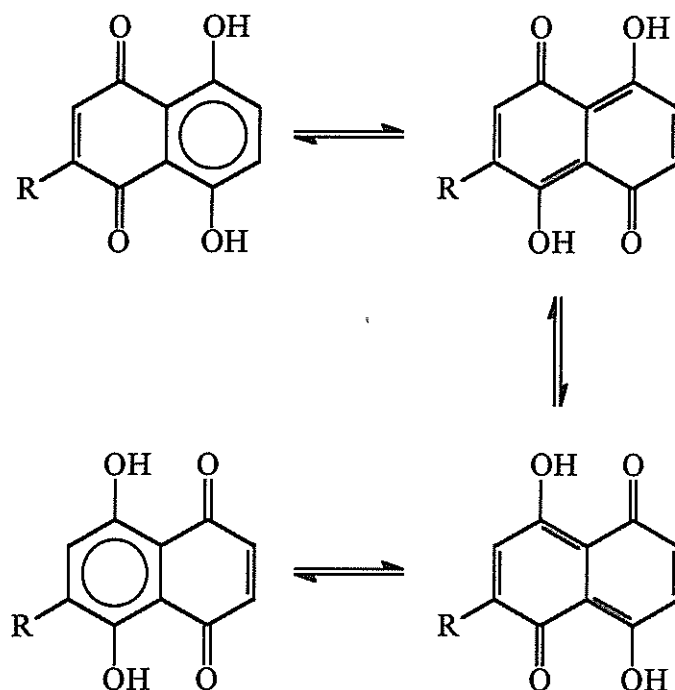


Abbildung 3.10: Prototrope Isomere von Naphthazarinderivaten

Auf den Einsatz des Naphthazarins in den photochemischen Experimenten wurde verzichtet.

3.1.3 Untersuchungen zur Regiochemie

Um die Anwendungsmöglichkeiten der photochemischen Acylierung von Chino-
nen in der organischen Synthese zu erschließen, sind Untersuchungen zur Re-
gioselektivität der Reaktion von besonderem Interesse. Beim unsubstituierten
1,4-Naphthochinon oder bei seinen symmetrisch substituierten Derivaten ist die
Kenntnis der Regiochemie nicht von Bedeutung, da zwischen den „formal“ ent-
standenen Regioisomeren keine Unterscheidung möglich ist.

Erst der Einsatz unsymmetrisch substituierter 1,4-Naphthochinonderivate liefert unterscheidbare Regioisomere.

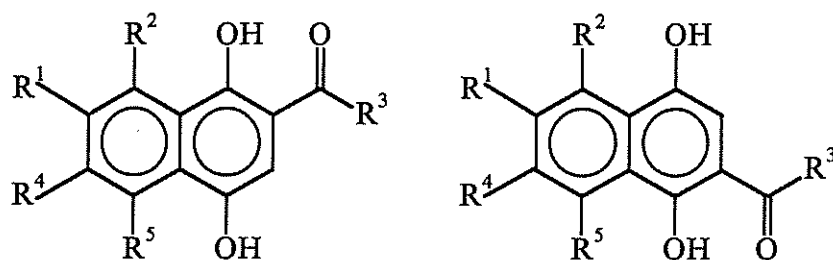


Abbildung 3.11: Regioisomere beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Naphthochinone

Da die Synthese des für die Darstellung von Pyranonaphthochinonen (**50**, **51**) wichtigen 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinons Gegenstand dieser Arbeit war, wurde das in der möglichen Retrosynthese als Syntheseäquivalent einzusetzende 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (**55**) dargestellt und in den Photoreaktionen untersucht.

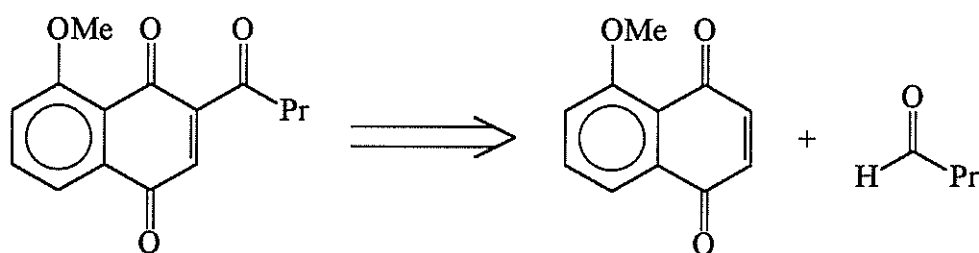


Abbildung 3.12: Mögliche Retrosynthese zur Darstellung von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon

Bei einem regiochemischen Verlauf der photochemischen Friedel-Crafts Reaktion sollte das 2,8- oder das 2,5-Regioisomer (**68**, **69**) bevorzugt gebildet werden, wobei das 2,8-Regioisomer in seinem Substitutionsmuster dem „Target Molekül“ (**52**) analog ist.

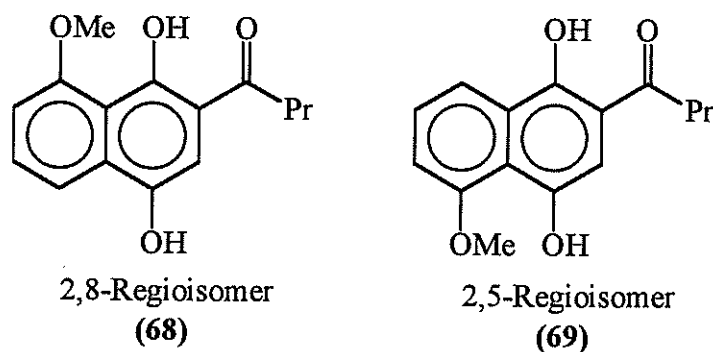


Abbildung 3.13: Mögliche Regioisomere bei der Umsetzung von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon mit Butanal

3.1.3.1 AM1- und Kraftfeldberechnungen

Um die Regiochemie der Reaktionen zwischen 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (55) und Butanal bzw. Benzaldehyd voraussagen zu können, wurden AM1- und Kraftfeldberechnungen an den möglichen Produktmolekülen durchgeführt [63, 64, 65, 66]

Zum Vergleich wurden ferner Berechnungen für das System 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (65) und Butanal angestellt.

Bei einem thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlauf sollte sich das thermodynamisch stabilere Regioisomer bilden. Die thermodynamische Stabilität wird dabei durch den „Heat of Formation“ Parameter (Bildungswärme) ΔH_f ausgedrückt.

3.1.3.2 Berechnungen am System 5-Methoxy-1,4-naphthochinon/Butanal

Das Ergebnis der theoretischen Berechnungen zeigt, daß das 2,5-Regioisomer gegenüber dem 2,8-Regioisomer thermodynamisch bevorzugt ist. Der Unterschied der „Heat of Formation“ $\Delta\Delta H_f$ beträgt dabei 3.84 kcal/mol .

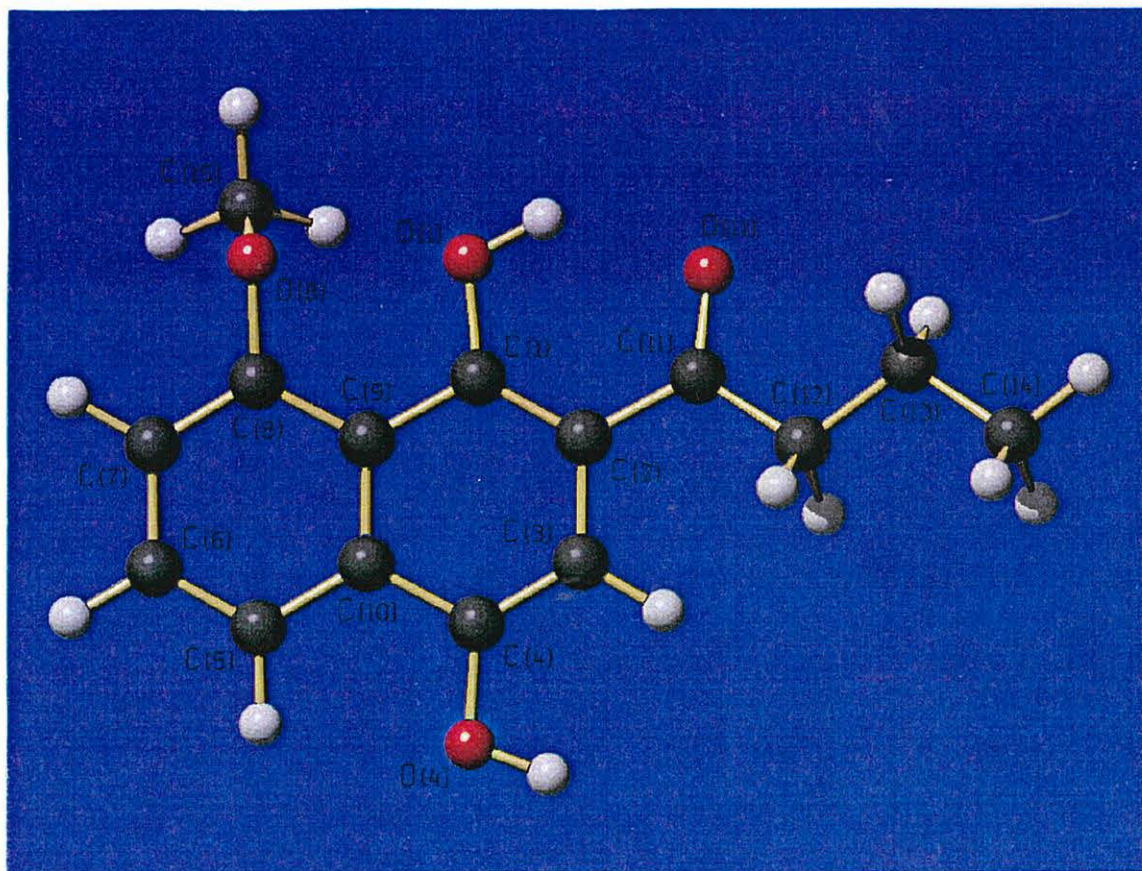


Abbildung 3.14: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,8-Regioisomers

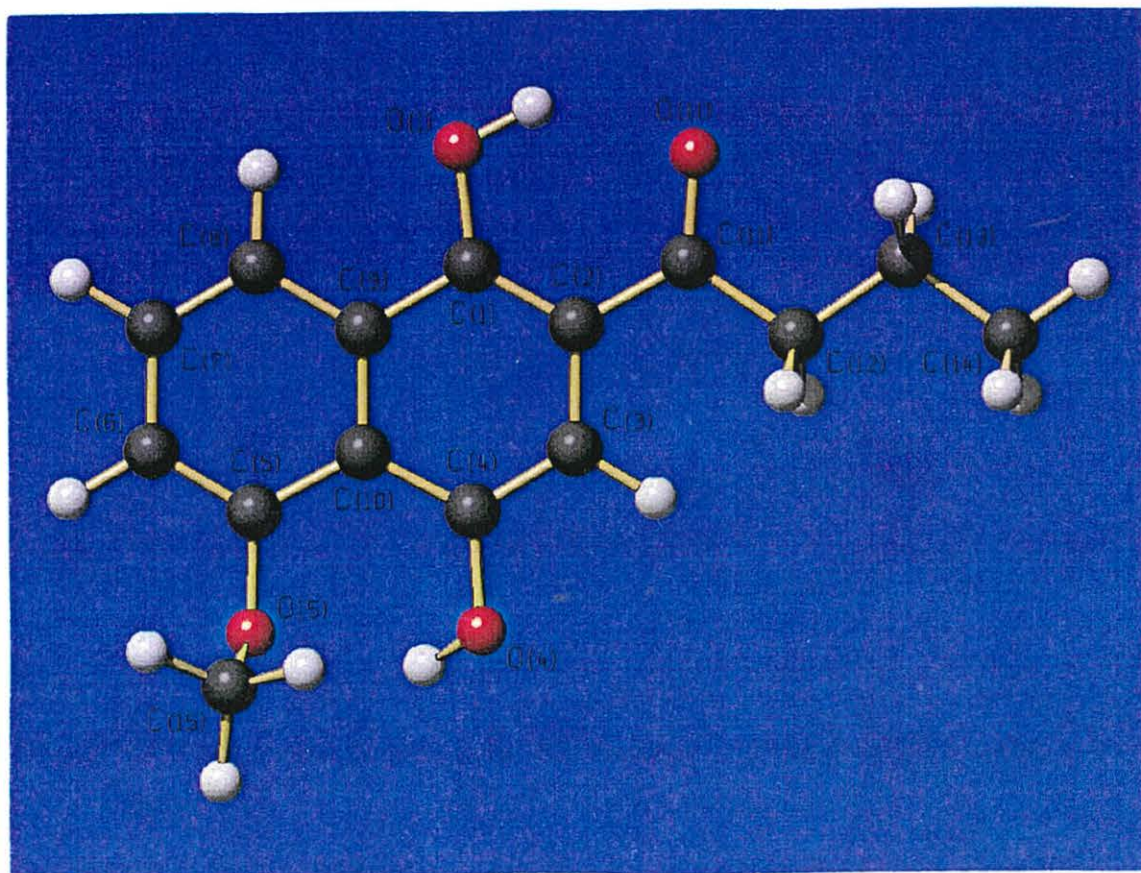
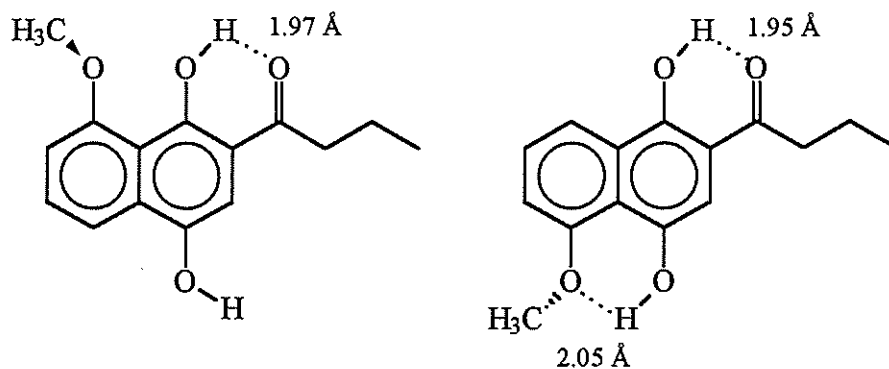


Abbildung 3.15: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,5-Regioisomers

Die Ursache der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilität der Regioisomere liegt in deren Fähigkeit zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Im 2,5-Regioisomer treten zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Längen 1.95 Å (OH(1)···O(11)) und 2.05 Å (OH(4)···O(5)) auf. Das 2,8-Regioisomer ist nur zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung der Länge 1.97 Å (OH(1)···O(11)) befähigt.



2,8-Regioisomer
 $\Delta H_f = -129.63 \text{ kcal/mol}$

2,5-Regioisomer
 $\Delta H_f = -133.47 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta\Delta H_f = 3.84 \text{ kcal/mol}$$

3.1.3.3 Berechnungen am System 5-Methoxy-1,4-naphthochinon/Benzaldehyd

Die theoretischen Berechnungen für das System 5-Methoxy-1,4-naphthochinon/Benzaldehyd führen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß das 2,5-Regioisomer gegenüber dem 2,8-Regioisomer thermodynamisch bevorzugt wird. Der Unterschied der „Heat of Formation“ $\Delta\Delta H_f$ beträgt dabei 3.46 kcal/mol .

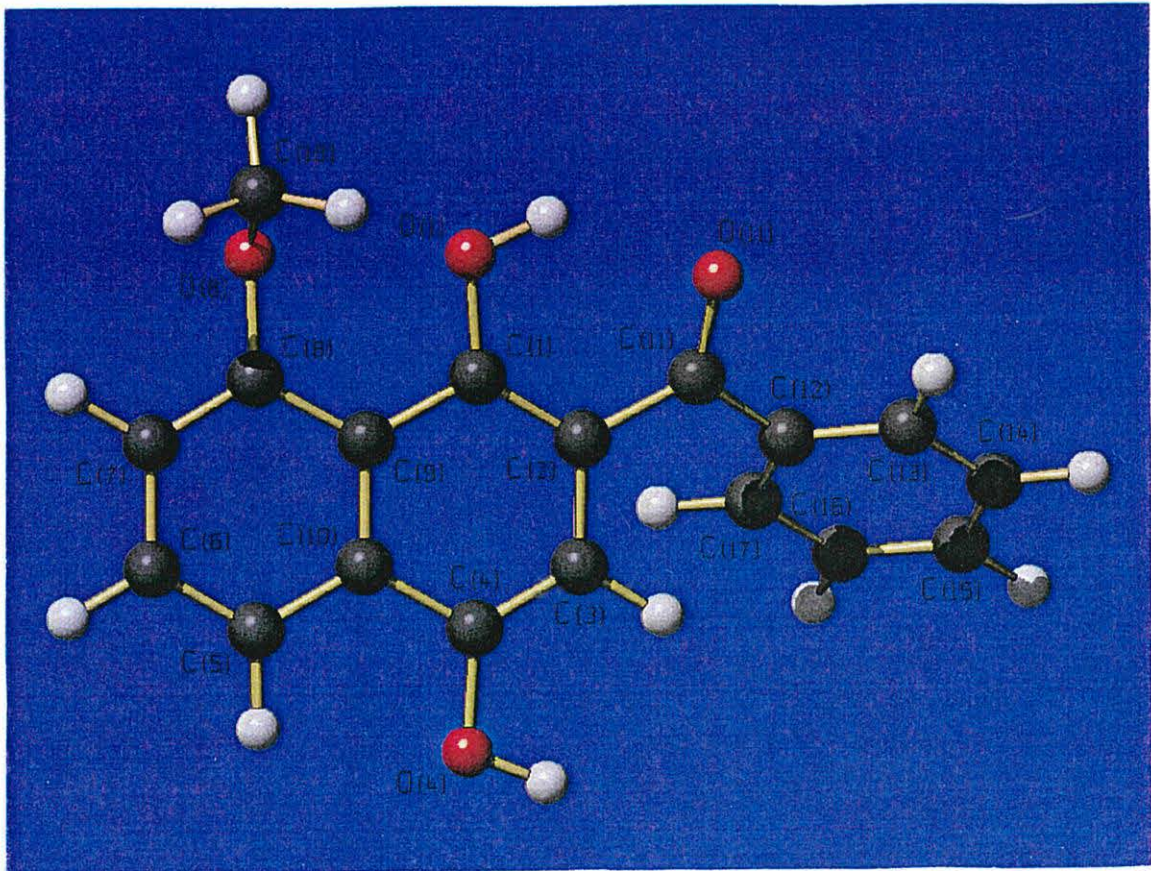


Abbildung 3.16: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,8-Regioisomers

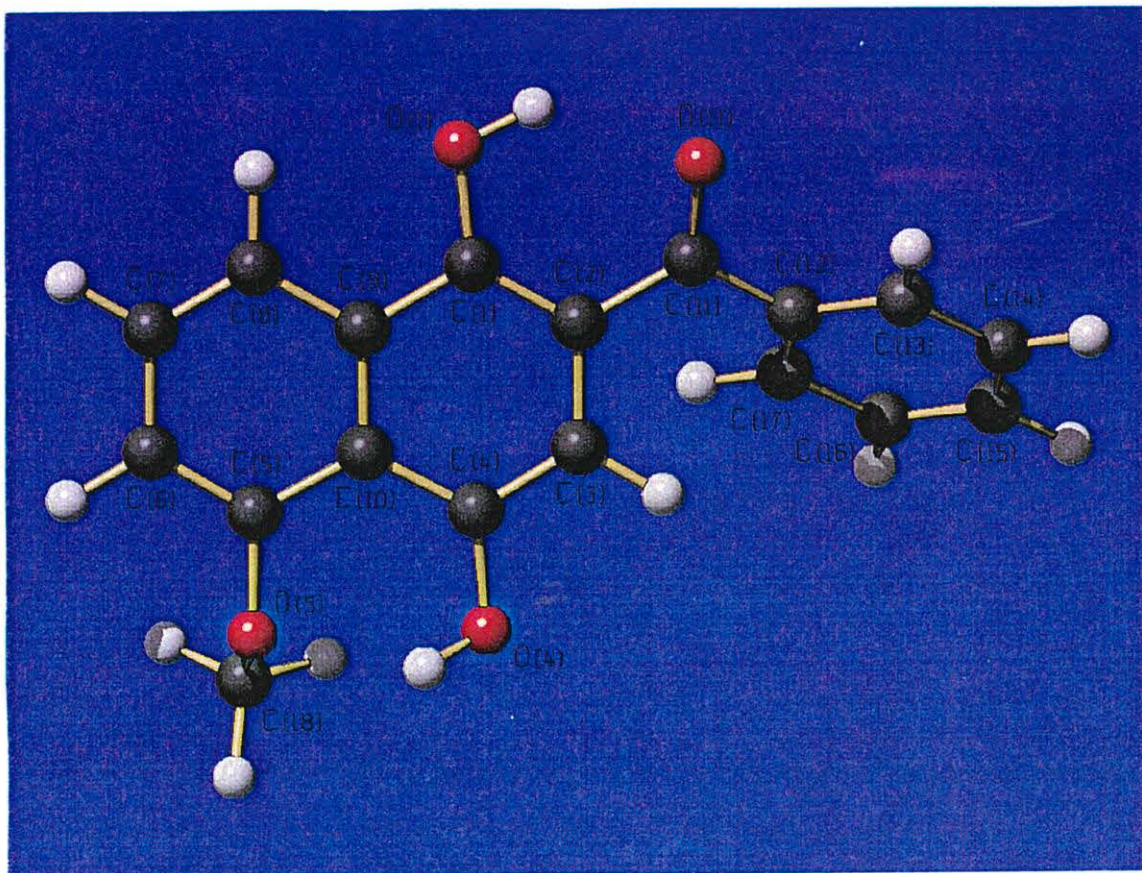
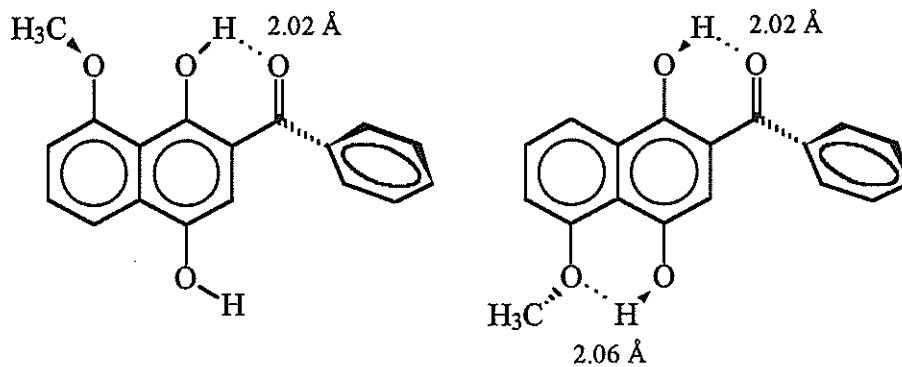


Abbildung 3.17: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,5-Regioisomers

Die Ursache der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilität der Regioisomere liegt auch hier in der Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Länge 2.02 Å (OH(1)···O(11)) und 2.06 Å (OH(4)···O(5)) innerhalb des 2,5-Regioisomers.



2,8-Regioisomer
 $\Delta H_f = -81.52 \text{ kcal/mol}$

2,5-Regioisomer
 $\Delta H_f = -84.98 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta\Delta H_f = 3.46 \text{ kcal/mol}$$

3.1.3.4 Berechnungen am System 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon/Butanal

Das Ergebnis der theoretischen Berechnungen für das System 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon/Benzaldehyd verdeutlicht, daß das 2,5-Regioisomer nur noch geringfügig stabiler gegenüber dem 2,8-Regioisomer ist. Der Unterschied der „Heat of Formation“ $\Delta\Delta H_f$ beträgt nur 0.4 kcal/mol .

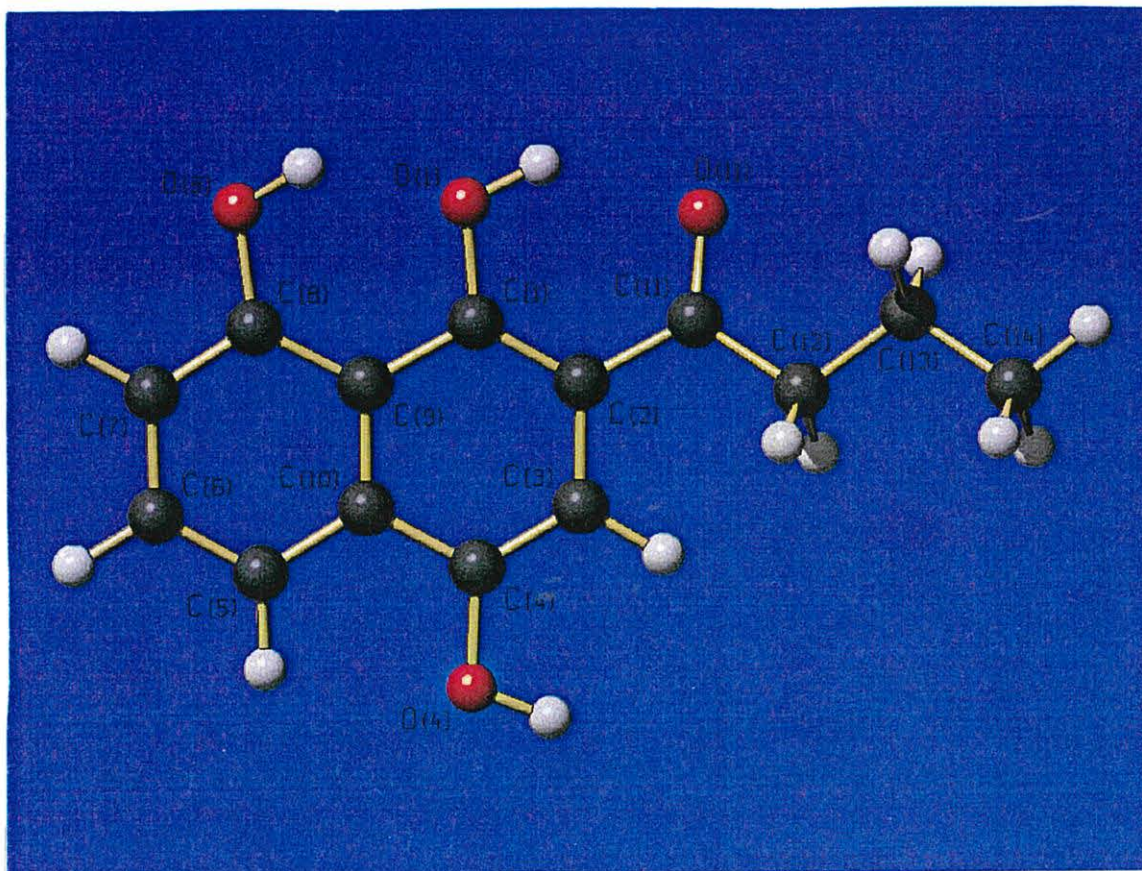


Abbildung 3.18: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,8-Regioisomers

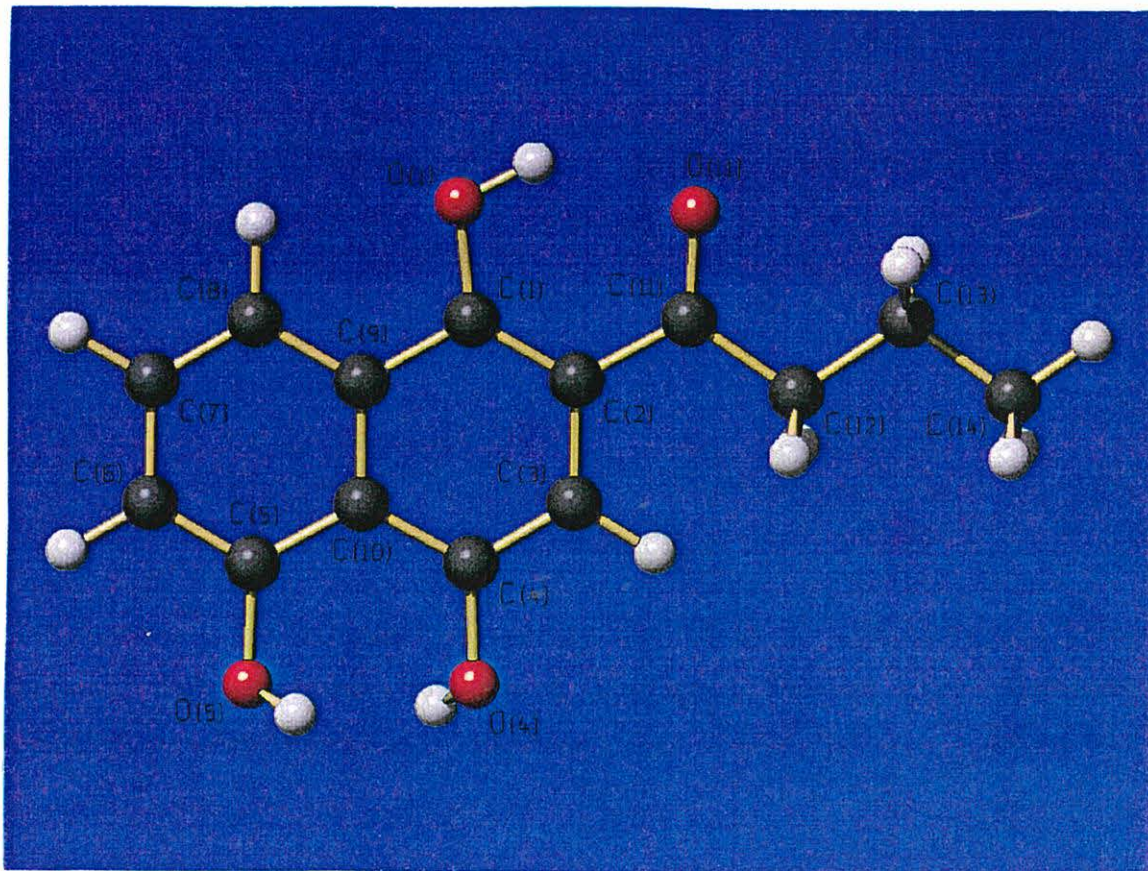
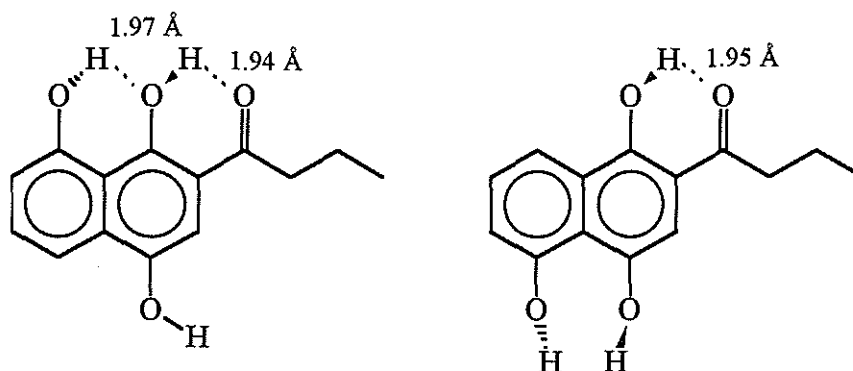


Abbildung 3.19: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,5-Regioisomers

Die deutliche Änderung der thermodynamischen Stabilität der Regioisomere basiert auf der Möglichkeit des 2,8-Regioisomers, zwei „gestaffelte“ intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Länge 1.94 Å (OH(1)···O(11)) und 1.97 Å (OH(1)···O(8)) auszubilden.



2,8-Regioisomer
 $\Delta H_f = -140.04 \text{ kcal/mol}$

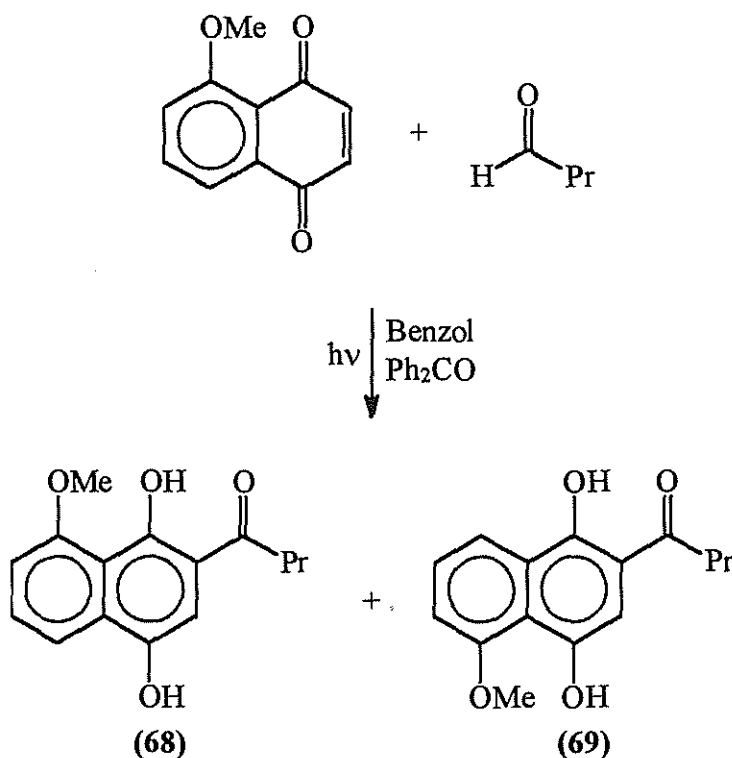
2,5-Regioisomer
 $\Delta H_f = -140.44 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta\Delta H_f = 0.4 \text{ kcal/mol}$$

Die Synthese der Verbindungen scheitert jedoch an der „Photostabilität“ des Juglons, daß sich vermutlich durch Phototautomerie in seine Enolform umlagert, aus der es nicht mehr reagieren kann.

3.1.3.5 Synthese von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon und 2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Die photochemische Reaktion zwischen Butanal und 5-Methoxy-1,4-naphthochinon unter „katalysierten“ Bedingungen liefert ein Produktgemisch der beiden möglichen Regioisomeren 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (68) und 2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (69). Für die eingesetzte Chinonkomponente ergibt sich ein Gesamtumsatz von insgesamt 61 %.



Das 2,8-Regioisomer 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (**68**) fällt während der Bestrahlung als beiger Feststoff aus der Photolösung aus und wird durch Umkristallisation aus Ethanol in einer Ausbeute von 19 % erhalten. Das 2,5-Regioisomer (**69**) kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel in 20 %-iger Ausbeute isoliert werden. Als zusätzliche Fraktion erhält man hierbei ein Gemisch beider Regioisomeren (22 % Ausbeute), wobei das 2,8-Regioisomer als Überschußkomponente (aus GC- bzw. GC/MS-Kopplungsanalysen) vorliegt. Die Trennung der Regioisomeren, z.B. via HPLC, konnte nicht mehr durchgeführt werden.

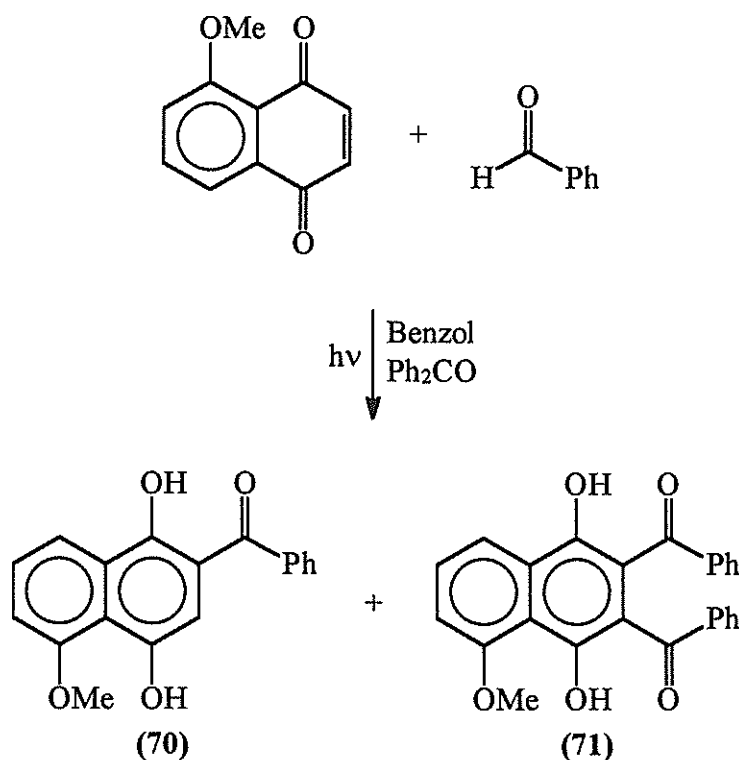
Durch die Umkristallisation aus Ethanol wurden vom 2,8-Regioisomer 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Die Identifizierung des 2,5-Regioisomers 2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie. Die Protonen der Hydroxylgruppen liefern jeweils ein Singulett bei 10.84 ppm bzw. bei 8.81 ppm [43].

Die Hydroxylprotonen des 2,8-Regioisomers sind aufgrund der vielseitigen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im ^1H -NMR-Spektrum nur bedingt zuzuordnen. Die Lagen der übrigen Protonen machen jedoch eine Unterscheidung vom 2,5-Regioisomer möglich.

3.1.3.6 Synthese von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon und 2,3-Dibenzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Die Synthese der Addukte 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (70) und 2,3-Dibenzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (71) erfolgt durch Umsetzung von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon mit Benzaldehyd und anschließender Trennung mittels Säulenchromatographie. Das Monoadditionsprodukt kann in 44 %-iger Ausbeute, das Bisadditionsprodukt in 28 %-iger Ausbeute isoliert werden, so daß sich bezüglich des eingesetzten Chinons ein Umsatz von 72 % ergibt.



Das Monoadditionsprodukt erhält man nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in Form roter Kristallnadeln, die röntgenstrukturanalytisch vermessen wurden.

Das Bisaddukt kann durch ^1H -NMR-Spektroskopie und durch Massenspektroskopie identifiziert werden.

3.1.3.7 Vergleich der simulierten und der experimentellen Strukturen

Aus den photochemischen Versuchen konnten für die Systeme 5-Methoxy-1,4-naphthochinon und Butanal bzw. Benzaldehyd zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, so daß ein Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Strukturen möglich wird.

3.1.3.7.1 Röntgenstruktur von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Die Röntgenstrukturanalyse der bräunlichen Kristallprismen zeigt, daß neben dem thermodynamische stabileren 2,5-Regioisomer auch das 2,8-Regioisomer gebildet wird.

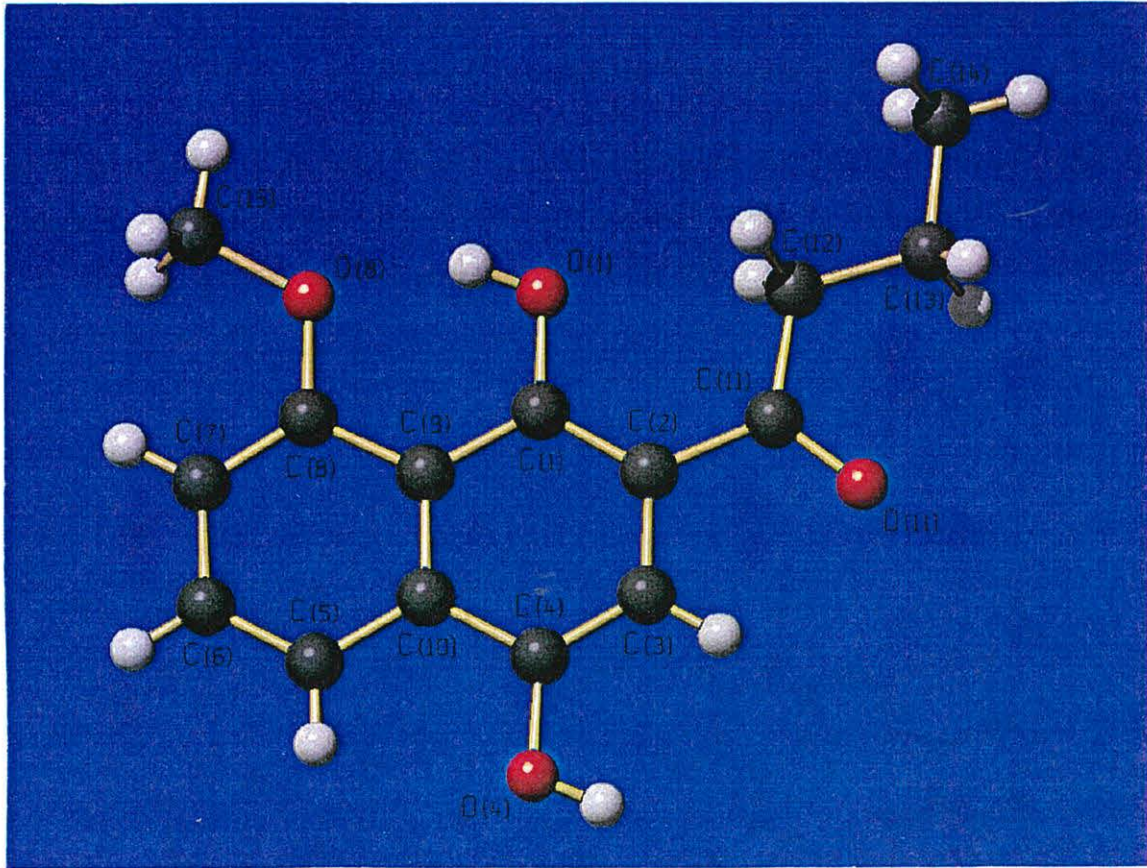
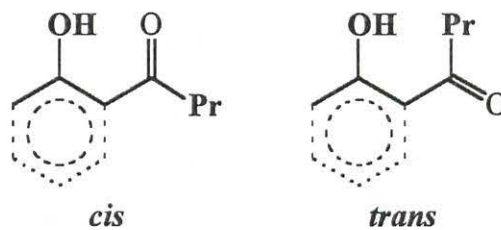


Abbildung 3.20: SCHAKAL Darstellung von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Ein Vergleich zwischen der simulierten und der ermittelten Struktur weist auf Unterschiede in der Orientierung verschiedener Substituenten hin. Während die Carbonylgruppe des Butanoylsubstituenten in der berechneten Struktur in *cis*-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe steht, entspricht die Orientierung in der röntgenstrukturanalytisch bestimmten Struktur der *trans*-Stellung. Aus diesen abweichenden Anordnungen ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten und Orientierungen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung.



Ferner basieren die theoretischen Berechnungen auf der Grundlage eines thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlaufes. Der tatsächliche Reak-

tionsverlauf kann jedoch kinetisch kontrolliert verlaufen und somit zu dem thermodynamisch weniger stabilen, kinetischen Regioisomer führen.

Eine genauere Betrachtung aller Wechselwirkungen für das experimentell gebildete Regioisomer zeigt, daß neben den intramolekularen insbesondere intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, die eine zusätzliche Stabilisierung ergeben.

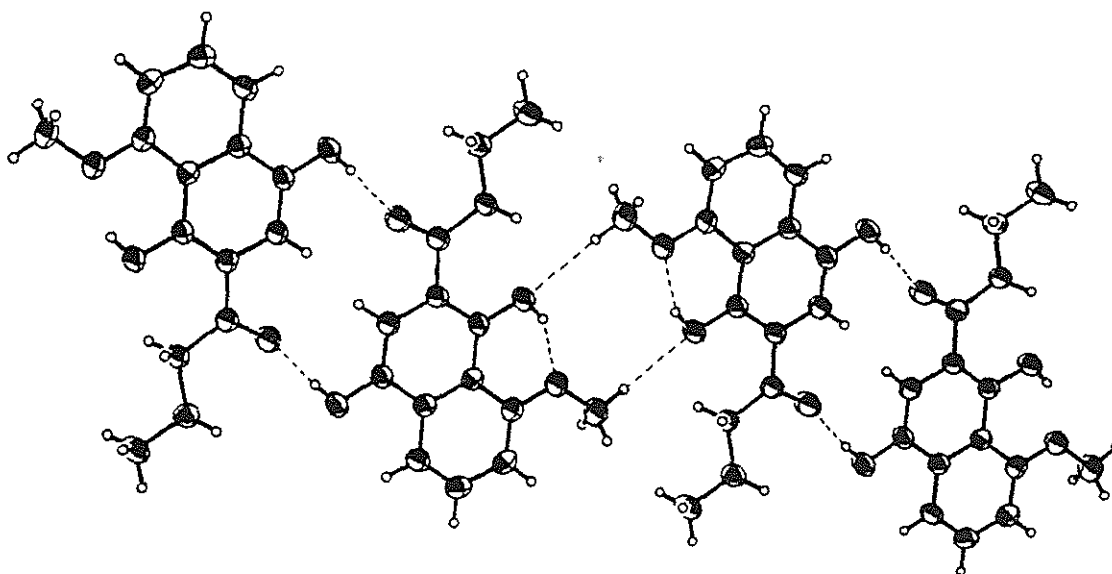


Abbildung 3.21: SHELX Darstellung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen

3.1.3.7.2 AM1-Berechnungen am System 5-Methoxy-1,4-naphthochinon/Butanal unter Berücksichtigung der aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Orientierung der Butanoylgruppe

Basierend auf den geometrischen Gegebenheiten aus der Röntgenstrukturanalyse von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon wurden die thermodynamischen Stabilitäten der möglichen Regioisomere neu berechnet^[66]. Die Ergebnisse zeigen, daß das 2,8-Regioisomer um $\Delta\Delta H_f = 2.54 \text{ kcal/mol}$ stabiler ist als das 2,5-Regioisomer.

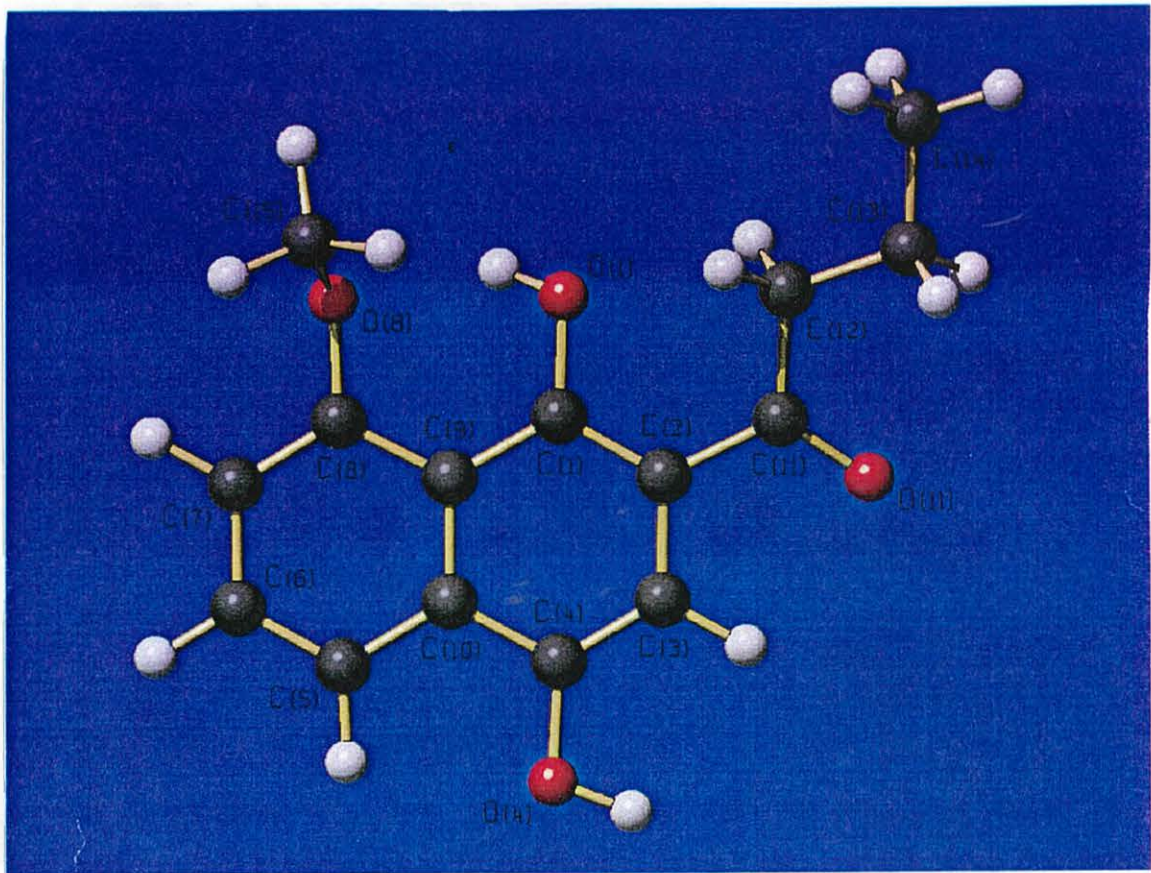


Abbildung 3.22: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,8-Regioisomers

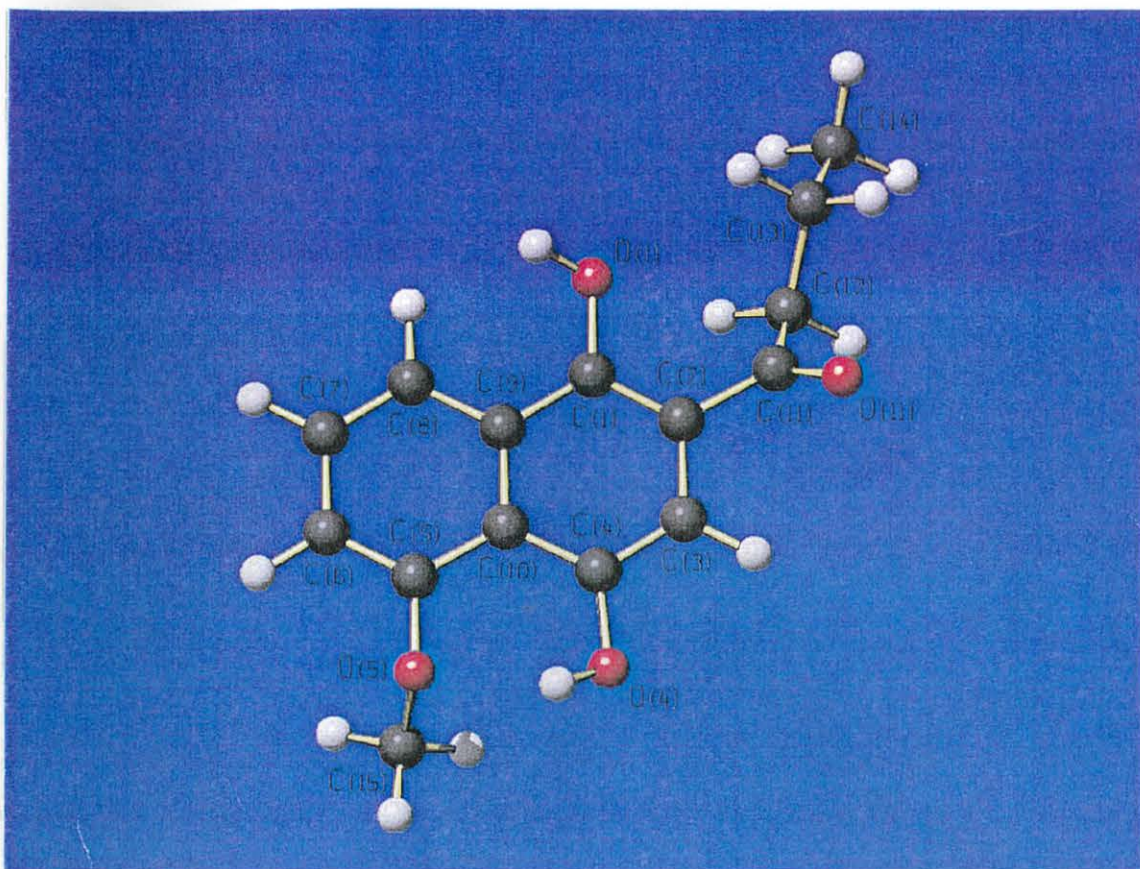
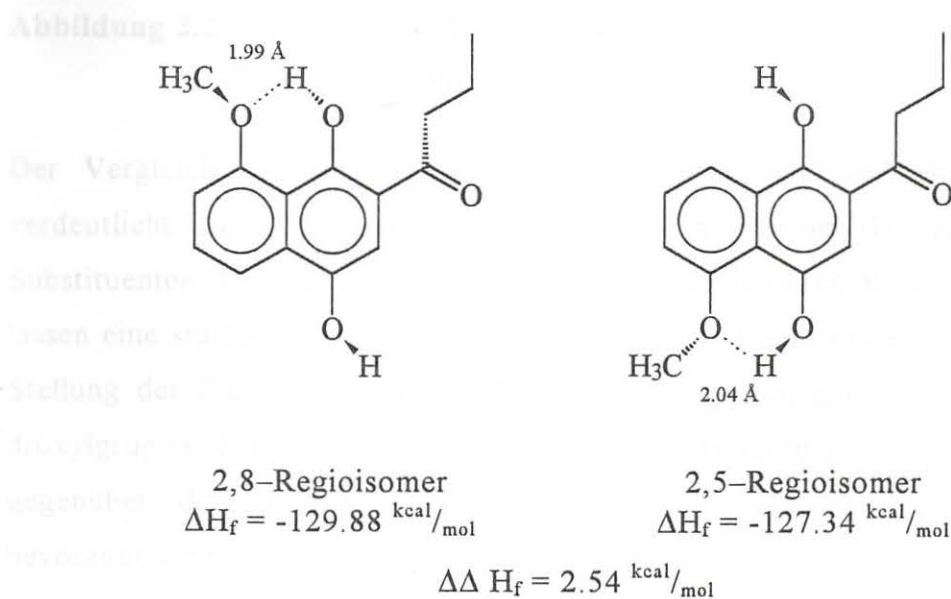


Abbildung 3.23: SCHAKAL Darstellung der simulierten Struktur (AM1) des 2,5-Regioisomers

Das 2,8-Regioisomers bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Länge 1.99 Å (OH(1)⋯O(8)) aus. Das 2,5-Regioisomer besitzt eine entsprechende Bindung der Länge 2.04 Å (OH(4)⋯O(5)).



3.1.3.7.3 Röntgenstruktur von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Die Röntgenstrukturanalyse der roten Kristallnadeln ergibt, daß gemäß den theoretischen Berechnungen nur das thermodynamisch stabilere 2,5-Regioisomer gebildet wird.

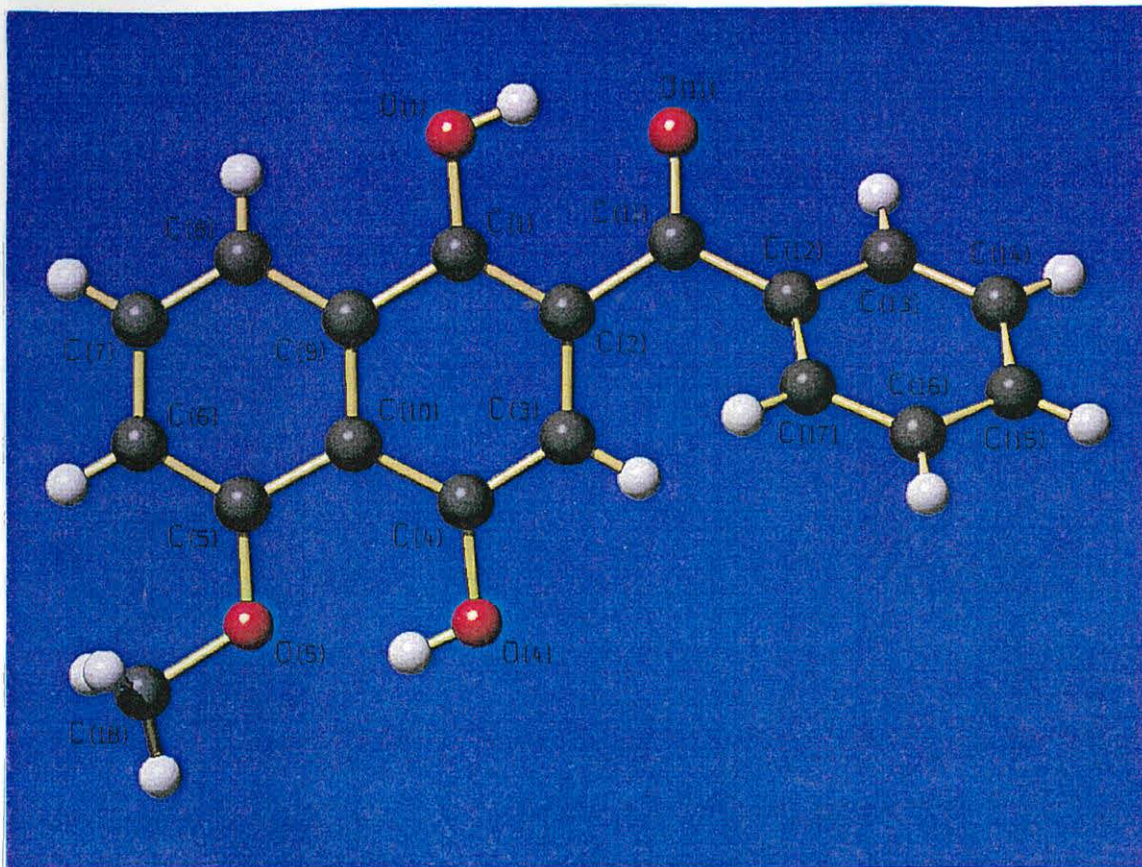


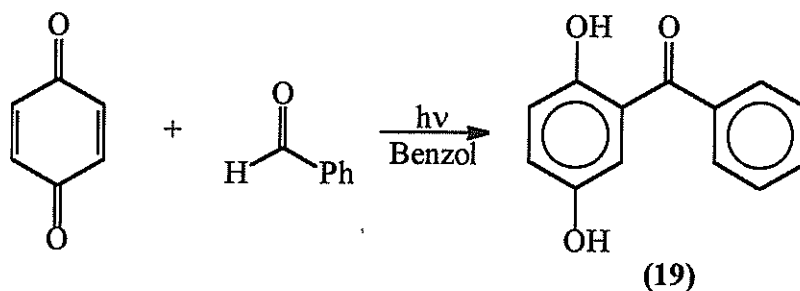
Abbildung 3.24: SCHAKAL Darstellung von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Der Vergleich der simulierten mit der experimentell ermittelten Struktur verdeutlicht die Übereinstimmung in den Orientierungen der verschiedenen Substituenten. Die sich daraus ergebenden intramolekularen Wechselwirkungen lassen eine stärkere Stabilisierung zu als beim 2,8-Regioisomer. In der *trans*-Stellung der Carbonylgruppe des Benzoylsubstituenten zur phenolischen Hydroxylgruppe kann eine mögliche sterische Hinderung des Phenylrestes gegenüber der Hydroxylgruppe vorliegen, so daß die *cis*-Orientierung bevorzugt wird.

3.1.4 Einsatz weiterer Chinonkomponenten

3.1.4.1 Synthese von 2-Benzoyl-1,4-dihydrobenzochinon

Die Umsetzung von 1,4-Benzochinon mit Benzaldehyd liefert nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das gelbe Photoprodukt (19) in einer Ausbeute von 45 %.

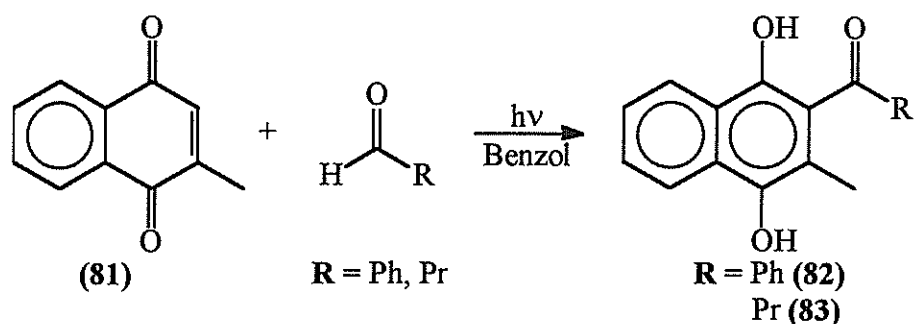


Die Identifizierung erfolgt durch Auswertung des ^1H - und des Massenspektrums, die die zu erwartenden Signale zeigen.

3.1.4.2 Einsatz von 2-Methyl-1,4-naphthochinon

Um die Stabilität von Substituenten in Nachbarschaft zu dem Reaktionszentrum des Chinongerüsts zu untersuchen, wurde 2-Methyl-1,4-naphthochinon (Vitamin K) (81) eingesetzt. Die Blockierung der möglichen zweiten Additionsposition durch die Methylgruppe verhindert zudem die Bildung von Bisadditionsprodukten.

Als Aldehydkomponenten wurden Butanal und Benzaldehyd verwendet, die unter „klassischen“ Bedingungen mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon umgesetzt wurden.



Die Photoprodukte (82) und (83) konnten massenspektroskopisch in der resultierenden Photolösung als Hauptprodukte nachgewiesen werden. Auf eine Isolierung wurde jedoch verzichtet.

3.1.5 Variation des Lösungsmittels

Da Benzol aufgrund seines toxischen Potentials für die Anwendung im Solarreaktor auszuschließen ist, wurde Butanal mit 1,4-Naphthochinon zu Vergleichszwecken in dem weniger toxischen Toluol unter den üblichen photochemischen Bedingungen umgesetzt.

Nach Beendigung der Bestrahlung und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte 2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (57) in einer Ausbeute von 35 % isoliert werden. Zum Vergleich liefert die analoge Bestrahlung in Benzol das Produkt in 78 %-iger Ausbeute.

Der deutliche Ausbeuteverlust kann auf mögliche Nebenreaktionen der radikalischen Intermediate mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Es bleibt ein wichtiges Ziel, Wasser als Lösungsmittel in den photochemischen Versuchen einsetzen zu können.

Gegebenenfalls könnten auch Untersuchungen in micellaren wäßrigen Lösungen, analog den Arbeiten von *Demuth et al.* [8], vielversprechende Ergebnisse liefern. Experimente in dieser Richtung stehen allerdings noch aus.

3.2 Oxidation zu den analogen Chinonderivaten

Die Oxidation der Photoprodukte eröffnet den Zugang zu den für die Darstellung von chinoiden Naturstoffen bedeutenden acylierten Chinonen.

Für diesen Reaktionsschritt sind zahlreiche Oxidationsmethoden anwendbar ^[40], von denen die Oxidation mit Silberoxid wegen ihrer milden Reaktionsbedingungen und einfachen Reaktionsführung ausgewählt wurde ^[67].

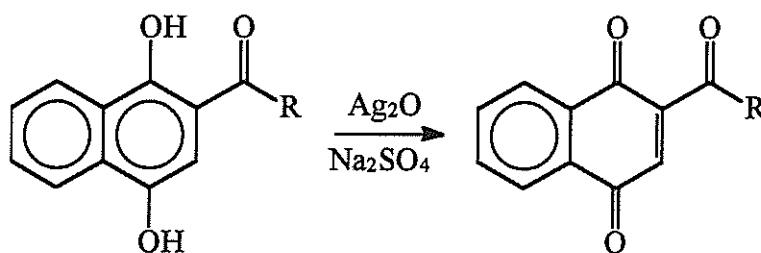


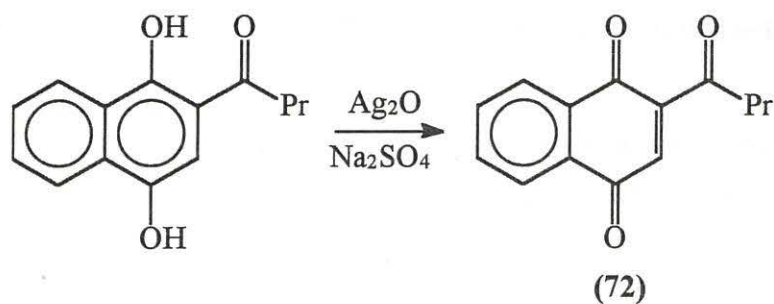
Abbildung 3.25: Oxidation mit Silber(I)-oxid

Das Hydrochinon wird in trockenem Ether gelöst und mit trockenem Natriumsulfat und Silber(I)-oxid gerührt. Das zugesetzte Trockenmittel bindet das bei der Reaktion entstehende Wasser.

Problematisch ist die anschließende Abtrennung des elementaren Silbers. Insbesondere die kleinen, kolloiden Partikel lassen sich nur durch mehrmalige Filtration entfernen. Nach Einengen des Filtrates auf ein kleineres Volumen kristallisiert das Chinon aus der Lösung aus.

3.2.1 Synthese von 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon

Die Oxidation von 2-Butanoyl-1,4-dihydronephthochinon ergibt das Produkt (72) in einer Ausbeute von 88 %.



Zur Identifizierung der Verbindung dienen die Signale der NMR- und massenspektroskopischen Analysen.

Die gelb-braunen Kristalle sind zur röntgenstrukturanalytischen Analyse geeignet und wurden von den Mitarbeitern der Röntgenstrukturanalyse analysiert.

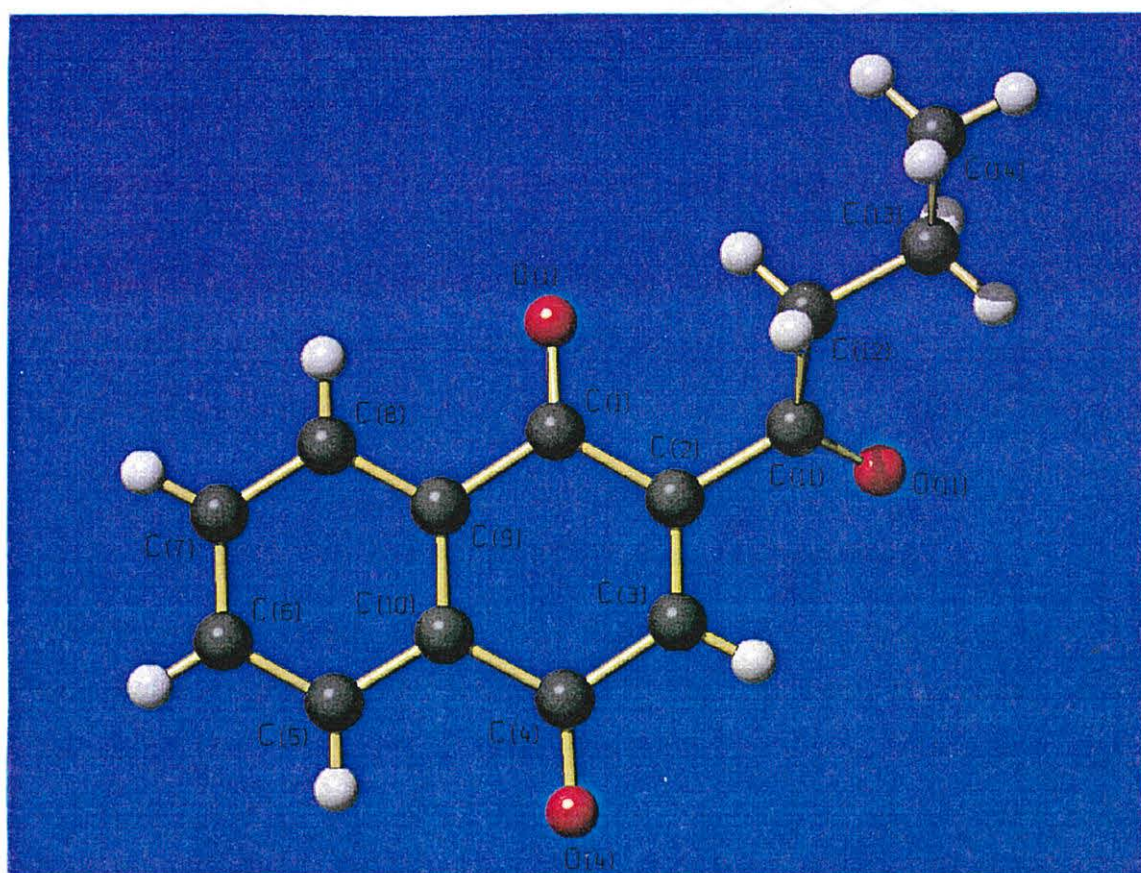
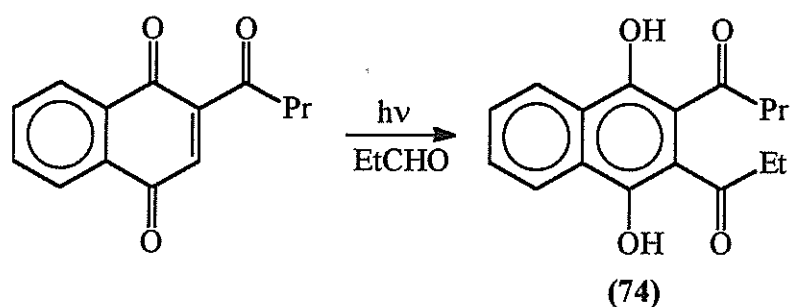


Abbildung 3.26: SCHAKAL Darstellung von 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon

3.2.1.1 Experiment zur Zweitsubstitution an 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon

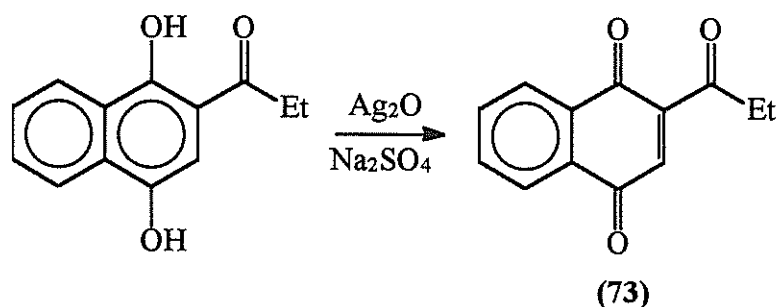
In einem Bestrahlungsröhrchen wurde eine benzolische Lösung aus 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon und Propanal unter den üblichen „klassischen“ Bedingungen in einer „Merry-go-Round“-Apparatur bestrahlt. Während der Bestrahlung fiel das gemischte Bisadditionsprodukt (74) als dunkelroter Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Die Identifizierung erfolgt durch das Schubstangen-Massenspektrum, das den M^+ -Massepeak und typische Fragmentierungen zeigt.



Eine genauere Charakterisierung des Feststoffes durch ^1H -, ^{13}C - oder IR-Spektroskopie wurde nicht durchgeführt.

3.2.2 Synthese von 2-Propanoyl-1,4-naphthochinon

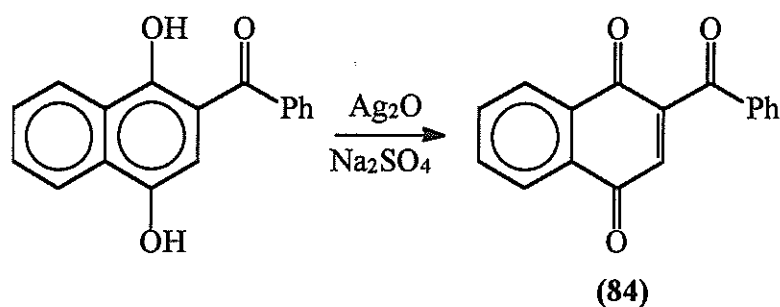
2-Propanoyl-1,4-naphthochinon (73) läßt sich durch Oxidation von 2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon in 94 %-iger Ausbeute darstellen.



Das IR-Spektrum zeigt die deutlichen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen bei ca. 1650 cm^{-1} . Auch die Auswertungen der NMR-Spektren decken sich mit den für das Produkt zu erwartenden Signalmultiplizitäten und Verschiebungen.

3.2.3 Synthese von 2-Benzoyl-1,4-naphthochinon

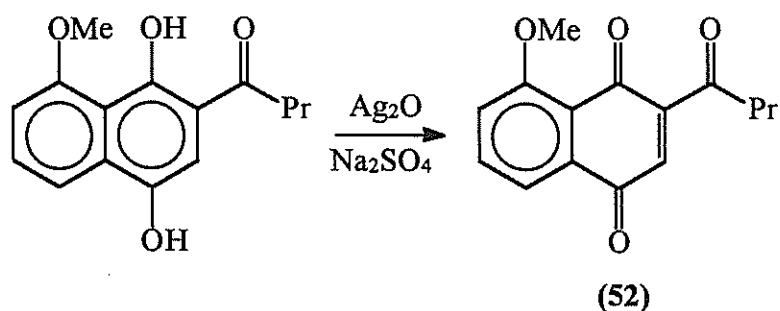
Nach Oxidation von 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon erhält man das gelbe Reaktionsprodukt (84) in einer Ausbeute von 53 %.



Die Verbindung kann durch Aufnahme der NMR- und IR-Spektren identifiziert werden. Im IR-Spektrum ist die deutliche $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} charakteristisch. Das Massenspektrum zeigt die typischen Eliminierungen von CO.

3.2.4 Synthese von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon

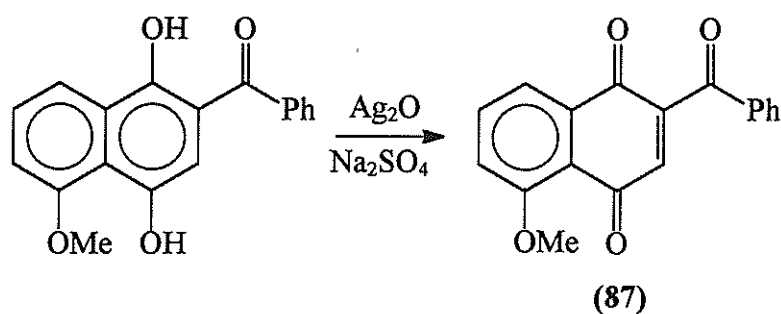
Das „Target Molekül“ 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon (52) entsteht als bräunlicher Feststoff bei der Oxidation von 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon in einer Ausbeute von 55 %.



Die Identifizierung gelingt durch Zuordnung der ^1H - und ^{13}C - NMR Signale. Weiterer analytische Methoden zur Charakterisierung der Verbindung wurden nicht mehr durchgeführt.

3.2.5 Synthese von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon

2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon (**87**) entsteht durch Oxidation von 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon in einer Ausbeute von 45 %.



Die Verbindung wurde durch Auswertung des ^1H -Spektrums identifiziert. Weiterer analytische Methoden zur Charakterisierung der Verbindung wurden nicht mehr durchgeführt.

3.3 Experimente zur Synthese wasserlöslicher Chinonderivate

Die Problematik toxischer Lösungsmittel wurde bereits mehrfach angesprochen. Um Wasser als nichttoxisches Lösungsmittel einsetzen zu können, wurden in den Versuchen zu dieser Arbeit zwei mögliche Synthesewege zur Darstellung wasserlöslicher Chinone eingeschlagen. Ausgangsverbindung war in beiden Fällen das unsymmetrisch substituierte 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (**65**).

3.3.1 Umsetzung von Juglon mit 1,3-Propansulton

Aus der Calixarenchemie ist die Umwandlung der Phenolfunktion in die Sulfonatfunktion mit 1,4-Propansulton (75) bereits bekannt [68, 69].

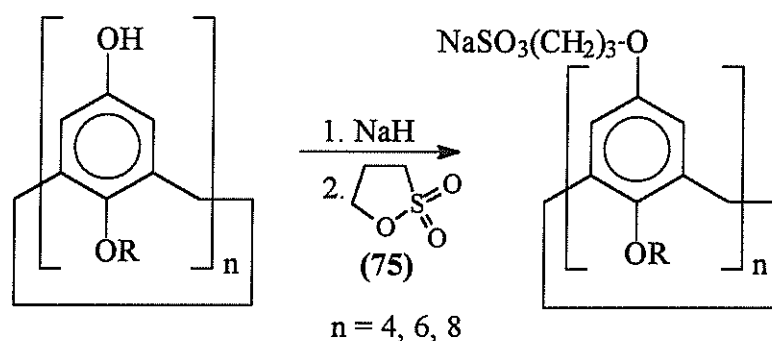


Abbildung 3.27: Umwandlung von Calixarenen in wasserlösliche Sulfonate

Analog dieser Synthese wurde Juglon in trockenem THF zunächst mit einem Überschuß an Natriumhydrid und anschließend mit 1,4-Propansulton in einer Argonatmosphäre versetzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung und dem Aufnehmen des Rückstandes in Wasser wurde durch Aussalzen mit Natriumchlorid oder Natriumacetat eine Isolierung des Produktes versucht, die aber erfolglos verlief. Auch die Isolierung durch Überführung in die Sulfonsäure mit verd. Salzsäure und anschließender Extraktion mit Ether bzw. Dichlormethan führte zu keinem Ergebnis.

3.3.2 Umsetzung von Juglon mit Chloressigsäure

Die Reaktion mit Chloressigsäure (76) zu den entsprechenden Carbonsäuresalzen dient zur Identifizierung von Phenolen [70, 71, 72]. Der Einsatz von Chloressigsäure hat den Vorteil, daß die Verbindung im Vergleich zum teuren 1,4-Propansulton sehr billig ist.

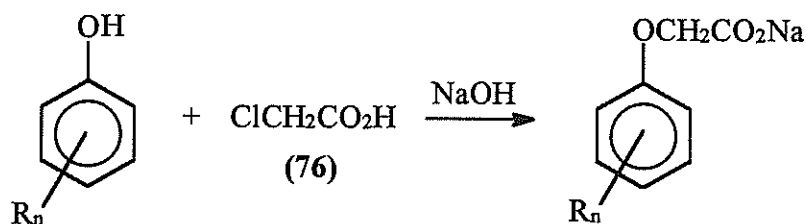


Abbildung 3.28: Umwandlung von Phenolderivaten in wasserlösliche Carbonsäuresalze

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift wurde Juglon zunächst mit verd. Natronlauge und danach mit Chloressigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erhitzen unter Rückfluß mit verd. Salzsäure angesäuert. Der Versuch, die Carbonsäure durch Extraktion mit Ether oder Dichlormethan von der wäßrigen Phase abzutrennen, mißlang.

3.4 Bau eines einfachen Solarreaktors

Für spätere Untersuchungen im Sonnenlicht wurde ein einfacher Solarreaktor konstruiert und von den Mitarbeitern der Glasbläser- und der Feinmechanikerwerkstatt des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Münster gebaut.

Der **CFSR**-Reaktor (**C**ontinuous **F**low **S**olar **R**eactor ^[73]) basiert auf dem Konzept eines starren, der Sonne nicht nachführbaren Rinnenreaktors mit permanentem Umlauf der Reaktionslösung.

Kernstück der Anlage sind zwei Pyrex-Glasröhren (für $\lambda \geq 300$ nm) mit innenliegenden Wasserkühlern. Das Außenrohr hat einen Durchmesser von 4,6 cm bei 2,3 mm Wandstärke und eine Länge von 1 m bis zu den Schliffansätzen. Der innere Kühler hat eine Länge von ca. 90 cm, einen Durchmesser von 2,62 cm und eine Wandstärke von 2 mm. An den Enden des Kühlers sitzen, um ca. 45° zueinander versetzt, zwei GL-14 Ansätze für die Kühlschläuche. Um dem gesamten System an den Übergängen der einzelnen Glasteile eine gewisse Flexibilität zu geben, wurden Kugelschliffe (mit eingearbeitetem Teflondichtungsring) der Norm KS 40 verwendet, die mit entsprechenden Metallklammern

angezogen werden können. Das gewählte Prinzip des gekühlten Reaktorrohres ermöglicht die Bestrahlung bei annähernd konstanter Temperatur. Bei den typischen Solarreaktoren der Solarfarmklasse wird die umgewälzte Reaktionslösung extern an einem Wärmetauscher außerhalb des Bestrahlungsraumes gekühlt. Dadurch ergibt sich für den Bestrahlungsraum eine zu- meist, je nach Sonnenintensität, erhöhte Temperatur.

Am unteren Ende eines Reaktionsrohres befindet sich ein Abfließhahn, der das Entleeren des Röhrenvolumens ermöglicht.



Abbildung 3.29: Aufnahme des einfachen CFSR-Reaktors

Die Reaktionsröhren sind von gewölbten, hochglanzpolierten V₂A-Blech^{en} ummantelt, um die Sonnenstrahlung zu reflektieren und die Effizienz der Strahlung zu erhöhen. Durch die gewölbten Bleche wird jedoch keine Linienfokussierung wie bei den technisch ausgereifteren Solarfarmreaktoren erreicht.

Das Vorratsgefäß aus Pyrex-Glas besitzt bei einer Breite von 9 cm und einer Höhe von 35 cm (bis zu den Schliffansätzen) ein maximales Fassungsvermögen von ca. 2 Litern. Etwas oberhalb des Abflusses ist eine gedeckelte D1-

Glasfritte (Durchmesser: 2 cm) mit Zuleitungsrohr angebracht, die eine Entgasung der Lösung mit einem Inertgas oder die Durchführung von Experimenten mit gasförmigen Reaktanten (z.B. Oxidationen mit Singulett-sauerstoff) ermöglichen soll. Seitlich am oberen Zufluß wurden ein Einwegehahn und ein Kegelschliff NS 14.5 angebracht, so daß ein Druckausgleich, z.B. durch einen Blasenähler, ermöglicht wird. Das Vorratsgefäß ist seitlich, etwas unterhalb der U-förmigen Reaktorrohre an dem Haltegestänge angebracht, so daß die Reaktionslösung von oben in das Gefäß hineinströmt.

Zum Umwälzen der Lösung wird eine Kreiselpumpe mit Magnetantrieb der Firma *Little Giant* (Typ 2-MD-SC) verwendet. Die Pumpe ist für den Dauerbetrieb ausgelegt und besonders gut für das Fördern von verschiedenen Lösungsmitteln geeignet. Sie besitzt eine maximale Förderleistung von $30 \frac{1}{\text{min}}$, die jedoch durch eine Verengung am Pumpenausgang gedrosselt wird. Durch den dichtunglosen Doppelmagnetantrieb wird ein leckfreies Arbeiten ermöglicht. Da zudem der Pumpenkopf vom Antriebsmotor getrennt ist, kann eine Gefährdung durch Kontakt der Lösung mit dem heißen Motor oder durch Funkenbildung ausgeschlossen werden ^[74]. Am Pumpeneingang ist ein PE-Entnahmehahn angebracht, um das Vorratsgefäß und den Pumpenraum zu entleeren.

Das Befüllen des Reaktors geschieht über ein T-Stück mit aufgesetztem NS 29 Kegelschliff, das seitlich an einem der Reaktionsrohre angebracht ist.

Die einzelnen Glasteile sind über Teflonschläuche verbunden, die zwar chemisch inert, wegen ihrer Wandstärke jedoch wenig flexibel sind.

Das Gestell aus V₂A-Profilrohr der Kantenlänge 2 cm und 3 cm ermöglicht das Anheben und Absenken der Reaktoröhrenkonstruktion, so daß verschiedene Anstellwinkel zur einfallenden Sonnenstrahlung möglich sind.

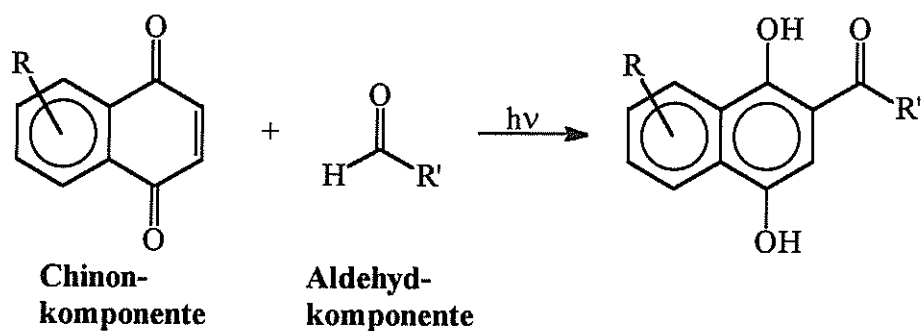
Zum Schutz gegen eine mögliche Kontamination des Stellgeländes durch auslaufende Lösungsmittel wird der Solarreaktor in einer Auffangwanne aus PVC aufgestellt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

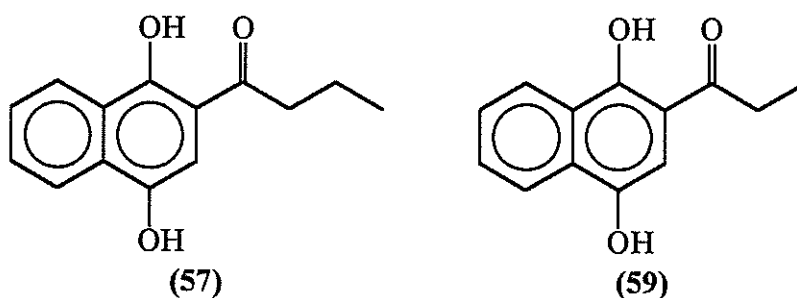
4.1 Zusammenfassung

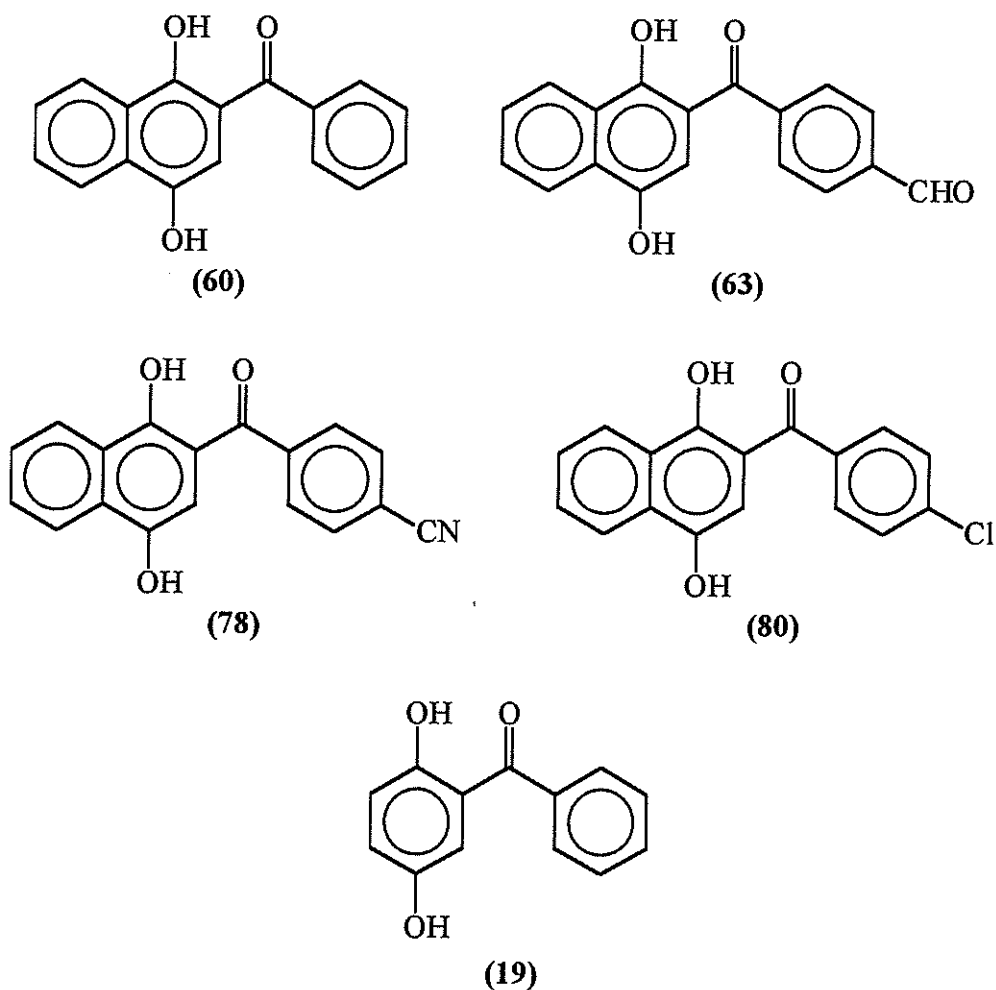
Ziel dieser Arbeit war es, Untersuchungen zur photochemischen Acylierung von Chinonen durchzuführen, um, in Hinblick auf eine mögliche Nutzung in der Solarchemie, deren synthetisches Potential zu erschließen.

Hierzu wurden unterschiedliche Aldehyde mit verschiedenen Chinonen umgesetzt.

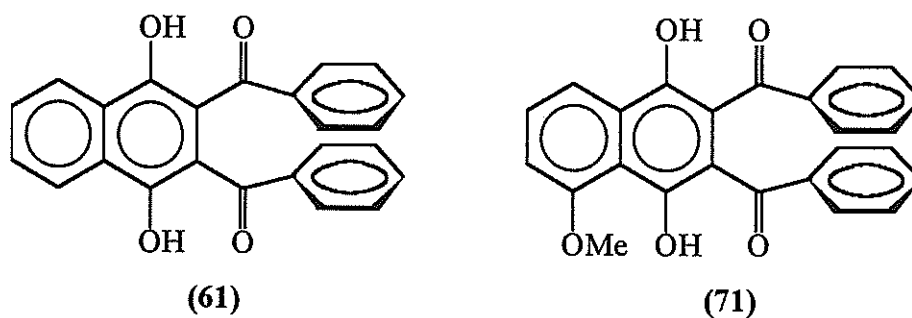


In den Versuchen zu dieser Arbeit konnten verschiedene aliphatische und aromatische Aldehyde an 1,4-Naphthochinon, bzw. 1,4-Benzochinon addiert werden, wobei die Darstellung der Verbindungen (59), (63) und (78) erstmalig durchgeführt wurde.



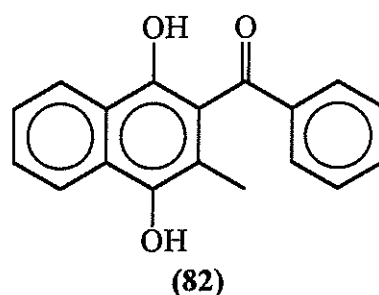
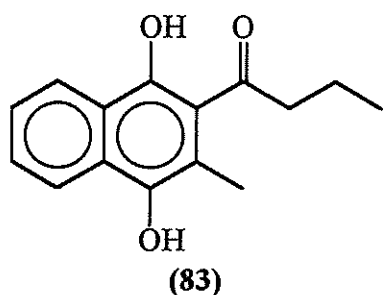


Neben den Monoadditionsprodukten konnten bei den Photoreaktionen mit Benzaldehyd als Aldehydkomponente die bislang unbekanntenen Bisadditionsprodukte 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61) und 2,3-Dibenzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (71) isoliert und charakterisiert werden.

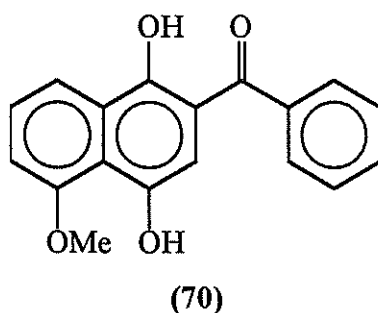
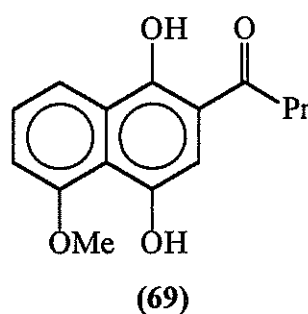
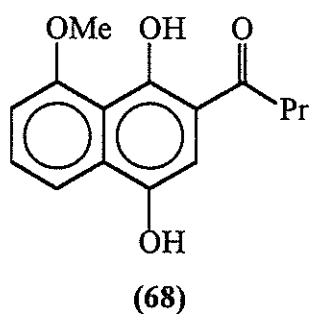


Um die Bildung derartiger Bisaddukte durch Blockierung der zweiten Additionsposition zu unterbinden und um den Einfluß einer Seitenkette in Nachbarschaft zum Reaktionszentrum am Chinonring zu untersuchen, wurde 2-

Methyl-1,4-naphthochinon eingesetzt. Die entsprechenden Monoadditionsverbindungen (**82**, **83**) mit Butanal und Benzaldehyd konnten dabei in den resultierenden Photolösungen als überwiegende Hauptkomponenten massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

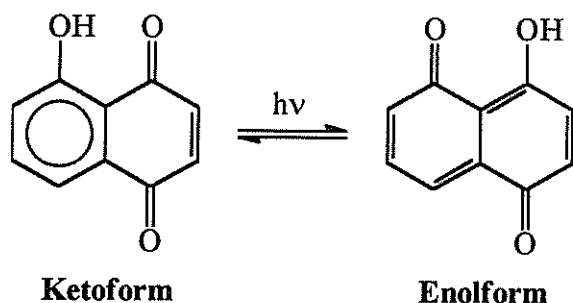


Die erstmalig angestellten Untersuchungen zur Regiochemie am unsymmetrisch substituierten 5-Methoxynaphthochinon (**55**) haben gezeigt, daß bei der Reaktion mit Butanal beide Regioisomere (**68**) und (**69**) isoliert werden können. Beim Einsatz von Benzaldehyd erhält man, analog den quantenchemischen Berechnungen, das 2,5-Regioisomer (**70**) als einziges Regioisomer.

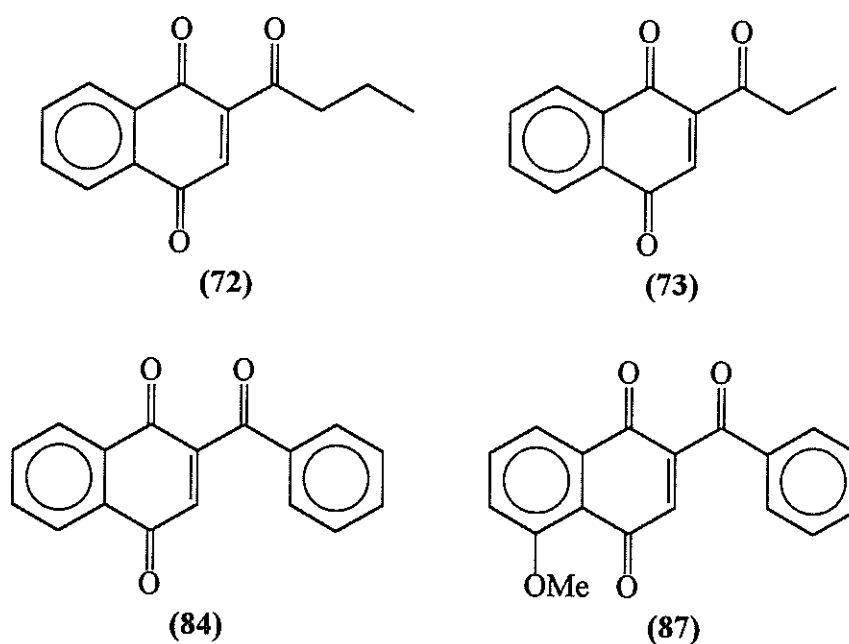


Der Versuch, Juglon (**65**) direkt durch Belichtung mit Butanal in Benzol zu den entsprechenden Photoprodukten umzusetzen, mißlang. Es ist anzunehmen, daß

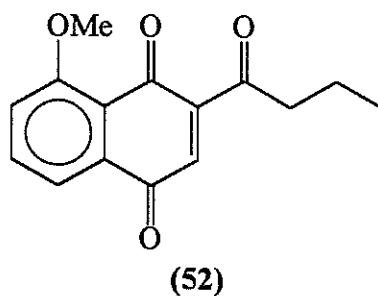
sich Juglon durch Phototautomerie in seine Enolform umwandelt, aus der es nicht mehr im Sinne der photochemischen Acylierung reagieren kann.



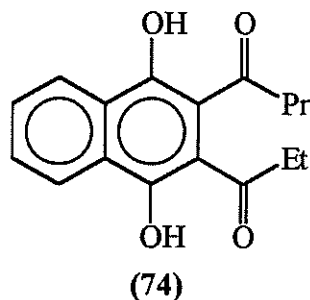
Die Oxidationen zu den entsprechenden Chinonderivaten gelang in einem präparativ sehr einfachen Verfahren mit Ag_2O . Alle Chinone konnten erstmalig nach dieser Methode dargestellt werden.



Mit Hilfe der gleichen Oxidationsmethode konnte das „Target Molekül“ 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (52) dargestellt werden.



Ausgehend von 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon (72) konnte in einem Experiment zur Zweitsubstitution das gemischte Bisadditionsprodukt (74) massenspektroskopisch nachgewiesen werden.



Von den Verbindungen 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (60), 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61), 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (69), 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (70) und 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon (72) konnten Einkristalle isoliert werden, deren Röntgenstrukturen aufgeklärt wurden.

In Zusammenarbeit mit der Glasbläser- und Feinmechanikerwerkstatt wurde ein einfacher Versuchsreaktor zur solarchemischen Synthese entwickelt und gebaut. Dieser soll in solaren Feldversuchen erste Erkenntnisse zur Durchführung von Bestrahlungen unter solaren Bedingungen liefern.

Die Versuche zu dieser Arbeit haben gezeigt, wie relativ einfach Aldehyde mit Hilfe der photochemischen Acylierung an Chinone addiert werden können. Das Potential dieser Methode in Hinblick auf Variation der Versuchsparameter eröffnet dabei den Zugang zu den synthetisch interessanten, acylierten Chinonen.

Zwar reichen die Daten aus dieser Arbeit für eine eindeutige Aussage über einen möglicherweise regiochemischen Verlauf der Reaktion nicht aus, aber es ist erkennbar, daß Aldehyde mit sterisch anspruchsvolleren Resten wie Phenyl zu den 2,5-Regioisomeren reagieren, in der die Carbonylgruppe des eingeführten Substituenten in *cis*-Stellung zur benachbarten Hydroxylgruppe des Hydrochinonkörpers orientiert ist. Aldehyde mit weniger sperrigen Resten wie Propyl ergeben hingegen bei der Umsetzung Gemische aus den möglichen

Regioisomeren, die sich dabei in den Orientierungen der eingeführten Carbonylgruppe zur benachbarten Hydroxygruppe des Hydrochinongerüsts unterscheiden.

4.2 Ausblick

Die Anwendung der photochemischen Acylierung im Zuge der solarchemischen Produktion von Feinchemikalien erscheint aufgrund deren Versuchsvoraussetzungen und -bedingungen möglich.

Die eingesetzten Chinone absorbieren im Bereich des sichtbaren Lichts bei ca. 420–440 nm. Zwar ist die Absorption in diesem Bereich sehr gering, aber das solare Spektrum in **Abbildung 4.1** ^[75] verdeutlicht, daß im benötigtem Wellenlängenbereich gute solare Bestrahlungsbedingungen herrschen. Im Falle der benzophenonkatalysierten Variante zeigt das solare Spektrum im Bereich von 330–350 nm weniger gute Voraussetzungen, sie kann aber als kurzwelliger Grenzfall betrachtet werden.

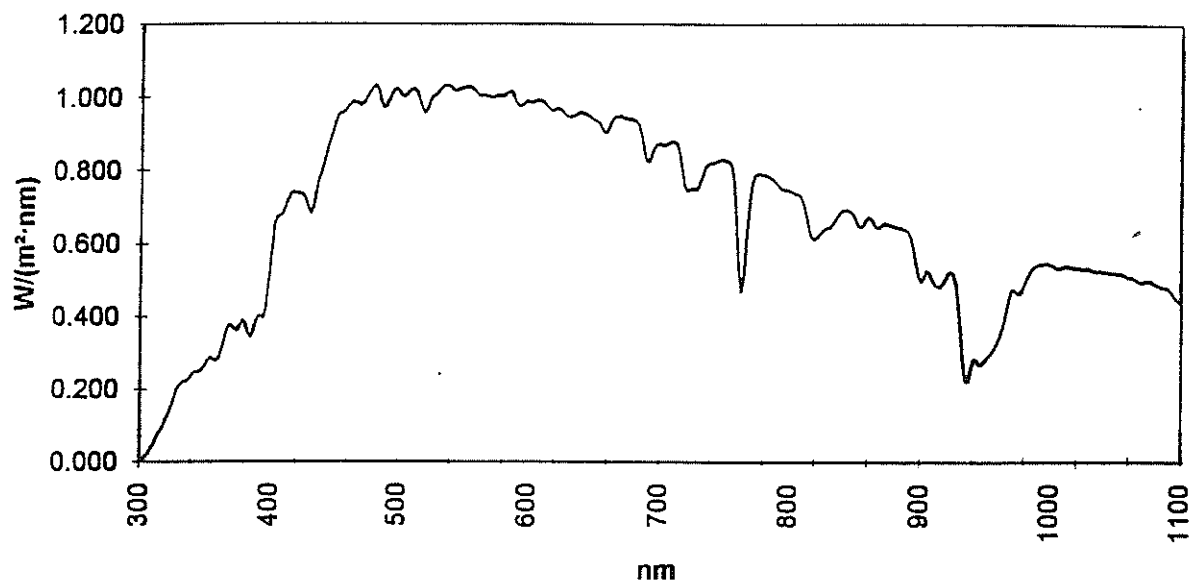


Abbildung 4.1: Spektrum der solaren Sonnenstrahlung auf der Plataforma Solar de Almeria vom 29. April 1992

Das einfache solare Experiment zur Darstellung von 2-Butanoyl-1,4-dihydro-naphthochinon (**57**) während einer Schönwetterperiode demonstriert eindrucksvoll das solarchemische Potential der Reaktion.

Als mögliche Testreaktionssequenz für die Arbeiten während des geplanten SOLFIN-Projekts Mitte 1996 erscheint die Darstellung von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (**55**) via photosensibilisierter Oxidation mit $^1\text{O}_2$ ^[53] und anschließende photochemische Acylierung mit Butanal zu dem Regioisomeren-gemisch aus (**68**) und (**69**) synthetisch besonders interessant.

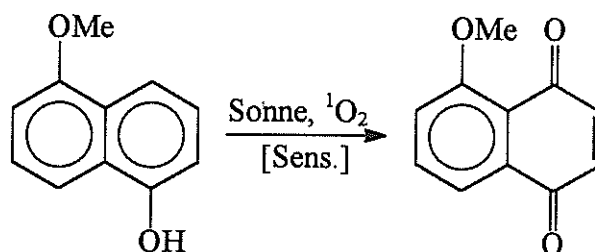


Abbildung 4.2: Darstellung von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon

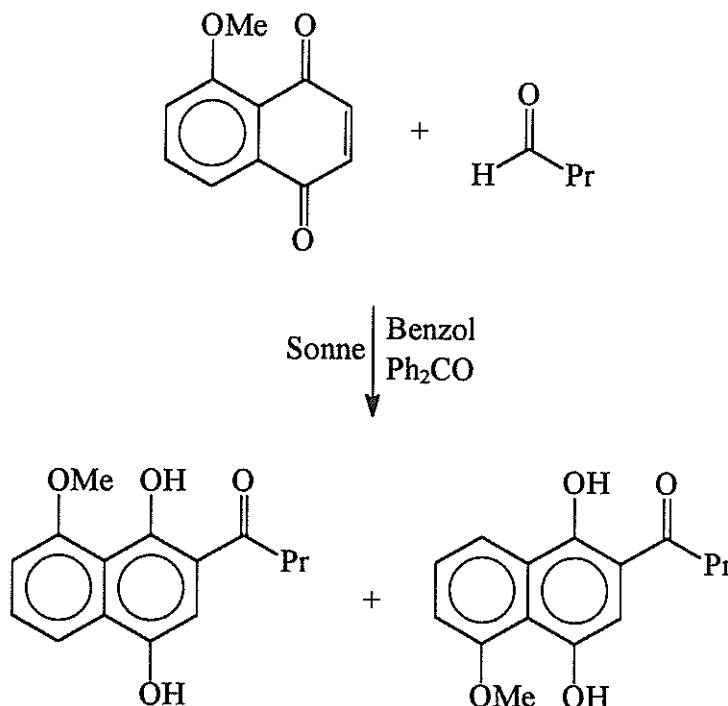


Abbildung 4.3: Solarchemische Umsetzung von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon und Butanal

Die Darstellung der für die Synthese von 5-Methoxy-1,4-naphthochinon wichtigen Ausgangsverbindung 1-Methoxy-5-hydroxynaphthalin (**85**), ausgehend von dem billigen 1,5-Dihydroxynaphthalin (**66**), gelingt durch Totalmethylierung zu 1,5-Dimethoxynaphthalin (**86**) und anschließender Monodemethylierung mit Natriumthioethoxid in DMF [76, 77].

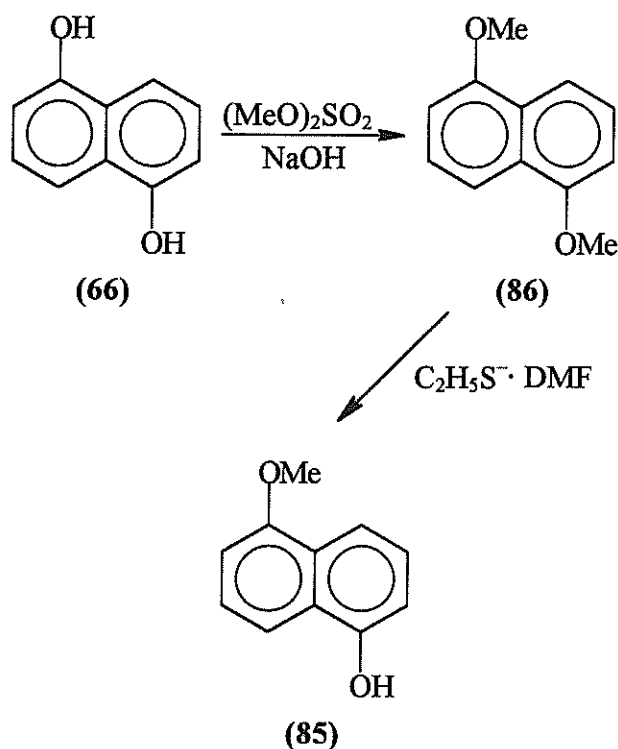


Abbildung 4.4: Darstellung von 1-Methoxy-5-hydroxynaphthalin (**85**)

Auch wenn noch einige Probleme, z.B. die Frage nach einem wenig toxischen Lösungsmittel für die Photoreaktionen, noch ungelöst bleiben, so zeigen die Versuche zu dieser Arbeit doch sehr eindrucksvoll, welche Rolle die Sonne als Lichtquelle in photochemischen Prozessen spielen könnte.

Insgesamt zeigen auch die zahlreichen Anwendungsbeispiele der Solartechnik, z.B. die Synthese von Feinchemikalien oder die solare Abwasserentgiftung, daß der Einsatz der Sonnenstrahlung für photochemische Prozesse durchaus technische Bedeutung erlangen könnte. Neben der Suche nach potentiellen Anwendungsreaktionen für die solarchemische Synthese stellt die Weiterentwicklung der Reaktortechnik eine wichtige Aufgabe dar, um den Nachteil der Diskontinuität durch den Tag-Nacht-Rhythmus auszugleichen.

Es bleibt abzuwarten, inwieweit die solare Chemie und die solare Materialforschung Anwendung in der Technik finden werden. Aus ökologischer Sicht wäre eine starke Ausbreitung dieser „schonenden“ Technik zu begrüßen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Methoden

Lösungsmittel

Die zur Durchführung der Versuche benötigten Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den üblichen Methoden getrocknet oder absolutiert ^[78].

Acetonitril: Acetonitril (Baker, 'Baker' Grade) wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Benzol: Benzol (z. A., Baker, 'Baker Analyzed' Grade) wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Cyclohexan: Destillation bei Normaldruck.

Diethylether: Vortrocknung über KOH. Trocknung durch Erhitzen mit LiAlH_4 . Destillation unter Argonatmosphäre.

Ethylacetat: Destillation bei Normaldruck. Filtration an basischem Al_2O_3 .

Toluol: Destillation bei Normaldruck.

Spektroskopische Methoden

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge am Perkin-Elmer 298 Infrared Spectrophotometer aufgenommen.

^1H -NMR: Die ^1H -NMR-Spektren wurden am Bruker WM 300 (300 MHz) aufgenommen. Als interner Standard diente TMS ($\delta = 0.0$ ppm). Als Lösungsmittel wurden CHCl_3 ($\delta = 7.24$ ppm), DMSO-d_6 ($\delta = 2.49$ ppm) und Aceton- d_6 ($\delta = 2.04$ ppm) verwendet.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit aus Inkrementrechnungen berechneten Werten, wobei vereinfachte Strukturäquivalente zugrunde gelegt wurden ^[42]. Die Protonen der Hydroxyl-Gruppen wurden durch H/D-Austausch mit D₂O zugeordnet. Die Protonen der Verbindungen wurdeⁿ nach folgenden Prioritäten durchgehend numeriert:

1. Protonen am Hydrochinon- bzw. Chinongerüst
2. Protonen am Alkanoyl- bzw. Aroylsubstituenten
3. Protonen der Methoxygruppe

¹³C-NMR: Die ¹³C-NMR-Spektren wurden am Bruker WM 300 (75.5 MHz) oder am Bruker AM 360 (90.6 MHz) mit Protonenbreitbandentkopplungs- und DEPT-Technik aufgenommen. Als interner Standard wurde TMS ($\delta = 0.0$ ppm) eingesetzt. Als Lösungsmittel dienten CDCl₃ ($\delta = 77.0$ ppm) und DMSO-d₆ ($\delta = 39.7$ ppm).

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit aus Inkrementrechnungen berechneten Werten, wobei vereinfachte Strukturäquivalente zugrunde gelegt wurden ^[42], oder durch Vergleich mit berechneten Werten aus dem Programm Chemwin 3 ^[79]. Die Kohlenstoffatome der Verbindungen wurdeⁿ nach folgenden Prioritäten durchgehend numeriert:

1. Kohlenstoffe des Hydrochinon- bzw. Chinongerüsts
2. Kohlenstoffe der Alkanoyl- bzw. Aroylsubstituenten
3. Kohlenstoffe der Methoxygruppe

MS: Die Schubstangen-Massenspektren (Elektronenstoßionisation, 70 eV) wurden am MAT 312 mit Datensystem SS 300 der Firma Finnigan-MAT aufgenommen.

GC-MS-Kopplung: Die GC-MS-Kopplung (Elektronenstoßionisation, 70 eV) wurde am Finnigan MAT 8230 in Verbindung mit einem GC Va-

rian 3400 und Datensystem SS 300 oder am Varian SATURN 2 (Ion-Trap) durchgeführt.

UV/VIS: Die UV/VIS-Spektren wurden am Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-2100 oder am Perkin-Elmer Lambda 7 UV/VIS-Spectrophotometer aufgenommen ^[41]. Als Lösungsmittel diente *n*-Hexan (Janssen Chimica, Spectrophotometric Grade).

Chromatographische Methoden

Säulenchromatographie: Als stationäre Phase wurde Merck Kieselgel 60 der Korngröße 63–200 μm (70–230 mesh ASTM) eingesetzt. Als mobile Phase wurden Cyclohexan/Essigester-Lösungsmittelgemische verwendet.

Dünnschichtchromatographie: Als stationäre Phase dienten Merck DC-Alu-folien, Kieselgel 60 F₂₅₄. Als mobile Phasen wurden Cyclohexan/Essigester-Lösungsmittelgemische eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Sichtgerät (254 bzw. 366 nm).

Gaschromatographie: Die gaschromatographischen Messungen wurden mit dem Siemens Sichromat 3 mit FI-Detektor und Spectra Physics Integrator SP 4290 oder mit dem Siemens Sichromat 1–4 mit FI-Detektor und Spectra Physics Integrator SP 4400 oder mit dem Shimadzu mit FI-Detektor und Shimadzu Integrator C-R3A Chromatopac durchgeführt. Als Kapillarsäule wurde eine Hewlett-Packard Ultra 2 (für Siemens Sichromat, 25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser) oder eine Macherey & Nagel SE 30 (für Shimadzu, 25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser), als Trägergas N₂ (1.2 bar) verwendet.

Analytische Methoden

Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenstrukturanalysen wurden von den Mitarbeitern der Röntgenstrukturabteilung des Organisch-Chemischen-Institutes der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Herrn Dr. Roland Fröhlich, Herrn Dipl.-Chem. Jürgen Hecht und Frau Birgit Wibbeling auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen Shelx 93 und Schakal 92.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden von den Mitarbeitern des analytischen Labors des Organisch-Chemischen-Institutes der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster mit dem Heraeus CHN-O-Rapid Elemental Analyser durchgeführt.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit der Büchi 510 Schmelzpunktapparaturs bzw. mit dem Heiztischmikroskop der Fa. Wagner & Münz gemessen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.2.1 Silber(I)-oxid Ag_2O

Eine heiße Lösung aus 44.0 g (260.0 mmol) Silbernitrat in 450 mL Wasser wird mit einer heißen Lösung aus 11.0 g (275.0 mmol) Natriumhydroxid in 450 mL Wasser versetzt. Das ausgefallene Silberoxid wird fünfmal mit je 100 mL heißem Wasser und anschließend einmal mit 100 mL Ethanol durch Dekantieren gewaschen. Der Niederschlag wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Man erhält 29.8 g (99 % d. Th.) des braunen Silberoxids^[80].

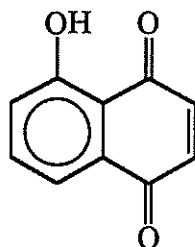
5.2.2 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon) (65)

5.2.2.1 Darstellung durch Photooxidation mit $^1\text{O}_2$

Eine 0.01 molare Lösung von 0.64 g (4.0 mmol) 1,5-Dihydroxynaphthalin in 400 mL Methylenchlorid/Methanol (9 : 1) wird mit einer Spatelspitze Methylenblau als Sensibilisator versetzt und anschließend unter permanentem, gelindem Einleiten von Sauerstoff für ca. 1.5 Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ-150 in einer Tauchschichtapparatur bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach der Beendigung der Bestrahlung wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Die Extraktion des Rückstandes mit *n*-Hexan im Soxhlet-Extraktor ergibt 380 mg (55 % d. Th., Lit.: 70 % d. Th. ^[53]) des Produktes in Form eines orangen Feststoffes.

5.2.2.2 Darstellung durch Oxidation mit Kaliumdichromat

Zu einer Lösung aus 24.0 g (81.6 mmol) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 240 mL Wasser gibt man langsam 18,5 mL konzentrierte Schwefelsäure. Diese Lösung tropft man zu einer Aufschlämmung aus 5.0 g (31.2 mmol) 1,5-Dihydroxynaphthalin in 100 mL Wasser und erhitzt nach beendeter Zugabe für ca. 30 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 50 °C steigen sollte. Anschließend kühlt man die Lösung im Eisbad und filtriert über einen großen Büchner-Trichter ab. Der Rückstand wird getrocknet und mit *n*-Hexan im Soxhlet-Extraktor für mehrere Stunden extrahiert. Die Extraktion ergibt 236 mg (12 % d. Th., Lit.: 10 % d. Th. ^[48]) des orangen Juglons.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 6.95$ ppm (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.28 ppm (dd, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.58–7.68 ppm (m, 2 H, 7-H, 8-H), 11.89 ppm (s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 114.0$ ppm (Cq, C-10), 118.1 ppm (CH, C-6), 123.5 ppm (CH, C-8), 130.8 ppm (Cq, C-9), 135.5 ppm (CH, C-7), 137.6 ppm (CH, C-3), 138.6 (CH, C-2), 160.5 ppm (Cq, C-5), 183.2 ppm (Cq, C-1), 189.3 ppm (Cq, C-4).

UV/VIS: (*n*-Hexan, $c \approx 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm)

$\lambda_{\text{max}} = 213.4$ nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 2.56$), 247.8 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 2.54$), 318 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 0.25$), 427.8 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 0.74$).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 174 (M^+ , 100), 146 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 12), 118 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 57), 90 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$, 29), 63 ($90 - \text{C}_2\text{H}_3^+$, 37), 39 (C_3H_3^+ , 9).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3400$ cm^{-1} ($\nu_{\text{(O-H)}}$), 3060 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C-H)}}$), 1660 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1590 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1450 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 750 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 700 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$, $M = 174.16$ g/mol

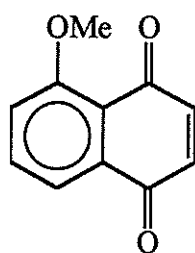
ber.:	C 68.97 %	H 3.47 %
gef.:	C 68.25 %	H 3.70 %

Schmelzpunkt: 152 °C (Lit.: 153–154 °C).

5.2.3 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (55)

231,74

1.4 g (8.0 mmol) 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon werden in 55 mL Chloroform gelöst und unter kräftigem Rühren mit 2.8 g Ag_2O und 2.1 mL Methyljodid versetzt. In einstündigen Intervallen werden zwei weitere Zugaben von je 1.4 g Ag_2O und 1.1 mL Methyljodid zugesetzt. Man rührt ca. 12 Stunden, bis eine Probe der Reaktionsmischung mit verdünnter NaOH-Lösung keine Violettfärbung mehr zeigt. Anschließend wird filtriert und der Filtrerrückstand mit warmen Chloroform gewaschen. Nach dem Einengen des Filtrates im Vakuum und Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol erhält man 1.5 g (94 % d. Th., Lit.: 92 % d. Th. ^[56]) des Produktes als orangen Feststoff.



¹H-NMR: (300 MHz; CDCl_3)

δ = 4.01 ppm (s, 3 H, CH_3), 6.86 ppm (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.32 ppm (dd, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.68 ppm (dd, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 1 H, 7-H), 7.748 ppm (dd, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR: (75.5 MHz; CDCl_3)

δ = 56.5 ppm (CH_3 , C-11), 118.0 ppm (CH, C-6), 119.2 ppm (CH, C-8), 119.9 ppm (Cq, C-10), 134.2 ppm (Cq, C-9), 135.0 ppm (CH, C-7), 136.2 ppm (CH, C-3), 140.9 (CH, C-2), 159.7 ppm (Cq, C-5), 184.3 ppm (Cq, C-1), 185.2 ppm (Cq, C-4).

UV/VIS: (*n*-Hexan, $c \approx 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm)

λ_{max} = 208.4 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 2.26$), 227.0 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 1.97$),
237.0 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 1.89$), 270 nm ($\text{Abs}_{\text{max}} = 0.7$), 285 nm

(Abs_{max} = 0.55), 332.6 nm (Abs_{max} = 0.35), 390 nm
(Abs_{max} = 0.2), 410 nm (Abs_{max} = 0.1).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 188 (M⁺, 100), 170 (M⁺ - H₂O, 24), 160 (M⁺ - CO, 38), 142 (M⁺ - H₂O - CO, 9), 131 (160 - CHO, 42), 102 (131 - CHO, 89), 76 (C₆H₄⁺, 43), 50 (C₄H₂⁺, 17), 39 (C₃H₃⁺, 18).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu}$ = 3000–3060 cm⁻¹ (ν_(C-H)), 2840 cm⁻¹ (ν_(C-H)), 1650 cm⁻¹ (ν_(C=O)), 1610 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ (ν_(C=C)), 1465 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1330 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 855 cm⁻¹, 830 cm⁻¹, 780 cm⁻¹ (γ_(C-H)), 700 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₁H₈O₃, M = 188.18 g/mol

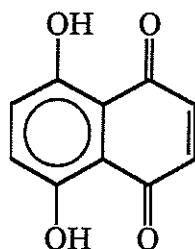
ber.:	C 70.21 %	H 4.28 %
gef.:	C 70.10%	H 4.45 %

Schmelzpunkt: 187 °C (Lit.: 187 °C).

5.2.4 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (Naphthazarin) (47)

Eine Lösung aus 5.0 g (156.3 mmol) Schwefel in 75 mL Oleum (20 %) tropft man langsam und unter starkem Rühren zu einer Suspension aus 10.0 g (45.8 mmol) 1,5-Dinitronaphthalin in 45 mL konzentrierter Schwefelsäure, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 60 °C steigen sollte. Nach einstündigem Rühren und Verdünnung mit ca. einem Liter Eiswasser wird der ausgefallene Schwefel über einen großen Büchner-Trichter abgesaugt und das blaue Filtrat solange gekocht, bis die Farbe der Lösung in ein reines Rot übergegangen ist. Beim Stehen über Nacht fallen 7.0 g (Rohprodukt, 80 % d. Th., Lit.: 60 % d. Th. [57]) des roten 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinons aus, das

abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Durch Sublimation im Vakuum erhält man schwarz-grünlich schimmernde Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; Aceton- d_6) *Tautomerie*
 Aufgrund des statischen Mesomeriephänomens können die olefinischen Protonen 2-H und 3-H nicht von den aromatischen Protonen 6-H und 7-H unterschieden werden. Man erhält bei Raumtemperatur für alle vier Protonen ein einzelnes Signal.
 $\delta = 7.25$ ppm (s, 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 11.92 ppm (s, 2 H, 1-OH, 4-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit der Verbindung in Aceton- d_6 können die schwachen Signale des ^{13}C -Spektrums nicht zugeordnet werden.

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 190 (M^+ , 52), 161 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 8), 149 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$, 26), 134 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 14), 123 (149 - C_2H_2 , 16), 105 (134 - CHO , 25), 101 (134 - $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 66), 98 (134 - 2 H_2O , 38), 83 (101 - H_2O , 80), 57 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, 100).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{(\text{O-H})}$), 3050 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C-H})}$), 1610 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=O})}$), 1520 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=C})}$), 1450 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 770 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$).

Molare Masse: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, $M = 190.16 \text{ g/mol}$

5.3 Einführung in die Bestrahlungsversuche

5.3.1 Eingesetzte Tauschschachtreaktoren

In den Bestrahlungsversuchen wurden verschiedene Tauschschachtreaktoren aus Pyrex-Glas mit und ohne eingelassener Bodenfritte, die eine ständige Begasung zulassen, mit einem Betriebsvolumen von 70 bis 500 mL verwendet. Um die Belagbildung am Außenmantel des Kühlfingers zu reduzieren, wurden ferner Tauschschachtumlaufreaktoren der Firma DEMA verwendet, in denen die Lösung durch einen magnetisch mitgeführten Teflonläufer über ein seitliches Steigrohr permanent umgewälzt wird. Um derartige Belagbildung vollständig zu unterbinden, wurde außerdem ein sog. „falling film“-Reaktor konstruiert, in dem die zu bestrahlende Lösung über eine Überlaufkante entlang einer der Kühlwasserseite gegenüberliegenden Glaswand in ein Vorratsgefäß mit variablem Volumen (0.5 bis 2.0 l) stürzt, ohne dabei den Tauschschacht zu benetzen. Die Lösung wird dabei durch Teflonschläuche von einer Aquariumkreiselpumpe umgewälzt. Auch wenn dieser Reaktortyp in den Bestrahlungsversuchen zu dieser Arbeit nicht mehr verwendet wurde, so wurde er bei der Darstellung von Helicenen durch photochemische Cyclisierung von Stilbenen ^[81] erfolgreich eingesetzt.

In den Tauschschächten wurden Quecksilber-Hochdruckstrahler des Typs HPK 125 der Firma Philips oder des Typs TQ 150 der Firma Hanau eingesetzt. Quecksilber-Hochdruckstrahler emittieren das charakteristische Hg-Linienspektrum, welches vom kurzwelligen UV (etwa 185 nm) bis weit in das sichtbare Gebiet reicht. Innerhalb dieses Bereiches liegen einige intensive und mehrere schwächere Linien. Die stärkste Linie innerhalb des UV liegt bei der Wellenlänge 366 nm. Auch die anschließenden Linien im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 600 nm sind bei photochemischen Reaktionen wirksam. **Anhang B** zeigt die spektrale Energieverteilung einer Quecksilber-Hochdrucklampe der Firma Hanau ^[82]. Durch die Verwendung von Tauschschächten aus Pyrex-Glas wird der Wellenlängenbereich unterhalb ca. 300 nm vom Glas absorbiert.

5.3.2 Bestrahlungsbedingungen

In den Bestrahlungsversuchen wurde die Aldehyd-Komponente in einem ca. 7-8 fachen Überschuß eingesetzt. Vor Beginn der Bestrahlung wurde störender Sauerstoff (Triplet-Quencher, mögliche Nebenreaktionen) durch Einleiten von Argon aus der Reaktionslösung entfernt. Während der Bestrahlung wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Magnetrührers umgewälzt. Die Bestrahlungstemperatur betrug ca. 20 °C, was in etwa der Temperatur des Kühlwassers entspricht. Um die Umsetzung der Reaktanten zu untersuchen, wurde der Reaktionsverlauf ^{chromatographisch} gas- und massenspektroskopisch verfolgt.

5.4 Durchführung der Bestrahlungsversuche

5.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur photochemischen Acylierung von Chinonen unter „klassischen“ Bedingungen

Die Chinon- (45.0 mmol) und die Aldehyd-Komponente (345.0 mmol) werden in 240 mL Benzol gelöst und ca. 15 Minuten mit Argon entgast. Anschließend wird die Reaktionslösung fünf Tage mit einer Quecksilberhochdrucklampe in einem Pyrex-Tauchschachtreaktor bestrahlt.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird die resultierende Photolösung im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt aus dem Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Laufmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung isoliert ^[32].

Die Produkte, die während der Bestrahlung als feste Niederschläge aus der Photolösung ausfallen, werden abfiltriert und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol gereinigt. Zusätzlich wird weiteres Produkt aus dem im Vakuum eingengtem Filtrat durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Laufmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung oder durch Nachfällung isoliert.

5.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur photochemischen Acylierung von Chinonen unter „katalysierten“ Bedingungen

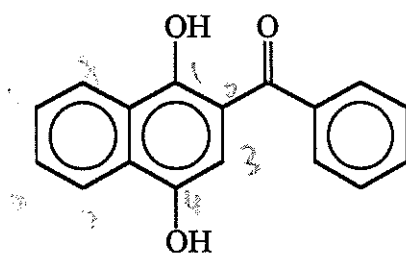
Eine Lösung aus der Chinon- (45.0 mmol), der Aldehyd-Komponente (345.0 mmol) und Benzophenon (2.5 mmol) in 240 mL Benzol wird ca. 15 Minuten mit Argon entgast und anschließend fünf Tage mit einer Quecksilberhochdrucklampe in einem Pyrex-Tauchschachtreaktor bestrahlt.

Die resultierende Photolösung wird im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Laufmittelgemischen aus dem Rückstand isoliert ^[34].

Feste Produkte, die während der Bestrahlung aus der Photolösung ausfallen, werden abfiltriert und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan oder Ethanol gereinigt. Zusätzliches Produkt wird aus dem eingengten Filtrat durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Laufmittelgemischen oder durch Nachfällung isoliert.

5.4.3 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (60)

2.34 g (14.8 mmol) 1,4-Naphthochinon und 12.9 mL (127.6 mmol) Benzaldehyd werden in 70 mL Benzol gelöst und gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur photochemischen Acylierung bestrahlt. Nach anschließender Säulenchromatographie mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ethanol bzw. Sublimation im Vakuum erhält man 3.3 g (84.4 % d. Th., Lit.: 88 % d. Th. ^[32]) des Produktes in Form von roten, prismenförmigen Kristallen bzw. feinen, gelben Kristallnadeln.



DC: $R_f = 0.26$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO- d_6)

$\delta = 6.94$ ppm (s, 1 H, 3-H), 7.50–7.90 ppm (m, 7 H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H), 8.17 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H), 8.39 ppm (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, 8-H), 9.76 ppm (s, 1 H, 4-OH), 11.26 ppm (s, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; DMSO- d_6)

$\delta = 106.6$ ppm (CH, C-3), 112.5 ppm (Cq, C-2), 122.2 ppm (CH, C-5), 123.7 ppm (CH, C-8), 125.3 ppm (Cq, C-10), 126.5 ppm (CH, C-7), 128.4 ppm (CH, C-14, C-16), 128.7 ppm (CH, C-13, C-17), 129.3 ppm (Cq, C-9), 129.5 ppm (CH, C-6), 131.7 ppm (CH, C-15), 137.9 ppm (Cq, C-12), 144.6 ppm (Cq, C-4), 154.9 ppm (Cq, C-1), 200.5 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 264 (M^+ , 100), 186 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 56), 158 (186 - CO, 14), 130 (158 - CO, 32), 102 (130 - CO, 27), 77 (C_6H_5^+ , 50), 51 (C_4H_3^+ , 23), 39 (C_3H_3^+ , 3).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3260$ cm^{-1} ($\nu_{\text{(O-H)}}$), 3040 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C-H)}}$), 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1540–1570 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1540 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 650–810 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$).

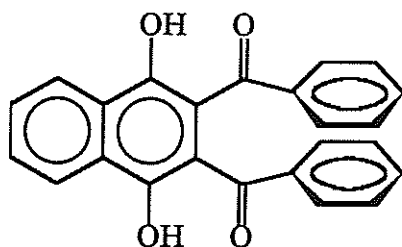
Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$, $M = 264.27$ g/mol

ber.:	C 77.26 %	H 4.58 %
gef.:	C 77.68 %	H 4.62 %

Schmelzpunkt: 125 °C (Lit.: 124–126 °C).

5.4.4 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon (61)

Als Nebenprodukt der Umsetzung von 1,4-Naphthochinon mit Benzaldehyd werden nach der Säulenchromatographie und Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol 0.785 g (14 % d. Th.) des Bisadditionsproduktes in Form von gelben Kristallnadeln isoliert.



DC: $R_f = 0.44$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO- d_6)

$\delta = 7.30\text{--}7.80$ ppm (m, 12 H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 20-H, 21-H, 22-H, 23-H, 24-H), 8.26 ppm (dd, $^3J = 6.3$ Hz, $^4J = 3.2$ Hz, 2 H, 5-H, 8-H), 9.55 ppm (s, 2 H, 1-OH, 4-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; DMSO- d_6)

$\delta = 121.3$ ppm (Cq, C-2, C-3), 122.9 ppm (CH, C-8, C-5), 127.2 ppm (Cq, C-9, C-10), 127.3 ppm (CH, C-6, C-7), 128.1 ppm (CH, C-14, C-16, C-21, C-23), 129.1 ppm (CH, C-13, C-17, C-20, C-24), 132.6 ppm (CH, C-15, C-22), 138.2 ppm (Cq, C-9, C-12), 144.6 ppm (Cq, C-1, C-4), 196.2 ppm (Cq, C-11, C-18).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 368 (M^+ , 95), 350 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 100), 289 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}_2$, 7), 263 (289 - C_2H_2 , 2), 233 (263 - CO - H_2 , 2), 205 (233 - CO, 3), 178 (205 - C_2H_3 , 5), 152 (178 - C_2H_2 , 2), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 27), 77 (C_6H_5^+ , 51), 51 (C_4H_3^+ , 18), 39 (C_3H_3^+ , 2).

IR-Spektroskopie: (KBr)

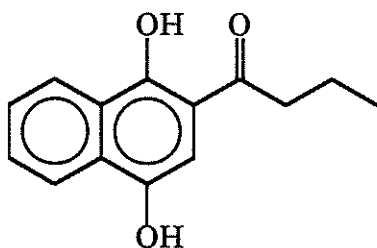
$\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{(\text{O-H})}$), 3060 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C-H})}$), 1730 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=O})}$), $1570\text{--}1610 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{(\text{C=C})}$), 1490 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , $1160\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$, 1030 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , $720\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 690 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$, $M = 368.37 \text{ g/mol}$

ber.:	C 78.25 %	H 4.38 %
gef.:	C 77.95 %	H 4.60 %

5.4.5 2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (57)

Eine Lösung aus 2.9 g (18.3 mmol) 1,4-Naphthochinon und 8.3 mL (143.9 mmol) Butanal in 100 mL Benzol wird gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur photochemischen Acylierung bestrahlt. Das während der Bestrahlung ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol gereinigt. Zusätzliches Produkt wird durch Säulenchromatographie des Filtrates mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) an Kieselgel isoliert. Man erhält 3.27 g (78 % d. Th., Lit.: 77 % d. Th. ^[32]) des Produktes in Form gelber Kristallflitter.



DC: $R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO-d_6)

$\delta = 0.99 \text{ ppm}$ (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.72 ppm (tq, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.03 ppm (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, COCH_2), 7.15 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.62 ppm

(ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.72 ppm
(ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 8.13 ppm
(ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H, 5-H), 8.31 ppm
(ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H, 8-H), 9.77 ppm
(s, 1 H, 4-OH), 10.74 ppm (s, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; DMSO- d_6)
 $\delta = 13.5$ ppm (CH_3 , C-14), 17.3 ppm (CH_2 , C-13), ca. 40 ppm
(CH_2 , C-12), 104.4 ppm (CH , C-3), 112.1 ppm (Cq, C-2),
122.1 ppm (CH , C-5), 123.6 ppm (CH , C-7), 125.1 ppm (Cq,
C-9), 126.3 ppm (CH , C-8), 129.2 ppm (CH , C-6), 129.4 ppm
(Cq, C-10), 144.6 ppm (Cq, C-4), 154.3 ppm (Cq, C-1), 206.5
ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 230 (M^+ , 83), 212 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 13), 197 (212 - CH_3 ,
50), 187 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100), 159 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$, 12), 131 (159 -
CO, 25), 103 (131 - CO, 22), 77 (C_6H_5^+ , 16), 51 (C_4H_3^+ , 5), 39
(C_3H_3^+ , 10).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3320$ cm^{-1} ($\nu_{(\text{O-H})}$), 2860–3040 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C-H})}$), 1620 cm^{-1}
($\nu_{(\text{C=O})}$), 1590 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=C})}$), 1460 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} ,
1320 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1040
 cm^{-1} , 870 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 770 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 710 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$).

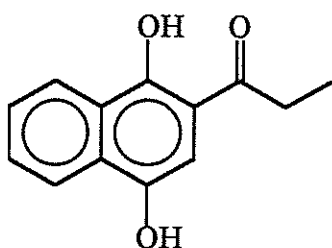
Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$, $M = 230.26$ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

ber.:	C 73.03 %	H 6.13 %
gef.:	C 73.01 %	H 6.27 %

Schmelzpunkt: 142 °C (Lit.: 143 °C).

5.4.6 2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon (59)

7.0 g (44.3 mmol) 1,4-Naphthochinon und 25.0 mL (346.5 mmol) Propanal werden in 220 mL Benzol gelöst und gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur photochemischen Acylierung bestrahlt. Das gelbe ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und aus *n*-Hexan und Ethanol umkristallisiert. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Filtrates mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) an Kieselgel werden insgesamt 7.6 g (79 % d. Th.) des Produktes in Form gelber Kristallfitter isoliert.



DC: $R_f = 0.18$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO- d_6)
 $\delta = 1.25$ ppm (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₃), 3.04 ppm (q, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, CH₂-CH₃), 7.09 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.52 ppm (t, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.62 ppm (t, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, 7-H), 8.15 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H), 8.34 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, 8-H), 9.30 ppm (s, 1 H, 4-OH), 10.87 ppm (s, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; DMSO- d_6)
 $\delta = 8.3$ ppm (CH₃, C-13), 31.8 ppm (CH₂, C-12), 104.3 ppm (CH, C-3), 112.0 ppm (Cq, C-2), 122.3 ppm (CH, C-5), 124.0 ppm (CH, C-7), 125.7 ppm (Cq, C-9), 126.0 ppm (CH, C-8), 128.9 ppm (CH, C-6), 129.9 ppm (Cq, C-10), 144.8 ppm (Cq, C-4), 155.2 ppm (Cq, C-1), 206.5 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 216 (M^+ , 100), 198 ($M^+ - H_2O$, 25), 187 (212 - C_2H_5 , 67), 159 ($M^+ - C_3H_5O$, 5), 131 (159 - CO, 15), 103 (131 - CO, 15), 77 ($C_6H_5^+$, 8), 51 ($C_4H_3^+$, 6), 39 ($C_3H_3^+$, 5).

IR-Spektroskopie: (KBr)

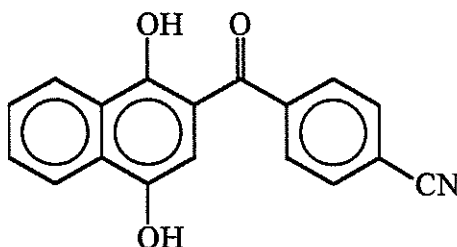
$\tilde{\nu}$ = 3340 cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$), 2880–3080 cm^{-1} ($\nu_{(C-H)}$), 1630 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$), 1590–1610 cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$), 1470 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 850 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 810 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 770 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 720 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$).

Elementaranalyse: $C_{13}H_{12}O_3$, $M = 216.24$ g/mol

ber.:	C 72.21 %	H 5.59 %
gef.:	C 71.96 %	H 5.85 %

5.4.7 2-(4-Cyanobenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (78)

2.63 g (16.6 mmol) 1,4-Naphthochinon und 15.0 g (114.4 mmol) 4-Cyanobenzaldehyd werden in 90 mL Benzol gelöst und bestrahlt. Das während der Bestrahlung ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ethanol gereinigt. Das Filtrat wird auf ein kleineres Volumen eingengt und weiteres Produkt durch Nachfällung isoliert. Insgesamt erhält man 3.56 g (63 % d. Th.) des Produktes in Form von roten Kristallquadrern.



¹H-NMR: (300 MHz; CDCl₃/DMSO-d₆)

$\delta = 6.78$ ppm (s, 1 H, 3-H), 7.53–7.60 ppm (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, 6-H), 7.63–7.70 ppm (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, 7-H), 7.80–7.89 ppm (m, 4 H, 13-H, 14-H, 16-H, 17-H), 8.17 ppm (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, 5-H), 8.42 ppm (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, 8-H), 11.85 ppm (s, 1 H, OH).

Das Proton der zweiten Hydroxylgruppe läßt sich nicht zuordnen (vermutlich $\delta \geq 12$ ppm).

¹³C-NMR: (75.5 MHz; CDCl₃/DMSO-d₆)

$\delta = 106.0$ ppm (CH, C-3), 111.5 ppm (Cq, C-15), 114.4 ppm (Cq, C-18), ca. 118 ppm (Cq, C-2), 122.4 ppm (CH, C-5), 124.2 ppm (CH, C-8), 125.6 ppm (Cq, C-10), 126.4 ppm (CH, C-7), 129.4 ppm (CH, C-13, C-17), 129.9 ppm (CH, C-6), 130.3 ppm (Cq, C-9), 132.0 ppm (CH, C-14, C-16), 142.2 ppm (Cq, C-12), 144.9 ppm (Cq, C-4), 157.6 ppm (Cq, C-1), 198.7 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 289 (M⁺, 100), 187 (M⁺ - C₇H₄N, 67), 158 (187 - CHO, 61), 130 (158 - CO, 96), 102 (130 - CO, 90), 76 (C₆H₄⁺, 83), 51 (C₄H₃⁺, 92).

IR-Spektroskopie: (KBr)

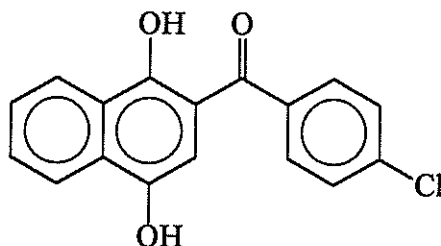
$\tilde{\nu} = 3380$ cm⁻¹ ($\nu_{(O-H)}$), 3080 cm⁻¹ ($\nu_{(C-H)}$), 2220 cm⁻¹ ($\nu_{(C=N)}$), 1630 cm⁻¹ ($\nu_{(C=O)}$), 1590 cm⁻¹ ($\nu_{(C=C)}$), 1560 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 990 cm⁻¹, 760–850 cm⁻¹ ($\gamma_{(C-H)}$), 720 cm⁻¹.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{11}O_3N$, $M = 289.29 \text{ g/mol}$

ber.:	C 74.73 %	H 3.83 %	N 4.84 %
gef.:	C 74.38 %	H 3.86 %	N 4.73 %

5.4.8 2-(4-Chlorbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (80)

Eine Lösung aus 5.3 g (33.3 mmol) 1,4-Naphthochinon, 340 mg (1.9 mmol) Benzophenon und 36.55 g (260.0 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd in 180 mL Benzol wird unter „katalysierten“ Bedingungen bestrahlt. Das während der Bestrahlung ausgefallene orange Rohprodukt wird abfiltriert und aus *n*-Hexan/Ethanol umkristallisiert. Durch Einengen des Filtrates auf ein kleineres Volumen und Nachfällung von weiterem Produkt erhält man 5.8 g (58 % d. Th., Lit: 65 % d. Th.) des Produktes als orangen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$)

$\delta = 6.85 \text{ ppm}$ (s, 1 H, 3-H), 7.61–7.81 ppm (m, 6 H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H, 16-H, 17-H), 8.15 ppm (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 8.36 ppm (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 9.77 ppm (s, 1 H, 4-OH), 11.58 ppm (s, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$)

$\delta = 106.7 \text{ ppm}$ (CH, C-3), 113.2 ppm (Cq, C-2), 122.6 ppm (CH, C-5), 124.1 ppm (CH, C-8), 127.0 ppm (CH, C-7), 127.7 ppm (Cq, C-10), 128.3 ppm (Cq, C-9), 128.9 ppm (CH, C-14, C-16), 129.6 ppm (Cq, C-12), 129.9 ppm (CH, C-6), 131.0

ppm (CH, C-13, C-17), 137.0 ppm (Cq, C-15), 145.1 ppm (Cq, C-4), 154.8 ppm (Cq, C-1), 199.4 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 298 (M^+ , 62), 262 ($M^+ - Cl$, 32), 261 ($M^+ - HCl$, 47), 187 ($M^+ - C_6H_4Cl$, 51), 186 ($M^+ - C_6H_5Cl$, 73), 159 ($M^+ - C_7H_4Cl$, 46), 158 ($M^+ - C_7H_5Cl$, 70), 139 (158 - $H_2O - H$, 80), 111 (139 - CO , 100), 76 ($C_6H_4^+$, 69).

IR-Spektroskopie: (KBr)

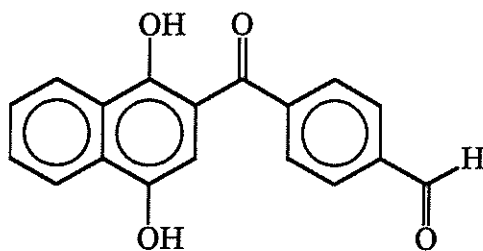
$\tilde{\nu}$ = 3280 cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$), 3000–3100 cm^{-1} ($\nu_{(C-H)}$), 1920 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$), 1570 cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$), 1540 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} ($\nu_{(C-Cl)}$), 990 cm^{-1} , 750–840 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 720 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{17}H_{11}O_3Cl$, $M = 298.73 \text{ g/mol}$

ber.:	C 68.35 %	H 3.71 %
gef.:	C 67.96 %	H 3.79 %

5.4.9 2-(4-Methanoylbenzoyl)-1,4-dihydronaphthochinon (63)

Eine Lösung aus 3.8 g (24 mmol) 1,4-Naphthochinon, 260 mg (1.4 mmol) Benzophenon und 16.0 g (119.3 mmol) Terephthaldialdehyd in 120 mL Acetonitril wird analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur photochemischen Acylierung bestrahlt. Der während der Bestrahlung gebildete orange Niederschlag wird abfiltriert und aus *n*-Hexan und Ethanol umkristallisiert. Durch Einengen des Filtrates auf ein kleineres Volumen und erneute Filtration werden insgesamt 2.95 g (42 % d. Th.) des Produktes in Form eines orangen Feststoffes isoliert.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO-d_6)

δ = 6.80 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.65 ppm (ddd, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.75 ppm (ddd, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.89–8.18 ppm (m, 5 H, 5-H, 13-H, 14-H, 16-H, 17-H), 8.38 ppm (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 1 H, 8-H), 9.77 ppm (s, 1 H, 4-OH), 10.17 ppm (s, 1 H, 18-CHO), 11.45 ppm (s, 1 H, 1-OH).

Die Unterscheidung des Aldehydprotons von den Hydroxylprotonen gelingt durch Zusatz von D_2O .

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; DMSO-d_6)

δ = 106.1 ppm (CH, C-3), 112.3 ppm (Cq, C-2), 122.2 ppm (CH, C-5), 123.8 ppm (CH, C-8), 125.1 ppm (Cq, C-10), 126.9 ppm (CH, C-7), 129.1 ppm (CH, C-14, C-16), 129.3 ppm (Cq, C-9), 129.5 ppm (CH, C-13, C-17), 130.0 ppm (CH, C-6), 137.7 ppm (Cq, C-12), 142.7 ppm (Cq, C-15), 144.5 ppm (Cq, C-4), 154.8 ppm (Cq, C-1), 193.2 ppm (Cq, C-18), 199.7 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 292 (M^+ , 100), 263 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 21), 235 (263 - CO, 2), 207 (235 - CO, 3), 186 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, 52), 158 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, 17), 130 (158 - CO, 32), 102 (130 - CO, 24), 77 (C_6H_5^+ , 34), 51 (C_4H_3^+ , 17), 39 (C_3H_3^+ , 3).

IR-Spektroskopie: (KBr)

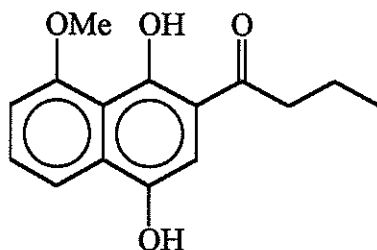
$\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(O-H)}}$), $2740\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(C-H)}}$), 1670 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=O)}}$), $1560\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1490 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , $1300\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$, 1250 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , $750\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 720 cm^{-1} , 710 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$, $M = 292.29 \text{ g/mol}$

ber.:	C 73.97 %	H 4.14 %
gef.:	C 73.81 %	H 4.16 %

5.4.10 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (68)

1.72 g (9.2 mmol) 5-Methoxy-1,4-naphthochinon, 4.1 mL (71.3 mmol) Butanal und 35 mg (0.2 mmol) Benzophenon in 50 mL Benzol werden gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur photochemischen Acylierung bestrahlt. Das während der Bestrahlung gebildete bräunliche Rohprodukt wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert, so daß man 447 mg (19 % d. Th.) des Produktes als gelb-braune, prismenförmige Kristalle isoliert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Filtrates mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) an Kieselgel erhält man zusätzlich 525 mg (22 % d. Th.) einer Mischfraktion aus beiden Regioisomere.



DC: $R_f = 0.18$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 1.02$ ppm (t, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.79 ppm (tq, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 2.98 ppm (t, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 2 H, COCH_2), 4.03 ppm (s, 3 H, OCH_3), 7.51 ppm (dd, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 1 H, 6-H), 6.92 ppm (dd, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz, 1 H, 7-H), 7.16 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.81 ppm (dd, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz, 1 H, 5-H).

Die Protonen der Hydroxylgruppen lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 13.9$ ppm (CH_3 , C-14), 18.2 ppm (CH_2 , C-13), 41.7 ppm (CH_2 , C-12), 56.3 ppm (OCH_3 , C-15), 106.5 ppm (CH , C-7), 106.9 ppm (CH , C-3), 113.6 ppm (Cq, C-2), 115.2 ppm (CH , C-5), 116.8 ppm (Cq, C-9), 129.4 ppm (CH , C-6), 132.3 ppm (Cq, C-10), 144.2 ppm (Cq, C-8), 157.0 ppm (Cq, C-4), 159.2 ppm (Cq, C-1), 205.1 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 260 (M^+ , 30), 243 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 4), 227 ($\text{M}^+ - \text{CH}_5\text{O}$, 4), 217 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 100), 202 (217 - CH_3 , 13), 174 (202 - CO , 4), 161 (202 - C_3H_5 , 3), 146 (174 - CO , 4), 131 (174 - $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 4), 118 (146 - CO , 9), 103 (131 - CO , 4), 89 (118 - CHO , 4), 77 (C_6H_5^+ , 4), 51 (C_4H_3^+ , 2), 39 (C_3H_3^+ , 7).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3300$ cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), $2860\text{--}3100$ cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), $1620\text{--}1640$ cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1510 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 890

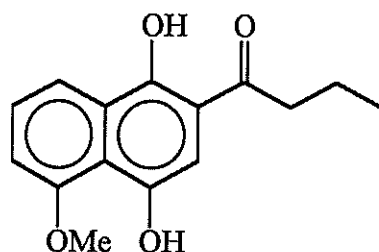
cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 810 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 750 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 730 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 690 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$, $M = 260.29 \text{ g/mol}$

ber.:	C 69.22 %	H 6.20 %
gef.:	C 69.05 %	H 6.31 %

5.4.11 2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (69)

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können 480 mg (20 % d. Th.) des 2,5-Regioisomeren 2-Butanoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon als gelber Feststoff isoliert werden.



DC: $R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 1.04 \text{ ppm}$ (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 1.91 ppm (tq, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3), 2.98 ppm (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H, COCH_2), 4.07 ppm (s, 3 H, OCH_3), 6.99 ppm (dd, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J = 0.7 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 7.05 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.41 ppm (dd, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 8.08 ppm (dd, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J = 0.7 \text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 8.81 ppm und 10.84 ppm (s, 2 H, 1-OH, 4-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 13.9 \text{ ppm}$ (CH_3 , C-14), 18.0 ppm (CH_2 , C-13), 40.8 ppm (CH_2 , C-12), 56.3 ppm (OCH_3 , C-15), 106.4 ppm (CH, C-3),

108.1 ppm (CH, C-6), 113.4 ppm (Cq, C-10), 118.2 ppm (CH, C-8), 119.1 (Cq, C-2), 126.0 ppm (CH, C-7), 127.8 ppm (Cq, C-9), 145.5 ppm (Cq, C-4), 154.6 ppm (Cq, C-1), 155.6 ppm (Cq, C-5), 206.6 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 260 (M^+ , 100), 242 ($M^+ - H_2O$, 37), 227 ($M^+ - CH_3O$, 50), 217 ($M^+ - C_2H_3O$, 38), 199 (217 - H_2O , 5), 189 ($M^+ - C_4H_7O$, 16), 174 (189 - CH_3 , 8), 161 (189 - CO , 5), 131 (174 - C_2H_3O , 4), 121 (13), 102 (131 - CHO , 4), 89 (9), 63 (3), 53 (2), 39 ($C_3H_3^+$, 10).

IR-Spektroskopie: (KBr)

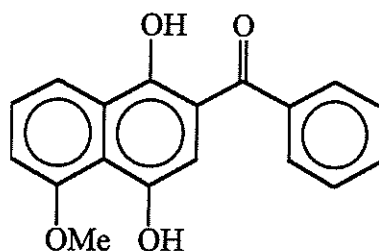
$\tilde{\nu}$ = 3380 cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$), 2820–3060 cm^{-1} ($\nu_{(C-H)}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$), 1590 cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$), 1570 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1230–1250 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 810 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 750 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 700 cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$).

Elementaranalyse: $C_{15}H_{16}O_4$, $M = 260.29$ g/mol

ber.:	C 69.22 %	H 6.20 %
gef.:	C 69.16 %	H 6.20 %

5.4.12 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (70)

Die Photoreaktion von 1.83 g (9.7 mmol) 5-Methoxy-1,4-naphthochinon, 7.8 mL (79 mmol) Benzaldehyd und 100 mg (0.55 mmol) Benzophenon in 55 mL Benzol ergibt nach säulenchromatographischer Trennung mit Cyclohexan/Essigester (7 : 3) auf Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Ethanol 1.252 g (44 % d. Th.) des Produktes als rote Kristallnadeln.



DC: $R_f = 0.37$ (Cyclohexan/Essigester 7 : 3)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 4.04$ ppm (s, 3 H, OCH_3), 6.93 ppm (s, 1 H, 3-H), 6.99 ppm (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H, 6-H), 7.42 ppm (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.45–7.60 ppm (m, 3 H, 14-H, 15-H, 16-H), 7.69–7.74 ppm (m, 2 H, 13-H, 17-H), 8.14 ppm (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.74 ppm (s, 1 H, 4-OH), 11.03 ppm (s, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 56.4$ ppm (CH_3 , C-18), 109.0 ppm (CH, C-3), 109.3 ppm (CH, C-6), 113.2 ppm (Cq, C-10), 118.3 ppm (CH, C-8), 119.3 ppm (Cq, C-2), 126.1 ppm (CH, C-7), 127.8 ppm (Cq, C-9), 128.3 ppm (CH, C-14, C-16), 129.0 ppm (CH, C-13, C-17), 131.6 ppm (CH, C-15), 138.2 ppm (Cq, C-12), 145.3 ppm (Cq, C-14), 155.7 ppm (Cq, C-1), 155.9 ppm (Cq, C-5), 201.2 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 294 (M^+ , 100), 279 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 12), 261 (279 - H_2O , 1), 233 (261 - CO, 7), 216 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 72), 205 (233 - CO, 3), 188 (216 - CO, 23), 173 (216 - $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 15), 160 (188 - CO, 39), 145 (160 - CH_3 , 12), 131 (160 - CHO, 9), 118 (145 - C_2H_3 , 8), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 13), 89 (118 - CHO, 13), 77 (C_6H_5^+ , 47), 51 (C_4H_3^+ , 17), 39 (C_3H_3^+ , 5).

IR-Spektroskopie: (KBr)

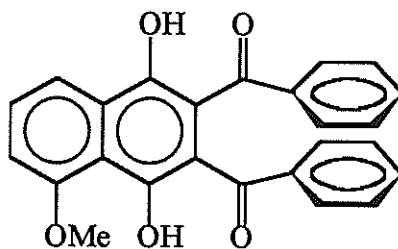
$\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(O-H)}}$), $2830\text{--}3080 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(C-H)}}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=O)}}$), $1570\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1570 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , $1220\text{--}1260 \text{ cm}^{-1}$, 1170 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 890 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), $800\text{--}820 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 750 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), $690\text{--}710 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_{\text{(C-H)}}$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, $M = 294.31 \text{ g/mol}$

ber.:	C 73.46 %	H 4.79 %
gef.:	C 73.44 %	H 4.94 %

5.4.13 2,3-Dibenzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon (71)

Als Nebenprodukt isoliert man bei der Photoreaktion zwischen 5-Methoxy-1,4-naphthochinon und Benzaldehyd nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus *n*-Hexan und Ethanol 1.1 g (28 % d. Th.) des Bisadditionsproduktes als orange Kristallwürfel.



DC: $R_f = 0.25$ (Cyclohexan/Essigester 7 : 3)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 4.06 \text{ ppm}$ (s, 3 H, OCH_3), $7.08\text{--}7.62 \text{ ppm}$ (m, 12 H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 20-H, 21-H, 22-H, 23-H, 24-H), 8.07 ppm (dd, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 9.94 ppm (s, 1 H, 1-OH).

Das Proton der Hydroxylgruppe an C-4 ist nicht zuzuordnen (vermutlich $\delta \geq 12$ ppm).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 56.5$ ppm (CH_3 , C-25), 109.1 ppm (CH, C-6), 116.8 ppm (Cq, C-3), 117.3 ppm (Cq, C-2), 117.5 ppm (CH, C-8), 117.6 ppm (Cq, C-10), 127.8 ppm und 127.9 ppm (CH, C-14, C-16, C-21, C-23), 128.4 ppm und 129.0 ppm (CH, C-13, C-17, C-20, C-24), 129.3 ppm (Cq, C-9), 129.4 ppm (CH, C-7), 132.2 ppm und 132.5 ppm (CH, C-15, C-22), 138.6 ppm und 139.0 ppm (Cq, C-12, C-19), 147.3 ppm (Cq, C-4), 149.8 ppm (Cq, C-1), 156.9 ppm (Cq, C-5), 195.4 ppm und 196.2 ppm (Cq, C-11, C-18).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 398 (M^+ , 37), 381 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 42), 380 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 53), 363 (380 - OH, 46), 349 (380 - OCH_3 , 39), 334 (363 - CHO, 41), 305 (334 - CHO, 47), 275 (305 - OCH_2 , 47), 274 (305 - OCH_3 , 39), 189 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$, 48), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 83), 77 (C_6H_5^+ , 100).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 3340$ cm^{-1} ($\nu_{(\text{O-H})}$), 2820–3080 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C-H})}$), 1620–1640 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=O})}$), 1570–1600 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C=C})}$), 1450 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 890 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 700–770 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{C-H})}$), 670 cm^{-1} .

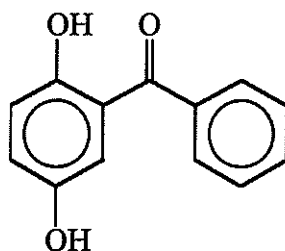
Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_5$, $M = 398.41$ g/mol

ber.: C 75.36 % H 4.56 %

gef.: C 75.23 % H 4.71 %

5.4.14 2-Benzoyl-1,4-dihydrobenzochinon (19)

Die photochemische Umsetzung von 4.8 g (44.4 mmol) 1,4-Benzochinon und 35 mL (346.3 mmol) Benzaldehyd in 230 mL Benzol ergibt nach anschließender säulenchromatographischer Trennung mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) 4.31 g (45 % d. Th., Lit: 60 % d. Th. ^[32]) des Produktes als gelben Feststoff.



DC: $R_f = 0.12$ (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

¹H-NMR: (300 MHz; DMSO-*d*₆)

$\delta = 6.80\text{--}6.97$ ppm (m, 3 H, 3-H, 5-H, 6-H), $7.40\text{--}7.80$ ppm (m, 5 H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 9.11 ppm (s, 1 H, 4-OH), 10.06 ppm (s, 1 H, 1-OH).

¹³C-NMR: (75.5 MHz; DMSO-*d*₆)

$\delta = 116.0$ ppm (CH, C-6), 117.9 ppm (CH, C-3), 121.6 ppm (CH, C-5), 123.3 ppm (Cq, C-2), 128.3 ppm (CH, C-10, C-12), 129.0 ppm (CH, C-9, C-13), 132.4 ppm (CH, C-11), 137.5 ppm (Cq, C-8), 149.4 ppm (Cq, C-4), 150.9 ppm (Cq, C-1), 198.1 ppm (Cq, C-7).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 213 ($M^+ - 1$, 6), 105 ($C_7H_5O^+$, 100), 77 ($C_6H_5^+$, 34), 51 ($C_4H_3^+$, 15), 39 ($C_3H_3^+$, 4).

IR-Spektroskopie: (KBr)

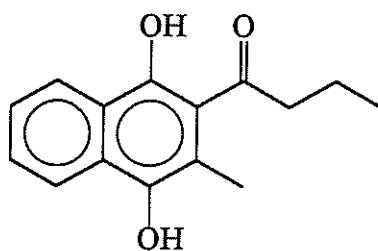
$\tilde{\nu} = 3260$ cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$), $2880\text{--}3060$ cm^{-1} ($\nu_{(C-H)}$), 1700 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$), 1630 cm^{-1} , $1560\text{--}1600$ cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$), 1470 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , $740\text{--}870$ cm^{-1} ($\gamma_{(C-H)}$), 700 cm^{-1} , 660 cm^{-1} .

Molare Masse: $C_{13}H_{10}O_3$, $M = 214.22 \text{ g/mol}$

5.5 Umsetzungen mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon

5.5.1 2-Butanoyl-3-methyl-1,4-dihydronaphthochinon (83)

2.8 g (16.25 mmol) 2-Methyl-1,4-naphthochinon und 11.7 mL (130.0 mmol) Butanal werden in 90 mL Benzol unter „klassischen“ Bedingungen bestrahlt. Von der resultierenden Photolösung wird ein GC-MS-Spektrum aufgenommen.

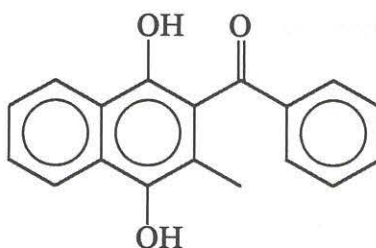


Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 242 ($M^+ - 2$, 80), 227 ($M^+ - CH_3$, 48), 214 ($M^+ - CO$, 15), 199 (214 - CH_3 , 72), 185 (214 - C_2H_5 , 5), 171 (199 - CO , 100), 157 (171 - CH_2 , 5), 143 (171 - CO , 50), 128 (143 - CH_3 , 5), 115 (143 - CO , 93), 89 (115 - C_2H_4 , 23), 76 ($C_6H_4^+$, 22), 50 ($C_4H_2^+$, 18), 39 ($C_3H_3^+$, 56).

5.5.2 2-Benzoyl-3-methyl-1,4-dihydronaphthochinon (82)

Eine Lösung aus 2.8 g (16.25 mmol) 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 173 mg (95 mmol) Benzophenon und 12.8 mL (127.0 mmol) Benzaldehyd in 90 mL Benzol wird unter „katalysierten“ Bedingungen bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlung wird ein GC-MS-Spektrum der Photolösung aufgenommen.



Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 276 ($M^+ - 2$, 70), 259 ($M^+ - H_2O - H$, 12), 247 ($M^+ - CHO$, 19), 231 (259 - CO, 9), 219 (247 - CO, 3), 200 ($M^+ - C_6H_6$, 3), 171 (200 - CHO, 4), 143 (171 - CO, 7), 115 (143 - CO, 35), 105 ($C_7H_4O^+$, 95), 77 ($C_6H_5^+$, 100), 51 ($C_4H_3^+$, 40), 39 ($C_3H_3^+$, 17).

5.6 Oxidation zu den 1,4-Chinonen

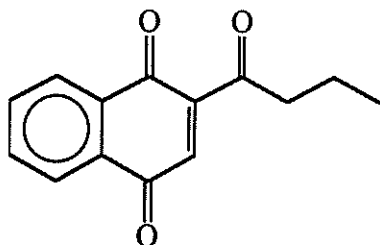
5.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation der Hydrochinone

15.0 mmol des acylierten Hydrochinons aus den Bestrahlungsversuchen werden in 150 mL trockenem Diethylether gelöst und mit 10.0 g trockenem Natriumsulfat versetzt. Anschließend gibt man 4.0 g frisch gefälltes Silber(II)-oxid in kleinen Portionen zu der Suspension und rührt ca. eine Stunde bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird filtriert und am Rotationsverdampfer im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt. Das in der Kälte auskristallisierte Chinon wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet ^[67].

5.6.2 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon (72)

1.6 g (6.9 mmol) 2-Butanoyl-1,4-dihydronaphthochinon werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift in 80 mL trockenem Diethylether gelöst, mit 7.6 g

Natriumsulfat versetzt und mit 2.8 g Silberoxid oxidiert. Man isoliert 1.38 g (88 % d. Th.) des Produktes in Form von gelb-braunen, nadelförmigen Kristallen.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 0.99$ ppm (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.72 ppm (tq, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 2.92 ppm (t, 2 H, COCH_2), 7.07 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.77–7.82 ppm (m, 2 H, 6-H, 7-H), 8.06–8.14 ppm (m, 2 H, 5-H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 13.6$ ppm (CH_3 , C-14), 17.1 ppm (CH_2 , C-13), 45.4 ppm (CH_2 , C-12), 126.3 ppm (CH, C-5), 126.8 ppm (CH, C-8), 131.8 ppm (Cq, C-9, C-10), 134.3 ppm (CH, C-7), 134.5 ppm (CH, C-6), 136.5 ppm (CH, C-3), 146.1 ppm (Cq, C-2), 183.4 ppm (Cq, C-4), 185.0 ppm (Cq, C-1), 200.7 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 229 (M^+ , 92), 210 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 44), 200 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 26), 185 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 41), 157 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$, 100), 129 (157 - CO, 76), 101 (129 - CO, 51), 76 (C_6H_4^+ , 22), 50 (C_4H_2^+ , 15), 39 (C_3H_3^+ , 40).

IR-Spektroskopie: (KBr)

$\tilde{\nu} = 2800\text{--}3060$ cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1440 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 920 cm^{-1} , 770 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$), 735 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$), 700 cm^{-1} , 680 cm^{-1} .

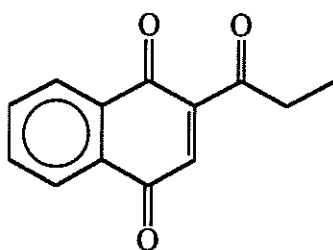
Elementaranalyse: $C_{14}H_{12}O_3$, $M = 228.25 \text{ g/mol}$

ber.: C 73.67 % H 5.30 %

gef.: C 73.74 % H 5.40 %

5.6.3 2-Propanoyl-1,4-naphthochinon (73)

Die Oxidation von 2.1 g (9.7 mmol) 2-Propanoyl-1,4-dihydronaphthochinon mit 3.9 g Silberoxid in 125 mL trockenem Diethylether unter Verwendung von 10.6 g Natriumsulfat als Trockenmittel liefert das gelbe, flockige Produkt in einer Ausbeute von 1.96 g (94 % d. Th.).



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; CDCl_3)

$\delta = 1.19 \text{ ppm}$ (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 2.97 ppm (q, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3), 7.09 ppm (s, 1 H, 3-H), $7.77\text{--}7.82 \text{ ppm}$ (m, 2 H, 6-H, 7-H), $8.06\text{--}8.14 \text{ ppm}$ (m, 2 H, 5-H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 7.6 \text{ ppm}$ (CH_3 , C-13), 36.9 ppm (CH_2 , C-12), 126.3 ppm (CH , C-5), 126.9 ppm (CH , C-8), 131.8 ppm (Cq, C-9, C-10), 134.3 ppm (CH , C-7), 134.5 ppm (CH , C-6), 136.7 ppm (CH , C-3), 145.9 ppm (Cq, C-2), 183.4 ppm (Cq, C-4), 185.0 ppm (Cq, C-1), 201.2 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 215 (M^+ , 80), 196 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{H}$, 46), 187 (215 - CO, 34), 168 (187 - $\text{H}_2\text{O} - \text{H}$, 14), 157 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$, 100), 129

(157 - CO, 81), 101 (129 - CO, 47), 76 (C₆H₄⁺, 19), 50 (C₄H₂⁺, 15), 39 (C₃H₃⁺, 7).

IR-Spektroskopie: (KBr)

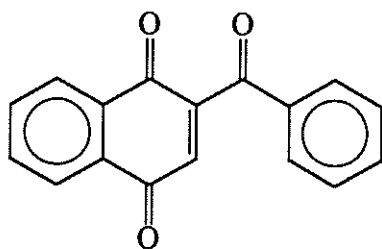
$\tilde{\nu}$ = 2850–3060 cm⁻¹ (ν_(C-H)), 1660–1680 cm⁻¹ (ν_(C=O)), 1590 cm⁻¹ (ν_(C=C)), 1450 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1255 cm⁻¹, 1220 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹, 940 cm⁻¹, 850 cm⁻¹, 775 cm⁻¹ (γ_(C-H)), 700 cm⁻¹ (γ_(C-H)).

Elementaranalyse: C₁₃H₁₀O₃, M = 214.22 g/mol

ber.:	C 72.89 %	H 4.71 %
gef.:	C 72.92 %	H 4.90 %

5.6.4 2-Benzoyl-1,4-naphthochinon (84)

Eine Lösung aus 3.3 g (12.5 mmol) 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon in 100 mL trockenem Diethylether wird mit 10.0 g Natriumsulfat und 3.36 g Silberoxid versetzt. Die Oxidation ergibt das gelbe, feste Produkt in einer Ausbeute von 2.0 g (53 % d. Th.).



¹H-NMR: (300 MHz; CDCl₃)

δ = 6.99 ppm (m, 1 H, 3-H), 7.45–7.53 ppm (m, 2 H, 14-H, 16-H), 7.60–7.67 ppm (m, 1 H, 15-H), 7.79–7.92 ppm (m, 4 H, 6-H, 7-H, 13-H, 17-H), 8.08–8.16 ppm (m, 2 H, 5-H, 8-H).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz; CDCl_3)

$\delta = 126.5$ ppm (CH, C-5), 126.9 ppm (CH, C-8), 128.9 ppm (CH, C-14, C-16), 129.6 ppm (CH, C-13, C-17), 131.9 ppm (Cq, C-12), 134.4 ppm und 134.5 ppm (CH, C-6, C-7, C-15), 135.6 ppm (CH, C-3), 147.2 ppm (Cq, C-2), 184.4 ppm (Cq, C-4), 191.9 ppm (Cq, C-1), 192.4 ppm (Cq, C-11).

Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 262 (M^+ , 73), 246 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 2), 234 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 13), 206 (234 - CO, 4), 186 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 9), 178 (206 - CO, 3), 157 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, 3), 129 (157 - CO, 7), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 100), 89 (105 - H_2O , 2), 77 (C_6H_3^+ , 32), 51 (C_4H_3^+ , 17), 39 (C_3H_3^+ , 3).

IR-Spektroskopie: (KBr)

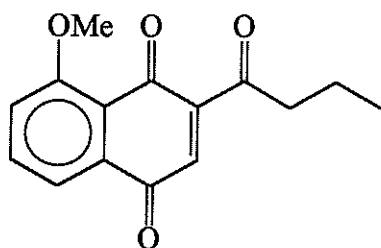
$\tilde{\nu} = 3000\text{--}3080$ cm^{-1} ($\nu_{\text{(C-H)}}$), 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1560 cm^{-1} ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1440 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 975 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 895 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 780 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 770 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 720 cm^{-1} ($\gamma_{\text{(C-H)}}$), 695 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 670 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$, $M = 262.26$ g/mol

ber.:	C 77.86 %	H 3.84 %
gef.:	C 77.84 %	H 3.83 %

5.6.5 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-naphthochinon (52)

447 mg (1.73 mmol) 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon werden in 40 mL trockenem Diethylether gelöst und mit 1.5 g Natriumsulfat und 0.6 g Silberoxid versetzt. Das Oxidationsprodukt fällt als bräunlich-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 271 mg (55 % d. Th.) aus der auf ein kleineres Volumen eingeeengten Lösung aus.



¹H-NMR: (300 MHz; CDCl₃)

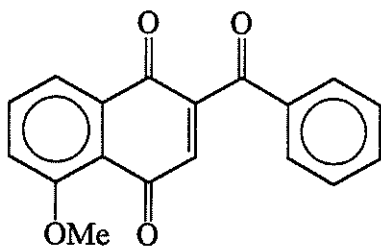
δ = 0.97 ppm (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.72 ppm (tq, ³J = 7.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 2.90 ppm (t, ³J = 7.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 2 H, COCH₂), 4.03 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.36 ppm (dd, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 1 H, 6-H), 7.70–7.73 ppm (m, 2 H, 7-H, 8-H).

¹³C-NMR: (75.5 MHz; CDCl₃)

δ = 13.6 ppm (CH₃, C-14), 17.1 ppm (CH₂, C-13), 45.3 ppm (CH₂, C-12), 56.3 ppm (OCH₃, C-15), 118.5 ppm (CH, C-7), 119.0 ppm (CH, C-5), 119.3 ppm (Cq, C-9), 133.7 ppm (CH, C-6), 133.8 ppm (Cq, C-10), 135.5 ppm (CH, C-3), 148.4 ppm (Cq, C-2), 160.0 ppm (Cq, C-8), 182.8 ppm (Cq, C-4), 185.1 ppm (Cq, C-1), 201.7 ppm (Cq, C-11).

5.6.6 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon (87)

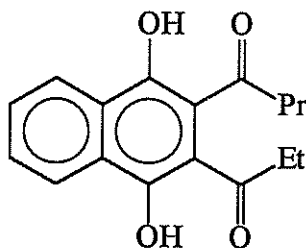
Die Oxidation von 1.25 g (4.25 mmol) 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydro-naphthochinon mit 2.0 g Natriumsulfat und 1.0 g Silberoxid in 35 mL trockenem Diethylether liefert das Oxidationsprodukt in einer Ausbeute von 553 mg (45 % d. Th.) in Form eines orangen Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz; DMSO- d_6)
 $\delta = 3.95$ ppm (s, 3 H, OCH $_3$), 7.03 ppm (s, 1 H, 3-H), 7.50–8.05 ppm (m, 8 H, 6-H, 7-H, 8-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H).

5.7 Experiment zur Zweitsubstitution an 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon

434 mg (1.9 mmol) 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon, 20 mg (0.1 mmol) Benzophenon und 1.05 ml (14.5 mmol) Propanal werden in 10 ml Benzol gelöst und in einer „Merry-go-Round“-Apparatur unter „katalysierten“ Bedingungen bestrahlt. Der während der Bestrahlung aus der Photolösung ausgefallene rote Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Anschließend wird von der Verbindung ein Schubstangen-Massenspektrum aufgenommen.



Massenspektroskopie: (70 eV)

m/z (%) = 287 (M^{+1} , 5), 257 ($M^+ - C_2H_5$, 4), 229 (257 - CO, 5), 214 ($M^+ - C_4H_7O$, 6), 158 ($M^+ - C_3H_5O - C_4H_7O$, 20), 130 (158 - CO, 32), 102 (130 - CO, 54), 85 ($C_5H_9O^+$, 2), 70 ($C_4H_6O^+$, 70), 56 ($C_4H_8^+$, 100).

5.8 Daten der Röntgenstrukturanalysen

5.8.1 2-Benzoyl-1,4-dihydronaphthochinon

Kristalldaten und Einzelheiten zur Datensammlung

Summenformel	$C_{17}H_{12}O_3$
Molekulargewicht	264.27 g/mol
Kristallfarbe	rot
Kristalldimensionen	0.3 • 0.2 • 0.1 mm
Zellparameter mit Standardabweichung	
a	9.607(2) Å
b	11.477(2) Å
c	13.582(2) Å
α	114.61(1)°
β	101.13(1)°
γ	100.21(4)°
V	1279.0(4) Å ³
Meßtemperatur	-50 °C, bzw. 223(2) K
berechnete Dichte	$d_{\text{calcd}} = 1.372 g/cm^3$
F(000)	552 e
Z	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[83]	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Strahlung	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (Cu)
Monochromator/Filter	Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7.7 \text{ cm}^{-1}$
Absorptions-Korrektur	Ψ -Scan, min: 93.37 max: 99.81
Θ -Bereich der	
Datensammlung	3.75° – 74.20°
Gesamtzahl der Reflexe	5468
Gemessene Daten	$\pm h -k \pm l$
hkl-Bereiche	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 0, -15 \leq l \leq 16$

Anzahl der unabhängigen	
Reflexe	5194
Innere Konsistenz	$R_{av} = 0.054$
Anzahl der beobachteten	
Reflexe	3702
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	366
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.074
R_w^2 -Wert	0.197
„Error of Fit“	0.990
letzter maximaler	
Shift/Error	0.001
Restelektronendichte	$\rho = 0.43 (-0.41) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Isotropischer Extinktions-	
koeffizient	0.0029(10)
Verfeinerungsmethode	kleinste Quadrate (volle Matrix)

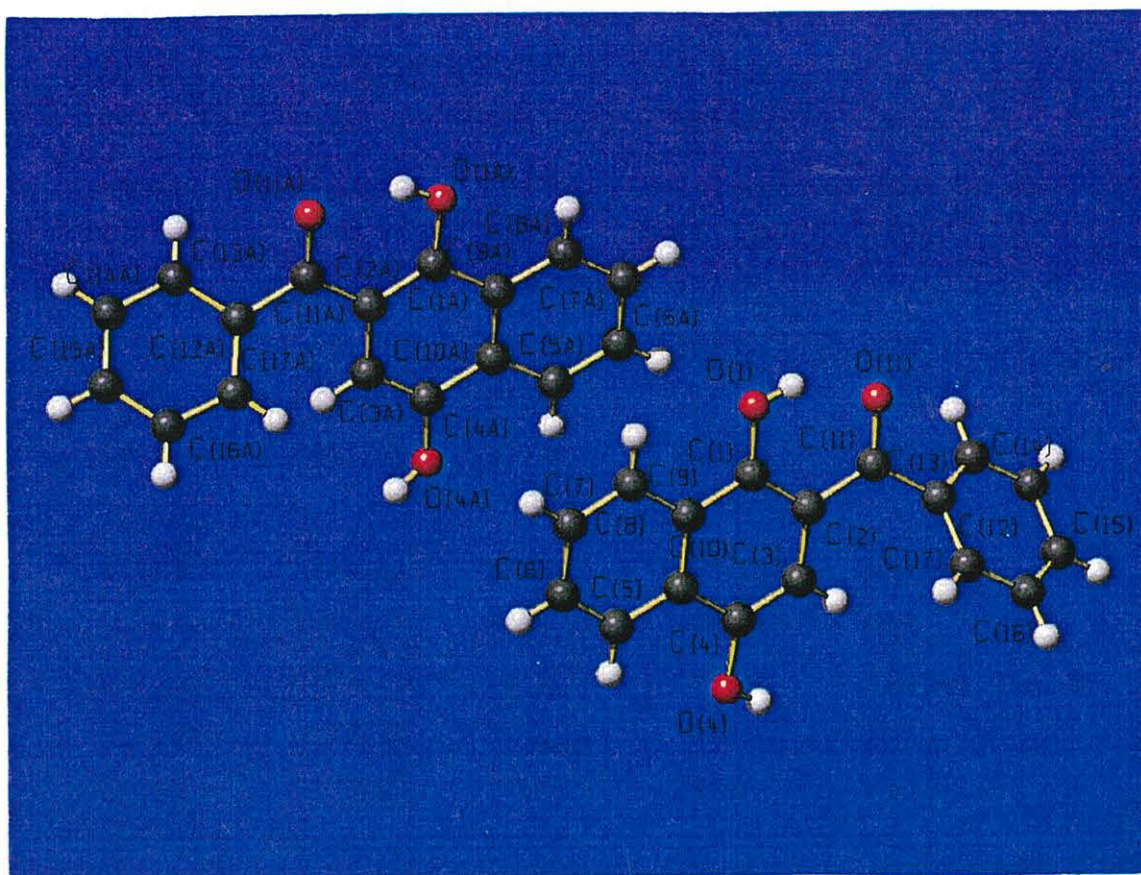


Tabelle 5.1: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[84]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	8991(2)	7750(2)	6239(2)	31(1)
O(1)	8940(2)	6773(2)	5238(1)	47(1)
C(2)	8205(2)	7543(2)	6947(2)	28(1)
C(3)	8302(2)	8663(2)	7981(2)	31(1)
C(4)	9174(2)	9903(2)	8312(2)	33(1)
O(4)	9327(2)	11002(2)	9291(2)	51(1)
C(5)	10915(3)	11409(3)	7925(2)	44(1)
C(6)	11727(3)	11588(3)	7246(3)	53(1)
C(7)	11673(3)	10520(3)	6241(2)	53(1)
C(8)	10785(3)	9266(3)	5895(2)	43(1)
C(9)	9935(2)	9046(2)	6580(2)	31(1)
C(10)	10021(2)	10127(2)	7614(2)	31(1)
C(11)	7294(2)	6197(2)	6584(2)	30(1)
O(11)	7105(2)	5268(2)	5618(1)	39(1)
C(12)	6531(2)	5880(2)	7338(2)	28(1)
C(13)	5054(2)	5099(2)	6852(2)	31(1)
C(14)	4265(3)	4795(2)	7503(2)	38(1)
C(15)	4951(3)	5238(2)	8638(2)	42(1)
C(16)	6423(3)	5965(2)	9118(2)	41(1)
C(17)	7223(3)	6303(2)	8477(2)	35(1)
C(1A)	5738(2)	9768(2)	1653(2)	33(1)
O(1A)	5819(2)	8758(2)	728(1)	44(1)
C(2A)	6393(2)	11115(2)	1984(2)	31(1)
C(3A)	6177(2)	12113(2)	2963(2)	32(1)
C(4A)	5377(2)	11780(2)	3579(2)	32(1)
O(4A)	5136(2)	12696(2)	4518(1)	45(1)
C(5A)	3852(3)	10036(2)	3871(2)	40(1)

C(6A)	3280(3)	8710(3)	3567(2)	47(1)
C(7A)	3532(3)	7711(2)	2650(2)	44(1)
C(8A)	4322(3)	8043(2)	2027(2)	39(1)
C(9A)	4914(2)	9400(2)	2301(2)	30(1)
C(10A)	4706(2)	10416(2)	3258(2)	30(1)
C(11A)	7257(3)	11451(2)	1317(2)	34(1)
O(11A)	7337(2)	10549(2)	426(1)	46(1)
C(12A)	8076(2)	12856(2)	1644(2)	33(1)
C(13A)	8026(3)	13196(3)	766(2)	41(1)
C(14A)	8812(3)	14455(3)	989(3)	52(1)
C(15A)	9668(3)	15374(3)	2077(3)	53(1)
C(16A)	9740(3)	15047(3)	2949(2)	50(1)
C(17A)	8939(2)	13793(2)	2737(2)	38(1)

Tabelle 5.2: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.339(3)	C(1A)-O(1A)	1.336(3)
C(1)-C(2)	1.399(3)	C(1A)-C(2A)	1.399(3)
C(1)-C(9)	1.427(3)	C(1A)-C(9A)	1.429(3)
C(2)-C(3)	1.428(3)	C(2A)-C(3A)	1.430(3)
C(2)-C(11)	1.454(3)	C(2A)-C(11A)	1.458(3)
C(3)-C(4)	1.353(3)	C(3A)-C(4A)	1.359(3)
C(4)-O(4)	1.357(3)	C(4A)-O(4A)	1.367(2)
C(4)-C(10)	1.433(3)	C(4A)-C(10A)	1.422(3)
C(5)-C(6)	1.371(3)	C(5A)-C(6A)	1.371(3)
C(5)-C(10)	1.406(3)	C(5A)-C(10A)	1.413(3)
C(6)-C(7)	1.387(4)	C(6A)-C(7A)	1.396(4)
C(7)-C(8)	1.366(4)	C(7A)-C(8A)	1.362(3)
C(8)-C(9)	1.419(3)	C(8A)-C(9A)	1.418(3)
C(9)-C(10)	1.409(3)	C(9A)-C(10A)	1.417(3)
C(11)-O(11)	1.251(2)	C(11A)-O(11A)	1.250(3)

C(11)-C(12)	1.492(3)	C(11A)-C(12A)	1.496(3)
C(12)-C(17)	1.390(3)	C(12A)-C(17A)	1.388(3)
C(12)-C(13)	1.396(3)	C(12A)-C(13A)	1.396(3)
C(14)-C(13)	1.378(3)	C(14A)-C(13A)	1.382(4)
C(15)-C(14)	1.381(4)	C(15A)-C(14A)	1.378(4)
C(16)-C(15)	1.377(4)	C(16A)-C(15A)	1.377(4)
C(17)-C(16)	1.389(3)	C(17A)-C(16A)	1.386(4)

Tabelle 5.3: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-C(2)	123.4(2)	O(1A)-C(1A)-C(2A)	123.4(2)
O(1)-C(1)-C(9)	116.3(2)	O(1A)-C(1A)-C(9A)	116.0(2)
C(2)-C(1)-C(9)	120.2(2)	C(2A)-C(1A)-C(9A)	120.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.8(2)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	118.5(2)
C(1)-C(2)-C(11)	118.5(2)	C(1A)-C(2A)-C(11A)	119.0(2)
C(3)-C(2)-C(11)	122.7(2)	C(3A)-C(2A)-C(11A)	122.5(2)
O(11)-C(11)-C(2)	121.0(2)	O(11A)-C(11A)-C(2A)	120.3(2)
O(11)-C(11)-C(12)	117.7(2)	O(11A)-C(11A)-C(12A)	116.8(2)
C(2)-C(11)-C(12)	121.4(2)	C(2A)-C(11A)-C(12A)	122.9(2)
C(17)-C(12)-C(13)	119.4(2)	C(17A)-C(12A)-C(13A)	119.1(2)
C(17)-C(12)-C(11)	123.4(2)	C(17A)-C(12A)-C(11A)	124.2(2)
C(13)-C(12)-C(11)	117.2(2)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	116.6(2)
C(16)-C(17)-C(12)	119.5(2)	C(16A)-C(17A)-C(12A)	120.2(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.5(2)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	120.1(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(2)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	120.3(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(2)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	120.1(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)	C(14A)-C(13A)-C(12A)	120.2(2)
C(4)-C(3)-C(2)	121.7(2)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	121.6(2)
C(3)-C(4)-O(4)	124.5(2)	C(3A)-C(4A)-O(4A)	123.8(2)
C(3)-C(4)-C(10)	120.2(2)	C(3A)-C(4A)-C(10A)	120.7(2)

O(4)-C(4)-C(10)	115.3(2)	O(4A)-C(4A)-C(10A)	115.5(2)
C(6)-C(5)-C(10)	120.1(3)	C(6A)-C(5A)-C(10A)	120.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(2)	C(5A)-C(6A)-C(7A)	120.8(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(2)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	120.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	119.8(2)	C(7A)-C(8A)-C(9A)	120.9(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(2)	C(10A)-C(9A)-C(8A)	119.0(2)
C(10)-C(9)-C(1)	119.4(2)	C(10A)-C(9A)-C(1A)	119.4(2)
C(8)-C(9)-C(1)	121.1(2)	C(8A)-C(9A)-C(1A)	121.7(2)
C(5)-C(10)-C(9)	119.0(2)	C(5A)-C(10A)-C(9A)	118.7(2)
C(5)-C(10)-C(4)	121.5(2)	C(5A)-C(10A)-C(4A)	122.2(2)
C(9)-C(10)-C(4)	119.5(2)	C(9A)-C(10A)-C(4A)	119.2(2)

Tabelle 5.4: Anisotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[85]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	34(1)	33(1)	24(1)	10(1)	12(1)	10(1)
O(1)	60(1)	39(1)	31(1)	6(1)	25(1)	4(1)
C(2)	28(1)	27(1)	26(1)	9(1)	10(1)	7(1)
C(3)	34(1)	29(1)	30(1)	12(1)	17(1)	7(1)
C(4)	37(1)	27(1)	31(1)	9(1)	15(1)	8(1)
O(4)	67(1)	25(1)	49(1)	3(1)	34(1)	1(1)
C(5)	41(1)	36(1)	50(1)	19(1)	13(1)	4(1)
C(6)	45(1)	48(2)	69(2)	36(1)	18(1)	-2(1)
C(7)	47(1)	66(2)	60(2)	41(2)	28(1)	8(1)
C(8)	43(1)	55(2)	40(1)	26(1)	21(1)	13(1)
C(9)	27(1)	38(1)	33(1)	20(1)	11(1)	10(1)
C(10)	26(1)	32(1)	36(1)	17(1)	9(1)	7(1)
C(11)	31(1)	25(1)	28(1)	8(1)	10(1)	8(1)
O(11)	46(1)	29(1)	30(1)	3(1)	15(1)	2(1)

C(12)	35(1)	17(1)	31(1)	7(1)	14(1)	9(1)
C(13)	34(1)	23(1)	35(1)	12(1)	10(1)	10(1)
C(14)	35(1)	32(1)	54(1)	23(1)	19(1)	12(1)
C(15)	55(2)	34(1)	48(1)	23(1)	30(1)	16(1)
C(16)	59(2)	31(1)	33(1)	14(1)	15(1)	12(1)
C(17)	39(1)	25(1)	34(1)	10(1)	9(1)	5(1)
C(1A)	38(1)	26(1)	30(1)	8(1)	11(1)	14(1)
O(1A)	65(1)	26(1)	39(1)	7(1)	29(1)	16(1)
C(2A)	38(1)	27(1)	32(1)	13(1)	15(1)	14(1)
C(3A)	36(1)	21(1)	37(1)	10(1)	16(1)	10(1)
C(4A)	35(1)	24(1)	32(1)	7(1)	14(1)	12(1)
O(4A)	53(1)	26(1)	45(1)	2(1)	31(1)	7(1)
C(5A)	42(1)	35(1)	39(1)	13(1)	18(1)	11(1)
C(6A)	50(1)	39(1)	48(1)	18(1)	21(1)	5(1)
C(7A)	49(1)	26(1)	53(1)	18(1)	14(1)	5(1)
C(8A)	43(1)	26(1)	40(1)	10(1)	11(1)	11(1)
C(9A)	32(1)	25(1)	31(1)	10(1)	8(1)	11(1)
C(10A)	29(1)	26(1)	30(1)	10(1)	8(1)	9(1)
C(11A)	40(1)	34(1)	31(1)	13(1)	15(1)	18(1)
O(11A)	65(1)	33(1)	39(1)	9(1)	31(1)	14(1)
C(12A)	34(1)	32(1)	39(1)	15(1)	19(1)	16(1)
C(13A)	44(1)	44(1)	44(1)	23(1)	20(1)	18(1)
C(14A)	53(2)	54(2)	74(2)	42(2)	35(1)	26(1)
C(15A)	46(1)	34(1)	88(2)	27(1)	37(2)	16(1)
C(16A)	33(1)	40(1)	60(2)	6(1)	20(1)	9(1)
C(17A)	35(1)	37(1)	41(1)	12(1)	18(1)	15(1)

5.8.2 2,3-Dibenzoyl-1,4-dihydronaphthochinon

Kristalldaten und Einzelheiten zur Datensammlung

Summenformel	$C_{24}H_{16}O_4$
Molekulargewicht	368.37 g/mol
Kristallfarbe	hellgelb
Kristalldimensionen	0.2 • 0.1 • 0.1 mm
Zellparameter mit Standardabweichung	
a	8.219(1) Å
b	8.971(1) Å
c	12.601(1) Å
α	96.94(1)°
β	98.97(1)°
γ	92.96(1)°
V	908.7(2) Å ³
Meßtemperatur	Raumtemperatur, bzw. 293(2) K
berechnete Dichte	$d_{\text{calcd}} = 1.346 \text{ g/cm}^3$
F(000)	384 e
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[83]	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Strahlung	$\lambda = 1.54178 \text{ Å}$ (Cu)
Monochromator/Filter	Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7.5 \text{ cm}^{-1}$
Absorptions-Korrektur	keine
Θ -Bereich der	
Datensammlung	3.58° – 75.24°
Gesamtzahl der Reflexe	3979
Gemessene Daten	-h \pm k \pm l
hkl-Bereiche	-10 \leq h \leq 0, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15
Anzahl der unabhängigen	
Reflexe	3707

Innere Konsistenz	$R_{av} = 0.042$
Anzahl der beobachteten	
Reflexe	2908
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	256
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.044
R_w^2 -Wert	0.138
„Error of Fit“	1.120
letzter maximaler	
Shift/Error	0.001
Restelektronendichte	$\rho = 0.22 (-0.18) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Isotropischer Extinktions-	
koeffizient	0.0137(14)
Verfeinerungsmethode	kleinste Quadrate (volle Matrix)

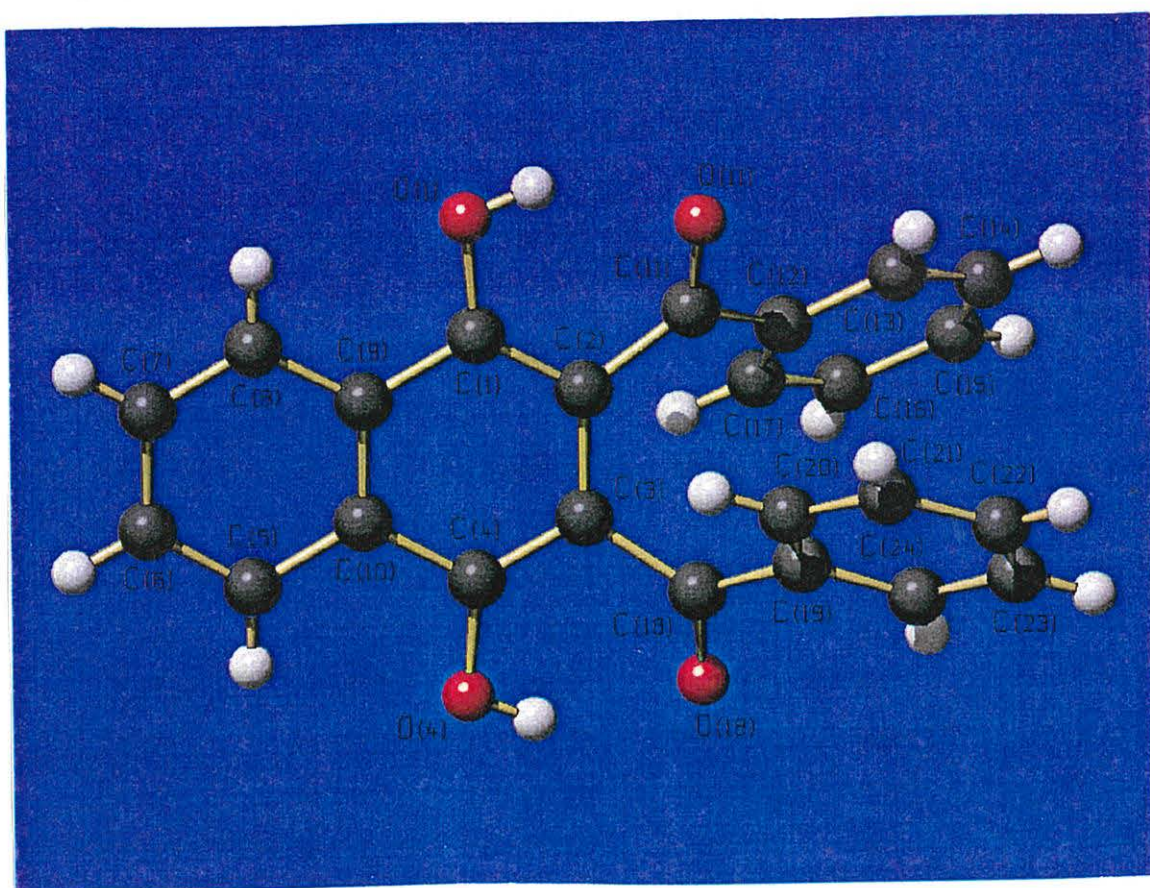


Tabelle 5.5: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungparameter $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[84]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-3909(2)	9064(2)	6246(2)	46(1)
O(1)	-5554(2)	8710(2)	6012(1)	64(1)
C(2)	-3179(2)	10247(2)	6991(1)	41(1)
C(3)	-1392(2)	10488(2)	7202(1)	40(1)
C(4)	-461(2)	9677(2)	6556(1)	43(1)
O(4)	1190(1)	9879(2)	6653(1)	55(1)
C(5)	-274(3)	7587(2)	5125(2)	58(1)
C(6)	-1032(3)	6423(3)	4389(2)	70(1)
C(7)	-2732(3)	6088(3)	4261(2)	72(1)
C(8)	-3671(3)	6928(2)	4867(2)	61(1)
C(9)	-2940(2)	8150(2)	5620(1)	46(1)
C(10)	-1219(2)	8474(2)	5754(1)	45(1)
C(11)	-4284(2)	11291(2)	7456(1)	45(1)
O(11)	-5657(2)	10805(2)	7597(1)	65(1)
C(12)	-3859(2)	12933(2)	7680(1)	47(1)
C(13)	-4668(3)	13772(3)	8406(2)	65(1)
C(14)	-4371(4)	15311(3)	8593(2)	90(1)
C(15)	-3308(4)	16024(3)	8030(3)	94(1)
C(16)	-2526(3)	15210(2)	7296(2)	73(1)
C(17)	-2794(2)	13666(2)	7121(2)	52(1)
C(18)	-487(2)	11472(2)	8162(2)	44(1)
O(18)	878(2)	12088(2)	8126(1)	61(1)
C(19)	-1149(2)	11637(2)	9199(1)	45(1)
C(20)	-2129(2)	10514(2)	9509(2)	54(1)
C(21)	-2657(3)	10703(3)	10500(2)	69(1)
C(22)	-2240(3)	12013(3)	11176(2)	76(1)
C(23)	-1259(4)	13132(3)	10883(2)	80(1)

C(24)	-692(3)	12942(3)	9910(2)	63(1)
-------	---------	----------	---------	-------

Tabelle 5.6: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.351(2)	C(11)-C(12)	1.479(3)
C(1)-C(2)	1.373(2)	C(12)-C(13)	1.386(3)
C(1)-C(9)	1.426(3)	C(12)-C(17)	1.392(3)
C(2)-C(3)	1.452(2)	C(13)-C(14)	1.375(4)
C(2)-C(11)	1.472(2)	C(14)-C(15)	1.385(4)
C(3)-C(4)	1.374(2)	C(15)-C(16)	1.368(4)
C(3)-C(18)	1.480(2)	C(16)-C(17)	1.377(3)
C(4)-O(4)	1.344(2)	C(18)-O(18)	1.234(2)
C(4)-C(10)	1.429(3)	C(18)-C(19)	1.487(3)
C(10)-C(5)	1.403(3)	C(19)-C(24)	1.381(3)
C(10)-C(9)	1.409(2)	C(19)-C(20)	1.387(3)
C(5)-C(6)	1.363(3)	C(21)-C(20)	1.379(3)
C(6)-C(7)	1.394(3)	C(22)-C(21)	1.361(4)
C(7)-C(8)	1.362(3)	C(23)-C(22)	1.376(4)
C(8)-C(9)	1.402(3)	C(24)-C(23)	1.373(3)
C(11)-O(11)	1.235(2)		

Tabelle 5.7: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-C(2)	124.1(2)	O(11)-C(11)-C(2)	119.4(2)
O(1)-C(1)-C(9)	115.1(2)	O(11)-C(11)-C(12)	118.5(2)
C(2)-C(1)-C(9)	120.7(2)	C(2)-C(11)-C(12)	121.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(2)	C(1)-C(2)-C(11)	117.0(2)
C(3)-C(2)-C(11)	123.4(2)	C(13)-C(12)-C(17)	119.5(2)

C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)	C(13)-C(12)-C(11)	118.0(2)
C(4)-C(3)-C(18)	116.99(14)	C(17)-C(12)-C(11)	122.3(2)
C(2)-C(3)-C(18)	122.8(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(2)
O(4)-C(4)-C(3)	124.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)
O(4)-C(4)-C(10)	115.2(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(2)
C(3)-C(4)-C(10)	120.5(2)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)
C(6)-C(5)-C(10)	119.6(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(2)	O(18)-C(18)-C(3)	120.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.4(2)	O(18)-C(18)-C(19)	119.4(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.3(2)	C(3)-C(18)-C(19)	120.50(14)
C(8)-C(9)-C(10)	119.0(2)	C(24)-C(19)-C(20)	118.7(2)
C(8)-C(9)-C(1)	121.1(2)	C(24)-C(19)-C(18)	118.1(2)
C(10)-C(9)-C(1)	119.8(2)	C(20)-C(19)-C(18)	123.1(2)
C(5)-C(10)-C(9)	119.7(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.7(2)
C(5)-C(10)-C(4)	121.2(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(2)
C(9)-C(10)-C(4)	119.1(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(2)	C(23)-C(24)-C(19)	120.0(2)

Tabelle 5.8: Anisotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) [85]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(1)	52(1)	52(1)	7(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	32(1)	74(1)	78(1)	-10(1)	1(1)	-6(1)
C(2)	28(1)	46(1)	49(1)	8(1)	7(1)	1(1)
C(3)	28(1)	44(1)	50(1)	8(1)	7(1)	1(1)
C(4)	31(1)	48(1)	53(1)	12(1)	9(1)	5(1)
O(4)	30(1)	65(1)	71(1)	2(1)	14(1)	4(1)
C(5)	59(1)	59(1)	59(1)	7(1)	17(1)	14(1)
C(6)	82(2)	67(1)	62(1)	-2(1)	21(1)	19(1)

C(7)	81(2)	68(1)	58(1)	-10(1)	1(1)	6(1)
C(8)	58(1)	64(1)	56(1)	-1(1)	-4(1)	1(1)
C(9)	44(1)	48(1)	45(1)	7(1)	2(1)	2(1)
C(10)	43(1)	47(1)	47(1)	11(1)	10(1)	7(1)
C(11)	29(1)	60(1)	48(1)	7(1)	6(1)	4(1)
O(11)	33(1)	78(1)	86(1)	2(1)	21(1)	-2(1)
C(12)	37(1)	54(1)	48(1)	7(1)	3(1)	11(1)
C(13)	66(1)	72(1)	59(1)	2(1)	14(1)	23(1)
C(14)	121(2)	75(2)	74(2)	-9(1)	13(2)	41(2)
C(15)	125(3)	50(1)	98(2)	1(1)	-2(2)	18(2)
C(16)	75(2)	53(1)	89(2)	18(1)	3(1)	4(1)
C(17)	46(1)	51(1)	57(1)	10(1)	3(1)	7(1)
C(18)	30(1)	43(1)	59(1)	7(1)	5(1)	1(1)
O(18)	35(1)	68(1)	75(1)	-3(1)	10(1)	-13(1)
C(19)	33(1)	48(1)	50(1)	7(1)	-1(1)	3(1)
C(20)	48(1)	55(1)	56(1)	13(1)	3(1)	1(1)
C(21)	64(1)	84(2)	64(1)	29(1)	12(1)	3(1)
C(22)	77(2)	101(2)	54(1)	11(1)	15(1)	16(1)
C(23)	88(2)	82(2)	63(1)	-10(1)	9(1)	2(1)
C(24)	62(1)	61(1)	62(1)	-2(1)	6(1)	-5(1)

5.8.3 2-Butanoyl-8-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Kristalldaten und Einzelheiten zur Datensammlung

Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ O ₄
Molekulargewicht	260.28 ^g / _{mol}
Kristallfarbe	braun
Kristalldimensionen	0.5 • 0.4 • 0.2 mm
Zellparameter mit Standardabweichung	
a	7.627(1) Å

b	7.872(1) Å
c	11.641(1) Å
α	71.29(1)°
β	78.16(1)°
γ	74.95(1)°
V	633.58(13) Å ³
Meßtemperatur	-50 °C, bzw. 223(2) K
berechnete Dichte	$d_{\text{calcd}} = 1.364 \text{ g/cm}^3$
F(000)	276 e
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[83]	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Strahlung	$\lambda = 1.54178 \text{ Å}$ (Cu)
Monochromator/Filter	Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8.1 \text{ cm}^{-1}$
Absorptions-Korrektur	keine
Θ -Bereich der	
Datensammlung	4.05° – 74.3°
Gesamtzahl der Reflexe	2838
Gemessene Daten	$\pm h \pm k \pm l$
hkl-Bereiche	$-4 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$
Anzahl der unabhängigen	
Reflexe	2594
Innere Konsistenz	$R_{\text{av}} = 0.035$
Anzahl der beobachteten	
Reflexe	2354
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	177
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.056
R_w^2 -Wert	0.141
„Error of Fit“	1.099

letzter maximaler	
Shift/Error	0.001
Restelektronendichte	$\rho = 0.38 (-0.35) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Isotropischer Extinktions-	
koeffizient	0.094(6)
Verfeinerungsmethode	kleinste Quadrate (volle Matrix)

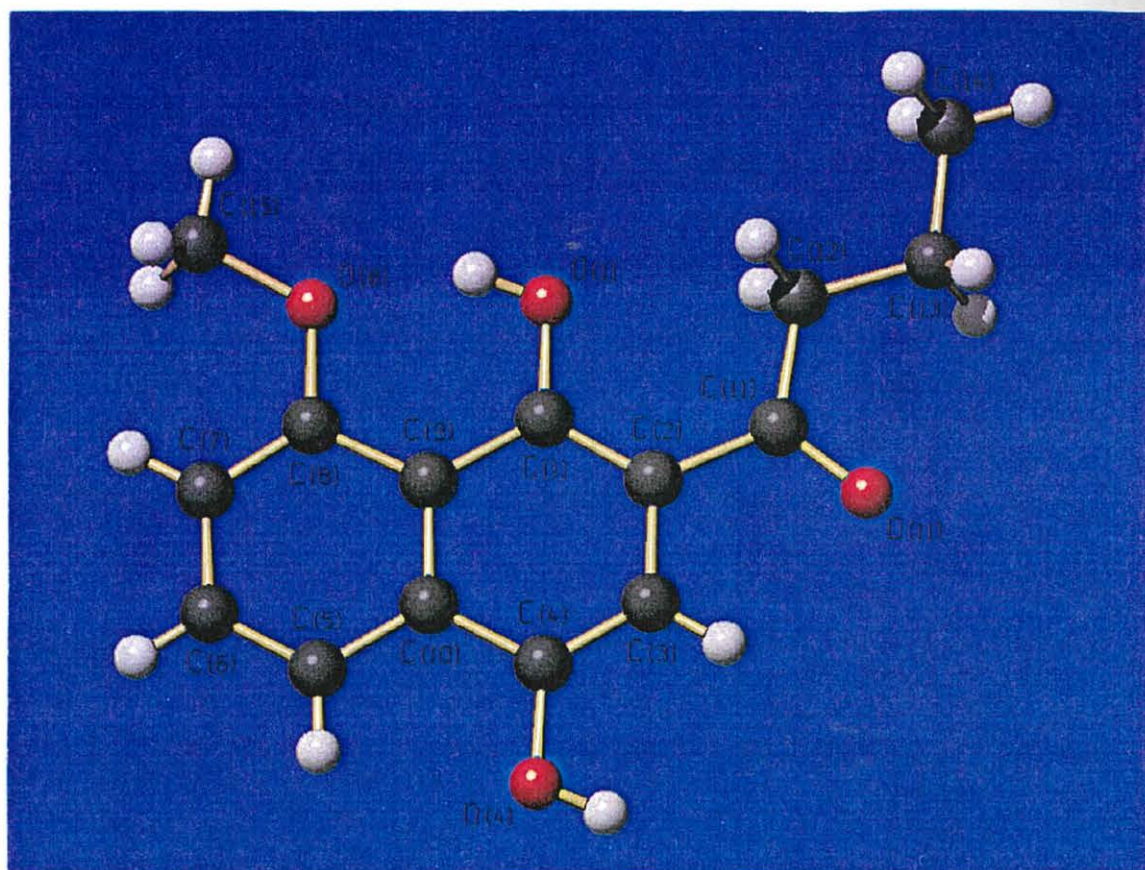


Tabelle 5.9: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungparameter $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[84]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3113(2)	-5030(2)	-566(1)	37(1)
O(1)	3313(1)	-6803(1)	120(1)	53(1)
C(2)	2014(2)	-3664(2)	-73(1)	38(1)
C(3)	1818(2)	-1806(2)	-799(1)	42(1)

C(4)	2644(2)	-1329(2)	-1973(1)	40(1)
O(4)	2470(1)	439(1)	-2710(1)	54(1)
C(5)	4593(2)	-2209(2)	-3740(1)	42(1)
C(6)	5666(2)	-3516(2)	-4258(1)	45(1)
C(7)	5968(2)	-5367(2)	-3587(1)	43(1)
C(8)	5178(2)	-5888(2)	-2391(1)	39(1)
O(8)	5447(2)	-7680(1)	-1690(1)	54(1)
C(9)	4023(2)	-4566(2)	-1804(1)	36(1)
C(10)	3763(2)	-2701(2)	-2512(1)	37(1)
C(11)	960(2)	-3965(2)	1183(1)	41(1)
O(11)	22(2)	-2620(1)	1482(1)	65(1)
C(13)	-97(2)	-5826(2)	3321(1)	42(1)
C(12)	1020(2)	-5834(2)	2074(1)	38(1)
C(14)	78(2)	-7765(2)	4177(1)	52(1)
C(15)	6632(2)	-9055(2)	-2219(2)	63(1)

Tabelle 5.10: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.3541(14)	C(7)-C(8)	1.373(2)
C(1)-C(2)	1.385(2)	C(8)-O(8)	1.3703(14)
C(1)-C(9)	1.440(2)	C(8)-C(9)	1.436(2)
C(2)-C(3)	1.422(2)	O(8)-C(15)	1.434(2)
C(2)-C(11)	1.495(2)	C(10)-C(5)	1.412(2)
C(3)-C(4)	1.358(2)	C(10)-C(9)	1.419(2)
C(4)-O(4)	1.3689(13)	C(11)-O(11)	1.222(2)
C(4)-C(10)	1.423(2)	C(11)-C(12)	1.500(2)
C(5)-C(6)	1.360(2)	C(13)-C(14)	1.521(2)
C(6)-C(7)	1.398(2)	C(13)-C(12)	1.526(2)

Tabelle 5.11: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-C(2)	119.50(10)	C(7)-C(8)-C(9)	121.34(11)
O(1)-C(1)-C(9)	120.36(10)	C(8)-O(8)-C(15)	118.62(10)
C(2)-C(1)-C(9)	120.13(10)	C(10)-C(9)-C(8)	116.77(10)
C(1)-C(2)-C(3)	119.13(10)	C(10)-C(9)-C(1)	119.25(10)
C(1)-C(2)-C(11)	125.45(10)	C(8)-C(9)-C(1)	123.97(11)
C(3)-C(2)-C(11)	115.42(10)	C(5)-C(10)-C(9)	120.54(11)
C(4)-C(3)-C(2)	122.02(10)	C(5)-C(10)-C(4)	120.24(11)
C(3)-C(4)-O(4)	123.94(11)	C(9)-C(10)-C(4)	119.23(10)
C(3)-C(4)-C(10)	120.22(10)	O(11)-C(11)-C(2)	117.88(11)
O(4)-C(4)-C(10)	115.84(10)	O(11)-C(11)-C(12)	119.58(10)
C(6)-C(5)-C(10)	120.44(11)	C(2)-C(11)-C(12)	122.54(10)
C(5)-C(6)-C(7)	120.72(11)	C(11)-C(12)-C(13)	114.04(9)
C(8)-C(7)-C(6)	120.19(11)	C(14)-C(13)-C(12)	110.61(10)
O(8)-C(8)-C(7)	122.45(11)	O(8)-C(8)-C(9)	116.21(10)

Tabelle 5.12: Anisotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[85]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(1)	29(1)	35(1)	-7(1)	-1(1)	-4(1)
O(1)	71(1)	27(1)	42(1)	-6(1)	13(1)	0(1)
C(2)	43(1)	30(1)	35(1)	-7(1)	1(1)	-3(1)
C(3)	47(1)	31(1)	38(1)	-9(1)	4(1)	0(1)
C(4)	46(1)	29(1)	38(1)	-5(1)	0(1)	-3(1)
O(4)	70(1)	30(1)	44(1)	-3(1)	12(1)	-1(1)
C(5)	47(1)	38(1)	35(1)	-6(1)	1(1)	-9(1)
C(6)	48(1)	50(1)	34(1)	-13(1)	3(1)	-11(1)
C(7)	45(1)	43(1)	40(1)	-19(1)	1(1)	-5(1)

C(8)	43(1)	33(1)	40(1)	-13(1)	-1(1)	-5(1)
O(8)	70(1)	31(1)	47(1)	-13(1)	11(1)	0(1)
C(9)	38(1)	33(1)	34(1)	-10(1)	-1(1)	-5(1)
C(10)	38(1)	35(1)	34(1)	-9(1)	-1(1)	-6(1)
C(11)	46(1)	33(1)	37(1)	-9(1)	2(1)	-1(1)
O(11)	88(1)	34(1)	48(1)	-8(1)	19(1)	6(1)
C(12)	40(1)	33(1)	34(1)	-7(1)	1(1)	-5(1)
C(13)	40(1)	41(1)	37(1)	-9(1)	3(1)	-6(1)
C(14)	52(1)	48(1)	42(1)	-1(1)	6(1)	-9(1)
C(15)	80(1)	34(1)	60(1)	-19(1)	14(1)	1(1)

5.8.4 2-Benzoyl-5-methoxy-1,4-dihydronaphthochinon

Kristalldaten und Einzelheiten zur Datensammlung

Summenformel	$C_{18}H_{14}O_4$
Molekulargewicht	294.29 g/mol
Kristallfarbe	gelb-rot
Kristalldimensionen	0.6 • 0.2 • 0.05 mm
Zellparameter mit Standardabweichung	
a	17.732(3) Å
b	7.245(1) Å
c	22.038(4) Å
α	90°
β	90°
γ	90°
V	2831.2(8) Å ³
Meßtemperatur	-50 °C, bzw. 223(2) K
berechnete Dichte	$d_{\text{calcd}} = 1.381 g/cm^3$
F(000)	1232 e
Z	8

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe ^[83]	P bca (Nr. 61)
Strahlung	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (Cu)
Monochromator/Filter	Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8.03 \text{ cm}^{-1}$
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan, min: 96.02 % max: 99.78 %
Θ -Bereich der	
Datensammlung	$4.01^\circ - 74.40^\circ$
Gesamtzahl der Reflexe	2887
Gemessene Daten	+h +k +l
hkl-Bereiche	$0 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 27$
Anzahl der unabhängigen	
Reflexe	2887
Innere Konsistenz	$R_{av} = 0.000$
Anzahl der beobachteten	
Reflexe	2017
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	203
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.045
R_w^2 -Wert	0.118
„Error of Fit“	1.042
letzter maximaler	
Shift/Error	0.001
Restelektronendichte	$\rho = 0.21 (-0.23) \text{ e\AA}^{-3}$
Isotropischer Extinktions-	
koeffizient	0.0016(2)
Verfeinerungsmethode	kleinste Quadrate (volle Matrix)

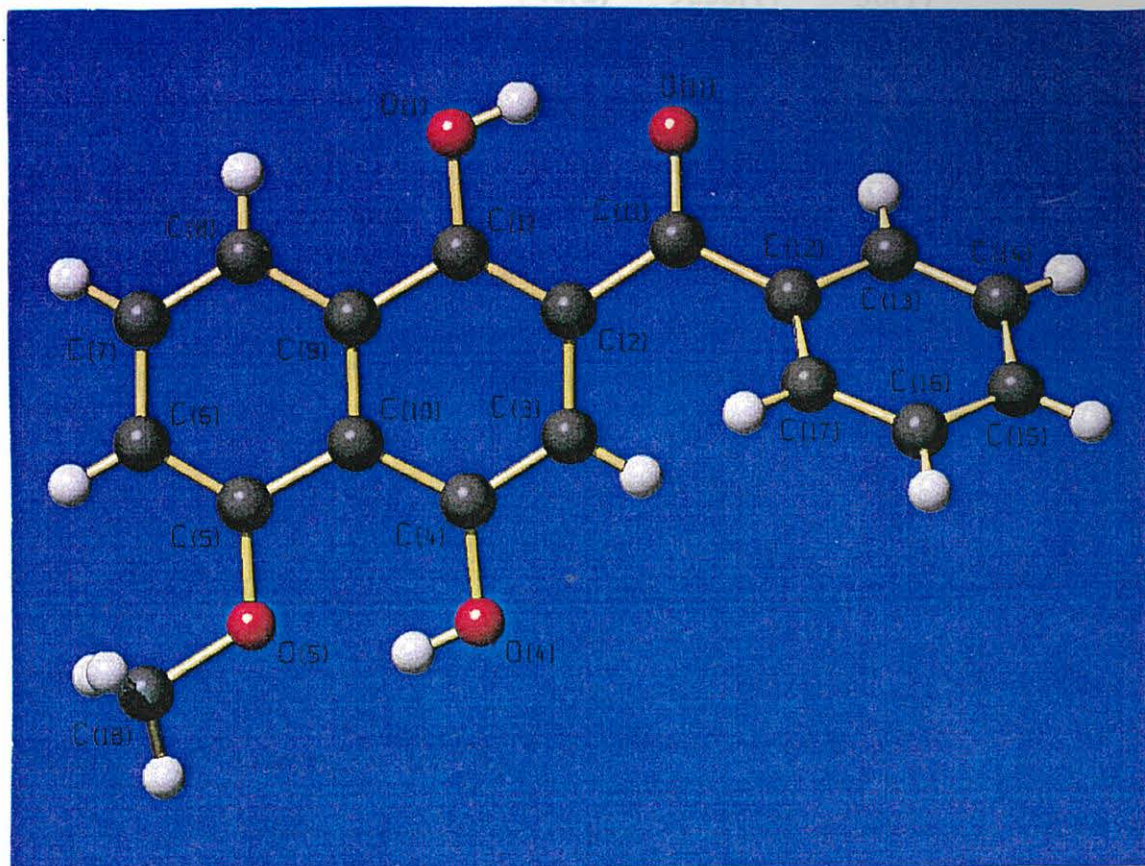


Tabelle 5.13: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungparameter $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[84]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2651(1)	9(2)	8627(1)	35(1)
O(1)	3329(1)	152(2)	8359(1)	47(1)
C(2)	1980(1)	367(2)	8323(1)	34(1)
C(3)	1294(1)	243(2)	8652(1)	37(1)
C(4)	1274(1)	-290(3)	9243(1)	38(1)
O(4)	578(1)	-332(2)	9515(1)	56(1)
C(5)	1987(1)	-1310(3)	10178(1)	44(1)
O(5)	1303(1)	-1459(2)	10462(1)	58(1)
C(6)	2658(1)	-1642(3)	10459(1)	53(1)
C(7)	3337(1)	-1424(3)	10142(1)	53(1)
C(8)	3338(1)	-897(3)	9549(1)	45(1)

C(9)	2651(1)	-548(2)	9250(1)	36(1)
C(10)	1954(1)	-734(2)	9559(1)	37(1)
C(11)	2010(1)	928(2)	7684(1)	35(1)
O(11)	2623(1)	1317(2)	7440(1)	46(1)
C(12)	1314(1)	1057(2)	7310(1)	34(1)
C(13)	1257(1)	2516(3)	6900(1)	38(1)
C(14)	628(1)	2679(3)	6532(1)	42(1)
C(15)	61(1)	1388(3)	6564(1)	43(1)
C(16)	116(1)	-77(3)	6964(1)	42(1)
C(17)	742(1)	-245(3)	7333(1)	38(1)
C(18)	1276(2)	-2261(3)	11056(1)	71(1)

Tabelle 4.14: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.344(2)	C(6)-C(7)	1.401(3)
C(1)-C(2)	1.391(2)	C(7)-C(8)	1.363(3)
C(1)-C(9)	1.430(2)	C(8)-C(9)	1.409(3)
C(2)-C(3)	1.418(2)	C(9)-C(10)	1.417(3)
C(2)-C(11)	1.466(2)	C(11)-O(11)	1.244(2)
C(3)-C(4)	1.361(2)	C(11)-C(12)	1.488(2)
C(4)-O(4)	1.372(2)	C(12)-C(17)	1.386(2)
C(4)-C(10)	1.429(3)	C(12)-C(13)	1.393(2)
C(5)-C(6)	1.362(3)	C(13)-C(14)	1.385(2)
C(5)-O(5)	1.369(2)	C(14)-C(15)	1.376(3)
C(5)-C(10)	1.429(2)	C(15)-C(16)	1.383(3)
O(5)-C(18)	1.434(2)	C(16)-C(17)	1.381(3))

Tabelle 5.15: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-C(2)	122.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(2)
O(1)-C(1)-C(9)	116.4(2)	C(8)-C(9)-C(1)	119.9(2)
C(2)-C(1)-C(9)	121.0(2)	C(10)-C(9)-C(1)	119.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.4(2)	C(9)-C(10)-C(5)	116.8(2)
C(1)-C(2)-C(11)	118.9(2)	C(9)-C(10)-C(4)	118.7(2)
C(3)-C(2)-C(11)	122.7(2)	C(5)-C(10)-C(4)	124.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	122.1(2)	O(11)-C(11)-C(2)	120.6(2)
C(3)-C(4)-O(4)	116.7(2)	O(11)-C(11)-C(12)	118.12(14)
C(3)-C(4)-C(10)	120.5(2)	C(2)-C(11)-C(12)	121.23(14)
O(4)-C(4)-C(10)	122.8(2)	C(17)-C(12)-C(13)	119.2(2)
C(6)-C(5)-O(5)	123.6(2)	C(17)-C(12)-C(11)	123.0(2)
C(6)-C(5)-C(10)	121.4(2)	C(13)-C(12)-C(11)	117.8(2)
O(5)-C(5)-C(10)	115.0(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(2)
C(5)-O(5)-C(18)	118.6(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.7(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)
C(7)-C(8)-C(9)	119.9(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.4(2)

Tabelle 5.16: Anisotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) [85]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	37(1)	35(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
O(1)	31(1)	64(1)	45(1)	10(1)	1(1)	-2(1)
C(2)	34(1)	37(1)	30(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(3)	34(1)	48(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	38(1)	47(1)	28(1)	-5(1)	4(1)	-6(1)
O(4)	45(1)	93(1)	28(1)	-1(1)	8(1)	-7(1)

C(5)	62(1)	37(1)	32(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
O(5)	78(1)	68(1)	29(1)	8(1)	7(1)	-6(1)
C(6)	81(2)	43(1)	34(1)	-1(1)	-14(1)	3(1)
C(7)	65(1)	45(1)	47(1)	0(1)	-23(1)	5(1)
C(8)	49(1)	41(1)	45(1)	0(1)	-11(1)	2(1)
C(9)	41(1)	32(1)	34(1)	-2(1)	-6(1)	-2(1)
C(10)	49(1)	31(1)	29(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
C(11)	34(1)	40(1)	32(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
O(11)	35(1)	65(1)	39(1)	9(1)	6(1)	-4(1)
C(12)	34(1)	43(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(13)	38(1)	45(1)	31(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
C(14)	45(1)	50(1)	32(1)	5(1)	2(1)	5(1)
C(15)	38(1)	59(1)	31(1)	-5(1)	-2(1)	6(1)
C(16)	36(1)	54(1)	37(1)	-6(1)	4(1)	-6(1)
C(17)	40(1)	45(1)	29(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(18)	124(2)	58(1)	32(1)	7(1)	19(1)	5(1)

5.8.5 2-Butanoyl-1,4-naphthochinon

Kristalldaten und Einzelheiten zur Datensammlung

Summenformel	$C_{14}H_{12}O_3$
Molekulargewicht	228.24 g/mol
Kristallfarbe	gelb-rot
Kristalldimensionen	0.5 • 0.2 • 0.1 mm
Zellparameter mit Standardabweichung	
a	4.823(1) Å
b	11.167(3) Å
c	11.271(2) Å
α	106.43(2)°
β	98.17(2)°

γ	95.81(2) $^\circ$
V	569.9(2) \AA^3
Meßtemperatur	-50 $^\circ\text{C}$, bzw. 223(2) K
berechnete Dichte	$d_{\text{calcd}} = 1.330 \text{ g/cm}^3$
F(000)	240 e
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[83]	P -1 (Nr. 2)
Strahlung	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (Cu)
Monochromator/Filter	Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7.64 \text{ cm}^{-1}$
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan, min: 96.42 % max: 99.63 %
Θ -Bereich der	
Datensammlung	4.16 $^\circ$ – 74.44 $^\circ$
Gesamtzahl der Reflexe	2597
Gemessene Daten	-h \pm k \pm l
hkl-Bereiche	-6 \leq h \leq 0, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 14
Anzahl der unabhängigen	
Reflexe	2310
Innere Konsistenz	$R_{\text{av}} = 0.019$
Anzahl der beobachteten	
Reflexe	1939
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	155
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.049
R_w^2 -Wert	0.139
„Error of Fit“	1.017
letzter maximaler	
Shift/Error	0.001
Restelektronendichte	$\rho = 0.27$ (-0.29) $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Isotropischer Extinktions-	
koeffizient	—

Verfeinerungsmethode kleinste Quadrate (volle Matrix)

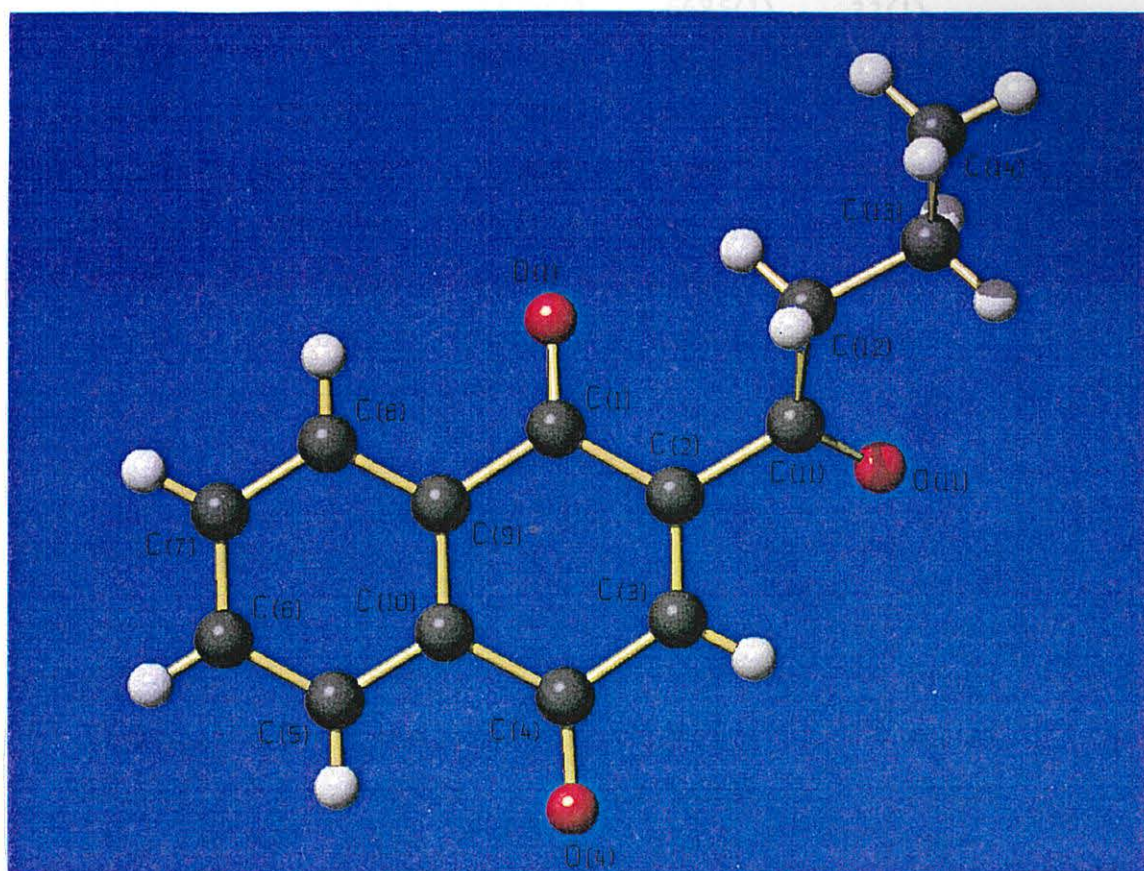


Tabelle 5.17: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungparameter $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[84]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-1157(3)	7040(1)	7589(1)	34(1)
O(1)	-1622(3)	5955(1)	7606(1)	50(1)
C(2)	-2381(3)	8070(1)	8409(1)	33(1)
C(3)	-2213(3)	9210(2)	8237(2)	38(1)
C(4)	-745(3)	9540(2)	7282(2)	40(1)
O(4)	-757(3)	10576(1)	7130(1)	59(1)
C(5)	2207(4)	8837(2)	5635(2)	44(1)
C(6)	3510(4)	7917(2)	4921(2)	49(1)
C(7)	3354(4)	6735(2)	5087(2)	46(1)

C(8)	1875(3)	6456(2)	5967(2)	40(1)	119.76(14)
C(9)	532(3)	7375(1)	6685(1)	33(1)	120.34(2)
C(10)	713(3)	8570(2)	6527(1)	36(1)	112(14)
C(11)	-3886(3)	7831(2)	9431(1)	36(1)	103(14)
O(11)	-6035(3)	8292(1)	9590(1)	52(1)	117(14)
C(12)	-2602(3)	7103(2)	10232(2)	42(1)	
C(13)	-4270(4)	6903(2)	11219(2)	49(1)	
C(14)	-2707(5)	6240(2)	12049(2)	62(1)	

Tabelle 5.18: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.215(2)	C(5)-C(10)	1.397(2)
C(1)-C(2)	1.488(2)	C(6)-C(7)	1.381(3)
C(1)-C(9)	1.495(2)	C(7)-C(8)	1.386(2)
C(2)-C(3)	1.336(2)	C(8)-C(9)	1.393(2)
C(2)-C(11)	1.517(2)	C(9)-C(10)	1.391(2)
C(3)-C(4)	1.478(2)	C(11)-O(11)	1.217(2)
C(4)-O(4)	1.217(2)	C(11)-C(12)	1.489(2)
C(4)-C(10)	1.482(2)	C(12)-C(13)	1.515(2)
C(5)-C(6)	1.380(3)	C(13)-C(14)	1.515(3)

Tabelle 5.19: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-C(2)	121.64(14)	C(7)-C(8)-C(9)	119.6(2)
O(1)-C(1)-C(9)	120.87(13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.95(14)
C(2)-C(1)-C(9)	117.40(13)	C(10)-C(9)-C(1)	121.12(13)
C(3)-C(2)-C(1)	120.44(14)	C(8)-C(9)-C(1)	118.91(14)
C(3)-C(2)-C(11)	119.21(13)	C(9)-C(10)-C(5)	119.8(2)

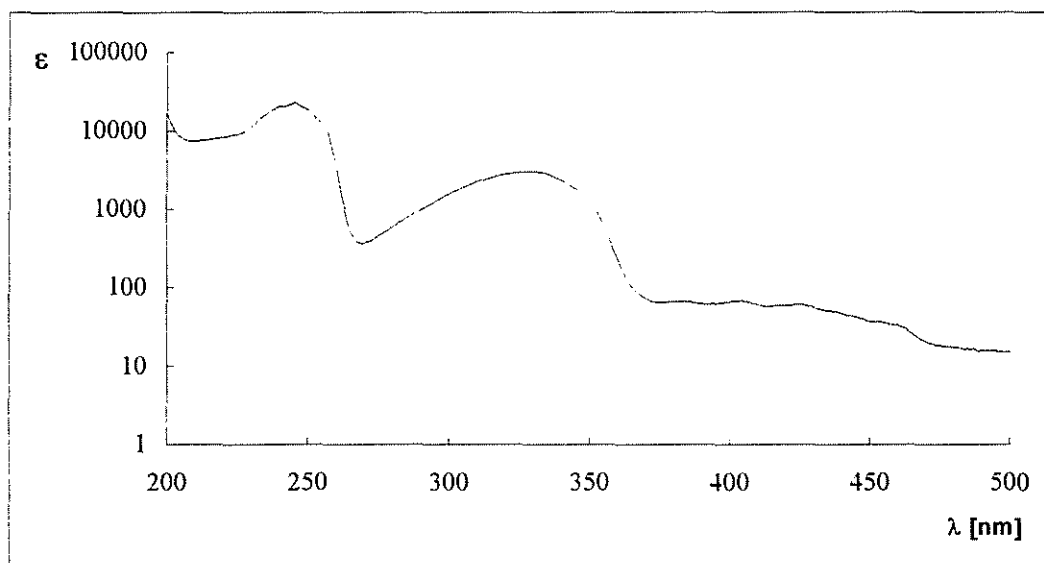
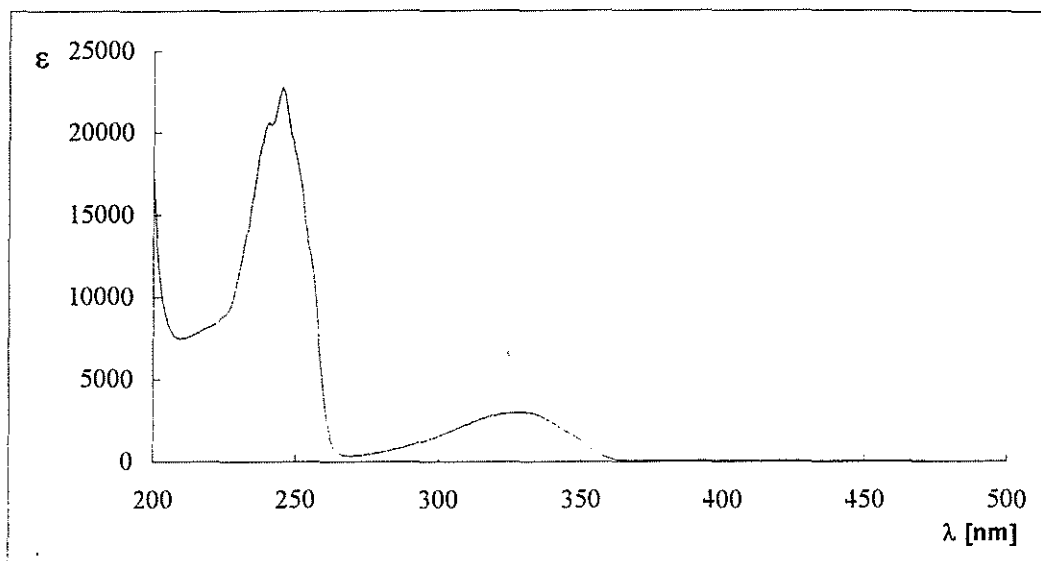
C(1)-C(2)-C(11)	120.33(13)	C(9)-C(10)-C(4)	119.76(14)
C(2)-C(3)-C(4)	123.16(14)	C(5)-C(10)-C(4)	120.4(2)
O(4)-C(4)-C(3)	120.4(2)	O(11)-C(11)-C(12)	123.12(14)
O(4)-C(4)-C(10)	121.9(2)	O(11)-C(11)-C(2)	117.93(14)
C(3)-C(4)-C(10)	117.70(14)	C(12)-C(11)-C(2)	118.87(12)
C(6)-C(5)-C(10)	119.8(2)	C(11)-C(12)-C(13)	115.01(13)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	111.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(2)		

Tabelle 5.20: Anisotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^[85]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(1)	36(1)	35(1)	11(1)	8(1)	7(1)
O(1)	66(1)	38(1)	56(1)	17(1)	30(1)	12(1)
C(2)	28(1)	41(1)	32(1)	10(1)	7(1)	9(1)
C(3)	38(1)	40(1)	38(1)	10(1)	9(1)	14(1)
C(4)	40(1)	38(1)	41(1)	14(1)	4(1)	7(1)
O(4)	83(1)	41(1)	63(1)	24(1)	23(1)	17(1)
C(5)	43(1)	53(1)	42(1)	22(1)	7(1)	3(1)
C(6)	44(1)	68(1)	37(1)	19(1)	14(1)	4(1)
C(7)	44(1)	58(1)	37(1)	8(1)	14(1)	12(1)
C(8)	40(1)	42(1)	37(1)	9(1)	10(1)	8(1)
C(9)	29(1)	39(1)	30(1)	10(1)	5(1)	5(1)
C(10)	31(1)	43(1)	33(1)	13(1)	3(1)	3(1)
C(11)	31(1)	43(1)	35(1)	10(1)	10(1)	9(1)
O(11)	40(1)	76(1)	53(1)	26(1)	21(1)	28(1)
C(12)	37(1)	57(1)	40(1)	21(1)	15(1)	15(1)
C(13)	46(1)	64(1)	49(1)	26(1)	22(1)	15(1)

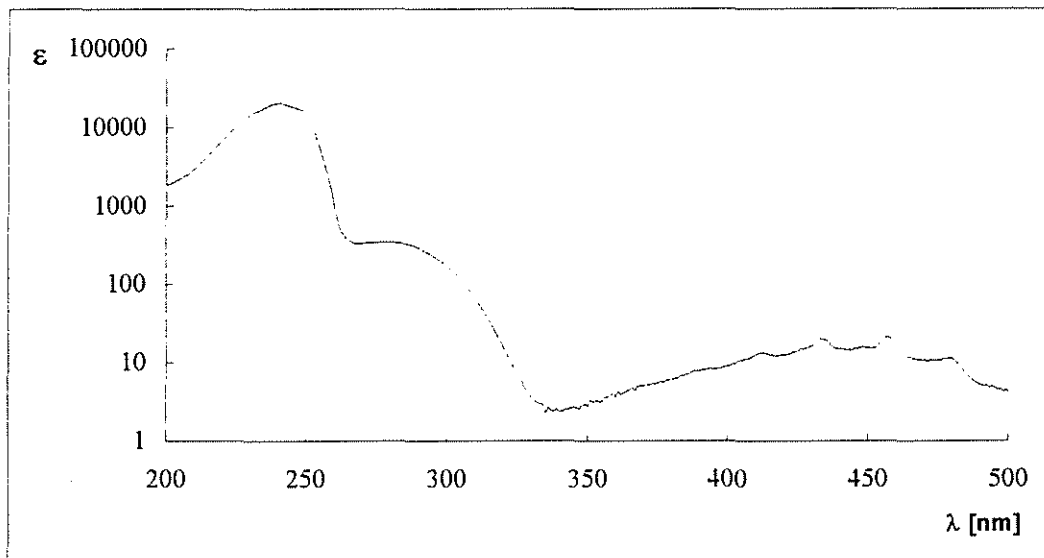
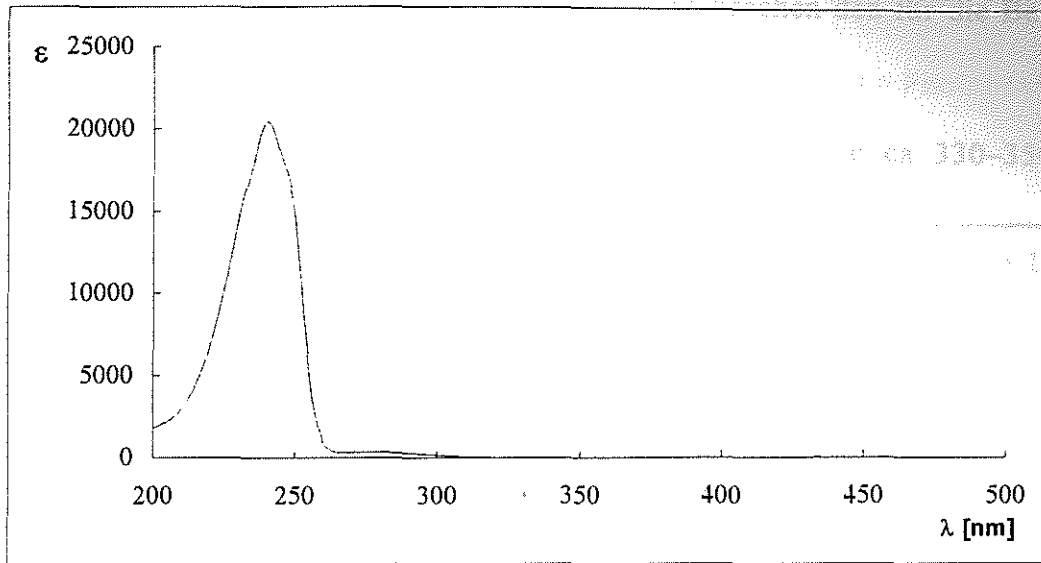
C(14)	65(1)	80(1)	54(1)	38(1)	19(1)	14(1)
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

6 Anhang

A: UV/VIS-Spektrum von 1,4-Naphthochinon ^[41]

Probe:	Oelgemöller C ₁₀ H ₆ O ₂	
Lösungsmittel:	Hexan	
Spektrum-Nr.:	618-oel	
Einwaage: [mg]	1,555	$c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
Molgewicht: [g/mol]	158,16	
Verdünnung: [ml]	100	
Abscissa Max.:	500	
Abscissa Min.:	200	
Scan Speed: [nm/min]	60	
Data Interval:	1	
Response: [S]	0,5	
Slit Width: [nm]	1	

UV/VIS-Spektrum von 1,4-Benzochinon [41]



Probe:	Oelgemöller C ₆ H ₄ O ₂
Lösungsmittel:	Hexan
Spektrum-Nr.:	619-oel
Einwaage: [mg]	1,315
Molgewicht: [g/mol]	108,1
Verdünnung: [ml]	100
Abscissa Max.:	500
Abscissa Min.:	200
Scan Speed: [nm/min]	60
Data Interval:	1
Response: [S]	0,5
Slit Width: [nm]	1

200-335 nm:
 $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

336-500 nm:
 $\approx 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

B: Spektrale Energieverteilung einer TQ 150 (200–600 nm)

Die kursiv- und fettgedruckten Wellenlängen entsprechen den für die Bestrahlungsversuche interessanten Bereichen:

Chinone: $n \rightarrow \pi^*$ bei ca. 420–440 nm

Ph₂CO: $n \rightarrow \pi^*$ bei ca. 330–350 nm)

Wellenlänge λ (nm)	TQ 150 Strahler		mit Tauchschacht DURAN 50	
	Strahlungsfluß Φ (W)	Molquanten pro Std. ($\cdot 10^{-3}$)	Strahlungsfluß Φ (W)	Molquanten pro Std. ($\cdot 10^{-3}$)
238/40	1.0	8	—	—
248	0.7	5	—	—
254	4.0	30	—	—
265	1.4	11	—	—
270	0.6	5	—	—
275	0.3	2	—	—
280	0.7	6	—	—
289	0.5	4	—	—
297	1.0	9	0.1	1
302	1.8	17	0.5	4
313	4.3	41	2.5	23
334	0.5	5	0.4	4
366	6.4	71	5.8	64
390	0.1	1	0.1	1
405/08	3.2	39	2.9	35
436	4.2	55	3.6	50
492	0.1	1	0.1	1
546	5.1	84	4.6	76
577/79	4.7	82	4.2	74

C: Solares Spektrum (direkte Einstrahlung) auf der Plataforma Solar de Almeria vom 29. April 1992

Die Tabelle zeigt das solare Spektrum von 300 bis 700 nm, den Photonenfluß in $\text{Einstein}/\text{m}^2$ und den Photonenfluß pro Tag.

Die kursiv- und fettgedruckten Wellenlängen entsprechen den für die Bestrahlungsversuche interessanten Bereichen:

Chinone: $n \rightarrow \pi^*$ bei ca. 420–440 nm

Ph₂CO: $n \rightarrow \pi^*$ bei ca. 330–350 nm)

nm	W/(nm • m ²)	Eins./(h • m ²)	Eins./(d • m ²)
300	0.004	0.00	0.0
320	0.117	0.01	0.1
340	0.241	0.05	0.4
360	0.287	0.11	0.9
380	0.380	0.19	1.5
400	0.591	0.29	2.3
420	0.737	0.46	3.7
440	0.824	0.65	5.2
460	0.981	0.91	7.3
480	1.033	1.19	9.5
500	1.005	1.49	11.9
520	0.968	1.79	14.3
540	1.019	2.12	16.9
560	1.002	2.46	19.6
580	1.009	2.80	22.4
600	0.986	3.15	25.2
620	0.970	3.51	28.1
640	0.956	3.87	31.0

660	0.926	4.24	33.9
680	0.933	4.62	36.9
700	0.870	4.98	39.8

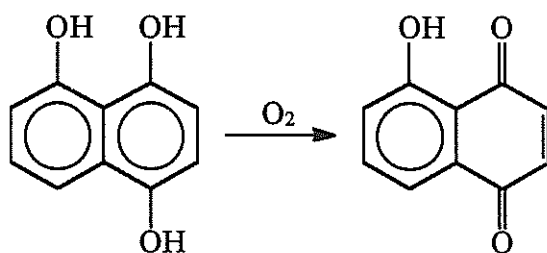
7 Literaturverzeichnis

- [1] Eine Zusammenfassung über die Anfänge der organischen Photochemie gibt:
H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1220; *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1193.
- [2] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwiss.* **1944**, *32*, 157.
- [3] G. O. Schenck, *Angew. Chemie* **1952**, *64*, 12.
- [4] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, **1991**, 195.
- [5] D. Bahnemann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 378.
- [6] Der Konzentrationsfaktor ist definiert als die Erhöhung der Flußdichte der direkten Sonnenstrahlung durch die Apparaturfläche.
- [7] P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2009.
- [8] M. Demuth, A. Ritter, *Forschungsbericht '92*, Arbeitsgemeinschaft Solar NRW, **1990**, 179; A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth, in *Solar Thermal Energy Utilization*, Vol. 6, M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider (Hrsg.), Springer, Berlin, **1992**; A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth, in *Solar Thermal Energy Utilization*, Vol. 7, M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider (Hrsg.), Springer, Berlin, **1992**, 81; M. Demuth, A. Ritter, *Ergebnisbericht 1994*, Arbeitsgemeinschaft Solar NRW, **1992**, 334.
- [9] Arbeitsgemeinschaft Solar NRW, Informationsbroschüre, *Solare Chemie-Solare Materialforschung*.
- [10] K.-H. Funken, *Forschungsziele der solaren Chemie 1994*, in: *Vortragskurzfassung und Materialien Solare Chemie und Solare Materialforschung des Schwerpunktes 5 der AG Solar NRW während der Sommerschule*

- „Regenerative Energien“ 1994 am Solar-Institut Jülich an der Fachhochschule Aachen/Abt. Jülich am 15. und 16. September 1994, 23.
- [11] L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8696.
- [12] C. L. Fields, J. R. Pitts, M. J. Hale, C. Bingham, A. Lewandowski, D. E. King, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8701.
- [13] J. Averdung, J. Mattay, D. Jacobi, W. Abraham, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2543.
- [14] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1. Auflage **1994** und darin enthaltene Literaturhinweise.
- [15] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
- [16] M. Demuth, A. Ritter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 144.
- [17] D. De Keukeleire, S.-L. He, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 359.
- [18] P. Esser, *Die Anwendung von Sonnenlicht zur photochemischen Produktion von Feinchemikalien*, Dissertation, RWTH Aachen, **1994**.
- [19] Im Absorberrohr ist die rote Farbe des Sensibilisators Rose Bengal deutlich zu erkennen.
- ²¹
[20] *Klingers* Hartnäckigkeit ist diese Entdeckung zu verdanken. Vgl. Lit. [1].
- ²⁰ ¹⁸⁸⁶
[21] H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1862**, *19*, 1862.-1870.
- [22] H. Klinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *249*, 137.
- [23] H. Klinger, O. Standke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1340. ✓
- [24] H. Klinger, W. Kolvenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1214.
- [25] *Klinger* verwendete hierfür „Kupferoxydammoniak“- und Kaliumdichromatlösungen. Siehe Lit. [20].

- [26] G. O. Schenck, G. Koltzenberg, *Naturwiss.* **1954**, *41*, 452.
- [27] J. M. Bruce, E. Cutts; *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 449.
- [28] J. M. Bruce, D. Creed, J. N. Ellis, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1486.
- [29] **CIDNP** = Chemical Induced Dynamic Nuclear Polarization (chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation). Bei dieser Technik wird während der Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums über einen Spiegel Licht auf die Probe geworfen. Durch die Analyse der auftretenden polarisierten NMR-Signale können Aussagen über die Struktur von Intermediaten gemacht und radikalische Species nachgewiesen werden.
- [30] K. Maruyama, Y. Miyagi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1974**, *47*, 1303.
- [31] Genauere Angaben zur Meßtechnik finden sich bei:
K. Marayama, T. Otsuki, A. Takuwa, S. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, *46*, 2470.
- [32] G. A. Kraus, M. Kirihara, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3256.
- [33] D. L. Illman, *C&EN* **1993**, *Sept. 6*, 26.
- [34] G. A. Kraus, P. Lui, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7723.
- [35] R. H. Thomson, *Naturally Occuring Quinones III*, Chapman and Hall, London, 3. Auflage **1987**.
- [36] G. A. Kraus, J. Li, M. S. Gordon, J. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5859.
- [37] M. A. Brimble, S. M. Lynds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1994**, 493.
- [38] R. L. Hannan, R. B. Barder, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2153.
- [39] H. Uno, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 350.

- [40] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band 7/3a, 4. Auflage 1977.
- [41] Die UV/VIS-Spektren von 1,4-Naphthochinon und 1,4-Benzochinon wurden von den Mitarbeitern des analytischen Labors des Organisch-Chemischen Institutes der Universität zu Köln an einem Perkin-Elmer Lambda 7 UV/VIS-Spectrophotometer aufgenommen.
- [42] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 4. Auflage 1991.
- [43] Bei der Zuordnung der OH-Signale muß die starke Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur und vom Lösungsmittel berücksichtigt werden.
- [44] Aus Gründen der Übersicht ist bei der Darstellung des Monoadditionsproduktes nur ein Molekül aus der Elementarzelle abgebildet (vgl. SCHAKAL Darstellung im Experimentellen Teil).
- [45] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4. Auflage 1992.
- [46] L. F. Fiesler, Th. Eichner, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, 1. Auflage 1981.
- [47] Juglon kommt als Naturstoff in der Schale junger Walnüsse vor und entsteht durch Luftoxidation aus 1,4,5-Trihydroxynaphthalin.



- [48] R. G. Jesaitis, A. Krantz, *J. Chem. Educ.* 1972, 49, 436.
- [49] L. F. Fiesler, J. T. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 1016.

- [50] H. J. Teuber, W. Rau, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1036.
- [51] Ch. Grundmann, *Synthesis* **1977**, 644.
- [52] L. Papouchado, G. Petrie, J. H. Sharp, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5620.
- [53] J. Griffiths, K.-Y. Chu, Ch. Hawkins, *J. Chem. Soc. Comm.* **1976**, 679.
- [54] J. Mattay, *persönliche Mitteilung*, **1995**.
- [55] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Thieme, Stuttgart, 2. Auflage **1983**.
- [56] J. F. Garden, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 24⁸3.
- [57] G. Charrier, G. Tocco, *Gazz. Chim. Ital.* **1923**, *53*, 431.
- [58] L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 439.
- [59] K. Zahn, P. Ochwat, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *462*, 72.
- [60] C. Puke, *persönliche Mitteilung*, **1995**.
- [61] Bei den statischen Mesomeriephänomenen tritt eine Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren nicht auf. Dynamische Prozesse wie in fluktuierenden Strukturen zeigen hingegen eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Siehe Lit. [42].
- [62] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1655.
- [63] Die Geometrien wurden mit einem AMBER-Kraftfeld in MOBY voroptimiert. Anschließend wurde AM1, wie es in MOPAC 7.0 implementiert ist, zur vollständigen Optimierung der Geometrie verwendet.
- [64] MOBY 1.6, β -Version, U. Höweler, WWU Münster, **1993**.

- [65] MOPAC 7.0, Quantum Chemical Program Exchange 455, Indiana University, Bloomington (Indiana), 1994.
- [66] I. Schlachter, *persönliche Mitteilung*, 1995.
- [67] C. J. P. Spruit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1947, 66, 655.
- [68] S. Shinkai, T. Arimura, K. Araki, H. Kawabata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1989, 2039.
- [69] R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1992, 111, 531.
- [70] N. V. Hayes, G. E. K. Branch, *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 1555.
- [71] C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 304.
- [72] H. Stettiner, *Z. Analy. Chem.* 1931, 85, 472.
- [73] Für die phantasievolle Namensgebung danke ich Herrn Christian Stammel.
- [74] Little Giant Pump Company, *Betriebsanweisung*; Novadirect GmbH, *Firmenkatalog*.
- [75] Vom 29. April 1992, aufgenommen auf der Plataforma Solar de Almeria (37.1° nördliche Breite, 500 m über normal Null).
- [76] R. L. Hannan, R. B. Barber, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 2153.
- [77] D. Rutolo, S. Lee, R. Sheldon, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2304.
- [78] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Auflage 1990.
- [79] *Chemwin*, V. 3.0.2, SoftShall International Ltd. Das ¹³C-NMR Modul wurde von *Ernö Pretsch*, Organisch-Chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz), entwickelt.

-
- [80] B. Helferich, W. Klein, *Lieb. Ann. Chemie* **1926**, 450, 219.
- [81] Ch. Stammel, *geplante Dissertation*, **1995**.
- [82] Heraeus, Firmenprospekt, *Tauchlampen für die Photochemie*.
- [83] Theo Hahn, *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetrie*, D. Riedel Publishing Company, Dordrecht, publiziert für „The International Union of Crystallography“, 2. Auflage **1987**.
- [84] $U(\text{eq})$ ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.
- [85] Der anisotrope Verschiebungsfaktorexponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen oder Mißlingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. J. Mattay für das interessante Thema, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und das Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Axel Griesbeck danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis an der nahegelegenen Universität zu Köln.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Organisch Chemischen Institutes der WWU Münster, als da wären:

Frau Karin Busse und Herr Dieter Kaiser für die NMR-Messungen.

Herr Dr. Heinrich Luftmann (das münstersche Original), Herr Küpper, Frau Kleinbrahm und Frau Bärbel Wippich für die Durchführung der massenspektroskopischen Analysen.

Herr Dr. Roland Fröhlich, Herr Jürgen Hecht und Frau Birgit Wibbeling für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen.

Der freundlichen Frau I. Simons für die CHN-Analysen.

Das Team der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Schäfer.

Der Konstrukteur des CFSR-Reaktors, der aufgrund der häßlichen Schweißnähte am Gestell nicht namentlich genannt werden möchte.

Das „dynamische“ Glasbläser-Duo.

Ein ganz großes **Thank You** geht an die (Ex)-Kollegen des Arbeitskreises für
den sehr angenehmen Aufenthalt in Münster:

Ich danke insbesondere **Zausel** für die freundliche Übernahme des sicherlich langweiligen Korrekturlesens, obwohl der *erweiterte Infinitiv mit zu* nicht gerade zu seinen Stärken zählt. Während meiner letzten Tagen im Arbeitskreis sorgten seine Aktivitäten allerdings für ein ständiges, amplitudisches Auf und Ab auf meiner Beliebtheitsskala.

Chaka Chaka sei für das herzliche Austauschen von Glückwünschen (bezüglich unserer zukünftigen Wirkungsstätten), Kuscheleinheiten und Tafelgrüßen gedankt. Für meinen 5:3 Sieg in unserer Crystal Competition bitte ich um Vergebung, aber ich finde die Bilder seiner Helis dafür um so eindrucksvoller.

I am so kind to thank **Jochen S.** für die zahlreichen interessanten Fachgespräche und den gelegentlichen Gedanken- bzw. Nachrichtenaustausch Kiel↔Münster, bzw. Kiel↔Köln.

Dem Orakel **Heiner** danke ich für zahlreiche Tips und Tricks, die das Laborleben angenehmer machen.

Thorsten jr. danke ich für die Abgabe der finalen CHN-Analysen und NMR-Spektren, sowie für kleinere Reinigungs- und Entsorgungsarbeiten nach meinem Ausscheiden aus dem Arbeitskreis.

Mauritzio sei für seine Italienisch-Lektionen, die mir bei einem späteren Aufenthalt in Bella Italia sicherlich von Nutzen sein werden, und insbesondere für seine schmackhaften *Spaghetti à la Mama Fagnoni* gedankt.

Johannes danke ich für die ständige, unaufgeforderte Aufklärung über den Stand seiner Fullerenchemie und für die etlichen Sicherheitshinweise zum Thema: *Arbeiten in einem chemischen Laboratorium*.

Anke danke ich für die Übernahme ihres Platzes, dessen zahlreiche und saubere Ausstattung in besonderem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ele sei für die Möglichkeit der Durchführung des Forschungspraktikums, lange bevor meine Diplomarbeit begonnen hatte, gedankt.

Meinem ehemaligen Assistenten **Ralle** danke ich für die chemische Ausbildung während des Grundpraktikums, die mir während meiner praktischen Arbeit sehr von Nutzen war.

Dem Großvieh **Ingo** danke ich für die theoretischen Berechnungen zwischen dem Nachrichtenblock und der Wettervorhersage der Tagesschau.

Carsten, Sandra und **Gregorio** danke ich für nette Plaudereien und Tips und Tricks.

Santa Klaus sei für die Übernahme der Titelrolle während der Weihnachtsfeier gedankt

Schließlich danke ich meinen Praktikanten/innen für das Kochen von wichtigen Präparaten, die immer sehr eilig waren:

Ansgar (Nr.1), **Christine**, **Jochen** Schmitz (der Kristallkönig), **Kerstin** (die Torte), **Dirk** (der zu Unrecht Fastermann heißt) und **Hermann** (Hörmän).

Der Abschied nach Köln fiel mir wahrlich schwer !!

