

Institut für Chemie

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Torsten Linker

Untersuchungen an neuartigen sauerstoffsubstituierten Donoren und Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„*doctor rerum naturalium*“ (Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Organische Chemie

eingereicht an der
naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von M. Sc. Marcel Bauch
geboren am 23.09.1988 in Eberswalde

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 07.02.2019

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Torsten Linker, Universität Potsdam
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Pablo Wessig, Universität Potsdam
3. Gutachter: Herr Prof. Dr. Axel Georg Griesbeck, Universität zu Köln

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-42514>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-425140>

Diese Arbeit entstand unter der Leitung von Prof. Dr. Torsten Linker im Zeitraum von Januar 2014 bis November 2018 am Institut für Chemie der Universität Potsdam im Arbeitskreis Organische Chemie.

Ich danke Prof. Dr. Torsten Linker für das Stellen dieses interessanten Themas und für die Unterstützung bei der Durchführung der Doktorarbeit.

„The discipline, nonetheless, is exacting: everything that can be observed should be observed, even if it is only recalled as the bland background from which the intriguing bits pop out like Venus in the evening sky. The goal is always finding something new, hopefully unimagined and, better still, hitherto unimaginable.“

– Barry Sharpless

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	IV
Poster und Publikationen.....	V
1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand	4
2.1 Singulett-sauerstoff.....	4
2.2 Aromatische Endoperoxide.....	9
2.3 Pharmakologisch wirksame Arylglycoside.....	13
3 Problemstellung.....	18
4 Vorstufensynthesen.....	20
4.1 Einfache Naphthalinmodelle	20
4.2 Einfache Anthracenmodelle.....	25
4.3 Glycosyldonoren.....	30
4.4 Arylglycoside.....	32
5 Donoren für Singulett-sauerstoff	44
5.1 Synthese und Optimierung	44
5.2 Kinetik.....	49
5.3 Singulett-sauerstoffausbeuten	75
5.4 Stereoselektive Photooxygenierung	79
6 Akzeptoren für Singulett-sauerstoff	95
6.1 Synthese und Optimierung	95
6.2 Kinetik.....	101
6.3 Spaltung der Anthracen-Endoperoxide	113
7 Zusammenfassung.....	126
7.1 Donoren für Singulett-sauerstoff.....	126
7.2 Akzeptoren für Singulett-sauerstoff.....	129
8 Ausblick.....	131
9 Experimentalteil	133
Literaturverzeichnis	i
Danksagung.....	xiii
Eidesstattliche Erklärung.....	xiv
Anhang	A-1
DFT-Berechnungen	A-1
Optimierte Geometrien der berechneten Strukturen	A-1

Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{O}_2$	Singulett-Sauerstoff	J	Kopplungskonstante
$^3\text{O}_2$	Triplettsauerstoff	konz.	konzentriert
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	LSM	Lösungsmittel
ber.	berechnet	MB	Methylenblau
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
δ	chemische Verschiebung in ppm	NBS	N-Bromsuccinimid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7- en	NMR	Kernspinresonanz- spektroskopie
DC	Dünnschichtchromatographie	R_f	Retentionsfaktor
DCM	Dichlormethan	RF	Rückfluss
DCM	Dichlormethan	ROS	Reactive Oxygen Species
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	RT	Raumtemperatur
DMF	Dimethylformamid	Smp.	Schmelzpunkt
DMSO	Dimethylsulfoxid	THF	Tetrahydrofuran
DNS	Desoxyribonukleinsäure	TOF	time of flight
E_A	Aktivierungsenergie	Tol	Toluol
EPO	Endoperoxid	TPP	Tetraphenylporphyrin
ESI	Elektronenspray-Ionisation	Ums.	Umsatz
GC	Gaschromatografie	ΔG^\ddagger	Freie Aktivierungsenthalpie
ges.	gesättigt	ΔH^\ddagger	Aktivierungsenthalpie
HeLa	Krebszellen der Patientin Henrietta Lacks	ΔS^\ddagger	Aktivierungsentropie
Hex	<i>n</i> -Hexan	η	Ausbeute
HPLC	Hochleistungsflüssig- chromatografie	λ	Wellenlänge
LRMS/ HRMS	niedrig- / hochauflösende Massenspektrometrie	$[\alpha]_D^{25}$	spezifischer Drehwinkel bei 25 °C und Natrium-D-Linie
IR	Infrarot	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
ISC	Intersystem Crossing (Interkombination)		

Poster und Publikationen

Poster:

Konferenz, Posterpräsentation: *European Symposium on Organic Chemistry*,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Publikationen:

M. Bauch, D. Böttcher, U. Bornscheuer, T. Linker, *Enzymatic Cleavage of Aryl Acetates*, *ChemCatChem*. **2016**, *8*, 2853. (DOI:10.1002/cctc.201600678)

M. Bauch, M. Klaper, T. Linker, *Intermediates in the Cleavage of Endoperoxides*, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3607. (DOI:10.1002/poc.3607)

M. Bauch, A. Krtitschka, T. Linker, *Photooxygenation of Oxygen-substituted Naphthalenes*, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3734. (DOI:10.1002/poc.3734)

1 Einleitung

Molekularer Sauerstoff ist integraler Bestandteil vieler belebter und unbelebter Prozesse auf der Erde.^[1] Die Besonderheit dieses Moleküls ist sein partieller diradikalischer Charakter.^[2] Anders als die meisten chemischen Verbindungen liegt Sauerstoff im elektronischen Grundzustand als Spin-Triplett vor und wird daher auch als Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) bezeichnet.^[3] Daneben existieren weitere angeregte Zustände, zu denen der metastabile Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) gehört.^[4] Diese reaktive Form des molekularen Sauerstoffs wird mit einer Vielzahl von Wechselwirkungen mit biologischen Systemen in Verbindung gebracht, da er im Gegensatz zu Triplett-Sauerstoff direkt mit Doppelbindungen reagieren kann.^[5]

Ein bedeutendes Beispiel ist die Photoinhibition.^[6] Durch hohe Außentemperaturen und vor allem hohe Beleuchtungsstärken z.B. in dürregefährdeten Regionen erfährt das Pigment-system von Pflanzen und Cyanobakterien eine Energieübersättigung.^{[7][8]} Dadurch geht der natürliche Sensibilisator Chlorophyll in den elektronisch angeregten Triplettzustand über.^[9] Durch Kollision mit Triplett-Sauerstoff kann eine Energieübertragung stattfinden, deren Resultat die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist.^[10] Dieser kann anschließend das Chlorophyll oxidieren und führt so zu dessen Inaktivierung. Um dies zu verhindern, besitzen Pflanzen desaktivierende Verbindungen wie β -Carotine, die den Singulett-Sauerstoff sowohl physikalisch als auch chemisch desaktivieren.^[11]

Weiterhin oxidiert Singulett-Sauerstoff Nukleinsäuren,^[12] Lipide^[13] sowie Proteine^[14] und wird für die Hautalterung mitverantwortlich gemacht.^[15] Das cytotoxische Potential von Singulett-Sauerstoff wird in der photodynamischen Therapie (PDT) ausgenutzt,^[16] um dermale Leiden^[17] bis hin zu Krebserkrankungen zu behandeln.^[18] Hierbei wird ein Sensibilisator, der meist ein Abkömmling des Haematoporphyrins ist,^[19] am Ort des Tumors subkutan angereichert.^[20] Durch die Bestrahlung mit Licht, die dem Absorptionsmaximum des Sensibilisators entspricht, wird dieser in den angeregten Triplettzustand überführt und produziert in der Folge verschiedene reaktive Sauerstoffspezies (ROS). Neben Singulett-Sauerstoff gehören dazu unter anderem Wasserstoffperoxid (H_2O_2), das daraus resultierende, hoch reaktive Hydroxylradikal ($\text{HO}\cdot$)^[21] sowie organische Hydroperoxide (ROOH), Alkoxyradikale ($\text{RO}\cdot$) und Peroxynitrit ($\text{ONOO}\cdot$).^[22] Dieses Ereignis gleicht dem sogenannten oxidativen Burst, mit dessen Hilfe Leukozyten phagozytierte Fremdkörper gezielt auflösen.^[23] Im Falle der PDT führen die ROS zur Nekrose der umliegenden Zellen.^[24] Die intrazelluläre Lebensdauer τ von $^1\text{O}_2$ liegt bei 3–6 μs . Während dieser Zeitspanne kann $^1\text{O}_2$ durch Diffusion eine Strecke von maximal 268 nm zurücklegen.^[25] Dadurch wird das umliegende gesunde, nicht

mit dem Sensibilisator versetzte Gewebe geschont.^[26] Da die Eindringtiefe des eingesetzten Lichts (500–800 nm) in menschliches Gewebe maximal einen Zentimeter beträgt, beschränkt sich die PDT auf oberflächliche bzw. endoskopisch erreichbare Körperareale.^[21] Eine der größten Limitierungen der PDT ist die sich während der Behandlung verringernde Sauerstoffkonzentration im Gewebe, die schon nach kurzer Bestrahlungsdauer in einer Hypoxie (Sauerstoffmangel) münden kann. Daher sind regelmäßige Bestrahlungspausen nötig.^[27] Zudem führt die Behandlung zu einer Photosensibilität der Haut des Patienten von bis zu drei Monaten.^[28]

Aus diesen Gründen ist ein von Sensibilisatoren unabhängiger Eintrag reaktiver Sauerstoffspezies in den menschlichen Körper erstrebenswert. Derartige potentielle Träger-substanzen bzw. Singulett-Sauerstoffdonoren wurden erstmals 1967 von Wassermann et al. dokumentiert.^[29] In den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche polykondensierte Aromaten entwickelt, die mit Singulett-Sauerstoff zu metastabilen Endoperoxiden (EPOs) reagieren.^[13] Hier sind vor allem Naphthaline im Stande, den gebundenen Sauerstoff unter Wärmeeinwirkung zu einem großen Teil im angeregten Singulettzustand wieder abzugeben.^[30]

Für weitere biochemische Anwendungen sind wasserlösliche Naphthaline interessant, die zur kontrollierten Desaktivierung von Bakterien, Viren und Parasiten thermolysiert wurden.^[31–33]

Anthracene bilden meist deutlich thermostabilere EPOs als Naphthaline, die eine höhere Energiezufuhr benötigen, um zu zerfallen.^[34] Neben der klassischen Thermolyse kann die Freisetzung von $^1\text{O}_2$ auch gezielt durch eine Photolyse induziert werden.^[35–37] So wurde das Endoperoxid von Diphenylanthracen über Thiolbrücken mit Goldnanostäben verknüpft. Nach Inkubation in HeLa-Zellen wurde durch die Bestrahlung mit einem Laser (808 nm) $^1\text{O}_2$ freigesetzt und die Apoptose bzw. der Zelltod eingeleitet.^[38] Aufgrund der hierfür benötigten hohen Energie ist diese Methode für menschliches Gewebe allerdings weniger geeignet. Stattdessen können bei Anthracen-EPOs unter sauren oder basischen Bedingungen ebenfalls Zerfallsreaktionen provoziert werden, die zu ROS wie Wasserstoffperoxid führen.^[39]

Die Anwendung von EPOs als ROS-Produzenten beschränkt sich nicht nur auf die Zerstörung von Zellen und Mikroorganismen. So können Endoperoxide den Erfolg von **Geweberekonstruktionen erhöhen. Durch das „Tissue Engineering“ werden biologische Ersatzgewebe künstlich hergestellt und den betroffenen Patienten eingesetzt.**^[40] Hierbei kommt es jedoch oft zu einer Unterversorgung des Implantats mit Sauerstoff und einer daraus folgenden Nekrose.^[41] Um dem entgegenzuwirken, wurden wasserlösliche, methylierte Pyridon-Endoperoxide verwendet. Diese waren mit Ascorbinsäure verknüpft, um den

freiwerdenden Singulett-Sauerstoff in Triplett-Sauerstoff zu überführen. Der Einsatz derartiger Sauerstoffdonoren erhöhte zum Beispiel die Überlebensrate von implantierten Muskelzellen in Ratten signifikant.^[42]

Im Vergleich zu der PDT befindet sich die biologische Anwendung von Endoperoxiden jedoch noch am Anfang ihrer Entwicklung und weist zwei wesentliche Nachteile auf. Dazu gehört zum einen die fehlende Selektivität der Endoperoxide für maligne Zellen. Zum anderen ist es schwierig, die Spaltung der EPOs und der damit verbundenen Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies durch einen gezielten Stimulus erst am gewünschten Wirkort einzuleiten.^[43]

An dieser Stelle setzt die Motivation der vorliegenden Dissertation ein. Ziel ist es, neue Endoperoxide von Naphthalinen und Anthracenen zu synthetisieren, die diese Einschränkungen durch bisher nicht untersuchte Substitutionsmuster überwinden. Darauf aufbauend sollen die Stabilität und die Zerfallsmechanismen dieser Substanzen untersucht werden, um Strategien der gezielten Spaltung und Freisetzung von ROS für den Einsatz in der Medizin zu entwickeln.

2 Kenntnisstand

2.1 Singulett-Sauerstoff

2.1.1 Eigenschaften von Singulett-Sauerstoff

Molekularer Sauerstoff liegt im Grundzustand als Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) vor. Hierbei handelt es sich um ein paramagnetisches Diradikal, dessen zwei ungepaarte Elektronen jeweils eines der antibindenden π -Molekülorbitale belegen.^[44] Da beide Elektronen einen parallelen Spin aufweisen, ergibt sich eine Spinmultiplizität von drei, das entsprechende Termsymbol lautet $^3\Sigma_g^-$ (Abbildung 1).^[45]

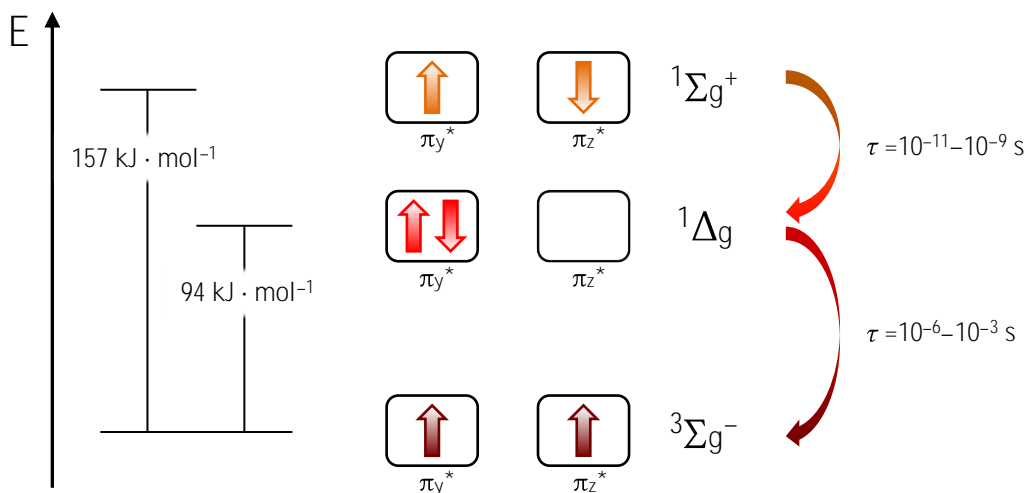


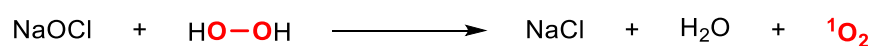
Abbildung 1: Elektronenkonfiguration molekularen Sauerstoffs im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) sowie im ersten ($^1\Delta_g$) und im zweiten ($^1\Sigma_g^+$) angeregten Zustand.

Darüber hinaus existieren zwei angeregte Zustände, die im Singulettzustand vorliegen, deren HOMO-Elektronen weisen einen antiparallelen Spin auf.^[46] Der höher elektronisch angeregte Zustand ($^1\Sigma_g^+$) liegt $157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über dem Grundzustand und ist mit Lebenszeiten von $\tau = 10^{-11}$ bis 10^{-9} s in Lösung aus chemischer Sicht wenig interessant.^[47] Der erste angeregte Zustand ($^1\Delta_g$) liegt $94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über dem Grundniveau und hat aufgrund des spinverbotenen Übergangs in den Triplettzustand eine relativ hohe Lebensdauer ($\tau = 10^{-6}$ bis 10^{-3} s). Chemische Reaktionen finden somit hauptsächlich aus dem $^1\Delta_g$ -Zustand statt. Wird von Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) gesprochen, ist somit im Allgemeinen die langlebige Delta-Spezies gemeint.^[1]

Die Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff erfolgt zum einen strahlend. Die dabei beobachtbare Phosphoreszenz bei einer Wellenlänge von 1270 nm kann u.a. zur Lebenszeitbestimmung von $^1\text{O}_2$ genutzt werden.^[48] Nichtstrahlende Möglichkeiten der Desaktivierung hingegen beinhalten elektronische Energietransfers auf gelöste Moleküle wie Carotinoide,^[49] Charge-Transfer-Prozesse^[50] sowie Kollisionen mit Lösungsmittelmolekülen, bei der die elektronische Anregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt wird.^[51] Hierbei können in Abhängigkeit des Lösungsmittels große Unterschiede in der Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ beobachtet werden.^[13] Je besser die Energie des Singulett-Sauerstoffs den Schwingungsmoden des Lösungsmittels entspricht, desto schneller erfolgt die eigentlich spinverbotene Desaktivierung.^[45] So ist die Lebensdauer dieser reaktiven Sauerstoffspezies in Lösungsmitteln, die OH-Gruppen enthalten (Wasser, Alkohole), besonders kurz. Der Wechsel zu dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel verlängert die Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ durchschnittlich um eine Größenordnung,^[52] während die Lebenszeit in fluoridierten Lösungsmitteln wie Perfluordekalin um bis zu fünf Größenordnungen höher liegt.^[53]

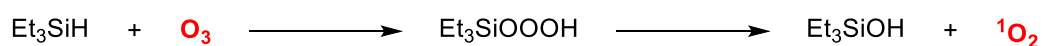
2.1.2 Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff kann auf chemischem oder physikalischem Weg erfolgen. Als klassisches chemisches Verfahren gilt die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Natriumhypochlorit. Die dabei entstehende rote Lumineszenz (Dimol-Bande, 634 nm) wurde bereits 1963 mit der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff in Verbindung gebracht (Schema 1).^[54,55]



Schema 1: Erzeugung von $^1\text{O}_2$ durch die Reaktion von Natriumhypochlorit mit Wasserstoffperoxid.

Weiterhin dient Ozon (O_3) zur Synthese von Singulett-Sauerstoff, indem z.B. Triethylsilan zu dem labilen Triethylsilylhydrotrioxid umgesetzt wird, das anschließend $^1\text{O}_2$ freigibt (Schema 2).^[56] Anstelle von Silanen können hierfür auch Arylphosphite genutzt werden.^[57]



Schema 2: Erzeugung von $^1\text{O}_2$ mithilfe von Ozon.

Ein moderner Ansatz ist die chemische Erzeugung von $^1\text{O}_2$ in inversen (Wasser-in-Öl-) Mikroemulsionen. Hierbei findet eine Disproportionierung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Singulett-Sauerstoff statt. Als Katalysatoren werden Molybdat-,^[58] Calcium-,^[59] oder Lanthanoid-Salze genutzt.^[60] Der gebildete Singulett-Sauerstoff diffundiert anschließend aus der inversen Micelle in die organische Phase und kann dort mit dem Zielsubstrat reagieren.

Eine der wichtigsten physikalischen Methoden zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ist der photochemische Einsatz eines Sensibilisators.^[61] Oft verwendete Sensibilisatoren sind Methylenblau,^[62] das dem Chlorophyll verwandte Tetraphenylporphyrin^[63] oder Bengalrosa.^[64] Die Wirkungsweise der photosensibilisierten Singulett-Sauerstoffsynthese ist in Abbildung 2 dargelegt.^[65]

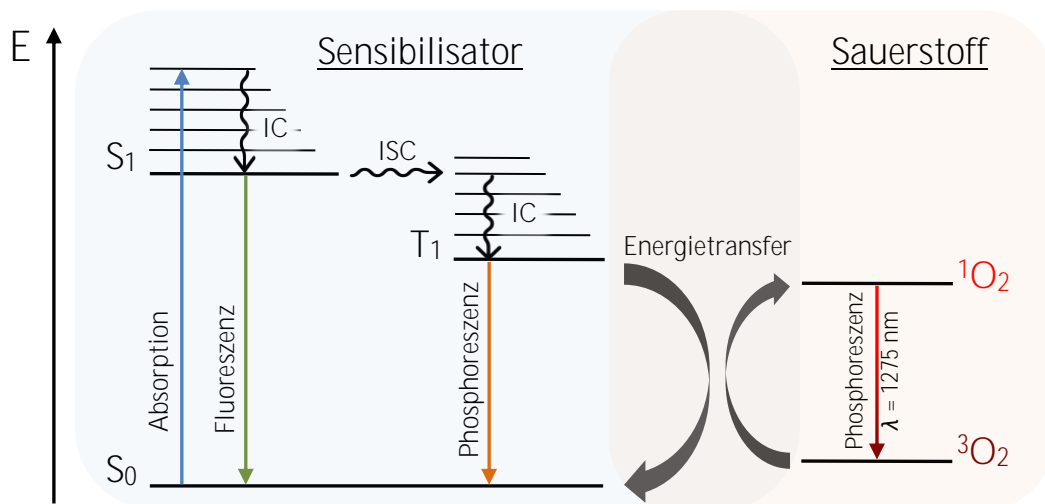


Abbildung 2: Jablonski-Diagramm zur photosensibilisierten Anregung von $^3\text{O}_2$ zu $^1\text{O}_2$.

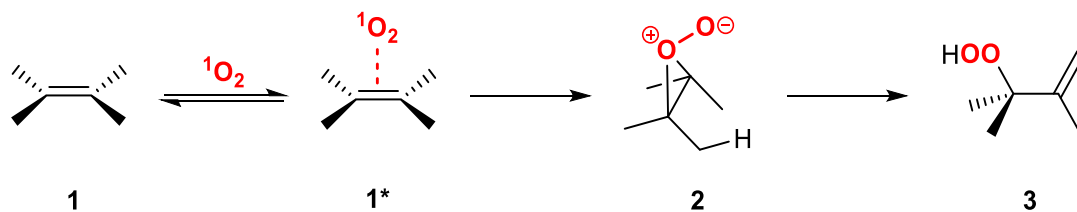
S_0 = Singulettgrundzustand, S_1 = erster angeregter Singulettzustand, T_1 = erster angeregter Triplettzustand, IC = Internal Conversion, ISC = Intersystem Crossing.

Dabei wird zunächst der Sensibilisator durch Absorption eines Photons von dem elektronischen Singulettgrundzustand S_0 in ein Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustands S_1 überführt. Nach der strahlungslosen Relaxation (IC – Innere Umwandlung) gelangt das Sensibilisatormolekül in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Elektronenniveaus (S_1). Von hier kann das Molekül über weitere innere Umwandlung oder strahlend über Fluoreszenz in den S_0 -Zustand übergehen. Eine weitere Möglichkeit ist die Interkombination (ISC – Intersystem Crossing) in ein Schwingungsniveau des ersten angeregten Triplettzustands T_1 . Da die Desaktivierung von T_1 zu S_0 spinverboten ist, erfolgt die Energieabgabe nur langsam durch Phosphoreszenz.

Kollidiert ein Triplett-Sauerstoffmolekül mit dem Sensibilisatormolekül im T_1 -Zustand, kann es zu einem Energietransfer kommen, wodurch der Sensibilisator in den Singulettgrundzustand und Sauerstoff in den ersten angeregten Singulettzustand übergeht. Auch hier kann die Desaktivierung entweder durch Phosphoreszenz oder strahlungslos durch z.B. Kollisionen mit Lösungsmittelmolekülen erfolgen.^[65]

2.1.3 Reaktionen von Singulett-Sauerstoff

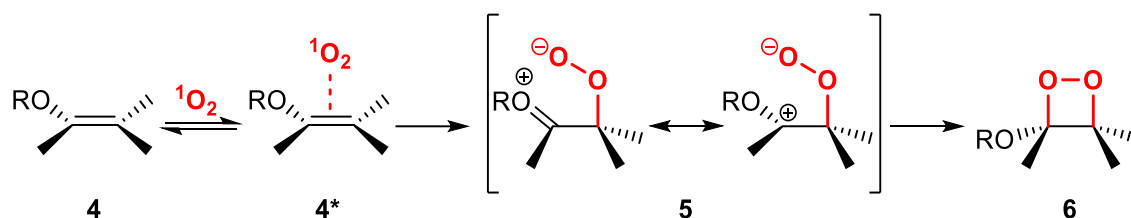
Neben den bereits genannten strahlenden und nichtstrahlenden Desaktivierungsmöglichkeiten des Singulett-Sauerstoffs stellt die chemische Reaktion den wirksamen Zusammenstoß dieser reaktiven Sauerstoffspezies mit einem Substrat dar. Im Wesentlichen lassen sich dabei drei prototypische Reaktionstypen unterscheiden, bei denen der elektrophile Singulett-Sauerstoff an Doppelbindungen verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe addiert wird. Die Schenk-En-Reaktion ist am längsten bekannt (Schema 3).^[66]



Schema 3: Allgemeiner Mechanismus der Schenk-En-Reaktion.

Hierbei dienen Alkene wie Tetramethylethylen (TME, **1**) mit abstrahierbaren Protonen in β -Stellung zur Doppelbindung als Substrat für die Addition des Singulett-Sauerstoffs. Zunächst bildet sich reversibel der Exciplex **1***, aus dem das intermediäre Pereperoxid **3** hervorgeht. Die Seite des 1O_2 -Angriffs kann gezielt durch polare Substituenten (Wasserstoffbrückenbindungen) und sterisch anspruchsvolle Reste dirigiert werden.^[67,68] Anschließend wird ein Proton des Alkens abstrahiert, das sich *syn* zum negativ geladenen Sauerstoff befindet, um **3** zu bilden. Die Produkte der Schenk-En-Reaktion sind Allylhydroperoxide, die u.a. zu Epoxiden umlagern oder zu den korrespondierenden Alkoholen reduziert werden können.^[69]

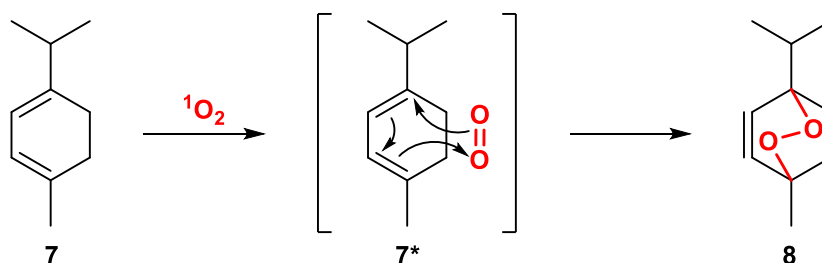
Der zweite Reaktionstypus ist eine [2+2]-Cycloaddition und kann in Konkurrenz zur En-Reaktion auftreten. Je polarer das verwendete Lösungsmittel, desto stärker ist die Bildung des zwitterionischen Intermediats **7** bevorzugt (Schema 4).^[70]



Schema 4: Allgemeiner Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an Alkene.

Weiterhin kann durch Substituenten, die die positive Ladung des Intermediats **5** stabilisieren, die Bildung des Dioxetans **6** forciert werden.^[71] Die Reaktionsprodukte dieses Reaktionstypus sind im Allgemeinen relativ thermolabil und können so leicht zu Carbonylverbindungen umgesetzt werden.^[70]

Der dritte Mechanismus, der für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, beschreibt die [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Diene unter Bildung von Endoperoxiden. In Schema 5 ist dies am Beispiel der Synthese des natürlich vorkommenden Ascaridols (**8**) gezeigt.^[72]



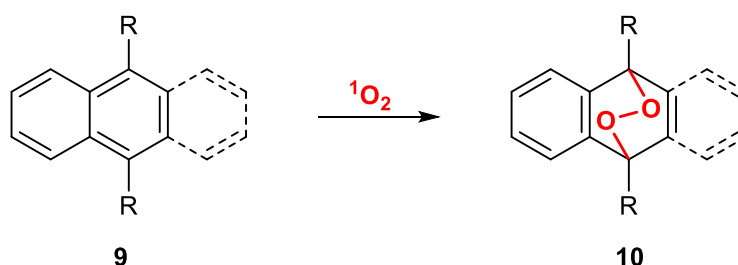
Schema 5: [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an α -Terpinen (**7**).

Hierbei bildet sich aus dem Dien α -Terpinen (**7**) und dem Dienophil $^1\text{O}_2$ zunächst ebenfalls ein Exciplex **7***, der durch eine konzertierte [4+2]-Cycloaddition zu dem korrespondierenden 1,4-Endoperoxid **8** umgesetzt wird.^[73]

2.2 Aromatische Endoperoxide

2.2.1 Synthese aromatischer Endoperoxide

Für diese Arbeit ist vor allem die [4+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit polykondensierten Aromaten wie Naphthalinen oder Anthracenen relevant (Schema 6).



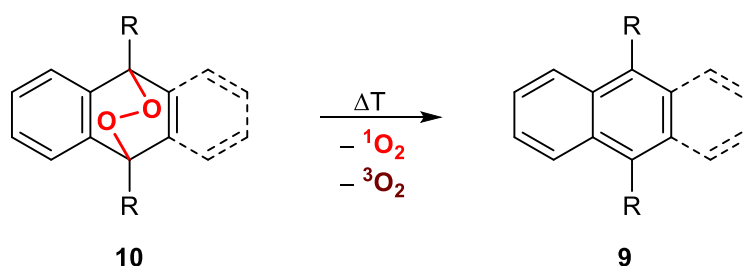
Schema 6: Reaktion polykondensierter Aromaten **9** mit Singulett-Sauerstoff.

Die Reaktivität aromatischer Kohlenwasserstoffe gegenüber Singulett-Sauerstoff steigt mit zunehmender Elektronendichte der Arene, was die Elektrophilie des dienophilen $^1\text{O}_2$ verdeutlicht.^[34] So steigt die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion von Anthracen über Tetracen hin zu Pentacen mit $^1\text{O}_2$ um jeweils zwei Größenordnungen an.^[74] Weiterhin steigt in dieser Reihe die Tendenz, dass die Cycloaddition auch über einen stufenweisen, zwitterionischen Mechanismus ablaufen kann, statt über einen konzertierten Reaktionspfad wie bei Naphthalin.^[75] Die Reaktivität der Aromaten gegenüber $^1\text{O}_2$ lässt sich auch über die Wahl der Substituenten R steuern. So sinkt im Allgemeinen die Reaktivität des Arens in der Reihe für $\text{R} = \text{OMe} > \text{Me} > \text{H}$, elektronenschiebende Substituenten begünstigen also die Cycloaddition.^[74] Zusätzlich wirken sich auch sterische Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Aromaten mit Singulett-Sauerstoff aus, wie an entsprechender Stelle noch genauer erläutert werden soll (Kapitel 5.2.2).^[76,77]

Vor allem Anthracene können Singulett-Sauerstoff irreversibel binden und dienen daher als $^1\text{O}_2$ -Fänger. Hierbei sind wasserlösliche Naphthalin- und Anthracenderivate interessant, die als $^1\text{O}_2$ -Sonden in wässrigen Systemen besser zur Detektion von Singulett-Sauerstoff geeignet sind als die relativ schwache Phosphoreszenz bei 1275 nm.^[78]

2.2.2 Spaltung aromatischer Endoperoxide

Eine besondere Eigenschaft aromatischer Endoperoxide **10** ist deren Fähigkeit, den gebundenen Sauerstoff unter Cycloreversion zur parentalen Spezies **9** in Form von Singulett- und Triplett-Sauerstoff wieder abzugeben. Dies geschieht meist durch Erwärmung des EPOs (Schema 7).



Schema 7: Thermolyse des EPOs **10** und Freisetzung von Singulett- und Triplett-Sauerstoff.

Der Grad der Cycloreversion sowie der Anteil an freigesetztem Singulett-Sauerstoff hängen dabei von dem verwendeten Aromaten und seinen Substituenten ab. So thermolisieren die meisten naphthalinbasierten Endoperoxide in einem konzertierten Mechanismus quantitativ zu den korrespondierenden Naphthalinen mit $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten von bis zu 84%.^[79–81] Naphthaline eignen sich daher als Singulett-Sauerstoffdonoren.^[82]

Bei Anthracenen konkurrieren hingegen verschiedene Zerfallsmechanismen miteinander, sodass nur bei Derivaten mit Phenyl- und Alkynylsubstituenten in 9,10-Position eine Cycloreversion beobachtet wird, bei der die $^1\text{O}_2$ -Ausbeute jedoch im Allgemeinen niedriger als bei den vergleichbaren Naphthalinen ist.^[74,83] Bei den meisten Anthracen-EPOs findet **hingegen durch die Thermolyse ein homolytischer Bruch der O–O-Bindung** statt, wodurch verschiedene Umlagerungsprozesse und Zerfallsreaktionen eingeleitet werden.^[84,85] Diese Prozesse werden ebenfalls an anderer Stelle genauer erläutert (Kapitel 6.3.1).

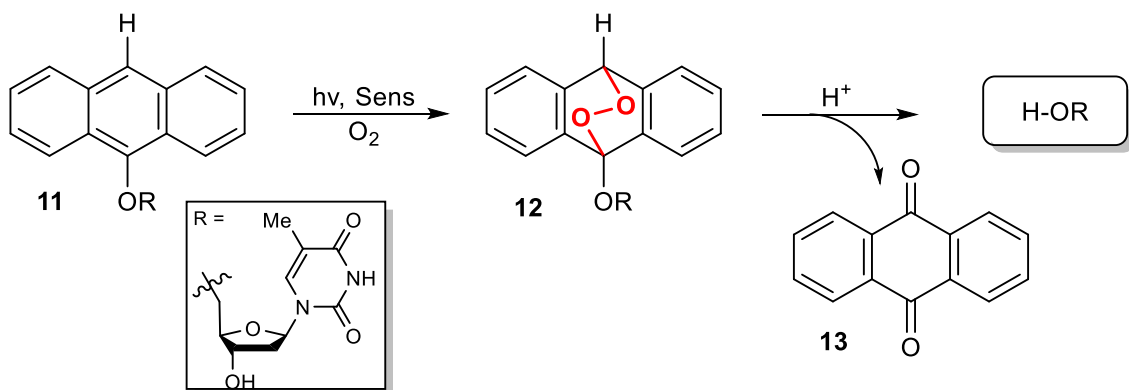
In dem Bestreben, $^1\text{O}_2$ unabhängig von der Temperatur freizusetzen, entwickelte unsere Arbeitsgruppe neuartige EPOs auf Basis von 9,10-Dipyridylanthracenen.^[86] Mithilfe eines chemischen Stimulus (Methyltrifluormethylsulfonat), der zur Methylierung des Pyridylsubstituenten führt, gelang es, Singulett-Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur freizusetzen.

2.2.3 Anwendungen aromatischer Endoperoxide und ihrer Vorläufer

Das Anwendungsgebiet, in dem die Wechselwirkung von Aromaten mit Singulett-sauerstoff eine Rolle spielt, ist mittlerweile breit gefächert.^[34] In den Materialwissenschaften lassen sich mit einem Anthracenfilm bedeckte Oberflächen unter Einwirkung von Licht reversibel beschriften und zur Speicherung von Informationen einsetzen.^[87] Weiterhin kann 9,10-Diphenylanthracen, dessen Phenylringe in *ortho*-Position substituiert sind, als molekularer Schalter verwendet werden.^[88]

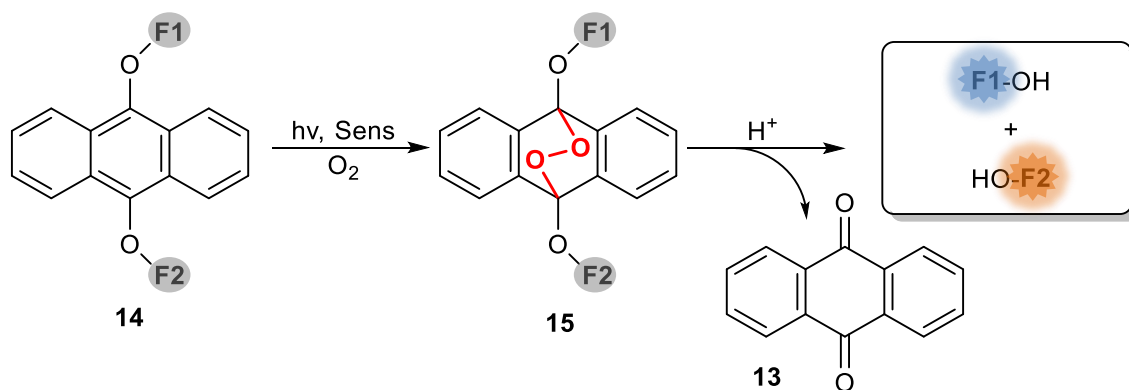
Naphthalin-EPOs dienen oft als $^1\text{O}_2$ -Donoren. In wasserlöslicher Form können sie zur Untersuchung von $^1\text{O}_2$ in biologischen Medien und als vielversprechende Alternative zur PDT genutzt werden.^[31] Zu diesem Zweck werden die Naphthaline u.a. mit Carbonsäuren^[89] oder Amiden^[90] funktionalisiert. Es zeigte sich, dass Naphthalin-EPOs mit nichtionischen, polaren Substituenten wie Hydroxyfunktionen die Lipidmembran von Lebewesen oder auch Viren durchdringen und somit Polynucleotide oder andere intrazelluläre Ziele erreichen sowie $^1\text{O}_2$ freisetzen können.^[31,91]

Anthracene wiederum finden als „photolabile“ Linker Anwendung. In diesem Zusammenhang kann Singulett-sauerstoff dafür eingesetzt werden, maskierte biologisch wirksame Substanzen freizusetzen. So wurden von Mokhir et al. Anthracene verwendet, um sogenannte „small interfering RNAs“ (siRNAs) zu maskieren.^[92] Diese Biomoleküle dienen der gezielten Abschaltung von Genen.^[93] Das Anthracen **11** wirkt als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor und wird durch die Reaktion mit Singulett-sauerstoff in das korrespondierende EPO **12** überführt, das unter physiologischen Bedingungen 9,10-Anthrachinon (**13**) und die siRNA freisetzt (Schema 8).



Schema 8: Säureinduzierte Spaltung des 9-alkoxysubstituierten Anthracen-EPOs **12**.

Bei einem ähnlichen Konzept wurden fluoreszierende Farbstoffe (**F1**, **F2**) über Sauerstoffbrücken an Anthracen geknüpft, wodurch die Fluoreszenz zunächst gelöscht wird. Nach der Reaktion mit $^1\text{O}_2$ entsteht ein säurelabiles EPO **15**, das ebenfalls zu Anthrachinon (**13**) zerfällt und die nun fluoreszierenden Substituenten freigibt. Diese Methode kann daher als fluorogener Nachweis für Singulett-Sauerstoff verwendet werden (Schema 9).^[94]



Schema 9: Säureinduzierte Spaltung des 9,10-alkoxysubstituierten Anthracen-EPOs **15**.^[94]

Neben den aromatischen Endoperoxiden sind auch die korrespondierenden Vorläufer interessant. Naphthaline sowie Anthracene, aber auch z.B. ihre Oxidationsprodukte Naphtho- (**16**) und Anthrachinon (**13**) sind wesentliche Bestandteile pharmakologisch wertvoller Substanzen, die zudem oft anticancerogene Eigenschaften aufweisen.^[95] Dabei geht ihr Nutzen über den des Maskierungsmittels so wie in Schema 8 und 9 beschrieben, hinaus. Vielmehr sind die oft in der Natur vorkommenden, biowirksamen Arene selbst maskiert. Ein häufig vorkommender Strukturtyp ist die *O*-glycosidische Bindung zu Kohlenhydraten. Durch deren Hydroxygruppen wird die Wasserlöslichkeit erhöht. Da derartige Verbindungen von hoher Relevanz für die vorliegende Arbeit sind, soll im Folgenden kurz auf einige wichtige Arylglycoside und ihre Wirkungsweise eingegangen werden.

2.3 Pharmakologisch wirksame Arylglycoside

Arylglycoside stellen aufgrund ihrer weitreichenden physiologischen Wirkung eine wichtige Klasse der Naturstoffe dar.^[96–98] Vor allem im asiatischen Raum werden regelmäßig neue potentielle Wirkstoffe isoliert, in denen oftmals Glucose oder Galactose über eine *O*-glycosidische Bindung mit z. T. funktionalisierten Phenolen,^[99] Naphthalinen^[100] und Anthracenen^[101] bzw. deren Chinon-Derivaten^[102,103] verknüpft sind.

Der einfachste natürlich vorkommende Vertreter der Phenylglycoside ist Arbutin (**17**, Abbildung 3), ein β -Glucosid des Hydrochinons. Es wird als Tee aus Bärentraubenblättern traditionell zur Behandlung von Harnwegsinfekten verabreicht.^[104] Das Aglycon steht jedoch im Verdacht, Darmkrebs zu begünstigen.^[105] Auch Salicin (**18**) stammt aus der Naturheilkunde^[106] und wirkt analgetisch, nachdem es im Darm durch β -Glucosidasen hydrolysiert und in der Leber zu Salicylsäure metabolisiert wurde.^[107]

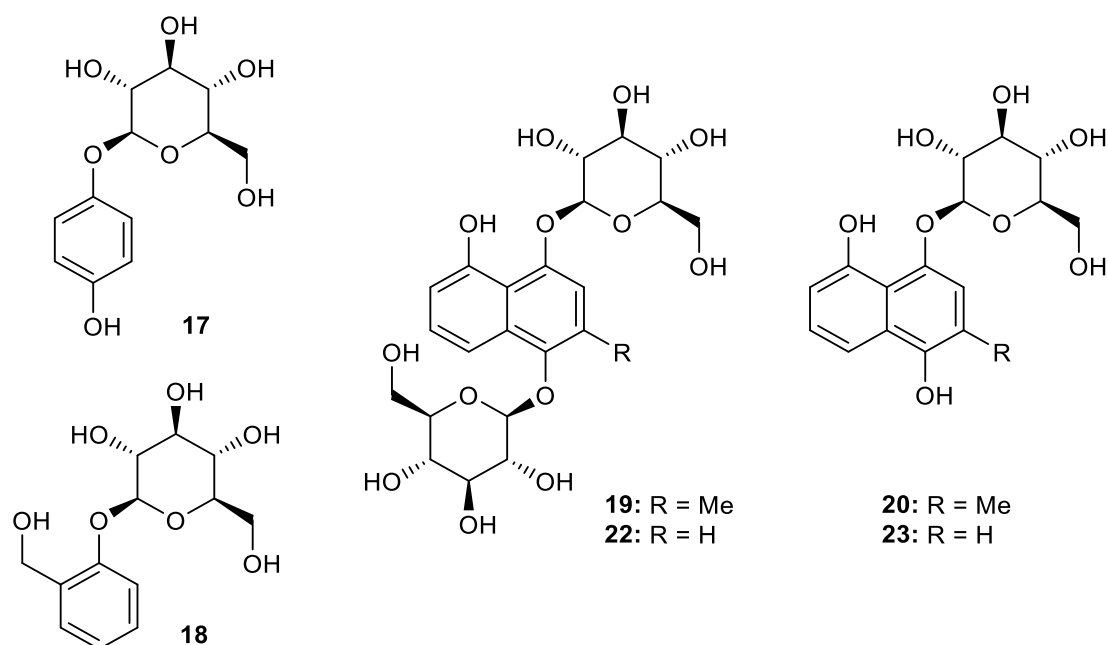


Abbildung 3: Natürliche *O*-Arylglycoside.

In der Pflanzenbiologie werden cytotoxisch wirksame Arenderivate oft als Glycoside im Sinne eines Prodrugs maskiert, sie sind somit in den Vakuolen speicherbar und können bei Angriffen durch z.B. Herbivore freigesetzt werden.^[108] Die Naphthalinglycoside Dioncoquinosid A (**19**) und Plumbasid A (**20**) wurden aus den Wurzeln des afrikanischen Hakenblatts isoliert (Abbildung 3).^[109] Sie sind mikrobizid wirksam,^[110] indem sie bei Befall durch Pilze oder andere Mikroorganismen durch β -Glucosidase zu α -D-Glucose (**21**) sowie

dem korrespondierenden Naphthalintrioxid hydrolysiert werden, welches anschließend zu dem zelltoxischen Plumbagin oxidiert.^[111] Die unmethylierten Derivate **22** und **23** zeigen gegenüber Tumorzellen der Linie HepG-2 eine nur sehr geringe bis keine Wachstumsinhibierung, das freie Aglycon Juglon hemmt hingegen ähnlich effektiv wie der Standard Cisplatin.^[112] In einer anderen Untersuchung erwies sich das Glycosid **19** (R = Me) als effektiver Inhibitor eines Vertreters der Protein-Tyrosin-Phosphatasen (PTP1B),^[113] die ihrerseits im Verdacht stehen eine Hypoglykämie zu begünstigen.^[114]

Etoposid (**24**) ist das Glycosid des Podophyllotoxins^[115] und wird als Zytostatikum in der Chemotherapie angewendet (Abbildung 4).^[116]

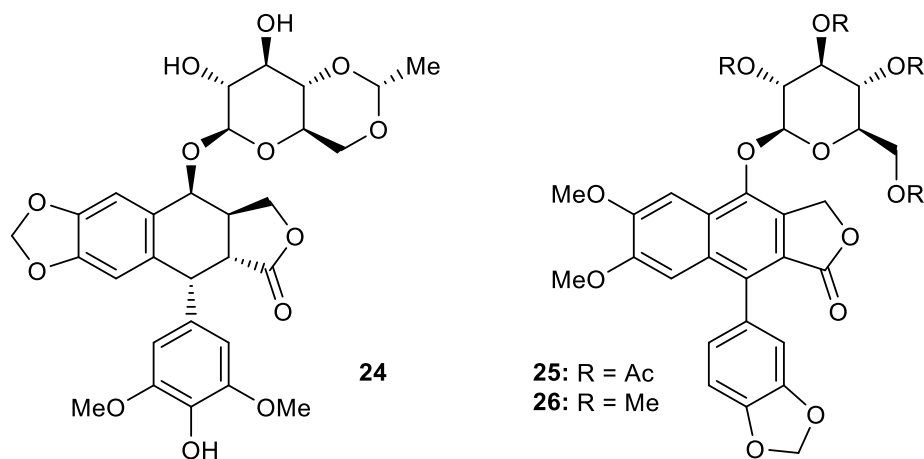


Abbildung 4: Pharmakologisch aktive *O*-Arylglycoside.

Obwohl sein Aglycon allein schon ein starkes Spindelgift darstellt,^[117] wirkt Etoposid nicht als Prodrug, sondern hemmt als Ganzes die Zytokinese.^[118] Das Zellgift greift in die Replikation der Desoxyribonukleinsäure (DNS) während der Zellteilung ein, indem es zusammen mit dem Enzym Topoisomerase II (TopoII) einen ternären Komplex bildet.^[119] Das Enzym ist in seiner Funktion gehemmt und kann die DNS-Stränge nicht mehr entwinden, was zu deren Bruch führt.^[120] Für diese Form der Apoptose sind maligne Zellen anfälliger als gesunde, da sie sich deutlich schneller teilen und folglich stärker auf die Topoisomerase angewiesen sind.^[121] Die zelltoxische Wirkung basiert u. a. auf der *in vivo* Oxidation des Catechol-Rings durch z.B. H₂O₂.^[122] Das daraus resultierende *ortho*-Chinon bindet sehr stark an Einzel- und Doppelsträngen der DNA.^[123]

Das zu Verbindung **24** strukturell ähnliche Diphyllin-Glycosid **25** hat eine besonders hohe Bindungsaffinität zu der ATPase-Tasche des TopoII-Enzyms, was die Cytotoxizität noch erhöht.^[124] Ausgelöst wird das hohe Bindungsvermögen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Acetylgruppen des Glucoserests. Sowohl das acetylierte Naphthyl-Derivat

25 als auch im besonderen Maße das methylgeschützte Glycosid **26** weisen gegenüber vier verschiedenen Krebszelllinien eine 10–100-fach höhere Toxizität auf als Etoposid.^[125]

Eine wiederkehrende Herausforderung in der Krebstherapie stellt die sogenannte „Multi Drug Resistance“ (MDR) von malignen Zellen dar, die sie unter anderem aufgrund ihrer großen Heterogenität und ihrer hohen Wachstumsrate schnell entwickeln oder bereits von Anfang an aufweisen.^[126,127] Erfolgversprechende Behandlungen nutzen daher stets eine Kombination verschiedener Zytostatika und Strahlungstherapien oder multifunktionale Substanzen. Das Methylglycosid **26** wirkt wie sein Derivat **25** über die Hemmung des TopoII-Enzyms, weist jedoch zusätzlich antimikrotubuläre Eigenschaften auf und kann daher auf einen zusätzlichen Weg in die Mitose eingreifen.^[128]

Wie Etoposid (**24**) hemmen auch Anthracycline das TopoII Enzym^[129] und finden daher klinischen Einsatz (Abbildung 5).^[130]

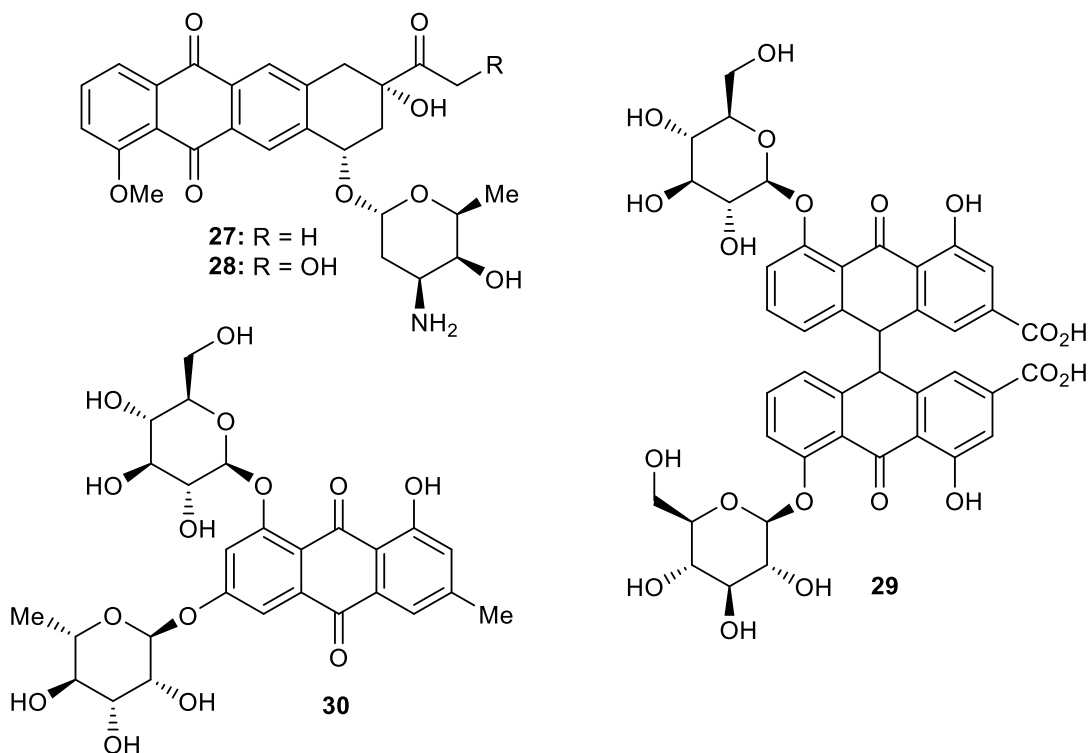


Abbildung 5: Anthrachinonbasierte Glycoside.

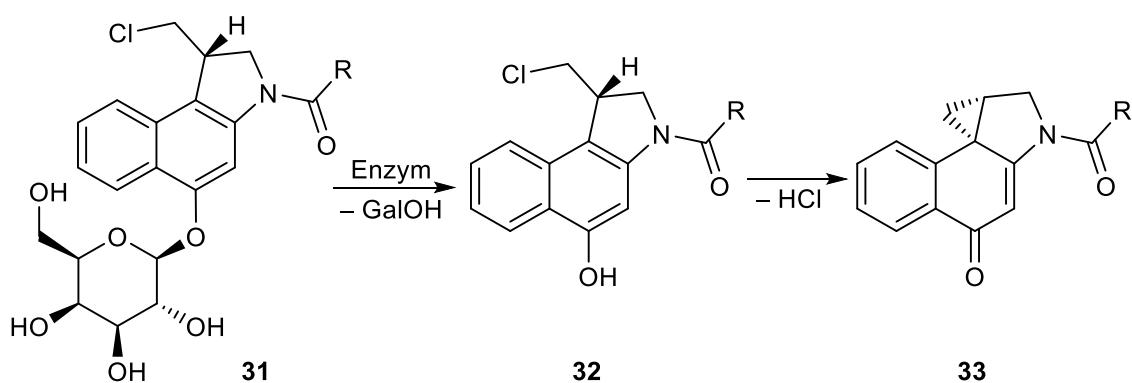
Weiterhin interkalieren sie in der DNA sowie RNA,^[131] produzieren reaktive Sauerstoffspezies^[132] und manipulieren Helikasen,^[133] die u.a. für Replikation, Rekombination oder Reparatur der DNA nötig sind. Diese Eigenschaften machen Anthracycline wie Daunorubicin **27** oder Doxorubicin **28** einerseits zu den potentesten bisher bekannten Mitteln gegen

Krebs,^[134] andererseits geht dies mit großen Nebenwirkungen einher, z.B. irreversibler Herzinsuffizienz^[135] oder neurotoxischen Defekten.^[136]

Eine weitere Gruppe aus der Reihe der pharmakologisch wirksamen Naturstoffe stellen die anthranoiden Laxativa dar. Das Aglycon ist hier stets ein 1,8-dihydroxyliertes Anthron- bzw. Anthrachinongerüst.^[137] Sennosid A (**29**) entstammt den Sennesgewächsen und liegt dort zumeist in dimerer Form vor.^[138] Aufgrund der β -O-glycosidischen Bindung ist das Molekül vor Hydrolyse des Magens und α -Glucosidasen des Dünndarms geschützt.^[139] Auch hier verhält sich das Anthraglycosid wie ein inaktives Prodrug, das erst durch bakterielle β -Glucosidasen in sein pharmakologisch Aglycon überführt wird.^[140] Nach Resorption durch die Darmzotten wird das Dianthron zu Anthron bzw. Anthrachinon metabolisiert und entfaltet seine abführende Wirkung.^[141] Glucofrangulin A (**30**), ein Laxativum aus dem Faulbaum,^[142] wirkt auf ähnliche Weise.^[143]

Kohlenhydratsubstituenten spielen eine herausragende Rolle in vielen bioaktiven aromatischen Naturprodukten. Zunächst erhöhen sie die Wasserlöslichkeit und verbessern somit die Bioverfügbarkeit im physiologischen Medium.^[144] Zweitens maskieren sie die pharmakologisch wirksame Substanz und verzögern deren Freisetzung. Schließlich sorgen Kohlenhydrate für eine selektivere Akkumulation in Krebszellen. So besagt die Warburg-Hypothese, dass maligne Zellen aufgrund ihres Unvermögens zur Zellatmung ihren erhöhten Stoffwechsel durch eine verstärkte Glycolyse aufrecht erhalten müssen.^[145,146] Die Aufnahme und Verstoffwechslung von Glycosiden erfolgt daher bevorzugt durch maligne statt gesunder Zellen.^[147]

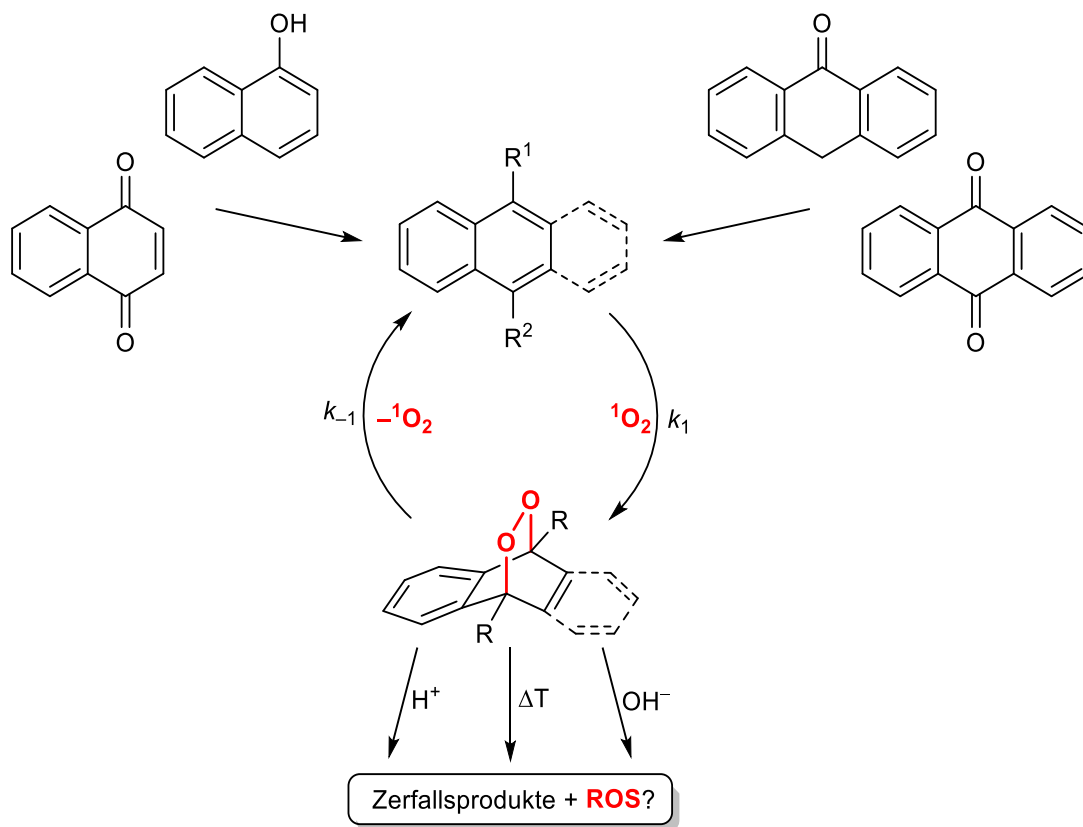
Diese Vorteile werden bei der DEPT-Therapie (directed enzyme prodrug therapy) genutzt.^[148] Hierbei wird die aktive Substanz z.B. als Glycosid maskiert und erst durch Enzyme, die idealerweise vor allem in Krebszellen vorliegen, freigesetzt. Tietze et al. haben in diesem Zusammenhang u.a. Duocarmycin-Derivate mit Galactose als Prodrug **31** maskiert (Schema 10).^[149,150]

Schema 10: DEPT-Prinzip am Beispiel des Galactosids **31**.

Nach der enzymatischen Spaltung durch β -Galactosidase entsteht zunächst das wenig wirksame, sogenannte Secodrug **32**, das in Folge einer Winstein-Cyclisierung zu dem zytostatischen Duocarmycin **33** umgesetzt wird. In ähnlicher Weise wird z.B. das Juglonglycosid **22** freigesetzt. Hierbei entsteht jedoch zunächst das korrespondierende Hydrochinon, das unter Bildung von Wasserstoffperoxid zu Juglon oxidiert wird und somit in zweifacher Hinsicht zelltoxisch wirkt.^[151]

3 Problemstellung

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Naphthalinen und Anthracenen mit sauerstoffverbrückten Substituenten aus einfachen Vorläufern sowie deren Photooxygenierung zu den korrespondierenden Endoperoxiden. Weiterhin stehen physikalische Parameter wie die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- (k_1) und Rückreaktion (k_{-1}), die Singulett-Sauerstoffausbeuten η sowie die Mechanismen der Zerfallsprozesse unter verschiedenen Bedingungen im Fokus (Schema 11).

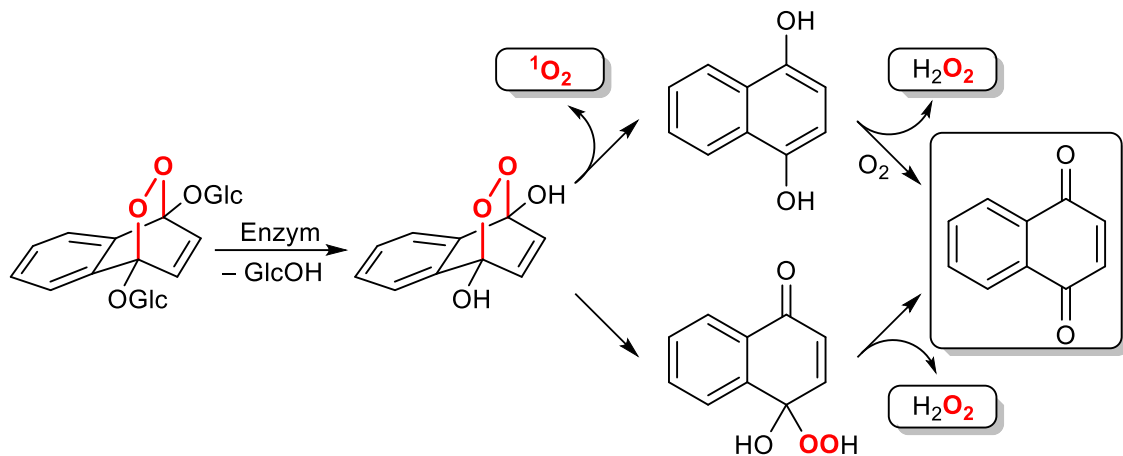


Schema 11: Konzept der vorliegenden Arbeit zur Synthese sowie Spaltung von Naphthalin- und Anthracen-endoperoxiden.

Dies soll Aussagen über Stabilitäten und Anwendungsbereiche derartiger *O*-substituierter Endoperoxide in Abhängigkeit der gewählten Substituenten ermöglichen. Zusätzlich steht die Analyse der Zerfallsprodukte, gerade mit Hinblick auf reaktive Sauerstoffspezies wie Singulett-Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid im Vordergrund.

Eine vorrangige Motivation für diese Arbeit stellt das Potential derartiger Endoperoxide in der biologischen Anwendung dar. Die hier verwendeten Arene sollen dabei prototypisch für

die in Kapitel 2.3 vorgestellten, bioaktiven Substanzen stehen. In diesem Sinne ist die EPO-Synthese von Arylglycosiden besonders interessant. Während die Verbindungen aus Kapitel 2.3 meist nur in einer Form wirksam werden, können Glycosid-EPOs nach dem Prodrug-Secodrug-Konzept auf synergistische Weise die zelltoxischen Eigenschaften von Singulett-Sauerstoff und Substanzen wie den Derivaten des Naphtho- bzw. Anthrachinons auf ein Molekül vereinen (Schema 12).



Schema 12: Multifunktionaler Ansatz zur Erzeugung cytotoxischer Substanzen.

Dem DEPT-Ansatz folgend könnten einfache *O*-Arylglycoside genutzt werden, um in einer enzymatisch induzierten Reaktionskaskade sowohl pharmakologisch wirksame Aromaten als auch eine Reihe verschiedener reaktiver Sauerstoffspezies freizusetzen.

Auf dieser Basis sollen in der vorliegenden Arbeit glycosidsubstituierte Naphthaline und Anthracene hergestellt und ebenfalls photooxygeniert werden. Dabei ist von besonderem Interesse, Glycosid-EPOs herzustellen, die stabil sind und erst unter physiologischen Bedingungen dem in Schema 12 dargelegten Zerfallsmechanismus folgen.

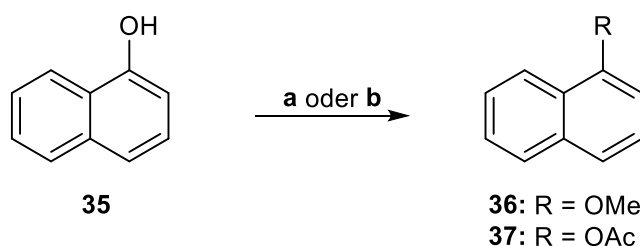
4 Vorstufensynthesen

4.1 Einfache Naphthalinmodelle

Naphthaline stellen die einfachsten Vertreter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe dar und tragen zusammen mit den Naphthochinonen zu einer Vielzahl biologisch aktiver Naturstoffe bei.^[152] Das Pyranonaphthochinon-Antibiotikum Nanaomycin A^[153] weist einen 1,4-Naphthochinonkern auf und inhibiert das Wachstum des Malariaparasiten *Plasmodium falciparum*.^[154] Das semisynthetische Rifampicin-Derivat Rifampicin besteht aus einer Naphthalineinheit sowie einem Lactam-Ring und wird vor allem bei der Behandlung von Tuberkulose eingesetzt.^[155] Es wirkt antibakteriell, indem es irreversibel an der RNA-Polymerase des Erregers bindet und somit dessen Proteinsynthese blockiert.^[156] Die sogenannten K-Vitamine umfassen die Gruppe der Menachinone,^[157] 2-Methyl-1,4-naphthochinone von denen der einfachste Vertreter das Menadion (**34**, Vitamin K₃)^[158] darstellt und dessen Derivate außerdem anticancerogene Eigenschaften zeigen.^[159] Aus präparativer Sicht ist die Verwendung von Naphthalin-Derivaten vor allem als chirale Phosphinliganden (z.B. BINAP) interessant.^[160] Wasserlösliche Naphthaline kommen unter anderem bei der Fluoreszenzmarkierung zum Einsatz.^[161]

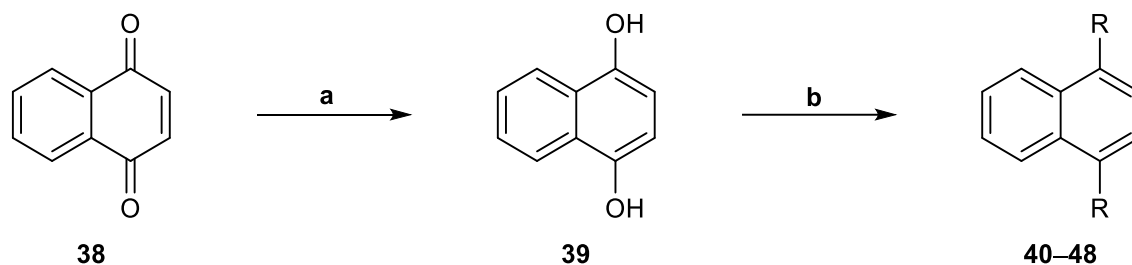
Im Hinblick auf die geplanten Untersuchungen *O*-substituierter EPOs sollten zunächst leicht zugängliche Modellsysteme hergestellt werden. Die Einführung von Acetoxy- und Methoxysubstituenten liegt daher nahe, um sowohl elektronenarme als auch aktivierte Arene zu erhalten und insbesondere die elektronischen Effekte während der Photooxygenierung zu variieren.

Die Synthese 1-*O*-substituierter Naphthaline gelang in Analogie zur Literatur in einer Stufe ausgehend von 1-Naphthol (**35**, Schema 13).^[162,163]



Schema 13: Synthese der 1-*O*-substituierten Naphthaline **36** und **37**. a) Me₂SO₄, K₂CO₃, Me₂CO, Rückfluss, 91%.
b) AcCl, Pyridin, 0 °C, 91%.

In beiden Fällen wurde das Edukt **35** unter basischen Bedingungen in sehr guter Ausbeute zu dem korrespondierenden Ether **36** bzw. Ester **37** umgesetzt. Für die Bisfunktionalisierung wurde das kommerziell erhältliche 1,4-Naphthochinon (**38**) zunächst zu nach literaturbekanntem Verfahren zu dem korrespondierenden Hydrochinon **39** reduziert^[164] und anschließend zu einer Reihe verschiedener sauerstoffs substituierter Naphthaline umgesetzt (Schema 14).



Schema 14: Synthese der 1,4-*O*-disubstituierten Naphthaline **40–48**. a) Na₂S₂O₄, H₂O, EtOAc, RT, quantitativ. b) siehe Tabelle 1.

1,4-Dihydroxynaphthalin (**39**) neigt zur Autoxidation und muss daher zügig weiterverwendet werden.^[165] Die Synthese der disubstituierten Naphthaline **40–48** erfolgte nach literaturbekannten und teilweise modifizierten Vorschriften, es konnten gute bis sehr gute Ausbeuten realisiert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der 1,4-*O*-disubstituierten Naphthaline **40–48**.

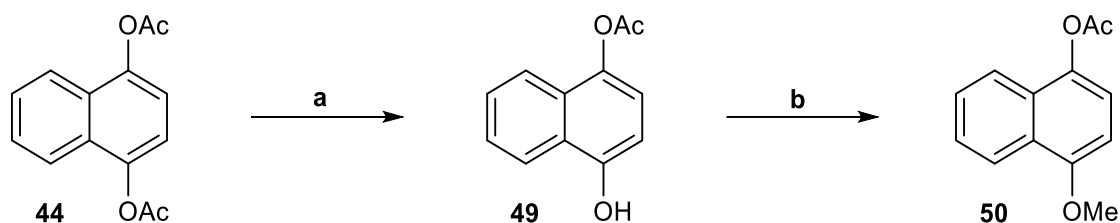
Eintrag	Reaktionsbedingungen	R	Produkt	η (%)
1 ^[166]	Me ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , Me ₂ CO, RF	OMe	40	89
2 ^[166]	Et ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , Me ₂ CO, RF	OEt	41	84
3 ^[167]	^t PrBr, K ₂ CO ₃ , ACN, RF	O ⁱ Pr	42 ^b	79
4 ^[168]	BnBr, K ₂ CO ₃ , ACN, RF	OBn	43	92
5 ^[169] : ^a	NaOAc, Zn, Ac ₂ O, 90 °C	OAc	44	95
6 ^[162]	BzCl, Pyridin, 0 °C	OBz	45	86
7 ^[170]	TMSCl, NEt ₃ , DCM, 0 °C	OTMS	46	82
8 ^[170]	TBSCl, NEt ₃ , DMAP, DMF, 0 °C	OTBS	47	72
9 ^[170]	TIPSCl, NEt ₃ , DMAP, DMF, 0 °C	OTIPS	48 ^b	78

^a Schritt **a** entfiel, Synthese erfolgte direkt aus 1,4-Naphthochinon (**38**).

^b Bisher nicht literaturbekannt.

Die Alkoxy-naphthaline (Einträge 1–4) sollen bei vergleichbaren elektronischen Einflüssen der Substituenten einen Blick auf die sterischen Effekte bei der Photooxygenierung bzw. Thermolyse ermöglichen. Die Ester (Einträge 5 / 6) wurden für analoge Untersuchungen an einem elektronenarmen Aromaten synthetisiert. Die Silylgruppen (Einträge 7–9) wurden im Hinblick auf interessante Spaltungsmöglichkeiten, etwa durch Fluorid-Reagenzien, eingefügt. Im Vergleich zu den TBS- und TIPS-Derivaten zeigte der TMS-Ether **46** eine hohe Hydrolyseanfälligkeit. Während **47** und **48** über Florosil säulenchromatografisch gereinigt werden konnten, neigte das TMS-geschützte Naphthol **46** bereits bei Ausschütteln mit Wasser oder in einer Suspension mit Kieselgel bei Raumtemperatur zur Hydrolyse. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt lediglich in Petrolether aufgeschlämmt und über Celite filtriert, um die Ammoniumsalze abzutrennen. Der TIPS-Ether **48** war bisher unbekannt in der Literatur und konnte erstmals isoliert sowie vollständig charakterisiert werden.

Neben symmetrisch donor- und akzeptorsubstituierten Naphthalinen wurden außerdem unsymmetrische Derivate mit Donor-Akzeptor-Eigenschaften synthetisiert. Ein derartiges Substitutionsmuster könnte zu unterschiedlichen Zerfallsmechanismen der korrespondierenden EPOs führen. Hierfür wurde 1-Acetoxy-4-methoxynaphthalin (**50**) hergestellt, dessen Synthese ausgehend von 1,4-Diacetoxynaphthalin (**44**) in Anlehnung an die Literatur in guter Gesamtausbeute gelang (Schema 15).^[166,171]



Schema 15: Synthese des unsymmetrischen Naphthalins **50**. a) NaBH₄, EtOH, DCM, RT, 78%. b) Me₂SO₄, K₂CO₃, Me₂CO, Rückfluss, 91%.

Anhand der UV/Vis-Spektren der Verbindungen **40**, **44** und **50** können bereits erste Rückschlüsse auf deren Reaktion mit dem Dienophil ¹O₂ gezogen werden (Abbildung 6). Die Absorptionsmaxima von 286 (**44**, OAc), 299 (**50**, OAc/OMe) und 319 nm (**40**, OMe) entsprechen den wahrscheinlichsten HOMO-LUMO-Übergängen. Mit zunehmend elektronenschiebenden Donoren wird das HOMO des Naphthalins energetisch angehoben und der Abstand zu dem eigenen LUMO verringert. Dadurch wird eine niedrigere Energie des Lichts benötigt, um die Außenelektronen des Moleküls anzuregen, was zu einer Rotverschiebung des Spektrums führt.

In einer [4+2]-Cycloaddition reagiert $^1\text{O}_2$ aus seinem LUMO, das besonders tief liegt, mit dem HOMO des Diens.^[172] Die Reaktion mit Dienen läuft daher umso schneller, je geringer die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils ist.^[77,173] Die Reaktionsdauer der Photooxygenierung sollte daher bei 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**) am kürzesten, bei 1,4-Diacetoxynaphthalin (**44**) am längsten sein.

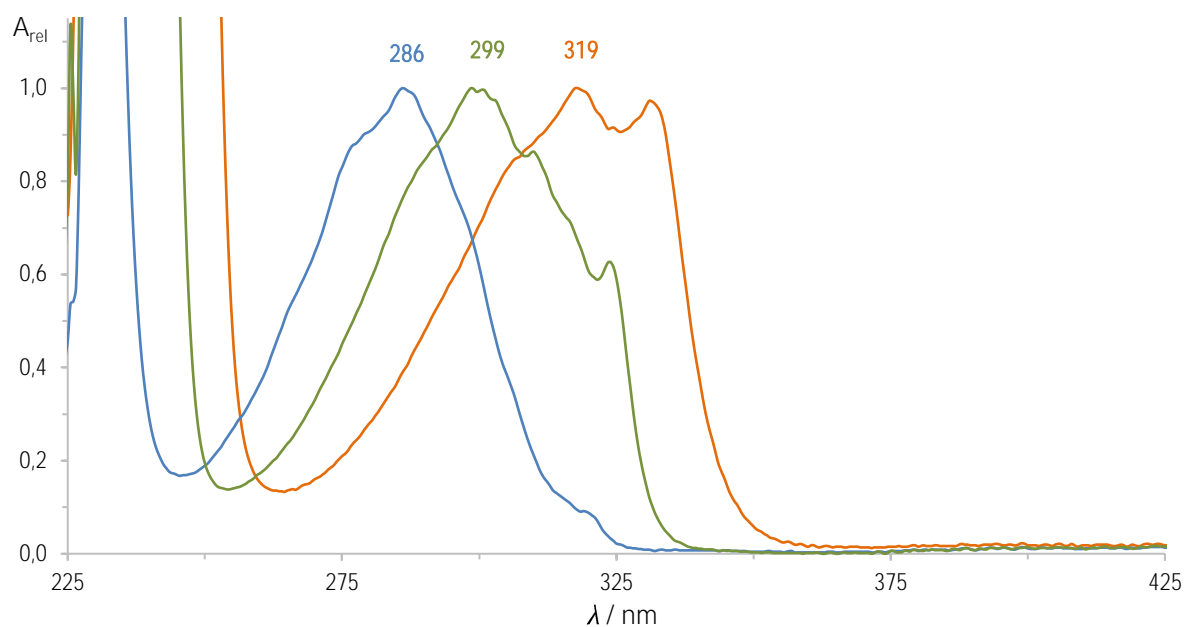
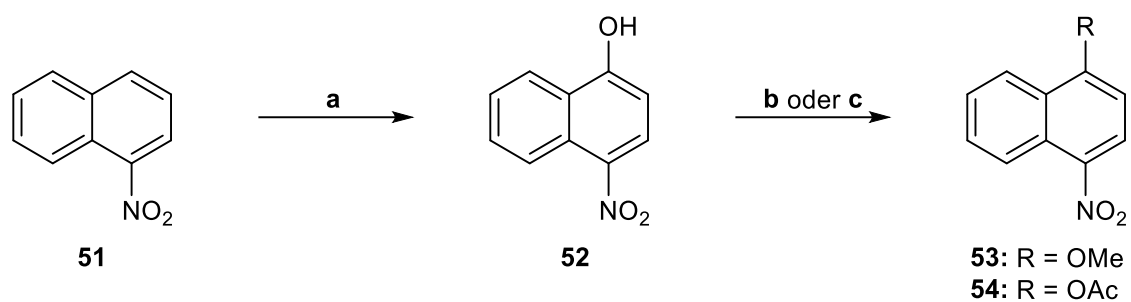


Abbildung 6: Normalisierte UV/Vis-Spektren und λ_{max} der Naphthaline **44** (blau), **50** (grün) und **40** (orange) in DCM.

Die Einführung einer Nitrogruppe in ein aromatisches System sollte dessen Photochemie und indirekt dessen Reaktivität gegenüber $^1\text{O}_2$ signifikant verändern.^[174] Ein Nitrosubstituent ist nicht nur extrem elektronenziehend, sondern erweitert in Verbindung mit einem Elektronendonator auch die Konjugation des aromatischen Kerns.^[175] Zur Synthese dieses Push-Pull-Systems wurde zunächst kommerziell erhältlich 1-Nitronaphthalin (**51**) in Analogie zur Literatur selektiv in 4-Position hydroxyliert und anschließend basenkatalysiert mit Dimethylsulfat bzw. Acetanhydrid in exzellenter Ausbeute umgesetzt (Schema 16).^[163,176]



Schema 16: Synthese der nitrosubstituierten Naphthaline **53** / **54**. a) $t\text{BuOOH}$, KOH , DMSO , H_2O , $10\text{ }^\circ\text{C}$, 88%. b) Me_2SO_4 , K_2CO_3 , Me_2CO , Rückfluss, 97%. c) Ac_2O , Pyridin, RT, 96%.

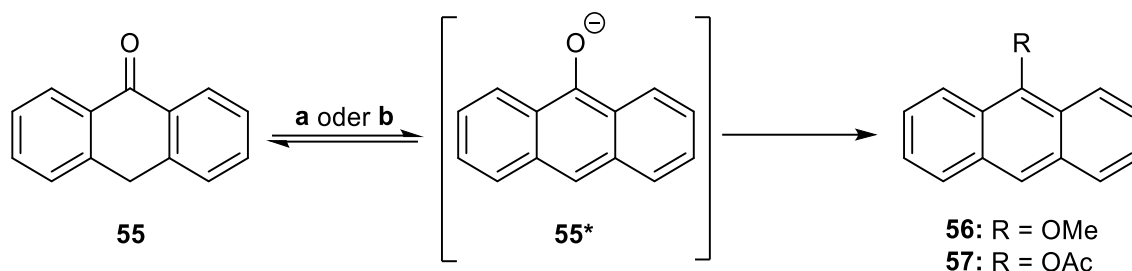
Derartige Systeme können aufgrund der breiten Spin-Bahn-Kopplung von Singulett- und Triplettzustand außerdem selbst als Sensibilisator fungieren.^[177] Das acetoxysubstituierte Derivat **54** stellt durch die Einführung der Nitro- sowie Acetoxygruppe das in dieser Arbeit elektronenärmste Naphthalinsubstrat für Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff dar.

4.2 Einfache Anthracenmodelle

Anthracen und seine Derivate gelten seit ihrer Entdeckung 1832^[178] als wichtige organische Chromophore.^[179] Die rigide und elektronenreiche Struktur führt zu einer geringen elektronischen Bandlücke^[180] und der typischen starken blauen Fluoreszenz.^[181] Anthracenverbindungen kommen beispielsweise als Fluoreszenzsonden für Schwermetalle^[182] oder zur quantitativen Detektion von Proteinen und DNA zur Anwendung.^[183] Weiterhin werden Farbstoffe auf Anthracenbasis in organischen Leuchtdioden^[184] oder als Szintillatoren verwendet.^[185] Durch Substituenten vor allem in 9- und 10-Position können u.a. die spektralen Eigenschaften der Anthracene oder deren Löslichkeit gezielt manipuliert werden. Derartige Derivate sind etwa für Solarzellen^[186] oder Dünnschichttransistoren interessant.^[187]

Anthracen reagiert mit Oxidationsmitteln exotherm zu 9,10-Anthrachinon (**13**), das als Ausgangsstoff der Alizarin- und Indanthrenfarbstoffe verwendet wird.^[188] Großindustrielle Anwendung findet 2-Ethyl-9,10-anthrachinon als Redoxkatalysator zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.^[189] Andere Anthrachinonderivate wie Emodin oder Daunorubicin inhibieren die Ablagerung von sogenannten Tau-Proteinen,^[190] einer Ursache neurodegenerativer Krankheiten wie Alzheimer.^[191] Anthrachinone aus natürlichen Quellen werden häufig als Laxativa verwendet.^[192] Auch Anthrone finden als Arzneistoffe Anwendung, so dient 1,8-Dihydroxyanthron (Dithranol) zur Behandlung von Schuppenflechte^[193] oder kreisförmigem Haarausfall.^[194]

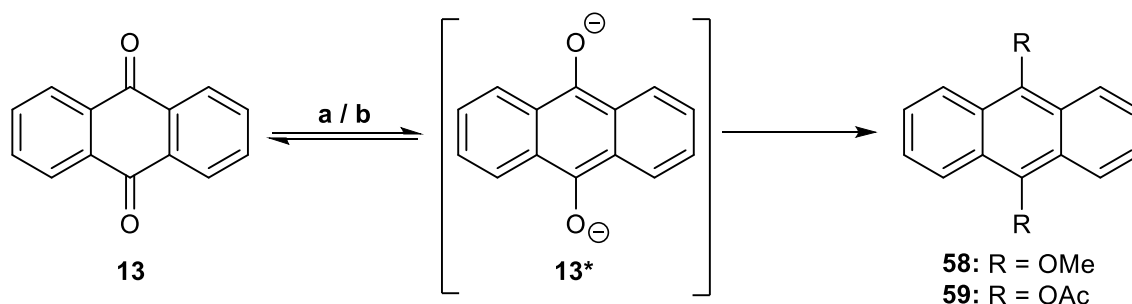
Sowohl 9-Anthron (**55**) als auch 9,10-Anthrachinon (**13**) sind die Ausgangsstoffe zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Anthracene. Zur Herstellung der monosubstituierten Derivate **56** und **57** wurde die Tautomerie Anthrons (**55**) ausgenutzt.^[195] Besonders die Natur des Lösungsmittels spielt eine herausragende Rolle bei der Tautomerisierungsrate sowie der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen der Ketoform **55** und 9-Anthrol (**55***).^[196] So liegt der Anteil des Anthrols in Isooctan unter Standardbedingungen lediglich bei 0.2%,^[197] im polareren Aceton hingegen schon bei 25%.^[198] Die Zugabe von Basen verschiebt das Gleichgewicht durch Deprotonierung der 10-Position noch weiter zu dem korrespondierenden Enolat **55*** (Schema 17).^[199] Während der basenkatalysierten Reaktion greift das Alkoholat **55*** in einer nukleophilen S_N2-Reaktion das Methylierungs- bzw. Acetylierungsreagenz an, die 9-Alkoxyanthracene **56** / **57** wurden ähnlich zur Literatur in guter bis sehr guter Ausbeute isoliert.^[200]



Schema 17: Synthese der 9-*O*-substituierten Anthracene **56** und **57**. a) *p*-TsOMe, NaOH, H₂O, *i*PrOH, Rückfluss, 79%. b) Ac₂O, 2,4,6-Collidin, 100 °C, 95%.

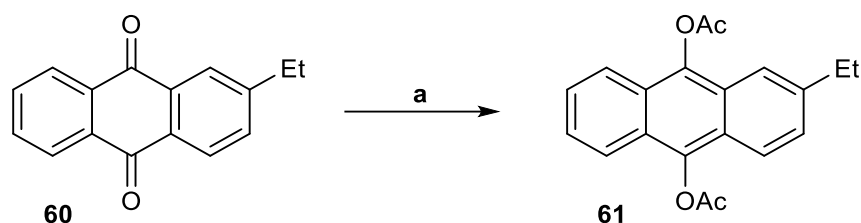
Analog zu den Naphthalinen ist zu erwarten, dass das Methoxyderivat **56** aufgrund der höheren Elektronendichte schneller mit einem Dienophil wie ¹O₂ reagiert als 9-Acetoxyanthracen (**57**).^[201]

Zur Synthese der symmetrisch disubstituierten Anthracene **58** und **59** muss 9,10-Anthrachinon (**13**) zunächst in ein reaktives Intermediat überführt werden (Schema 18). Nach der basischen Reduktion liegt hauptsächlich das Dianion **13*** vor,^[202] das wie Anthrol (**55***) mit den entsprechenden Reagenzien die literaturbekannten Dialkoxyanthracene **58** und **59** in sehr guter Ausbeute lieferte (Schema 18).^[201,203]



Schema 18: Synthese der 9,10-di-*O*-substituierten Anthracene **58** und **59**. a) *p*-TsOMe, Zn, NaOH, H₂O, EtOH, Rückfluss, 91%. b) Ac₂O, Zn, NaOAc, Rückfluss, 95%.

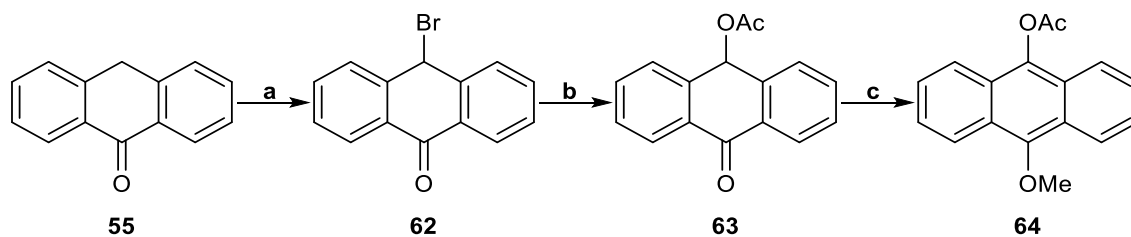
Es zeigte sich, dass 9,10-Diacetoxyanthracen (**59**) eine sehr schlechte Löslichkeit in den meisten Solventien aufweist. Um dem entgegenzuwirken wurde zusätzlich 2-Ethyl-9,10-anthrachinon (**60**) als Vorläufer verwendet und in Analogie zur Literaturvorschrift für das unalkylierte Derivat (**59**) in guter Ausbeute zu dem korrespondierenden Diacetat **61** umgesetzt. (Schema 19).^[203]



Schema 19: Synthese von 2-Ethyl-9,10-diacetoxyanthracen (**61**). a) Ac_2O , Zn, NaOAc, Rückfluss, 87%.

Durch den Alkylrest wird die hohe Symmetrie des Anthracens vermindert, außerdem ist die Ethylgruppe sterisch anspruchsvoller als das substituierte Proton, sodass durch π -Stacking hervorgerufene Aggregationen weniger stark auftreten.^[204] Daher löst sich etwa die hundertfache Stoffmenge des Ethylderivats **61** im Vergleich zu 9,10-Diacetoxyanthracen (**59**) in den für diese Substanzen am besten geeigneten Lösungsmitteln, Dichlormethan und Chloroform. Auch Acetonitril, DMF sowie DMSO zeigen vor allem für das Ethylsystem **61** akzeptable Löslichkeiten, wenn auch der Unterschied zu dem nicht alkylierten System **59** weniger stark ausfällt.

Die Herstellung des unsymmetrisch disubstituierten Anthracens **64** erfolgte durch Kombination literaturbekannter Verfahren in einer dreistufigen Synthese (Schema 20).^[205,206,166]



Schema 20: Synthese des unsymmetrisch disubstituierten Anthracens **64**. a) Br_2 , CS_2 , 10 °C, 87%. b) AgOAc, AcOH, RT, 95%. c) Me_2SO_4 , K_2CO_3 , ACN, 60 °C, 86%.

Zunächst wurde Anthron (**55**) bromiert und mit Silberacetat zu 10-Acetoxy-9-anthron (**63**) umgesetzt. Treibende Kraft dieser $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist die Bildung des stabilen Silberbromids. Das Anthron **63** konnte nun mit Dimethylsulfat in 9-Acetoxy-10-methoxyanthracen (**64**) überführt werden, die Gesamtausbeute über drei Stufen betrug 71%. Analog zu den Naphthalinen geben auch hier die UV/Vis-Spektren einen Hinweis auf den Elektronenreichtum des Aromaten und dessen Affinität zu Dienophilen (Abbildung 7). Das Dimethoxyderivat **58** weist mit einem Absorptionsmaximum von 385 nm dementsprechend das energetisch am höchsten liegende HOMO auf, das Diacetoxyssystem **59** mit 373 nm das am niedrigsten liegende.

Der Unterschied zwischen den Aromaten mit elektronen-schiebenden und elektronenziehenden Substituenten fällt hier jedoch geringer aus als bei den Naphthylderivaten.

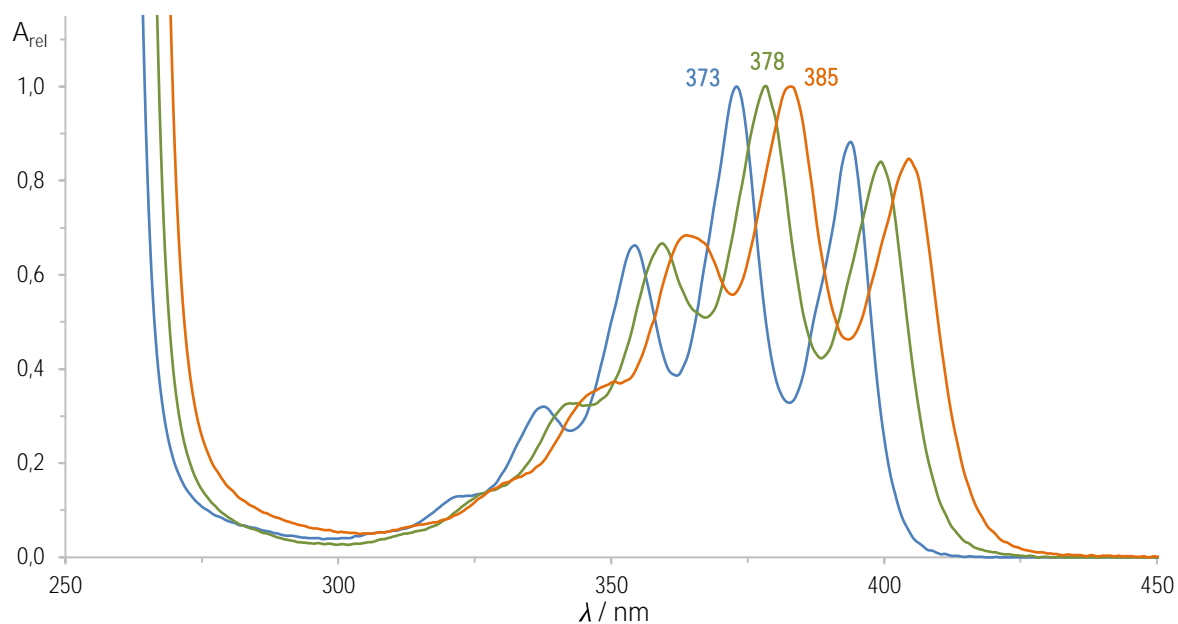
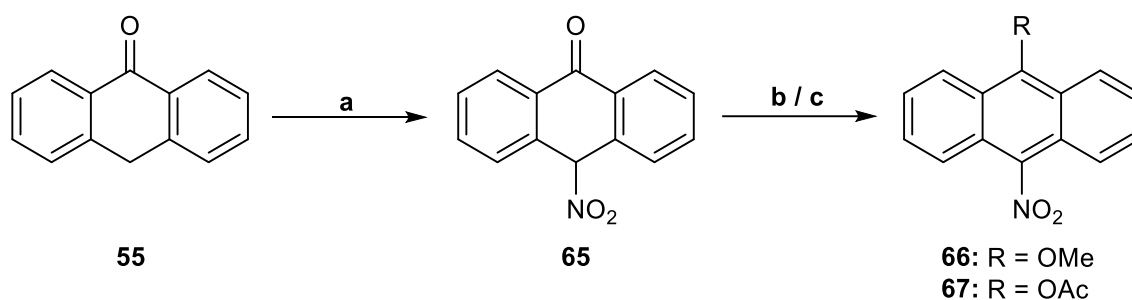


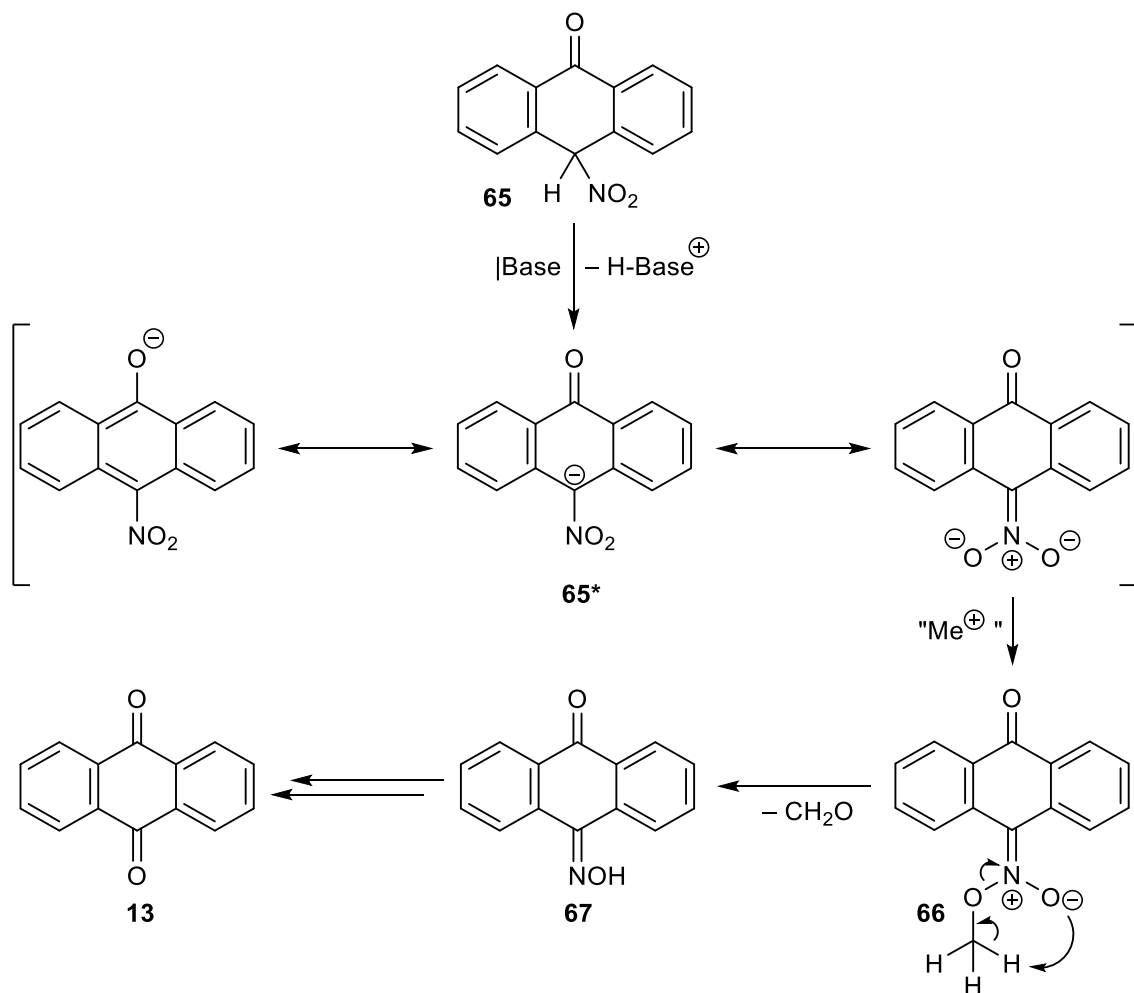
Abbildung 7: Norm UV/Vis-Spektren und λ_{\max} der Anthracene **58** (blau), **64** (grün) und **59** (orange) in DCM.

Zur Synthese der nitrosubstituierten Anthracene **66** und **67** wurde 9-Anthron (**55**) in moderater Ausbeute zu 9-Nitroanthron (**65**) umgesetzt (Schema 9). Das Nitroketon **65** wurde anschließend unter basischen Bedingungen in sein tautomeres Phenolat und nach den bekannten Methoden in die korrespondierenden Alkoxyntroanthracene **66** / **67** überführt.^[207]



Schema 21: Synthese der Alkoxyntroanthracene **66** und **67**. a) HNO_3 , AcOH, 60 °C, 76%. b) Me_2SO_4 , K_2CO_3 , ACN, 60 °C, 39%. c) Ac_2O , Pyridin, RT, 71%.

Die mäßige Ausbeute des Methoxyderivats **66** im Vergleich zu dem Acetat **67** liegt in der Reaktionsführung begründet. Aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters der Nitrogruppe kann neben dem tautomeren 10-Nitroanthrol (**65***) auch eine chinoide Form vorliegen, die durch ihre tiefrote Färbung während der Reaktion erkannt wurde.^[208] Dieses Acinitroanthron (**65***, rechts) ist vermutlich durch Komplexierung an Metallionen einigermaßen stabil und reagiert mit Dimethylsulfat zu dem labilen Nitronatether **66** (Schema 22).^[209] Dieser zerfällt unter Abspaltung von Formaldehyd zu Anthrachinonmonoxim (**67**),^[210] das allein durch Licht zu Anthrachinon (**13**) umgesetzt wird, einem der nach dieser Reaktion hauptsächlich isolierten Produkte.^[211]

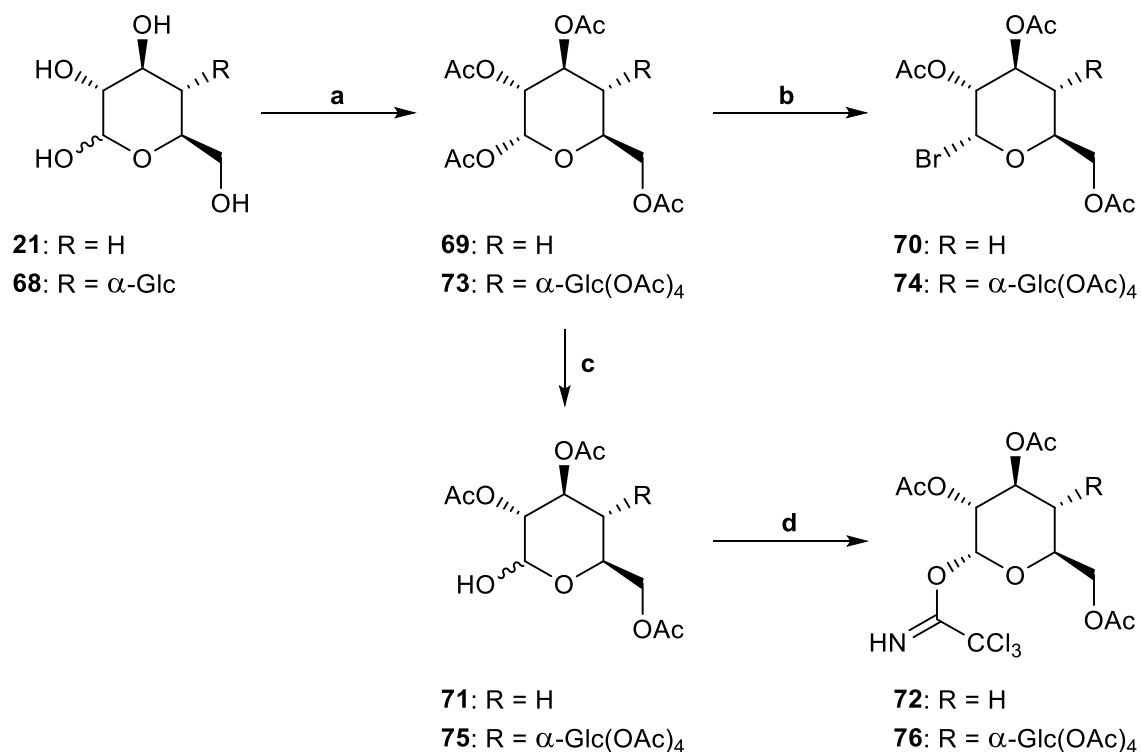


Schema 22: Reaktionsmechanismus der Nebenreaktion des Nitronatethers **66** zu Anthrachinon (**13**).

Die Acetylierung findet hingegen in Pyridin statt, wodurch der in Schema 22 vorgeschlagene Reaktionsweg weniger wahrscheinlich ist. Da die Methylierung in Pyridin jedoch nicht möglich ist und andere Routen z.B. über 9-Brom-10-Nitroanthracen deutlich aufwändiger sind,^[212] wurde die Synthese ausgehend von Nitroanthron (**65**) beibehalten.

4.3 Glycosyldonoren

Als Kohlenhydratmotive wurden das Monosaccharid D-Glucose (**21**) und das Disaccharid Maltose (**68**) ausgewählt. In einer zwei- bzw. dreistufigen Synthese wurden die freien Zucker zu den korrespondierenden Glycosyldonoren umgesetzt (Schema 23).



Schema 23: Synthese diverser Glycosyldonoren. a) HClO₄, Ac₂O, 0 °C, **69**: 96%, **73**: 95%. b) HBr, AcOH, DCM, 0 °C, **70**: 91%, **74**: 89%. c) NH₄OAc, DMF, RT, **71**: 92%, **75**: 89%. d) CCl₃CN, DBU, DCM, 0 °C, **72**: 94%, **76**: 91%.

Die freien Zucker **21** / **68** wurden in Analogie zur Literatur quantitativ in ihre Per-O-acetate **69** / **73** überführt.^[213] Die säurekatalysierte Reaktionsführung bei niedrigen Temperaturen führt selektiv zu den durch den anomeren Effekt stabilisierten α -Produkten.^[214–216] Die Wahl von Acetylgruppen liegt in einer erleichterten Handhabung der Kohlenhydrate in den folgenden Glycosylierungsreaktionen sowie der unkomplizierten und milden Entschützung begründet. So sind die meisten 9,10-disubstituierten Anthracen-EPOs unter den für Deacetylierungen typisch basischen Bedingungen stabil. Das klassische Verfahren zur Entschützung von z.B. benzylgeschützten Zuckern^[217] könnte jedoch zur Hydrierung der Peroxidbindung führen^[218] sowie die glycosidische Bindung brechen.

Die Acetate **69** / **73** ließen sich nach etablierter Methodik in hohen Ausbeuten zu den α -Bromiden **70** / **74** umsetzen.^[219] Die leichte Zugänglichkeit macht die bromierten

Kohlenhydrate zu attraktiven Glycosyldonoren, jedoch sind sie relativ hydrolyseempfindlich, benötigen Silbersalze in stöchiometrischen Mengen^[220] und bilden im Zuge der Koenigs-Knorr-Reaktion oft Orthoester.^[221] Aus diesem Grund wurden zusätzlich die Imidate **72** und **76** synthetisiert.

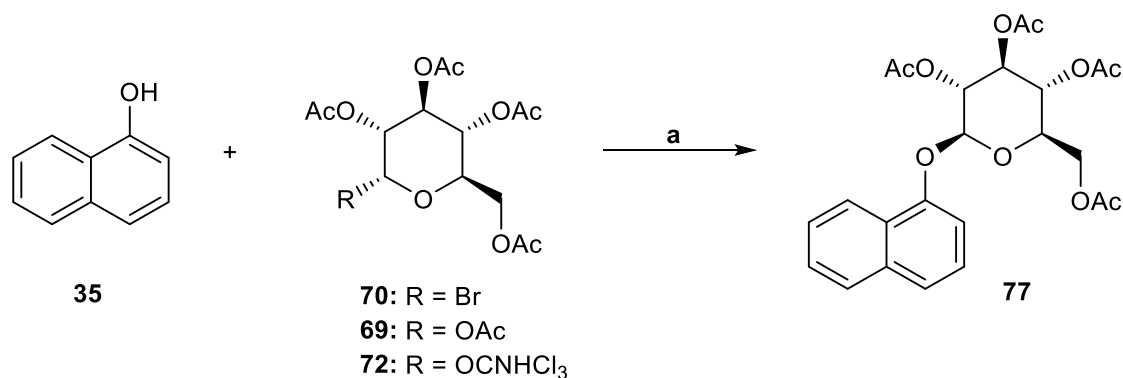
Hierzu wurden zunächst die acetylgeschützten Glycoside **69** / **73** in Analogie zur Literatur mit Ammoniumacetat regioselektiv entschützt,^[222] wobei sich ein thermodynamisches α/β -Gleichgewicht von etwa 3:1 einstellt. Die Reaktion findet unter äußerst milden Bedingungen bei hoher Ausbeute statt, die Aufarbeitung umfasst lediglich das Filtrieren überschüssigen Salzes sowie das Entfernen des Lösungsmittels. Andere klassische Methoden setzen die Verwendung toxischer Reagenzien (z.B. Hydrazinacetat)^[223] bzw. von Schwermetallsalzen wie Zinnalkoxiden^[224] oder Quecksilberchlorid / -oxid^[225] voraus. Organische, weniger toxische Reagenzien wie z.B. Benzylamin^[226] oder Piperidin^[227] haben eine aufwändigere Aufarbeitung zur Folge.

Die Hemiacetale **71** und **75** wurden unter basischen Bedingungen mit Trichloracetonitril über die Schmidt-Imidat-Methode anomerengrein in die korrespondierenden Imidate **72** sowie **76** überführt.^[228] Diese lassen sich in großer Menge synthetisieren und sind relativ stabil.

Die Gesamtausbeute der Bromide **70** / **74** betrug 87 bzw. 85%, die Glycosylimidate **72** / **76** konnten in 83 und 77% isoliert werden.

4.4 Arylglycoside

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsbereiche der *O*-Arylglycoside soll die Wechselwirkung dieser Substanzklasse mit $^1\text{O}_2$ anhand strukturell relativ einfacher Prototypen untersucht werden. Zur Erarbeitung der Glycosylierungsstrategie wurden zunächst an 1-Naphthol (**35**) einige literaturbekannte Methoden getestet (Schema 24).



Schema 24: Screening zur Synthese des Glycosids **77** a) siehe Tabelle 2.

Als gebräuchliche Glycosyldonoren wurden das leicht zugängliche Acetat **69**, das Bromid **70** und das Imidat **72** der per-*O*-acetylierten Glucose verwendet.^[229] Das Screening erfolgte nach Vorschrift, jedoch ohne Optimierung (Tabelle 2).

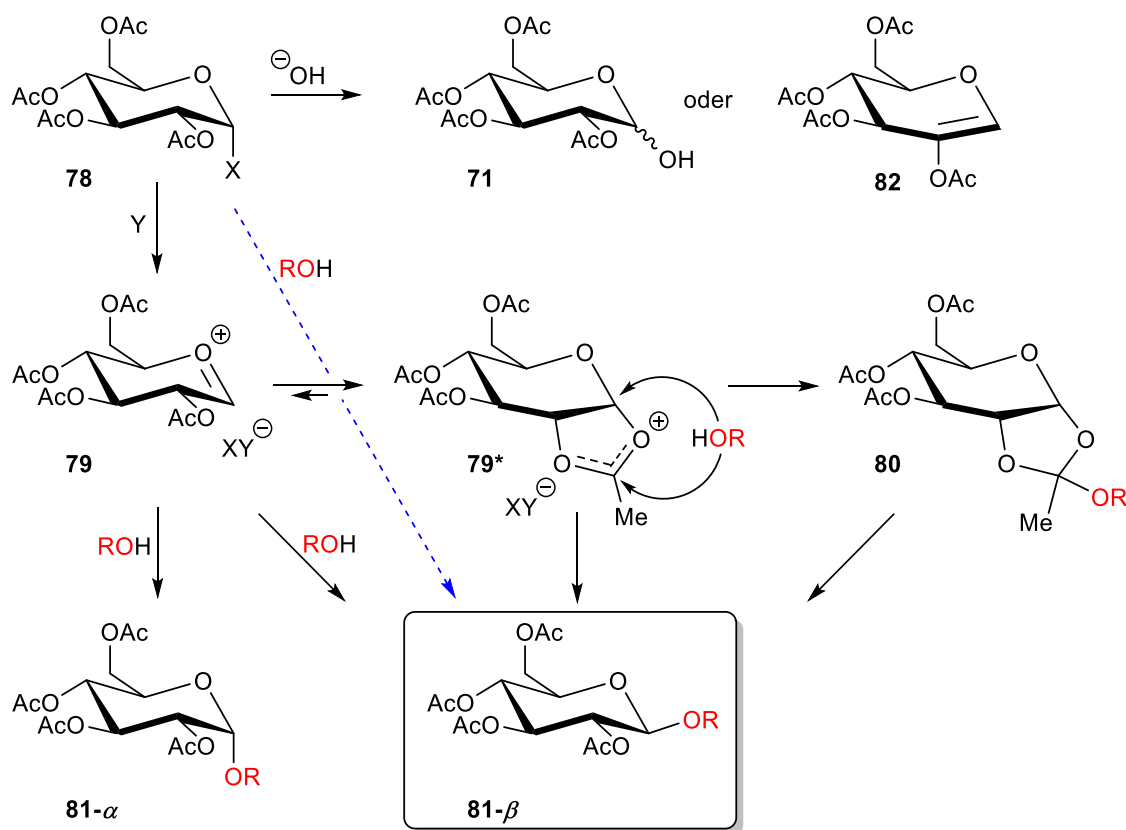
Tabelle 2: Screening der Synthesebedingungen des Glycosids **77**. Reaktionsdauer 4 h.

Eintrag	R	Reagenz (eq)	Additiv (eq)	LSM	T (°C)	η (%) ^a
1 ^[230]	Br	KOH (1.0)	-	Me ₂ CO / H ₂ O	RT	17
2 ^[231]	Br	K ₂ CO ₃ (1.0)	-	Me ₂ CO	RT	22
3 ^[232]	Br	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	I ₂ (kat)	Pyridin	0	17
4 ^[233]	Br	Ag ₂ O (1.5)	-	DCM	0	12
5 ^[234]	Br	AgOTf (1.5)	-	DCM	0	24
6 ^[125]	Br	NaOH (2.0)	TBAB (1.0)	CHCl ₃ / H ₂ O	40	37
7 ^[235]	Br	K ₂ CO ₃ (1.0)	TBAB (0.2)	CHCl ₃ / H ₂ O	40	53
8 ^[236]	OAc	BF ₃ ·Et ₂ O (2.5)	NEt ₃ (0.5)	DCM	40	25
9 ^[237]	OCNHCl ₃	BF ₃ ·Et ₂ O (0.1)	-	DCM	-15	83
10 ^[150]	OCNHCl ₃	BF ₃ ·Et ₂ O (0.5)	-	DCM	-15	79

^a Bezogen auf das reine β -Anomer nach Säulenchromatografie.

Glycosidische Bindungen können im Allgemeinen entweder unter basischen Bedingungen in einem S_N2 -Mechanismus oder unter Lewis-sauren Bedingungen über einen monomolekularen Substitutionsweg gebildet werden.^[238] Der Vorteil von Bromiden und Acetaten ist deren simple Synthese.

Die Einträge 1 und 2 basieren auf einer der ältesten publizierten Glycosylierungen.^[239] In der Michael-Glycosylierung werden Kaliumphenolate unter Inversion des Stereozentrums (S_N2) mit acetylgeschützten Glycosylhalogeniden zu den korrespondierenden β -*O*-Phenylglycosiden umgesetzt. Die Verwendung von Kaliumhydroxid führt im wässrigen Medium jedoch auch zur Entschützung. Dies lässt sich mit milderer Basen in trockenem Aceton verhindern.^[240] Alternativ können auch Glycosylhalogenide nach Koenigs und Knorr durch Silbersalze aktiviert werden (Einträge 3–5).^[220] Wird das Bromid in sein Silbersalz überführt und reagiert das entstehende freie Oxocarbeniumion mit dem Nukleophil, dirigiert der anomere Effekt das Aglycon hauptsächlich in die thermodynamisch begünstigte axiale Orientierung.^[241] Im Gegensatz dazu liegt immer dann eine hohe β -Stereoselektivität vor, wenn die Dissoziationsgeschwindigkeit des α -Halogenids deutlich niedriger ist als die des nukleophilen Angriffs.^[242] Eine solche S_N2 -Reaktion mit Rückseitenangriff und Inversion des Stereozentrums findet vor allem mit sehr reaktiven Aglyconen wie Methanolat statt. Unpolare Medien führen hingegen zur zusätzlichen Favorisierung des S_N2 -Mechanismus, da das über den S_N1 -Mechanismus entstehende Carbeniumion in diesen schlechter stabilisiert ist (Schema 25, blauer Pfeil).^[243] Weiterhin ist die Bildung von β -Glycosiden auf die anchimere Unterstützung (Nachbargruppenbeteiligung) von Estergruppen in C-2-Stellung zurückzuführen.^[244] Der Glycosyldonor **78** bildet zunächst ein enges Ionenpaar **79**, dessen Dissoziationsgrad u.a. vom Lösungsmittel und dem Gegenion (Y) abhängt.^[245] Das labile Oxocarbeniumion **79** kann im Sinne einer S_N1 -Reaktion ein anomeres Gemisch (**81- α** / **81- β**) bilden. Aufgrund der Acetylgruppe in C-2-Position ist jedoch ein Kollabieren des Komplexes zu dem 1,2-Dioxocarbeniumion **79*** wahrscheinlicher, dessen α -Seite nun abgeschirmt ist. Dieses Intermediat wird vom Aglycon entweder in C-1-Position angegriffen, um das 1,2-*trans*-Produkt **81- β** zu bilden oder am ehemaligen Carbonylkohlenstoff der Schutzgruppe, was zum ungewünschten Orthoester **80** führt.^[246] In Lewis-Säure-vermittelten Glycosylierungen gilt dieser als hauptsächliches Zwischenprodukt^[247] und kann durch einen Katalysator (z.B. Silbertriflat) zu dem β -Produkt **81- β** isomerisiert werden.^[248]



Schema 25: Mögliche Produkte der Glycosylierung und 1,2-*trans*-Selektivität durch anchimere Unterstützung.

Die Verwendung der Silbersalze beugte zwar der Schutzgruppenhydrolyse vor, verschlechterte jedoch die Stereoselektivität und führte zu einer vermehrten Bildung des Orthoesters. Außerdem muss es in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden.

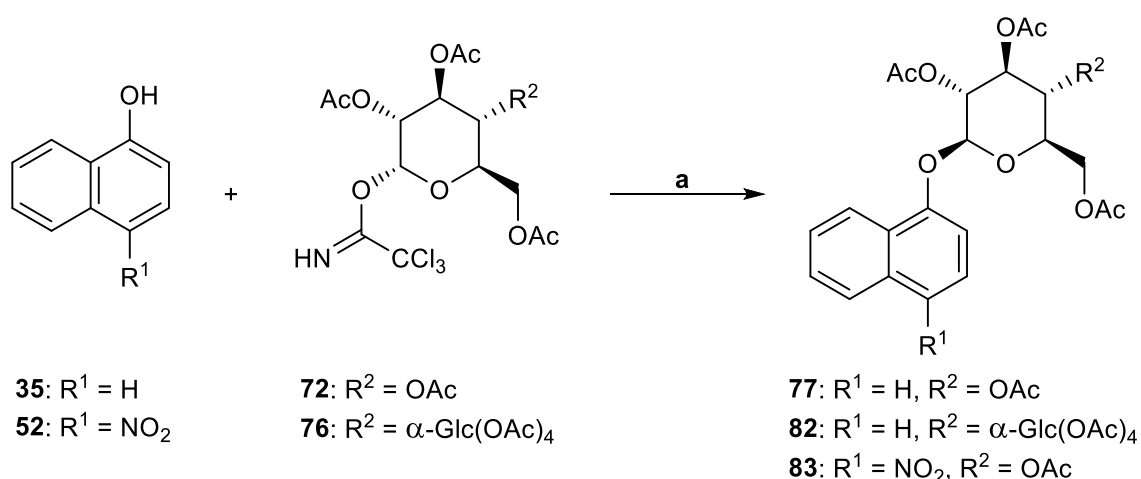
Silbertriflat (Eintrag 5) ermöglichte eine höhere Ausbeute des gewünschten Produkts, da das Triflation eine Isomerisierung des Orthoesters bewirkt.^[249]

Noch bessere Ausbeuten lieferten die phasentransferkatalysierten Reaktionen (Einträge 6 und 7). Die β -Glycoside konnten in mäßiger bis moderater Ausbeute isoliert werden. Anders als im einphasigen System (Eintrag 1) trat hier kaum die Hydrolyse des Glycosyldonors **70** zu dem Halbacetal **71** auf. Auch die Schutzgruppen blieben intakt. Allerdings war das durch 1,2-Eliminierung^[250] entstandene Glucal **82** eines der Hauptprodukte.^[251] Die Isolation des gewünschten Produkts gestaltete sich hier besonders schwierig, da das Glycal **82** und das Glycosid **77** den nahezu gleichen Retentionsfaktor aufweisen. Trotzdem sind die Reaktionsbedingungen in Eintrag 7 besonders für die Glycosylierung von Anthron (**55**) vielversprechend, da dieses Aglycon nur unter basischen Bedingungen in den wirksamen Glycosylakzeptor überführt werden kann. Die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion mit dem Pentacetat **69** lieferte nur eine geringe Ausbeute (Eintrag 8). Während Phenole aufgrund ihres niedrigen pKa-Wertes unter basischen Bedingungen bessere Nukleophile darstellen als

aliphatische Alkohole, sind sie im sauren Milieu weniger reaktiv.^[229] In Kombination mit dem reaktionsträgen Glycosyldonor **69** muss ein Überschuss der Lewis-Säure verwendet werden, was zu weiteren Nebenprodukten führen kann. Ein großer Teil des Edukts wurde jedoch gar nicht erst umgesetzt. Eine Ursache der schlechten Reaktivität ist sicherlich auch der sterische Anspruch des Aglycons, welches als 1-Phenol mit Substituenten in 2- und 5-Position gesehen werden kann. Die schlechtere Glycosylierbarkeit von *ortho*-substituierten Phenolen ist literaturbekannt.^[252] Weitere beobachtete Nebenprodukte waren an 1-Position entschützte Tetra-*O*-acetylglucose (**71**) sowie 1-Acetylnaphthalin (**37**), was auf einen Transfer der 1-*O*-Acyl-Gruppe zum Aglycon schließen lässt.^[253]

Der Syntheseweg über das Schmidt-Imidat **72** (Einträge 9 und 10) führte zu den besten Ausbeuten. Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren trotz des präparativ etwas aufwändiger herzustellenden Glycosyldonors in fast allen folgenden Glycosylierungen genutzt.

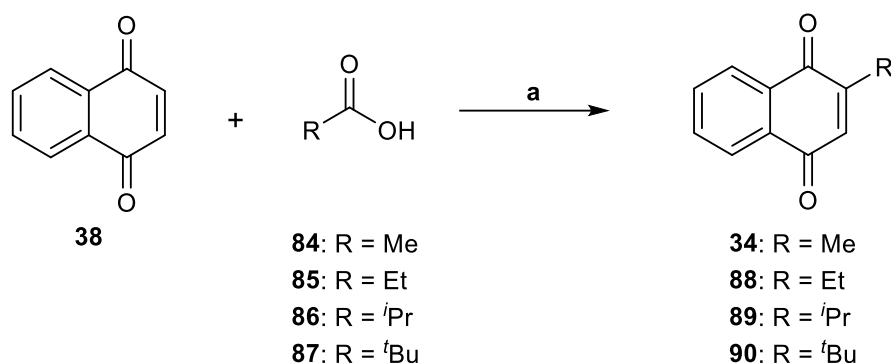
Zunächst wurden die monosubstituierten Naphthylglycoside **77**, **82** und **83** synthetisiert. Sie konnten in moderater bis guter Ausbeute erhalten werden (Schema 26). Die etwas niedrigere Ausbeute der Nitroverbindung **83** lässt sich mit der geringeren Nukleophilie des Naphthols **52** aufgrund des Elektronenzugs der Nitrogruppe erklären. Um die Wasserlöslichkeit der korrespondierenden vollständig entschützten Glycoside zu erhöhen, wurde neben Glucose auch Maltose als Glycosyldonor eingesetzt.



Schema 26: Synthese der 1-*O*-glycosylierten Naphthaline. a) BF₃·Et₂O, DCM, -15 °C, **77**: 83%, **82**: 79%, **83**: 67%.

Für die Synthese der 1,4-*O*-glycosylierten Naphthaline kamen verschiedene in 2-Position substituierte Naphthochinone zum Einsatz, die in Anlehnung zur Literatur radikalisch unter oxidativer Decarboxylierung von Carbonsäuren erhalten wurden (Schema 27).^[254,255]

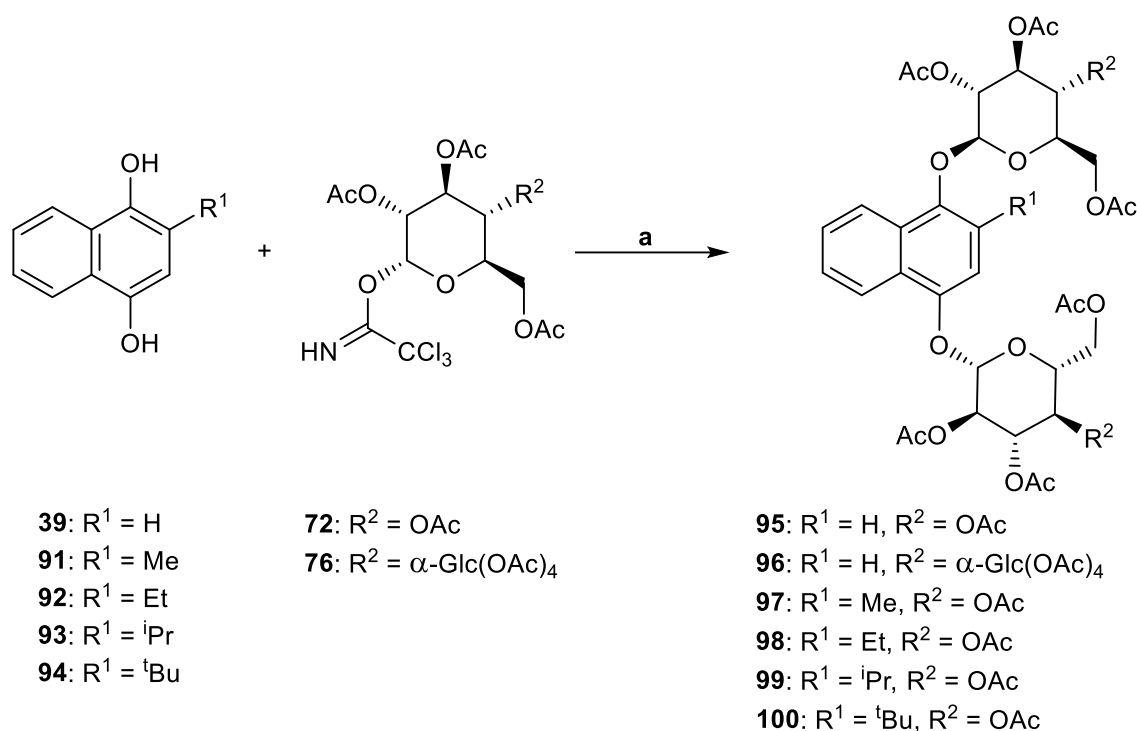
Nachdem Silber(I)-nitrat durch das Persulfat zu Silber(II)-sulfat oxidiert wurde (vgl. Fenton-Reaktion), oxidiert das Metall wiederum die Carbonsäure zum labilen Acyloxyradikal, das nach CO₂-Abspaltung von 1,4-Naphthochinon (**38**) abgefangen wird.^[256]



Schema 27: Synthese der 2-substituierten Naphthochinone **34**, **88–90**. a) (NH₄)₂S₂O₈, AgNO₃, H₂O, DCM, ACN, Rückfluss, **34**: 41%, **88**: 50%, **89**: 64%, **90**: 73%.

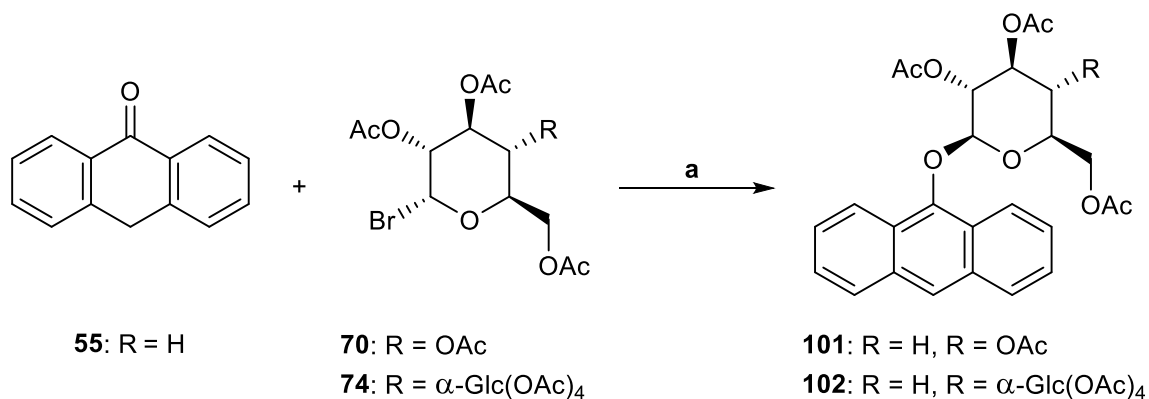
Die Ausbeuten steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad des Alkylradikals. Das liegt zum einen an der daraus resultierenden höheren Lebenszeit des Radikals (*t*Bu > *i*Pr > Et > Me). Zum anderen ist eine Zweitsubstitution an 3-Position des Chinons mit zunehmender Größe des Alkylradikals weniger wahrscheinlich.

Zur Herstellung der korrespondierenden Naphthylglycoside **95–100** wurden die auf oben beschriebene Weise synthetisierten 1,4-Naphthochinone zu den Diolen **39** bzw. **91–94** reduziert (vgl. Schema 14) und nach der Schmidt-Imidat-Methode mit den Glycosyldonoren **72 / 76** umgesetzt (Schema 28).^[150] Die Ausbeuten der Glycosylierungen waren durchweg gut, als Nebenprodukte wurden das korrespondierende Naphthochinon der relativ oxidationsempfindlichen Hydrochinone sowie aufgrund unvollständiger Glycosylierung entstandene 1-*O*-glycosylierte 4-Hydroxynaphthaline erhalten. Das aus Menadion (**34**) entstandene Methylderivat **91** bzw. sein korrespondierendes 4-Hydroxyderivat stellen außerdem die Grundstruktur der biologisch relevanten Plumbagin-Glycoside **19** und **20** dar. Die Einführung des Alkylrests in 2-Position ist vor allem im Hinblick auf die Stabilität der korrespondierenden EPOs interessant, zudem wird die allgemeine Löslichkeit der Naphthaline mit größer werdendem Alkylrest verbessert. Die Glycoside **88–90** sind bisher literaturunbekannt.



Schema 28: Synthese der 1,4-*O*-bisglycosylierten Naphthaline **95**–**100**. a) BF₃·Et₂O, DCM, –15 °C, **95**: 76%, **96**: 73%, **97**: 72%, **98**: 74%, **99**: 78%, **100**: 71%.

Die bisher genutzte Methodik zur Synthese der Arylglycoside konnte auf die Anthracene nicht ohne Weiteres angewendet werden. Das hierfür benötigte 9-Anthrol (**55***) ist nur unter basischen Bedingungen in polaren Lösungsmitteln zugänglich, 9,10-Anthrahydrochinon (**13***) oxidiert noch schneller zu seinem korrespondierenden Chinon **13** als das vergleichbare 1,4-Naphthohydrochinon (**39**). Daher wurden die monoglycosylierten Anthracene **101** und **102** unter Phasentransferkatalyse in Anlehnung an die Literatur in mäßiger Ausbeute synthetisiert (Schema 29).^[125]



Schema 29: Synthese der 9-*O*-glycosylierten Anthracene **101** und **102**. a) KOH, TBAB, CHCl₃, H₂O, 40 °C, **101**: 43%, **102**: 38%.

Zu den Nebenprodukten gehörten Anthron (**55**), Anthrachinon (**13**), Tetraacetylglucose (**71**) sowie das korrespondierende Glucal **82**. Die β -Konfiguration am anomeren Zentrum des literaturbekannten Glycosids **101** konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 8) bestätigt werden.^[257] Das Maltosederivat **102** wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert.

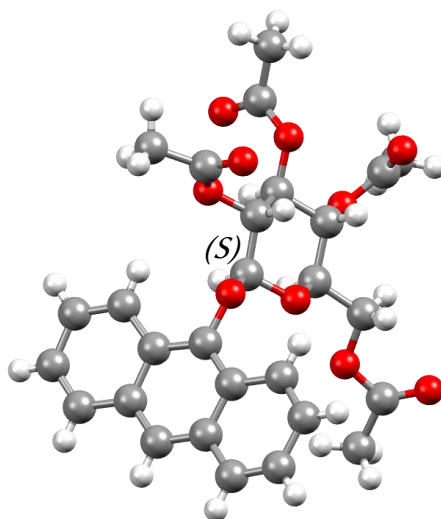
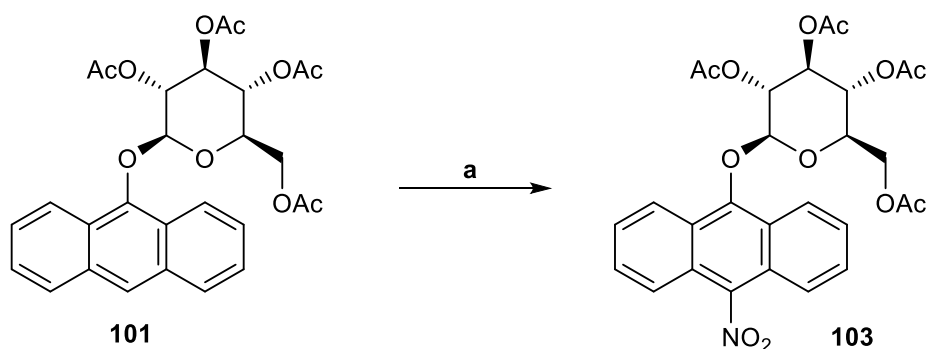


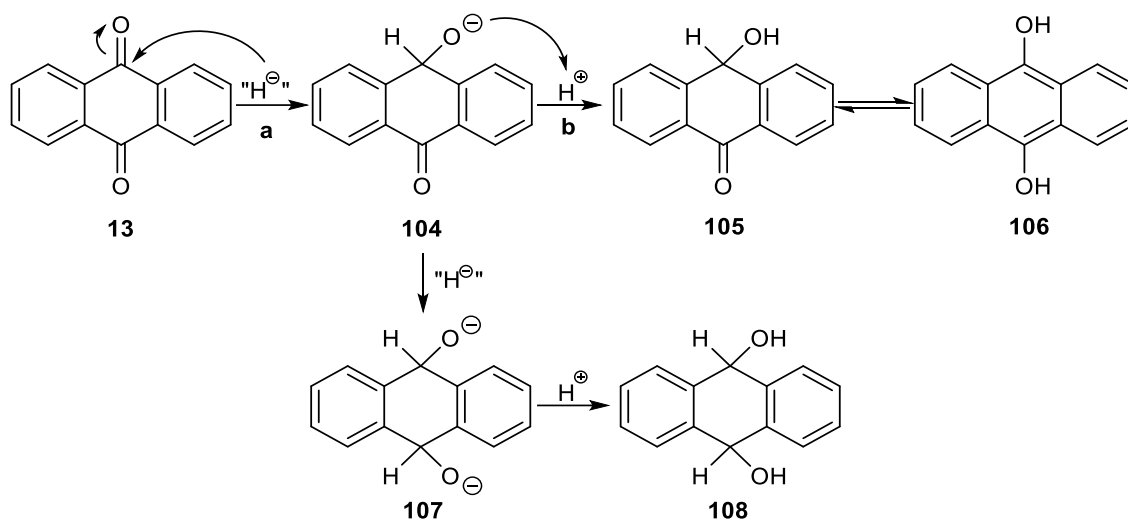
Abbildung 8: Röntgenkristallstrukturanalyse des Glycosids **101**. *S*-Konfiguration am anomeren Zentrum.

Analog zu dem Nitroderivat **83** sollte ebenfalls das Nitroanthrylglycosid **103** synthetisiert werden. Aufgrund der in Kapitel 4.2 erläuterten Eigenschaften des Nitroanthrons **65** (Schema 22) und der damit verbundenen Probleme unter basischen Bedingungen wurde ausgehend von dem Glycosid **101** die Nitrogruppe in Anlehnung an die Literatur nachträglich eingeführt (Schema 30).^[258]



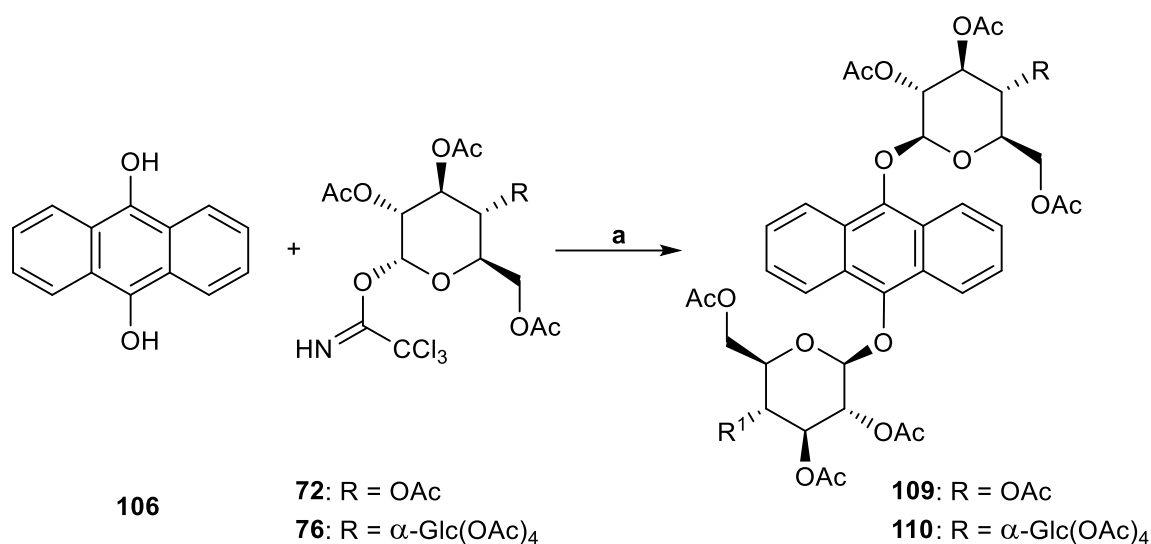
Schema 30: Synthese des 9-*O*-glycosylierten Nitroanthracens **103**. a) AgNO₃, NBS, ACN, 80 °C, 26%.

Für die disubstituierten Anthracene **109** und **110** musste zunächst Anthrachinon (**13**) zu dem korrespondierenden Hydrochinon **106** reduziert werden. Die Bedingungen, unter denen Dimethoxy- oder Diacetoxyanthracen (**58 / 59**) synthetisiert wurden, sind für die Imidate jedoch zu harsch. Weiterhin war es unabdingbar, das Diol unter Schlenkbedingungen als trockenen Feststoff zu isolieren, da das Imidat schneller mit kleinen Nucleophilen wie Wasser oder Ethanol als mit einem Phenol reagiert. Daher wurde das Keton **13** in Analogie zur Literatur mit Natriumborhydrid in Diglyme umgesetzt (Schema 31).^[259]



Schema 31: Mechanismus der Reduktion von 9,10-Anthrachinon (**13**). a) NaBH₄, Diglyme, RT, N₂. b) HCl, H₂O, RT, N₂.

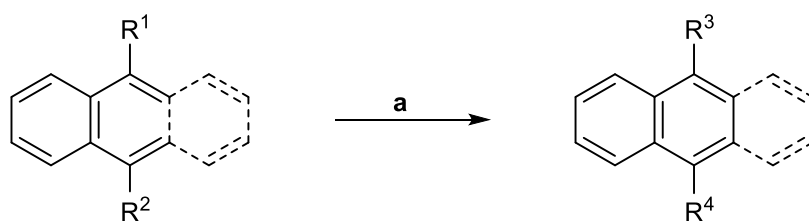
Die Reduktion ergibt das tiefrote Salz **104**, hierbei kann in einer Nebenreaktion jedoch auch irreversibel 9,10-Dihydroxy-9,10-dihydroanthracen (**108**) entstehen. Die Protolyse in sauerstofffreier Salzsäure führt zu *para*-Hydroxyanthron (**105**), das als 9,10-Anthrahydrochinon (**106**) ausfällt. Nach Filtration und Trocknen im Stickstoffstrom wurde es mit den Imidaten **72** und **76** zu den korrespondierenden, bisher nicht literaturbekannten Glycosiden **109** und **110** umgesetzt (Schema 32).



Schema 32: Synthese der 9,10-*O*-diglycosylierten Anthracene **109** und **110**. a) BF₃·Et₂O, DCM, -15 °C, **109**: 83%, **110**: 72%.

Die Glycosylierung führte zu guten Ausbeuten, als Nebenprodukte wurde fast ausschließlich das korrespondierende Imidat und Anthrachinon (**13**) erhalten, was auf eine Oxidation des Hydrochinons **106** noch vor der Glycosylierung zurückzuführen ist. Ausgehend von der bekannten Literatur stellen die Verbindungen **109** und **110** die bisher ersten isolierten und vollständig charakterisierten *O*-Glycoside des 9,10-Anthrahydrochinons **106** dar.

Abschließend wurden sämtliche *O*-Arylglycoside durch die basische Hydrolyse nach Zemplén entschützt (Schema 33).^[260]



Schema 33: Globale Deacetylierung der Glycoside (siehe Tabelle). a) NaOMe, MeOH, RT, 93–99%.

Die Deacetylierung gelang quantitativ mit katalytischen Mengen an Natriummethanolat in trockenem Methanol (Tabelle 3). Nach Neutralisation mit einem Ionenaustauscher und dessen Abtrennung war keine weitere Aufreinigung notwendig.

Tabelle 3: Übersicht und Ausbeuten der de-*O*-acetylierten *O*-Arylglycoside.

Eintrag	Aromat	Edukt	R ¹	R ²	Produkt	R ³	R ⁴	η (%)
1		77	OGlc(OAc) ₄	H	111	OGlc	H	96
2		82	OMal(OAc) ₇	H	112	OMal	H	96
3	Naphthalin	95	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	113	OGlc	OGlc	99
4		96	OMal(OAc) ₇	OMal(OAc) ₇	114^a	OMal	OMal	95
5		83	OGlc(OAc) ₄	NO ₂	115	OGlc	NO ₂	98
6	2-Methyl-naphthalin	97	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	116	OGlc	OGlc	95
7	2-Ethyl-naphthalin	98	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	117^a	OGlc	OGlc	97
8	2-Isopropyl-naphthalin	99	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	118^a	OGlc	OGlc	98
9	2-Tertbutyl-naphthalin	100	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	119^a	OGlc	OGlc	97
10		101	OGlc(OAc) ₄	H	120	OGlc	H	93
11		102	OMal(OAc) ₇	H	121^a	OMal	H	97
12	Anthracen	109	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	122^a	OGlc	OGlc	99
13		110	OMal(OAc) ₇	OMal(OAc) ₇	123^a	OMal	OMal	99
14		103	OGlc(OAc) ₄	NO ₂	124^a	OGlc	NO ₂	92

^a Bisher in der Literatur unbekannt.

Der Vorteil der Acetylschutzgruppen ist deren milde Abspaltung unter basischen Bedingungen. Im Blick auf die Anwendbarkeit in biologischen Systemen ist eine sehr gute Wasserlöslichkeit wichtig. Dies trifft auf die entschützten Arylglycoside zu, deren Verhältnis von freien Hydroxyfunktionen zur molekularen Masse möglichst hoch sein sollte. Dazu gehören die maltosubstituierten Naphthaline **113** / **114** und das Anthracen **123**. Weiterhin lassen sich die 2-alkylierten Naphthaline **118** (ⁱPr) und **119** (^tBu) gut bzw. sehr gut in Wasser lösen. Eigentlich müssten unpolare Reste die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln verschlechtern. Jedoch bewirkt die Einführung der Alkylreste insgesamt eine Verbesserung der allgemeinen Löslichkeit. So vermindern die 2-Substituenten gleichzeitig mit zunehmendem sterischem Anspruch das π -Stacking des Aromaten durch Aufhebung der Symmetrie. Dementsprechend wird die Löslichkeit der 1,4-*O*-disubstituierten Naphthalinglycoside von **117** (Et) über **116** (Me) zu dem in 2-Position nicht substituierten Naphthalin **113** (H) in Methanol immer schlechter, in Wasser sind diese Verbindungen nur unter Zuhilfenahme geringer Mengen DMSO löslich.

Ähnliches gilt für die Anthracen-Derivate **120** (OGlc), **121** (OMal) und **122** (2 x OGlc), die sich nur durch Zusatz von DMSO zufriedenstellend in Wasser oder Methanol lösen. Bei gesättigten Lösungen ohne DMSO konnte nach längerem Stehen oftmals die Bildung relativ stabiler Suspensionen beobachtet werden.

Bei einigen Naphthalinen neigten heiß hergestellte ethanolische Lösungen nach Abkühlen sogar zu Immobilisierung des Lösungsmittels. Ein derartiges Verhalten ist vor allem bei Organogelen zu beobachten.^[261] Der amphiphile Charakter dieser Glycoside sowie der rigide aromatische Kern bilden eines der Hauptmotive physikalischer Gelbildner,^[262] bei denen oft ein Zucker *O*-glycosidisch an einen Phenylrest oder andere unpolare Substituenten gebunden ist.^[263] Andere Gelatoren weisen nicht selten einen Anthracengrundkörper auf, der polare Funktionen trägt.^[264] Durch die Zahl und Art der Kohlenhydrate bzw. weiterer Substituenten am Aromaten können innerhalb der in der vorliegenden Arbeit genutzten Syntheseroute in wenigen Schritten und guten Ausbeuten eine Vielzahl potentieller Gelatoren auf Basis von Aren-Kohlenhydrat-Konjugaten hergestellt werden. Ein interessanter Effekt wurde bei Anthracenen beobachtet, wie exemplarisch an den Glycosiden **120** und **122** dargestellt werden soll (Abbildung 9). Das starke Übergangsdipolmoment in Richtung der langen Anthracenachse^[265] zeigt im CD-Spektrum in Abhängigkeit des Lösungsmittels einen positiven (CHCl_3) oder einen negativen (H_2O) Cotton-Effekt (250–280 nm).^[266]

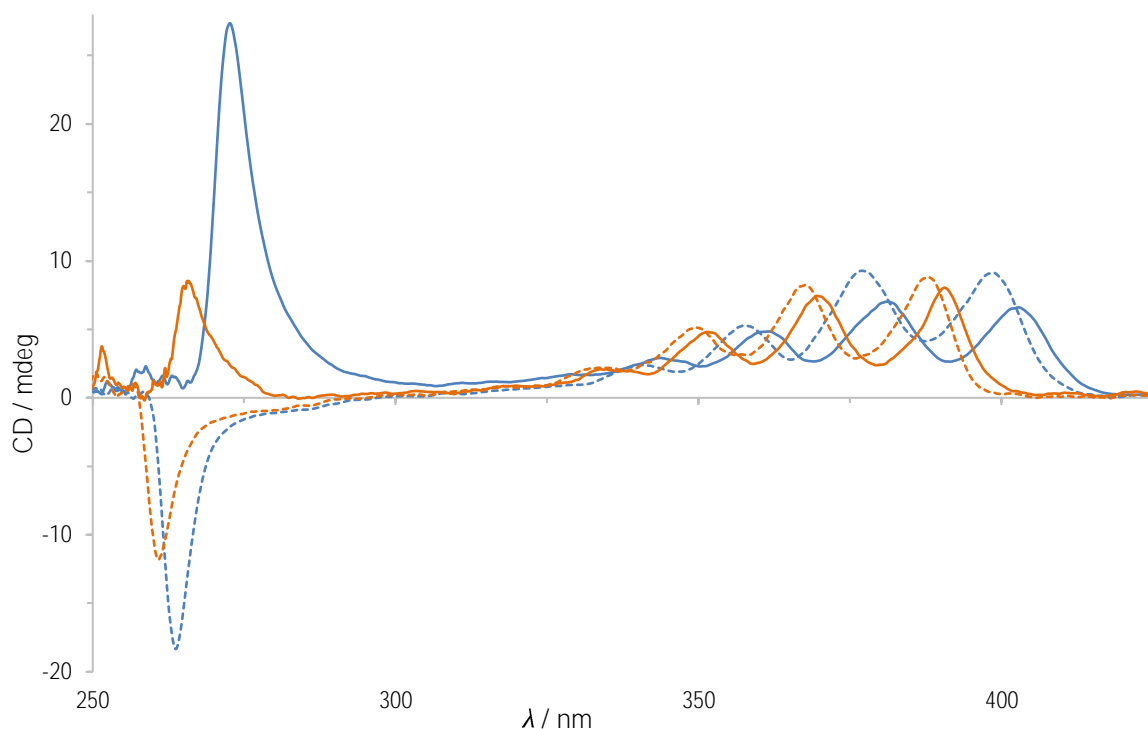


Abbildung 9: CD-Spektrum der Anthracenglycoside **120** (orange) und **122** (blau) jeweils in CHCl_3 (—) und H_2O (- -).

Derartige Erscheinungen werden häufig mit der Bildung supramolekularer Aggregate chiraler Moleküle in Verbindung gebracht.^[267] Vor allem amphiphile Kohlenhydrat-Konjugate tendieren zur Bildung helicaler Strukturen.^[268] Ein ähnlicher Effekt wurde bei Cholesterin-Anthracen-Derivaten beobachtet, die aufgrund von dipolaren und Van-der-Waals-Wechselwirkungen des Cholesterinsubstituenten sowie π -Stacking des Aromaten eine Helix in aliphatischen Lösungsmitteln bilden.^[269] Es ist daher zu erwarten, dass die hier synthetisierten Arenglycoside in polaren Lösungsmitteln eher ungeordnet vorliegen, in unpolaren Medien hingegen aggregieren.

Einen weiteren Hinweis darauf gibt das Fluoreszenzspektrum des disubstituierten Anthracens **123** (Abbildung 10).

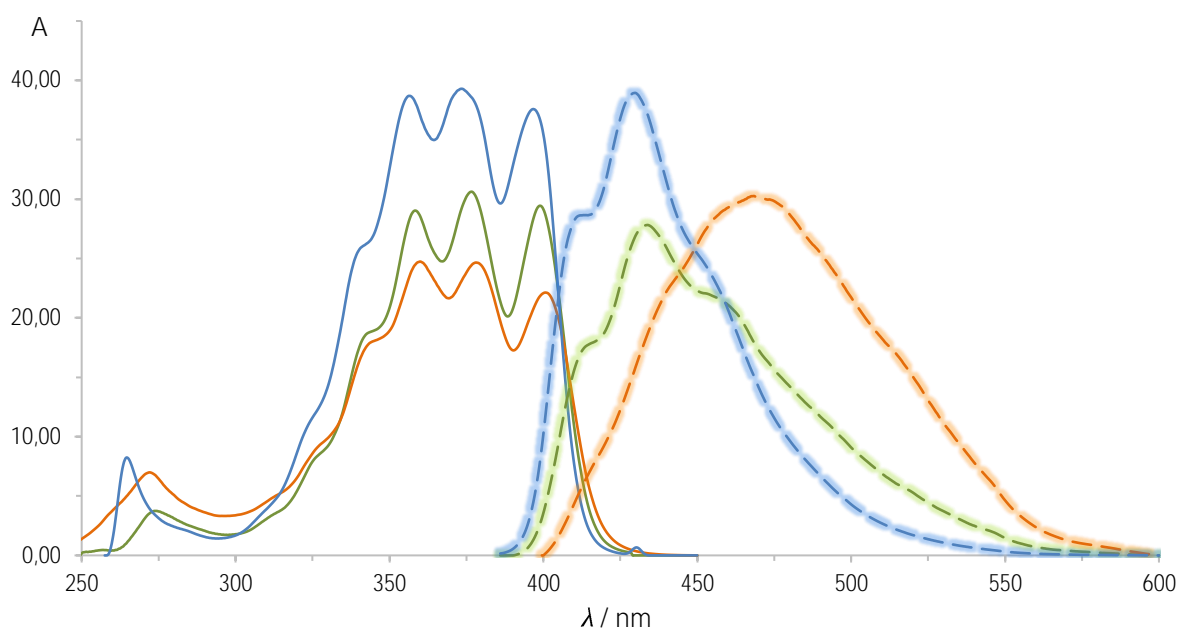


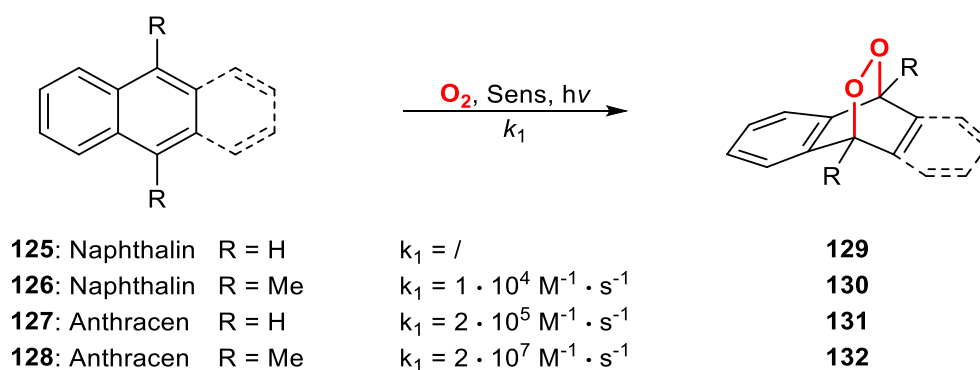
Abbildung 10: Exzitations- (—) und Emissionsspektren (– –) des Anthracens 123 in H₂O (blau), DMSO in CHCl₃ (10% v/v, grün) und DMSO in CHCl₃ (1% v/v, orange).

In Wasser oder 90%-iger Chloroformlösung beträgt die Stokes-Verschiebung 41 bzw. 42 kJ · mol⁻¹. In 99%-iger Chloroformlösung wächst der Unterschied auf ca. 62 kJ · mol⁻¹ an. Dieser Effekt wird gemeinhin als aggregationsinduzierte Emission (AIE)^[270] bezeichnet und wurde z.B. bei anthracenfunktionalisierten β -Cyclodextrinen während der Micellbildung dokumentiert.^[271]

5 Donoren für Singulett-Sauerstoff

5.1 Synthese und Optimierung

Im Vergleich zu Endoperoxiden der Anthracene oder höherer Aromaten neigen die der Naphthaline bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zur Thermolyse, d.h. zur Cycloreversion unter Abspaltung von Sauerstoff.^[74] Bei den meisten 1,4-EPOs dominiert zudem eine konzertierte Spaltung der C–O-Bindungen,^[272] was Naphthaline zu attraktiven Singulett-Sauerstoffdonoren macht. Der bekannteste Vertreter ist 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**),^[80] dessen Derivate als Modelle für eine Vielzahl an Untersuchungen zu Einflüssen auf die Photooxygenierung,^[273] Thermolyse^[81] und Folgereaktionen^[274] dienen. 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) reagiert ohne Nebenprodukte zu dem korrespondierenden Endoperoxid **130**, das mit einer Halbwertszeit von 5 h bei Raumtemperatur und einer ¹O₂-Ausbeute von ca. 70–80% thermolysiert.^[272] Ein Nachteil ist jedoch die im Vergleich zu Anthracenen um bis zu mehrere Größenordnungen langsamere Reaktion mit Singulett-Sauerstoff (Schema 34).^[13]

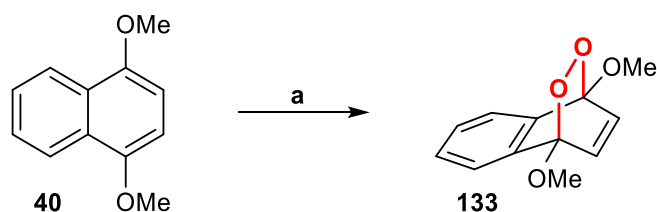


Schema 34: Geschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten EPO-Synthese einiger Anthracene und Naphthaline in CHCl₃.

Daraus wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Photooxygenierung neben dem Anellierungsgrad des Aromaten maßgeblich vom Substitutionsmuster am Ort des ¹O₂-Angriffs abhängt. So reagiert 9,10-Dimethylantracen (**128**) um zwei Größenordnungen schneller als unsubstituiertes Anthracen (**127**). Naphthalin (**125**) reagiert gar nicht mit ¹O₂ und kann nur über Umwege in sein EPO **130** überführt werden.^[275] Wendet man die Klopman-Salem-Gleichung auf [4+2]-Cycloadditionen an,^[276] bei denen der Energiegewinn hauptsächlich auf die Überlappung der Grenzorbitale der Reaktionspartner beruht, wird ein

Zusammenhang zwischen der Elektronendichte des Arens und der Reaktionsgeschwindigkeit deutlich.

Im Falle der Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Aromaten führen besonders hoch liegende HOMOs der Diene zu einer schnelleren Reaktion mit dem tief liegenden LUMO des Singulett-Sauerstoffs. Ausgehend von diesen Überlegungen sollte die Einführung elektronenreicher Alkoxy-substituenten an 1- und 4-Position des Naphthalins zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante führen. Derartige Substrate sind in der Literatur kaum beschrieben, oftmals wurde lediglich die Beobachtung der korrespondierenden Endoperoxide^[277] bzw. ihrer Folgeprodukte^[278] beschrieben, eine zufriedenstellende Charakterisierung blieb jedoch aus. In Analogie zu dem 1,4-Dimethyl-derivat **126** sollten anhand von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**) Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine Isolation bzw. Charakterisierung des korrespondierenden Endoperoxids **133** ermöglichen (Schema 35).



Schema 35: Photooxygenierung von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**). a) siehe AAV IV, Tabelle 4.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen und Umsätze der Photooxygenierung des Naphthalins **40**.

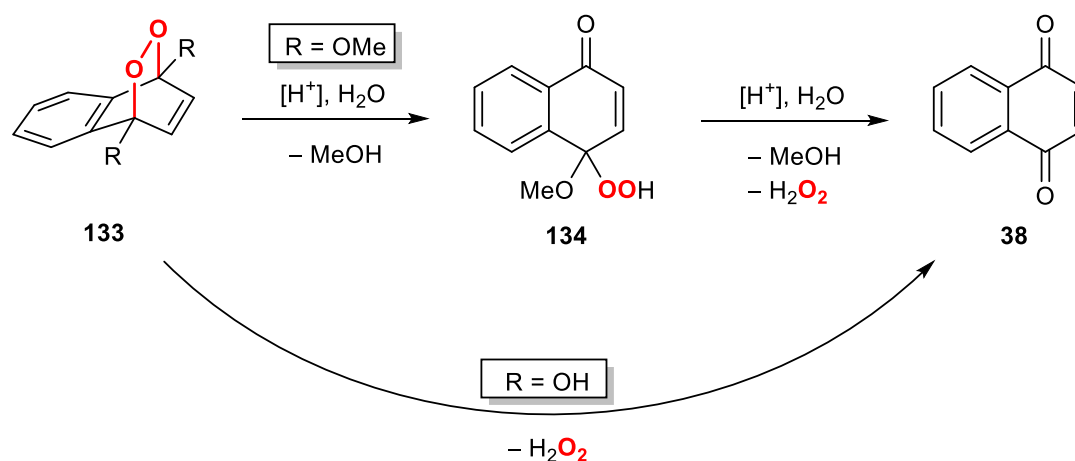
Eintrag	Bedingungen ^a	LSM	T (°C)	t (min)	Umsatz (%)	η (133) (%)
1	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	60	<5	<1
2	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	240	30	<1 ^b
3	O ₂ , TPP, h ν , DCI (0.05 eq) in D ₂ O (0.1 mL)	CDCl ₃	-20	240	>97	<1 ^c
4	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-20	240	<5	<1
5	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-20	480	<5	<1
6	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-20	600	<5	<1
7	O ₂ , TPP, h ν , DCI (0.05 eq) in D ₂ O (0.1 mL)	CD ₂ Cl ₂	-20	240	>98	<1 ^c
8	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-78	10	40	40
9	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-78	30	95	95

^a Lichtquelle = Natriumdampfampe (400 W), [Naph] = 0.1 M.

^b Bildung des Hydroperoxids **134**.

^c Bildung von 1,4-Naphthochinon (**38**).

Eine etablierte Methodik zur Herstellung von EPOs ist die photosensibilisierte Erzeugung von Singulett-Sauerstoff in deuteriertem Chloroform (Tabelle 4).^[279] Je unpolarer und weniger viskos ein Lösungsmittel ist, desto länger ist die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff. Die Verwendung deuterierter Lösungsmittel erhöht die Lebenszeit dabei um bis zu einer Größenordnung.^[280] Dies führt im Allgemeinen zu kürzeren Reaktionszeiten und minimiert durch Bestrahlung ausgelöste Nebenreaktionen. Nach 60 min Bestrahlung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte kaum Umsatz festgestellt werden (Eintrag 1). Bei einer längeren Bestrahlungsdauer von 4 h wurden lediglich 30% des vermeintlich hochreaktiven Naphthalins **40** umgesetzt (Eintrag 2). Weiterhin konnte nach Überprüfung des Rohprodukts via NMR kein EPO identifiziert werden, sondern lediglich das Hydroperoxid **134** (Schema 36).



Schema 36: Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse des EPOs **133**.

Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits in der Literatur beschrieben^[278] und scheint zu bestätigen, dass die etablierten Reaktionsbedingungen nicht zielführend sind. Unter diesen Umständen tendiert Chloroform zur Photodegradation.^[281] Dabei entstehen geringe Mengen an Salzsäure, die die Spaltung der labilen Peroxyketal-Funktion des EPOs **133** initiieren. Um diesen Mechanismus zu verifizieren, wurde vor der Photooxygenierung verdünnte Salzsäure hinzugefügt (Eintrag 3). Hierbei bestätigte sich, dass katalytische Mengen Säure und äquivalente Mengen an Wasser die Hydrolyse zum stabilen 1,4-Naphthochinon vorantreiben (Abbildung 11).

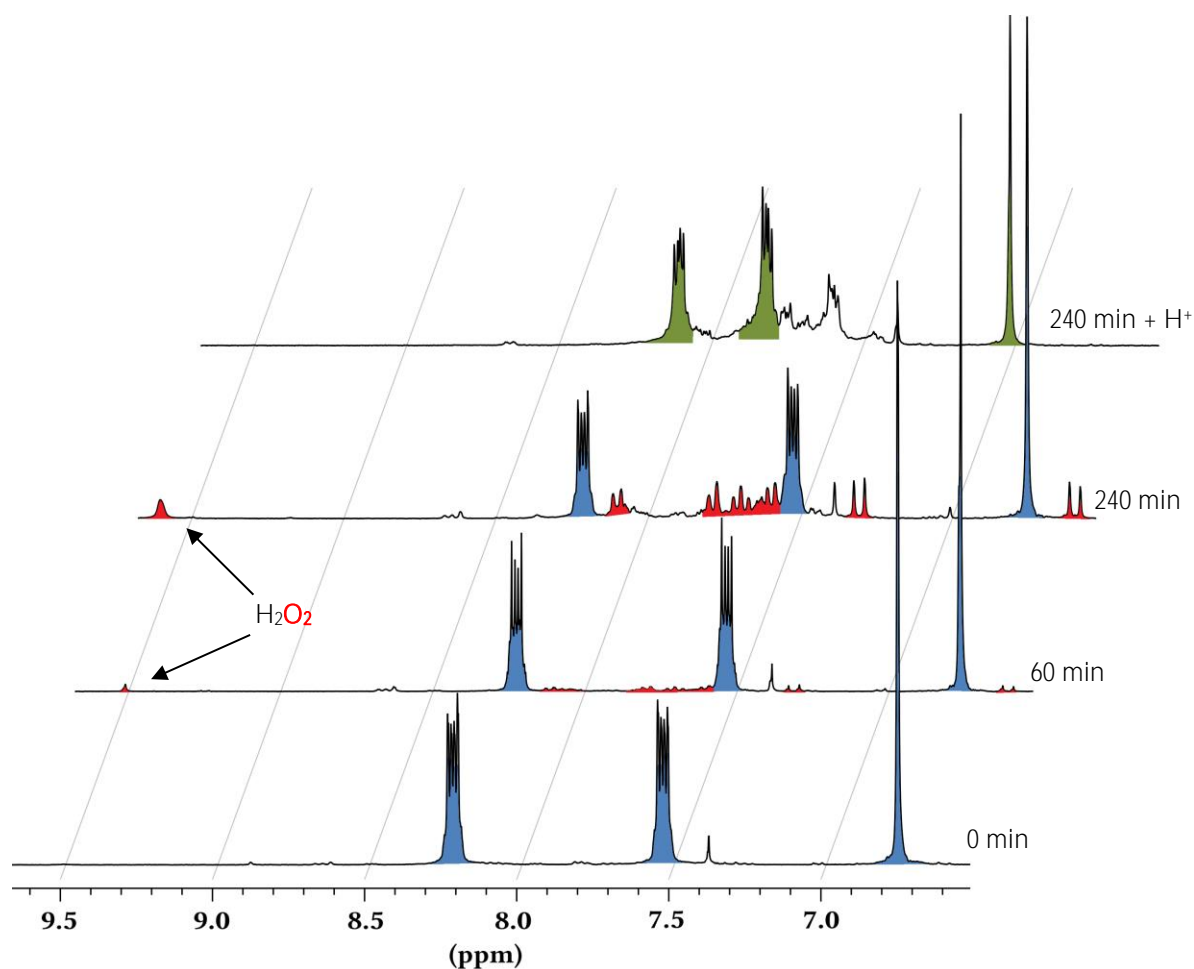


Abbildung 11: NMR-Verlauf der Photooxygenierung von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**, blau) und Bildung des Hydroperoxids **134** (rot) bzw. des Naphthochinons **38** (grün) bei Säurezugabe.

Aufgrund der Photodegradation des Chloroforms wurde stattdessen Dichlormethan verwendet, das keine Neigung zur Photodegradation besitzt. Dennoch blieben die Umsätze sehr gering (Eintragungen 4–6). Eine Erklärung für die ausbleibende Reaktion könnte die niedrigere Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ in Dichlormethan im Vergleich zu Chloroform sein.^[282] Demgegenüber steht der vollständige Umsatz in DCM bei Säurezugabe in unter 4 h (Eintrag 7). Daraus konnte geschlossen werden, dass die geringen Umsätze auf die Thermolyse des EPOs bereits bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zurückzuführen sein müssen. Aus diesem Grund wurde die Photooxygenierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wiederholt und das Rohprodukt bei dieser Temperatur im NMR-Spektrometer gemessen (Einträge 8 und 9). Unter diesen Bedingungen gelang erstmals der direkte Nachweis des EPOs eines 1,4-Dialkoxynaphthalins mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 12). Die Reaktion zum äußerst thermolabilen EPO **133** verläuft ohne die Bildung von Nebenprodukten in unter 30 min.

Erstaunlicherweise reagiert die Verbindung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in unter 2 min quantitativ zurück zum Naphthalin **40**. Derartige 1,4-Dialkoxy-naphthaline können also sehr schnell zu ihrem korrespondierenden EPO umgesetzt und als milde $^1\text{O}_2$ -Donoren bereits bei sehr niedrigen Temperaturen eingesetzt werden. Die entwickelte Methodik sollte nun auf weitere Substrate angewendet und einer genaueren kinetischen Betrachtung unterzogen werden.

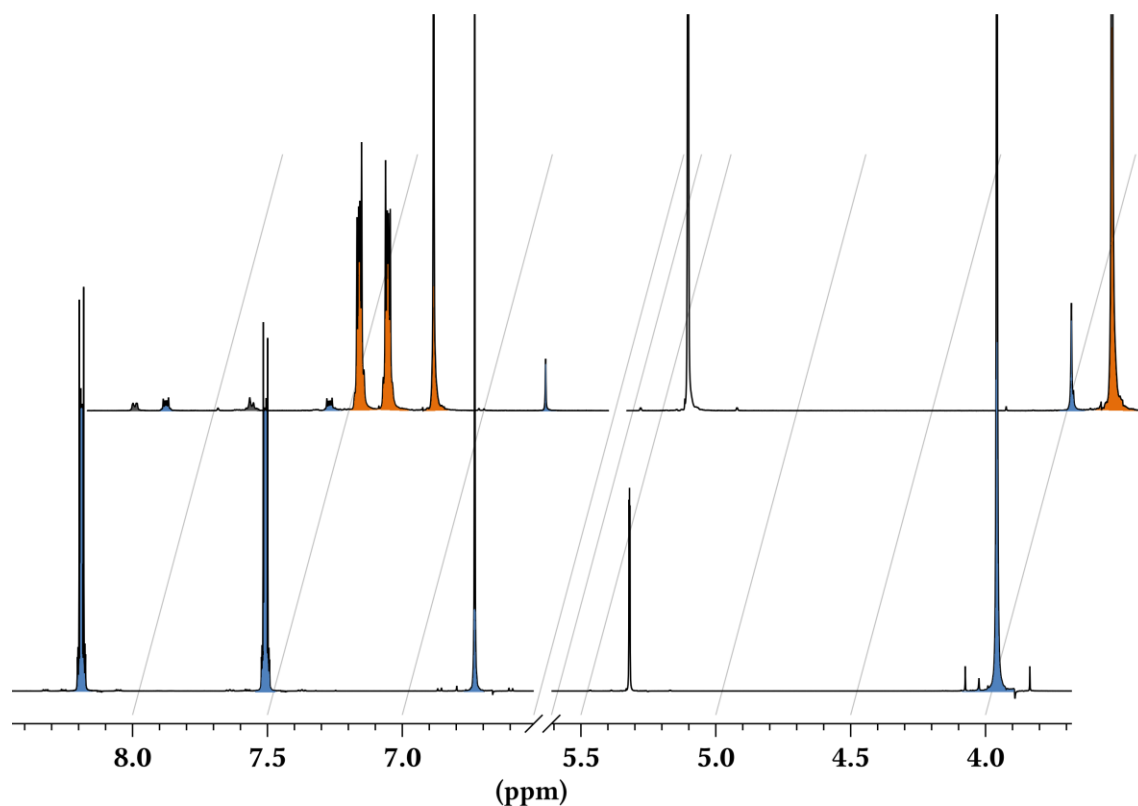
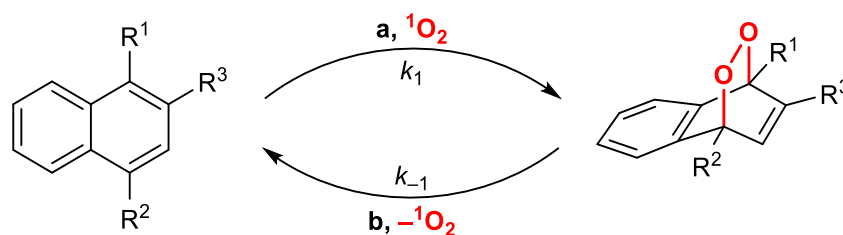


Abbildung 12: NMR-Spektren von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**, blau, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) und seinem korrespondierenden EPO **133** (orange, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit TPP (7.8 / 8.3 ppm) in DCM-d_2 .

5.2 Kinetik

5.2.1 Photooxygenierung

Ausgehend von dem *O*-substituierten Modellsystem **40** sollten ähnliche Ergebnisse mit den anderen in Kapitel 4.1 synthetisierten Naphthalinen erzielt werden können. Wichtige Kenngrößen für die Synthese von Endoperoxiden sind die Reaktivität des Substrats und die Stabilität des EPOs. Diese Eigenschaften finden Ausdruck in den Geschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung (k_1) bzw. temperaturabhängigen Retroreaktion (Thermolyse, k_{-1}) (Schema 37).



Schema 37: Photooxygenierung der 1,4-*O*-disubstituierten Naphthaline und Thermolyse ihrer korrespondierenden EPOs. a) O_2 , TPP, $h\nu$, DCM, $-78\text{ }^\circ\text{C}$. b) DCM, ΔT .

Unter den Bedingungen des NMR-Screenings (Tabelle 4, $[\text{Naph}] = 0.1\text{ M}$) entspricht die Photooxygenierung einer Reaktion zweiter Ordnung, deren Zeitgesetz in Gleichung 1 dargestellt ist. Die Reaktion hängt hauptsächlich von der Singulett-Sauerstoffkonzentration bzw. der Löslichkeit von Sauerstoff in dem verwendeten Lösungsmittel ab.

$$-\frac{d[\text{Naph}]}{dt} = -\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Naph}] \cdot [{}^1O_2] \quad \text{Gleichung 1}$$

Da für eine Bestimmung der kinetischen Daten einer Reaktion zweiter Ordnung sowohl die Konzentration des Arens ($[\text{Naph}]$) als auch die des 1O_2 ($[{}^1O_2]$) zu jeder Zeit genau bekannt sein müssen, die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration jedoch sehr schwierig ist, sollen die kinetischen Daten stattdessen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung bestimmt werden. Die ermittelten Daten müssen anschließend auf die kinetischen Daten einer literaturbekannten Substanz bezogen werden, deren Reaktion unter identischen Bedingungen wie bei den zu untersuchenden Arenen wiederholt wird.

Für einen Reaktionsverlauf pseudo-erster Ordnung muss sichergestellt werden, dass die Konzentration eines der beiden Edukte durchgehend konstant gehalten wird, z.B. durch Erreichen der Sättigungskonzentration von Gasen in Lösungsmitteln bei ständigem Einleiten des Gases. Alternativ kann die Startkonzentration eines der Reaktionspartner um mehrere Größenordnungen höher gewählt werden als die des anderen Reaktionspartners. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch von den Eigenschaften des niedriger konzentrierten Reaktanden bestimmt.

Da während der gesamten Reaktion Sauerstoff eingeleitet werden kann und die Konzentration somit der Sättigungskonzentration entspricht, kann diese Größe konstant gehalten werden. Die Konzentrationsänderung von Sauerstoff ist somit gleich 0 zu setzen. Dieser Ansatz führt jedoch zu Fehlern durch kontinuierlich verdampfendes Lösungsmittel.

Stattdessen können die eingesetzten Arene mittels UV/Vis-Spektroskopie auch in sehr geringen Konzentrationen analysiert werden. Für die kinetischen Experimente wurden daher Startkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ für die Arene ($[\text{Naph}]$) gewählt. Unter diesen Bedingungen ist die Sauerstoffkonzentration (${}^3\text{O}_2$) in DCM ($[\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)^[283] während der Reaktion um über zwei Größenordnungen höher als die des Substrats ($[\text{Naph}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Die Reaktion des Substrats ändert die Startkonzentration des Sauerstoffs nur unwesentlich.

Zusätzlich hängt die Konzentration des Singulett-Sauerstoffs ($[\text{}^1\text{O}_2]$) hauptsächlich von der Sensibilisatorkonzentration, der eingestrahlten Lichtmenge und der Lebenszeit des Singulett-Sauerstoffs in dem verwendeten Lösungsmittel ab. Da diese Bedingungen während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten werden können, verändert sich die Singulett-Sauerstoffkonzentration ($[\text{}^1\text{O}_2]$) im Zuge des kompletten Umsatzes des Naphthalins nicht, da ${}^1\text{O}_2$ ständig aus ${}^3\text{O}_2$ nachgeliefert wird. Die Voraussetzungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung sind somit gegeben, die Geschwindigkeit der Reaktion ist nur noch von einem Reaktionspartner abhängig ($[\text{Naph}]$), dadurch vereinfacht sich die Kinetik. Nach Integration von Gleichung 1 gilt für die Konzentration des Arens zur Zeit t (Gleichung 2):

$$[\text{Naph}]_t = [\text{Naph}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot [\text{}^1\text{O}_2] \cdot t} \quad \text{Gleichung 2}$$

Wobei die Konzentration des Singulett-Sauerstoffs gleich 1 gesetzt werden kann, da sie sich wie oben beschrieben kaum ändert und die kinetischen Daten auf ein literaturbekanntes Referenzsystem (1,4-Dimethylnaphthalin, **126**) bezogen werden. Die Geschwindigkeitskonstante ($-k_1$) ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden, die entsteht, wenn man den natürlichen Logarithmus der Konzentrationen des Arens gegen die Zeit t aufträgt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels eines kühlbaren UV/Vis-Spektrometers mit Diodenarray-

Detektor anhand der sinkenden Absorption des parentalen Naphthalins verfolgt (Abbildung 13).

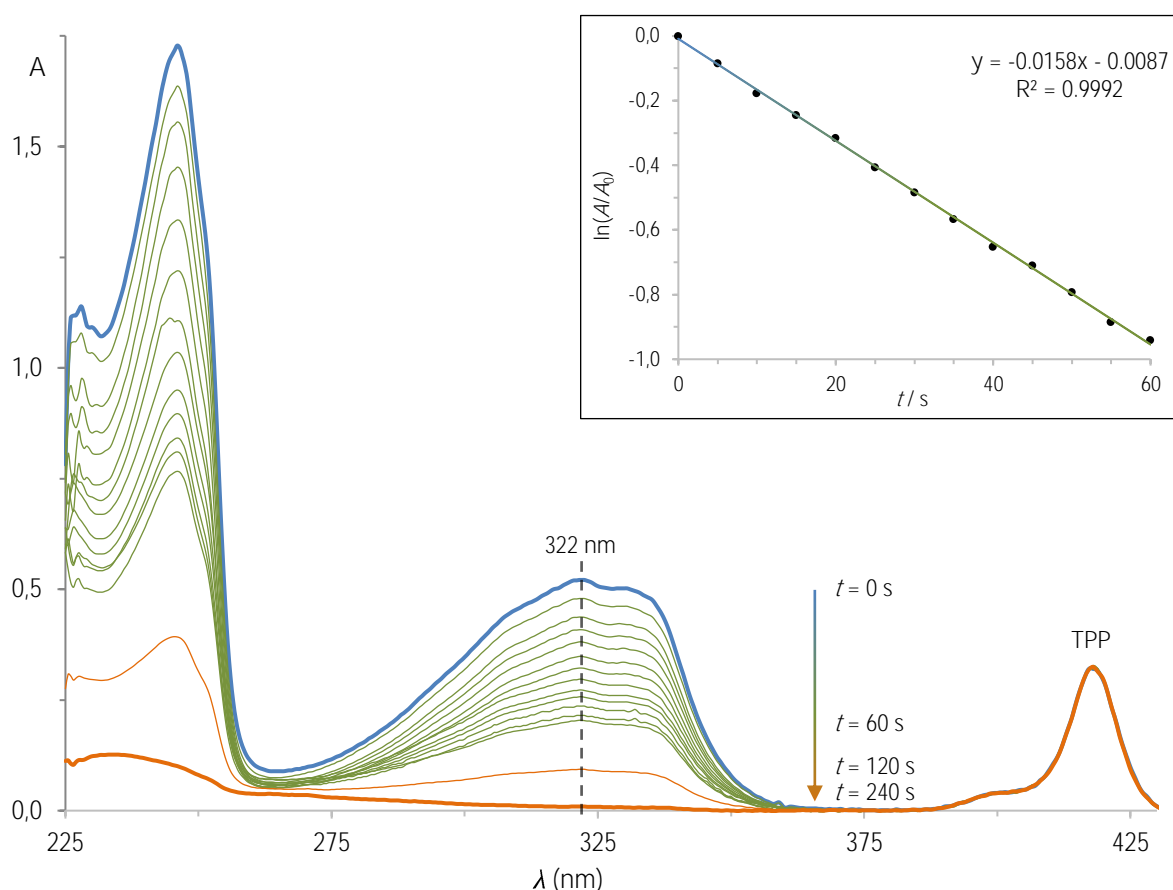


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Photooxygenierung im UV/Vis-Spektrometer am Beispiel von 1,4-Diisopropoxynaphthalin (**42**). Einschub: Auftragung des natürlichen Logarithmus' der Absorptionsmaxima bei 322 nm gegen die Zeit zur Bestimmung von k_1 .

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion für $R^3 = H$ sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Hierbei ist zu beachten, dass die kinetischen Experimente in undeutertem Dichlormethan durchgeführt wurden, die Umsätze jedoch aus der Reaktion in deutertem DCM stammen. Als Bezugssystem wurde 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) ausgewählt. Weiterhin wurden die Geometrien der parentalen Naphthaline mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (Gaussian 09) berechnet.^[284] Die Optimierung erfolgte mit dem B3LYP-Verfahren^[285] und dem Basissatz 6-31G*.^[286] Die daraus resultierenden HOMO-Energien sind ebenfalls in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: HOMO-Energien, Umsätze und relative Geschwindigkeitskonstanten der 1,4-disubstituierten Naphthaline.

Eintrag	Edukt	R ¹	R ²	HOMO / eV	Produkt	η (%) ^a	k_{rel} ^b
1	126	Me	Me	-5.68	130	99	1.00 ± 0.01
2	36	OMe	H	-5.53	135	<1	Nebenreaktionen
3	40	OMe	OMe	-5.17	133	95	97.9 ± 1.0
4	41	OEt	OEt	-5.15	136	93	70.3 ± 1.3
5	42	O ⁱ Pr	O ⁱ Pr	-5.06	137	99	48.4 ± 0.7
6	43	OBn	OBn	-5.19	138	99	51.1 ± 0.9
7	37	OAc	H	-5.94	139	<1	keine Reaktion
8	44	OAc	OAc	-5.97	140	<1	keine Reaktion
9	45	OBz	OBz	-5.99	141	<1	keine Reaktion
10	46	OTMS	OTMS	-5.22	142	99 ^c	Zerfall des EPOs
11	47	OTBS	OTBS	-5.14	143	99	86.3 ± 1.0
12	48	OTIPS	OTIPS	-5.13	144	99	29.9 ± 0.4
13	50	OAc	OMe	-5.59	145	97	0.80 ± 0.01
14	53	OMe	NO ₂	-6.12	146	<1	Nebenreaktionen
15	54	OAc	NO ₂	-6.41	147	<1	Nebenreaktionen
16	77	OGlc(OAc) ₄	H	-5.75	148	<1	Nebenreaktionen
17	82	OMal(OAc) ₇	H	-	149	<1	Nebenreaktionen
18	95	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	-5.62	150	99	0.87 ± 0.02
19	96	OMal(OAc) ₇	OMal(OAc) ₇	-	151	99	0.91 ± 0.03
20	83	OGlc(OAc) ₄	NO ₂	-6.28	152	<1	Nebenreaktionen

^a Die Bestimmung der relativen EPO-Ausbeute erfolgte in DCM-d₂. Mindestens drei Messungen je Substrat.

^b Die kinetischen Messungen erfolgten in DCM. Mindestens fünf Messungen je Substrat.

^c Zerfall zu 1,4-Naphthochinon (**38**).

Das Referenzsystem 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) reagiert mit einem Literaturwert von $k = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Cyclohexan^[287] relativ langsam, die Alkoxysysteme (Einträge 3–6) reagieren dagegen um einen Faktor von 50 bis 100 schneller. Dabei wird mit zunehmender Größe des Alkylrests die Reaktivität der parentalen Spezies gegenüber ¹O₂ geringer. Das Benzyloxysystem **43** (Eintrag 6) lässt sich in Hinblick auf den elektronischen Einfluss am ehesten mit der Methoxy-Verbindung **40**, sterisch aber eher mit dem Ethoxyderivat **41** vergleichen. Nach dieser Betrachtung ist eine relative Geschwindigkeitskonstante, die etwas über Verbindung **42** liegt, plausibel. Die berechneten HOMO-Energien der Alkoxyderivate liegen höher als die der Referenz 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) (Abbildung 14).

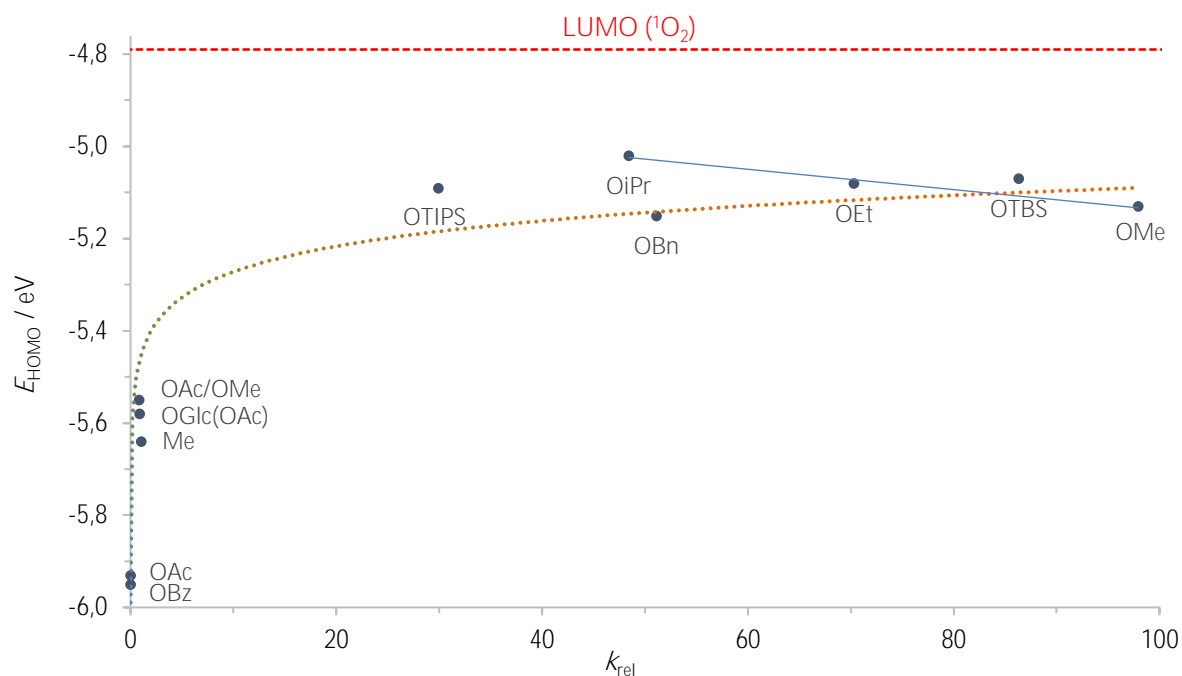


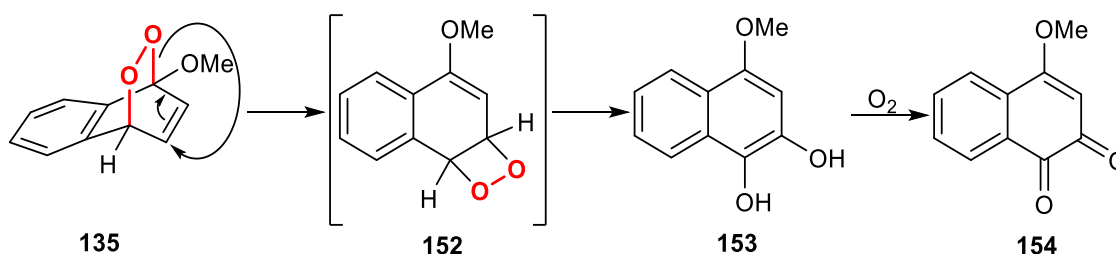
Abbildung 14: Korrelation der HOMO-Energien mit den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{rel} der Photooxygenierung diverser disubstituierter Naphthaline.

Allgemein gilt für die [4+2]-Cycloadditionen, dass eine bessere Überlappung LUMOs des elektrophilen Singulett-Sauerstoffs mit dem HOMO des Naphthalins zu einer höheren Geschwindigkeitskonstante k_1 führt.^[173] Eine bessere Überlappung der Orbitale wird erreicht, je ähnlicher deren Energieniveaus sind. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 14 deutlich. Je tiefer das HOMO des Naphthalins aus energetischer Sicht liegt, desto weiter links befindet es sich auf der Achse der relativen Geschwindigkeitskonstante, es reagiert also langsamer. Je höher das HOMO liegt, desto weiter rechts befindet sich der Datenpunkt in Abbildung 14. Wird nun eine Regression durch die Punkte gelegt, wird eine gute Korrelation festgestellt. Abweichungen von dieser Korrelation müssen schließlich auf andere Effekte zurückzuführen sein, wie den höheren sterischen Anspruch der Substituenten, die den Angriff des Singulett-Sauerstoffs erschweren. Das wird insbesondere an der Reihe der *O*-alkylsubstituierten Naphthalinen **40-42** deutlich. Von Methoxy- **40** über Ethoxy- **41** zum isopropoxysubstituierten Naphthalin **42** nehmen die HOMO-Energien zu, das heißt in dieser Reihenfolge müsste auch die Geschwindigkeitskonstante k steigen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in dieser Reihenfolge ab. Dieser Effekt kann durch den zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten mit den bereits diskutierten Folgen erklärt werden.

Der TBS-Ether **47** reagiert sogar schneller als das Ethoxy-Derivat **42**, was auf den extremen elektronenschiebenden Charakter der Silyloxyether hinweist. Zwar sind die Silylgruppen insgesamt deutlich raumfüllender als die Alkylreste, jedoch ist die Si-O-Bindung mit 1.63 Å etwas länger als die C-O-Bindung mit 1.43 Å.^[288] Zusammen mit dem größeren Atomradius des Siliziums sind die Alkylreste insgesamt etwas weiter vom aromatischen Kern entfernt als bei den Alkoxyderivaten. Dieser sterische Unterschied wurde vor allem bei dem Versuch deutlich, 1-*tert*-Butoxynaphthalin zu synthetisieren. Während die basische Substitutionsreaktion an *tert*-Butylbromid scheiterte, konnte der sterisch anspruchsvolle TIPS-Ether **48** aus dem korrespondierenden Chlorid in moderater Ausbeute erhalten werden.

Anhand verschiedener 2-substituierter 1,4-Dimethylnaphthaline konnte bereits früher ermittelt werden, dass vorrangig elektronische Effekte einen Einfluss auf die Rate der Photooxygenierung haben. Bei gleichartigen elektronischen Eigenschaften wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxygenierung durch sterische Effekte nuanciert.^[81]

Im Speziellen betrachtet reagiert das monosubstituierte System **36** (Eintrag 2) deutlich langsamer als die disubstituierten Alkoxyderivate, was leicht mit der verringerten Elektronendichte am Aromaten aufgrund des fehlenden zweiten Substituenten erklärt werden kann. Problematisch waren hier jedoch die Isolation und die exakte Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des korrespondierenden Endoperoxids, da sich im Anschluss stets weitere Folgeprodukte bildeten. Aus diesem Grund ist eine zuverlässige Angabe dieser Geschwindigkeitskonstante für die EPO-Bildung nicht möglich, da die Folgeprodukte den Absorptionsbereich des parentalen Naphthalins überdecken. Die Spaltung des EPOs **135** ist jedoch literaturbekannt und es wurde ein Mechanismus dafür postuliert (Schema 38).^[289]



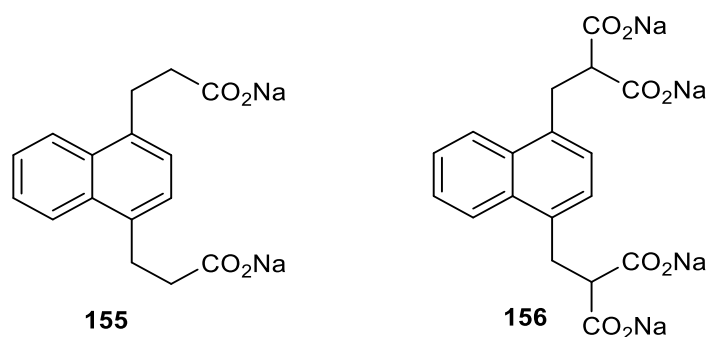
Schema 38: Postulierter Zerfallsmechanismus des EPOs **135**.

So lagert sich das EPO **135** zu dem Dioxetan **152** um. Anders als bei den disubstituierten Systemen, kann hier aus der 4-Position eine Wasserstoffabstraktion stattfinden, wodurch sich zunächst ein 3,4-Dihydroxynaphthalin (**153**) bildet. Dieses wird dann zum sehr stabilen Diketon **154** oxidiert, welches eines der Hauptprodukte bei der Photooxygenierung war.

Die HOMO-Energien der elektronenarmen Ester **37**, **44** und **45** liegen deutlich niedriger als die des Referenzsystems, folglich zeigen sie keine Reaktion (Einträge 7–9) mit dem Dienophil. Im NMR-Maßstab war selbst nach 10 h Reaktionszeit kein Umsatz zu beobachten.

Auch wenn die Silyloxysysteme (Einträge 10–12) sehr elektronenreich sind und daher in der Größenordnung der Alkoxyssysteme **40–42** reagieren, konnte der TMS-Ether **46** nicht sauber zum korrespondierenden EPO **142** umgesetzt werden. Das höchst hydrolyseempfindliche System ist schon im NMR-Experiment unter den gewählten Bedingungen zu 1,4-Naphthochinon (**38**) zerfallen. Da das parentale Naphthalin **46** jedoch bereits in unter 30 min umgesetzt war, sollte die Geschwindigkeitskonstante im Bereich der restlichen Silyloxy-Verbindungen liegen.

Dass sterische Effekte einen Einfluss auf die Reaktivität besitzen, zeigten Aubry et al. anhand von mit Natriumcarboxylat substituierten Naphthalinen.^[290] So reagiert das Dicarboxylat **155** dreimal schneller als das dem Elektrophil schlechter zugängliches Derivat **156** (Schema 39).



Schema 39: Carboxylatsubstituierte Singulett-Sauerstoffsubstrate.

Besonders interessant ist das unsymmetrische Naphthalin **50** (Eintrag 13). Seine Reaktivität reiht sich zwischen seinen beiden Stammsystemen **40** und **44** ein, so wie es bereits in Kapitel 4.1 anhand der UV/Vis-Spektren vorhergesagt wurde (Abbildung 6). Es reagiert etwas langsamer als 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) und zeigt deutlich den desaktivierenden Charakter der Acetoxygruppe.

Die Nitroverbindungen **53**, **54** und **83** zeigten keinen Umsatz zum korrespondierenden EPO (Einträge 14, 15, 20). Da schon die HOMO-Energie von 1-Nitronaphthalin weit unter 6 eV liegt,^[291] reagiert das elektronenärmere Acetoxyderivat **54** folgerichtig ebenfalls nicht mit $^1\text{O}_2$. Bei den elektronenreicheren Methoxy- und Glucosederivaten (**53** / **83**) konnte erst nach längerer Bestrahlungsdauer die Abnahme des Ausgangsstoffes beobachtet werden.

Das Produktgemisch wies jedoch kein EPO auf und war komplex, was auf einen radikalischen Mechanismus schließen lässt. Eine Ursache dafür ist die durch die nichtbindenden Orbitale der Nitrogruppe verstärkte Spin-Bahn-Kopplung zwischen Singulett- und Triplettzustand.^[175] Dies führt zu einem hocheffizienten Inter-System-Crossing. Polycyclische Nitroaromaten weisen kaum Fluoreszenz und sind stattdessen stark phosphoreszent.^[292] Weiterhin besitzen die Verbindungen **53**, **54** und **83** einen Charge-Transfer-Charakter, der zu einer stark bathochrom verschobenen Absorptionsbande führt.^[293] Dieser Effekt wird bei dem Glucoderivat **83** und noch deutlicher bei dem Methoxyderivat **53** durch sein Push-Pull-System sogar verstärkt und kann gut anhand des Vergleichs mit den korrespondierenden Systemen ohne Nitro-Gruppe veranschaulicht werden (Abbildung 15).

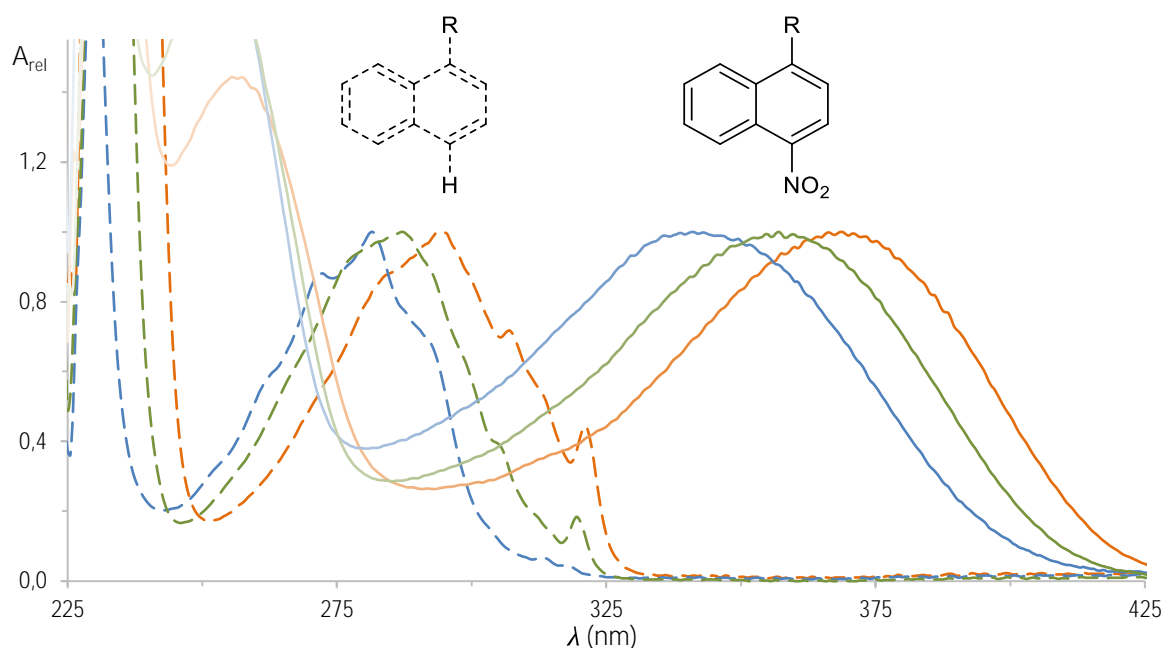


Abbildung 15: Bathochrome Verschiebung durch Einführung einer Nitro-Gruppe in 4-Position. R = OAc (blau), R = OGlc(OAc)₄ (grün), R = OMe (orange).

Vor allem die Absorptionsbande von 1-Methoxy-4-nitronaphthalin (**53**) überlappt zum Teil mit dem Emissionsspektrum der verwendeten Natriumdampflampe und wird dadurch während der Photooxygenierung anteilig in den diradikalischen Triplett-Zustand überführt. Von dort ist eine Reaktion mit Singulett-Sauerstoff verboten, demzufolge dominieren sekundäre, bimolekulare Reaktionen wie Protonen- oder den viel schnelleren Elektronentransfers.^[294]

Die disubstituierten Glycoside **95** und **96** (Einträge 18 / 19) sind deutlich unreaktiver als die alkoxy- und silyloxysubstituierten Naphthaline, was sich leicht über die Acetalstruktur des Substituenten erklären lässt. Die Reaktivität entspricht also weniger den *O*-substituierten Naphthalinen als vielmehr der 1,4-Dimethylnaphthalins (**126**). Diese Annahme korreliert gut mit den ähnlichen HOMO-Energien (-5.68 und -5.62 eV). Auch hier lässt sich die Diskrepanz zwischen Orbitalenergien und Geschwindigkeitskonstanten mit dem sterischen Anspruch des Zuckersubstituenten erklären. Aus elektronischer Sicht müsste das Glycosid **95** schneller als das Modellsystem **126** reagieren, der Platzbedarf des acetylierten Kohlenhydrats verringert jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Singulett-Sauerstoff.

Um die UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse weiter zu verifizieren, wurde das disubstituierte Glycosid **95** zusammen mit dem Referenzsystem **126** in deuteriertem Dichlormethan in einem Konkurrenzexperiment photooxygeniert und der Verlauf des Umsatzes mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 16).

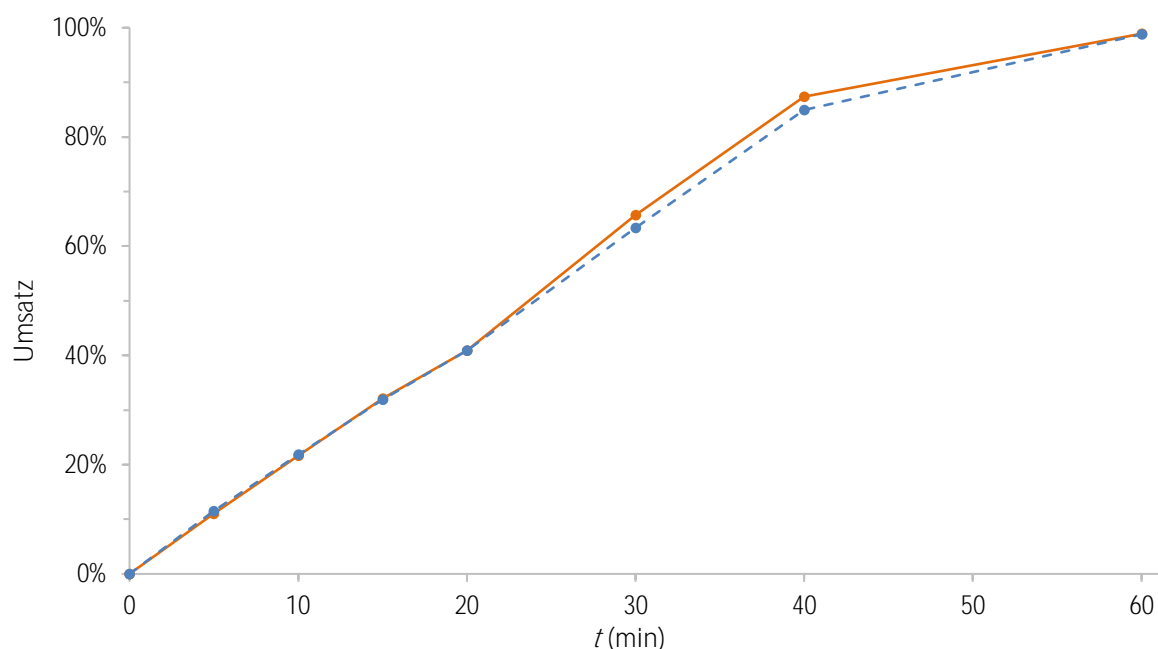


Abbildung 16: Zeitlicher Umsatz der Photooxygenierung von **95** (orange) und **126** (blau).

Der Umsatz der beiden Naphthaline wurde über das Verhältnis ausgewählter Integrale von parentaler Spezies und korrespondierendem EPO ermittelt. Für 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) wurden die Signale um 2.6 und 1.8 ppm, für das Glycosid **95** bei 7.85–7.93 sowie 7.35–7.47 ppm genutzt. Der Verlauf der Reaktionen ist anhand der NMR-Spektren in Abbildung 17 dargestellt.

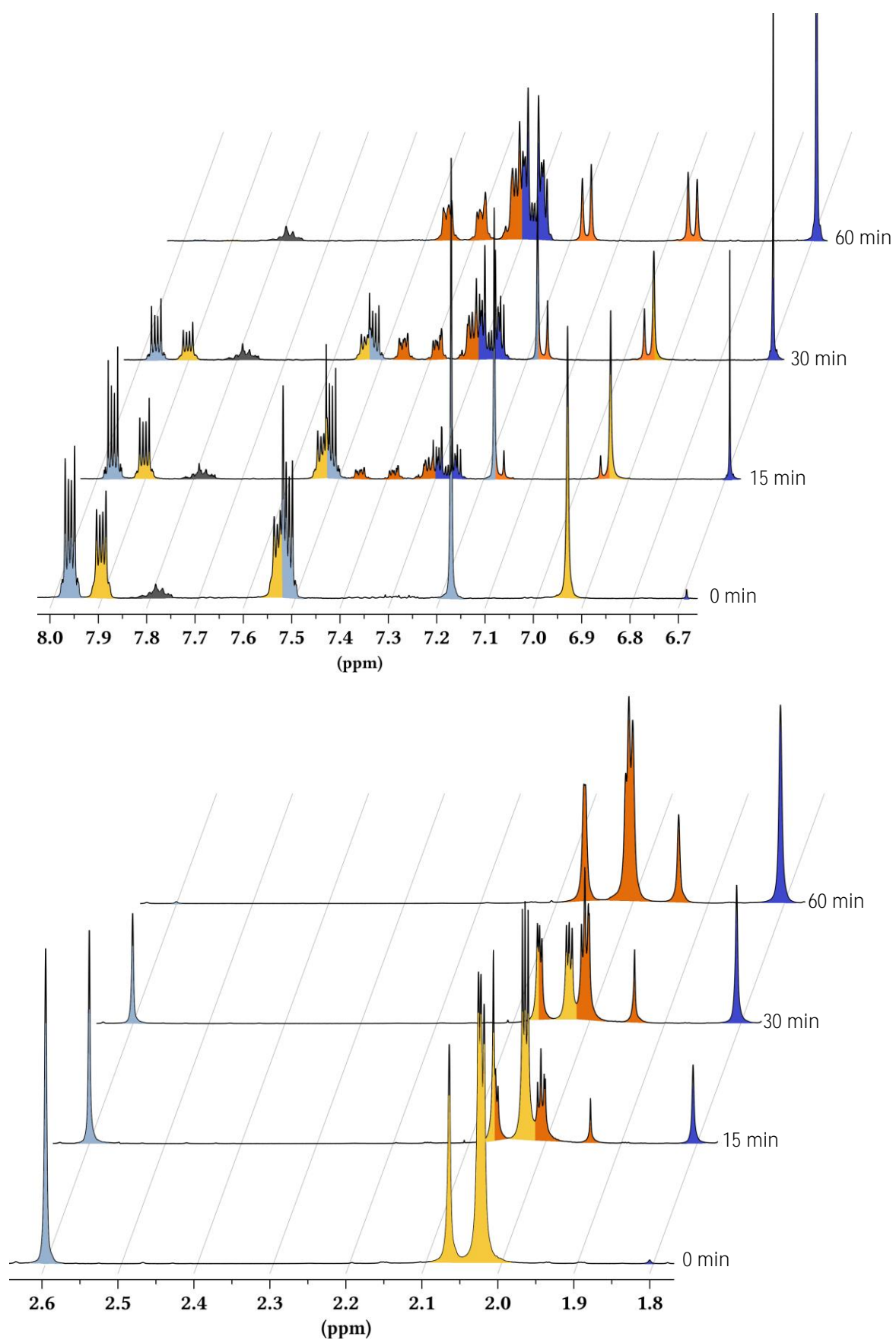


Abbildung 17: NMR-Segmente der Konkurrenzkinetik der Photooxygenierung von **126** (hellblau) und **95** (gelb) zu den korrespondierenden EPOs **130** (dunkelblau) und **150** (orange). Das grau markierte Signal bei 7.8 ppm entspricht dem Sensibilisator TPP.

Die Ergebnisse des UV/Vis-Experiments sowie die recht ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit von **95** und **126** mit $^1\text{O}_2$ konnten mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Weiterhin wird in den NMR-Spektren deutlich, dass die Photooxygenierung bei den meisten disubstituierten Verbindungen glatt und ohne Nebenreaktionen abläuft.

Die monosubstituierten Derivate **77** und **82** sind elektronenärmer als die disubstituierten Glycosidsysteme. Hier wurde zwar ein Umsatz des Ausgangsmaterials ermittelt (ca. 20 % nach 4 h), allerdings konnte das korrespondierende EPO **148** bzw. **149** im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Wie schon bei 1-Methoxynaphthalin (**36**) führte auch hier das abstrahierbare Proton in 4-Position zur Bildung des korrespondierenden Diketons. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Untersuchungen nur die disubstituierten Verbindungen verwendet.

Zusammenfassend kann aus den obigen Beobachtungen allgemein geschlossen werden, dass sich bei der Photooxygenierung *O*-substituierter Naphthaline elektronische Einflüsse auf die Kinetik um mehrere Größenordnungen auswirken, sterische Einflüsse die Kinetik hingegen lediglich nuancieren.

5.2.2 Thermolyse

Nach der Synthese der Endoperoxide sollten deren Thermolysegeschwindigkeiten k_{-1} bzw. Halbwertszeiten $t_{1/2}$ ermittelt werden (Tabelle 6). Die Erfassung der kinetischen Daten der Thermolyse erfolgte vergleichbar der Vorgehensweise bei der Photooxygenierung in Dichlormethan in einem temperierbaren UV/Vis-Spektrometer. Da die Absorption der EPOs zu schwach ist und zu weit im kurzwelligen Wellenlängenbereich liegt, wurde die Reaktion anhand der Absorptionsbande des entstehenden parentalen Naphthalins verfolgt. Da die eingesetzte Menge an EPO bekannt ist und von einer vollständigen Cycloreversion ausgegangen werden kann, ist auch die Endabsorption der parentalen Spezies am Ende der Thermolyse bekannt. Aus diesen Messdaten kann dann indirekt auf die relative Konzentration der thermolysierten Spezies geschlossen werden. Eine Auftragung der logarithmierten sowie auf Eins normierten Konzentration des EPOs gegen die Zeit ergibt eine Gerade, deren negativer Anstieg der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} entspricht (Abbildung 18).

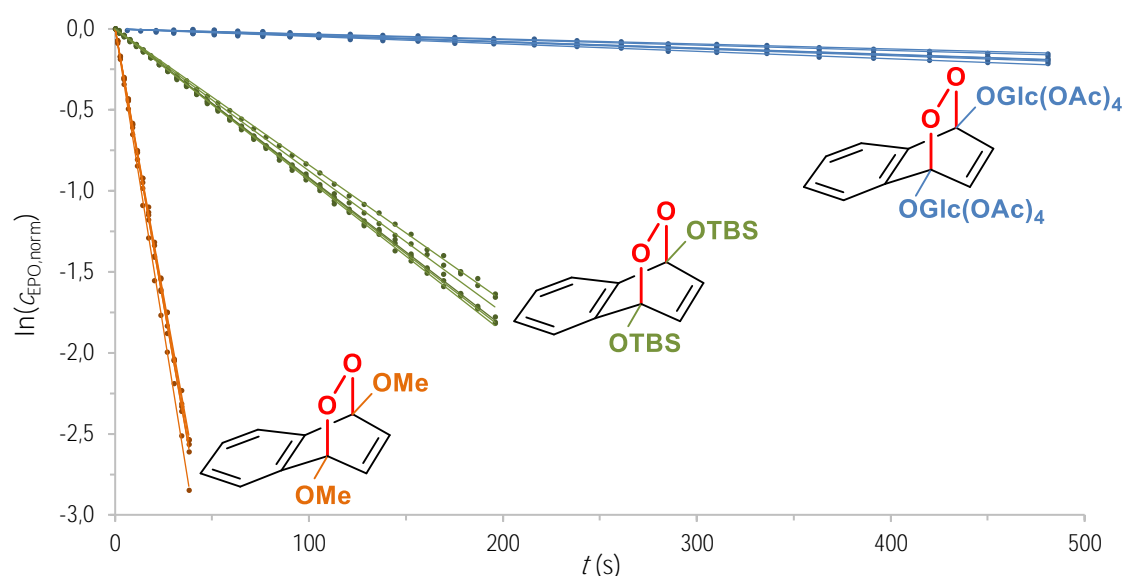


Abbildung 18: Logarithmus¹ der normierten EPO-Konzentration gegen die Zeit bei der Thermolyse ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) am Beispiel von **133** (orange), **143** (grün) und **150** (blau). Jede Linie zeigt ein Einzelexperiment.

Die hohe Güte der Regressionsgeraden von **133**, **143** und **150** ($R^2 \geq 0.997$) zeigen deutlich, dass die Thermolyse der hier betrachteten EPOs einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Da weder die Ester **37**, **44** und **45** noch die Nitroderivate EPOs gebildet haben, ließen sich hier keine Thermolysedaten erfassen. Dasselbe gilt für das äußerst hydrolyseempfindliche TMS-Derivat **142**. Die Ergebnisse der übrigen EPOs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten bei der Thermolyse ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Eintrag	Edukt	R ¹	R ²	k_{-1} ^a (10^{-3} s^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
1	133	OMe	OMe	89.5 ± 1.7	8
2	136	OEt	OEt	70.0 ± 1.8	10
3	137	O ⁱ Pr	O ⁱ Pr	66.1 ± 1.2	10
4	138	OBn	OBn	33.0 ± 0.8	21
5	143	OTBS	OTBS	9.21 ± 0.14	75
6	144	OTIPS	OTIPS	10.6 ± 0.6	66
7	145	OAc	OMe	34.4 ± 0.54	20 ^b
8	150	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	0.37 ± 0.02	1868
9	151	OMal(OAc) ₇	OMal(OAc) ₇	0.42 ± 0.02	1662

^a Mindestens fünf Einzelmessungen je Substrat.

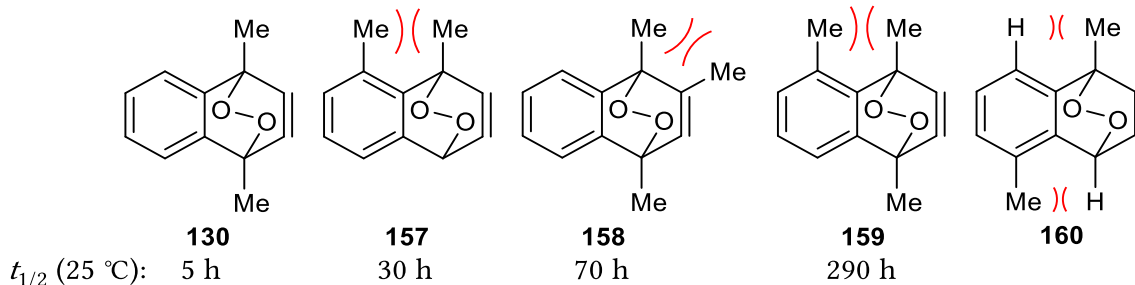
^b Nebenreaktionen, tatsächlicher Wert höher

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, musste das Experiment bei einer Temperatur ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) stattfinden, bei der sowohl die Geschwindigkeitskonstanten der sehr labilen (Einträge

1–3) als auch die der relativ stabilen EPOs (Einträge 8 und 9) in angemessenen Zeitskalen ermittelt werden konnten. Wie schon bei der Photooxygenierung reagieren *O*-substituierte Naphthaline auch bei der Thermolyse um Größenordnungen schneller als vergleichbare *C*-substituierte Derivate. Das EPO des Referenzsystems 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) beispielsweise ist bei $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil, bei $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist es eine recht hohe Halbwertszeit von 36 h auf.^[272]

Anhand von Tabelle 6 lässt sich weiterhin eine deutliche Korrelation zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Thermolyse sowie der Größe der Substituenten erkennen. Die Alkoxy-EPOs **133**, **136** und **137** thermolysieren mit Halbwertszeiten von 8–10 s am schnellsten. Aus der schnellen Reaktion ergibt sich der vergleichsweise große Fehler, da schon geringe Verzögerungen bei der Probenpräparation zu veränderten Werten führen. Trotz der sterisch deutlich anspruchsvolleren Isopropoxygruppen dissoziiert das EPO **137** bei $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur unwesentlich langsamer als das Methoxyderivat **133**. Ursache hierfür könnte die höhere Elektronendichte durch die *O*ⁱPr-Gruppen sein (vgl. E_{HOMO} , Tabelle 5), die der sterischen Stabilisierung des EPOs entgegensteht. Für diese These spricht auch das Benzylsystem **138** (Eintrag 4), das eine mehr als doppelt so hohe Halbwertszeit wie die anderen Alkoxy-EPOs aufweist. Das HOMO der parentalen Spezies wird durch die Benzylgruppen energetisch am wenigsten angehoben. Die *OBn*-Substituenten induzieren demnach weniger Elektronendichte in den Aromaten als die Reste der Einträge 1–3 und stabilisieren trotz ihres relativ geringen Platzbedarfs das korrespondierende EPO **138** besser.

Wassermann et al. zeigten bereits, dass die Stabilisierung eines Naphthalin-Endoperoxids mit seinem Substitutionsgrad steigt.^[295] Hierbei lagen Zweitsubstituenten in 2- und vor allem in 8-Position Position im Fokus der Untersuchungen (Schema 40).



Schema 40: Stabilität methylsubstituierter Naphthalin-EPOs in Abhängigkeit des Substitutionsmusters.

In dem parentalen Naphthalin herrscht zwischen den Methylgruppen in 1,8-Position (**157 / 159**) eine erhöhte sterische Spannung.^[296] Diese *peri*-Wechselwirkung ist ausschlaggebend für eine hohe Stabilisierung des EPOs. Im Gegensatz zur parentalen Spezies ist das an C1- und C4-Position sp^3 -hybridisierte EPO nicht mehr planar, sodass sich der

Abstand zwischen den Methylgruppen an C1- und C8-Position erhöht und die sterische Interaktion verringert. Somit ist die Aktivierungsbarriere für die Rearomatisierung zum sterisch ungünstigen Naphthalin höher als z.B. bei dem EPO **130**. Auch Substituenten in *ortho*-Stellung (**158**) wirken stabilisierend auf das EPO, wenn auch weniger stark als bei 1,8-Substitution. Hier kann demnach deutlich feiner die gewünschte Halbwertszeit des EPOs eingestellt werden. Die genannten Wechselwirkungen finden allerdings auch zwischen Wasserstoff und dem entsprechenden Substituenten statt, weshalb nach theoretischen Überlegungen selbst das EPO von 1,5-Dimethylnaphthalin **160** im Vergleich zu 1-Methylnaphthalin eine Stabilisierung erfährt. Die relative Verzerrungsenergie bei letzterem ist in etwa halb so groß wie die von 1,2-Dimethylnaphthalin und um 75 % geringer als bei 1,8-Dimethylnaphthalin (**157**).^[297,298]

Die Silyloxyderivate (Einträge 5 / 6) sind mit Halbwertszeiten von 75 bzw. 66 Sekunden deutlich stabiler als die Alkoxyssysteme. Die sterischen Verhältnisse der OTIPS-Derivate **48** und **144** ist in Abbildung 19 veranschaulicht.

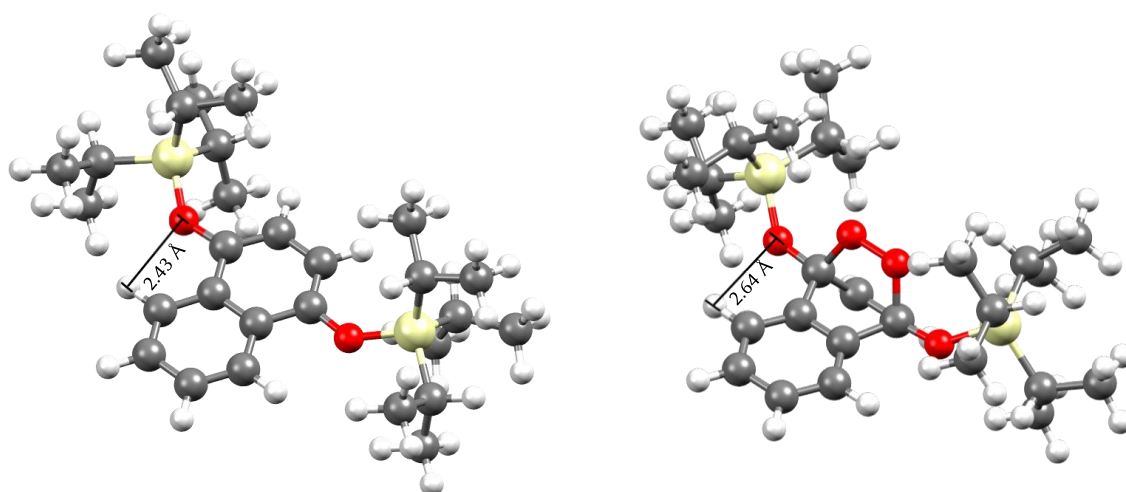


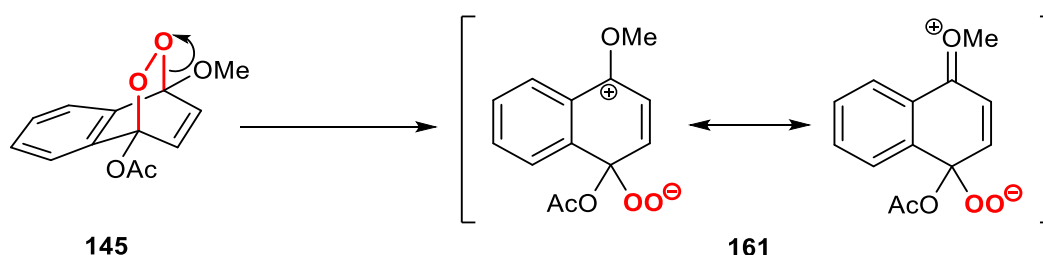
Abbildung 19: Geometrieänderung des Naphthalins **48** (links) durch Bildung des korrespondierenden EPOs **144**, berechnete Strukturen (B3LYP/6-31G*).

An diesem Beispiel wird klar, dass die *peri*-Wechselwirkung zwischen OTIPS-Substituenten und dem Wasserstoff in 5- bzw. 8-Position ein wichtiger stabilisierender Faktor sein muss. Während im Naphthalin **48** der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des Rests und dem *peri*-Wasserstoff 2,43 Å beträgt, ist er im EPO **144** um 0,21 Å größer. Gleichzeitig sinkt der Abstand zwischen dem Sauerstoff und dem *ortho*-Wasserstoff in 2-Position von 2,70 Å auf 2,66 Å. Dies zeigt zum einen den stärkeren repulsiven Effekt der *peri*-Interaktion und zum anderen das Bestreben des Systems, die 1,8-Wechselwirkung zu verringern, selbst

wenn dadurch die 1,2-Wechselwirkung ungünstiger wird. Bei derart raumfüllenden Substituenten müssen zudem von der 1- bzw. 4-Position weiter entfernte Gruppen ebenfalls in Betracht gezogen werden. So beträgt beispielsweise der kleinste Abstand einer Methylgruppe der OTIPS-Funktion zu einem aromatischen Wasserstoff (2-H) 2.37 Å im parentalen und 2.34 Å im oxygenierten System.

Die Glycoside **150** und **151** sind um mehr als zwei Größenordnungen langlebiger als die Alkoxy-systeme (Einträge 8 / 9). Diese hohe Stabilität ist einerseits auf den sterischen Einfluss der großen acetylgeschützten Zuckerreste zurückzuführen. Andererseits führt aber auch die geringere Elektronendichte im acetalsubstituierten Naphthalin zu einer erhöhten Lebenszeit. Das Glucosederivat **150** ist nach 31 min zu 50% thermolysiert, die Halbwertszeit des etwas labileren Maltosesystems **151** ist ca. drei Minuten niedriger. Mit diesen zwei Verbindungen wurden erstmals die bis dato stabilsten, *O*-substituierten Naphthalinendoperoxide synthetisiert und vollständig charakterisiert.

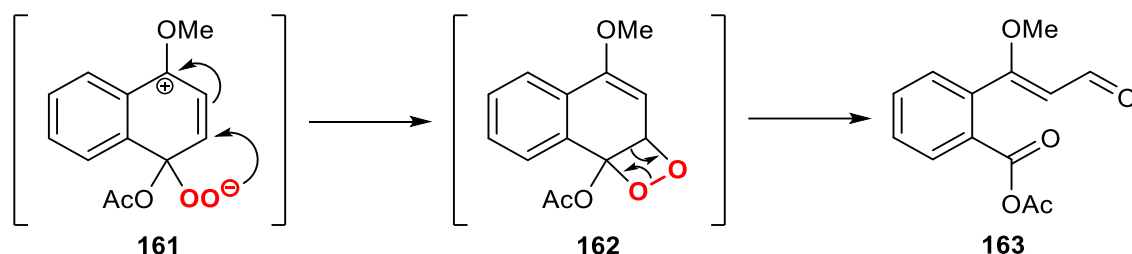
Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für die Thermolyse bei dem unsymmetrisch substituierten System **145** erwies sich als schwierig. Bei den anderen EPOs konnte stets die zu erwartende Maximalabsorption der entstandenen parentalen Spezies beobachtet werden, die Cycloreversion erfolgte also quantitativ. Das Acetoxymethoxyderivat **145** erreichte hingegen maximal 60% der zu erwartenden Absorption des Thermolyseprodukts. Demzufolge muss es hier zu Nebenreaktionen kommen, die zu anderen Produkten als dem parentalen Naphthalin **50** führen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte an den substituierten Kohlenstoffen ist ein schrittweiser Spaltungsmechanismus über das Peroxyanion **161** wahrscheinlicher als bei den symmetrisch substituierten Verbindungen (Schema 41).



Schema 41: Spaltung der unsymmetrisch substituierten Verbindung **145** zum Intermediat **161**.

Die elektronenschiebende Methoxyfunktion stabilisiert hierbei das entstehende Carbeniumion sowohl mesomer als auch durch elektronische Effekte, während sich die negative Ladung auf Seiten der elektronenziehenden Acetoxygruppe befindet. Unter den

gewählten Bedingungen lässt sich ein vollständiger Ausschluss von Wasser nicht realisieren. Die hergestellten EPOs werden bei -78 °C aufbewahrt und anschließend in eine vorgekühlte Küvette mit trockenem DCM überführt. Bei diesem Vorgang ist nicht auszuschließen, dass Luftfeuchtigkeit in das System eindringt. Ein möglicher Reaktionsweg, bei dem kein Wasser vorhanden sein muss, ist die Bildung eines Dioxetans **162** und folgender Umlagerung zu der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung **163** (Schema 42).



Schema 42: Alternative Zersetzung der unsymmetrisch substituierten Verbindung **145**.

Zum besseren Verständnis der EPO-Stabilitäten sollten weitere thermodynamische Größen sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelt und miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Thermolysen bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 7 zusammengetragen.

Tabelle 7: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse der Naphthalin-EPOs bei verschiedenen Temperaturen. ^a

Eintrag	Edukt	R	k_{-1} (10^{-3} s^{-1})							
			237 K	245 K	253 K	261 K	269 K	277 K	285 K	293 K
1	133	OMe	2.88	7.38	17.87	40.36	89.47	-	-	-
2	136	OEt	2.38	5.90	14.25	32.41	70.00	-	-	-
3	137	O ⁱ Pr	1.71	4.63	12.08	28.69	66.11	-	-	-
4	138	OBn	1.12	2.79	6.63	15.31	32.98	-	-	-
5	143	OTBS	-	0.47	1.37	3.62	9.21	21.56	-	-
6	144	OTIPS	-	0.51	1.50	4.13	10.56	25.50	-	-
7	145	OAc / OMe ^b	-	6.56	10.09	21.00	34.36	64.90	-	-
8	150	OGlc(OAc) ₄	-	-	-	-	0.37	1.03	2.63	6.56
9	151	OMal(OAc) ₇	-	-	-	-	0.42	1.15	3.02	7.48

^a Mindestens vier Einzelmessungen je Substrat und Temperatur.

^b Nebenreaktionen, tatsächliche Werte niedriger.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} lassen sich die Halbwertszeiten nach Gleichung 3 berechnen.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{-1}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Zur besseren Veranschaulichung sind in Tabelle 8 noch einmal die Halbwertszeiten bei den verschiedenen Temperaturen in °C dargestellt.

Tabelle 8: Halbwertszeiten der Thermolyse der Naphthalin-EPOs bei verschiedenen Temperaturen. ^a

Eintrag	Edukt	R	$t_{1/2}$ (s)							
			-36 °C	-28 °C	-20 °C	-12 °C	-4 °C	+4 °C	+12 °C	+20 °C
1	133	OMe	241	94	39	17	8	-	-	-
2	136	OEt	292	118	49	21	10	-	-	-
3	137	O ⁱ Pr	405	150	57	24	10	-	-	-
4	138	OBn	621	249	105	45	21	-	-	-
5	143	OTBS	-	1461	508	191	75	32	-	-
6	144	OTIPS	-	1356	463	168	66	27	-	-
7	145	OAc / OMe	-	106	69	33	20	11	-	-
8	150	OGlc(OAc) ₄	-	-	-	-	1868	674	264	106
9	151	OMal(OAc) ₇	-	-	-	-	1662	601	229	93

^a Mindestens vier Einzelmessungen je Substrat und Temperatur.

Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur einer Reaktion kann in der Arrhenius-Gleichung zum Ausdruck gebracht werden (Gleichung 4).^[299]

$$\ln(k_{-1}) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{Gleichung 4}$$

Trägt man die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} gegen die reziproken Temperaturen (T^{-1}) auf, erhält man die Arrhenius-Graphen (Abbildung 20).

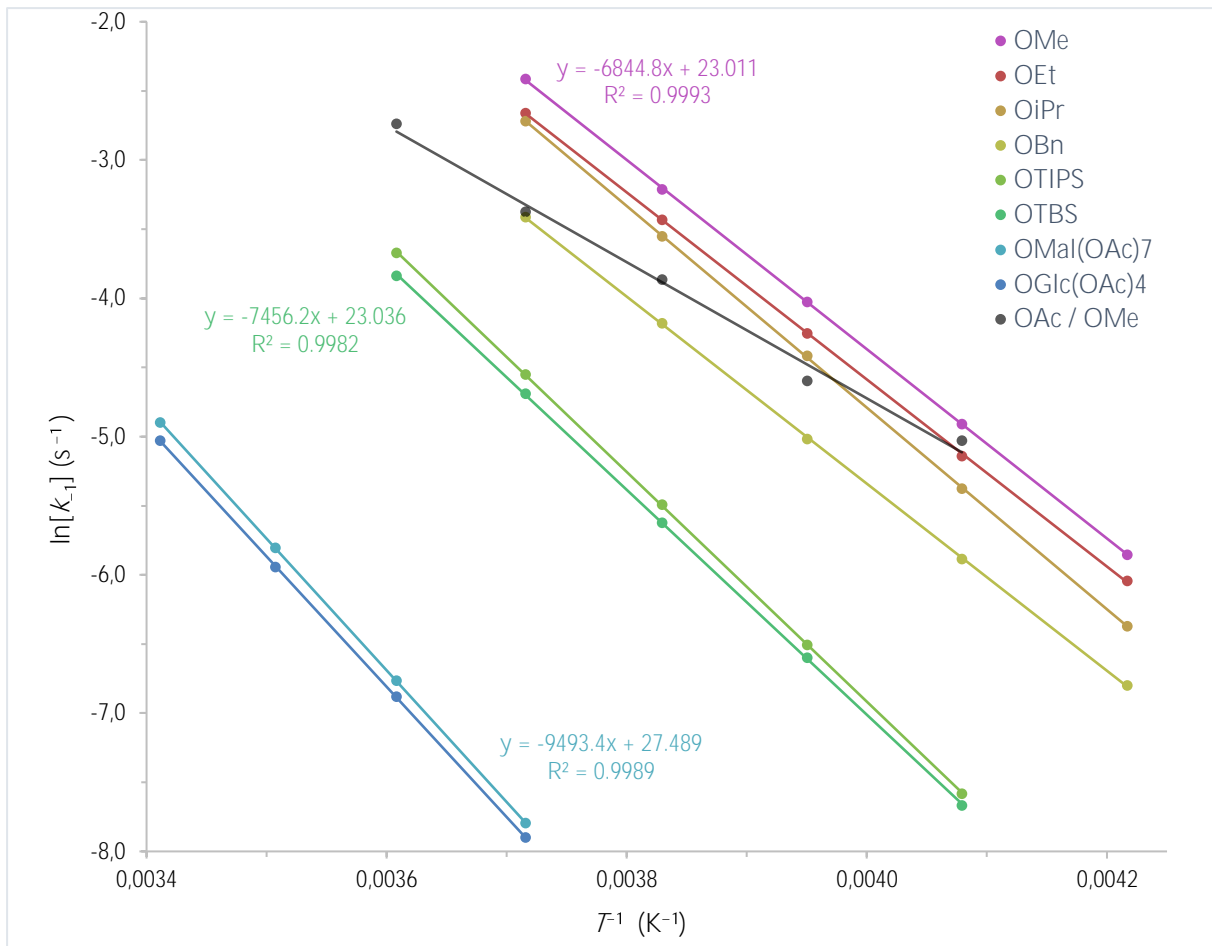


Abbildung 20: Arrhenius-Plot der Thermolyse diverser Naphthalin-EPOs.

Aus dem Anstieg m der Geraden kann entsprechend Gleichung 5 die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden.

$$E_A = -m \cdot R \quad \text{Gleichung 5}$$

Ein weiterer wichtiger Parameter und ein Maß für die Geschwindigkeit einer Reaktion ist die Differenz der freien Enthalpien von Ausgangsstoff und Übergangszustand, auch freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger genannt. Diese lässt sich mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung aus den Änderungen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger sowie der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger berechnen (Gleichung 6).^[300]

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad \text{Gleichung 6}$$

Enthalpie und Entropie sind mithilfe der Theorie des Übergangszustandes zugänglich, die sich in der Eyring-Gleichung widerspiegelt (Gleichung 7).^[301]

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \ln\left(\frac{h}{k_B}\right) \quad \text{Gleichung 7}$$

Wie schon bei der Arrhenius-Gleichung wird auch hier der logarithmierte Term gegen das Reziproke der absoluten Temperatur aufgetragen, um den Eyring-Plot zu erhalten (Abbildung 21).

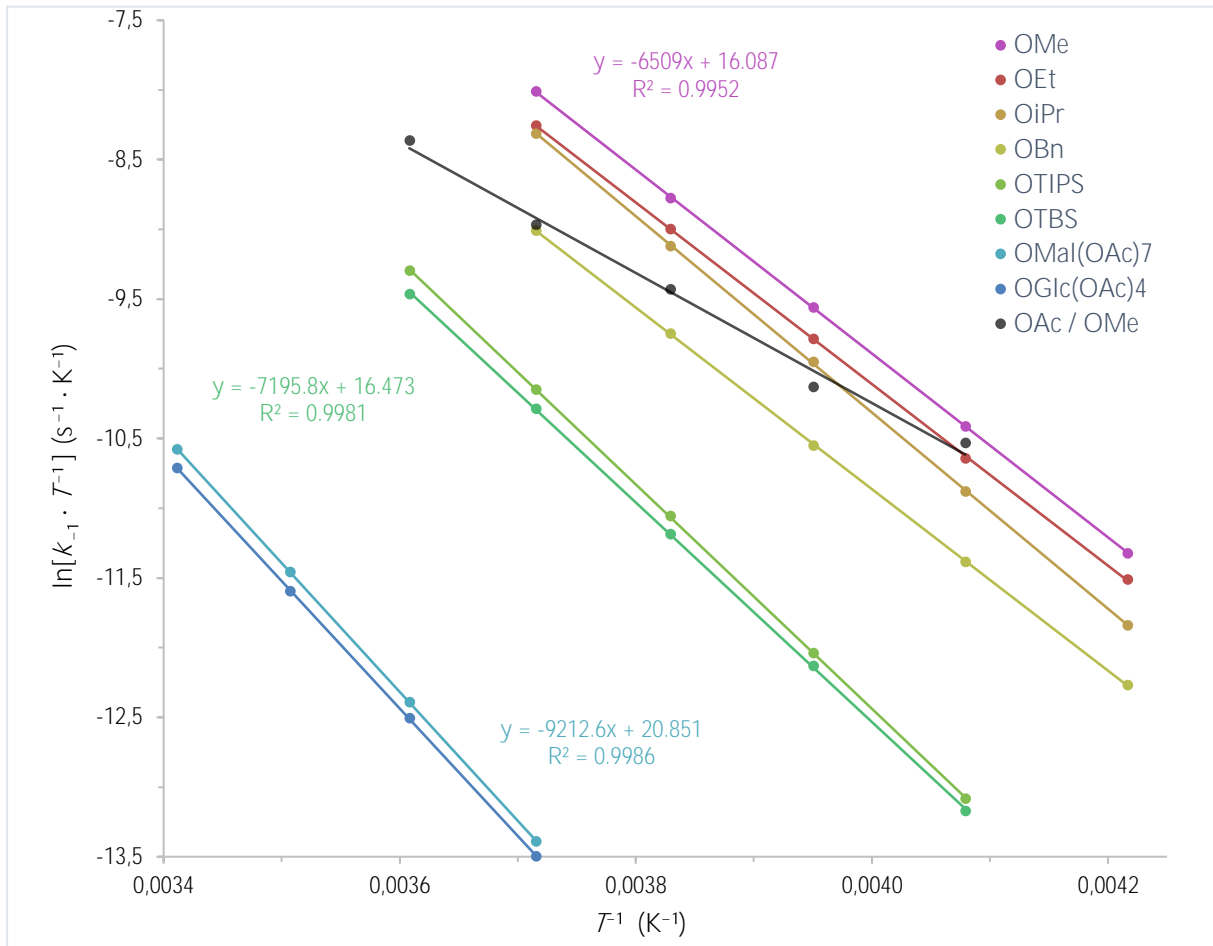


Abbildung 21: Eyring-Plot der Thermolyse diverser Naphthalin-EPOs.

Aus der Steigung m der Regressionsgeraden lässt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und aus dem Ordinatenabschnitt y die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger berechnen (Gleichungen 8 und 9).

$$\Delta H^\ddagger = -m \cdot R \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\Delta S^\ddagger = \left(y + \ln\left(\frac{h}{k_B}\right) \right) \cdot R \quad \text{Gleichung 9}$$

Die quantenchemische Ermittlung der thermodynamischen Kenngrößen erfolgte mit dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Ansatz. Um die Geometrie des Übergangszustandes zu berechnen, wurden zunächst die Strukturen des EPOs sowie des parentalen Naphthalins optimiert. Hierbei kam der SCRF-Ansatz (Self-Consistent Reaction Field) zur Anwendung, die Geometrie wurde also nicht in der Gasphase, sondern in dem Lösungsmittel (Dichlormethan) berechnet. So wird z.B. die Stabilisierung eines Übergangszustandes durch Lösungsmittelfeffekte berücksichtigt. Zudem wurde das PC-Modell (Polarizable Continuum Model) eingesetzt.^[302] Dieser Befehl führt dazu, dass die Lösungsmittelkavität um das entsprechende Molekül keine Kugel ist, sondern sich an den Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome orientiert (Abbildung 22) und somit realistischere Energien berechnet werden.^[303]

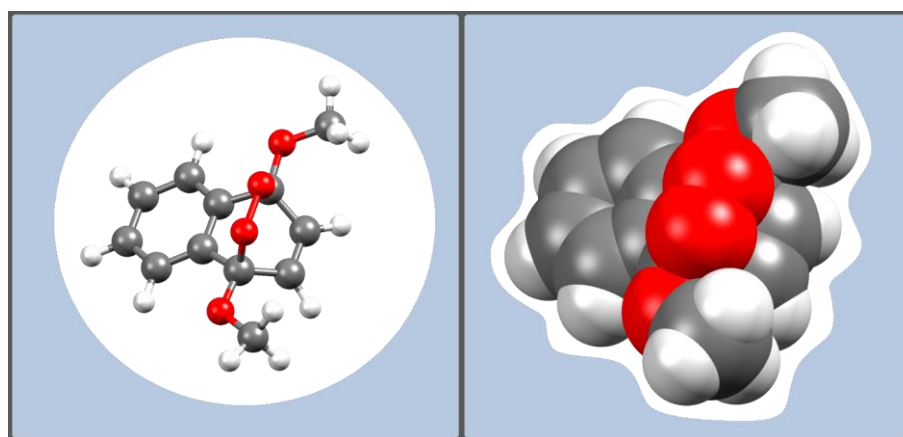


Abbildung 22: Veranschaulichung des SCRF-Ansatzes ohne (links) und mit PCM (rechts) für das EPO **136**.

Da allen verwendeten EPO die Thermolyse bei -4 °C gemein ist, wurde die Frequenzanalyse ebenfalls bei dieser Temperatur durchgeführt. Der Übergangszustand wurde in erster Näherung mit Hilfe der ModRedundant-Sequenz ermittelt, indem ausgehend von dem EPO die zwei C-O-Bindungsabstände zwischen Singulett-Sauerstoff und dem Aromaten sukzessive erhöht wurden. Der Übergangszustand-Guess wurde erreicht, sobald die Bindungen zwischen dem $^1\text{O}_2$ und dem Naphthalin gebrochen waren. Dabei wurde jede Geometrie auf dem Weg zum Bindungsbruch optimiert. Anschließend wurde der Abstand weiter erhöht, bis das aromatische System der parentalen Spezies eine planare Geometrie erlangt hatte (parentales Naphthalin + $^1\text{O}_2$). Die drei optimierten Strukturen (EPO, Übergangszustand-Guess, parentales Naphthalin + $^1\text{O}_2$) wurden schließlich mit der STQN-Methode (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) samt OST3-Option genutzt, um die tatsächliche, optimierte Geometrie des Übergangszustandes zu berechnen (Details siehe Anhang).^[304]

Die anhand der Gleichungen 5–9 experimentell bestimmten sowie die theoretischen thermodynamischen Kenngrößen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Übersicht experimentell bestimmter („exp.“) sowie theoretisch berechneter („theor.“) thermodynamischer Größen zur Thermolyse diverser Naphthalin-EPOs.^a

Eintrag	Edukt	R	E_A		ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger (269 K)	
			(kcal · mol ⁻¹)	(kcal · mol ⁻¹)	(kcal · mol ⁻¹)	(cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	(kcal · mol ⁻¹)	(kcal · mol ⁻¹)
			theor.	exp.	exp.	exp.	theor.	exp.
1	133	OMe	13.82	13.59 ± 0.04	13.09 ± 0.04	-14.46 ± 0.14	13.21	16.98 ± 0.07
2	136	OEt	13.67	13.43 ± 0.06	12.93 ± 0.06	-15.56 ± 0.21	13.14	17.11 ± 0.11
3	137	OiPr	14.86	14.48 ± 0.07	13.98 ± 0.07	-11.75 ± 0.17	13.65	17.14 ± 0.09
4	138	OBn	13.23	13.43 ± 0.05	12.93 ± 0.05	-17.03 ± 0.19	13.84	17.52 ± 0.10
5	143	OTBS	16.58	16.10 ± 0.07	15.59 ± 0.07	-9.72 ± 0.28	16.62	18.20 ± 0.15
6	144	OTIPS	17.36	16.49 ± 0.04	15.98 ± 0.04	-7.98 ± 0.16	16.40	18.12 ± 0.09
7	145	OAc / OMe	16.43	9.78 ± 0.51	9.26 ± 0.51	-30.48 ± 1.95	15.59	17.47 ± 1.03
8	150	OGlc(OAc) ₄	18.94	18.71 ± 0.07	18.16 ± 0.07	-6.52 ± 0.26	18.01	19.91 ± 0.14
9	151	OMal(OAc) ₇	- ^a	18.85 ± 0.04	18.30 ± 0.04	-5.78 ± 0.15	- ^a	19.85 ± 0.08
10	130	Me	21.19	-	-	-	20.04	-

^a Aufgrund der Molekülgröße wurde auf eine Berechnung verzichtet.

Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} gut mit den ermittelten Aktivierungsenergien E_A korrelieren. Je niedriger die Aktivierungsbarriere ist, desto schneller thermolysiert das EPO. Eine hohe Aktivierungsbarriere führt jedoch auch zu einer höheren Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante. Das heißt, dass eine Temperaturerhöhung die Thermolyse umso stärker beschleunigt, je höher die Aktivierungsbarriere ist. Ebenso gilt, dass sich eine Temperatursenkung empfindlicher auf Systeme mit hohen Aktivierungsbarrieren auswirkt. Unter den Alkoxyderivaten (Einträge 1–4) weist das Isopropoxysystem **137** die mit Abstand größte Aktivierungsbarriere auf (14.48 kcal · mol⁻¹) und zeigt deutlich, dass bei der Thermolyse sterische Einflüsse maßgeblich sind. Das Ethoxyderivat **136** hat hingegen eine um 0.15 kcal · mol⁻¹ niedrigere Aktivierungsbarriere als das korrespondierende Methoxysystem **133**, wobei der Unterschied annähernd im experimentellen Fehlerbereich liegt. Trotzdem scheint die Ethylgruppe hier im Vergleich weniger stark sterisch zu stabilisieren als erwartet. Dasselbe gilt für das sehr ähnliche Benzylloxysystem **138**. Dies deckt sich auch mit den theoretischen Werten, die jedoch tendenziell zu hoch sind.

Um Experiment und Berechnung besser vergleichen zu können, wurden die Werte in Abbildung 23 gegenübergestellt.

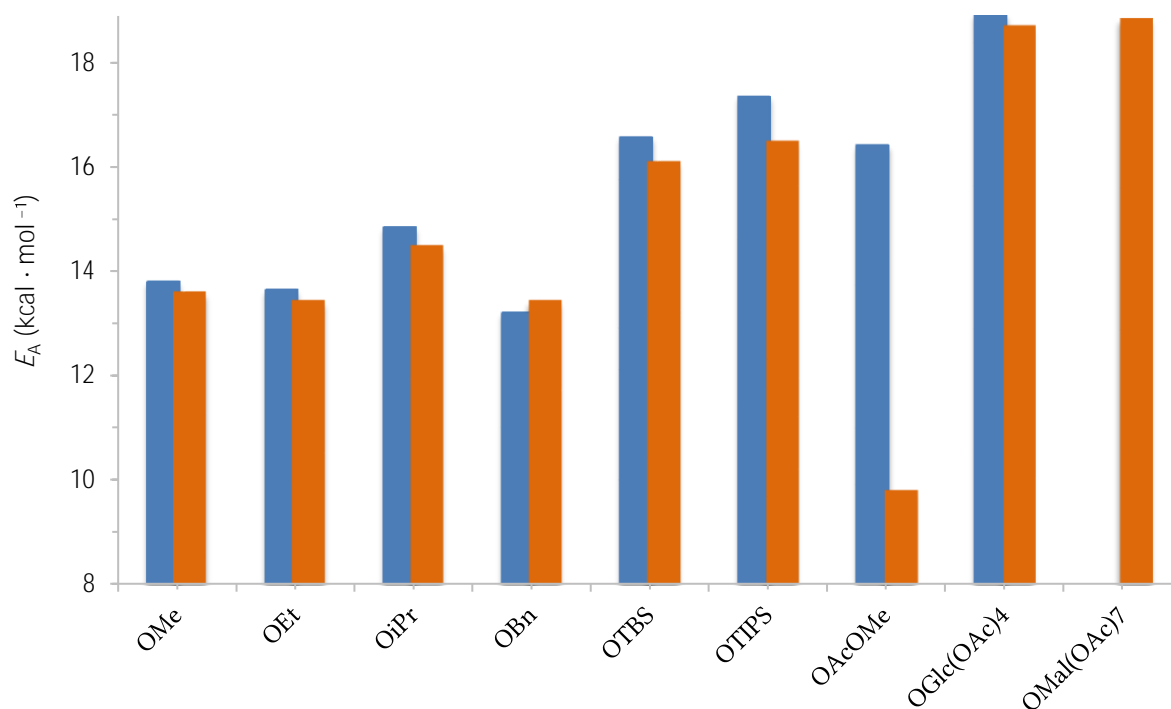


Abbildung 23: Vergleich der theoretischen (blau) und experimentellen (orange) Aktivierungsenergien der Thermolyse verschiedener Naphthalin-EPOs.

Mit Ausnahme der unsymmetrisch substituierten EPOs **145** stimmen die berechneten Aktivierungsenergien gut mit den experimentellen Daten überein. Nur bei dem Benzylsystem **138** ist die Aktivierungsenergie in der Theorie sogar noch niedriger als im Experiment, was zumindest der Argumentation über die stabilisierende Wirkung sterisch anspruchsvoller Substituenten entgegensteht.

In Abbildung 23 ist zudem deutlich der Sprung von den Alkoxy-EPOs zu den sterisch anspruchsvollen Silyloxyderivaten zu erkennen (Einträge 5 und 6), der absolut ca. 2–3 kcal · mol⁻¹ beträgt. Hierbei überschätzt die Theorie den tatsächlichen Wert des OTIPS-Systems mit fast einer Kilokalorie je Mol relativ deutlich. Die größten Aktivierungsbarrieren weisen erwartungsgemäß die Glycoside **150** und **151** auf (18.71 bzw. 18.85 kcal · mol⁻¹). Aufgrund der hohen Molekularmasse und des damit verbundenen hohen Rechenbedarfs wurde auf eine Strukturoptimierung bei dem Maltose-Derivat **151** verzichtet. Der theoretische Wert für das Glucosid **150** stimmt sehr gut mit dem experimentellen überein. Wie schon bei der Photooxygenierung kann hier die hohe Aktivierungsbarriere nicht nur auf

den sterischen Anspruch der Substituenten zurückgeführt werden. Mindestens ebenso ausschlaggebend sind die elektronischen Verhältnisse (vgl. HOMO-Energien), die eher dem 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**) entsprechen als den anderen *O*-substituierten Systemen. Dementsprechend sind die Aktivierungsenergien der Glycoside eher im Bereich der sterisch recht anspruchslosen Methylverbindung **126** ($E_A^{\text{theor}} = 21.19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) zu verorten.

Zusätzlich wurden die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für $T = 269 \text{ K}$ bestimmt. Ähnlich wie die Aktivierungsenergie E_A , beschreibt die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger die Energiedifferenz zwischen Ausgangsstoff und Übergangszustand. Sinkt diese Differenz so erhöht sich die Geschwindigkeit der Thermolyse. Je größer ΔG^\ddagger ist, desto mehr Energie muss dem System zugeführt werden, um den Übergangszustand zu erreichen und zu thermolysieren.

Im Vergleich zur freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beschreibt die freie Reaktionsenthalpie ΔG die Energiedifferenz zwischen Edukten und Produkten. Berechnet man die freie Reaktionsenthalpie für die hier beobachteten Thermolysen ($\Delta G = G_{\text{EPO}} - (G_{\text{Parental}} + G_{\text{IO}_2})$), so fällt auf, dass ΔG positiv ist, die Thermolyseprodukte also energetisch höher liegen als das Endoperoxid.

Es wird deutlich, dass das EPO **A** eine niedrigere freie Energie aufweist als die Summe der unmittelbaren Thermolyseprodukte **C**. Dies gilt für alle hier behandelten EPOs. Im Umkehrschluss ist deren Photooxygenierung (**C** \rightarrow **A**) demnach ein exergoner Prozess, allerdings nur unter der Prämisse, dass Singulett-Sauerstoff während der Reaktion im Überschuss vorliegt. Ist die Temperatur zudem ausreichend niedrig, kann so das Gleichgewicht aus Photooxygenierung und Thermolyse auf Seiten des EPOs verschoben werden.^[305] Die Thermolyse (**A** \rightarrow **C**) ist hingegen endergon, sofern man die Reaktion nur bis zu dem Punkt **C** betrachtet. Im vorliegenden Beispiel beträgt die quantenchemisch berechnete Differenz zwischen **A** und **C** $9.18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Erst die Excitationsenergie des Singulett-Sauerstoffs, die ca. $22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt und bei der Umwandlung zu Triplett-Sauerstoff frei wird (**D**),^[45] ermöglicht die Thermolyse.^[272]

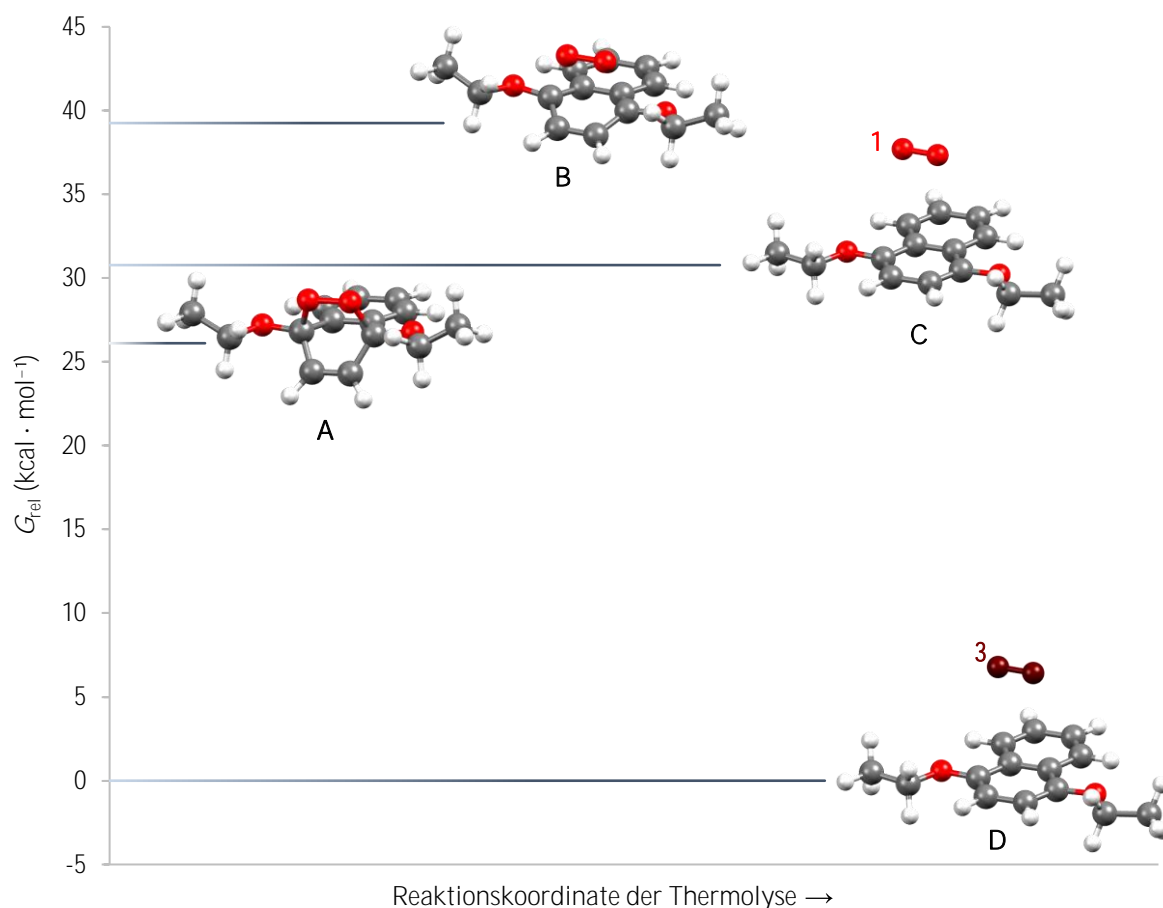


Abbildung 24: Optimierte Geometrien und relative freie Enthalpien während der Thermolyse des 1,4-Diethoxynaphthalin-EPOs **136**. Die Energien von **C** und **D** sind jeweils die Summe der Energien von Naphthalin und $^1\text{O}_2$ (**C**) bzw. $^3\text{O}_2$ (**D**).

Vergleicht man die experimentell ermittelten freien Aktivierungsenergien mit den theoretischen, so fällt eine große Diskrepanz von ca. $2\text{--}4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Diese Diskrepanz ist im Durchschnitt umso größer, je schneller das entsprechende EPO thermolysiert. Die Abweichung des Dimethoxyderivats **133** liegt bei $3.77 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, bei dem Glycosid **150** beträgt sie lediglich $1.90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Hauptursache dafür liegt in den theoretisch berechneten Aktivierungsentropien begründet, die durchgehend zu hoch ausfallen (ca. $7\text{--}17 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und dadurch teilweise sogar positiv sind. Hier werden die Grenzen des Eyring-Ansatzes deutlich, die vor allem bei den Aktivierungsentropien zu teilweise qualitativen Unterschieden (Vorzeichenwechsel) zwischen Experiment und Theorie führen.^[306] So setzt die Theorie des Übergangszustandes beispielsweise voraus, dass jeder Elementarschritt einer Reaktion langlebig genug ist, um eine Boltzmann-Verteilung zu erreichen. Sind die Übergangszustände jedoch zu kurzlebig, scheitert dieser Ansatz.^[307] Weiterhin wird der Transmissionskoeffizient κ in der Regel gleich eins gesetzt, was bedeutet,

dass jedes Molekül, das genügend Energie erhält, um den Übergangszustand zu erreichen, diesen auch einnimmt und nicht wieder zurück in den Ausgangszustand fällt.^[308] In der Realität ist dieser Wert vermutlich aber meistens kleiner als eins und der Weg zum Übergangszustand dementsprechend reversibel. Aus diesem Grund ist die klassische Eyring-Theorie zwar nicht geeignet, um absolute Werte vorherzusagen, allerdings werden die Relationen recht gut wiedergegeben, wie Abbildung 25 veranschaulicht.

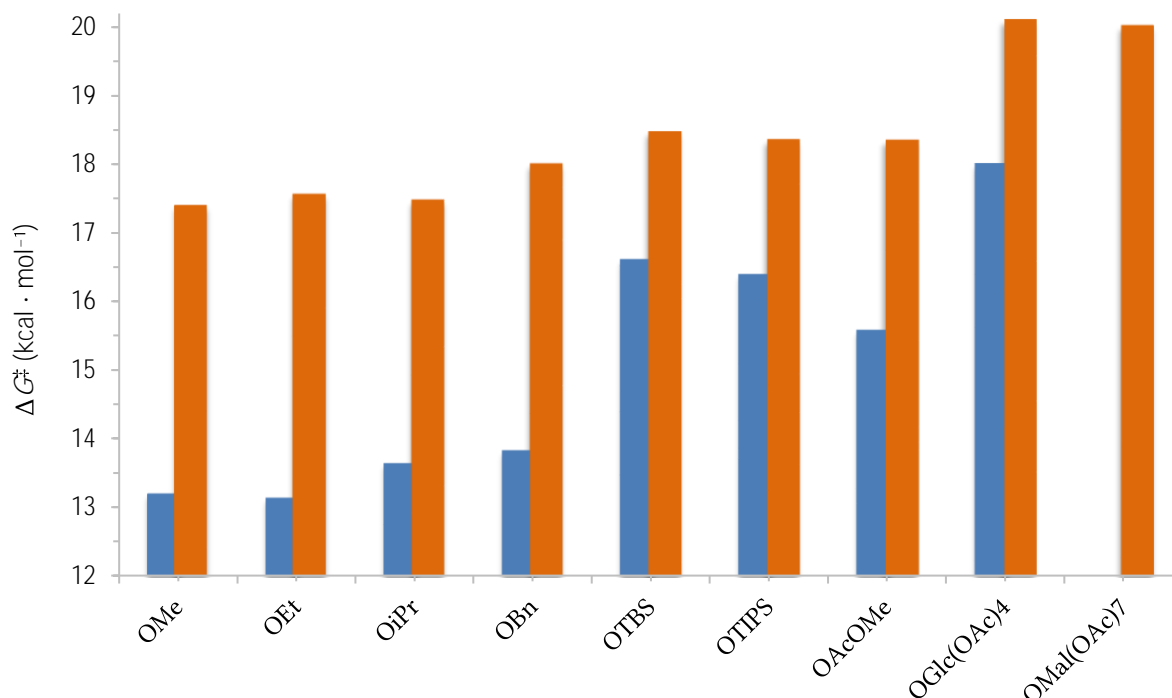


Abbildung 25: Vergleich der theoretischen (blau) und experimentellen (orange) freien Aktivierungs-energien der Thermolyse verschiedener Naphthalin-EPOs.

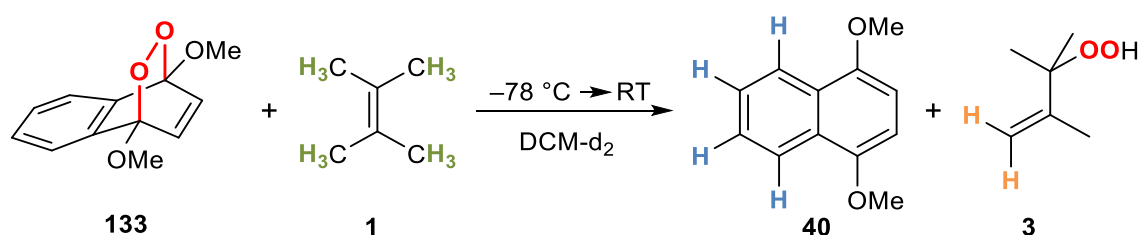
Mit Ausnahme der Ethoxy-Verbindung **136** erlaubt die Theorie im Rahmen der hier untersuchten Substanzen eine valide Abschätzung darüber, wie leicht die EPOs im Vergleich zu anderen EPOs thermolysieren. Man erkennt, dass bei den hier verwendeten *O*-substituierten EPOs keine pauschale Aussage darüber getätigt werden kann, dass hauptsächlich der sterische Anspruch des Rests für die Stabilität verantwortlich ist. Zwar stimmt diese Aussage im Allgemeinen bei dem Vergleich relativ unterschiedlicher Systeme (Alkoxy / Silyloxy), allerdings darf innerhalb dieser Gruppen wohl auch die Elektronendichte nicht vernachlässigt werden. Das Benzyloxysystem **138** hat beispielsweise einen ähnlichen sterischen Anspruch wie das Ethoxyderivat **136**, weist aber eine höhere freie Aktivierungsenthalpie auf, was zu einer höheren Aktivierungsenergie für die Thermolyse führt. Auch die Glycoside sind sterisch nicht deutlich anspruchsvoller als die Silyloxysysteme,

wie die berechneten Strukturen belegen. Ihre Stabilität liegt daher auch zu einem wesentlichen Teil in der elektronischen Struktur des Systems begründet: elektronenarme EPOs sind besser stabilisiert als elektronenreiche.

Ein weiterer Faktor, der bei der Betrachtung der Thermostabilität beachtet werden muss, ist die molare Masse der einzelnen Systeme. So steigt mit zunehmender Molmasse potentiell die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, sodass die zugeführte Energie effizienter auf das Molekül verteilt werden kann, um die peroxidische Bindung zu stabilisieren. So lassen sich beispielsweise die relativ großen Sprünge der Aktivierungsenergien zwischen Alkoxy-, Silyloxy- und Kohlenhydrat-Derivaten erklären. Andererseits ist z.B. der Unterschied zwischen dem Glucosesystem **150** und dem Maltosesystem **151** mit ca. 580 g/mol (67%) zwar eklatant, doch sind die Aktivierungsenergien beider Systeme nahezu gleich. Der genaue Einfluss der molaren Masse auf die Thermostabilität des EPOs muss daher in künftigen Experimenten weiter untersucht werden.

5.3 Singulett-Sauerstoffausbeuten

Mit dem Wissen über die Stabilitäten der *O*-substituierten Naphthalin-EPOs können diese nun gezielt als Singulett-Sauerstoffdonoren unter milden Bedingungen verwendet werden. Zur Bestimmung der $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten wurde Tetramethylethylen (**1**, TME), ein sehr viel schneller mit $^1\text{O}_2$ reagierender Akzeptor verwendet. Dazu wurde der EPO-Reaktionslösung ein Aliquot entnommen, mit einer Lösung von TME (**1**, 20 eq) versetzt und langsam unter Abdunkelung von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur erwärmt. TME (**1**) reagiert irreversibel sowie selektiv mit $^1\text{O}_2$ zu 1,1,2-Trimethylallylhydroperoxid (**3**) und kann daher als Nachweisreagenz verwendet werden (Schema 43, Abbildung 26).^[272]



Schema 43: Irreversibler $^1\text{O}_2$ -Transfer von dem EPOs **133** auf TME (**1**). Farbcodes siehe Abbildung 25.

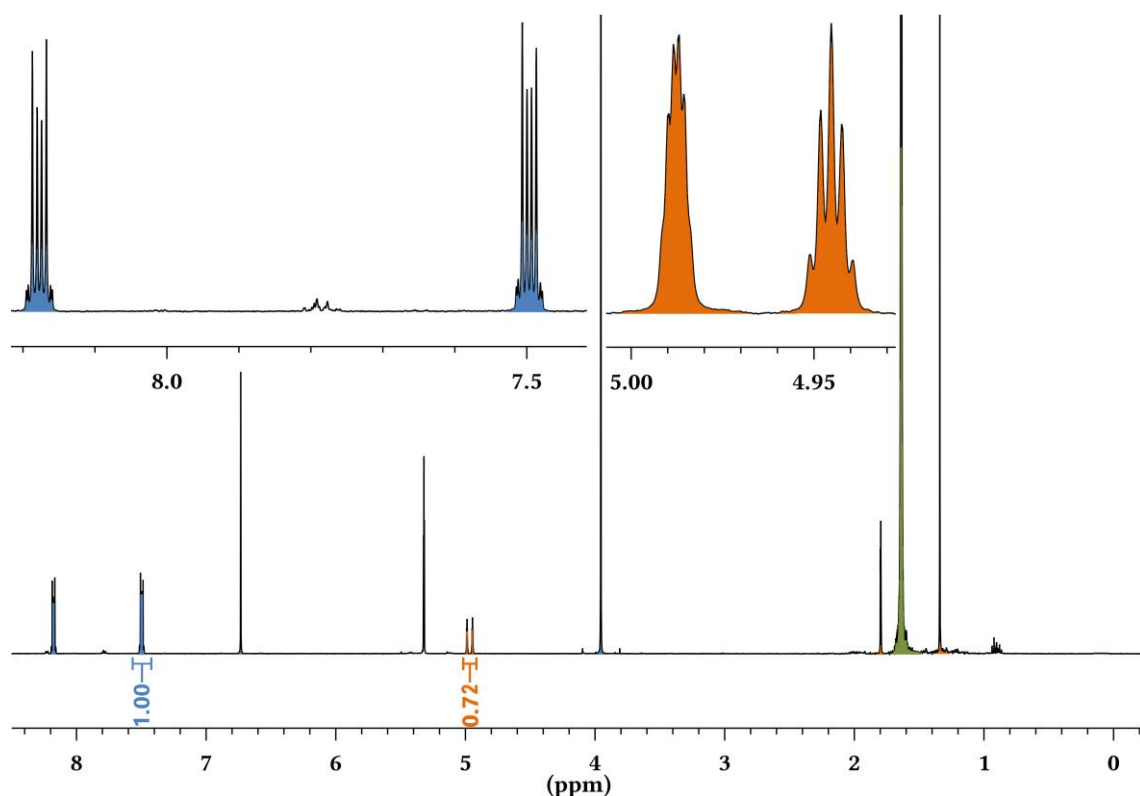


Abbildung 26: NMR-Spektrum nach $^1\text{O}_2$ -Transfer von dem EPOs **133** auf TME (grün). Bestimmung der $^1\text{O}_2$ -Ausbeute anhand des Integralverhältnisses von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**, blau) und 1,1,2-Trimethylallylhydroperoxid (**3**, orange).

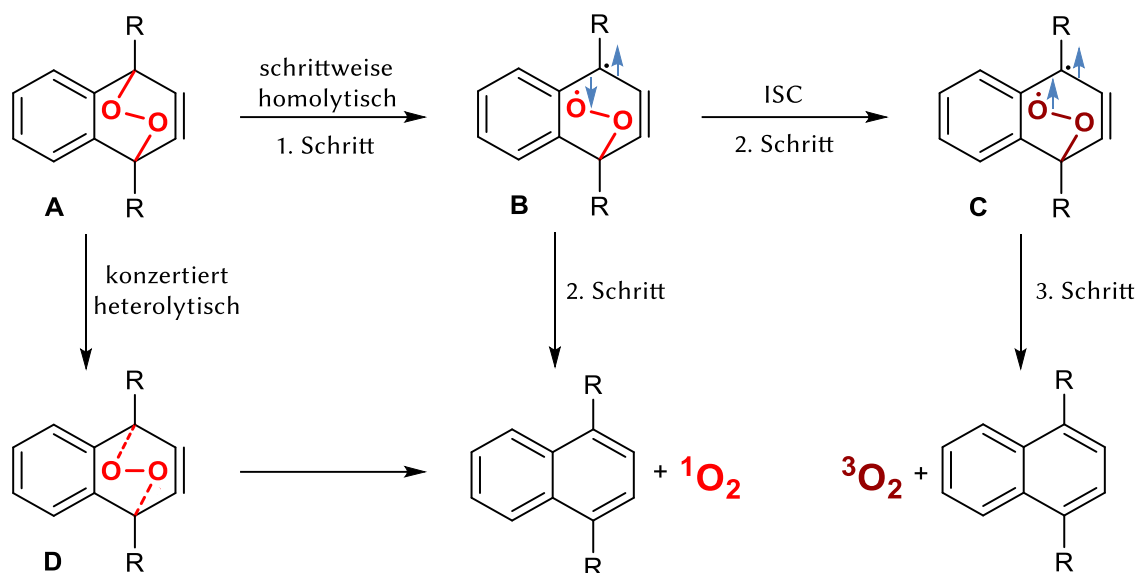
Unter der Annahme, dass vor Zugabe des Akzeptors das Naphthalin komplett zu seinem korrespondierenden EPO umgesetzt wurde (NMR-Nachweis), kann anschließend die $^1\text{O}_2$ -Ausbeute anhand des Signalverhältnisses von parentalem Naphthalin zu oxidiertem TME (**1**) bestimmt werden. Das Protonenintegral des parentalen Naphthalins wird an C-6- und C-7-Position (blau) ins Verhältnis zum Integral der zwei Protonen der terminalen Doppelbindung des Hydroperoxids **3** (orange) gesetzt. In diesem Beispiel ergibt sich eine $^1\text{O}_2$ -Ausbeute von 72%. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Singulett-Sauerstoffausbeuten der Naphthalin-EPOs nach der Thermolyse.^a

Eintrag	Edukt	R	η_{parental} (%)	η ($^1\text{O}_2$) (%)	ΔS^\ddagger (cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
1	133	OMe	98 ± 1	71 ± 1	-14.46 ± 0.14
2	136	OEt	95 ± 2	71 ± 2	-15.56 ± 0.21
3	137	O ⁱ Pr	97 ± 1	69 ± 2	-11.75 ± 0.17
4	138	OBn	96 ± 1	73 ± 1	-17.03 ± 0.19
5	143	OTBS	98 ± 1	65 ± 1	-9.72 ± 0.28
6	144	OTIPS	99 ± 1	66 ± 1	-7.98 ± 0.16
7	145	OAc / OMe	58 ± 4	39 ± 3	-30.48 ± 1.95
8	150	OGlc(OAc) ₄	97 ± 1	68 ± 1	-6.52 ± 0.26
9	151	OMal(OAc) ₇	97 ± 2	67 ± 1	-5.78 ± 0.15

^a Mindestens vier Übertragungsreaktionen je Verbindung.

Typische gute $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten bei Naphthalin-EPOs liegen je nach Lösungsmittel bei 60–80%.^[79,81,309] Bei den hier untersuchten Endoperoxiden ist sie mit 65–73% gut. Der einzige Ausreißer ist das unsymmetrisch substituierte Derivat **145**. Wie bereits bei den kinetischen Untersuchungen beobachtet, zeigt sich auch hier, dass diese Verbindung neben der Cycloreversion noch mindestens über einen weiteren Reaktionspfad zerfällt. Bezieht man jedoch die Singulett-Sauerstoffausbeute auf die Ausbeute der parentalen Spezies, erhält man 67%, womit ebenfalls eine moderate bis gute $^1\text{O}_2$ -Ausbeute erhalten wird. In der Literatur und auch bei den hier gezeigten Singulett-Sauerstoffdonoren werden keine $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten nahe 100% erreicht. Dieser Umstand kann über den Mechanismus der Thermolyse erklärt werden. Ein Teil des freiwerdenden Sauerstoffs wird als Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) abgegeben (Schema 44).^[272]



Schema 44: Reaktionspfade bei der Cycloreversion eines Naphthalin-EPOs.

Demnach existieren für Naphthalin-EPOs hauptsächlich zwei Möglichkeiten der Thermolyse. Bei dem konzertierten Pfad (zu **D**) werden die beiden C-O-Bindungen im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion simultan (konzentriert) gespalten und es wird direkt Singulett-Sauerstoff produziert.

Bei dem schrittweisen Weg führt die homolytische Spaltung einer der beiden C-O-Bindungen zu einer diradikalischen Zwischenstufe im Singulettzustand (**B**), das ebenfalls $^1\text{O}_2$ freigegeben kann. Ist dieses Intermediat allerdings ausreichend stabil und die Spin-Bahn-Kopplung des Sauerstoffradikals effektiv genug,^[310] kann sich aus ihm über Interkombination ein Tripletttrradikal (**C**) bilden. Aus diesem entsteht ausschließlich $^3\text{O}_2$. Hierzu wurde in der Literatur bereits auf empirischer Basis ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsentropie und der Singulett-Sauerstoffausbeute hergestellt.^[311] Betrachtet man klassische Retro-Diels-Alder-Reaktionen wie die konzertierte Cycloreversion von Dicyclopentadien, so werden Aktivierungsentropien (ΔS^\ddagger) von -1 bis $-2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Bei einer klassischen diradikalischen Fragmentierung wie der Retro-[2+2]-Cycloaddition von Cyclobutan erhält man ΔS^\ddagger -Werte von $+7$ bis $+9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[312] Daraus lässt sich ableiten, dass Reaktionen, mit einer höheren Wahrscheinlichkeit über den Reaktionspfad zum diradikalischen Intermediat **B** ablaufen, eine hohe Aktivierungsentropie aufweisen müssen. Sie produzieren somit potentiell weniger $^1\text{O}_2$ als Reaktionen, die über eine niedrige Aktivierungsentropie verfügen. Somit lassen sich auch die relativ hohen $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten der Naphthaline dieser Arbeit erklären. Die durchweg negativen Entropien zeigen, dass die Thermolyse der EPOs hauptsächlich über den konzertierten Pfad erfolgen muss.

So weisen die Systeme mit den niedrigsten Aktivierungsentropien (OBn, OEt, OMe) die höchsten $^1\text{O}_2$ -Ausbeuten auf, während die Glycoside (Einträge 8 und 9) und vor allem die Silyloxyderivate (Einträge 5 und 6) den geringsten Anteil an Singulett-Sauerstoff abgeben. Hierbei fällt auf, dass die Silyloxysysteme weniger $^1\text{O}_2$ liefern als die Glycoside, obwohl letztere die niedrigsten Aktivierungsentropien aufweisen. Eine Erklärung dafür könnten die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse aufgrund der Substituenten sein. Da Radikale wie Elektronenmangelverbindungen zu behandeln sind, würde das Intermediat **B** durch die stark elektronenschiebenden Silyloxygruppen besser stabilisiert werden als durch die Kohlenhydratsubstituenten. Mit steigender Stabilität des Diradikals steigt dessen Lebenszeit und somit auch die Wahrscheinlichkeit, durch Interkombination (ISC) in den Triplettzustand zu wechseln. In der Folge wird weniger Singulett-Sauerstoff abgegeben. Die $^1\text{O}_2$ -Ausbeute der Isopropoxyverbindung **137** ist mit 69% ebenfalls relativ niedrig im Vergleich zu den anderen Alkoxyderivaten (71–73%). Als elektronenreichste Verbindung könnte aber auch hier eine erhöhte Stabilisierung der diradikalischen Zwischenstufe **B** die Ursache sein.

Insgesamt sind die Unterschiede der Singulett-Sauerstoffausbeuten mit einer Spanne von lediglich 9% jedoch als relativ klein zu bezeichnen, weshalb die kleinen Differenzen zwischen den einzelnen EPOs mit Vorsicht bewertet werden müssen. Eine grobe Tendenz für den Zusammenhang zwischen Aktivierungsentropie und Singulett-Sauerstoffausbeute lässt sich dennoch erkennen.

5.4 Stereoselektive Photooxygenierung

Bei der Photooxygenierung des symmetrisch substituierten Naphthalinglycosids **95** zeigte das NMR-Spektrum eine auffällige Verdopplung des Signalsatzes sowohl der aromatischen als auch der Kohlenhydratsignale. Die Intensität der zwei Signalgruppen betrug dabei 1:1. Das parentale Naphthalin wies hingegen lediglich einen einfachen Signalsatz auf (Abbildung 27).

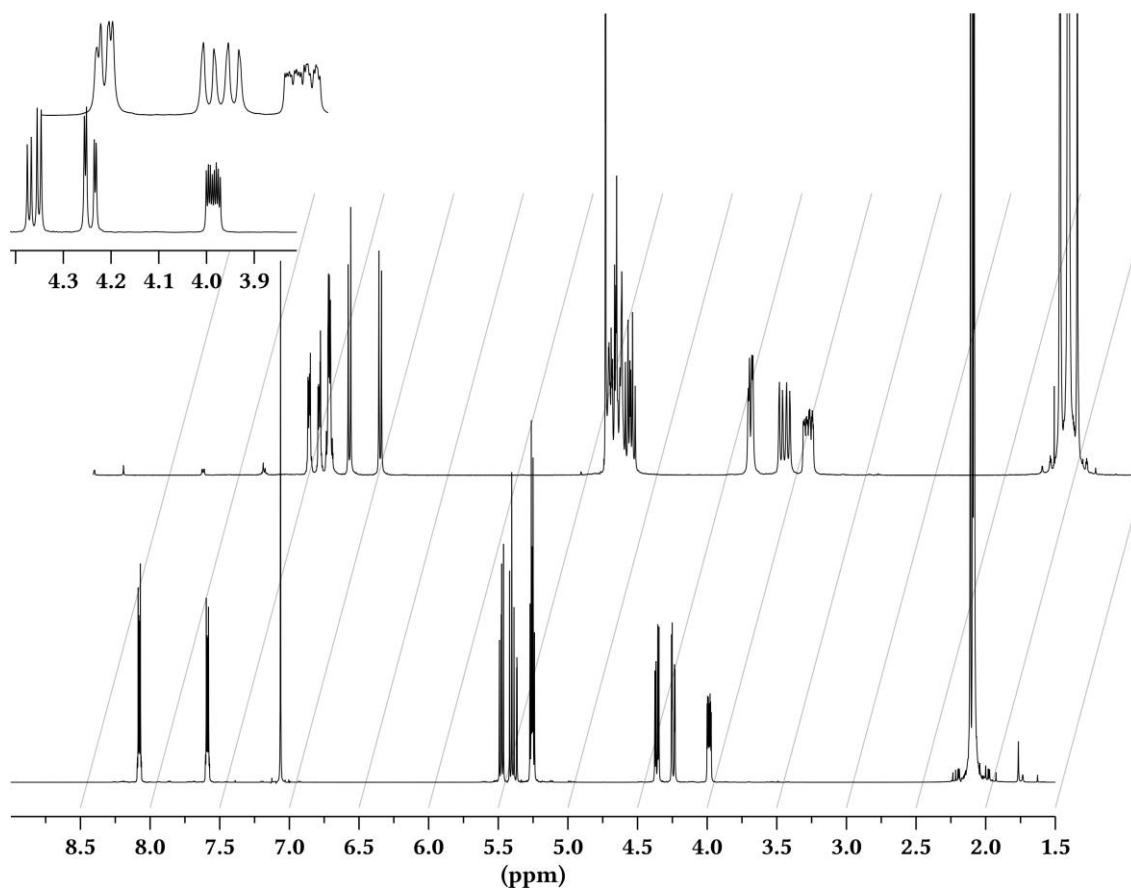


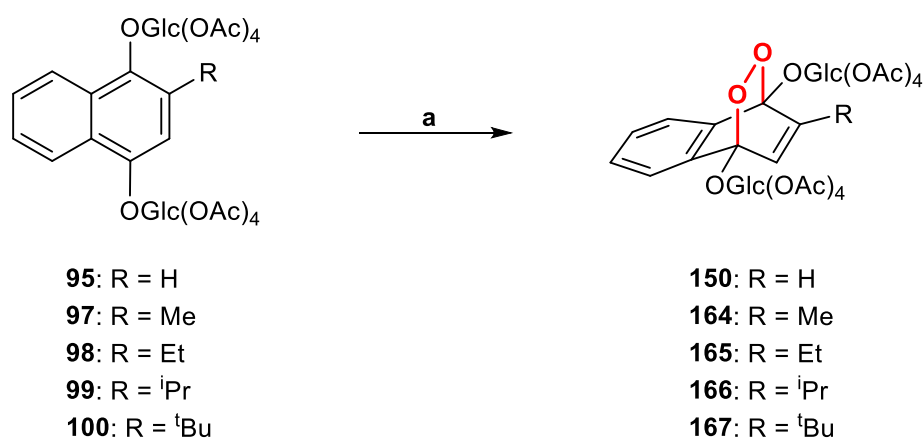
Abbildung 27: NMR-Spektren des disubstituierten Glycosids **95** (unten) und seines korrespondierenden EPOs **150** (oben).

Diese Aufspaltung lässt sich mit der Ausbildung eines bevorzugten Rotamers erklären. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Kohlenhydratsubstituenten, wird die sterische Spannung dadurch reduziert, dass sich die Glucosereste auf unterschiedlichen Seiten der aromatischen Ringebene befinden. Daraus folgt, dass z.B. eigentlich chemisch äquivalente Protonen des Aromaten einer ungleichen elektronischen Umgebung ausgesetzt sind. Dies lässt sich besonders gut an den Signalen der Protonen beobachten, die in direkter Nachbarschaft zu den Glucoseresten stehen (Abbildung 27, 6.95 / 7.25 ppm).

In diesem Zusammenhang wäre es interessant, einen $^1\text{O}_2$ -Donor zu verwenden, der eine sterische Information bei der Singulett-Sauerstoffabgabe übermittelt. Würde man ein

unsymmetrisches Naphthalin verwenden, könnte bei der Photooxygenierung ein Diastereomer bevorzugt gebildet und relativ leicht identifiziert werden. Da die Naphthalin-EPOs der Glycoside **95** und **96** am stabilsten gegenüber der Thermolyse und aufgrund ihrer potentiellen Wasserlöslichkeit die vielseitigsten $^1\text{O}_2$ -Donoren sind, wurden das Glucose-Derivat **150** bzw. dessen parentales Derivat **95** modifiziert. Um etwaige Stereoisomere voneinander zu trennen, sollte die Stabilität weiter erhöht werden. Das wäre auch für biologische Systeme mit Temperaturen über $30\text{ }^\circ\text{C}$ relevant. In Kapitel 5.2.2 (Schema 41) wurde bereits beschrieben, dass sich dies durch Alkylreste in *peri*- oder *ortho*-Stellung zum 1-Substituenten erreichen lässt. Besonders leicht lässt sich 1,4-Naphthochinon (**38**) in 2-Position alkylieren, sodass die daraus resultierenden β -Glycoside bequem synthetisiert und photooxygeniert werden konnten (Schema 45).

Der 2-Substituent erfüllt dabei zwei wichtige Funktionen. Zum einen erhöht die Substitution die Stabilität des korrespondierenden EPOs, zum anderen entsteht so ein unsymmetrisches Naphthalin.



Schema 45: Photooxygenierung von **95** sowie der *ortho*-alkylierten Naphthalinglycoside **97–100**. a) O_2 , TPP, $h\nu$, DCM, $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 93–99%.

Da sich bereits das unsubstituierte Glycosid **150** als sehr thermostabil erwiesen hat und die Alkylierung die Stabilität der EPOs gegenüber der Thermolyse weiter erhöht, konnten die Photooxygenierungen bei höheren Temperaturen als üblich durchgeführt werden ($-10\text{ }^\circ\text{C}$ statt $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Dies führt zu deutlich praktikableren Reaktionsbedingungen.

Wie das unsubstituierte Glycosid **95** wurden auch die 2-substituierten Glycoside **97–100** ohne Nebenreaktionen quantitativ zu den korrespondierenden EPOs **164–167** umgesetzt. Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten mit Ausnahme von R = H jeweils zwei

Diastereomere (Abbildung 28). Erfreulicherweise konnte für R = Me / Et / ⁱPr die Bildung je eines Diastereomers im hohen Überschuss beobachtet werden (Spektren c-e, orange).

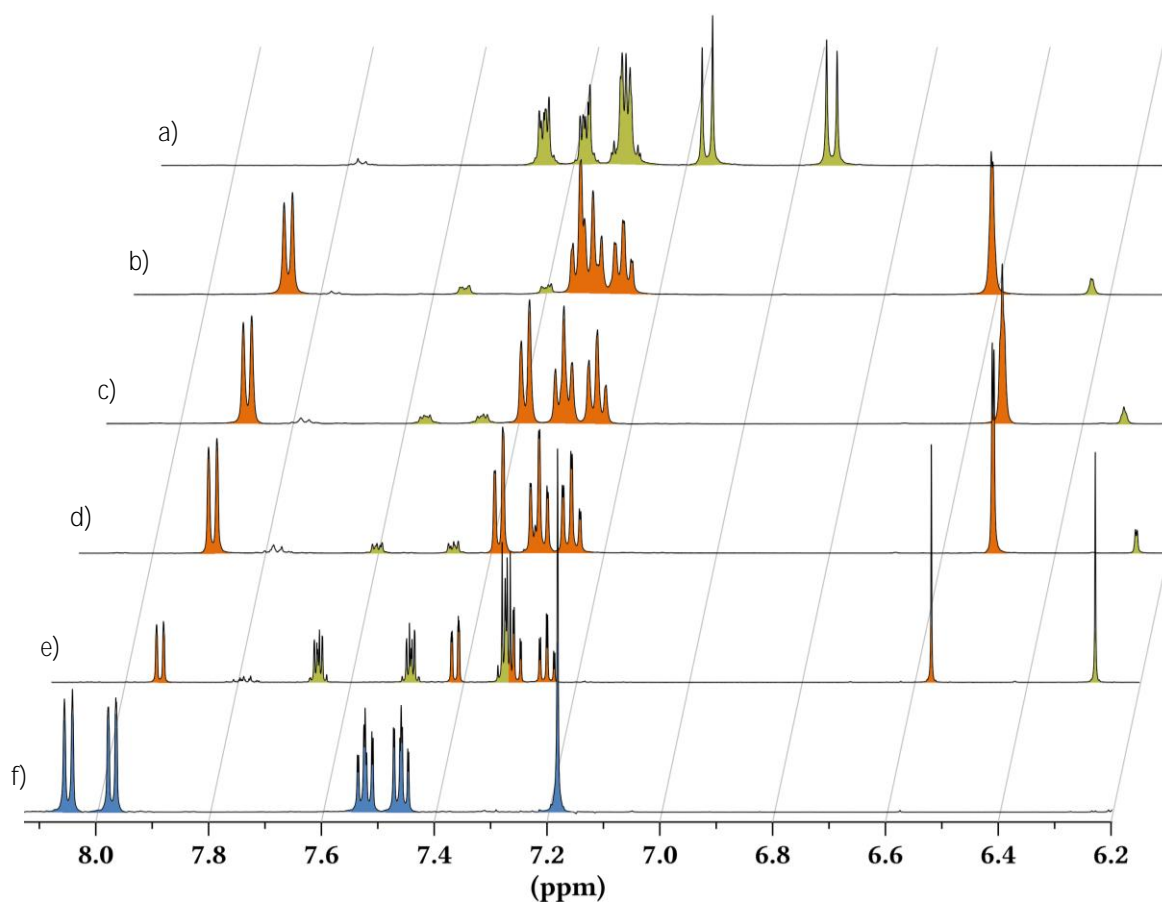


Abbildung 28: NMR-Spektren der EPOs 2-alkylierter (R) Naphthalinglycoside. a) EPO **150** (R = H). b) EPOs **164a** und **164b** (R = Me). c) EPOs **165a** und **165b** (R = Et). d) EPOs **166a** und **166b** (R = ⁱPr). e) EPOs **167a** und **167b** (R = ^tBu). f) Parentale Spezies **100** (blau, R = ^tBu). b–e) Hauptisomer orange, Nebenisomer grün.

Eine Erklärung wäre, dass die Einführung eines Alkylrests in 2-Position zu einer Konformation der Glycosidsubstituenten führt, die den Angriff des Singulett-Sauerstoffs von einer Seite des aromatischen Rings erschwert und somit der Angriff auf der gegenüberliegenden Seite bevorzugt stattfindet. Die Röntgenkristallstrukturanalyse des ⁱPr-Derivats **99** stützt diese Vermutung (Abbildung 29). So zwingt der Isopropylrest in *ortho*-Position den Glucosesubstituenten nach unten auszuweichen, wodurch die untere Seite des Aromaten sterisch stärker abgeschirmt wird als die obere.

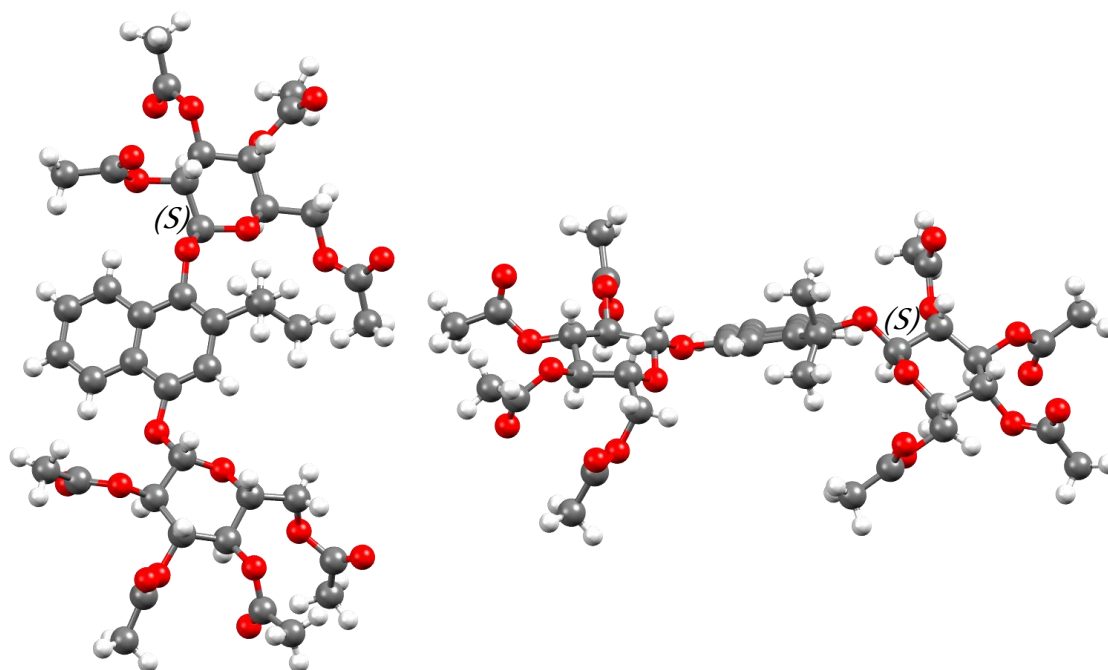


Abbildung 29: Röntgenkristallstrukturanalyse des ⁱPr-substituierten Glycosids **99**; links: senkrecht auf den Naphthalinring blickend; rechts: entlang der Naphthalinringebene blickend.

Interessanterweise steht dem jedoch der Befund entgegen, dass das Diastereomerenverhältnis für $R = {}^t\text{Bu}$ nicht wie bei den anderen Substraten 9:1, sondern 1:1 beträgt (Abbildung 28, Spektrum e). Um zu verdeutlichen, dass hier tatsächlich Diastereomere und nicht Edukt und Produkt nebeneinander vorliegen, wurde das Spektrum der parentalen ^tBu-Spezies **100** ebenfalls abgebildet (Spektrum f, blau). Das Diastereomerenverhältnis kann daher nicht allein mit der Sterik begründet werden, sonst müsste der ^tBu-Rest zu einem noch höheren Überschuss des Hauptisomers (orange) führen als z.B. der ⁱPr-Substituent. Vielmehr scheinen die Reaktionsbedingungen und die Stabilitäten der korrespondierenden EPOs einen Einfluss auf die Produktverteilung zu haben. Aus diesem Grund wurden in Analogie zu den anderen *O*-substituierten Naphthalin-EPOs die Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Hierbei gelang es im Vorfeld, die Diastereomere des photooxygenierten ^tBu-Derivats **167** voneinander zu trennen und isoliert zu betrachten. Die anderen EPOs wurden in dem in Abbildung 28 dargestellten Produktverhältnis thermolysiert (Tabelle 11). Die Thermolyse aller Verbindungen fand in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan (CD_2Cl_4) statt, da der untersuchte Temperaturbereich teilweise über dem Siedepunkt von Dichlormethan lag.

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse der glycosidischen Naphthalin-EPOs bei verschiedenen Temperaturen. ^a

Eintrag	Edukt	R	k_{-1} (10^{-3} s^{-1})										
			277 K	285 K	293 K	301 K	313 K	323 K	333 K	343 K	353 K	363 K	373 K
1	150	H	1.05	2.55	6.49	15.13	-	-	-	-	-	-	-
2	164	Me	0.26	0.70	1.76	4.18	-	-	-	-	-	-	-
3	165	Et	0.19	0.52	1.32	3.27	-	-	-	-	-	-	-
4	166	iPr	-	0.09	0.24	0.63	2.45	6.61	-	-	-	-	-
5	167a	tBu	-	-	-	-	-	-	0.15	0.48	1.43	3.82	9.95
	167b		-	-	-	-	-	0.21	0.65	1.90	4.94	12.83	-

^a Mindestens vier Einzelmessungen je Substrat und Temperatur.

Tabelle 11 zeigt eine deutliche Korrelation zwischen der Größe der Alkylsubstituenten und der Geschwindigkeitskonstante bei der Thermolyse. Dabei wird ein Bereich von mehr als zwei Größenordnungen umfasst, was den starken Einfluss der 2-Substituenten verdeutlicht. Um diesen Sachverhalt anschaulicher darzustellen, sind in Tabelle 12 einige ausgewählte Halbwertszeiten zusammengestellt. Weiterhin wurden mit Hilfe der Eyring-Gleichung die experimentellen freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger ($T = 298.15 \text{ K}$) bestimmt.

Tabelle 12: Halbwertszeiten der glycosidischen Naphthalin-EPOs bei der Thermolyse und freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger .

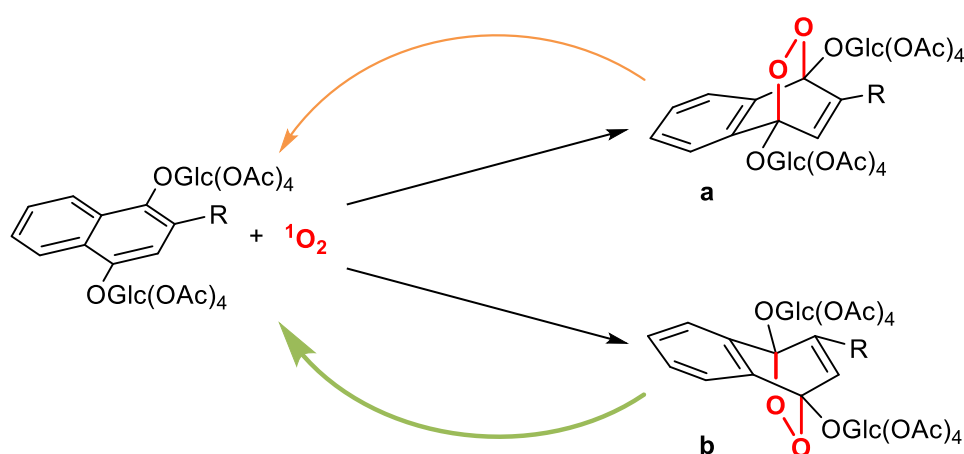
Eintrag	Edukt	R	$t_{1/2}$ (min)							ΔG^\ddagger (298 K) (kcal · mol ⁻¹)
			+4 °C	+12 °C	+20 °C	+50 °C	+60 °C	+80 °C	+100 °C	
1	150	H	11	5	2	-	-	-	-	20.11 ± 0.17
2	164	Me	44	17	7	-	-	-	-	20.87 ± 0.11
3	165	Et	61	22	9	-	-	-	-	21.03 ± 0.16
4	166	iPr	-	128	48	2	-	-	-	22.01 ± 0.24
5	167a	tBu	-	-	-	-	77	8	1	25.35 ± 0.22
	167b		-	-	-	55	18	2	-	24.28 ± 0.19

Tabelle 12 zeigt, dass die Einführung der Substituenten in 2-Position des Naphthalins zu einer höheren Halbwertszeit des korrespondierenden EPOs führt. Dies konnte bereits an 2-substituierten 1,4-Dimethylnaphthalinen gezeigt werden.^[81] Während das unsubstituierte System **150** bei 20 °C in ca. zwei Minuten zur Hälfte umgesetzt wird, liegt die Halbwertszeit des Methyl-Derivates **164** bei sieben und die des Ethyl-Derivates **165** bei neun Minuten. Der

Unterschied in der freien Aktivierungsenthalpie des Ethylderivats **165** zur *i*Pr-Spezies **166** ist mit $0.98 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleichsweise groß. Letztere ist derart stabil, dass selbst bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ noch Messungen der Geschwindigkeitskonstante bzw. Halbwertszeit möglich waren. Am auffälligsten sind jedoch die *t*Bu-Verbindungen **167a** und **167b**. Mit einem ΔG^\ddagger -Wert von 24.28 bzw. $25.35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind sie die mit Abstand stabilsten *O*-substituierten Naphthalin-EPOs, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden und zudem vollständig charakterisiert werden konnten.

Beide Verbindungen **167a** und **167b** reagieren bis zu einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Nebenreaktionen quantitativ zur parentalen Spezies zurück. Erst darüber hinaus wurde das resultierende NMR-Spektrum komplexer, was auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

Besonders herauszustellen ist jedoch, dass allein die Seite des $^1\text{O}_2$ -Angriffs zur Bildung und damit die Stereochemie des EPOs einen Unterschied der Halbwertszeit um den Faktor drei bis vier ausmacht. Die bei dieser Thermolyse festgestellten Stabilitätsunterschiede bieten eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen Produktverteilung bei der Photooxygenierung. So könnte bei den Naphthalinen mit den 2-Substituenten -Me / -Et / -*i*Pr (**164–167**) während der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff zu einem gewissen Grad auch eine Rückreaktion stattfinden, wodurch sich ein vorgelagertes Gleichgewicht herausbildet. Während zunächst also der Angriff des Singulett-Sauerstoffs in gleichem Maße an beiden Seiten des Aromaten erfolgt, würde die Labilität der Nebendiastereomere **b** im Sinne einer thermodynamischen Kontrolle zu einer Anreicherung des stabileren Hauptdiastereomers **a** führen (Schema 46).



Schema 46: Photooxygenierung 2-substituierter Naphthalinglycoside und Diastereomerenanreicherung aufgrund unterschiedlich schneller Thermolysen der Produkte **a** und **b**.

Zu einer ähnlichen Erklärung sind Adam et al. gekommen, als sie die diastereoselektive Photooxygenierung chiraler 1-Naphthylalkohole mit einem ^tBu-Rest in 2-Position untersucht haben.^[313] Hier wurde dieser Effekt jedoch nicht bei kleineren 2-Alkylsubstituenten beobachtet. Die EPOs des in dieser Arbeit untersuchten ^tBu-Derivats **167** sind hingegen derart stabil, dass das labilere Derivat **167a** keine nennenswerte Thermolyse während der Photooxygenierung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfährt. Somit wird hier ein 1:1-Diastereomergemisch erhalten.

Die Hypothese des vorgelagerten Gleichgewichts bzw. der daraus resultierenden Diastereomerenanreicherung musste jedoch verworfen werden, nachdem die Photooxygenierungen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wiederholt wurden und dieselben Produktverteilungen ergaben wie bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei dieser niedrigen Temperatur müssten beide möglichen EPOs hinreichend stabil sein, um keine Cycloreversion zu unterlaufen, das Diastereomerenverhältnis müsste dementsprechend für alle 2-substituierten Systeme bei ca. 1:1 liegen.

Ein weiterer für die beobachteten Diastereomerenverhältnisse könnte das π -Stacking zwischen den Naphthalinen sein. Da die Photooxygenierungen bei diesen Systemen im NMR-Maßstab stattfanden, ist die Konzentration hoch genug, um ein π -Stacking zu ermöglichen.^[314] Denkbar wäre, dass die Me-, Et- und ⁱPr-substituierten Systeme bevorzugt π - π -Komplexe aus zwei Molekülen bilden und somit hauptsächlich nur eine Seite für den Angriff von Singulett-Sauerstoff zur Verfügung steht, wodurch sich ein Isomer im deutlichen Überschuss bildet. Der ^tBu-Rest des Derivats **100** ist hingegen sterisch so anspruchsvoll, dass kein π -Stacking möglich ist. Dadurch liegen die parentalen Moleküle in Lösung frei vor und können in gleichem Maße von beiden Seiten durch ¹O₂ angegriffen werden.

Aufgrund der hohen Stabilität ist vor allem **167b** weniger als ¹O₂-Donor geeignet. Andererseits sind das labilere EPO **167a** sowie das ⁱPr-Derivat **166** bzw. deren korrespondierende de-*O*-acetylierte EPOs besonders für die Anwendung unter physiologischen Bedingungen interessant, da sie den Singulett-Sauerstoff nicht schlagartig, sondern relativ langsam frei geben und somit dessen Bioverfügbarkeit erhöhen.^[315] Ein weiterer Vorteil der hohen Stabilität ist, dass die ^tBu-EPOs **167a** und vor allem **167b** isoliert sowie für weitere Untersuchungen verwendet werden können. Hierbei ist vor allem interessant, die Geometrie der beiden ^tBu-EPOs **167a** und **167b** zu ermitteln, um Aussagen der Stabilität mit der Angriffsseite des Singulett-Sauerstoffs begründen zu können. Da eine Röntgenkristallstrukturanalyse bisher nicht gelang, wurden zwei indirekte Nachweismethoden genutzt.

Betrachtet man das Spektrum e in Abbildung 28, erkennt man, dass sich die Signale im aromatischen Bereich (7.2–8.0 ppm) der beiden EPOs **167a** und **167b** sehr stark voneinander

unterscheiden. Dies ist u.a. auf eine unterschiedliche Interaktion des Naphthalins mit den Glucosesubstituenten zurückzuführen. Gerade die Protonen des aromatischen Rings können jedoch höchstens über den Raum mit den Protonen der Pyranosen interagieren, sodass eine klassische Messmethode, die nur skalare Kopplungen (über benachbarte Bindungen) berücksichtigt, nicht ausreicht, um die Struktur aufzuklären.

Aus diesem Grund wurden die EPOs **167a** sowie **167b** säulenchromatografisch getrennt und einer H-H-NOESY-Messung unterzogen. Dies ist ein NMR-spektroskopisches Verfahren, bei dem der Kern-Overhauser-Effekt (NOE) genutzt wird, um Wechselwirkungen zwischen Kerndipolen über den Raum nachzuweisen (Abbildung 30).

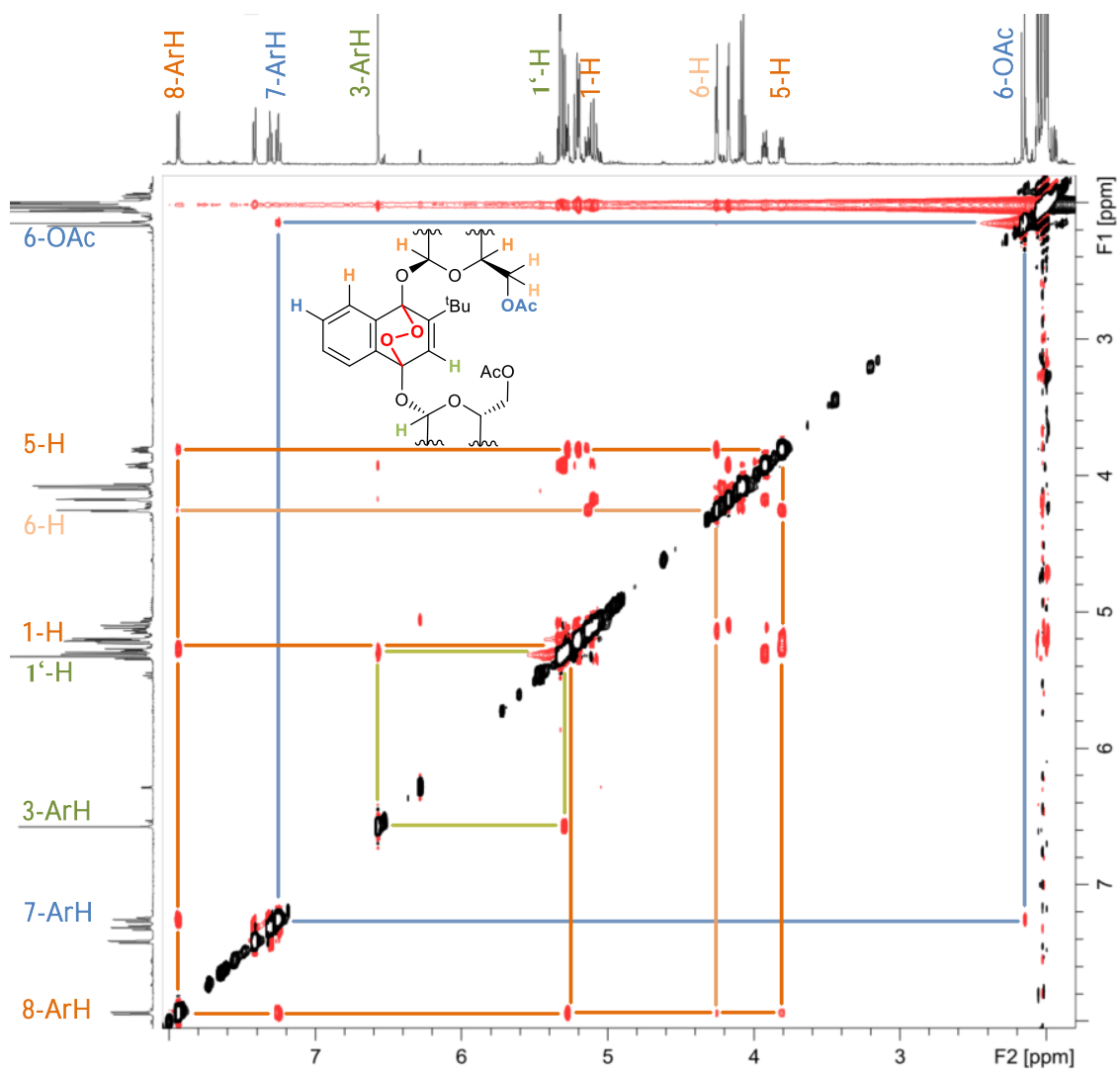


Abbildung 30: NOESY-Spektrum des EPOs **167a**. Die relevanten Protonen mit Wechselwirkungen über den Raum sind farbig markiert.

Hierbei sind die relevanten Interaktionen (Aromat – Substituent) farbig markiert. Nachdem die Protonen und Kohlenstoffatome der Verbindung **167a** zuvor bereits vollständig

zugeordnet wurden, können nun im NOESY-Spektrum die räumlichen Wechselwirkungen zwischen dem Aromaten und seinen Substituenten identifiziert werden. So interagieren der anomere Wasserstoff (1-H) sowie der Wasserstoff in 5-Position (5-H) des Kohlenhydrats in *ortho*-Stellung zur ^tBu-Gruppe mit dem aromatischen 8-Proton (8-ArH, orange).

Auch ein Wasserstoff der CH₂-Gruppe (6-H) des Zuckers wechselwirkt mit dem 8-Proton des Naphthalins, allerdings nur schwach (hellorange).

Die 6-Acetylgruppe (6-OAc) des oberen Kohlenhydratsubstituenten ist im Vergleich zu allen anderen Acetylgruppen des Moleküls mit 2.14 ppm besonders tieffeldverschoben, muss also durch den Ringstrom des Aromaten teilweise entschirmt werden. Dieser Befund deckt sich mit dem Kreuzsignal zu dem 7-Wasserstoff des Aromaten (7-ArH, blau) mit dieser Acetylgruppe. Hier wird bereits deutlich, dass die schematische Darstellung der Verbindung **167a** in Abbildung 30 die Ergebnisse des NOESY-Experiments nicht widerspiegelt, da hier die Acetylgruppe zu weit von seinem Wechselwirkungspartner entfernt ist. Auf der anderen Seite des Aromaten besteht ein Kreuzsignal zwischen dem Singulett des Aromaten (3-ArH) und dem zweiten anomeren Wasserstoff (1'-H, grün).

Bei dem labileren Derivat **167b** wurden im NOESY-Spektrum weniger Wechselwirkungen zwischen dem Aromaten und den Substituenten festgestellt als bei Verbindung **167a** (Abbildung 31).

Analog zu dem EPO **167a** wechselwirken auch bei **167b** das aromatische 3-Proton (ArH-3) und der anomere Wasserstoff des unteren Substituenten (1'-H, grün). Der gegenüberliegende Substituent liegt nun in einer anderen elektronischen Umgebung als noch im stabileren EPO **167a**. Das wird vor allem anhand der 2-Acetylgruppe (2-OAc) deutlich, die nun die am stärksten entschirmte Acetylgruppe darstellt. Wahrscheinlich liegt nun diese im Bereich des Ringstroms des äußeren aromatischen Rings. Das Kreuzsignal mit dem 8-Proton des Naphthalins (8-ArH, orange) bestätigt diese Annahme. Weiterhin interagiert auch das anomere Proton (1-H) mit dem Aromaten.

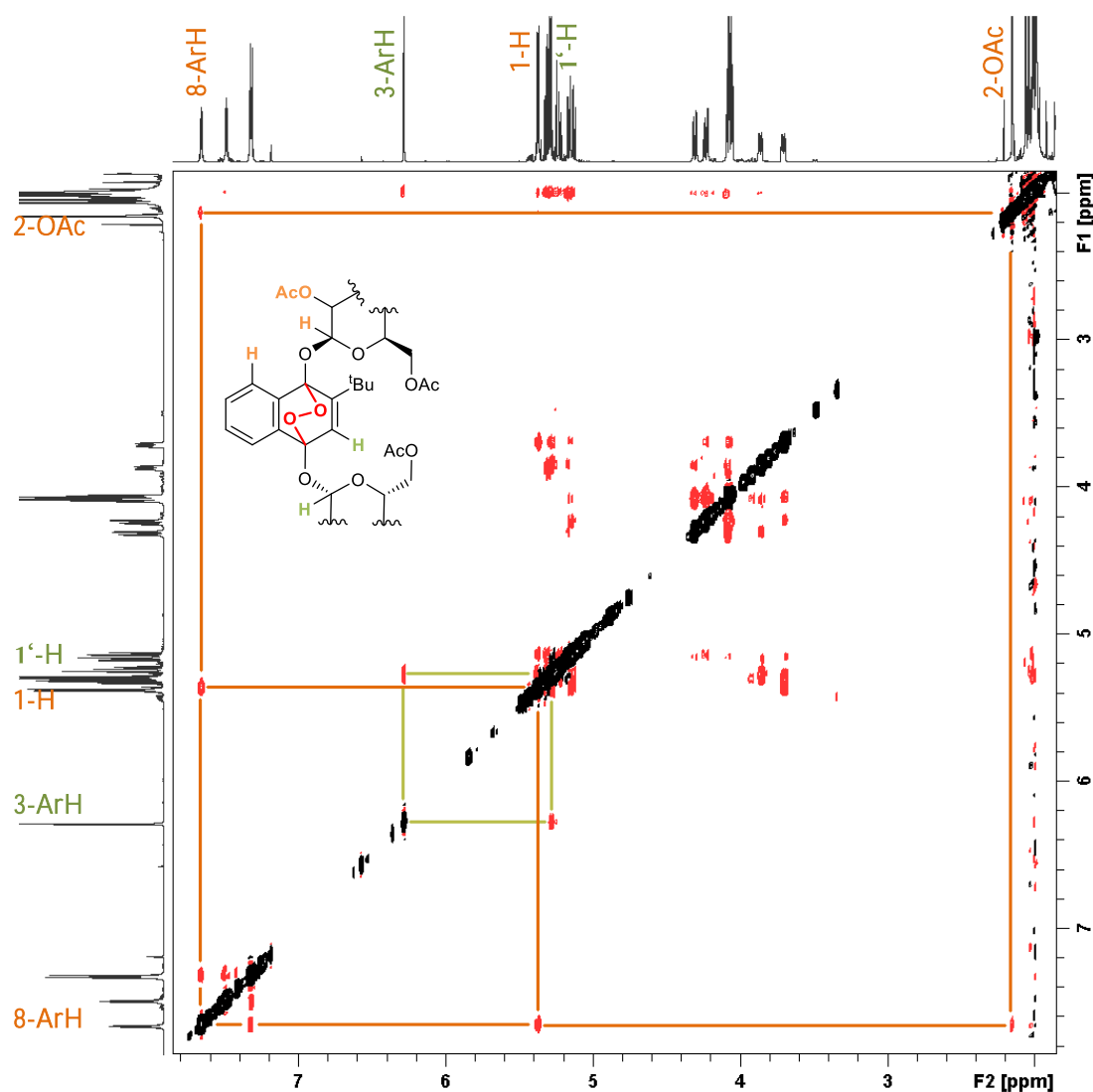


Abbildung 31: NOESY-Spektrum des EPOs **167b**. Die relevanten Protonen mit Wechselwirkungen über den Raum sind farbig markiert.

Auf Grundlage dieser Befunde sollten nun die Strukturen der EPOs **167a** und **167b** mittels quantenchemischer Rechnungen ermittelt werden. Hierzu wurde zunächst die Struktur des parentalen ^tBu-Glycosids **100** in Anlehnung an die RKSA-Struktur der ⁱPr-Spezies **99** (Abbildung 29) berechnet und optimiert. Davon ausgehend wurden die zwei diastereomeren EPOs **167a** sowie **167b** erzeugt und ebenfalls optimiert (Abbildungen 32 und 33).

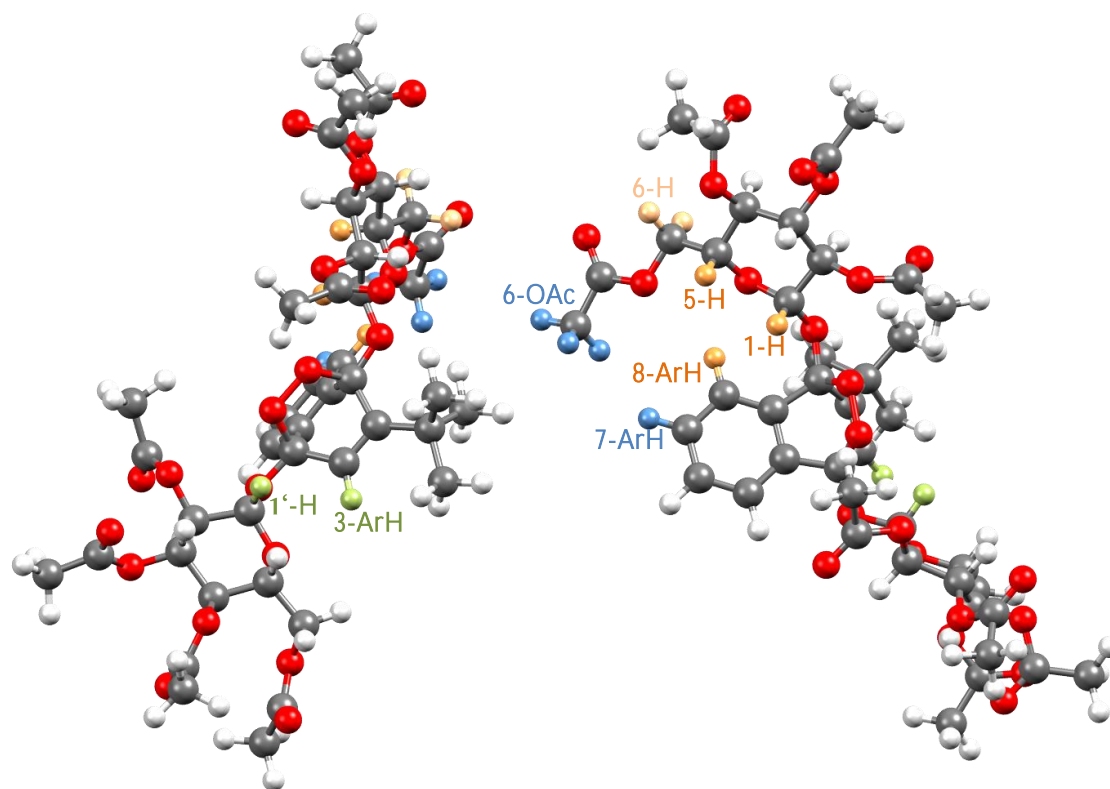


Abbildung 32: Berechnete Struktur des ¹Bu-EPOs **167a** (B3LYP/6-31G*). Die dem NOESY-Spektrum entnommenen Wechselwirkungen über den Raum sind jeweils mit derselben Farbe markiert.

Hierbei ergab sich eine Differenz der absoluten Energien von $3.56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die energieärmere und somit stabilere Konfiguration wurde zunächst dem experimentell stabileren EPO **167a** zugewiesen. Sofern die theoretischen Strukturen dem Experiment entsprechen, müssten die im NOESY-Spektrum (Abbildung 30) ermittelten Wechselwirkungen auch in der Theorie durch die räumliche Nähe der betreffenden Protonen deutlich werden (Abbildung 32). Tatsächlich finden sich die Wechselwirkungen des NOESY-Spektrums für Verbindung **167a** in der berechneten Struktur wieder. Aus Abbildung 32 wird sogar deutlich, dass die Protonen der CH_2 -Gruppe (6-H) aufgrund der größeren Entfernung ein schwächeres Kreuzsignal zum 8-Proton des Aromaten (8-ArH) aufweisen müssen als 1-H und 5-H. Außerdem bestätigt sich die Annahme, dass sich die Acetylgruppe 6-OAc im Einflussbereich des Ringstroms befinden muss und somit eine höhere chemische Verschiebung aufweist als die anderen Acetylgruppen.

Die weniger stabile Struktur wurde dem EPO **167b** zugewiesen, sie ist in Abbildung 33 dargestellt.

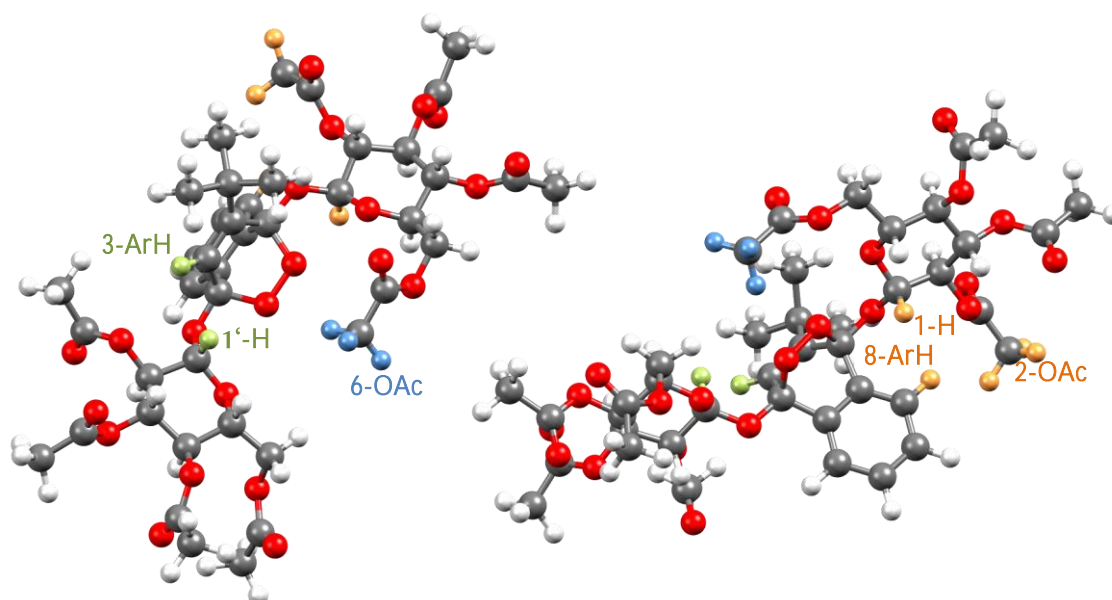


Abbildung 33: Berechnete Struktur des ^1Bu -EPOs **167b** (B3LYP/6-31G*). Die dem NOESY-Spektrum entnommenen Wechselwirkungen über den Raum sind jeweils mit derselben Farbe markiert.

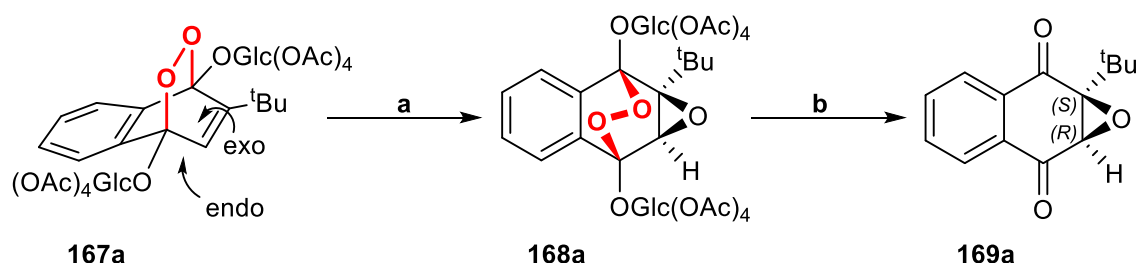
Auch hier entspricht die berechnete Struktur dem experimentellen Ergebnis. Der Glucosesubstituent in *ortho*-Stellung zur ^1Bu -Gruppe ist hier im Vergleich zu dem EPO **167a** um ca. 160° entlang der glycosidischen C-O-Bindungsachse gedreht. Dadurch ist in dem EPO **167b** die 2-OAc-Gruppe von dem Ringstrom des Aromaten betroffen und wechselwirkt zudem mit dem 8-Proton des Naphthalins (8-ArH, orange). Im Gegenzug ist die 6-OAc-Gruppe weitestgehend isoliert, sodass hier im NOESY-Spektrum keine Kreuzsignale zu dem Aromaten erkennbar sind (6-OAc, blau). Die Wechselwirkung zwischen dem $1'$ -H-Proton sowie dem Singulett des Aromaten (3-ArH, grün) findet sich ebenfalls in der berechneten Struktur wieder.

Die Kombination des NOESY-Experiments und einer theoretischen Berechnung der diastereomeren EPOs **167a** und **167b** ermöglicht die Zuordnung von Substanz und Struktur. Die Ursache für den Unterschied in den Stabilitäten der beiden Diastereomere lässt sich mit Blick auf die Geometrien nicht ohne weiteres finden. Der Hauptgrund könnte die große räumliche Nähe der 6-OAc-Gruppe zu dem peroxidischen Sauerstoff bei Verbindung **167b** sein, die annähernd bis zu dem gegenüberliegenden Kohlenhydrat reicht. Hier kann das Prinzip der Mikroreversibilität zur Erklärung genutzt werden.^[316] Wird bei der Thermolyse der Übergangszustand erreicht, kann der Komplex entweder zu dem EPO zurück oder zu dem parentalen Naphthalin und freiem $^1\text{O}_2$ reagieren. Bei Verbindung **167b** könnte hierbei der Singulett-Sauerstoff im Übergangszustand durch Kollision mit dem Methylrest der räumlich sehr nahen 6-OAc-Gruppe nichtstrahlend zu $^3\text{O}_2$ desaktiviert werden. In diesem Fall wäre

eine Rückreaktion zu dem korrespondierenden EPO nicht mehr möglich. Bei dem stabileren EPO **167a** sind die Acetylreste der Kohlenhydratsubstituenten weiter von der O–O-Bindung entfernt. Eine Desaktivierung des Singulett-Sauerstoffs ist hier also weniger wahrscheinlich und die makroskopisch beobachtete Stabilität des EPOs **167a** ist höher als bei **167b**.

Um die Zuordnung der Strukturen weiter zu verifizieren und zweifelsfrei zu belegen, sollte das stabilere der beiden EPOs **167a** in eine literaturbekannte, enantiomerenreine Verbindung überführt werden, deren Drehwert Aufschluss über die Konfiguration der beiden Diastereomere gibt. Liebscher et al. beschrieben eine enantioselektive Epoxidierung von 2-substituierten Naphthochinonen.^[317] Dabei nutzten sie stöchiometrische Mengen enantiomerenreiner geminal substituierter Dihydroperoxide um die Chinone in die korrespondierenden Epoxide zu überführen. Sie erreichten bei der Epoxidierung von 2-*tert*-Butyl-1,4-naphthochinon (**90**) einen Enantiomerenüberschuss von 82% bei einer Gesamtausbeute von 38%.

Analog zu dem Vorgehen von Liebscher et al. wurde daher das Diastereomer **167a** mit *m*-Chlorbenzoesäure (*m*CPBA) in das korrespondierende Epoxid **169a** überführt (Schema 47).



Schema 47: Synthese des Epoxids **169a**. a) *m*CPBA, DCM, 0 °C → RT, 58%. b) H₂, PdC, DCM, RT, 51%.

Dabei wurde nahezu ausschließlich die Bildung des *syn*-Produkts beobachtet, was auf zwei Ursachen zurückzuführen ist: zum einen wirkt die Sauerstoffbrücke des Endoperoxids **167a** über Wasserstoffbrückenbindungen dirigierend auf die Persäure und führt somit zu einer bevorzugten Epoxidierung in *syn*-Stellung.^[318] Andererseits kann bereits anhand der berechneten Strukturen (z.B. Abbildung 32) erkannt werden, dass bei diesen Naphthalin-endoperoxiden die *endo*-Seite für Epoxidierungsreagenzien sterisch schwieriger zu erreichen ist als die *exo*-Seite (Schema 47).^[319,320] Die katalytische Hydrierung des bisher in der Literatur unbekanntes EPOs **168a** führt zunächst zur Bildung eines Dihydroxids, das unter Abspaltung des monoentschützten Glucoserests zu dem entsprechenden Naphthochinon **169a** umgesetzt wird. Die NMR-Spektren des enantiomerenreinen Epoxids **169a** sowie seiner Vorläufer **167a** und **168a** sind in Abbildung 34 dargestellt.

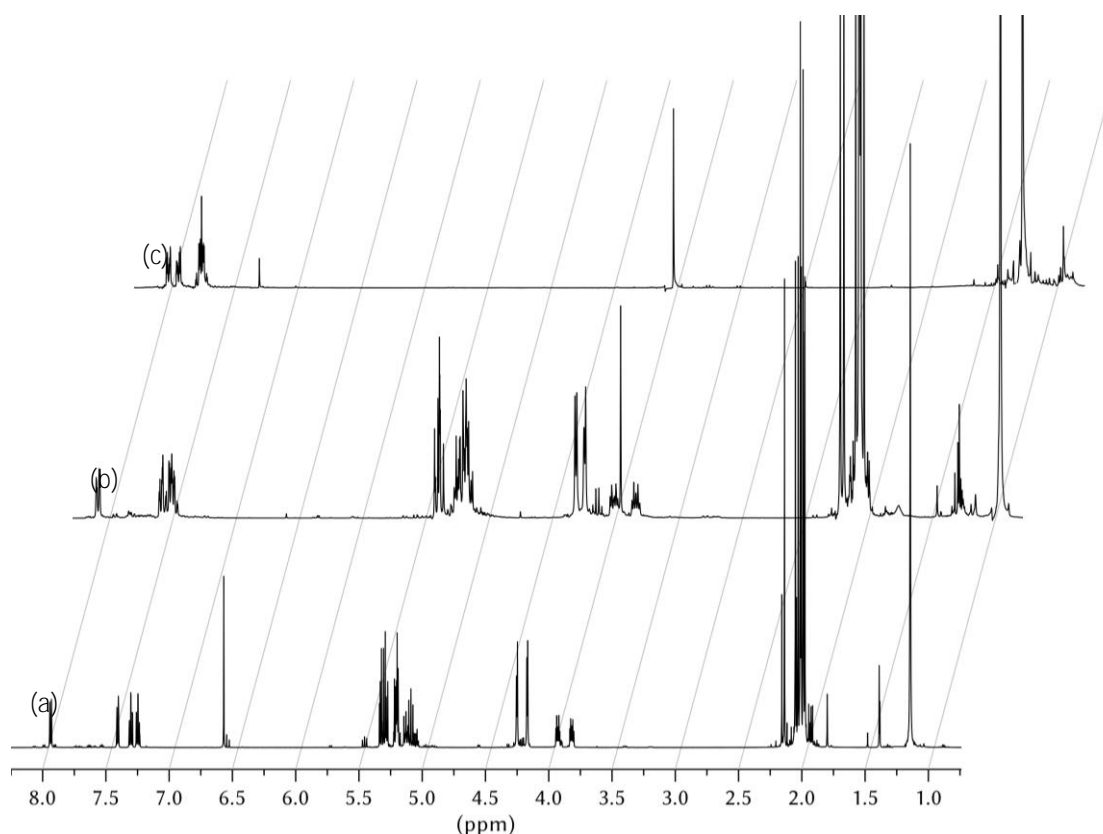
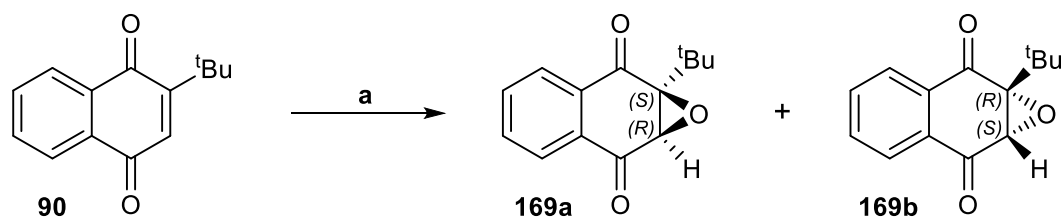


Abbildung 34: NMR-Spektren des Reaktionsverlaufes zum enantiomerenreinen Epoxid **169a**. a) EPO **167a**. b) Glycosyliertes Epoxid **168a**. c) Epoxid **169a**.

Der spezifische Drehwert α des isolierten Epoxids **169a** beträgt -22° in DCM bei 25°C . Liebscher et al. beschrieben lediglich ein positives Vorzeichen für die $2R,3S$ -Konfiguration. Im Umkehrschluss wurde daher in dieser Arbeit die $2S,3R$ -Verbindung **169a** enantiomerenrein synthetisiert, ohne ein chirales Epoxidierungsreagenz nutzen zu müssen. Weiterhin bestätigt die hier erhaltene Konfiguration die durch NOESY-Experiment und theoretische Berechnungen ermittelten Zuordnungen der beiden Diastereomere **167a** und **167b**.

Um weiter zu verifizieren, dass es sich bei Verbindung **169a** um eines von zwei möglichen Enantiomere handelt, wurde zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift das racemische Gemisch aus **169a** und **169b** synthetisiert (Schema 48).^[321]



Schema 48: Racemische Synthese des Epoxids **169**. a) H_2O_2 , NaOH, H_2O , MeOH, 0°C , 96%.

Mittels chiraler HPLC (Details siehe Kapitel 9.1) konnten anschließend das Racemat **169a/b** sowie die enantiomerenreine Verbindung **169a**, die aus dem Glycosid **167a** erhalten wurde, miteinander verglichen werden (Abbildung 35).

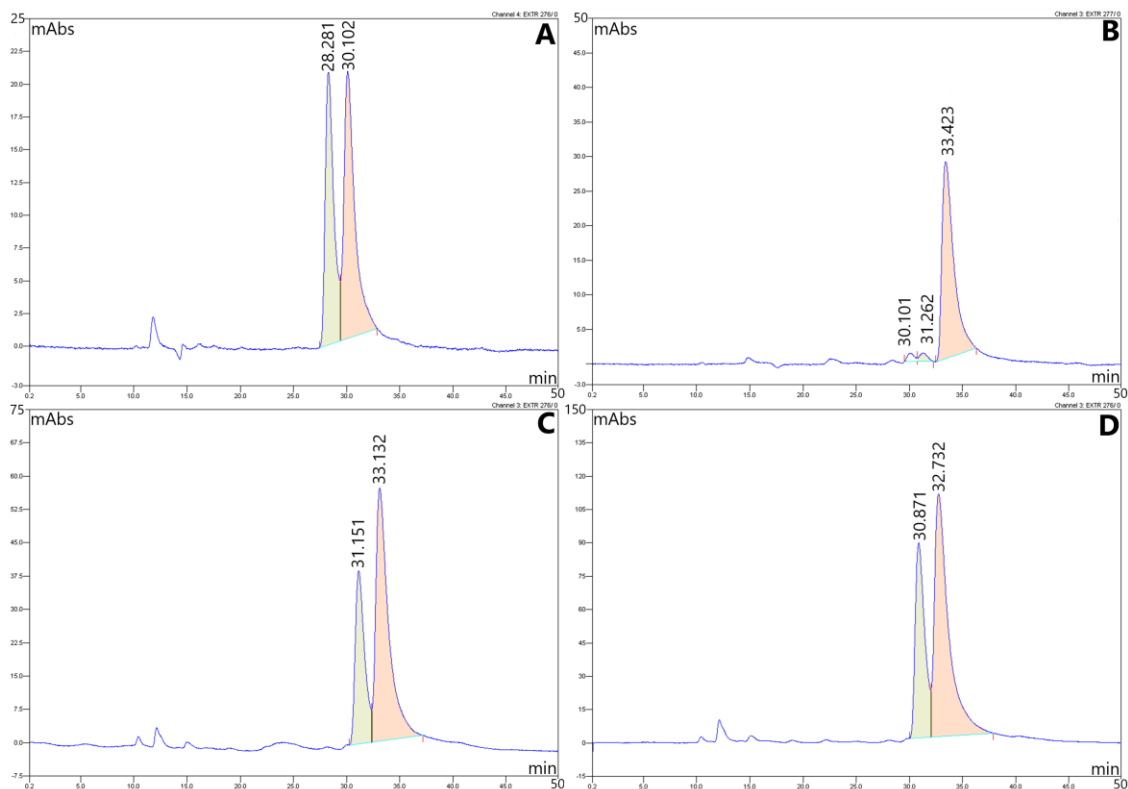


Abbildung 35: HPLC-Spektrum der Verbindung **169a** (orange) und **169b** (grün). A) Racemat **169a/b** aus **90**. B) Enantiomerenreines Epoxid **169a** aus **167a**. C) Zugabe des Racemats zum enantiomerenreinen Epoxid **169a**. D) Weitere Zugabe des Racemats zu **169a**.

Abbildung 35 (B) zeigt das zuvor isolierte Epoxid **169a** (33.423 min) sowie kleine Mengen des Isomers **169b** (31.262 min). Um zu beweisen, dass es sich bei dem in (B) abgebildeten Peak um das entsprechende Isomer handelt, wurde in zwei weiteren Durchläufen (C, D) das Racemat zum enantiomerenreinen Produkt **169a** hinzugefügt. Es ist zu erkennen, dass die Peaks beider Isomere ansteigen. Allerdings sind die Integrale beider Isomer-Peaks im Unterschied zu (A) nicht gleich, da **169a** bereits vorlag. Daher konnte verifiziert werden, dass es sich bei dem Peak in Abbildung 35 (B) um das entsprechende Epoxid **169a** handelt.

Die 2-substituierten glycosidischen Naphthalin-EPOs eignen sich somit als Quellen enantiomerenreiner Epoxide. So liefert die Photooxygenierung der methyl-, ethyl- und isopropylsubstituierten Naphthaline das korrespondierende EPO **164–166** mit Diastereomerenüberschüssen von mindestens 80%, wodurch das daraus erhaltene Naphthochinon-

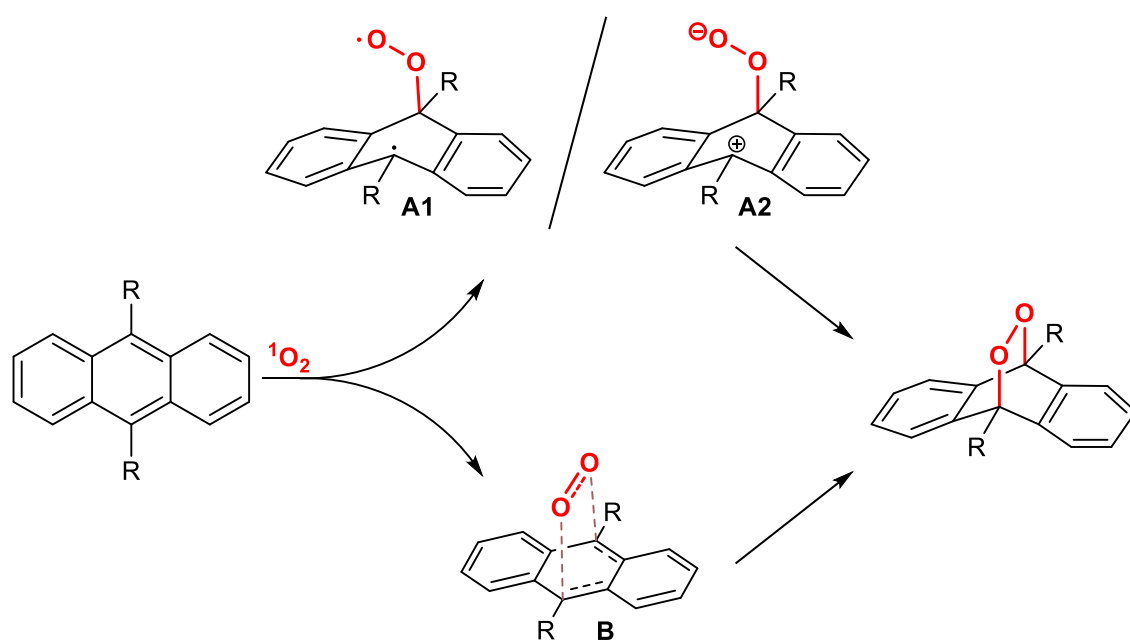
epoxid einen ebenso hohen Enantiomerenüberschuss aufweisen wird. Der Diastereomerenüberschuss ist dabei nach der Optimierung der Reaktionstemperatur aufgrund der thermischen Diastereomerenanreicherung sicher noch weiter zu steigern.

Für die ^tBu-EPOs **167a** und **167b** kann aufgrund der relativ leichten Trennung beider Diastereomere sogar ein Enantiomerenüberschuss von nahezu 100% bei der Bildung des Naphthachinonepoxids **169** erreicht werden. Chirale Epoxide sind wegen ihrer leichten stereospezifischen Ringöffnung von hoher synthetischer Bedeutung und die in dieser Arbeit hergestellten Systeme können in wenigen Schritten zu enantiomerenreinen Epoxiden umgesetzt werden.^[322]

6 Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff

6.1 Synthese und Optimierung

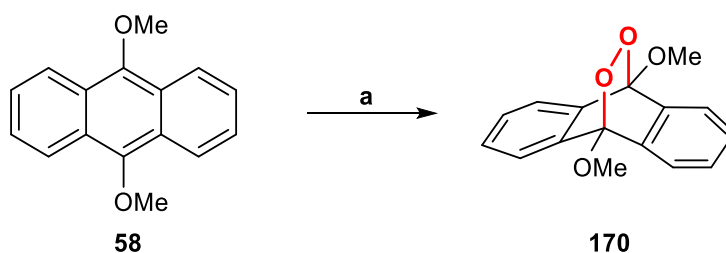
Anthracene reagieren aufgrund ihres zusätzlichen Benzolrings um bis zu mehrere Größenordnungen schneller mit Singulett-Sauerstoff als die vergleichbaren Naphthaline.^[74] Zudem sind die resultierenden EPOs oft stabiler, weshalb Anthracene auf diesem Gebiet schon deutlich früher als Naphthaline Gegenstand umfangreicher Untersuchungen waren.^[323,324] Es herrscht breiter Konsens darüber, dass Benzole und Naphthaline über einen konzertierten Reaktionspfad mit $^1\text{O}_2$ reagieren.^[34] Theoretische Modelle weisen auf einen sehr symmetrischen Übergangszustand hin, die C-O-Bindungslängen sind hierbei nahezu identisch.^[325] Bei Anthracen konnte hingegen gezeigt werden, dass der Übergangszustand einer schrittweisen Cycloaddition fast $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler ist als der eines konzertierten Pfades (Schema 49).^[326]



Schema 49: Vergleich des schrittweisen (A) mit dem konzertierten (B) Reaktionspfad bei der Oxygenierung von Anthracenen.

Demnach konkurrieren gleich mehrere Zwischenzustände, deren Wahrscheinlichkeit von den Substituenten R abhängt. So stabilisieren delocalisierende Gruppen die Zwischenstufe **A1** besonders gut, **A2** profitiert vor allem von Elektronendonoren.^[327] Bei elektronenziehenden Substituenten sollte der Übergangszustand **B** wahrscheinlicher sein.^[75,328]

Die Verwendung sauerstoffsubstituierter Anthracene zur Photooxygenierung beschränkt sich in der Literatur bis auf wenige Ausnahmen meist auf 9,10-Dimethoxyanthracen. Hierbei wird eine hohe Labilität des korrespondierenden EPOs gegenüber Säuren beschrieben.^[329] Gerade aber diese Labilität ist ein interessanter Ausgangspunkt zur Produktion reaktiver Sauerstoffspezies. Aus diesem Grund wurden mehrere *O*-substituierte Anthracene synthetisiert. Ziel war es, die korrespondierenden EPOs trotz ihrer Unbeständigkeit zu isolieren, zu charakterisieren und die Zerfallsmechanismen unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Ähnlich wie bei den Naphthalinen sollten zunächst die Reaktionsbedingungen anhand des literaturbekannten 9,10-Dimethoxyanthracen (**58**) optimiert werden (Schema 50, Tabelle 13).



Schema 50: Photooxygenierung von 9,10-Dimethoxyanthracen (**58**). a) siehe Tabelle 13.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen und Umsätze der Photooxygenierung des Anthracens **58**.

Eintrag	Bedingungen ^a	LSM	T (°C)	t (min)	Aufarbeitung	Umsatz (%)	η (170) (%)
1	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	10	Roh-NMR	43	36
2	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	20	Roh-NMR	82	53
3	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	30	Roh-NMR	>99	61
4	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	60	Roh-NMR	>99	39
5	O ₂ , TPP, h ν	CDCl ₃	-20	30	Säulenchromatografie	>99	<1
6	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-20	30	Roh-NMR	>99	89
7	O ₂ , TPP, h ν	CD ₂ Cl ₂	-78	45	Roh-NMR	>99	>99
8	O ₂ , MB, h ν	CH ₂ Cl ₂	-78	45	Kieselgelfritte (0 °C)	>99	>97

^a Lichtquelle = Natriumdampfampe (400 W).

Anders als bei 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**) ist das EPO des korrespondierenden Anthracens **170** thermostabil, sodass nach der Reaktion in deuteriertem Chloroform bereits das gewünschte Produkt nach 10 min im Roh-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur identifiziert werden konnte (Eintrag 1). Nach 20 min waren bereits 82% und nach einer halben Stunde über 99% des Eduktes umgesetzt (Einträge 2 und 3). Dabei war auffällig, dass der Anteil

des Endoperoxids **170** nicht linear mit dem Umsatz der Ausgangsverbindung **58** anstieg. Nach 20 min waren vor allem im Bereich der Methoxysignale mindestens zwei Nebenprodukte zu erkennen (Abbildung 36).

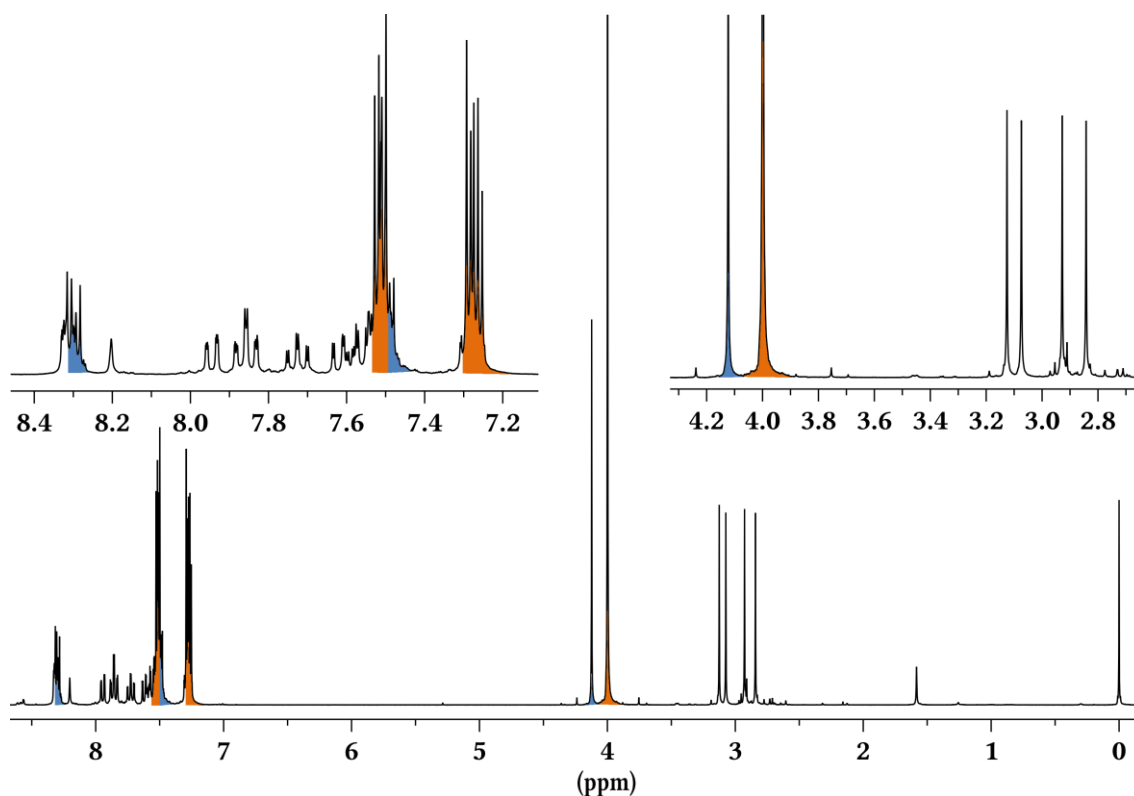


Abbildung 36: NMR-Spektrum der Photooxygenierung von 9,10-Dimethoxyanthracen (**58**, blau) zu dem korrespondierenden EPO **170** (orange) in CDCl_3 nach 20 min.

Nachdem das Reaktionsgemisch insgesamt 60 min im Sauerstoffstrom bestrahlt wurde, sank der Anteil des EPOs **170** auf 39% (Eintrag 4). Im NMR war nun ein komplexes Produktgemisch mit mehreren Methoxy-Signalen zu erkennen. Es stand zur Annahme, dass die Photodegradation des Lösungsmittels auch hier zur Bildung geringer Mengen an Salzsäure führt, die mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine fortschreitende Protolyse des EPOs **170** fördern könnte. Ein weiteres Indiz für das leicht saure Milieu war die Grünfärbung des Sensibilisators TPP, der im Neutralen eigentlich rotviolett ist.^[330] Aus diesem Grund wurde die Reaktion erneut für 30 min durchgeführt, da hier die Ausbeute insgesamt am größten war. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt, nachdem zuvor der komplette Umsatz und das Vorhandensein des EPOs mittels NMR-Spektroskopie verifiziert wurden (Eintrag 5). Danach konnte das EPO **170** jedoch in keiner Fraktion identifiziert werden. Selbst nach einer Tieftemperatursäulenchromatografie (0 °C) gelang keine Isolation. Stattdessen wurde ein Gemisch erhalten, in dem unter anderem

9,10-Anthrachinon (**13**) sowie Verbindungen enthalten waren, deren Methoxy-Signale denen aus Abbildung 36 glichen (2.8–3.2 ppm). Da die Untersuchungen an den Naphthalinen zeigten, dass DCM bei säurelabilen EPOs besser geeignet ist als Chloroform, wurde die Reaktion in CD₂Cl₂ wiederholt. Nach 30 min konnten im Roh-NMR-Spektrum fast 90% EPO-Ausbeute bei quantitativem Umsatz des Anthracens ermittelt werden (Eintrag 6). Eine tiefere **Reaktionstemperatur** (–78 °C) schien zudem die Protolyse weiter zu verringern, sodass nun erstmals im NMR-Spektrometer eine saubere und vollständige Reaktion des Anthracens **58** zu dem entsprechenden EPO **170** nachgewiesen werden konnte (Eintrag 7).

Nun musste lediglich der Sensibilisator abgetrennt werden. Da das eigentlich unpolare TPP jedoch auch auf der Säule protoniert und somit seine Retentionszeit erhöht wird, lässt sich die Verbindung nur schwer von dem EPO separieren. Aus diesem Grund wurde das deutlich polarere Methylenblau (MB) verwendet. Dieses konnte über einer kurzen, gekühlten Fritte mit einem Gemisch aus Kieselgel und Natriumhydrogencarbonat per Vakuum abgetrennt werden. Ein Vorteil des Dichlormethans ist zudem, dass es sich leicht auch bei niedrigen Temperaturen entfernen lässt. So gelang es erstmals, den farblosen Feststoff 9,10-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**170**) analysenrein zu isolieren und vollständig samt Elementaranalyse zu charakterisieren. Die Verbindung ist bei <5 °C sowie unter Licht- und Wasserausschluss über Wochen stabil.

Das EPO des monosubstituierten Derivats 9-Methoxyanthracen (**56**, Abbildung 37, unten) war weitaus schwieriger zu handhaben. Zwar konnte es unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 11, Eintrag 8) kurzzeitig als farbloser Feststoff isoliert werden, doch die Substanz färbte sich innerhalb weniger Minuten bereits gelb. In Abbildung 37 (mittleres Spektrum) kann man die charakteristische Verschiebung des 10-H-Signals des EPOs sehen (von 8.3 zu 6.3 ppm), das Proton in *meso*-Stellung zur Methoxyfunktion. Dies ist typisch für Anthracen-EPOs mit Protonen in 9- bzw. 10-Position, da am mittleren Ring der aromatische Charakter durch den Singulett-Sauerstoff aufgehoben und somit der Ringstromeffekt vermindert wird. Im EPO-Spektrum erkennt man zudem, dass sich selbst bei der Sofortmessung nach der Isolation bereits Anthrachinon (7.8, 8.3 ppm) gebildet hat. In Lösung war das EPO **171** nach 10 min im Wesentlichen komplett zu Anthrachinon (**13**) und Methanol umgesetzt (Abbildung 37, oben).

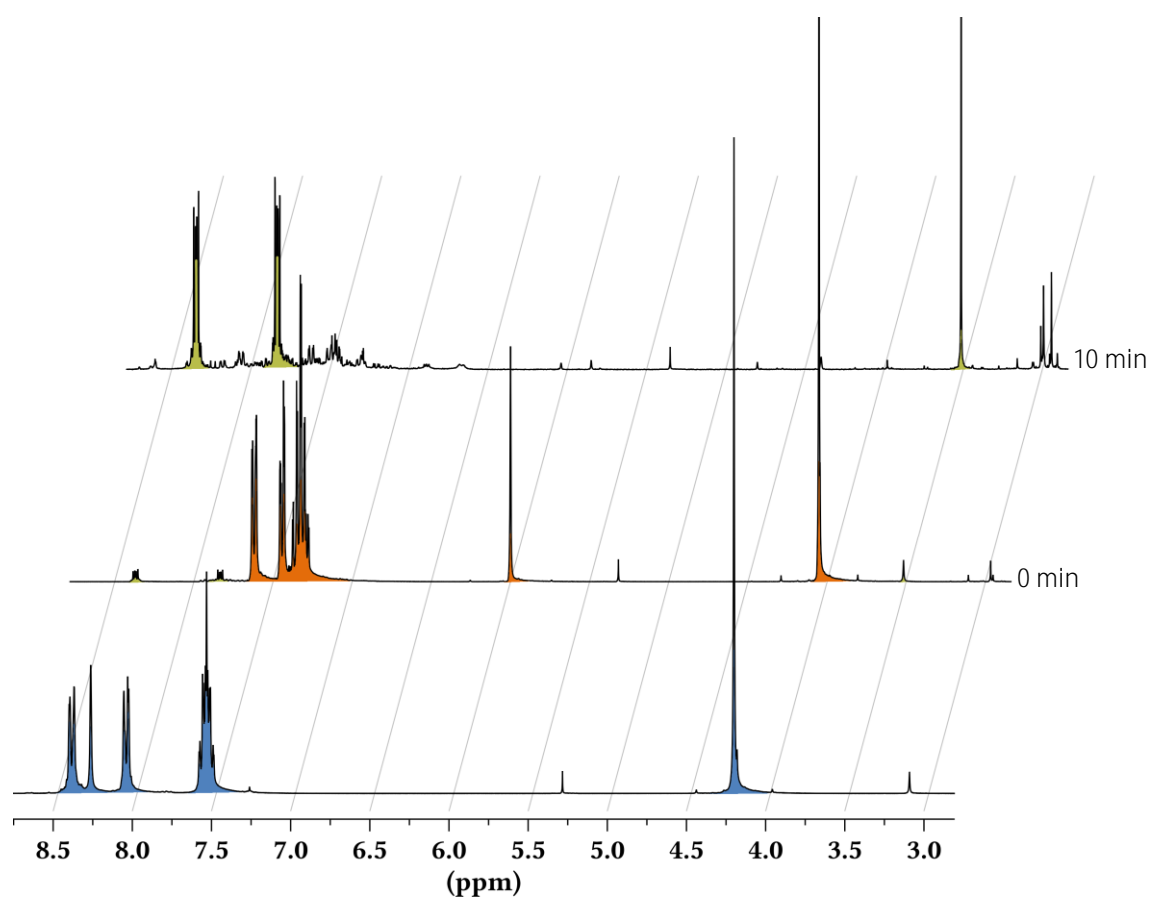


Abbildung 37: NMR-Spektren von 9-Methoxyanthracen (**56**, blau), seinem korrespondierenden EPO **171** (orange) und den Zerfallsprodukten Anthrachinon (**13**, grün, 7.8 / 8.3 ppm) sowie Methanol (grün, 3.5 ppm) nach 10 min in CD_2Cl_2 .

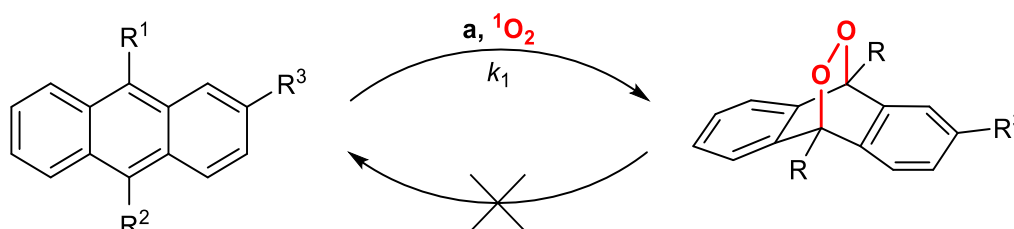
Als nächstes wurden das mono- und das disubstituierte Acetoxyderivat **57** sowie **59** synthetisiert. Bei beiden Verbindungen war auffällig, dass sie deutlich langsamer als die Methoxyderivate **56** und **58** reagierten. 9-Acetoxyanthracen (**57**) konnte in 4 h nach den **optimierten Bedingungen in Dichlormethan bei -78°C** sauber zu dem entsprechenden EPO **172** umgesetzt werden. Hierbei musste jedoch während der Aufarbeitung beachtet werden, dass die Verbindung anders als bei den Methoxysystemen nicht mit Natriumhydrogencarbonat in Berührung kommen durfte, da sonst eine schnelle Zersetzung zu Anthrachinon (**13**) zu beobachten war.

Das Diacetoxyssystem **59** reagierte deutlich langsamer mit Singulett-Sauerstoff als das Monoacetoxy- und die Methoxyderivate (**56–58**), war allerdings auch sehr stabil. Selbst in Chloroform war keine Zersetzung des Produkts zu erkennen. Da Methylenblau mit zunehmender Bestrahlungsdauer aufgrund der Bildung der Leukoform zur Entfärbung tendiert,^[331] wurde für die Photooxygenierung stattdessen TPP eingesetzt. Die hohe Säurestabilität des EPOs **173** ließ zudem eine säulenchromatografische Aufarbeitung nach der

Photooxygenierung zu. Hier wurde nicht bis zu dem vollständigen Umsatz des Ausgangsstoffes gewartet, da sich mit zunehmender Reaktionsdauer bzw. fortgeführtem Sauerstoffeintrag bei niedriger Temperatur auch der Wassereintrag sukzessive erhöhte. Nach 15 h konnten ca. 85% Umsatz festgestellt werden. Nach der Säulenchromatografie wurde das EPO **173** mit einer Gesamtausbeute von 75% isoliert. Zudem konnte die nicht umgesetzte parentale Spezies **59** regeneriert werden. Sowohl das Methoxyderivat **171** als auch die Acetoxy-EPOs **172** und **173** sind bisher in der Literatur unbekannt und konnten erstmals synthetisiert und teilweise umfangreich charakterisiert werden. Nachdem in einem ersten Screening besonders elektronenreiche sowie elektronenarme Substrate untersucht wurden, sollten anschließend weitere Anthracene unter den optimierten Bedingungen photooxygeniert werden.

6.2 Kinetik

Erste Voruntersuchungen zeigten bereits, dass *O*-substituierte Anthracene für die Abgabe von Singulett-Sauerstoff wenig geeignet sind. In Bezug auf die kinetischen Daten ist die Thermolyse im Sinne einer sauberen Cycloreversion daher nicht relevant (Schema 51).



Schema 51: Photooxygenierung der 9- bzw. 9,10-substituierten Anthracene. a) O₂, MB / TPP, h ν , DCM.

Zunächst wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff nach demselben Prinzip wie bei den Naphthalinen bestimmt (Kapitel 5.2.2). Auch hier ist die Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gerechtfertigt, da die Konzentration des Singulett-Sauerstoffs im Vergleich zum Anthracen als konstant angesehen werden kann, sofern Sensibilisatorkonzentration und eingestrahlte Lichtmenge ebenfalls konstant sind. Bei den langsamsten Verbindungen musste TPP verwendet werden, weil die MB-Konzentration unter langen Bestrahlungsdauern nicht stabil war. Da anders als bei den Naphthalinen nun jedoch bei Raumtemperatur gearbeitet werden konnte, standen auch genügend Referenzsysteme und deren absolute Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Ref,abs}}$ zur Verfügung, die unter gleichen Bedingungen bereits photooxygeniert wurden.^[13] Dadurch konnten die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_1 mittels Gleichung 9 in absolute Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{1,\text{abs}}$ umgerechnet werden.^[273]

$$k_{1,\text{abs}} = \frac{k_1 \cdot k_{\text{Ref}}}{k_{\text{Ref,abs}}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Hierzu mussten lediglich die Referenzsysteme im selben Versuchsaufbau wie die *O*-substituierten Systeme untersucht werden, um den Korrekturfaktor $k_{\text{Ref}} \cdot k_{\text{Ref,abs}}^{-1}$ in die Gleichung einfließen zu lassen.

In Abbildung 38 wird der Verlauf der abnehmenden Absorptionsbande des Aromaten während der Photooxygenierung am Beispiel des unsymmetrisch substituierten Systems 9-Acetoxy-10-methoxyanthracen (**64**) gezeigt.

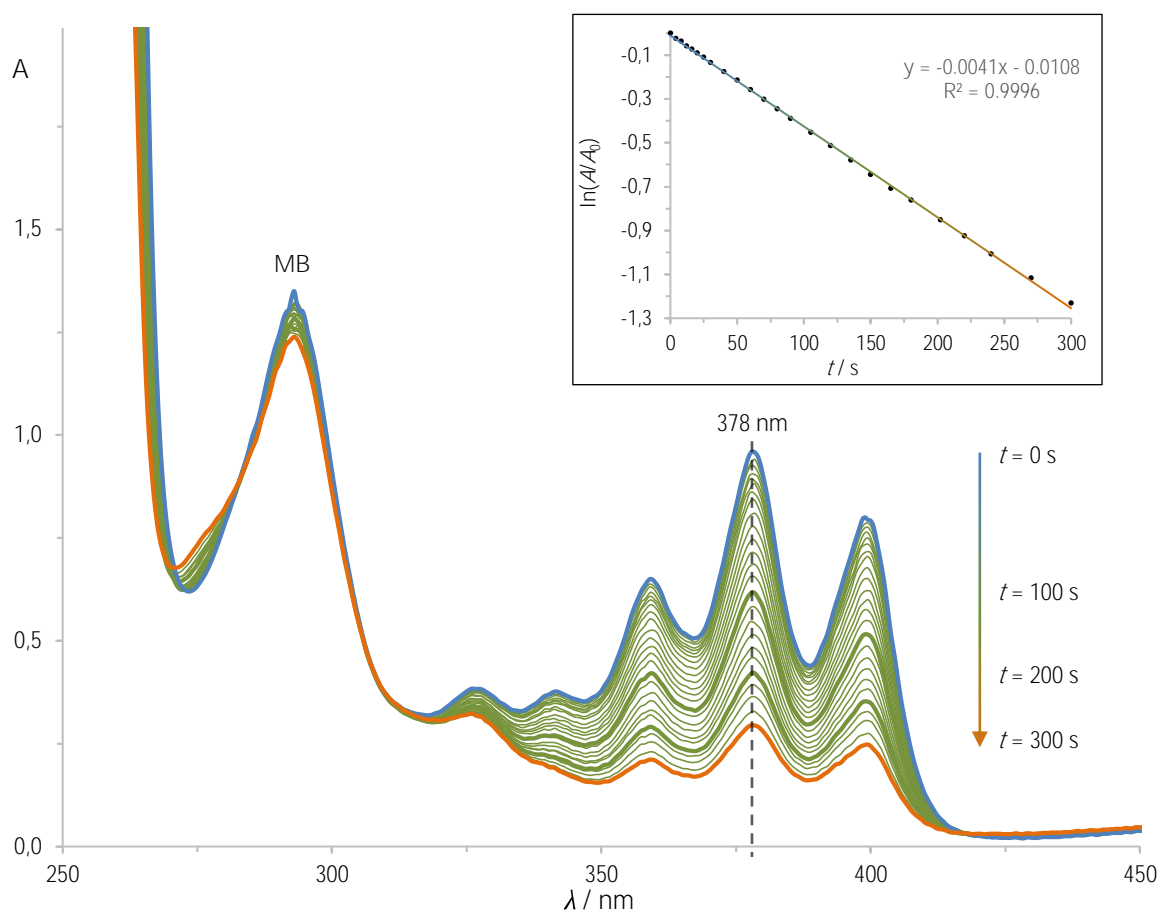


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Photooxygenierung im UV/Vis-Spektrometer am Beispiel von 9-Acetoxy-10-methoxyanthracen (**64**). Einschub: Auftragung des natürlichen Logarithmus' der Absorptionsmaxima bei 378 nm gegen die Zeit zur Bestimmung von k_1 .

In Tabelle 14 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierungen sowie die HOMO-Energien der parentalen Spezies der in dieser Arbeit verwendeten Anthracene zusammengefasst. Die HOMO-Energien wurden analog zu denen der Naphthaline nach einer Strukturoptimierung quantenchemisch berechnet. Als Referenzsysteme kamen die literaturbekannten Verbindungen Anthracen (**127**), 9-Methyl- sowie 9,10-Dimethylantracen (**174** / **128**) zum Einsatz.^[332] Die EPOs der meisten Anthracene konnten zudem isoliert werden, die moderaten bis sehr guten Ausbeuten sind ebenfalls in Tabelle 14 dargelegt.

Tabelle 14: Parentale HOMO-Energien, Ausbeuten und relative Geschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung diverser Anthracene.

Eintrag	Edukt	R ¹	R ²	R ³	HOMO (eV)	Produkt	η (%) ^a	k_{abs} ^b ($10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Dichlormethan								
1	127	H	H	H	-5.33	131	-	0.48 ± 0.02
2	174	Me	H	H	-5.22	175	-	6.96 ± 0.16 ^d
3	128	Me	Me	H	-5.13	132	-	38.45 ± 0.85
4	56	OMe	H	H	-5.25	171	93	5.20 ± 0.23
5	58	OMe	OMe	H	-5.18	170	98	23.33 ± 0.68
6	57	OAc	H	H	-5.41	172	96	0.29 ± 0.02
7	59	OAc	OAc	H	-5.48	173	75	0.03 ± 0.01
8	61	OAc	OAc	Et	-5.43	176	71	0.09 ± 0.01
9	64	OAc	OMe	H	-5.33	177	93	1.48 ± 0.02
10	66	OMe	NO ₂	H	-5.72	178	- ^c	Nebenreaktionen
11	67	OAc	NO ₂	H	-5.85	179	- ^c	Nebenreaktionen
12	101	OGlc(OAc) ₄	H	H	-5.35	180	86	1.96 ± 0.22
13	102	OMal(OAc) ₇	H	H	-	181	87	2.43 ± 0.19
14	109	OGlc(OAc) ₄	OGlc(OAc) ₄	H	-5.36	182	94	5.38 ± 0.11
15	110	OMal(OAc) ₇	OMal(OAc) ₇	H	-	183	90	5.47 ± 0.06
16	103	OGlc(OAc) ₄	NO ₂	H	-	184	- ^c	Nebenreaktionen
Methanol								
17	174	Me	H	H	-5.22	175	-	6.73 ± 0.14 ^d
18	128	Me	Me	H	-5.13	132	-	40.59 ± 0.91
19	120	OGlc	H	H	-5.30	185	84	3.66 ± 0.14
20	121	OMal	H	H	-	186	83	2.89 ± 0.08
21	122	OGlc	OGlc	H	-5.31	187	90	13.32 ± 0.27
22	123	OMal	OMal	H	-	188	84	11.34 ± 0.15

^a Nach Isolation. Die Photooxygenierung fand in DCM bei -78 °C statt.

^b Die Photooxygenierung fand in DCM bei RT statt. Mindestens fünf Messungen je Substrat.

^c Keine Bildung eines EPOs beobachtet.

^d Literaturwert.^[332]

Von den in dieser Arbeit hergestellten Systemen reagieren erwartungsgemäß die Methoxyderivate **56** und **58** mit Werten von $k_{\text{abs}} = 8.78 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{abs}} = 29.42 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ am schnellsten mit Singulett-Sauerstoff. Dieser Befund korreliert gut mit den berechneten HOMO-Energien von -5.25 bzw. -5.18 eV, die demnach energetisch

relativ nahe am LUMO-Wert des Singulett-Sauerstoffs ($E_{\text{LUMO}} = -4.84 \text{ eV}$) liegen. Auffällig ist jedoch, dass die Methylsysteme **174** und **128** jeweils schneller als ihre korrespondierenden Methoxyderivate umgesetzt werden (Einträge 2 und 3). Dies steht im Gegensatz zu den Naphthalinen, bei denen das disubstituierte Methoxyderivat **40** um zwei Größenordnungen schneller photooxygeniert wurde als das Dimethylderivat **126**. Im Gegensatz zu den Naphthalinen liegt bei den Anthracenen das HOMO der Methylsysteme höher als das der jeweiligen Methoxyderivate (Einträge 2–5). Dafür könnten vor allem sterische Gründe verantwortlich sein (Abbildung 39).

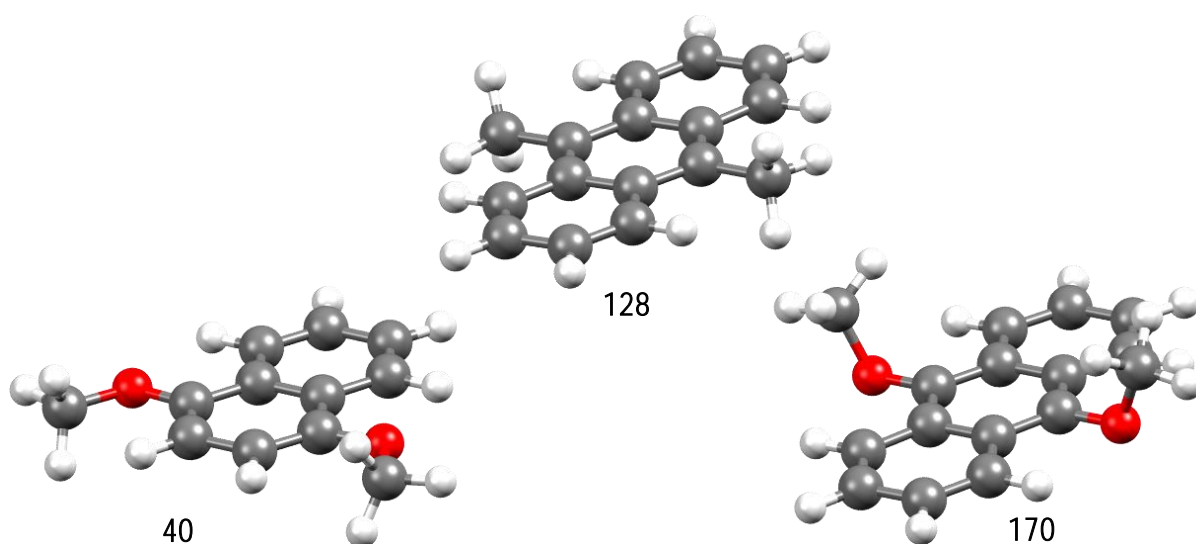


Abbildung 39: Berechnete Strukturen der parentalen Arene **40**, **128** und **170**. (B3LYP/6-31G*).

Aus induktiver Perspektive ist die Methoxygruppe zwar elektronenziehend, doch überwiegt in der Regel der elektronenschiebende +M-Effekt deutlich. So erklärt sich die höhere Reaktivität des Dimethoxynaphthalins **40** gegenüber $^1\text{O}_2$ im Vergleich zu der dimethylierten Spezies **126**.

Befindet sich der Substituent allerdings an 9- oder 10-Position des Anthracens, so wird dieser aufgrund der sterischen Wechselwirkung mit den *peri*-Wasserstoffen aus der Ebene des Aromaten gedrängt.^[333,334] Statt eines Torsionswinkels von 0° wie bei dem Naphthalin **40** beträgt er im Anthracen **170** ausgehend von dem Kohlenstoff der Methoxygruppe 90° .^[335] Dadurch wird die Konjugation zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und dem Aromaten verhindert. Der Einfluss des positiven mesomeren Effekts schwächt sich ab und der -I-Effekt der Methoxygruppe kommt stärker zum Tragen. Zwar wirken die Methoxygruppen im Vergleich zu unsubstituiertem Anthracen (**127**, $E_{\text{HOMO}} = -5.33 \text{ eV}$,

Eintrag 1) nach wie vor aktivierend, das Methoxyderivat ist jedoch trotzdem elektronenärmer als das korrespondierende 9,10-Dimethylantracen (**128**).

Der Befund des abgeschwächten mesomeren Effekts bestätigt sich zudem bei einem Vergleich der Spannweite der HOMO-Energien von Naphthalinen und Anthracen. Während der Unterschied zwischen dem niedrigsten HOMO-Wert (9-Acetoxy-10-nitroanthracen, **67**) und dem höchsten HOMO-Wert (9,10-Dimethylantracen, **128**) eine Differenz von 0.72 eV vorliegt, ist sie bei den Naphthalinen mit 1.24 eV deutlich größer. Da in den *meso*-substituierten Anthracenen sämtliche *O*-substituierten Gruppen sowie die Nitrofunktionen nicht coplanar vorliegen, wirken sich sowohl +M- als auch -M-Effekte deutlich schwächer auf den aromatischen Kern aus als im Naphthalingerüst.

Dieser Sachverhalt erklärt auch die UV/Vis-Spektren der disubstituierten Naphthaline (Abbildung 6, Kapitel 4.1) und Anthracene (Abbildung 7, Kapitel 4.2). Da Sauerstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, kann demzufolge keiner der hier gewählten Substituenten zu einer schnelleren Photooxygenierung führen als es bei 9,10-Dimethylantracen (**128**) der Fall ist.

Eine weitere Ursache für die schnellere Reaktion der Referenzsysteme **174** und **128** könnte der hohe Spannungszustand zwischen der Methylgruppe und den *peri*-Wasserstoffen sein. Anders als bei der Methoxygruppe ist hier ein Ausweichen aus der Ringebene nicht möglich. Erst bei Erreichen des Übergangszustandes, der in seiner Geometrie dem Endoperoxid gleicht, kann die sterische Spannung abgebaut werden (Abbildung 40).^[336]

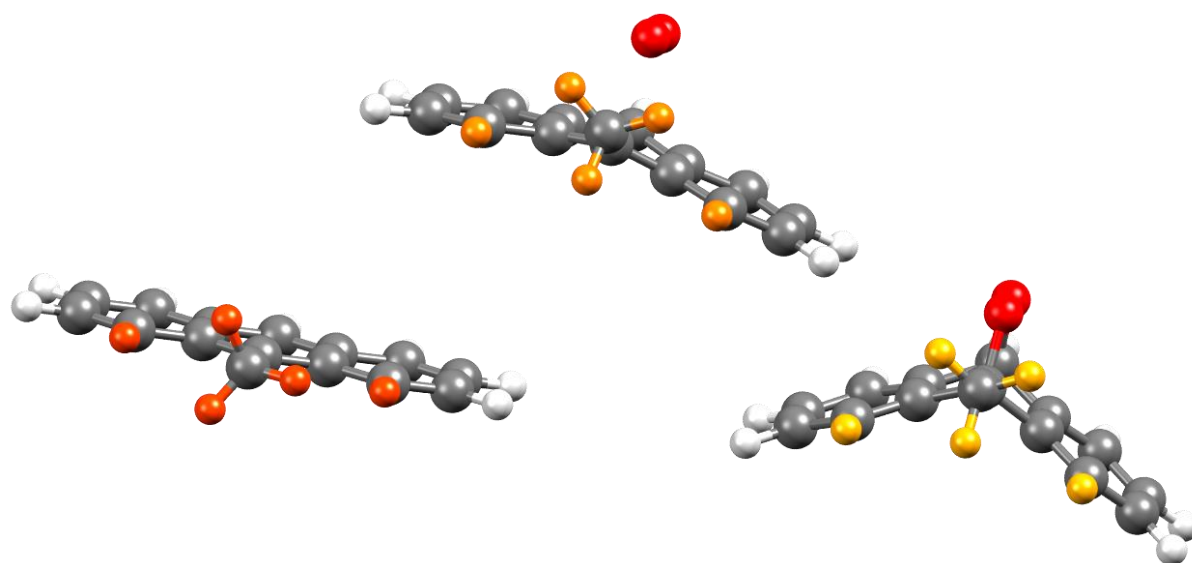


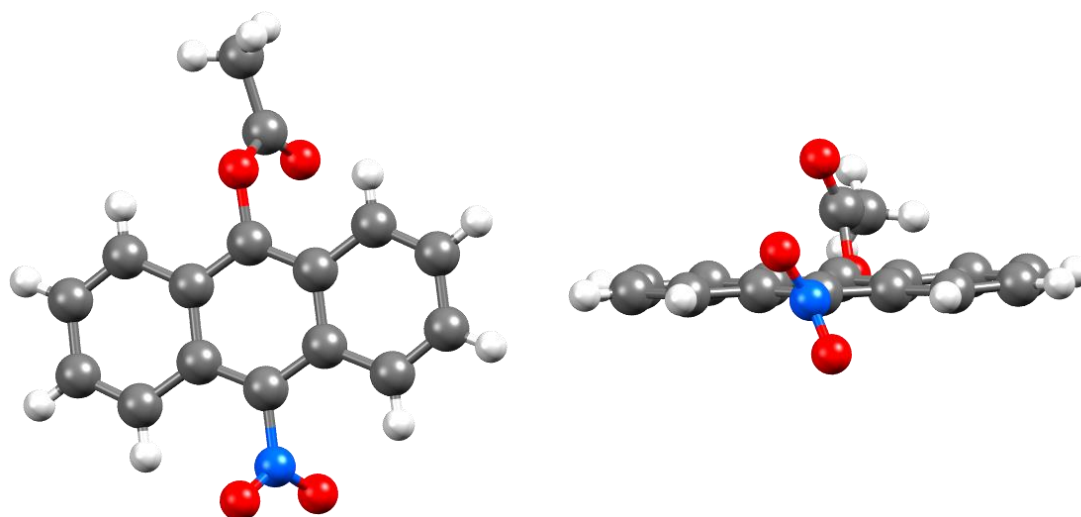
Abbildung 40: Berechnete Strukturen des 9-Methylantracens (**174**), seines Übergangszustandes sowie des korrespondierenden EPOs **175** und abnehmender *peri*-Spannung (orange → gelb) durch Aufhebung der sp^2 -Hybridisierung an C-9 und C-10 (B3LYP/6-31G*).

Die beiden Acetoxyderivate **57** und **59** reagieren aufgrund ihrer geringen Elektronendichte um zwei bzw. drei Größenordnungen langsamer als das disubstituierte Referenzsystem **128** (Einträge 6 und 7). Im präparativen Maßstab fiel erneut die schlechte Löslichkeit des hochsymmetrischen Diacetoxyderivats **59** auf. Das an C-2-Position modifizierte System **61** ist hingegen besser löslich und wurde ebenfalls photooxygeniert (Eintrag 8). Laut Berechnung wird durch die Einführung des zusätzlichen Alkylrests das HOMO energetisch angehoben. Dieser Umstand wurde experimentell bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante bestätigt, die um den Faktor drei höher ist als bei 9,10-Diacetoxyanthracen (**59**). Neben den elektronischen Ursachen bewirkt ebenfalls der sterische Einfluss der Ethylgruppe zu einer deutlichen Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante. Hierbei ist das Konzept des Lösungsmittelkäfigs zweckmäßig.^[337] Je symmetrischer eine gelöste Verbindung ist, desto höher ist der Ordnungsgrad, mit dem sich der Käfig um diese Verbindung herausbildet. Damit Singulett-Sauerstoff mit dem Substrat reagieren kann, muss der Lösungsmittelkäfig geöffnet werden. Dies geschieht umso leichter, je unsymmetrischer die betreffende Substanz ist.^[273] Die aus diesem Sachverhalt resultierende höhere Geschwindigkeitskonstante für das Ethylsystem **61** ist also sowohl eine Folge der elektronischen Eigenschaften als auch des Lösungsmittelleffekts.

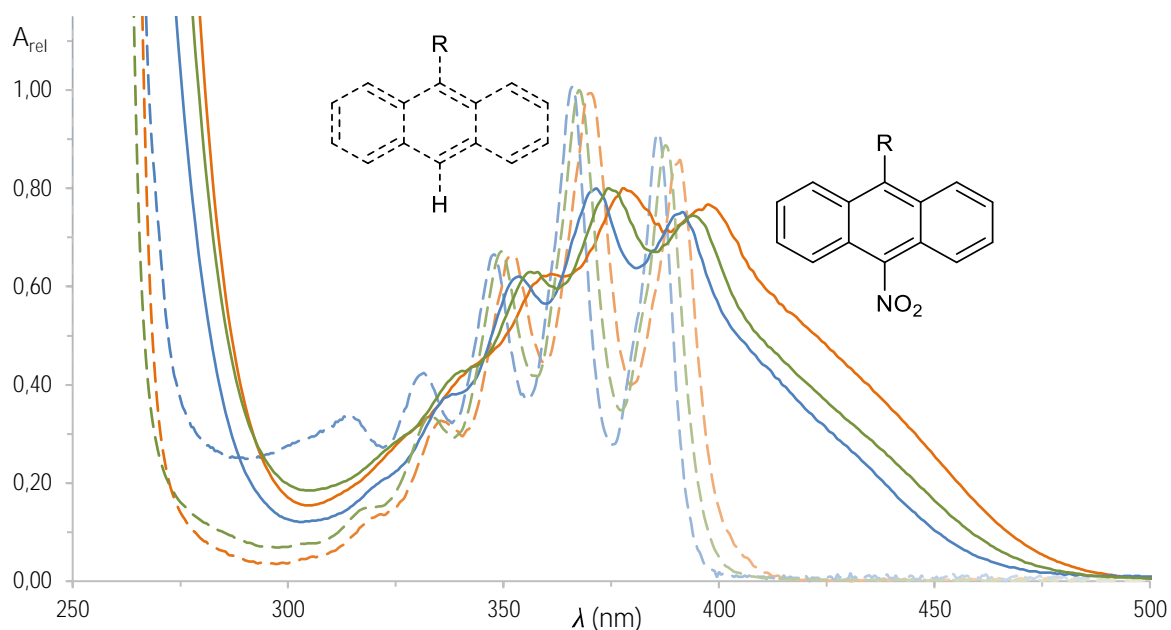
Die Geschwindigkeitskonstante des unsymmetrisch disubstituierten Systems 9-Acetoxy-10-methoxyanthracen (**64**) liegt mit einem Wert von $1.45 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zwischen den reinen Acetoxy- und Methoxyderivaten (Eintrag 9). Auch seine HOMO-Energie von -5.33 eV korreliert gut mit dieser Geschwindigkeit. Da die mesomeren Effekte der Alkoxygruppen bei den Anthracenen weniger stark zur Geltung kommen, ist der Push-Pull-Charakter dieser Spezies auch geringer als bei dem vergleichbaren Naphthalin **50**.

Bei den Nitroverbindungen fällt zunächst auf, dass deren HOMO-Energien höher liegen als es bei einem nitrosubstituierten System zu erwarten ist (Einträge 10, 11, 16). Wie die Röntgenkristallstrukturanalyse des von 9-Acetoxy-10-nitroanthracen (**67**) zeigt, liegt auch der Nitrosubstituent nicht coplanar (Abbildung 41). Dadurch ist der $-M$ -Effekt wie bei der Acetoxyfunktion weniger wirksam und der Aromat elektronenreicher als bei den Naphthalinen.

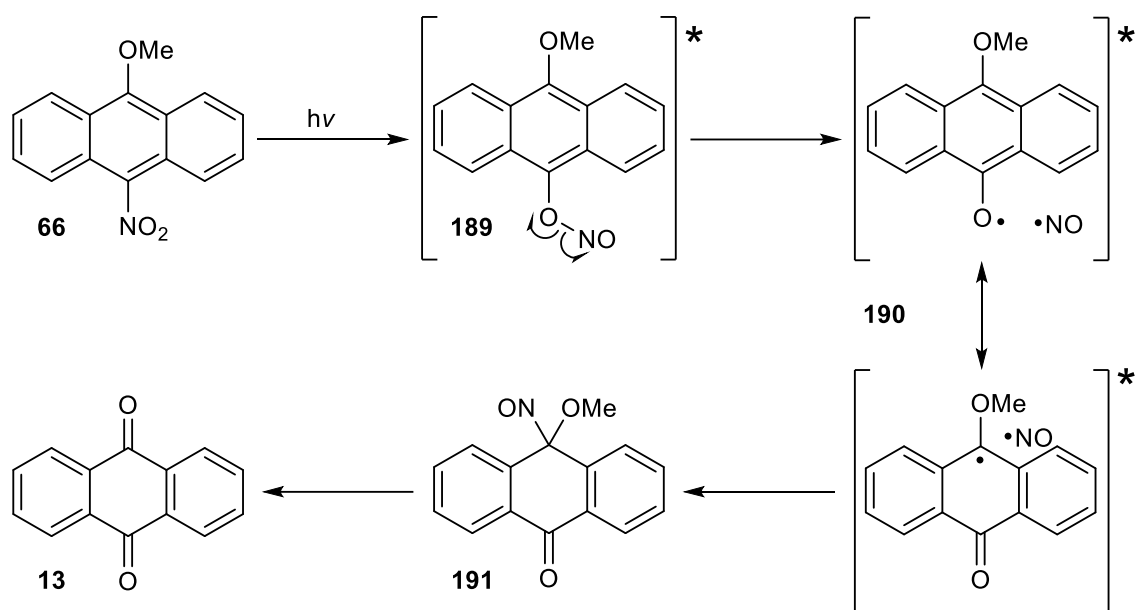
Während der kinetischen Untersuchung zeigten die Nitroarene **66** und **67** keine sichtbare Bildung des korrespondierenden EPOs. Allerdings nahmen die Absorptionsbanden beider Verbindungen unter Bestrahlung kontinuierlich ab.

Abbildung 41: Röntgenkristallstrukturanalyse von 9-Acetoxy-10-nitroanthracen (**67**).

Aufgrund der Ergebnisse bei den Nitronaphthalinen musste auch hier von einem photochemisch induzierten Zerfall ausgegangen werden. Zur Bestätigung dieses Sachverhalts wurden die Nitroarene **66** und **67** erneut ohne Sensibilisator bestrahlt, nachdem die Lösung zuvor ausgiebig mit Stickstoff gespült wurde. Auch bei diesem Experiment nahmen die Absorptionsbanden während der Bestrahlung ungefähr im selben Maße ab wie zuvor. Durch die Einführung der Nitrofunktion wird ein wesentlicher Teil der Absorptionsbande weit in den sichtbaren Bereich verschoben, sodass der Aromat selbst mit dem eingestrahlten Licht wechselwirkt (Abbildung 42).^[338]

Abbildung 42: Bathochrome Verschiebung durch Einführung einer Nitro-Gruppe in *p*-Stellung. R = OAc (blau), R = OGlc(OAc)₄ (grün), R = OMe (orange).

Die Verbindung wird durch die Energie in den angeregten Singulettzustand angehoben und kann von dort über Interkombination sehr effizient in den angeregten Triplettzustand übergehen.^[339] Hier lagert sich die Verbindung zu einem Nitrit **189** um,^[340] das anschließend ein Nitrosoradikal sowie ein Sauerstoffradikal am Anthracen **190** ausbildet (Schema 52).



Schema 52: Mechanismus des photoinduzierten Zerfalls des Nitroderivats **66**.

Im Falle des Methoxyderivats lokalisiert sich das Radikal mit hoher Wahrscheinlichkeit an der substituierten C-9-Position (**190**, unten), da der Kohlenstoff nun sp^3 -hybridisiert ist und der zentrale Ring eine Geometrie einnehmen kann, in welchem der +M-Effekt der Methoxygruppe stärker wirkt. Nach der Rekombination des Nitrosoradikals mit dem Aromaten bildet sich das relativ stabile Nitrosoketon **191**, das durch weitere Bestrahlung anschließend zu 9,10-Anthrachinon umgesetzt wird.^[341]

Das Methoxyderivat **66** wurde im präparativen Maßstab in deuteriertem DCM bei -78 °C mit Metylenblau photooxygeniert und einer sofortigen Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie unterzogen (Abbildung 43). Nach 120 min war nahezu das gesamte Edukt umgesetzt, ein Großteil davon reagierte zu Anthrachinon (**13**). Daneben wurde mit geringem Anteil eine zweite Spezies identifiziert, deren Signale denen des literaturbekannten 10-Methyl-10-nitroso-9-anthron (**191**) ähneln (orange). Andererseits färbte sich bei der Dünnschichtchromatografie des Rohprodukts der betreffende Spot braun, nachdem er mit Kaliumiodidlösung behandelt wurde. Dies ist eher ein Indiz für die Bildung eines Endoperoxids.

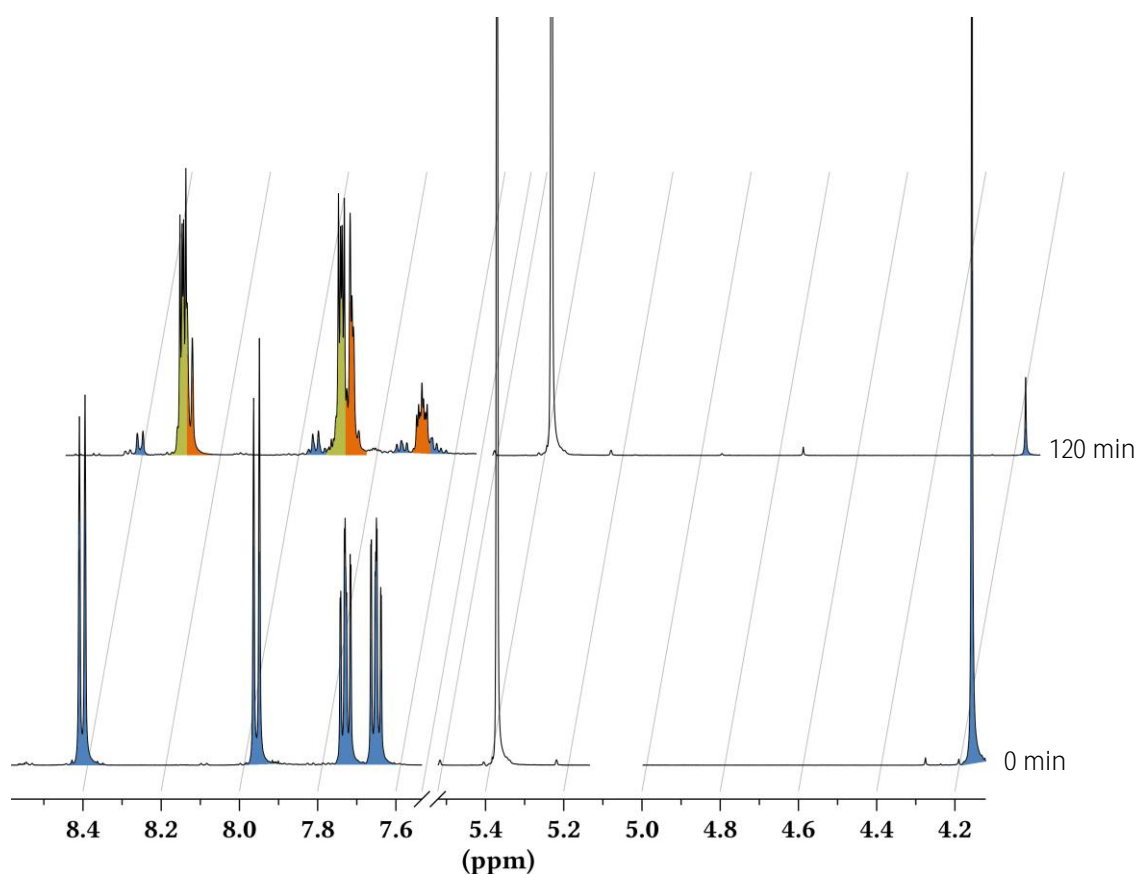


Abbildung 43: NMR-Spektren von 9-Methoxy-10-Nitroanthracen (**66**, blau) vor und nach der Photooxygenierung in CD_2Cl_2 . Bildung von 9,10-Anthrachinon (**13**, grün) sowie einer bisher unbekanntes Spezies (orange) nach 120 min.

Die Hochfeldverschiebung der unbekanntes Verbindung im Verhältnis zur parentalen Spezies **66** gleicht dem Verhalten der anderen Anthracen-EPOs. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass hier erstmals das EPO eines *meso*-Nitroanthracens **178** synthetisiert werden konnte. Eine Isolierung scheiterte allerdings bisher.

Das nitrosubstituierte Glycosid **103** und die korrespondierende Acetoxyverbindung **67** wurden ebenfalls im präparativen Maßstab photooxygeniert. Hier wurde selbst nach 240 min kaum ein Umsatz der parentalen Spezies zu dem korrespondierenden EPO festgestellt. Dem Mechanismus aus Schema 52 folgend kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen elektronenärmeren Verbindungen ein Radikal wie **190** (unten) deutlich weniger stabilisiert wäre und mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit entsteht als bei dem Nitromethoxysystem **66**.

Vergleicht man die HOMO-Energien der Glycoside und deren Geschwindigkeitskonstanten miteinander, versagt der bisher gewählte Ansatz (Einträge 12–15). Im Vergleich zu reinem Anthracen (**127**, Eintrag 1) wirken die Kohlenhydratsubstituenten elektronisch leicht desaktivierend. Trotzdem reagieren die Glycoside um bis zu einer Größenordnung

schneller als das unsubstituierte Referenzsystem **127**. Dieser Umstand lässt sich nur über die räumlich anspruchsvollen Substituenten erklären, die in der parentalen Form einer größeren sterischen Wechselwirkung mit dem Aromaten ausgesetzt sind als im Übergangszustand bzw. EPO. Es konnten die EPOs aller vier acetylgeschützten Anthrylglucoside in guter bis sehr guter Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden. Hierbei war vor allem interessant, dass das NMR-Spektrum der *parentalen* Spezies ein typisch symmetrisch substituiertes Anthracen abbildete. So weisen die monosubstituierten Glycoside **101** / **102** im ^1H -NMR-Spektrum fünf statt neun aromatische Protonensignale auf. Bei den disubstituierten Glycosiden **109** / **110** verringert sich diese Zahl von neun auf zwei. Nach der Photooxygenierung hingegen verdoppelt sich der Signalsatz, wie hier am Beispiel des disubstituierten Glucosids **109** bzw. **182** dargestellt (Abbildung 44).

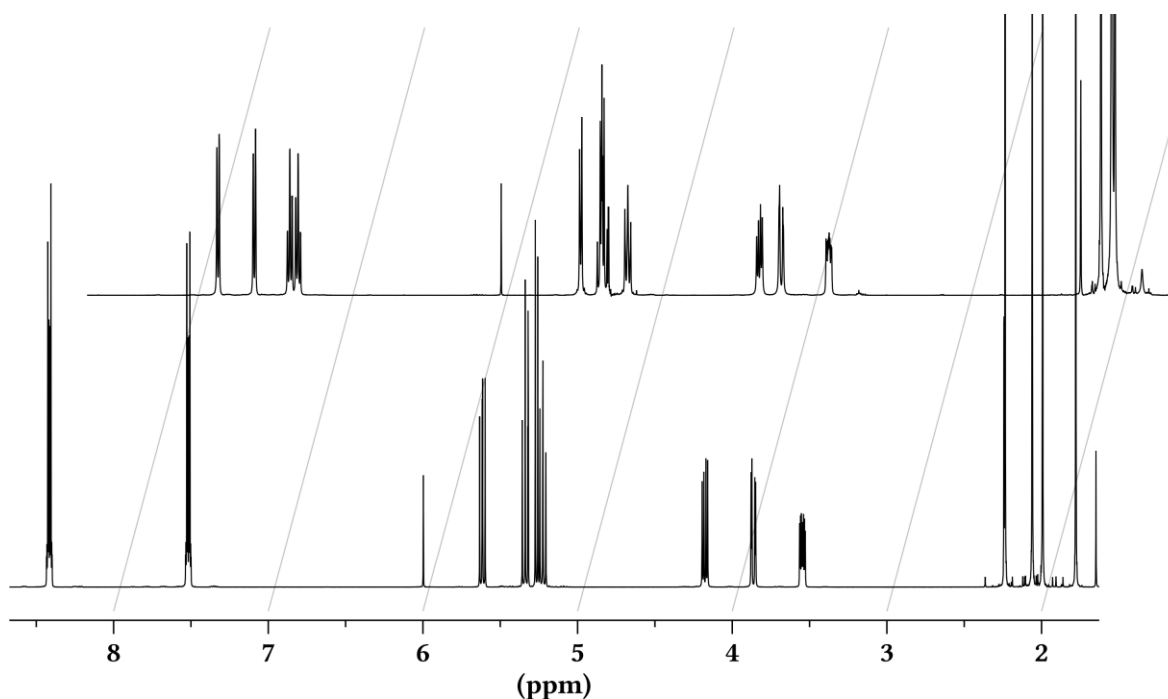


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektren des disubstituierten Glycosids **109** (unten) und seines korrespondierenden EPOs **182** (oben) in CD_2Cl_4 (6.02 ppm).

Hierbei scheinen die Kohlenhydratsubstituenten über den Raum derart Einfluss auf das EPO zu nehmen, dass die Ringprotonen (7.3–7.9 ppm) vier statt erwartungsgemäß zwei Signale zeigen. Bei dem Kohlenhydrat ist diese Wechselwirkung hingegen kaum wahrzunehmen. Hier deuten sich kompliziertere Kopplungsmuster lediglich im Bereich der 1-H bis 4-H-Signale (5.2–5.5 ppm) an, während die 5- und 6-Protonen (3.5–4.3 ppm) an keiner sichtbaren Wechselwirkung mit dem Aromaten teilnehmen. Derselbe Effekt ist auch im ^{13}C -Spektrum zu beobachten (Abbildung 45).

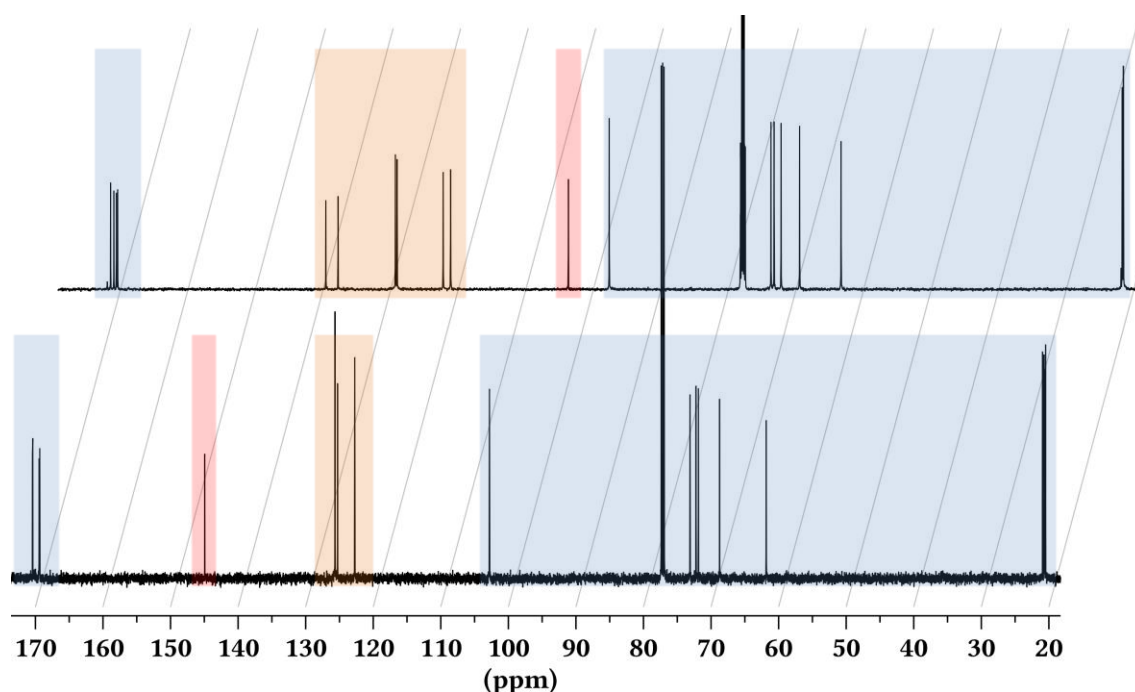


Abbildung 45: ¹³C-NMR-Spektren des disubstituierten Glycosids **109** (unten) und seines korrespondierenden EPOs **182** (oben) in CDCl₃. Markierung des Zuckeranteils (blau) und des Aromaten (orange) bzw. seiner C-9 und C-10-Position (rot).

Anders als die Kohlenhydratsignale weisen die Kohlenstoffatome der äußeren aromatischen Ringe jeweils einen doppelten Signalsatz auf. Einzig die direkt mit den Substituenten verknüpften Atome in C-9- und C-10-Position zeigen keine Aufspaltung. Dies unterstreicht die Vermutung, dass hier eine unsymmetrische Beeinflussung über den Raum und weniger über direkte Bindungswechselwirkung stattfindet. Andernfalls müsste vor allem das Signal der Brückenkopf-Atome (104 ppm) eine Aufspaltung erfahren. Dieser Befund ähnelt den Beobachtungen der gleichartigen Naphthaline (Kapitel 5.4). Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass die Verdopplung der zu erwartenden Signale im aromatischen Bereich auf die Ausbildung eines bevorzugten Rotamers zurückzuführen ist.

Abschließend wurden die entschützten Derivate **120–123** in Methanol mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt (Einträge 19–22). Die Monoglycoside **120** und **121** reagierten trotz des etwas höher liegenden HOMOs näherungsweise mit derselben Geschwindigkeit wie die korrespondierenden acetylierten Glycoside. Die Bisglycoside **122** und **123** reagieren dagegen mehr als doppelt so schnell wie ihre geschützten Systeme.

Unter der Annahme, dass elektronenarme Anthracene bevorzugt über einen konzertierten Mechanismus reagieren (Kapitel 6.1, Schema 49), würde im Übergangszustand mit Singulett-Sauerstoff ein relativ kompakter Exciplex entstehen. Bei den weniger elektronenziehenden, monosubstituierten Glycosiden ist ein stärker geöffneter

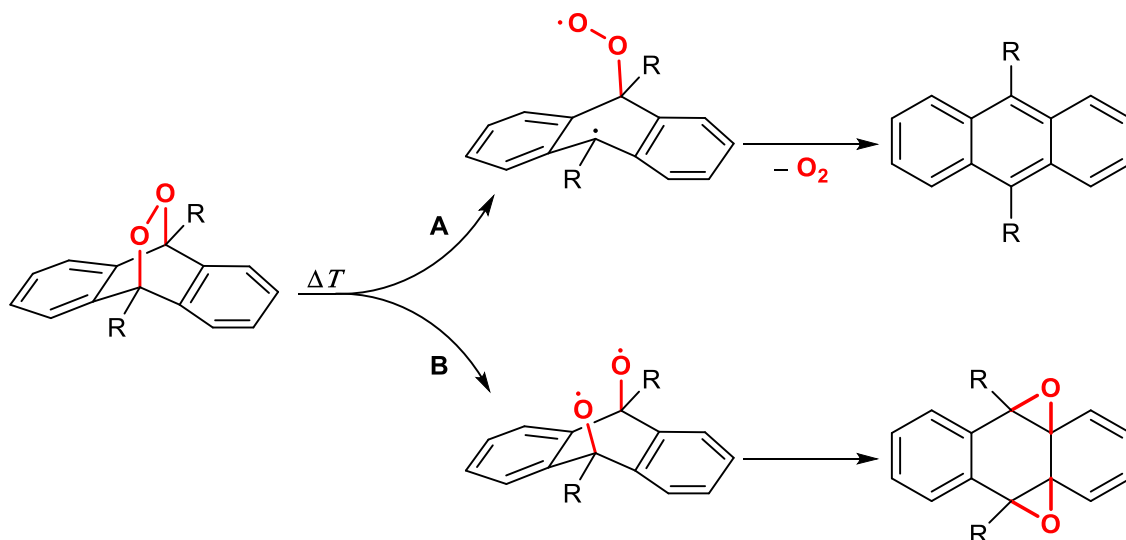
Übergangszustand mit partieller Ladungstrennung möglich (Schema 49, **A1**). Hier könnten sich die sehr polaren Methanolmoleküle besser in die Öffnung zwischen partiell negativ geladenem, peroxidischem Sauerstoff und dem positiven Aromaten einlagern. Die zweite C-O-Bindungsbildung wäre daher teilweise gehemmt und es könnte sogar eine Cycloreversion auftreten, bevor das EPO überhaupt entsteht.^[332] Auf diese Weise würde die makroskopisch beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxygenierung bei den monosubstituierten Glycosiden insgesamt langsamer erscheinen als bei den Bisderivaten.

Insgesamt konnten 14 neuartige *O*-substituierte Anthracen-Endoperoxide synthetisiert und umfassend analysiert werden. Im Vergleich zu den Naphthalinen sind die Anthracenderivate deutlich stabiler und neigen nicht zur Thermolyse. Andererseits teilen sie gewisse Labilitäten gegenüber sauren oder basischen Bedingungen. Diese sollten nun an ausgewählten Beispielen untersucht werden.

6.3 Spaltung der Anthracen-Endoperoxide

6.3.1 Thermolyse

Im Allgemeinen erfolgt die Thermolyse von Anthracen-EPOs über zwei verschiedene, schrittweise Spaltungsmechanismen. In beiden Fällen entsteht hierbei zunächst ein Diradikal (Schema 53).



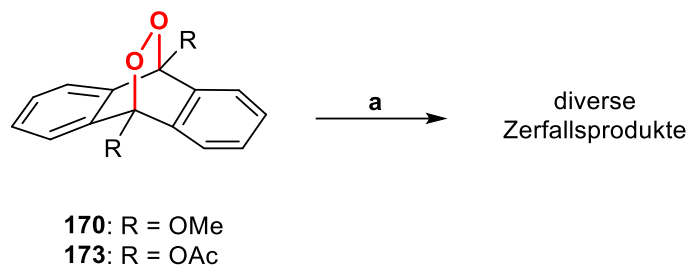
Schema 53: Mögliche Reaktionspfade bei der Thermolyse von Anthracen-EPOs.

Weg **A** beschreibt dabei die Cycloreversion zur parentalen Spezies unter Abgabe von Sauerstoff. Dieser Reaktionspfad hängt von der Stabilisation des Radikals am Kohlenstoff ab, wie sie zum Beispiel Phenyl- und Alkynylsubstituenten in hohem Maße bieten.^[83] Derartige Anthracene werden bei der Thermolyse quantitativ zum parentalen Anthracen umgesetzt. Findet bei dem Diradikal eine Interkombination statt, kann der Sauerstoff nur noch im Triplettzustand abgegeben werden. Zudem ist ein konzertierter Mechanismus, bei dem ausschließlich $^1\text{O}_2$ entsteht, weniger wahrscheinlich. Daher ergeben sich bei der Thermolyse radikalstabilisierender Anthracene geringere Singulett-Sauerstoffausbeuten als bei Naphthalinen. So beträgt zum Beispiel das Verhältnis von $^3\text{O}_2$ zu $^1\text{O}_2$ für $\text{R} = \text{Ph}$ bei Anthracenen lediglich 68/32.^[272]

Erfolgt die Homolyse an der **im Vergleich zur C–O-Bindung** durchschnittlich nur halb so starken **O–O-Bindung** ($25\text{--}40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$),^[342] sind beide Radikale jeweils an einem O-Atom lokalisiert. Dieser Weg **B** wird dann beschritten, wenn das Diradikal **A** nicht genügend stabilisiert wird, z.B. bei unsubstituiertem Anthracen. Aus dem Diradikal **B** entsteht ein

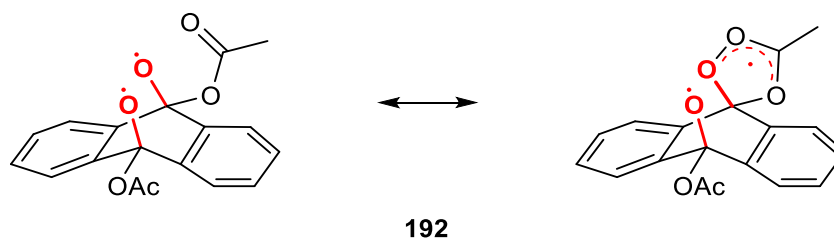
semistabiles Diepoxid, das in weiteren Umlagerungsprozessen zu einer Reihe verschiedener Endprodukte reagieren kann.^[84]

Zur Untersuchung des Zerfallsmechanismus bei der Thermolyse wurden die EPOs von 9,10-Dimethoxy- sowie 9,10-Diacetoxyanthracen **170** / **173** ausgewählt. Dazu wurden die Verbindungen in sauerstofffreiem *o*-Dichlorbenzol auf 180 °C erhitzt (Schema 54)



Schema 54: Thermolyse der Alkoxy-EPOs **170** und **173**. a) *o*-Dichlorbenzol, N₂, 180 °C, 15–45 min.

Zunächst war auffällig, dass das Diacetoxysystem **173** schneller thermolysierte (15 min) als das Dimethoxyderivat **170** (45 min). In Voruntersuchungen zeigte sich, dass der Ester **173** in deuteriertem Tetrachlorethan schon bei 80 °C nach 8 h komplett umgesetzt wurde, während das Methoxysystem **170** sowie das bisglycosylierte EPO **182** erst bei 125 °C bzw. 145 °C zu thermolysieren begannen. Eine Hypothese ist, dass das entstehende Diradikal des Thermolysepfades **B** durch die benachbarte Carbonylfunktion stabilisiert ist. Der einem sekundären Ozonid ähnliche Ring würde das Radikal auf diese Weise delokalisieren (Schema 55).



Schema 55: Hypothetische Stabilisierung des Diradikals **192**.

Das Produktgemisch der Thermolyse des Dimethoxysystems **170** war sehr komplex. In den Abbildungen 46 und 47 sind das NMR- sowie das Massenspektrum des Rohprodukts dargestellt.

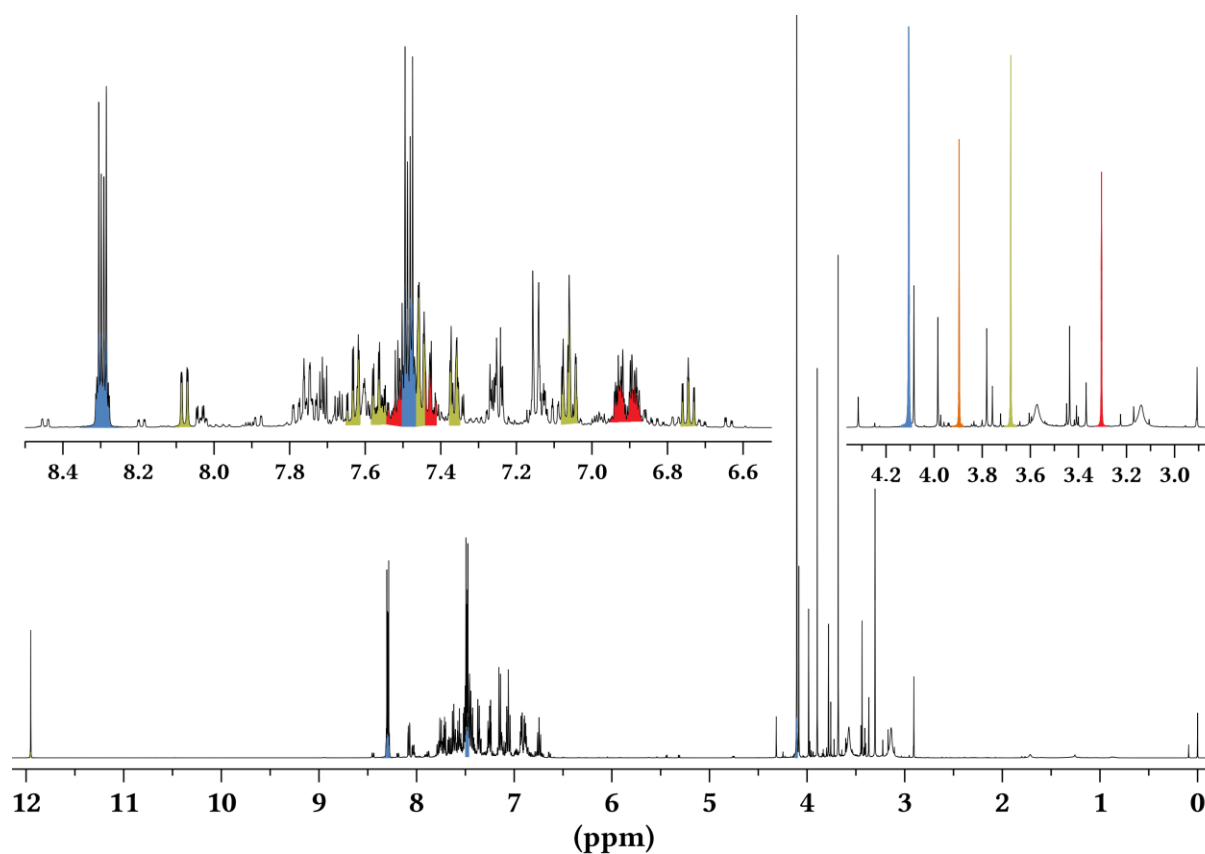


Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts der Thermolyse des Dimethoxy-EPOs **170**. Farbcodes siehe Abbildung 46.

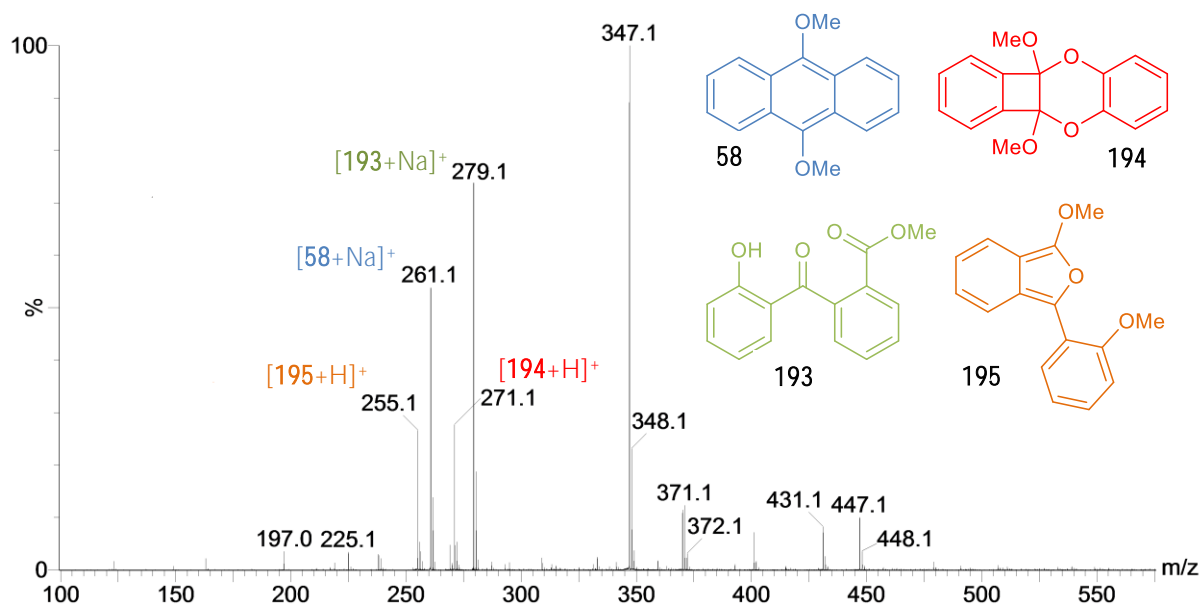
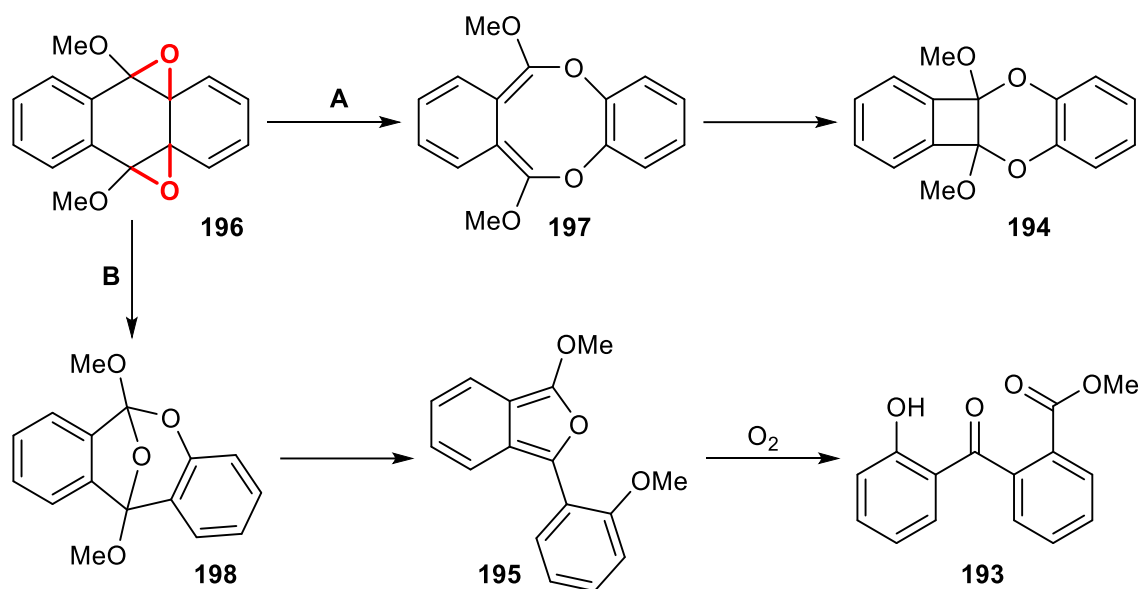


Abbildung 47: ESI-Q-TOF-Spektrum des Rohprodukts der Thermolyse des Dimethoxy-EPOs **170**.

Es gelang, die parentale Spezies **85** (blau) sowie das Benzophenon **193** (grün) zu isolieren. Weiterhin wiesen charakteristische Peaks im Massenspektrum sowie der Vergleich mit literaturbekannten NMR-Daten auf die Entstehung des Benzocyclobutandiethers **194** (rot) und des Isobenzofurans **195** (orange) hin. Die Ausbeute der parentalen Spezies betrug nach Säulenchromatographie 30%. Die anderen drei Verbindungen können über folgenden Mechanismus erklärt werden (Schema 56).



Schema 56: Mögliche Umlagerungen des Diepoxids **196**.

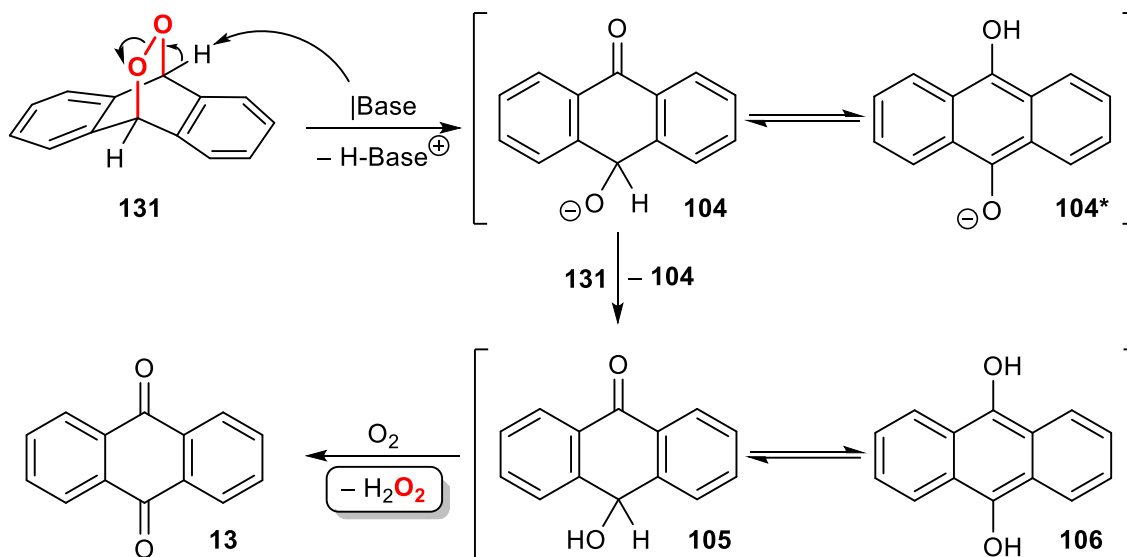
Das Diepoxid **196** ist in der Lage, nach einer Valenzisomerisierung des linken Benzolrings über den Achtring **197** zum stabilen Diether **194** umzulagern (Weg **A**).^[343]

Weiterhin kann das Diepoxid **196** zu dem Orthoester **198** isomerisieren, der anschließend über das Isobenzofuran **195** zum Benzophenon **193** umgesetzt wird.

Das EPO von 9,10-Diacetoxyanthracen **173** ergab mit 34% Ausbeute der parentalen Spezies ein ähnliches Thermolyseergebnis. Dass beide Produktarten, also parentales Anthracen und die umgelagerten Verbindungen im Reaktionsgemisch identifiziert werden konnten, weist darauf hin, dass alkoxy-substituierte Anthracenendoperoxide eine Zwischenstellung bei der Thermolyse einnehmen. Zum einen reagieren sie zu einem wesentlichen Teil über den Pfad der Umlagerung, also wie unsubstituierte bzw. alkylierte Anthracenderivate. Zum anderen sind die Alkoxy-substituenten in der Lage, die bei der Cycloreversion entstehenden C-Radikale zu stabilisieren, wenn auch nicht so gut wie Phenylgruppen.^[344] Dies führt wiederum dazu, dass ein größerer Anteil des Sauerstoffs im Singulettzustand abgegeben werden muss, da das Radikal kurzlebiger ist und somit eine Interkombination unwahrscheinlicher wird.^[83]

6.3.2 Basolyse

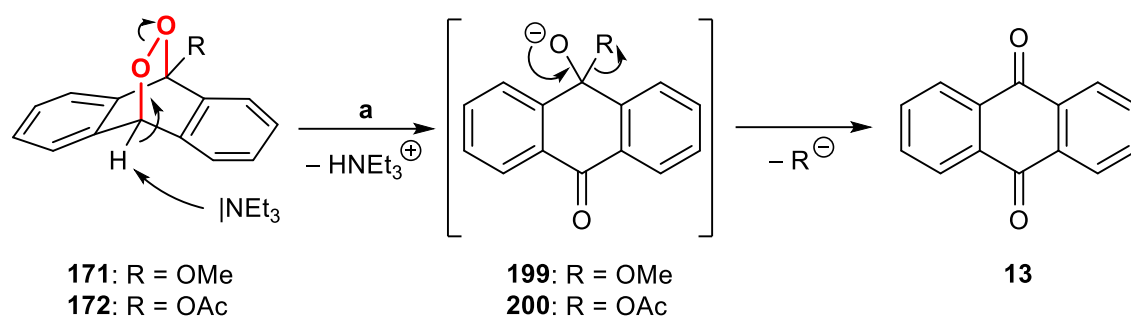
Bei der Spaltung des unsubstituierten 9,10-Dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**131**) unter basischen Bedingungen konnte gezeigt werden, dass neben Anthrachinon (**13**) auch Wasserstoffperoxid gebildet wird (Schema 57).^[345]



Schema 57: Basische Spaltung des Endoperoxids **131**.

Nach der Deprotonierung des EPOs **131**, die bereits mit katalytischen Mengen einer milden Base möglich ist, wird die schwache O–O-Bindung heterolytisch gebrochen und entsprechend einer Kornblum-DeLaMare-Umlagerung eine stabile Carbonylfunktion aufgebaut.^[346] Das entstandene Alkoxid **104** steht im tautomeren Gleichgewicht mit dem Phenolat **104***, das eine kräftige rote Farbe der Reaktionslösung verursacht. Verbindung **104** ist basisch genug, um das EPO **131** zu deprotonieren, sodass ein autokatalytischer Zyklus entsteht. Das gebildete 10-Hydroxy-9-anthron (**105**), das in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht mit dem charakteristisch fluoreszierenden 9,10-Anthrahydrochinon (**106**) steht, wird wie bei dem industriell angewandten Anthrachinonprozess durch Luftsauerstoff zu Anthrachinon und der reaktiven Sauerstoffspezies Wasserstoffperoxid umgesetzt.^[189]

Zur Verifizierung dieses Mechanismus wurden die EPOs von 9-Methoxy- und 9-Acetoxyanthracen **171** / **172** unter Sauerstoffausschluss mit Triethylamin umgesetzt (Schema 58). Zu beachten ist, dass die *O*-substituierten Anthracen-EPOs nach der Reaktion zum 10-Alkoxy-9-anthron (**199** / **200**) keinen weiteren Oxidationsschritt zum Anthrachinon (**13**) durchlaufen müssen und daher kein H₂O₂ bilden.

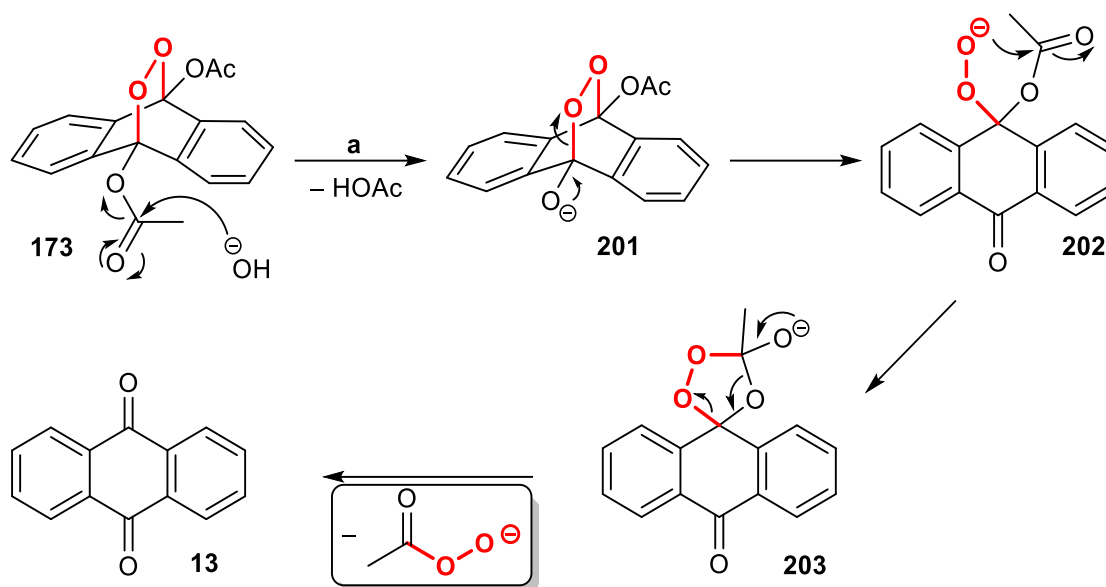


Schema 58: Basische Spaltung der 9-Alkoxy-EPOs **171** und **172**. a) NEt₃, CD₂Cl₂, N₂, RT.

Während bei dem Methoxy-Derivat **171** katalytische Mengen an Base für den vollständigen Umsatz ausreichen, mussten dem Acetoxysystem **172** stöchiometrische Mengen zugesetzt werden. Für das Acetoxysystem ist dies nachvollziehbar, da das Intermediat **200** die relativ stabile Acetatgruppe leicht abspalten und somit zu Anthrachinon (**13**) reagieren kann. Die Abspaltung eines Methoxyanions ist hingegen weniger begünstigt, sodass das Anion **199** langlebiger ist, um selbst als Base zu fungieren und ähnlich wie in Schema 57 einen Autokatalysezyklus initiiert. Dementsprechend konnte das protonierte 10-Hydroxy-10-methoxy-9-anthron (**199-H**) im Roh-NMR in geringen Mengen neben Anthrachinon (**13**) nachgewiesen werden. Der Nachweis für Wasserstoffperoxid war hingegen bei beiden Reaktionen negativ, was den beschriebenen Spaltmechanismus unter basischen Bedingungen bestätigt.

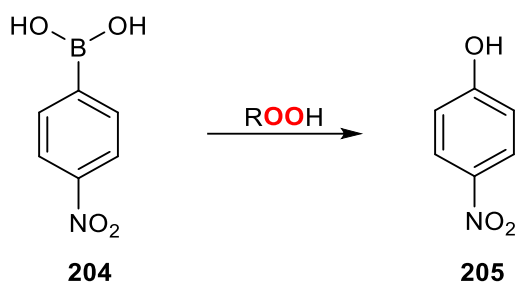
Das dimethoxylierte EPOs **170** durchläuft unter basischen Bedingungen keine Reaktion, da keine abspaltbaren Protonen vorhanden sind.

Anders verhält es sich mit dem EPO von 9,10-Diacetoxyanthracen **173**, das zwar gegenüber Triethylamin stabil ist, jedoch bei Zugabe stöchiometrischer Mengen an Natriumhydroxid unter anaeroben Bedingungen vollständig umgesetzt wurde. Dabei reagierte die Reaktionslösung selbst nachdem kein EPO mehr zu erkennen war noch immer positiv auf die Zugabe von Kaliumiodid (dunkle Verfärbung). Dies war ein Hinweis auf die Entstehung einer peroxidischen Spezies, die sich nicht am Aromaten befinden konnte, da bei dieser Reaktion ausschließlich Anthrachinon (**13**) entstanden ist. Zunächst ist anzunehmen, dass die Base im ersten Schritt eine der beiden Estergruppen des EPOs **173** verseift, in dessen Folge unter heterolytischer Spaltung der C–O-Bindung wieder ein Benzophenon **202** entsteht (Schema 59). Das Peroxyanion kann die verbliebene Estergruppe intramolekular angreifen und so den Heterozyklus **203** bilden. Diese Verbindung fragmentiert anschließend zu Anthrachinon (**13**) und der reaktiven Sauerstoffspezies Peressigsäure bzw. deren Anion.



Schema 59: Basische Spaltung des Diacetoxy-EPOs **173**. a) NaOH, CD₃CN, N₂, RT.

Um die Bildung der Peressigsäure zu überprüfen, wurde zunächst das Vorhandensein aromatischer Peroxide nach Reaktionsende mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen. Anschließend wurde ein Aliquot der Lösung mit *p*-Nitrophenylboronsäure (**204**) versetzt, die von Peroxiden zu *p*-Nitrophenol (**205**) oxidiert wird (Schema 60).^[347] Dieser indirekte Nachweis für Peressigsäure war positiv und bestätigt den in Schema 59 postulierten Mechanismus.



Schema 60: Vereinfachte Reaktionsgleichung der Oxidation von *p*-Nitrophenylboronsäure (**204**) durch Peroxide.

Weiterhin wurde der Verlauf der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 48). Dazu wurde jeweils ein Aliquot des Reaktionsgemischs nach 30 sowie 90 min neutralisiert und unter Schutzgas in ein NMR-Gefäß überführt. Das EPO **173** war nach 90 min vollständig umgesetzt. Vergleichsspektren von Essigsäure sowie einer kommerziell erhältlichen Peressigsäurelösung dienten zur Identifizierung dieser niedermolekularen Reaktionsprodukte. Hierbei ist zu beachten, dass Essigsäure das Lösungsmittelsignal teilweise

überlagert (1.97 ppm). Bereits nach 30 min war zu erkennen, dass sich sowohl Anthrachinon (**13**) als auch Essigsäure sowie die korrespondierende Persäure (2.06 / 11.08 ppm) bildeten.

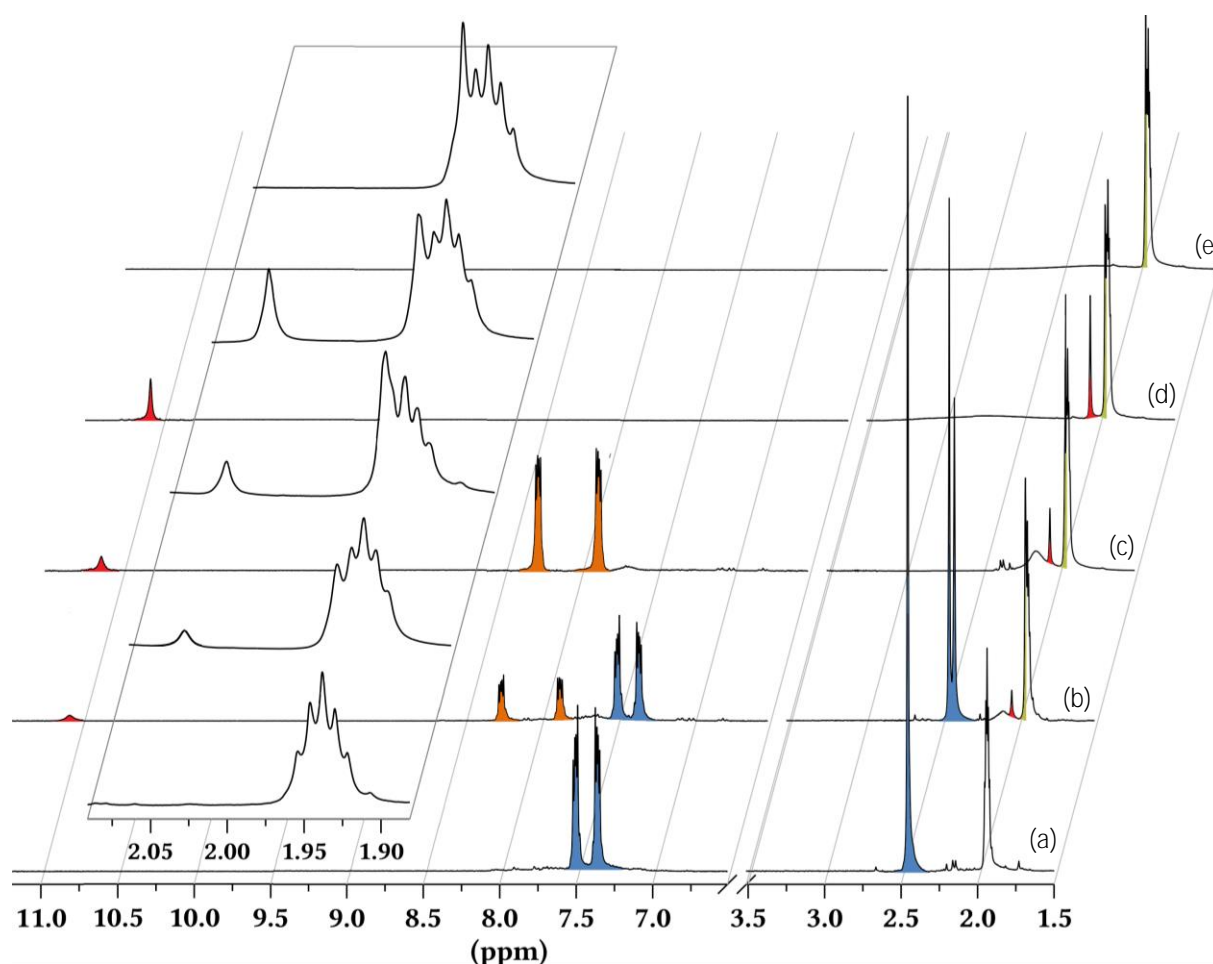


Abbildung 48: NMR-Spektren der Reaktion des Diacetoxy-EPOs **173** (blau) in CD_3CN . a) EPO ohne NaOH. b) Reaktion des EPOs mit NaOH nach 30 min. c) Reaktion nach 90 min zu Anthrachinon (**13**, orange). d) Spektrum von Peressigsäure (rot). e) Spektrum von Essigsäure (grün).

Die Glycosid-EPOs wurden ebenfalls unter denselben anaeroben Bedingungen mit Triethylamin umgesetzt. Dabei folgten die monosubstituierten EPOs **180** und **181** dem für das 9-Acetoxyanthracen-EPO beschriebenen Pfad, als Reaktionsprodukte konnten Anthrachinon (**13**) sowie die korrespondierenden Kohlenhydratkomponenten **71** und **75** isoliert werden.

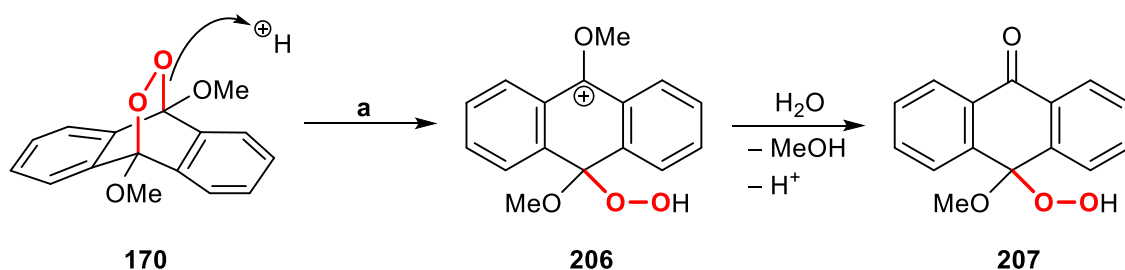
Die Reaktion wurde auch für die entschützten Monoglycosid-EPOs **185** und **186** in wässriger Lösung mit Natriumhydroxid durchgeführt. Als einzige Reaktionsprodukte entstanden die freien Aldosen **21** und **68** sowie Anthrachinon (**13**). Derartige Verbindungen sind daher sehr gut dafür geeignet, Anthracene in maskierter Form zu transportieren und gezielt durch Basen freizusetzen. Dabei kann das Anthracen je nach Zahl und

Acetylierungsgrad der Hydroxygruppen des Zuckers sowohl in polaren als auch unpolaren Medien eingesetzt werden. Doch auch die Kohlenhydrate lassen sich modifizieren.

Die EPOs der disubstituierten Glycoside waren sowohl in acetylierter (**182** / **183**) als auch in entschützter Form (**187** / **188**) unter den basischen Bedingungen erwartungsgemäß stabil.

6.3.3 Protolyse

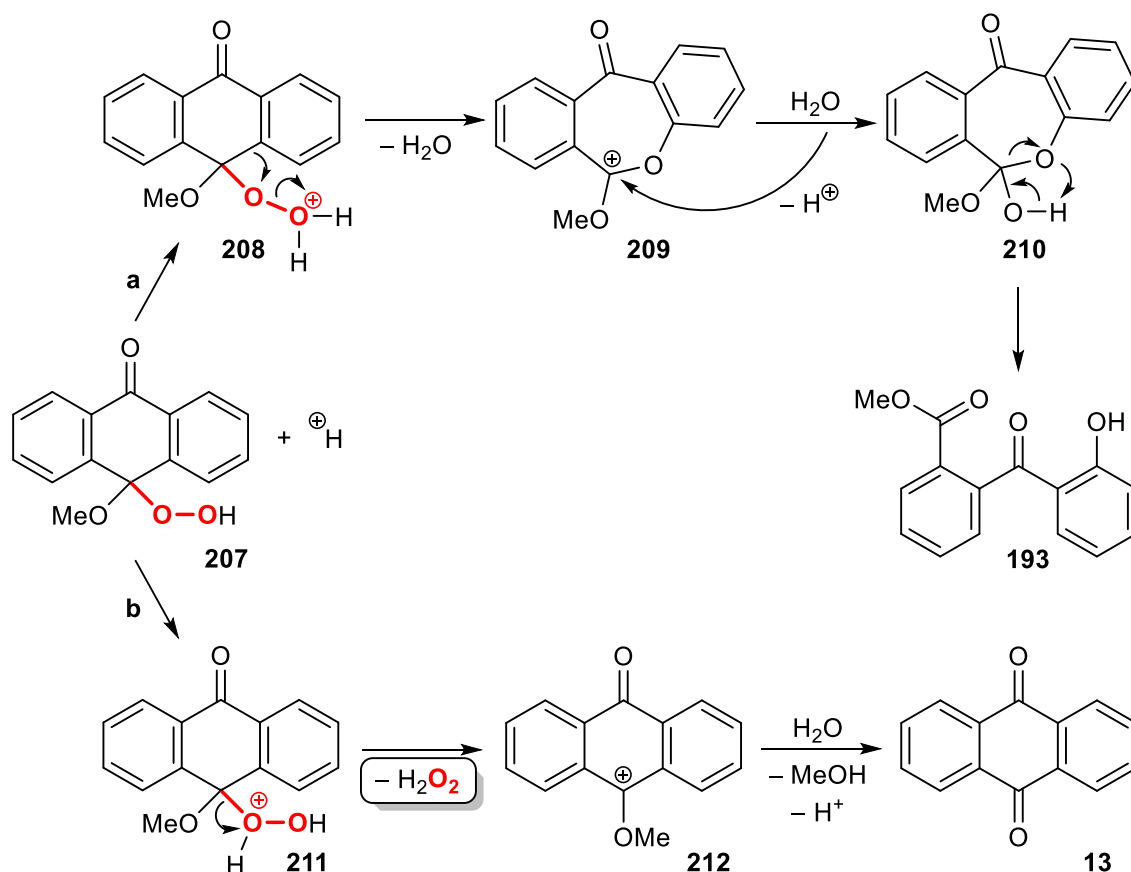
Bei der Synthese und Isolation der Anthracen-EPOs mit etablierten Methoden kommen diese eher mit Säuren als mit Basen in Kontakt. So führten sowohl das Lösungsmittel (Chloroform) als auch die Säulenchromatographie (Kieselgel) bei vielen EPOs zur Zersetzung, mehrheitlich zu Anthrachinon (**13**). Um auch die anderen eingangs beschriebenen Produkte des Dimethoxy-EPOs **170** zu identifizieren, wurde diese Verbindung genauer untersucht. Während das Dimethoxyderivat **170** stabil gegenüber Basen und erhöhten Temperaturen ist, reichen bereits katalytische Mengen an Säure aus, um es vollständig zu 10-Hydroperoxy-10-Methoxyanthron (**207**) umzusetzen (Schema 61).



Schema 61: Bildung des Hydroperoxids **207**. a) H_2SO_4 (aq), ACN, RT.

Durch Protonierung der peroxidischen C–O-Bindung entsteht ein Kation **206**, das durch die Methoxygruppe stabilisiert wird. Elektronenziehende Gruppen wie Acetoxysubstituenten führen daher zu einer höheren Stabilität gegenüber der sauren Hydrolyse. Die EPOs der Acetoxyanthracene **57** und **59** waren unter diesen Bedingungen selbst nach einigen Wochen noch nicht vollständig umgesetzt. Selbst das unsubstituierte 9,10-Dihydro-9,10-epidioxidoanthracen **127** wurde erst durch überstöchiometrische Mengen an Schwefelsäure in kurzer Zeit hydrolysiert.^[345] Im Falle des Dimethoxy-Kations **206** führt der nukleophile Angriff von Wasser zur Bildung des Hydroperoxids **207** unter Abspaltung von Methanol. Diese Verbindung ist relativ stabil und konnte ohne weitere Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute und analysenrein isoliert werden.

Wird das Hydroperoxid **207** anschließend mit stöchiometrischen Mengen an Säure umgesetzt, kann die Bildung zweier verschiedener Produkte beobachtet werden (Schema 62).



Schema 62: Spaltung des Hydroperoxids **207** unter sauren Bedingungen. a) H_2SO_4 , ACN (trocken), RT. b) H_2SO_4 , ACN, H_2O , RT.

Hierbei kann das Hydroperoxid **207** am „terminalen“ Sauerstoff protoniert werden (a), wodurch im Zuge einer Baeyer-Villiger-Umlagerung Wasser abgespalten und das Carbeniumion **209** gebildet wird.^[348] Aus diesem entsteht nach einer weiteren Umlagerung das Benzophenon **193**, das analysenrein isoliert werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit ist Reaktionspfad **b**, bei dem zunächst der „innere“ Sauerstoff protoniert wird. Hierbei entsteht Wasserstoffperoxid sowie das Carbeniumion **212**, das in Anwesenheit von Wasser zu Anthrachinon (**13**) umgesetzt wird.

Je nach Reaktionsbedingungen ließ sich die Ausbeute der beiden Produkte **13** und **193** gezielt steuern. Unter wasserfreien Bedingungen wurde vor allem das Benzophenon **193** beobachtet (81%), da hier das für den Fortlauf der Reaktion benötigte Wasser direkt aus dem Intermediat **208** gebildet wird. Wurde in Anwesenheit von Wasser gearbeitet (b), war Anthrachinon **13** mit 78% das Hauptprodukt.

Um die Bildung von Wasserstoffperoxid nachzuweisen, wurde das EPO **170** erneut bis zum vollständigen Umsatz unter wässrigen Bedingungen hydrolysiert. Nachdem die Anwesenheit des EPOs **170** sowie des Hydroperoxids **207** mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden konnte, wurde *p*-Nitrophenylboronsäure (**205**) zugesetzt (Abbildung 49).

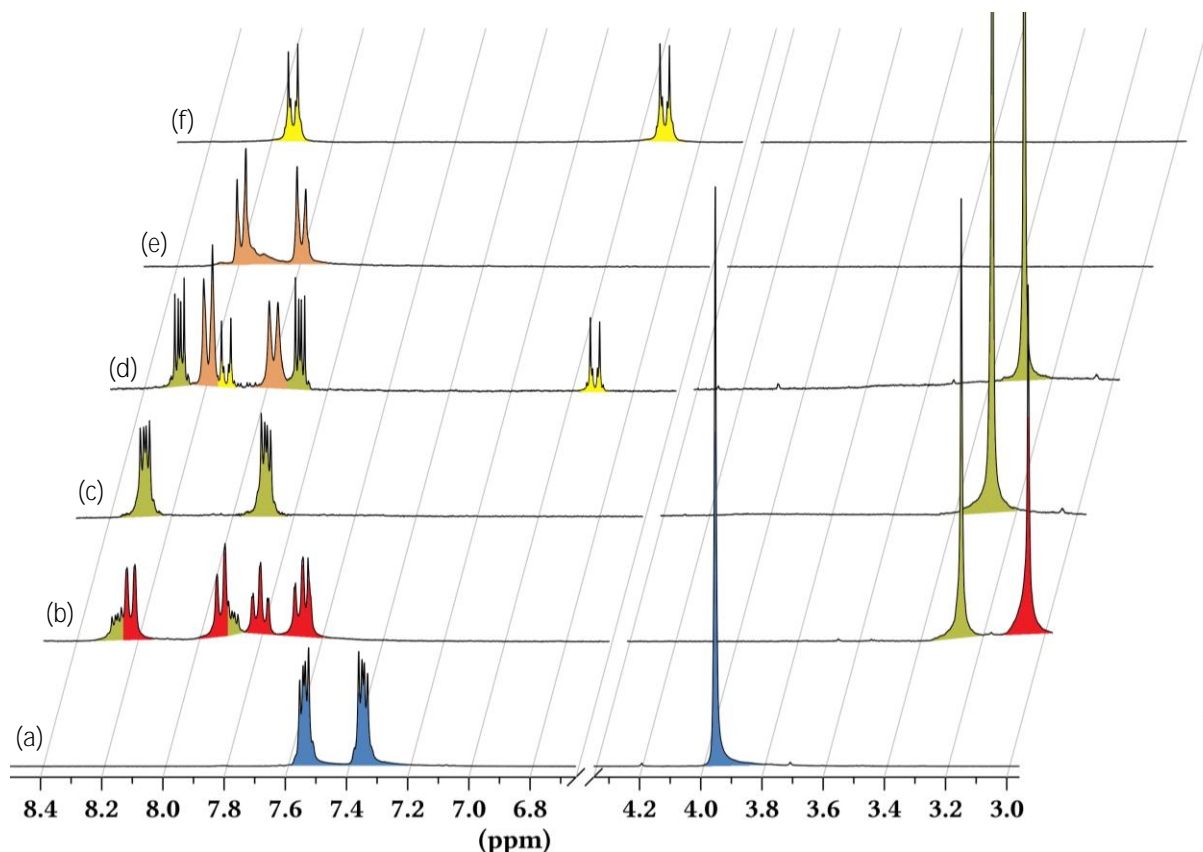
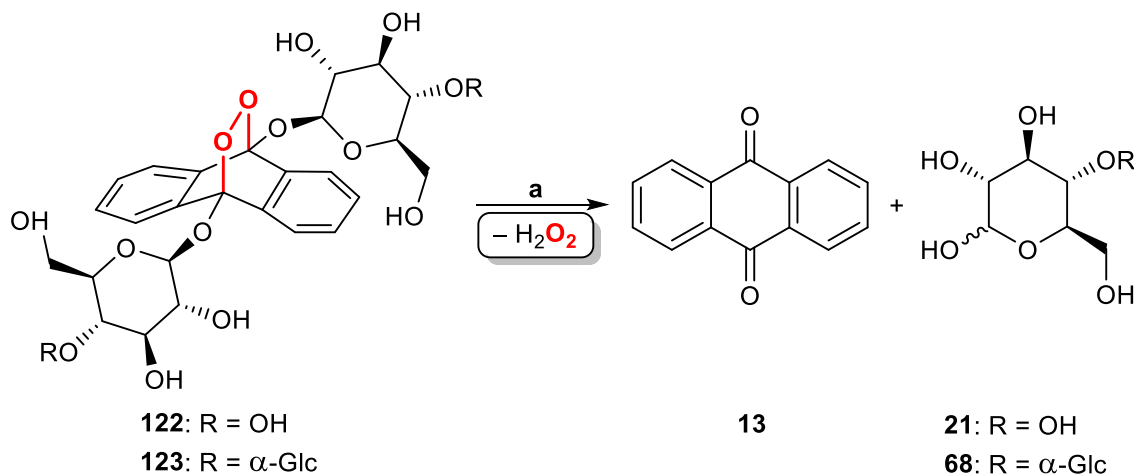


Abbildung 49: NMR-Spektren des Nachweises von H_2O_2 aus der Protolyse des Dimethoxy-EPOs **170** (blau) in CD_3CN . a) EPO ohne H_2SO_4 . b) Reaktion des EPOs mit H_2SO_4 nach 10 min zu dem Hydroperoxid **207** (rot). c) Reaktion nach 60 min zu Anthrachinon (**13**, grün). d) Reaktion des Rohprodukts mit der Boronsäure **205**. e) Spektrum von *p*-Nitrophenylboronsäure (**205**, orange). f) Spektrum von *p*-Nitrophenol (**206**, gelb).

Das Spektrum (d) aus Abbildung 49 zeigt eindeutig die Bildung von *p*-Nitrophenol (**206**), womit der indirekte Nachweis von Wasserstoffperoxid positiv ist. Somit konnten erstmals die erforderlichen Parameter identifiziert werden, um die Protolyse säurelabiler, *O*-substituierter Anthracen-EPOs zu steuern. So kann das Dimethoxy-System **170** als eine milde Quelle von Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.

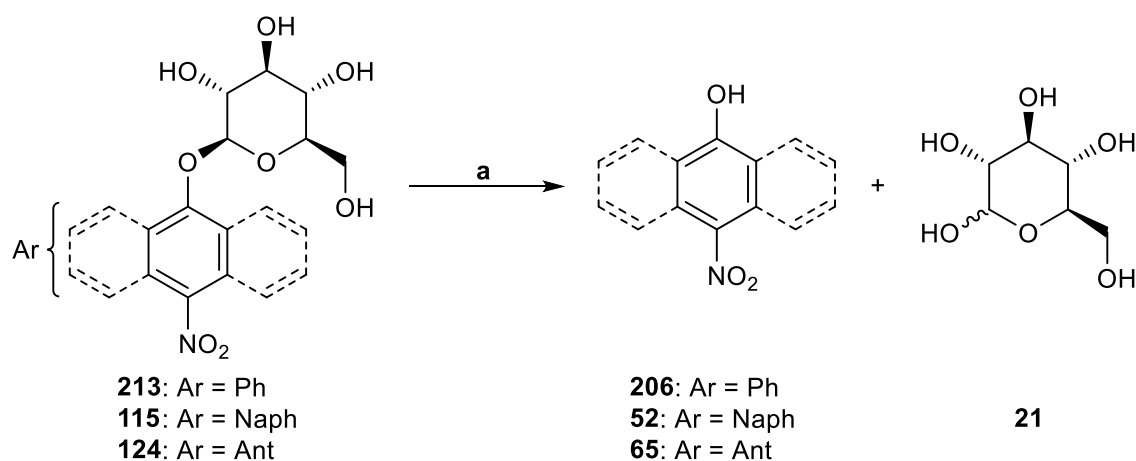
Auch die disubstituierten Glycoside in geschützter (**182** / **283**) sowie ungeschützter (**187** / **188**) Form ließen sich auf diese Weise spalten und geben dementsprechend Wasserstoffperoxid frei. Hierbei war besonders interessant, dass die wasserlöslichen Glycosid-EPOs weniger labil sind als das Dimethoxysystem **170**. Dies kann damit begründet

werden, dass die Kohlenhydratsubstituenten etwas elektronenziehender als die Methoxyfunktionen sind und somit eine kationische Spezies wie das Intermediat **209** bzw. **212** (Schema 62) weniger stabilisiert ist. Dadurch ist auch die Affinität zur Protolyse geringer ausgeprägt. In diesem Zuge wurde die Hydrolyse unter physiologischen Bedingungen wiederholt (Schema 63).



Schema 63: Hydrolyse der Glycosid-EPOs **122** und **123**. a) Acetatpuffer (pH 5), DMSO (0-5% v/v), 37 °C.

Bei einem pH-Wert von 5 und einer physiologisch üblichen Reaktionstemperatur von 37 °C wurden die EPOs in ca. 150 min vollständig umgesetzt. Diese relativ hohe Beständigkeit der EPOs gegenüber einem sauren Milieu macht sie zu interessanten Substraten für die enzymatische Hydrolyse da β -Glycosidasen ihr pH-Optimum oft im schwach sauren Milieu aufweisen.^[349] Daher wurden die Verbindungen mit kommerziell erhältlicher β -Glucosidase aus Mandeln unter den in Schema 63 beschriebenen Bedingungen versetzt. Hierbei konnte jedoch keine signifikante Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit ermittelt werden. Da die Enzymkonzentration im Vergleich zum Substrat um mehr als den Faktor 1000 niedriger war, ist nicht auszuschließen, dass sich das Enzym nach Spaltung der ersten EPO-Moleküle und der Erzeugung von reaktiver Sauerstoffspezies desaktiviert wurde. Diese Hypothese muss jedoch vorsichtig betrachtet werden, denn das Enzym könnte ebenso schlicht nicht in der Lage sein, derart große Aglycone wie den Anthrylrest in der Enzymtasche zu binden. Um zu überprüfen, ob die gleichbleibende Hydrolysegeschwindigkeit durch die Sterik des Substrats verursacht wird, wurden die Nitroarylglycoside **213**, **115** und **124** getestet (Schema 64).



Schema 64: Enzymatische Spaltung der Nitroarylglucoside **213**, **115** und **124**. a) β -Glucosidase, Acetat-puffer (pH 5), DMSO (0-10% v/v), 37 °C.

Der Vorteil dieser Verbindungen ist, dass deren Hydrolyseprodukte im Vergleich zu den Ausgangsstoffen eine deutlich bathochrom verschobene Absorptionsbande aufweisen und somit bequem per UV/Vis-Spektroskopie bereits in der Reaktionslösung identifiziert und quantifiziert werden können.

Bei der enzymatischen Hydrolyse konnten sowohl das Phenyl- als auch das Naphthylderivat (**213** / **115**) in kurzer Zeit (40 min) umgesetzt werden. Die Hydrolyse des Anthrylglucosids **124** war nur sehr gering ausgeprägt und ließ sich eher auf eine Autohydrolyse statt der enzymatischen Wirkung zurückführen. Somit konnte festgestellt werden, dass das Enzym zwar unter den gewählten Bedingungen aktiv war, jedoch kein β -Anthrylglucosid spalten kann. Aus diesem Grund müssen künftig weitere Glucosidasen untersucht werden. Vor allem die hohe Hydrolysebeständigkeit der Glycosid-EPOs gepaart mit einer selbstinduzierten Desaktivierung des Enzyms durch Freisetzung von Wasserstoffperoxid ist höchst interessant für biologische Anwendungen. Das erstmals in dieser Arbeit synthetisierte Nitroanthrylglucosid **124** sowie die korrespondierenden Phenyl- und Naphthylderivate **213** und **115** stellen dabei optimale Modellsubstrate dar, um in Frage kommende Enzyme effektiv zu screenen.

7 Zusammenfassung

7.1 Donoren für Singulett-Sauerstoff

Naphthalin-Endoperoxide mit Sauerstoffsubstituenten in 1,4-Position konnten aufgrund ihrer niedrigen Halbwertszeit in der Literatur bisher nicht eindeutig charakterisiert werden und wurden allenfalls vage als theoretische Intermediate diskutiert. Eine saubere Cycloreversion wurde bisher ebenfalls nicht erreicht, da derartige EPOs selbst in Chloroform zur Protolyse neigen. Am Beispiel von 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**) konnten mögliche Zerfallsmechanismen bei der photosensibilisierten EPO-Synthese aufgeklärt werden. Mit dieser Erkenntnis wurden die Reaktionsbedingungen gezielt optimiert, sodass in dieser Arbeit 14 neuartige *O*-substituierte EPOs nahezu quantitativ hergestellt und isoliert werden konnten. Deren Struktur wurde umfassend mithilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeklärt, bei zwei EPOs (**144** und **150**) gelang sogar die Aufnahme eines Massenspektrums (siehe Experimententeil). Zum Teil konnten die Endoperoxide bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ über mehrere Wochen in Lösung gelagert werden, ohne zu zerfallen.

Weiterhin wurden die Geometrien der parentalen Naphthaline, der Endoperoxide und der Übergangszustände mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen unter Berücksichtigung des verwendeten Lösungsmittels ermittelt.

Die Photooxygenierung konnte mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie quantitativ analysiert und relative Geschwindigkeitskonstanten eruiert werden. Diese korrelieren gut mit den berechneten HOMO-Energien der parentalen Naphthaline und zeigen, dass die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff vor allem von der elektronischen Eigenschaften des Aromaten abhängt: Die Reaktion läuft umso schneller ab, je höher das HOMO des Aromaten liegt bzw. je elektronenschiebender die entsprechenden Substituenten sind. Ein Teil der untersuchten Systeme wie die elektronenreichen Alkoxyverbindungen reagieren dabei um bis zu zwei Größenordnungen schneller als das Modellsystem 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**). Dieser Befund vermindert einen der größten Nachteile von Naphthalinen gegenüber Anthracen – die langsame Reaktion mit Singulett-Sauerstoff. Naphthaline mit elektronen-ziehenden Gruppen wie Nitro- oder Acetoxysubstituenten verhalten sich wiederum beinahe inert gegenüber $^1\text{O}_2$. Weiterhin sind auch sterische Einflüsse bei der Geschwindigkeit der Photooxygenierung erkennbar, auch wenn sich diese weniger stark auswirken als die elektronischen Einflüsse.

Im Zuge von Thermolyseexperimenten konnte gezeigt werden, dass die meisten *O*-substituierten EPOs quantitativ zu der parentalen Spezies zurückreagieren. Eine

interessante Ausnahme stellt das unsymmetrisch substituierte 1-Acetoxy-4-methoxy-naphthalin-EPO (**50**) dar, das vermutlich teilweise über einen ionischen Zwischenzustand zerfällt, sodass die Ausbeute des parentalen Naphthalins geringer ist als bei den anderen Systemen.

Die Thermolysen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Mittels der Arrhenius- und Eyring-Gleichung konnten anschließend die Aktivierungsenergien sowie die freien Aktivierungsenthalpien bestimmt und mit den theoretischen Berechnungen verglichen werden. Während die absoluten berechneten Werte von den experimentell ermittelten teilweise abweichen, so stützen die relativen Verhältnisse der einzelnen berechneten Aktivierungsparameter die experimentellen Werte sehr gut: je sterisch anspruchsvoller die Substituenten sind, desto stabiler ist das korrespondierende EPO und desto höhere Temperaturen werden zur Thermolyse benötigt. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in einer hohen Aktivierungsenergie bzw. freien Aktivierungsenthalpie wider. So weist z.B. das EPO von 1,4-Diethoxynaphthalin **136** eine niedrigere Aktivierungsbarriere auf als der korrespondierende, sterisch anspruchsvollere TBS-Ether **143**. Daher reagiert das Ethoxyderivat **136** während der Thermolyse schneller zu der parentalen Spezies zurück als das Silyloxyderivat **143**. Im Gegensatz zur Photooxygenierung sind elektronische Einflüsse bei der Cycloreversion zwar erkennbar aber zweitrangig, sterische Eigenschaften spielen bei der Thermolyse die entscheidendere Rolle.

Bei der Thermolyse von Naphthalin-Endoperoxiden wird der gebundene Sauerstoff in Form von Singulett- oder Triplett-Sauerstoff frei. Der Anteil an Singulett-Sauerstoff wurde daher ermittelt. Hierbei ergaben sich vergleichsweise gute Ausbeuten von 65 bis 73%, was die in dieser Arbeit synthetisierten EPOs zu attraktiven Singulett-Sauerstoffdonoren unter milden Bedingungen macht. Während das EPO von 1,4-Dimethylnaphthalin **130** bei 0 °C weitestgehend stabil ist, können die *O*-substituierten Derivate schon bei -36 °C mit Halbwertszeiten ab 4 Minuten eingesetzt werden. Dies ist besonders dann geeignet, wenn die klassische Photooxygenierung anderer Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren unter Bestrahlung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen würde. Auch chemische Verfahren zur Produktion von Singulett-Sauerstoff versagen bei derart tiefen Temperaturen, da diese oft Wasser als Lösungsmittel benötigen. Weiterhin ist bei niedrigen Temperaturen auch die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff höher, sodass der Singulett-Sauerstoff effektiv länger zur Verfügung steht bzw. seltener durch das Lösungsmittel deaktiviert wird.^[350] Da die hier verwendeten Syntheseverfahren der Naphthaline sowie die optimierten Photooxygenierungsbedingungen

relativ unkompliziert sind, kann je nach Temperaturbedarf das entsprechende EPO synthetisiert und als $^1\text{O}_2$ -Donor verwendet werden.

Zusätzlich konnte eine Korrelation zwischen der experimentell ermittelten freien Aktivierungsentropie und der Singulett-Sauerstoffausbeute ermittelt werden. Je niedriger die freie Aktivierungsentropie zu dem entsprechenden Übergangszustand des jeweiligen EPOs ist, desto höher ist die Ausbeute an Sauerstoff im Singulettzustand. Außerdem sinkt die Singulett-Sauerstoffausbeute umso mehr, je besser die diradikalische Zwischenstufe bei der Thermolyse durch Substituenteneffekte stabilisiert ist.

Schließlich wurde das thermostabilste System, das aus einem Naphthalin und zwei acetylgeschützten Glucosesubstituenten besteht, an 2-Position des aromatischen Körpers mit verschiedenen Alkylgruppen substituiert. Bei der Photooxygenierung dieser unsymmetrischen Naphthaline können zwei Diastereomere entstehen, deren Verhältnis bei Methyl-, Ethyl- und Isopropylsubstitution ein Diastereomerenüberschuss von ca. 80% betrug. Die zwei isomeren Endoperoxide sind unterschiedlich stabil. Die Halbwertszeiten der Endoperoxide während der Thermolyse steigen hierbei in der Reihenfolge $\text{Me} < \text{Et} < {}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu}$ an. Eine Rückreaktion des labileren EPOs während der Photooxygenierung, wodurch eine Anreicherung des thermostabileren Diastereomers resultieren würde, konnte ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist hier ein unterschiedlich stark ausgeprägter Grad des π -Stackings in Abhängigkeit der Größe des Alkylrests in 2-Position.

Das in 2-Position mit einer ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe substituierte System **100** bildet die stabilsten O-substituierten Naphthalin-EPOs, das Diastereomeregemisch beträgt 1:1. Beide Isomere konnten getrennt und vollständig charakterisiert werden. Das stabilere Isomer **167a** ist bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erst nach einer Stunde zur Hälfte thermolysiert. Mit einer Kombination aus quantenchemischen Berechnungen, zweidimensionalen NMR-Experimenten sowie Überführung in enantiomerenreine, literaturbekannte Substanzen und anschließender Drehwertmessung konnten die Diastereoisomerie der hier synthetisierten EPOs aufgeklärt werden. Demnach ist die Thermostabilität der Endoperoxide stark von der Angriffsseite des Singulett-Sauerstoffs bei der Photooxygenierung abhängig. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte außerdem ein enantiomerenreines Naphthochinonexoxid **169a** synthetisiert werden.

7.2 Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff

Die Synthese auf Anthracen basierender Endoperoxide ist weit etabliert, besonders die korrespondierenden Alkyl- und Phenylderivate wurden bereits umfassend untersucht. Anthracene mit Heteroatomen wie Sauerstoff in *meso*-Stellung finden dagegen eher selten Erwähnung. Oft wird die Synthese der EPOs zusammen mit den Schwierigkeiten ihrer Isolation aufgrund der Labilität gegenüber verschiedenen Einflüssen beschrieben.

In dieser Arbeit wurden anhand von 9,10-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**170**) die Bedingungen zur Synthese und Isolation optimiert, sodass dieses literaturbekannte *O*-substituierte Anthracen-EPO erstmals vollständig charakterisiert und stabil aufbewahrt werden konnte.

Im Zuge dessen wurden mittels weiterer Modifikationen in der Reaktionsführung mehrere neuartige mono- und disubstituierte Anthracene mit Sauerstoffsubstituenten zu bisher völlig literaturunbekannten Endoperoxiden in guten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt. Darunter befinden sich sowohl elektronenarme Aromaten mit Acetoxymfunktionen sowie Glycoside, die im geschützten Zustand den Zugang zu wasserlöslichen Anthracen-EPOs ermöglichen als auch elektronenreiche Aromaten.

Es konnte gezeigt werden, dass die *O*-substituierten Anthracene in Abhängigkeit ihrer Elektronendichte unterschiedlich schnell mit Singulett-Sauerstoff reagieren. Je elektronenschiebender die Substituenten sind, desto schneller ist die Photooxygenierung. Dabei muss jedoch auch die Sterik beachtet werden, die mittels quantenchemischer Berechnungen als auch mithilfe von Röntgenkristall-strukturanalysen aufgeklärt werden konnte. Die funktionellen Gruppen der hier synthetisierten $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren liegen nicht coplanar sondern außerhalb der Ringebene des Aromaten. Dadurch vermindert sich der elektronenschiebende +M-Effekt **bei bestehendem** -I-Effekt, sodass entgegen der anfänglichen Erwartung selbst 9,10-Dimethoxyanthracen (**58**) nicht schneller als 9,10-Dimethylanthracen (**128**) mit Singulett-Sauerstoff reagiert. Diese strukturelle Besonderheit spiegelt sich auch in den Berechnungen wider, sodass die theoretisch ermittelten HOMO-Energien in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten liegen.

Als nächstes wurden die hergestellten Endoperoxide, ihre Stabilität sowie Zerfallsmechanismen unter thermischen, basischen und sauren Bedingungen untersucht. Hierbei lag der Fokus vor allem auf dem Nachweis reaktiver Sauerstoffspezies. Die untersuchten Verbindungen beginnen sich bei Temperaturen zwischen 90 °C bis 145 °C zu zersetzen und sind somit relativ temperaturstabil. Nach der Thermolyse des Dimethoxy- sowie

Diacetoxy-EPOs **170** und **173** wurden in beiden Fällen sowohl Cycloreversions- als auch Umlagerungsprodukte identifiziert. Somit konkurrieren bei *O*-substituierten Anthracen-EPOs C–O und O–O-Homolyse, da Alkoxy substituenten weniger stark radikalstabilisierend als Arylreste wirken. Bei der thermischen Spaltung wird demnach auch molekularer Sauerstoff freigesetzt, der in einem noch zu ermittelndem Maße in der Singulettkonfiguration vorliegt.

Unter basischen Bedingungen werden monosubstituierte EPOs aufgrund des abstrahierbaren Protons in *meso*-Stellung in einer Kornblum-DeLaMare-Umlagerung leicht zu Anthrachinon (**13**) umgesetzt. Auf diese Weise können vor allem die monoglycosylierten EPOs **185** und **186** gezielt transportiert und die einzelnen Komponenten basisch freigesetzt werden. Die meisten disubstituierten EPOs sind gegenüber der basischen Spaltung stabil, einzig 9,10-Diacetoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxioanthracen (**173**) zerfällt aufgrund der basenlabilen Acetylgruppe über einen interessanten Mechanismus. Hierbei wird die reaktive Sauerstoffspezies Peressigsäure freigesetzt, die sowohl direkt als auch indirekt nachgewiesen werden konnte.

Nach der Basolyse wurde die Protolyse der Anthracen-EPOs untersucht. Das Diacetoxy-EPO **173** ist sehr stabil gegenüber der sauren Hydrolyse. Hingegen neigt vor allem das Dimethoxy-EPO **170** zu einem komplexen Zerfallsmuster, das weitgehend aufgeklärt werden konnte. Zunächst entsteht ein isolierbares Hydroperoxid **207**, das in Abhängigkeit der weiteren Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Produkten zerfällt. Diese Bedingungen wurden identifiziert und konnten gezielt gesteuert werden, um das Produktverhältnis zu manipulieren. Unter wasserfreien Bedingungen führt eine Baeyer-Villiger-Umlagerung zu einem Benzophenon **193**. Bei Anwesenheit von Wasser wird hauptsächlich Anthrachinon (**13**) unter Produktion von Wasserstoffperoxid gebildet. Auch diese reaktive Sauerstoffspezies konnte indirekt nachgewiesen und somit der Reaktionsmechanismus verifiziert werden.

Die disubstituierten Glycosid-EPOs **187** und **188** folgen demselben Reaktionspfad, sind jedoch stabiler und könnten unter physiologischen Bedingungen als milde Donoren für Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, da ihre einzigen Zerfallsprodukte Anthrachinon (**13**) und Glucose (**21**) sind.

8 Ausblick

Viele der gesetzten Ziele dieser Arbeit konnten erreicht werden. Die Untersuchung neuartiger *O*-substituierter Arenendoperoxide brachte interessante Systeme hervor, die hoch reaktiv und dadurch labiler sind als vergleichbare *C*-substituierte Naphthalin- und Anthracensysteme. Diese Labilität kann aufgrund der gewonnenen Kenntnisse gezielt zur Produktion reaktiver Sauerstoffspezies genutzt werden.

Die optimierten Synthesebedingungen der EPOs können dafür genutzt werden, weitere Substituenten einzuführen. Ein besonders interessantes Substrat ist dabei 1,4-Di-*tert*-butoxynaphthalin, dessen Synthese bisher aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der *tert*-Butylreste nicht gelungen ist. Dieses System wird jedoch zur Verifizierung der sterischen Einflüsse der Photooxygenierung und Thermolyse in der Reihe OMe > OEt > OⁱPr benötigt. Auch das korrespondierende 1,4-Phenoxysystem konnte bisher nicht synthetisiert werden. Es stellt aufgrund der radikalstabilisierenden Eigenschaften der Phenylgruppe eine interessante Verbindung mit Hinblick auf die Thermolyse dar. So müsste die Singulett-Sauerstoffausbeute hier geringer ausfallen als bei den bisher untersuchten Alkoxyssystemen.

Im Allgemeinen sollten die Naphthalin-EPOs den Spaltungsmethoden ausgesetzt werden, die bei den Anthracenen zur Anwendung kamen. Zwar ist die Thermolyse besonders bei *O*-substituierten Naphthalinen dominant, doch werden mit zunehmender Stabilität auch andere Zerfallsmechanismen wie die saure Hydrolyse relevant. In diesem Zusammenhang wäre eine Spaltung der Silyloxyderivate mittels Fluorid-Reagenzien interessant und könnte ein weiteres Beispiel eines chemischen Stimulus zur Produktion von Singulett-Sauerstoff darstellen.

Im Gegenzug ist es lohnenswert, die bisher exklusiv bei den Naphthalinen angewandten Substituenten auch am Anthracensystem zu testen. Am Diacetoxyderivat konnte bereits gezeigt werden, dass die Thermolyse sowohl zur Cycloreversion als auch zu Umlagerungsprozessen führt. Hier können verschiedene Substituenten einen vertiefenden Einblick in die Einflüsse auf den Thermolysemechanismus von Anthracenendoperoxiden liefern.

Besonders vielversprechend sind die hergestellten Arylglycoside. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Substituenten sind diese unter den meisten Bedingungen stabiler und können aufgrund der möglichen Deacetylierung sowohl in unpolaren als auch in polaren Medien verwendet werden. Hier sollten umfangreiche Untersuchungen mit Hinblick auf die

biologische Anwendung stattfinden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass ein Naphthylglycosid durch ein simples Enzym wie β -Glucosidase gespalten wird. Die Anthracenglycoside bedürfen hingegen anderer, eventuell nicht kommerziell erhältlicher Enzyme. Alternativ kann ein Spacer zwischen dem Glycosid und dem *O*-Arylrest eingefügt werden, um die Zugänglichkeit des Kohlenhydrats für das Enzym zu erleichtern. Hierbei muss der Spacer so gewählt werden, dass die Hydrolyse am anomeren Zentrum durch eine Zerfallskaskade trotzdem zu dem korrespondierenden Anthrol führt, das anschließend ROS freigibt.

Weiterhin sind vor allem die entschützten Anthrylglycoside aufgrund ihres starren aromatischen Kerns vielversprechende und leicht zu synthetisierende Amphiphile. Im Zuge ihrer Synthese konnten Tendenzen zur Aggregation festgestellt werden. Da sie in ihrer Struktur typischen Gelbildnern entsprechen, sollten hier weitere Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen werden. Zusätzlich wurden bereits ähnliche Verbindungen genutzt, um sphärische Nanostrukturen zu bilden, die im Stande sind, siRNA-Moleküle einzuschließen und zu transportieren. Erst die Photooxygenierung der Anthracenkörper samt anschließender Hydrolyse führte zu der gezielten Freigabe der siRNA.

Natürlich besitzen die hier genutzten relativ simplen Kohlenhydrate und Aromaten vor allem Modellcharakter und können beliebig durch komplexere Derivate ersetzt werden. In diesem Zusammenhang wäre z.B. die Verwendung des Zelltoxins Diphyllin (Kapitel 2.3, Abbildung 5) als Aglycon interessant, dessen EPO ähnlich stabil wie bei Anthracen sein dürfte und sich aufgrund des bereits beschriebenen synergistischen Effekts in dieser Form eventuell noch toxischer verhalten würde. Auch Anthracycline wie Daunorubicinderivate (Kapitel 2.3, Abbildung 6) lassen sich wirksam als *meso*-glycosyliertes EPO maskieren und gezielter am gewünschten Ort freisetzen.

Ein weiteres interessantes Forschungsfeld ist die diastereoselektive Photooxygenierung der 2-alkylierten und somit stabileren Naphthylglycoside. Hier sollte die Photooxygenierung auch an den entschützten Derivaten stattfinden, um den Einfluss der sterisch anspruchsvollen Acetylgruppen auf die Diastereoselektivität bzw. Stabilität der isomeren EPOs zu untersuchen. Besonders interessant ist die Verwendung derartiger Verbindungen als chirale $^1\text{O}_2$ -Quellen. Hierzu müssen Akzeptoren gefunden werden, die in großer räumlicher Nähe zum EPO stehen, um eine etwaige sterische Information des freigesetzten Singulett-Sauerstoffs zu erfassen. Diese Nähe ließe sich eventuell durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den entschützten Kohlenhydratsubstituenten realisieren.

9 Experimentaltteil

9.1 Allgemeiner Teil

Lösungsmittel und kommerziell erhältliche Chemikalien wurden nach Standardmethoden gereinigt oder wie geliefert verwendet.

Die Massen wurden mit Hilfe einer Sartorius AX 224 ($\Delta = 0.1$ mg) Feinwaage für Reaktionen bzw. mit einer Metler Toledo MX5 ($\Delta = 0.1$ μg) Mikrowaage für analytische Konzentrationen gemessen. Für die Dünnschichtchromatografie kamen mit Kieselgel 60G beschichtete Aluminiumträgerfolien mit F₂₅₄ Fluoreszenzmarker der Firma Merck zum Einsatz. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in offenen Schmelzpunktröhrchen mittels eines Mel-Temp 1102D Schmelzpunktgeräts von Electrothermal kombiniert mit einem 51 K/J Thermometer der Firma Fluke. Die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Der spezifische Drehwinkel wurde mit einem Jasco P-2100 Digitalpolarimeter bestimmt. Die Angabe der Drehwerte bezieht sich auf die in Klammern angegebene Konzentration (g/100 mL, Lösungsmittel).

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300, 500 oder 600 MHz Spektrometer aufgenommen. Als interner Standard wurde TMS oder das Lösungsmittelsignal verwendet. Die Daten der ¹H-NMR-Spektren werden wie folgt angegeben: Chemische Verschiebung (δ / ppm), Multiplizität (M / s, d, t, q, m), Kopplungskonstante (J / Hz), Integral (I / H) und Zuordnung. Für die Daten der ¹³C-Spektren gilt: Chemische Verschiebung (δ / ppm), Multiplizität (M / s, d, t, q), Zuordnung. Die Proben wurden bei RT in 5 mm NMR-Röhrchen vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der NMR-Software Top Spin 3.5 der Firma Bruker. Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer der Thermo Fisher aufgenommen. Die Aufnahme der HRMS-Spektren erfolgte mit einem GC-MS Trace DSQ II Massenspektrometer. Die Elementaranalysen wurden mit einem EL III Elementaranalysator der Firma Vario durchgeführt. Die UV-Spektren wurden mit einem ATI Unicam UV/Vis UV3 oder einem Analytik Jena Specord S600 Spektrometer aufgenommen.

Die HPLC-Chromatographie wurde auf einer Kontron-HPLC-Anlage durchgeführt. Zur Separierung von Enantiomergemischen kam eine Chiralcel OD-H-Säule mit chiraler stationärer Phase (5 μg Partikelgröße, Cellulose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamat)-Beschichtung, 4.6 mm Durchmesser, 250 mm Länge) zum Einsatz. Als Laufmittel wurde ein Hexan/Ethylacetat-Gemisch (99:1) bei einer Flussrate von 0.5 mL/min verwendet.

9.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) I: Reduktion der Naphthochinone ^[164]

In einer sekurierten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird das Naphthochinon (1 mmol) in EtOAc (3 mL) vorgelegt, mit einer Lösung von Na₂S₂O₄ (3 mmol) in Wasser (3 mL) versetzt und 3 h bei RT unter N₂ gerührt.

Die Lösung wird mit ges. NH₄Cl-Lösung (3 mL) verdünnt und mit EtOAc (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden nacheinander mit Wasser (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt sofort weiterverwendet.

AAV II: Glycosylierung der Imidate ^[150]

In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden das Aglycon (1 mmol) sowie 4Å Molekularsieb in trockenem DCM (20 mL) vorgelegt und mit einer Lösung des Imidats (1 mmol je OH-Gruppe) in trockenem DCM (10 mL) versetzt. Es wird auf -15 °C gekühlt, eine Lösung von BF₃·Et₂O (0.2 mmol je OH-Gruppe) in trockenem DCM (1 mL) innerhalb von 30 min hinzugefügt und 16 h bei RT unter N₂ gerührt.

Der Reaktionsansatz wird über Celite filtriert und nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL), Wasser (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt.

AAV III: Globale Deacetylierung ^[260]

In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird das Glycosid (1 mmol) in trockenem MeOH (33 mL) vorgelegt, mit einer 1 M Lösung von Natriummethanolat in MeOH (0.1 mL je Acetylgruppe) versetzt und 16 h unter N₂ bei RT gerührt.

Es wird mit einem sauren Ionenaustauscherharz neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

AAV IV: Photooxygenierung (NMR-Maßstab)

In einer Standardrührapparatur mit Reagenzglas werden das Edukt (0.15 mmol) sowie der Sensibilisator TPP (1.5 µmol, 0.9 mg) bzw. MB (1.5 µmol, 0.5 mg) im Lösungsmittel (3 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Es wird Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit einer Natriumdampflampe (400 W) bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt.

Der Lösung wird eine Probe entnommen und unter Kühlung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ im NMR-Spektrometer gemessen.

AAV V: Photooxygenierung (präparativ) [345]

In einer Standardrührapparatur mit Rundkolben werden das Edukt (1 mmol) sowie TPP (0.025 mmol, 0.015 g) bzw. MB (0.025 mmol, 0.008 mg) im Lösungsmittel (100 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wird Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit einer Natriumdampfampe (400 W) bis zum gewünschten Umsatz (DC-Kontrolle) bestrahlt.

Die Aufarbeitung erfolgt in Abhängigkeit des Produkts.

9.3 Kinetische Studien

Photooxygenierung (NMR-Maßstab, Naphthaline)

In einer Standardrührapparatur mit Reagenzglas werden das Naphthalin (0.1 mmol) sowie der Sensibilisator TPP (1 μmol , 0.6 mg) in deuteriertem DCM (10 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wird Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit einer Natriumdampfampe (400 W) bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt.

Der Lösung wird in regelmäßigen Zeitabständen ein Aliquot (0.5 mL) entnommen und unter Kühlung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ im NMR-Spektrometer gemessen. Der Reaktionsverlauf wird anhand des Integralsverhältnisses von Edukt zu Produkt bestimmt.

Photooxygenierung (UV/VIS-spektroskopisch, Naphthaline)

Das Naphthalin (0.05 mmol) wird in einer 10^{-5} M Lösung von TPP in trockenem DCM (50 mL) vorgelegt, um eine Substratkonzentration von 10^{-3} M zu erhalten. Von der so hergestellten, bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dunkel gelagerten Stammlösung werden 10 mL entnommen, in ein Reagenzglas mit Magnetrührer sowie Septum überführt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird die Lösung unter Sauerstoffzufuhr und Rühren mit einer Natriumdampfampe (400 W) bestrahlt. Der Lösung wird in regelmäßigen Zeitabständen ein Aliquot (0.5 mL) entnommen, das in Dunkelheit in einem vorgekühlten und mit einem **Septum verschlossenen Reagenzglas** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt wird.

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt **mittels eines** auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten UV/VIS-Spektrometers mit Diodenarray-Detektor. Dazu wird jedes Aliquot (0.2 mL) in einer vorgekühlten, mit DCM gefüllten Küvette auf ein Zehntel verdünnt, um eine Konzentration von 10^{-4} M zu erhalten. Der Verlauf der Photooxygenierung wird anhand des abnehmenden Absorptionsmaximums des parentalen Naphthalins verfolgt ($\lambda_{\text{max}} = 290\text{--}320\text{ nm}$). Die

erhaltenen Spektren werden anschließend anhand des während der Reaktion konstanten TPP-Peaks normiert.

Photooxygenierung (UV/VIS-spektroskopisch, Anthracene)

Das Anthracen (0.001 mmol) wird in einer 10^{-4} M Lösung von MB in trockenem DCM bzw. MeOH (10 mL) vorgelegt, um eine Substratkonzentration von 10^{-4} M zu erhalten. Von der so hergestellten, bei 5 °C und dunkel gelagerten Stammlösung werden 2 mL entnommen und in eine Küvette überführt. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur mit einer Natriumdampflampe (400 W) bestrahlt.

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt mittels eines UV/VIS-Spektrometers mit Diodenarray-Detektor. Der Verlauf der Photooxygenierung wird anhand des abnehmenden Absorptionsmaximums des parentalen Anthracens verfolgt ($\lambda_{\max} = 365\text{--}385$ nm).

Thermolyse (UV/VIS-spektroskopisch, Naphthalin-EPOs)

Das Naphthalin-EPO (0.01 mmol) wird in einer 10^{-5} M Lösung von TPP in trockenem DCM (10 mL) vorgelegt, um eine Substratkonzentration von 10^{-3} M zu erhalten. Von der so hergestellten, bei 5 °C und dunkel gelagerten Stammlösung werden 10 mL entnommen, in ein Reagenzglas mit Magnetrührer sowie Septum überführt und auf -78 °C gekühlt. Über eine Kanüle wird zunächst im Dunkeln 5 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Anschließend wird die Lösung unter Sauerstoffzufuhr und Rühren mit einer Natriumdampflampe (400 W) bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt.

Die Thermolyse des so hergestellten EPOs wird mittels eines temperierbaren UV/VIS-Spektrometers mit Diodenarray-Detektor verfolgt. Dazu wird aus der zuvor hergestellten EPO-Lösung ein Aliquot (0.2 mL) in einer entsprechend temperierten, mit DCM gefüllten Küvette auf ein Zehntel verdünnt, um eine Konzentration von 10^{-4} M zu erhalten. Der Verlauf der Thermolyse wird anhand des zunehmenden Absorptionsmaximums des parentalen Naphthalins verfolgt ($\lambda_{\max} = 290\text{--}320$ nm).

9.4 Bestimmung der Singulett-Sauerstoffausbeute

In einer Standardrührapparatur mit Reagenzglas werden das Naphthalin (0.1 mmol) sowie der Sensibilisator TPP (1.5 μ mol, 0.9 mg) in deuteriertem DCM (5 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Es wird Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit einer Natriumdampflampe (400 W) bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt.

In Anlehnung an die Literatur^[272] wird die Lösung für eine Minute mit Argon gespült und bei -78 °C in Dunkelheit aufbewahrt. Der Lösung wird ein Aliquot (0.25 mL) entnommen und in ein NMR-Röhrchen mit einer auf -78 °C gekühlten Lösung von TME (1) in deuteriertem DCM (0.4 M, 0.25 mL, 20 eq) überführt. Das NMR-Röhrchen wird innerhalb von 8 h auf RT aufgewärmt und die Singulett-Sauerstoffausbeute anhand der Integrale von 1,1,2-Trimethylallyl-hydroperoxid (3) mittels NMR-Spektroskopie bestimmt.

9.5 Spaltung der Anthracen-Endoperoxide

Thermolyse

In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird das Anthracen-EPO (1 mmol) in trockenem *o*-Dichlorbenzol (15 mL) vorgelegt und fünfmal einem „freeze-pump-thaw“-Zyklus zugeführt, um das Lösungsmittel vollständig zu entgasen. Die Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz des EPOs auf 180 °C erhitzt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht.

Basolyse (monosubstituierte Anthracen-EPOs)

In Anlehnung an die Literatur^[345] wird das Anthracen-EPO (0.5 mmol) in trockenem DCM (9 mL) gelöst, fünfmal einem „freeze-pump-thaw“-Zyklus zugeführt und mit einer entgasten Lösung von Triethylamin in trockenem DCM (0.05 / 1 M, 1 mL, 0.1 / 2 eq) versetzt. Die Lösung wird 60 min bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

Die Lösung wird mit einem sauren Ionenaustauscherharz neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt.

Basolyse (9,10-Diacetoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (173))

In Anlehnung an die Literatur^[345] wird das Anthracen-EPO (0.5 mmol) in ACN (9 mL) gelöst, fünfmal einem „freeze-pump-thaw“-Zyklus zugeführt und mit einer entgasten Lösung von Natriumhydroxid in Wasser (1 M, 1 mL, 2 eq) versetzt. Die Lösung wird 4 h bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

Die Lösung wird mit einem sauren Ionenaustauscherharz neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt.

Protolyse

Das Anthracen-EPO (0.5 mmol) wird in ACN (9 mL) gelöst, fünfmal einem „freeze-pump-thaw“-Zyklus zugeführt und mit einer entgasten Lösung von Schwefelsäure in Wasser (0.5 M, 1 mL, 1 eq) versetzt. Die Lösung wird 4 h bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

Die Lösung wird mit DCM (50 mL) verdünnt, nacheinander mit Wasser (2 x 25 mL) und ges. NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt.

9.6 Nachweis reaktiver Sauerstoffspezies

Zunächst werden die Anthracen-EPOs entsprechend der Vorschriften aus Kapitel 9.5 in den korrespondierenden, deuterierten Lösungsmitteln basisch bzw. sauer hydrolysiert und der vollständige Umsatz des EPOs sowie die Absenz aromatischer Peroxide mittels NMR-Spektroskopie verifiziert.

In Anlehnung an die Literatur^[347] wird der Lösung *p*-Nitrophenylboronsäure (0.5 mmol) zugesetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wird neutralisiert, filtriert und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch analysiert.

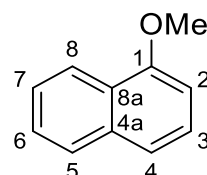
9.7 Synthese der Naphthaline

1-Methoxynaphthalin (**36**)^[163]Summenformel C₁₁H₁₀O

Molare Masse 158.20 g/mol

Ausbeute 3.607 g (22.80 mmol, 91%)

Aussehen farblos, flüssig



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1-Naphthol (**35**, 3.604 g, 25 mmol) und K₂CO₃ (5.183 g, 37.5 mmol) in Me₂CO (50 mL) vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Es wird Me₂SO₄ (3.153 g, 2.37 mL, 25 mmol) hinzugefügt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM (200 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird nacheinander mit Wasser (2 x 200 mL) und ges. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 1:1).

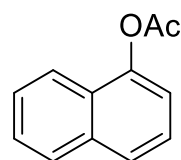
R_f = 0.47 (PE/CHCl₃ 1:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.02 (s, 3H; OMe), 6.83 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 1H; 2-H), 7.39–7.55 (m, 4H; 3-H, 4-H, 6-H, 7-H), 7.82–7.85 (m, 1H; 5-H), 8.29–8.32 ppm (m, 1H; 8-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 55.6 (q; OMe), 103.9 (d; C-2), 120.4 (d; C-8), 122.1 (d; C-4), 125.3 (d; C-3), 125.8 (s; C-8a), 126.0 (d; C-7), 126.5 (d; C-6), 127.6 (d; C-5), 134.6 (s; C-4a), 155.6 ppm (s; C-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 2996 (w), 1581 (m), 1463 (m), 1393 (s), 1266 (s), 1238 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₁H₁₀O (M⁺): 158.0732; gefunden: 158.0726; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₁H₁₀O (158.20): C 83.52, H 6.37; gefunden: 83.44, H 6.19.

1-Acetoxy-naphthalin (**37**)^[162]Summenformel C₁₂H₁₀O₂

Molare Masse 186.21 g/mol

Ausbeute 4.218 g (22.65 mmol, 91%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1-Naphthol (**35**, 3.604 g, 25 mmol) in Pyridin (35 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wird Acetylchlorid (2.355 g, 2.14 mL, 30 mmol) innerhalb von 30 min hinzugefügt und 16 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird in eine Lösung von konz. HCl (50 mL) in Eiswasser (50 mL) gegeben und mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (200 mL), Wasser (200 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/PE 2:1).

Smp. 41–42 °C (Lit.^[351] 41–43 °C); R_f = 0.19 (CHCl₃/PE 2:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.49 (s, 3H; OAc), 7.33 (dd, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H; 2-H), 7.52 (dd, J = 8.2, 7.5 Hz, 1H; 3-H), 7.53–7.61 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.79 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 1H; 4-H), 7.90–7.98 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.9 (q; OAc), 118.1 (d; C-2), 121.2 (d; C-8), 125.5 (d; C-4), 126.1 (d; C-3), 126.5 (2d; C-6, C-7), 126.9 (s; C-8a), 128.1 (d; C-5), 134.7 (s; C-4a), 146.7 (s; C-1), 169.5 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 1762 (s), 1560 (m), 1509 (w), 1368 (m), 1199 (s), 1155 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (M^+): 186.0681; gefunden: 186.0687; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.21): C 77.40, H 5.41; gefunden: 77.58, H 5.22.

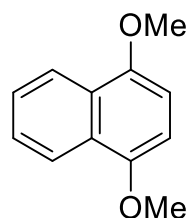
1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**)^[166]

Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molare Masse 188.23 g/mol

Ausbeute 1.674 g (8.89 mmol, 89%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol) und K_2CO_3 (4.146 g, 30 mmol) in Me_2CO (100 mL) suspendiert und für 15 min bei RT gerührt. Es wird mit Me_2SO_4 (2.37 mL, 25 mmol) versetzt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in DCM (100 mL) gelöst, filtriert und nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ CHCl_3 4:1).

Smp. 84–85 °C (Lit.^[352] 86–87 °C); R_f = 0.29 (PE/ CHCl_3 4:1); ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.96 (2s, 6H; OMe), 6.73 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.49–7.52 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.17–8.20 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 56.0 (q; OMe), 103.6 (2d; C-2, C-3), 122.0 (2d; C-5, C-8), 126.1 (2d; C-6, C-7), 126.6 (2s; C-4a, C-8a), 149.7 ppm (2s; C-1, C-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 3012 (w), 2957 (w), 2839 (w), 1780 (w), 1630 (m), 1595 (m), 1471 (s), 1447 (s), 1388 (s), 1241 (m), 1087 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (M^+): 188.0837; gefunden: 188.0830; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.23): C 76.57, H 6.43; gefunden: C 76.54, H 6.77.

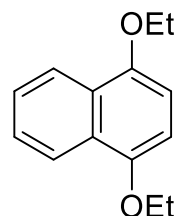
1,4-Diethoxynaphthalin (**41**)^[166]

Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Molare Masse 216.28 g/mol

Ausbeute 1.818 g (8.41 mmol, 84%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol) und K_2CO_3 (4.146 g, 30 mmol) in Me_2CO (100 mL) suspendiert und für 15 min bei RT gerührt. Es wird mit Et_2SO_4 (3.27 mL, 25 mmol) versetzt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in DCM (100 mL) gelöst, filtriert und nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ CHCl_3 5:1).

Smp. 85–87 °C (Lit.^[353] 89–90 °C); $R_f = 0.27$ (PE/CHCl₃ 5:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.52$ (2t, $J = 7.0$ Hz, 6H; Me), 4.15 (2q, $J = 7.0$ Hz, 4H; O-CH₂), 6.71 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.48–7.51 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.21–8.24 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 15.2$ (q; Me), 64.5 (2t; O-CH₂), 104.8 (2d; C-2, C-3), 122.1 (2d; C-5, C-8), 126.0 (2d; C-6, C-7), 126.8 (2s; C-4a, C-8a), 149.0 (2s; C-1, C-4); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059$ (w), 2979 (w), 2928 (w), 1626 (w), 1594 (m), 1459 (m), 1427 (w), 1380 (m), 1271 (s), 1236 (s), 1157 (m), 1116 (s), 1085 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₄H₁₆O₂ (M⁺): 216.1150; gefunden: 216.1150; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₄H₁₆O₂ (216.28): C 77.75, H 7.46; gefunden: C 77.76, H 7.22.

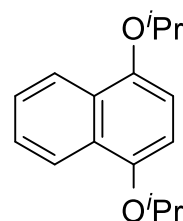
1,4-Diisopropoxynaphthalin (**42**)

Summenformel C₁₆H₂₀O₂

Molare Masse 244.33 g/mol

Ausbeute 1.935 g (7.92 mmol, 79%)

Aussehen gelb, fest



In Anlehnung an die Literatur einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol) und K₂CO₃ (4.146 g, 30 mmol) in ACN (100 mL) suspendiert und für 15 min bei RT gerührt. Es wird mit 2-Brompropan (2.35 mL, 25 mmol) versetzt und 6 h zum Rückfluss erhitzt.^[167]

Der Reaktionsansatz wird gekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in DCM (100 mL) gelöst, filtriert und nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 5:1).

Smp. 57–59 °C; $R_f = 0.28$ (PE/CHCl₃ 5:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.41$ (2d, $J = 6.1$ Hz, 6H; Me), 4.64 (2sept, $J = 6.1$ Hz, 2H; O-CH), 6.78 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.45–7.48 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.18–8.21 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 22.4$ (2q; Me), 71.5 (2d; O-CH), 107.7 (2d; C-2, C-3), 122.4 (2d; C-5, C-8), 125.8 (2d; C-6, C-7), 128.1 (2s; C-4a, C-8a), 147.8 ppm (2s; C-1, C-4); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 2976 (m), 2929 (m), 2871 (w), 1625 (w), 1590 (m), 1458 (m), 1370 (s), 1267 (m), 1233 (m), 1114 (s), 1076 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₆H₂₀O₂ (M⁺): 244.1463; gefunden: 244.1453; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₂₀O₂ (244.33): C 78.65, H 8.25; gefunden: C 78.66, H 8.20.

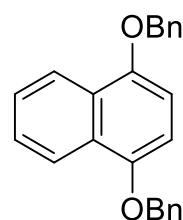
1,4-Dibenzyloxynaphthalin (**43**)^[168]

Summenformel C₂₄H₂₀O₂

Molare Masse 340.42 g/mol

Ausbeute 3.125 g (9.18 mmol, 92%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol) und K_2CO_3 (4.146 g, 30.0 mmol) in ACN (100 mL) suspendiert und für 15 min bei RT gerührt. Es wird mit Benzylbromid (2.97 mL, 25 mmol) versetzt und 3 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in DCM (100 mL) gelöst, filtriert und nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ $CHCl_3$ 4:1).

Smp. 89–90 °C; R_f = 0.18 (PE/ $CHCl_3$ 4:1); 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.22 (2s, 4H; O-CH₂), 6.81 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.37–7.40 (m, 2H; 4-PhH), 7.44–7.46 (m, 4H; 3-PhH, 5-PhH), 7.51–7.57 (m, 6H; 6-H, 7-H, 2-PhH, 6-PhH), 8.32–8.35 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 70.7 (2t; O-CH₂), 105.2 (2d; C-2, C-3), 122.3 (2d; C-5, C-8), 126.3 (2d; C-6, C-7), 126.9 (2s; C-4a, C-8a), 127.8 (2d; PhC-2, PhC-6), 128.2 (2s; PhC-4), 128.9 (2d; PhC-3, PhC-5), 137.9 (2d; PhC-1), 149.0 ppm (2s; C-1, C-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 3032 (w), 2868 (w), 1711 (w), 1627 (m), 1595 (m), 1452 (m), 1369 (s), 1271 (s), 1237 (s), 1155 (m), 1091 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $C_{24}H_{20}O_2$ (M^+): 340.1463; gefunden: 340.1477; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{24}H_{20}O_2$ (340.42): C 84.68 H 5.92; gefunden: C 84.57, 5.98.

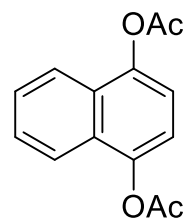
1,4-Diacetoxynaphthalin (**44**)^[169]

Summenformel $C_{14}H_{12}O_4$

Molare Masse 244.25 g/mol

Ausbeute 5.792 g (23.71 mmol, 95%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthochinon (**38**, 3.954 g, 25 mmol) sowie Zinkstaub (3.269 g, 50 mmol) und NaOAc (0.697 g, 8.5 mmol) in Ac_2O (25 mL) vorgelegt und 3 h auf 90 °C erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, auf Eiswasser (50 mL) gegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung (200 mL), Wasser (200 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt ($CHCl_3$ /PE 2:1).

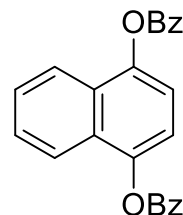
Smp. 128–129 °C (Lit.^[354] 128 °C); R_f = 0.22 ($CHCl_3$ /PE 2:1); 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.46 (2s, 6H; OAc), 7.25 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.58–7.61 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.89–7.92 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.2 (2q; OAc), 118.1 (2d; C-2, C-3), 122.0 (2d; C-5, C-8), 127.4 (2d; C-6, C-7), 128.0 (2s; C-4a, C-8a), 144.8 (2s; C-1, C-4), 169.8 ppm (2s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 3049 (w), 3014 (w), 1752 (s), 1605 (m), 1464 (w), 1369 (m), 1205 (s), 1155 (m), 1061 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$ (M^+): 244.0736; gefunden: 244.0743; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{14}H_{12}O_4$ (244.25): C 68.85, H 4.95; gefunden: C 68.78, H 5.02.

1,4-Dibenzoyloxynaphthalin (**45**)^[162]Summenformel C₂₄H₁₆O₄

Molare Masse 368.39 g/mol

Ausbeute 3.153 g (8.56 mmol, 86%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1,4-Naphthohydrochinon (**38**, 1.602 g, 10 mmol) in Pyridin (25 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird Benzoylchlorid (3.46 mL, 30 mmol) in 15 min hinzugefügt und 16 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird in eine Lösung aus konz. HCl (10 mL) in Eiswasser (40 mL) gegeben und mit Toluol (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 100 mL), Wasser (100 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 2:1).

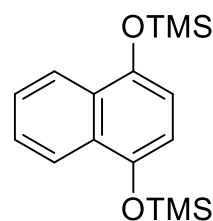
Smp. 167–169 °C (Lit.^[355] 169–169.5 °C); *R*_f = 0.18 (CHCl₃/PE 2:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.46 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.57–7.60 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.61–7.64 (m, 4H; 3-PhH, 5-PhH), 7.73–7.76 (m, 2H; 4-PhH), 8.00–8.03 (m, 2H; 5-H, 8-H), 8.36–8.38 ppm (m, 4H; 2-PhH, 6-PhH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 118.4 (2d; C-2, C-3), 122.1 (2d; C-5, C-8), 127.6 (2d; C-6, C-7), 128.2 (2s; C-4a, C-8a), 129.2 (2d; PhC-3, PhC-5), 129.6 (2s; PhC-1), 130.6 (2d; PhC-2, PhC-6), 134.3 (2d; PhC-4), 145.1 (2s; C-1, C-4), 165.5 ppm (2s; C=O); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w), 1735 (s), 1560 (m), 1491 (w), 1450 (m), 1389 (m), 1250 (s), 1219 (s), 1156 (m), 1071 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₂₄H₁₆O₄ (M⁺): 368.1049; gefunden: 368.1053; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₄H₁₆O₄ (368.39): C 78.25, H 4.38; gefunden: C 78.08, H 4.37.

1,4-Bis(trimethylsiloxy)-naphthalin (**46**)^[170]Summenformel C₁₆H₂₄O₂Si₂

Molare Masse 304.54 g/mol

Ausbeute 2.509 g (8.24 mmol, 82%)

Aussehen farblos, flüssig



In einer sekurierten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol) und trockenes NEt₃ (4.16 mL, 30 mmol) in trockenem DCM (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird TMSCl (3.17 mL, 25 mmol) in 15 min hinzugefügt und 3 h bei RT unter N₂ gerührt.

Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in PE (100 mL) aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

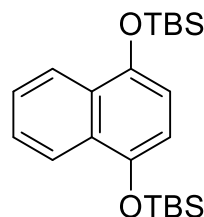
*R*_f = 0.66 (PE/EtOAc 3:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.34 (2s, 18H; Me), 6.77 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.47–7.50 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.08–8.11 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.41 (2q; Me), 113.0 (2d; C-2, C-3), 122.9 (2d; C-5, C-8), 125.8 (2d; C-6, C-7), 129.1 (2s; C-4a, C-8a), 145.9 ppm (2s; C-1, C-4).

1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-naphthalin (**47**)^[170]Summenformel C₂₂H₃₆O₂Si₂

Molare Masse 388.70 g/mol

Ausbeute 2.784 (7.16 mmol, 72%)

Aussehen farblos, fest



In einer sekurierten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol), trockenes NEt₃ (4.16 mL, 30.0 mmol) und DMAP (0.122 g, 1 mmol) in trockenem DMF (50 mL) gelöst. Es wird auf 0 °C gekühlt, TBSCl (3.768 g, 25 mmol) in 15 min hinzugefügt und 3 h bei RT unter N₂ gerührt.

Der Reaktionsansatz wird über Celite filtriert, mit DCM verdünnt (100 mL) und nacheinander mit Wasser (5 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch über Florosil gereinigt (PE).

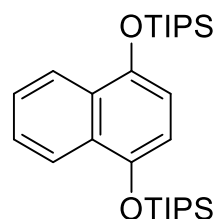
Smp. 59–60 °C; *R*_f = 0.23 (PE); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.26 (2s, 12H; Si-CH₃), 1.09 (2s, 18H; C-CH₃), 6.74 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.45–7.48 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.11–8.14 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.2 (2q; Si-CH₃), 18.7 (2s; Si-C), 26.1 (2q; C-CH₃), 112.7 (2d; C-2, C-3), 122.9 (2d; C-5, C-8), 125.7 (2d; C-6, C-7), 129.1 (2s; C-4a, C-8a), 146.0 ppm (2s; C-1, C-4); IR (Film): ν̄ = 3072 (w), 2954 (m), 2929 (m), 2889 (w), 2856 (m), 1592 (m), 1461 (s), 1386 (m), 1254 (s), 1233 (m), 1152 (w), 1082 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₂₂H₃₆O₂Si₂ (M⁺): 388.2254; gefunden: 388.2248; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₂H₃₆O₂Si₂ (388.70): C 67.98, H 9.34; gefunden: C 67.97, H 9.23.

1,4-Bis(triisopropylsiloxy)-naphthalin (**48**)^[170]Summenformel C₂₈H₄₈O₂Si₂

Molare Masse 472.86 g/mol

Ausbeute 3.701 (7.83 mmol, 78%)

Aussehen farblos, fest



In einer sekurierten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 1.602 g, 10 mmol), trockenes NEt₃ (4.16 mL, 30 mmol) und DMAP (0.122 g, 1 mmol) in trockenem DMF (50 mL) gelöst. Es wird auf 0 °C gekühlt, TIPSCI (6.43 mL, 25 mmol) in 15 min hinzugefügt und 3 h bei RT unter N₂ gerührt.

Der Reaktionsansatz wird über Celite filtriert, mit DCM verdünnt (100 mL) und nacheinander mit Wasser (5 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch über Florosil gereinigt (PE).

Smp. 43–44 °C; $R_f = 0.27$ (PE); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.15$ (2d, $J = 7.6$ Hz, 36H; Me), 1.39 (2sept, $J = 7.6$ Hz, 6H; Si- C/H), 6.74 (2s, 2H; 2-H, 3-H), 7.46–7.49 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.19–8.22 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.4$ (2d; Si- CH), 18.3 (2q; Me), 112.0 (2d; C-2, C-3), 123.0 (2d; C-5, C-8), 125.7 (2d; C-6, C-7), 128.9 (2s; C-4a, C-8a), 146.2 ppm (2s; C-1, C-4); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073$ (w), 2943 (m), 2866 (m), 2723 (w), 1622 (w), 1589 (m), 1459 (s), 1385 (s), 1268 (s), 1230 (m), 1080 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Si}_2$ (M^+): 472.3193; gefunden: 472.3195; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Si}_2$ (472.86): C 71.12, H 10.23; gefunden: C 71.02, H 10.27.

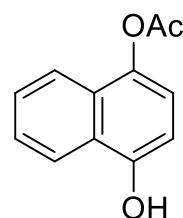
1-Acetoxy-4-hydroxynaphthalin (**49**)^[171]

Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$

Molare Masse 202.21 g/mol

Ausbeute 1.580 g (7.81 mmol, 78%)

Aussehen gelb, fest



In einer ausgeheizten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1,4-Diacetoxynaphthalin (**44**, 2.443 g, 10 mmol) in EtOH (80 mL) und DCM (20 mL) vorgelegt. Es wird mit NaBH_4 (0.189 g, 5 mmol) versetzt und 90 min bei RT unter N_2 gerührt.

Der Reaktionsansatz wird mit Wasser (50 mL) verdünnt, mit 10%iger HCl ein pH von 3 eingestellt und mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 100 mL), Wasser (100 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 3:1).

Smp. 131–132 °C (Lit.^[356] 130–131.5 °C); $R_f = 0.30$ (PE/EtOAc 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.46$ (s, 3H; OAc), 5.97 (s, 1H; OH), 6.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H; 3-H), 6.92 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H; 2-H), 7.41–7.47 (m, 1H; 6-H), 7.47–7.53 (m, 1H; 7-H), 7.72–7.76 (m, 1H; 8-H), 8.04–8.08 ppm (m, 1H; 5-H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.1$ (q; OAc), 107.9 (d; C-3), 118.0 (d; C-2), 120.9 (d; C-8), 122.4 (d; C-5), 125.3 (s; C-10), 125.7 (d; C-6), 127.0 (d; C-7), 127.5 (s; C-9), 139.9 (s; C-1), 149.9 (s; C-4), 171.0 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3430$ (br), 3064 (w), 1738 (m), 1636 (w), 1585 (m), 1475 (w), 1440 (w), 1386 (m), 1369 (m), 1350 (m), 1215 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (M^+): 202.0630; gefunden: 202.0629; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.21): C 71.28, H 4.98; gefunden: C 70.99, H 5.01.

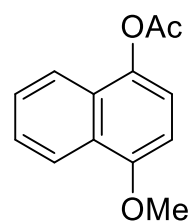
1-Acetoxy-4-methoxynaphthalin (**50**)^[166]

Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$

Molare Masse 216.24 g/mol

Ausbeute 0.987 g (4.56 mmol, 91%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1-Acetoxy-4-hydroxynaphthalin (**49**, 1.011 g, 5 mmol) und K_2CO_3 (1.037 g, 7.5 mmol) in Me_2CO (50 mL) vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Es wird Me_2SO_4 (0.59 mL, 6.25 mmol) hinzugefügt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird nacheinander mit Wasser (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ CHCl_3 2:1).

Smp. 51–52 °C (Lit.^[357] 53–54 °C); $R_f = 0.20$ (PE/ CHCl_3 1:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (s, 3H; OAc), 4.01 (s, 3H; OMe), 6.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H; 3-H), 7.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H; 2-H), 7.53 (ddd, $J = 8.2, 6.8, 1.4$ Hz, 1H; 6-H), 7.56 (ddd, $J = 8.2, 6.8, 1.5$ Hz, 1H; 7-H), 7.79 (ddd, $J = 8.2, 1.4, 0.7$ Hz, 1H; 8-H), 8.27 ppm (ddd, $J = 8.2, 1.5, 0.7$ Hz, 1H; 5-H); $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.1$ (q; OAc), 56.1 (q; OMe), 103.3 (d; C-3), 118.2 (d; C-2), 121.3 (d; C-8), 122.7 (d; C-5), 126.1 (d; C-6), 126.4 (s; C-4a), 127.3 (d; C-7), 127.8 (s; C-8a), 140.4 (s; C-1), 153.8 (s; C-4), 170.3 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3367$ (w), 2969 (m), 1758 (m), 1633 (w), 1584 (m), 1464 (m), 1424 (m), 1389 (s), 1368 (m), 1267 (m), 1196 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (M^+): 216.0786; gefunden: 216.0793; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.24): C 72.21, H 5.59; gefunden: C 72.28, H 5.68.

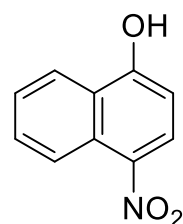
1-Hydroxy-4-nitronaphthalin (**52**)^[176]

Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$

Molare Masse 189.17 g/mol

Ausbeute 1.667 g (8.81 mmol, 88%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1-Nitronaphthalin (**51**, 1.732 g, 10 mmol) in DMSO (25 mL) vorgelegt, mit einer Lösung von KOH (2.244 g, 40 mmol) in Wasser (10 mL) versetzt und 5 min bei 10 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von ^tButylhydroperoxid (70%, 2.75 mL, 20 mmol) in DMSO (5 mL) innerhalb von 15 min hinzugefügt und 2 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird in 1M HCl (100 mL) gegeben, der Feststoff abgesaugt und in DCM (100 mL) aufgenommen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 3:1).

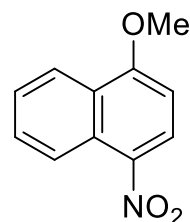
Smp. 165–166 °C (Lit.^[358] 164–165 °C); $R_f = 0.29$ (PE/EtOAc 3:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): $\delta = 4.91$ (s, 1H; OH), 6.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H; 2-H), 7.54 (ddd, $J = 8.8, 6.9, 1.4$ Hz, 1H; 7-H), 7.69 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.4$ Hz, 1H; 6-H), 8.31 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H; 3-H), 8.34 (ddd, $J = 8.4, 1.4, 0.7$ Hz, 2H; 8-H), 8.69 ppm (ddd, $J = 8.8, 1.1, 0.7$ Hz, 1H; 5-H); $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): $\delta = 107.0$ (d; C-2), 124.2 (d; C-8), 124.3 (d; C-5), 126.1 (s; C-8a), 126.9 (d; C-6), 128.6 (s; C-4a), 128.9 (d; C-3), 131.0 (d; C-7), 138.8 (s; C-4), 161.6 ppm (s; C-1); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3322$ (br), 1574 (w), 1493 (w), 1315 (w), 1277 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ (M^+): 189.0426; gefunden: 189.0427; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ (189.17): C 63.49, H 3.73, N 7.40; gefunden: C 63.53, H 3.76, N 7.28.

1-Methoxy-4-nitronaphthalin (**53**)^[163]Summenformel C₁₁H₉NO₃

Molare Masse 203.20 g/mol

Ausbeute 0.988 g (4.86 mmol, 97%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 1-Hydroxy-4-nitronaphthalin (**52**, 0.946 g, 5 mmol) und K₂CO₃ (1.037 g, 7.5 mmol) in Me₂CO (10 mL) vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Es wird Me₂SO₄ (0.47 mL, 5 mmol) hinzugefügt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird nacheinander mit Wasser (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 3:1).

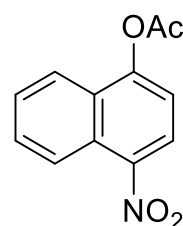
Smp. 81–82 °C (Lit.^[359] 82 °C); *R*_f = 0.38 (PE/EtOAc 10:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.09 (s, 3H; OMe), 6.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H; 2-H), 7.55–7.61 (m, 1H; 7-H), 7.70–7.75 (m, 1H; 6-H), 8.34–8.40 (m, 2H; 8-H, 3-H), 8.75–8.78 ppm (m, 1H; 5-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 56.4 (q; OMe), 102.0 (d; C-2), 122.9 (d; C-8), 123.6 (d; C-5), 125.7 (s; C-9), 126.7 (d; C-7), 127.0 (s; C-10), 127.3 (d; C-3), 130.2 (d; C-6), 139.4 (s; C-4), 160.7 ppm (s; C-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3017 (w), 2938 (w), 2851 (w), 1628 (w), 1571 (m), 1507 (m), 1461 (m), 1425 (m), 1316 (m), 1269 (s), 1248 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₁H₉NO₃ (M⁺): 203.0582; gefunden: 203.0575; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₁H₉NO₃ (203.20) C 65.02, H 4.46, N 6.89; gefunden: C 65.18, H 4.41, N 6.96.

1-Acetoxy-4-nitronaphthalin (**54**)^[207]Summenformel C₁₂H₉NO₄

Molare Masse 231.21 g/mol

Ausbeute 1.109 g (4.80 mmol, 96%)

Aussehen orangefarben, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1-Hydroxy-4-nitronaphthalin (**52**, 0.946 g, 5 mmol) in Pyridin (15 mL) vorgelegt, mit Ac₂O (2.4 mL, 25 mmol) versetzt und 2 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Eiswasser (250 mL) gegeben und 1 h gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen, in DCM (25 mL) aufgenommen und über ein Bett aus Kieselgel filtriert. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 4:1).

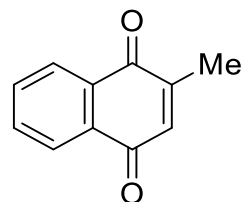
Smp. 79–80 °C; *R*_f = 0.27 (PE/EtOAc 4:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.51 (s, 3H; OAc), 7.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H; 2-H), 7.66 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.1 Hz, 1H; 7-H), 7.76 (ddd, *J* = 8.8, 6.9, 1.3 Hz, 1H; 6-H), 8.05 (ddd, *J* = 8.5, 1.3, 0.7 Hz, 1H; 8-H), 8.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H; 3-H), 8.64 ppm (ddd, *J* = 8.8, 1.1, 0.7 Hz, 1H; 5-H); ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 21.1 (q; OAc), 116.7 (d; C-2), 121.9 (d; C-8), 123.6 (d; C-5), 124.6 (d; C-3), 126.6 (s; C-4a), 127.4 (s; C-8a), 127.8 (d; C-7), 130.0 (d; C-6), 144.0 (s; C-4), 150.9 (s; C-1), 168.5 (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2981 (w), 1770 (m), 1602 (w), 1573 (w), 1517 (m), 1426 (w), 1370 (w), 1338 (m), 1264 (w), 1186 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₂H₉NO₄ (M⁺): 231.0532; gefunden: 231.0523; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₂H₉NO₄ (231.21): C 62.34, H 3.92, N 6.06; gefunden: C 62.24, H 3.94, N 6.13.

2-Methyl-1,4-naphthochinon (**34**)^[255] (Menadion)Summenformel C₁₁H₈O₂

Molare Masse 172.18 g/mol

Ausbeute 1.764 g (10.24 mmol, 41%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden AgNO₃ (0.425 g, 2.5 mmol) und (NH₄)₂S₂O₈ (11.410 g, 50 mmol) in Wasser (100 mL) vorgelegt. Der Ansatz wird mit einer Lösung von 1,4-Naphthochinon (**38**, 3.954 g, 25 mmol) sowie Essigsäure (**84**, 2.86 mL, 50 mmol) in DCM (50 mL) und ACN (50 mL) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit DCM (100 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. (200 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 10:1).

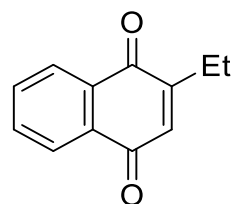
Smp. 106–108 °C (Lit.^[360] 106–107 °C); *R*_f = 0.23 (PE/EtOAc 10:1); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.16 (d, *J* = 1.6 Hz, 3H; CH₃), 6.81 (q, *J* = 1.6 Hz, 1H; 3-H), 6.77 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H; 3-H), 7.70–7.74 (m, 2H; 7-H, 6-H), 7.99–8.02 (m, 1H; H-5), 8.03–8.07 ppm (m, 1H; 8-H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.5 (q; CH₃), 126.2 (d; C-5), 126.6 (d; C-8), 132.6 (s; C-8a), 132.6 (s; C-4a), 133.9 (d; C-7), 134.0 (d; C-6), 135.9 (d; C-3), 148.5 (s; C-2), 185.2 (s; C-4), 185.8 ppm (s; C-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3656 (w), 3292 (w), 2956 (m), 2920 (m), 1621 (s), 1588 (m), 1464 (m), 1329 (m), 1300 (s), 1245 (m), 1143 (m), 1061 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₁H₈O₂ (M⁺): 172.0524; gefunden: 172.0533; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₁H₈O₂ (172.18): C 76.73, H 4.68; gefunden: C 77.01, H 4.73

2-Ethyl-1,4-naphthochinon (**88**)^[255]Summenformel C₁₂H₁₀O₂

Molare Masse 186.21 g/mol

Ausbeute 2.350 g (12.62 mmol, 50%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden AgNO₃ (0.425 g, 2.5 mmol) und (NH₄)₂S₂O₈ (11.410 g, 50 mmol) in Wasser (100 mL) vorgelegt. Der Ansatz wird mit einer Lösung von 1,4-Naphthochinon (**38**, 3.954 g, 25 mmol) sowie Propionsäure (**85**, 3.74 mL, 50 mmol) in DCM (50 mL) und ACN (50 mL) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit DCM (100 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. (200 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 10:1).

Smp. 83–84 °C (Lit.^[361] 83–84 °C); *R*_f = 0.27 (PE/EtOAc 10:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.19 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H; CH₃), 2.59 (dq, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 2H; CH₂), 6.77 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H; 3-H), 7.72–7.75 (m, 2H; 7-H, 6-H), 8.01–8.03 (m, 1H; H-5), 8.06–8.09 ppm (m, 1H; 8-H);

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 12.0 (q; CH_3), 23.0 (t; CH_2), 126.2 (d; C-5), 126.7 (d; C-8), 132.5 (s; C-8a), 132.8 (s; C-4a), 133.9 (d; C-7), 134.0 (d; C-6), 134.3 (d; C-3), 153.5 (s; C-2), 185.5 (s; C-4), 185.5 ppm (s; C-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3668 (w), 3312 (w), 2973 (m), 2906 (m), 1661 (s), 1590 (m), 1458 (m), 1385 (m), 1327 (m), 1296 (s), 1250 (m), 1143 (m), 1057 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (M^+): 186.0681; gefunden: 186.0687; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.21): C 77.40, H 5.41; gefunden: C 77.40, H 5.71.

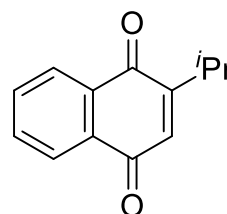
2-Isopropyl-1,4-naphthochinon (**89**)^[255]

Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molare Masse 200.23 g/mol

Ausbeute 3.208 g (16.02 mmol, 64%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden AgNO_3 (0.425 g, 2.5 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (11.410 g, 50 mmol) in Wasser (100 mL) vorgelegt. Der Ansatz wird mit einer Lösung von 1,4-Naphthochinon (**38**, 3.954 g, 25 mmol) sowie Isobuttersäure (**87**, 4.64 mL, 50 mmol) in DCM (50 mL) und ACN (50 mL) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit DCM (100 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lsg. (200 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 10:1).

Smp. 43–44 °C (Lit.^[362] 45–47 °C); R_f = 0.34 (PE/EtOAc 10:1); ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.19 (2d, J = 6.9 Hz, 6H; CH_3), 3.22 (dsept, J = 6.9, 1.2 Hz, 1H; CH), 6.76 (d, J = 1.2 Hz, 1H; 3-H), 7.72–7.76 (m, 2H; 6-H, 7-H), 8.01–8.04 (m, 1H; H-5), 8.07–8.10 ppm (m, 1H; 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.7 (2q; CH_3), 27.4 (d; CH), 126.1 (d; C-5), 126.8 (d; C-8), 132.3 (s; C-4a), 133.0 (s; C-8a), 133.0 (d; C-3), 133.9 (d; C-7), 134.0 (d; C-6), 157.5 (s; C-2), 185.1 (s; C-1), 185.8 ppm (s; C-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3660 (w), 3315 (w), 3071 (w), 2967 (m), 2873 (m), 1660 (s), 1594 (m), 1463 (w), 1379 (w), 1328 (m), 1299 (s), 1251 (s), 1130 (w), 1074 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (M^+): 200.0837; gefunden: 200.0832; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.23): C 77.98, H 6.04; gefunden: C 77.84, H 5.94.

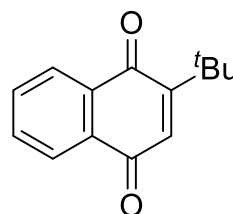
2-(*tert*-Butyl)-1,4-naphthochinon (**90**)^[255]

Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$

Molare Masse 214.26 g/mol

Ausbeute 3.893 g (18.17 mmol, 73%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden AgNO_3 (0.425 g, 2.5 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (11.410 g, 50 mmol) in Wasser (100 mL) vorgelegt. Der Ansatz wird mit einer Lösung von 1,4-Naphthochinon (**38**, 3.954 g, 25 mmol) sowie Pivalinsäure (**87**, 5.107 g, 50 mmol) in DCM (50 mL) und ACN (50 mL) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit DCM (100 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. (200 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 10:1).

Smp. 66–67 °C (Lit.^[317] 72–74 °C); R_f = 0.42 (PE/EtOAc 10:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.36 (s, 9H; *t*-Bu), 6.83 (s, 1H; 3-H), 7.71 (ddd, J = 8.9, 7.4, 1.5 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (ddd, J = 8.9, 7.4, 1.6 Hz, 1H; H-7), 8.00 (ddd, J = 7.4, 1.6, 0.6 Hz, 1H; H-5), 8.07 ppm (ddd, J = 7.4, 1.5, 0.6 Hz, 1H; 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 29.5 (q; *t*-Bu), 36.0 (s; *t*-Bu), 125.7 (d; C-5), 127.0 (d; C-8), 131.9 (s; C-4a), 133.6 (d; C-6), 134.0 (s; C-8a), 134.1 (d; C-7), 134.3 (d; C-3), 158.5 (s; C-2), 185.3 (s; C-1), 186.1 ppm (s; C-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 3071 (w), 2963 (m), 2910 (m), 2874 (m), 1792 (w), 1655 (s), 1594 (s), 1485 (m), 1460 (m), 1362 (m), 1331 (s), 1308 (s), 1249 (s), 1202 (m), 1127 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₄H₁₄O₂ (M⁺): 214.0994; gefunden: 214.0988; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₄H₁₄O₂ (214.26): C 78.48, H 6.59; gefunden: C 78.56, H 6.68.

9.8 Synthese der Anthracene

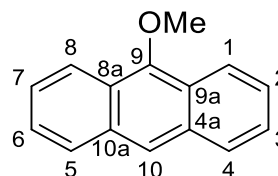
9-Methoxyanthracen (**56**)^[200]

Summenformel C₁₅H₁₂O

Molare Masse 208.26 g/mol

Ausbeute 4.120 g (19.78 mmol, 79%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird Anthron (**55**, 4.856 g, 25 mmol) in *i*-PrOH (200 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von NaOH (29.998 g, 750 mmol) in Wasser (150 mL) versetzt. Es wird 30 min zum Rückfluss erhitzt und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (22.71 mL, 150 mmol) innerhalb von 30 min hinzugefügt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Es wird nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 4:1).

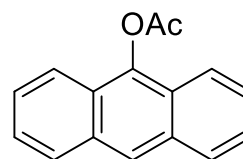
Smp. 96–97 °C (Lit.^[363] 96–97 °C); R_f = 0.29 (PE/CHCl₃ 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.10 (s, 3H, OMe), 7.38–7.47 (m, 4H; H-3, H-6, H-2, H-7), 7.92 (m, 2H; H-4, H-5), 8.16 (s, 1H, H-10), 8.26–8.30 ppm (m, 2H; H-1, H-8); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 63.3 (q; OMe), 122.3 (d; C-10), 122.4 (2d; C-1, C-8), 124.6 (2s; C-8a, C-9a), 125.3 (2d; C-3, C-6), 125.6 (2d; C-2, C-7), 128.6 (2d; C-4, C-5), 132.6 (2s; C-4a, C-10a), 152.4 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3053 (m), 3017 (w), 2936 (w), 1620 (m), 1560 (w), 1441 (m), 1404 (m), 1344 (s), 1280 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₅H₁₂O (M⁺): 208.0888; gefunden: 208.0882; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₅H₁₂O (208.26): C 86.51, H 5.81; gefunden: C 86.90, H 5.49.

9-Acetoxyanthracen (**57**)^[200]Summenformel C₁₆H₁₂O₂

Molare Masse 236.27 g/mol

Ausbeute 5.623 g (23.80 mmol, 95%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird Anthron (**55**, 4.856 g, 25 mmol) in 2,4,6-Collidin (50 mL) vorgelegt und mit Ac₂O (12.760 g, 11.81 mL, 125 mmol) versetzt. Es wird 3 h auf 100 °C erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt und in eine Lösung aus konz. HCl (50 mL) in Eiswasser (200 mL) gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 1:1).

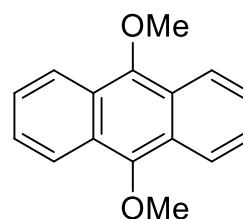
Smp. 136–137 °C (Lit.^[200] 134–137 °C); *R*_f = 0.31 (PE/CHCl₃ 1:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (s, 3H; OAc), 7.47 (2ddd, *J* = 8.3, 6.5, 1.3 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.50 (2ddd, *J* = 8.5, 6.5, 1.4 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.94 (2dd, *J* = 8.5, 1.3 Hz, 2H; 1-H, 8-H), 8.01 (2dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 2H; 4-H, 5-H), 8.36 ppm (s, 1H; 10-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.8 (q; OAc), 121.3 (2d; C-1, C-8), 123.9 (2s; C-8a, C-9a), 124.8 (2d; C-10), 125.3 (2d; C-3, C-6), 126.3 (2d; C-2, C-7), 128.4 (2d; C-4, C-5), 131.8 (2s; C-4a, C-10a), 142.0 (s; C-9), 169.6 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w), 3053 (w), 1763 (s), 1628 (m), 1528 (w), 1481 (w), 1410 (w), 1348 (s), 1190 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₆H₁₂O₂ (M⁺): 236.0837; gefunden: 236.0834; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₁₂O₂ (236.27): C 81.34, H 5.12; gefunden: C 81.26, H 5.21.

9,10-Dimethoxyanthracen (**58**)^[201]Summenformel C₁₆H₁₄O₂

Molare Masse 238.29 g/mol

Ausbeute 5.415 g (22.72 mmol, 91%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden Anthrachinon (**13**, 5.206 g, 25 mmol) sowie Zinkstaub (2.452 g, 37.5 mmol) miteinander vermörsert, in EtOH (15 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von NaOH (11.999 g, 300 mmol) in Wasser (50 mL) versetzt. Es wird 30 min zum Rückfluss erhitzt und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (55.869 g, 45.42 mL, 300 mmol) innerhalb von 30 min hinzugefügt.

Der Reaktionsansatz wird gekühlt, mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Es wird nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 4:1).

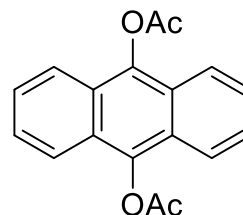
Smp. 202–203 °C (Lit.^[364] 202 °C); *R*_f = 0.18 (PE/CHCl₃ 4:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.14 (s, 6H; OMe), 7.48–7.54 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 8.28–8.34 ppm (m, 4H; 4H; 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 63.3 (2q; OMe), 122.7 (4d; C-1, C-4, C-5, C-8), 125.1 (4s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 125.5 (4d; C-2, C-3, C-6, C-7), 148.6 ppm (2s; C-9, C-10); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3005 (w), 2941 (w), 2840 (w), 1615 (m), 1453 (m), 1362 (s), 1269 (m), 1161 (w), 1068 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₆H₁₄O₂ (M⁺): 238.0994; gefunden: 238.1001; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₁₄O₂ (238.28): C 80.65, H 5.92; gefunden: C 80.53, H 5.77.

9,10-Diacetoxyanthracen (**59**)^[203]Summenformel C₁₈H₁₄O₄

Molare Masse 294.31 g/mol

Ausbeute 6.986 g (23.74 mmol, 95%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden Anthrachinon (**13**, 5.206 g, 25 mmol) sowie Zinkstaub (3.596 g, 55 mmol) miteinander vermörsert, in Essigsäureanhydrid (150 mL) vorgelegt und mit Natriumacetat (4.512 g, 55 mmol) versetzt. Es wird 5 h zum RF erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, mit konz. H₂SO₄ (0.1 mL) versetzt, in Eiswasser (500 mL) gegeben und 2 h gerührt. Es wird mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert und nacheinander mit Wasser (2 x 300 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (300 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/PE 2:1).

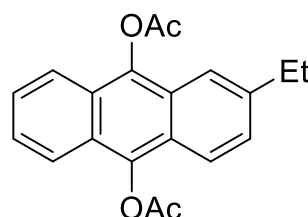
Smp. 264 °C (Lit.^[365] 262–267 °C); *R*_f = 0.18 (CHCl₃/PE 2:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (s, 6H; OAc), 7.51–7.54 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.93–7.96 ppm (m, 4H; 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.8 (2q; OAc), 121.7 (4d; C-1, C-4, C-5, C-8), 124.1 (4s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 126.4 (4d; C-2, C-3, C-6, C-7), 140.3 (2s; C-9, C-10), 169.5 ppm (2s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 2930 (w), 1751 (s), 1623 (w), 1441 (m), 1367 (s), 1275 (w), 1213 (s), 1167 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für C₁₈H₁₄O₄ (M⁺) 294.0892; gefunden: 294.0903; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₈H₁₄O₄ (294.30): C 73.46, H 4.79; gefunden: C 73.34, H 4.77.

9,10-Diacetoxy-2-ethylanthracen (**61**)^[203]Summenformel C₂₀H₁₈O₄

Molare Masse 322.36 g/mol

Ausbeute 7.043 g (21.85 mmol, 87%)

Aussehen beige, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 2-Ethylanthrachinon (**60**, 5.907 g, 25 mmol) sowie Zinkstaub (3.596 g, 55 mmol) miteinander vermörsert, in Essigsäureanhydrid (150 mL) vorgelegt und mit Natriumacetat (4.512 g, 55 mmol) versetzt. Es wird 5 h zum Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, mit konz. H₂SO₄ (0.1 mL) versetzt, in Eiswasser (500 mL) gegeben und 2 h gerührt. Es wird mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert und nacheinander mit Wasser (2 x 300 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (300 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/PE 2:1).

Smp. 140–142 °C; *R*_f = 0.22 (CHCl₃/PE 2:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H; CH₃), 2.61 (s, 3H; 10-OAc), 2.63 (s, 3H; 9-OAc), 2.84 (dq, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2H; CH₂), 7.39 (dd, *J* = 8.9, 1.7 Hz, 1H; 3-H), 7.47–7.51 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.66 (dd, *J* = 1.7, 0.8 Hz, 1H; 1-H), 7.86 (dd, *J* = 8.9, 0.8 Hz, 1H; 4-H), 7.90–7.94 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H);

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 15.1 (q; CH_3), 20.7 (q; OAc-10), 20.8 (q; OAc-9), 29.4 (t; CH_2), 118.5 (d; C-1), 121.6 (d; C-8), 121.7 (d; C-4), 121.8 (d; C-5); 123.0 (s; C-4a), 123.5 (s; C-9a), 124.2 (s; C-10a), 124.4 (s; C-8a), 126.0 (d; C-6), 126.3 (d; C-7), 128.3 (d; C-3), 139.6 (s; C-9), 140.2 (s; C-10), 142.5 (s; C-2), 169.5 (s; OAc-10), 169.6 ppm (s; OAc-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 2967 (m), 2873 (w), 1758 (s), 1632 (w), 1434 (m), 1362 (s), 1190 (s), 1166 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (M^+): 322.1205; gefunden: 322.1215; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.36): C 74.52, H 5.63; gefunden: C 74.58, H 5.49.

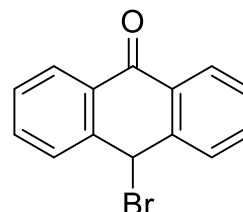
10-Bromanthron (**62**)^[206]

Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$

Molare Masse 273.13 g/mol

Ausbeute 5.930 g (21.71 mmol, 87%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird Anthron (**55**, 4.856 g, 25 mmol) in CS_2 (15 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von Brom (1.34 mL, 26 mmol) in CS_2 (5 mL) innerhalb von 30 min so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10 °C steigt. Es wird auf RT aufgewärmt und weitere 30 min gerührt.

Der Reaktionsansatz wird abgesaugt und der Rückstand nacheinander mit Toluol (25 mL) sowie PE (50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Benzol (95 mL) umkristallisiert.

Smp. 124 °C (Zerfall) (Lit.^[366] 122 °C, Zerfall); R_f = 0.07 (PE/EtOAc 10:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.63 (s, 1H; 10-H), 7.51 (2ddd, J = 8.7, 7.5, 1.3 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.63 (2ddd, J = 8.7, 7.8, 1.4 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.71 (2ddd, J = 7.8, 1.3, 0.6 Hz, 2H; 4-H, 5-H), 8.27 ppm (2ddd, J = 7.8, 1.4, 0.6 Hz, 2H; 1-H, 8-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 43.9 (d; C-10), 128.0 (2d; C-1, C-8), 129.4 (2d; C-2, C-7), 130.2 (2d; C-4, C-5), 131.2 (2s; C-8a, C-9a), 133.7 (2d; C-3, C-6), 141.1 (2s; C-4a, C-10a), 183.1 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2985 (w), 2359 (w), 1658 (s), 1592 (m), 1311 (m), 1219 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$ ($\text{M} + \text{H}^+$): 272.9915; gefunden: 272.9917; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$ (273.13): C 61.57, H 3.32; gefunden: C 61.52, H 3.25.

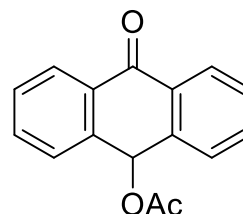
10-Acetoxyanthron (**63**)^[205]

Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$

Molare Masse 252.27 g/mol

Ausbeute 2.393 g (9.48 mmol, 95%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 10-Bromanthron (**62**, 2.731 g, 10 mmol) in AcOH (30 mL), mit AgOAc (1.753 g, 10.5 mmol) versetzt und 1 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Filtrat mit DCM (100 mL) verdünnt und nacheinander mit Wasser (100 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ CHCl_3 2:1).

Smp. 108–109 °C (Lit.^[367] 107–109 °C); $R_f = 0.40$ (PE/CHCl₃ 1:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.18$ (s, 3H; OAc), 7.22 (s, 1H; 10-H), 7.52–7.57 (m, 4H; 4-H, 5-H, 2-H, 7-H), 7.62–7.68 (m, 2H; 3-H, 6-H), 8.28–8.32 ppm (m, 2H; 1-H, 8-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.4$ (q; OAc), 66.7 (d; C-10), 127.6 (2d; C-1, C-8), 128.7 (2d; C-4, C-5), 129.3 (2d; C-2, C-7), 131.8 (2s; C-8a, C-9a), 133.7 (2d; C-3, C-6), 139.0 (2s; C-4a, C-10a), 171.2 (s; OAc), 183.4 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070$ (w), 2914 (w), 1726 (s), 1669 (s), 1601 (m), 1462 (w), 1371 (w), 1311 (s), 1228 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₆H₁₂O₃ (M⁺): 252.0786; gefunden: 252.0785; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₁₂O₃ (252.27): C 76.18, H 4.79; gefunden: C 76.03, H 4.76.

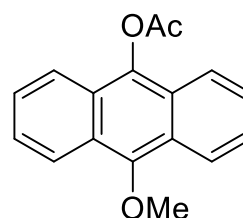
9-Acetoxy-10-methoxyanthracen (**64**)^[166]

Summenformel C₁₇H₁₄O₃

Molare Masse 266.30 g/mol

Ausbeute 1.144 g (4.30 mmol, 86%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 10-Acetoxyanthron (**63**, 1.261 g, 5 mmol) in ACN (50 mL) vorgelegt, mit K₂CO₃ (1.728 g, 12.5 mmol) versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von Me₂SO₄ (1.577 g, 1.19 mL, 12.5 mmol) wird für 30 min auf 60 °C erwärmt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, filtriert und das Filtrat nacheinander mit Wasser (2 x 100 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/CHCl₃ 2:1).

Smp. 176–177 °C (Lit.^[364] 174 °C); $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.59$ (s, 3H; OAc), 4.12 (s, 3H; OMe), 7.45–7.51 (m, 4H; H-3, H-6, H-2, H-7), 7.89–7.93 (m, 2H; H-1, H-8), 8.27–8.32 ppm (m, 2H; H-4, H-5); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (q; OAc), 63.6 (q; OMe), 121.7 (2d; C-1, C-8), 122.7 (2d; C-4, C-5), 124.6 (2s; C-8a, C-9a), 124.7 (2s; C4a-, C-10a), 125.5 (2d; C-3, C-6), 126.5 (2d; C-2, C-7), 138.3 (s; C-9), 150.6 (s; C-10), 169.8 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3663$ (w), 2935 (m), 1787 (s), 1620 (m), 1559 (w), 1438 (m), 1361 (m), 1297 (m), 1190 (s), 1162 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₇H₁₄O₃ (M⁺): 266.0943; gefunden: 266.0945; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₇H₁₄O₃ (266.23): C 76.68, H 5.30; gefunden: C 76.74, H 5.31.

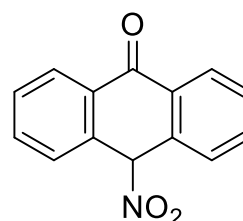
10-Nitroanthron (**65**)^[368]

Summenformel C₁₄H₉NO₃

Molare Masse 239.23 g/mol

Ausbeute 1.828 g (7.64 mmol, 76%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird Anthron (**55**, 1.942 g, 10 mmol) in AcOH (25 mL) vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Es wird eine Lösung von rauchender HNO₃ (0.945 g, 0.62 mL, 15 mmol) in AcOH (5 mL) innerhalb von 1 h zugegeben und 30 min gerührt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, filtriert, der Rückstand mit Wasser (15 mL) gewaschen und erneut abgesaugt. Die vereinigten Rückstände werden getrocknet und aus Benzol (30 mL) und PE (30 mL) umkristallisiert.

Smp. 137 °C (Zerfall) (Lit.^[369] 136–138 °C); R_f = 0.33 (CHCl₃/PE 2:1); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.92 (s, 1H; 10-H), 7.69–7.76 (m, 6H; 2-H, 7-H, 3-H, 6-H, 4-H, 5-H), 8.32–8.34 ppm (m, 2H; 1-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 86.7 (d; C-10), 128.3 (2d; C-1, C-8), 129.2 (2d; C-4, C-5), 131.4 (2d; C-2, C-7), 132.6 (2s; C-8a, C-9a), 133.0 (2s; C-4a, C-10a), 134.2 (2d; C-3, C-6), 183.0 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977 (w), 2362 (w), 1666 (s), 1595 (m), 1551 (s), 1357 (m), 1303 (m), 1220 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₄H₉NO₃ (M⁺): 239.0582; gefunden: 239.0587; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₄H₉NO₃ (239.23): C 70.29, H 3.79, N 5.86; gefunden: C 70.33, H 3.78, N 5.65.

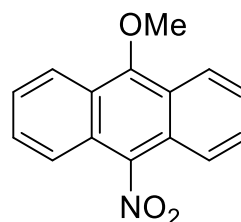
9-Acetoxy-10-nitroanthracen (**66**)^[207]

Summenformel C₁₅H₁₁NO₃

Molare Masse 253.26 g/mol

Ausbeute 0.499 g (1.97 mmol, 39%)

Aussehen beige, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 10-Nitroanthron (**65**, 1.196 g, 5 mmol) in ACN (50 mL) vorgelegt, mit K₂CO₃ (1.728 g, 12.5 mmol) versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von Me₂SO₄ (1.577 g, 1.19 mL, 12.5 mmol) wird für 1 h auf 60 °C erwärmt.

Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, mit ACN (50 mL) verdünnt und 1M HCl (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 5:1).

Smp. 152–153 °C (Lit.^[370] 156 °C); R_f = 0.27 (PE/EtOAc 5:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.17 (s, 3H; OMe), 7.56 (2ddd, J = 8.6, 6.6, 1.0 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.64 (2ddd, J = 8.7, 6.6, 1.1 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.96 (2ddd, J = 8.7, 1.0, 0.6 Hz, 2H; 4-H, 5-H), 8.35 ppm (2ddd, J = 8.6, 1.1, 0.6 Hz, 2H; 1-H, 8-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 64.1 (q; OMe), 122.0 (2d; C-4, C-5), 122.7 (2d; C-1, C-8), 124.0 (2s; C-8a, C-9a), 124.1 (2s; C-4a, C-10a), 126.1 (2d; C-2, C-7), 129.2 (2d; C-3, C-6), 140.8 (s; C-10), 155.5 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2987 (w), 2958 (w), 2904 (w), 2362 (w), 1670 (w), 1624 (w), 1556 (w), 1508 (s), 1438 (m), 1404 (m), 1334 (m), 1283 (m), 1220 (w), 1094 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₅H₁₁NO₃ (M⁺): 253.0739; gefunden: 253.0742; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₅H₁₁NO₃ (253.26): C 71.14, H 4.38, N 5.53; gefunden: C 71.36, H 4.21, N 5.46.

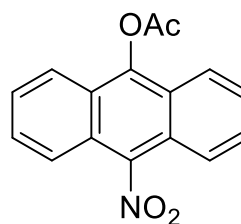
9-Acetoxy-10-nitroanthracen (**67**)^[207]

Summenformel C₁₆H₁₁NO₄

Molare Masse 281.27 g/mol

Ausbeute 0.996 g (3.54 mmol, 71%)

Aussehen gelb, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 10-Nitroanthron (**65**, 1.196 g, 5.0 mmol) in Pyridin (15 mL) vorgelegt, mit Ac₂O (2.4 mL, 25.0 mmol) versetzt und 3 h bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Eiswasser (250 mL) gegeben und 1 h gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen, in DCM (25 mL) aufgenommen und über ein Bett aus Kieselgel filtriert. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ CHCl_3 1:1).

Smp. 183–185 °C (Lit.^[371] 182–184 °C); R_f = 0.19 (PE/ CHCl_3 1:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 2.66 (s, 3H; OAc), 7.58 (2ddd, J = 8.7, 6.6, 1.0 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.65 (2ddd, J = 8.9, 6.6, 1.2 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.95 (2dd, J = 8.9, 1.0 Hz, 2H; 4-H, 6-H), 7.99 ppm (2dd, J = 8.7, 1.2 Hz, 2H; 1-H, 8-H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 20.7 (q; OAc), 121.7 (2d; C-1, C-8), 121.8 (2d; C-4, C-5), 123.2 (2s; C-4a, C-10a), 123.4 (2s; C-8a, C-9a), 127.0 (2d; C-2, C-7), 129.0 (2d; C-3, C-6), 142.5 (s; C-10), 144.6 (s; C-9), 168.9 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1761 (m), 1517 (s), 1443 (m), 1368 (m), 1340 (m), 1288 (w), 1195 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (M^+): 281.0688, gefunden: 281.0694; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (281.27): C 68.33, H 3.94, N 4.98; gefunden: C 68.22, H 3.94, N 4.98.

9.9 Synthese der Glycosyldonoren

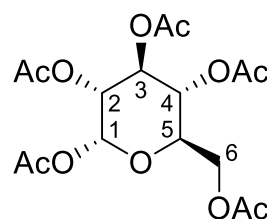
1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (**69**)^[213]

Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Molare Masse 390.34 g/mol

Ausbeute 37.554 g (96.19 mmol, 96%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Thermometer wird Perchlorsäure (70%, 0.44 mL, 5 mmol) in Ac_2O (100 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. D-Glucose (**21**, 18.016 g, 100 mmol) wird innerhalb von 30 min so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10 °C steigt. Es wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Eiswasser (500 mL) gegeben und 30 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert, mit Wasser (5 x 100 mL) gewaschen, in DCM (250 mL) aufgenommen und nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 100 mL), Wasser (100 mL) und ges. NaCl -Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Et_2O (950 mL) umkristallisiert.

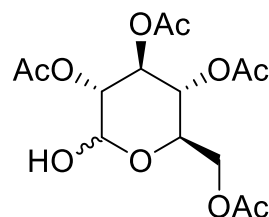
Smp. 113–114 °C (Lit.^[372] 114 °C); R_f = 0.48 (PE/ EtOAc 1:1); $[\alpha]^{22}_{\text{D}} = +101^\circ$, c = 1.01, CHCl_3 (Lit.^[373] $[\alpha]^{23}_{\text{D}} = +101.7^\circ$, c = 1.00, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.99 (s, 3H; 3-OAc), 1.99 (s, 3H; 2-OAc), 2.01 (s, 3H; 4-OAc), 2.05 (s, 3H; 6-OAc), 2.16 (s, 3H; 1-OAc), 4.08 (dd, J = 12.3, 2.4 Hz, 1H; 6_a-H), 4.11 (ddd, J = 10.3, 4.0, 2.4 Hz, 1H; 5-H), 4.21 (dd, J = 12.3, 4.0 Hz, 1H; 6_b-H), 5.05 (dd, J = 10.3, 3.7 Hz, 1H; 2-H), 5.12 (dd, J = 10.3, 9.6 Hz, 1H; 4-H), 5.45 (dd, J = 10.3, 9.6 Hz, 1H; 3-H), 6.27 ppm (d, J = 3.7 Hz, 1H; 1-H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.7 (q; OAc-2), 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-4), 20.9 (q; OAc-6), 21.1 (q; OAc-1), 61.8 (t; C-6), 68.2 (d; C-4), 69.6 (d; C-2), 70.0 (d; C-3), 70.2 (d; C-5), 89.3 (d; C-1), 169.3 (s; OAc-1), 169.7 (s; OAc-4), 170.1 (s; OAc-2), 170.3 (s; OAc-3), 170.8 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 1749 (s), 1434 (w), 1371 (m), 1217 (s), 1150 (w), 1040 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NaO}_{11}$ ($M + \text{Na}^+$): 413.1060; gefunden: 413.1066; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (390.34): C 49.23, H 5.68; gefunden: C 49.31, H 5.79.

2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-D-glucopyranose (**71**)^[222]Summenformel C₁₄H₂₀O₁₀

Molare Masse 348.30 g/mol

Ausbeute 15.988 g (45.90 mmol, 92%)

Aussehen farblos, flüssig



In einer Standardrührapparatur mit Rundkolben wird 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (**69**, 19.515 g, 50 mmol) in DMF (75 mL) vorgelegt, mit NH₄OAc (11.562 g, 150 mmol) versetzt und 3 d bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Filtrat in DCM (100 mL) aufgenommen. Es wird nacheinander mit Wasser (5 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃).

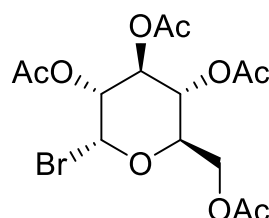
Smp. 105–106 °C (Lit.^[374] 104 °C); R_f = 0.34 (EtOAc/PE 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +139^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃ (Lit.^[375] $[\alpha]^{25}_D = +136^\circ$, $c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, α): δ = 1.98 (s, 3H; 3-OAc), 2.01 (s, 3H; 4-OAc), 2.05 (s, 3H; 6-OAc), 2.06 (s, 3H; 2-OAc), 3.86 (br, 1H, OH), 4.09 (dd, $J = 12.3, 2.5$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.18 (dd, $J = 12.3, 4.4$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.24 (ddd, $J = 10.2, 4.4, 2.5$ Hz, 1H; 5-H), 4.87 (dd, $J = 10.2, 3.6$ Hz, 1H; 1-H), 5.05 (dd, $J = 10.2, 9.5$ Hz, 1H; 4-H), 5.42 (dd, $J = 3.7, 3.5$ Hz, 1H; 1-H), 5.47 ppm (dd, $J = 10.2, 9.5$ Hz, 1H; 3-H); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, β): δ = 1.98 (s, 3H; 3-OAc), 2.00 (s, 3H; 4-OAc), 2.05 (s, 3H; 2-OAc), 2.06 (s, 3H; 6-OAc), 3.76 (ddd, $J = 10.1, 5.0, 2.4$ Hz, 1H; 5-H), 3.84 (br, 1H, OH), 4.12 (dd, $J = 12.3, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.19 (dd, $J = 12.3, 5.0$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.76 (dd, $J = 8.1, 7.0$ Hz, 1H; 1-H), 4.86 (dd, $J = 9.7, 8.1$ Hz, 1H; 2-H), 5.04 (dd, $J = 10.1, 9.4$ Hz, 1H; 4-H), 5.23 ppm (dd, $J = 9.7, 9.5$ Hz, 1H; 3-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, α): δ = 20.8 (q; OAc-3), 20.9 (q; OAc-4), 20.9 (q; OAc-2), 20.9 (q; OAc-6), 62.4 (t; C-6), 67.6 (d; C-5), 68.9 (d; C-4), 70.0 (d; C-3), 71.4 (d; C-2), 90.5 (d; C-1), 170.0 (s; OAc-4), 170.5 (s; OAc-2), 170.5 (s; OAc-3), 171.1 ppm (s; OAc-6); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, β): δ = 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-4), 20.9 (q; OAc-2), 20.9 (q; OAc-6), 62.4 (t; C-6), 68.8 (d; C-4), 72.4 (d; C-5), 72.6 (d; C-3), 73.4 (d; C-2), 95.8 (d; C-1), 169.9 (s; OAc-4), 170.4 (s; OAc-2), 171.0 (s; OAc-3), 171.0 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3462 (w), 2922 (w), 1741 (s), 1436 (w), 1369 (m), 1214 cm⁻¹ (s); (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₁₆H₂₂NaO₁₁ (M + Na⁺): 371.0954; gefunden: 371.0949; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₄H₂₀O₁₀ (348.30): C 48.28, H 5.79; gefunden: C 48.31, H 5.71.

2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**70**)^[219]Summenformel C₁₄H₁₉BrO₉

Molare Masse 411.20 g/mol

Ausbeute 9.357 g (22.76 mmol, 91%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (**69**, 9.759 g, 25 mmol) in DCM (25 mL) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit HBr in AcOH (33%, 17.51 mL, 25 mmol) innerhalb von 30 min versetzt. Es wird auf RT erwärmt und 3 h gerührt.

Der Reaktionsansatz wird mit DCM (50 mL) verdünnt und nacheinander mit Eiswasser (3 x 50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Et₂O (30 mL) sowie Hexan (45 mL) umkristallisiert.

Smp. 87–88 °C (Lit.^[376] 87–89 °C); $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +183^\circ$, $c = 1.02$, CHCl_3 (Lit.^[377] $[\alpha]^{22}_D = +182.1^\circ$, $c = 1.01$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.01$ (s, 3H; 3-OAc), 2.02 (s, 3H; 4-OAc), 2.05 (s, 3H; 6-OAc), 2.07 (s, 3H; 2-OAc), 4.11 (dd, $J = 13.7, 2.5$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.26–4.30 (m, 2H; 6_b-H, 5-H), 4.85 (dd, $J = 10.0, 4.0$ Hz, 1H; 2-H), 5.15 (dd, $J = 10.1, 9.5$ Hz, 1H; 4-H), 5.52 (dd, $J = 10.0, 9.5$ Hz, 1H; 3-H), 6.63 ppm (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1-H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.7$ (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-6), 20.8 (q; OAc-2), 61.4 (t; C-6), 67.4 (d; C-4), 70.3 (d; C-3), 70.9 (d; C-2), 72.7 (d; C-5), 87.6 (d; C-1), 169.7 (s; OAc-4), 170.1 (s; OAc-2), 170.1 (s; OAc-3), 170.7 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 1737 (s), 1367 (m), 1326 (w), 1223 (s), 1165 (m), 1109 (m), 1037 (s), 976 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{KBrO}_9$ ($M + K^+$): 450.9954; gefunden: 450.9958; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_9$ (411.20): C 40.89, H 4.66; gefunden: C 40.73, H 4.59.

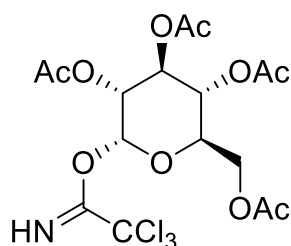
2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**)^[378]

Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NO}_{10}$

Molare Masse 492.69 g/mol

Ausbeute 11.615 g (23.57 mmol, 94%)

Aussehen farblos, flüssig



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (**71**, 8.708 g, 25 mmol) und DBU (0.75 mL, 5 mmol) sowie 4Å Molekularsieb in trockenem DCM (100 mL) vorgelegt und 15 min bei 0 °C gerührt. Es wird Trichloroacetnitril (10.03 mL, 100 mmol) innerhalb von 15 min hinzugefügt, auf RT erwärmt und 1 h unter N_2 gerührt.

Der Reaktionsansatz wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl_3).

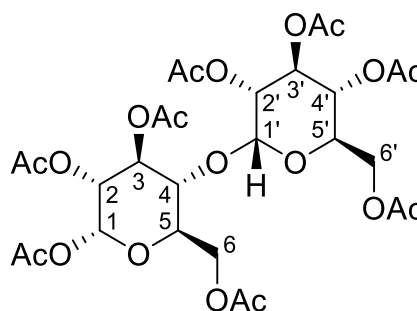
Smp. 49–50 °C (Lit.^[379] 47.8–48.1 °C); $R_f = 0.29$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{22}_D = +56^\circ$, $c = 0.99$, CHCl_3 (Lit.^[379] $[\alpha]^{22}_D = +58.9^\circ$, $c = 2.90$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.00$ (s, 3H; 3-OAc), 2.00 (s, 3H; 2-OAc), 2.02 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 6-OAc), 4.13 (dd, $J = 12.5, 2.2$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.19–4.24 (m, 2H; 5-H, 6_b-H), 5.10 (dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, 1H; 2-H), 5.16 (dd, $J = 10.3, 9.6$ Hz, 1H; 4-H), 5.53 (dd, $J = 10.2, 9.6$ Hz, 1H; 3-H), 6.52 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H; 1-H), 8.75 ppm (s, 1H; NH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.6$ (q; OAc-2), 20.8 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-6), 61.7 (t; C-6), 68.1 (d; C-4), 70.0 (d; C-3), 70.1 (d; C-2), 70.5 (d; C-5), 91.1 (s; CCl_3), 93.3 (d; C-1), 161.1 (d; CNH), 169.8 (s; OAc-4), 170.2 (s; OAc-2), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3316$ (w), 2924 (w), 1746 (s), 1677 (m), 1367 (s), 1213 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{NO}_{10}$ ($M + \text{H}^+$): 492.0231; gefunden: 492.0220; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NO}_{10}$ (492.69): C 39.00, H 4.09, N 2.84; gefunden: C 39.07, H 4.00, N 2.80.

1,2,2',3,3',4',6,6'-Octa-*O*-acetyl- α -D-maltopyranose (**73**)^[213]Summenformel C₂₈H₃₈O₁₉

Molare Masse 678.59 g/mol

Ausbeute 64.574 g (95.16 mmol, 95%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Thermometer wird Perchlorsäure (70%, 0.44 mL, 5 mmol) in Essigsäureanhydrid (150 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. D-Maltose-Monohydrat (**68**, 36.032 g, 100 mmol) wird innerhalb von 30 min so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10 °C steigt. Es wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Eiswasser (500 mL) gegeben, die wässrige Phase mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (5 x 100 mL), Wasser (100 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus MeOH (1600 mL) umkristallisiert.

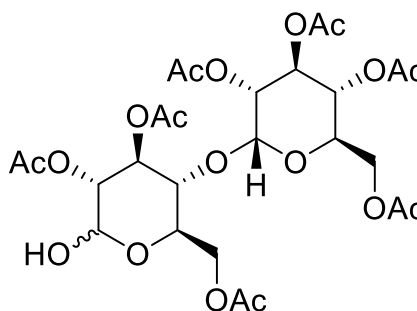
Smp. 160–161 °C (Lit.^[380] 159–160 °C); $R_f = 0.27$ (PE/EtOAc 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +119^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃ (Lit.^[381] $[\alpha]^{22}_D = +123^\circ$, $c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.97$ (s, 3H; 2-OAc), 1.97 (s, 3H; 3'-OAc), 1.99 (s, 3H; 4'-OAc), 2.00 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 2'-OAc), 2.05 (s, 3H; 6'-OAc), 2.10 (s, 3H; 6-OAc), 2.18 (s, 3H; 1-OAc), 3.97 (ddd, $J = 10.1, 3.7, 2.5$ Hz, 1H; 5'-H), 4.02 (dd, $J = 12.4, 2.5$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.04 (dd, $J = 9.9, 8.9$ Hz, 1H; 4-H), 4.10 (ddd, $J = 12.4, 3.7, 2.4$ Hz, 1H; 5-H), 4.19 (dd, $J = 12.4, 3.7$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.20 (dd, $J = 12.4, 3.7$ Hz, 1H; 6_b'-H), 4.48 (dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.87 (dd, $J = 10.6, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 4.93 (dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, 1H; 2-H), 5.06 (dd, $J = 10.1, 9.6$ Hz, 1H; 4'-H), 5.33 (dd, $J = 10.6, 9.6$ Hz, 1H; 3'-H), 5.40 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H), 5.53 (dd, $J = 10.2, 8.9$ Hz, 1H; 3-H), 6.19 ppm (d, $J = 3.7$ Hz, 1H; 1-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 20.7$ (q; OAc-2), 20.8 (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-2'), 20.8 (q; OAc-4'), 20.9 (q; OAc-6'), 21.0 (q; OAc-6), 21.1 (q; OAc-3), 21.2 (q; OAc-1), 61.8 (t; C-6'), 62.7 (t; C-6), 68.3 (d; C-4'), 69.0 (d; C-5'), 69.5 (d; C-3'), 70.1 (d; C-2), 70.6 (d; C-2'), 70.7 (d; C-5), 72.2 (d; C-3), 73.1 (d; C-4), 89.1 (d; C-1), 96.4 (d; C-1'), 169.4 (s; OAc-1), 169.7 (s; OAc-4'), 170.2 (s; OAc-2), 170.2 (s; OAc-3'), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 (s; OAc-6), 170.7 (s; OAc-6'), 170.8 ppm (s; OAc-2'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3023$ (w), 2962 (w), 1744 (s), 1433 (w), 1369 (m), 1211 (s), 1143 (m), 1031 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₈H₃₈NaO₁₉ (M + Na⁺): 701.1900; gefunden: 701.1924; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₈H₃₈O₁₉ (678.59): C 49.56, H 5.64; gefunden: C 49.40, H 5.77.

2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl-D-maltopyranose (**75**)^[222]Summenformel C₂₆H₃₆O₁₈

Molare Masse 636.56 g/mol

Ausbeute 28.358 g (44.55 mmol, 89%)

Aussehen farblos, fest



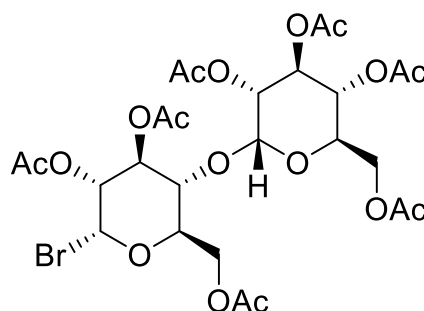
In einer Standardrührapparatur mit Rundkolben wird 1,2,2',3,3',4',6,6'-Octa-*O*-acetyl- α -maltopyranose (**73**, 33.930 g, 50 mmol) in DMF (100 mL) vorgelegt, mit NH₄OAc (11.562 g, 150 mmol) versetzt und 3 d bei RT gerührt.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Filtrat in DCM (150 mL) aufgenommen. Es wird nacheinander mit Wasser (5 x 150 mL) und ges. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/EtOAc 5:1).

Smp. 191–192 °C (Lit.^[382] 188–190 °C); $R_f = 0.16$ (EtOAc/PE 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +84^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃ (Lit.^[382] $[\alpha]^{22}_D = +81.9^\circ$, $c = 1.10$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, α): $\delta = 1.97$ (s, 3H; 3'-OAc), 2.00 (s, 3H; 4'-OAc), 2.00 (s, 3H; 3-OAc), 2.02 (s, 3H; 2-OAc), 2.03 (s, 3H; 2'-OAc), 2.05 (s, 3H; 6'-OAc), 2.10 (s, 3H; 6-OAc), 3.72 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H; OH), 3.97 (dd, $J = 10.0, 9.7$ Hz, 1H; 4-H), 4.00 (ddd, $J = 10.3, 3.7, 2.4$ Hz, 1H; 5'-H), 4.05 (dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.17 (ddd, $J = 9.8, 3.8, 2.3$ Hz, 1H; 5-H), 4.20 (dd, $J = 12.2, 3.7$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.21 (dd, $J = 12.2, 3.7$ Hz, 1H; 6_b'-H), 4.23 (ddd, $J = 10.3, 3.7, 2.5$ Hz, 1H; 5-H), 4.49 (dd, $J = 12.2, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.76 (dd, $J = 10.2, 3.5$ Hz, 1H; 2-H), 4.85 (dd, $J = 10.5, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 5.05 (dd, $J = 10.1, 9.7$ Hz, 1H; 4'-H), 5.33 (dd, $J = 10.5, 9.7$ Hz, 1H; 3'-H), 5.34 (dd, $J = 3.9, 3.5$ Hz, 1H; 1-H), 5.39 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H), 5.54 ppm (dd, $J = 10.1, 9.0$ Hz, 1H; 3-H); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, β): $\delta = 1.97$ (s, 3H; 3'-OAc), 2.00 (s, 3H; 4'-OAc), 2.00 (s, 3H; 3-OAc), 2.02 (s, 3H; 2-OAc), 2.03 (s, 3H; 2'-OAc), 2.05 (s, 3H; 6'-OAc), 2.12 (s, 3H; 6-OAc), 3.75 (ddd, $J = 9.7, 4.6, 2.6$ Hz, 1H; 5-H), 3.90 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H; OH), 3.98 (dd, $J = 9.7, 8.9$ Hz, 1H; 4-H), 4.01 (ddd, $J = 10.1, 3.7, 2.4$ Hz, 1H; 5'-H), 4.05 (dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.20 (dd, $J = 12.4, 3.7$ Hz, 1H; 6_b'-H), 4.22 (dd, $J = 12.2, 4.6$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.52 (dd, $J = 12.2, 2.6$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.72 (dd, $J = 9.6, 7.9$ Hz, 1H; 2-H), 4.78 (dd, $J = 7.9, 7.6$ Hz, 1H; 1-H), 4.86 (dd, $J = 10.5, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 5.04 (dd, $J = 10.1, 9.6$ Hz, 1H; 4'-H), 5.29 (dd, $J = 9.6, 8.9$ Hz, 1H; 3-H), 5.32 (dd, $J = 10.5, 9.6$ Hz, 1H; 3'-H), 5.36 ppm (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, α): $\delta = 20.8$ (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-4'), 20.9 (q; OAc-6'), 20.9 (q; OAc-2), 20.9 (q; OAc-2'), 21.0 (q; OAc-3), 21.1 (q; OAc-6), 61.9 (t; C-6'), 63.2 (t; C-6), 68.3 (d; C-5), 68.4 (d; C-4'), 68.9 (d; C-5'), 69.6 (d; C-3'), 70.5 (d; C-2'), 71.8 (d; C-2), 72.3 (d; C-3), 73.6 (d; C-4), 90.4 (d; C-1), 96.2 (d; C-1'), 169.8 (s; OAc-4'), 170.2 (s; OAc-3'), 170.4 (s; OAc-3'), 170.5 (s; OAc-2), 170.8 (s; OAc-6'), 170.9 (s; OAc-2'), 170.9 ppm (s; OAc-6); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, β): $\delta = 20.8$ (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-4'), 20.8 (q; OAc-2), 20.9 (q; OAc-6'), 20.9 (q; OAc-2'), 21.0 (q; OAc-3), 21.1 (q; OAc-6), 61.9 (t; C-6'), 63.2 (t; C-6), 68.4 (d; C-4'), 69.0 (d; C-5'), 69.6 (d; C-3'), 70.5 (d; C-2'), 72.9 (d; C-5), 73.6 (d; C-4), 74.0 (d; C-2), 74.9 (d; C-3), 95.3 (d; C-1), 96.2 (d; C-1'), 169.8 (s; OAc-4'), 170.2 (s; OAc-3'), 170.4 (s; OAc-2), 170.8 (s; OAc-3), 170.8 (s; OAc-6'), 170.9 (s; OAc-2'), 171.0 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3473$ (br), 3019 (w), 2966 (w), 1742 (s), 1433 (w), 1369 (m), 1215 (s), 1145 (m), 1030 (s), 754 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₆H₃₆NaO₁₈ (M + Na⁺): 659.1794; gefunden: 659.1786; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₆H₃₆O₁₈ (636.56): C 49.06, H 5.70; gefunden: C 48.99, H 5.95.

2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -D-maltopyranosylbromid (**74**)^[219]

Summenformel	C ₂₆ H ₃₅ BrO ₁₇
Molare Masse	699.45 g/mol
Ausbeute	15.632 g (22.35 mmol, 89%)
Aussehen	farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 1,2,2',3,3',4',6,6'-Octa-*O*-acetyl- α -maltopyranose (**73**, 16.965 g, 25 mmol) in DCM (25 mL) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit HBr in AcOH (17.51 mL, 100 mmol) innerhalb von 30 min versetzt. Es wird auf RT erwärmt und 3 h gerührt.

Der Reaktionsansatz wird mit DCM (50 mL) verdünnt und nacheinander mit Eiswasser (3 x 50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Et₂O (45 mL) sowie Hexan (80 mL) umkristallisiert.

Smp. 112–113 °C (Lit.^[383] 111 °C); $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +177^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃ (Lit.^[384] $[\alpha]^{20}_D = +180^\circ$, $c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.97$ (s, 3H; 3'-OAc), 2.00 (s, 3H; 4'-OAc), 2.03 (s, 3H; 3-OAc), 2.05 (s, 3H; 6'-OAc), 2.05 (s, 3H; 2-OAc), 2.05 (s, 3H; 2'-OAc), 2.11 (s, 3H; 6-OAc), 3.98 (ddd, $J = 10.2, 3.8, 2.5$ Hz, 1H; 5'-H), 4.04 (dd, $J = 12.4, 2.5$ Hz, 1H; 6a'-H), 4.07 (dd, $J = 9.8, 9.1$ Hz, 1H; 4-H), 4.20 (dd, $J = 12.4, 3.8$ Hz, 1H; 6b'-H), 4.24–4.27 (m, 2H; 5-H, 6a-H), 4.53 (dd, $J = 13.8, 3.6$ Hz, 1H; 6b-H), 4.73 (dd, $J = 9.9, 4.0$ Hz, 1H; 2-H), 4.87 (dd, $J = 10.6, 3.9$ Hz, 1H; 2'-H), 5.06 (dd, $J = 10.2, 9.6$ Hz, 1H; 4'-H), 5.33 (dd, $J = 10.6, 9.6$ Hz, 1H; 3'-H), 5.38 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H; 1'-H), 5.59 (dd, $J = 9.9, 9.1$ Hz, 1H; 3-H), 6.55 ppm (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 20.8$ (q; OAc-4'), 20.8 (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-6'), 20.8 (q; OAc-2), 20.9 (q; OAc-2'), 21.0 (q; OAc-6), 21.1 (q; OAc-3), 61.8 (t; C-6'), 62.2 (t; C-6), 68.3 (d; C-4'), 69.1 (d; C-5'), 69.5 (d; C-3'), 70.5 (d; C-2'), 71.3 (d; C-2), 72.3 (d; C-3), 72.5 (d; C-4), 73.3 (d; C-5), 87.3 (d; C-1), 96.4 (d; C-1'), 169.7 (s; OAc-4'), 170.0 (s; OAc-3), 170.1 (s; OAc-3'), 170.1 (s; OAc-2), 170.5 (s; OAc-6), 170.7 (s; OAc-6'), 170.8 ppm (s; OAc-2'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3025$ (w), 1743 (s), 1432 (w), 1368 (m), 1210 (s), 1109 (m), 1030 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₆H₃₅BrNaO₁₇ (M + Na⁺): 721.0950; gefunden: 721.0956; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₆H₃₅BrO₁₇ (699.45): C 44.65, H 5.04; gefunden: C 44.79, H 5.06.

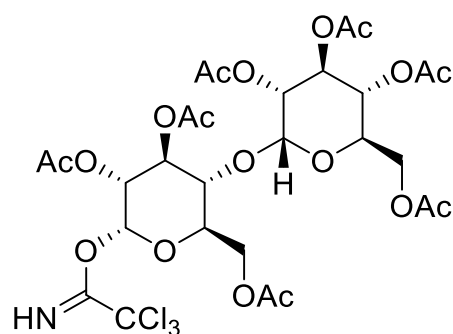
2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -D-maltopyranosyltrichloracetimidat (**76**)^[378]

Summenformel C₂₈H₃₆Cl₃NO₁₈

Molare Masse 780.94 g/mol

Ausbeute 17.761 g (22.74 mmol, 91%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -maltopyranose (**75**, 15.914 g, 25 mmol) und DBU (0.761 g, 0.746 mL, 5 mmol) sowie 4Å Molekularsieb in trockenem DCM (150 mL) vorgelegt und 15 min bei 0 °C gerührt. Es wird Trichloracetimidat (10.03 mL, 100 mmol) innerhalb von 15 min hinzugefügt, auf RT erwärmt und 1 h unter N₂ gerührt.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/EtOAc 10:1).

Smp. 82–83 °C (Lit.^[385] 79–81 °C); $R_f = 0.38$ (EtOAc/PE 2:1); $[\alpha]^{22}_D = +124^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃ (Lit.^[386] ^[384] $[\alpha]^{20}_D = +127^\circ$, $c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.97$ (s, 3H; 3'-OAc), 1.97 (s, 3H; 2-OAc), 1.99 (s, 3H; 4'-OAc), 2.02 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 6'-OAc), 2.04 (s, 3H; 2'-OAc), 2.09 (s, 3H; 6-OAc), 3.99 (ddd, $J = 10.1, 3.7, 2.3$ Hz, 1H; 5'-H), 4.05 (dd, $J = 12.3, 3.7$ Hz, 1H; 6a'-H), 4.05 (dd, $J = 9.8, 9.6$ Hz, 1H; 4-H), 4.17 (ddd, $J = 9.8, 3.8, 2.3$ Hz, 1H; 5-H), 4.20 (dd, $J = 12.3, 4.0$ Hz, 2H; 6b-H, 6b'-H), 4.55 (dd, $J = 12.3, 2.3$ Hz, 1H; 6a-H), 4.88 (dd, $J = 10.5, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 5.00 (dd, $J = 10.0, 3.8$ Hz, 1H; 2-H), 5.05 (dd, $J = 10.1, 9.6$ Hz, 1H; 4'-H), 5.33 (dd, $J = 10.5, 9.6$ Hz, 1H; 3'-H), 5.39 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H), 5.60 (dd, $J = 10.0, 9.2$ Hz, 1H; 3-H), 6.45 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H; 1-H), 8.74 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 20.6$ (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-2), 20.8 (q; OAc-4'), 20.8 (q; OAc-2'), 20.9 (q; OAc-6'), 21.0 (q; OAc-6), 21.1 (q; OAc-3), 61.9 (t; C-6'), 62.4 (t; C-6), 68.4 (d; C-4'), 69.0 (d; C-5'), 69.6 (d; C-3'), 70.5 (d; C-2), 70.5 (d; C-2'), 71.2 (d; C-5), 71.9 (d; C-3), 73.2 (d; C-4), 91.1 (s; CCl₃), 93.1 (d; C-1), 96.4 (d; C-1'), 161.2 (d; CNH), 169.7 (s; OAc-4'), 170.0 (s; OAc-3), 170.1 (s; OAc-3'), 170.3 (s; OAc-2), 170.6 (s; OAc-6), 170.7 (s; OAc-6'), 170.8 ppm (s; OAc-2'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3321$ (w), 2962 (w), 1744 (s), 1677 (m), 1368 (m), 1214 (s), 1143 (m), 1027 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₈H₃₆Cl₃NNaO₁₈ (M + Na⁺): 802.0890; gefunden: 802.0879; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₈H₃₆Cl₃NO₁₈ (780.94): C 43.06, H 4.65, N 1.79; gefunden: C 43.08, H 4.67, N 1.80.

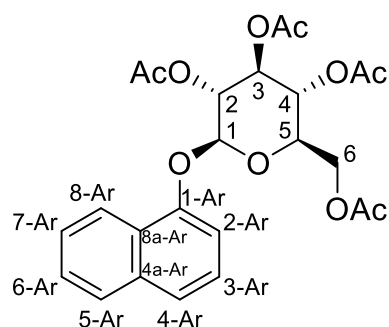
9.10 Synthese der Arylglycoside

1-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**77**)Summenformel C₂₄H₂₆O₁₀

Molare Masse 474.46 g/mol

Ausbeute 1.975 g (4.16 mmol, 83%)

Aussehen farblos, fest



AAV II: Es werden 1-Naphthol (**35**, 0.721 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 2.463 g, 5 mmol) und BF₃·Et₂O (0.06 mL, 0.5 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 2:1).

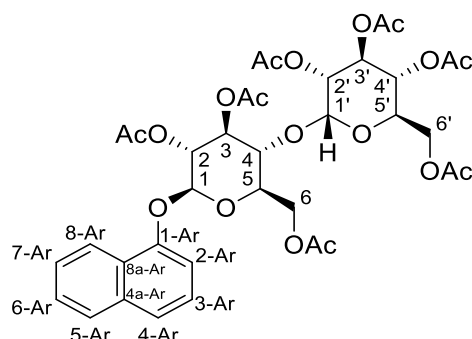
Smp. 176–177 °C (Lit.^[387] 177–178 °C); *R*_f = 0.18 (PE/EtOAc 2:1); [α]²¹_D = -75°, *c* = 0.99, CHCl₃ (Lit.^[388] [α]²⁸_D = -71.5°, *c* = 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.04 (s, 3H; 2-OAc), 2.06 (s, 3H; 4-OAc), 2.06 (s, 3H; 3-OAc), 2.07 (s, 3H; 6-OAc), 3.94 (ddd, *J* = 10.0, 5.4, 2.5 Hz, 1H; 5-H), 4.21 (dd, *J* = 12.3, 2.5 Hz, 1H; 6a-H), 4.33 (dd, *J* = 12.3, 5.4 Hz, 1H; 6b-H), 5.23 (dd, *J* = 10.0, 9.4 Hz, 1H; 4-H), 5.24 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H; 1-H), 5.36 (dd, *J* = 9.6, 9.4 Hz, 1H; 3-H), 5.51 (dd, *J* = 9.6, 7.6 Hz, 1H; 2-H), 7.05 (dd, *J* = 7.7, 0.7 Hz, 1H; 2-ArH), 7.37 (dd, *J* = 8.4, 7.7 Hz, 1H; 3-ArH), 7.46–7.50 (m, 2H; 7-ArH, 6-ArH), 7.56 (dd, *J* = 8.4, 0.7 Hz, 1H; 4-ArH), 7.79–7.81 (m, 1H; 5-ArH), 8.08–8.10 ppm (m, 1H; 8-ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (q; OAc-2), 20.7 (q; OAc-4), 20.7 (q; OAc-3), 20.7 (q; OAc-6), 62.1 (t; C-6), 68.5 (d; C-4), 71.2 (d; C-2), 72.2 (d; C-5), 72.7 (d; C-3), 99.6 (d; C-1), 109.1 (d; ArC-2), 121.7 (d; ArC-8), 123.1 (d; ArC-4), 125.5 (d; ArC-3), 125.8 (s; ArC-8a), 126.1 (d; ArC-7), 126.7 (d; ArC-6), 127.6 (d; ArC-5), 134.6 (s; ArC-4a), 152.9 (s; ArC-1), 169.5 (s; OAc-4), 169.6 (s; OAc-2), 170.3 (s; OAc-3), 170.6 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 1750 (s), 1372 (m), 1220 (s), 1039 cm⁻¹ (m); HRMS (ESI-Q-TOF): *m/z* berechnet für C₂₄H₂₆NaO₁₀ (M + Na⁺): 497.1424; gefunden: 497.1400; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₄H₂₆O₁₀ (474.46): C 60.76, H 5.52; gefunden: C 60.95, H 5.60

1-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**82**)Summenformel C₂₄H₂₆O₁₀

Molare Masse 762.71 g/mol

Ausbeute 3.021 g (3.96 mmol, 79%)

Aussehen farblos, fest

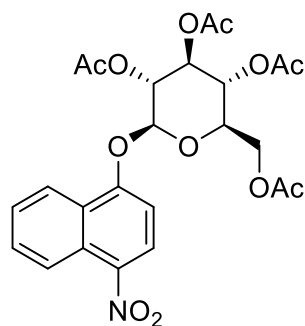


AAV II: Es werden 1-Naphthol (**35**, 0.721 g, 5 mmol), 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -maltopyranosyltrichloracetimidat (**76**, 3.905 g, 5 mmol) und BF₃·Et₂O (0.06 mL, 0.5 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 2:1).

Smp. 141–142 °C; $R_f = 0.39$ (EtOAc/PE 1:1); $[\alpha]_D^{21} = +3^\circ$, $c = 1.00$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01$ (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (2s, 6H; 4'-OAc, 2-OAc), 2.07 (s, 3H; 6-OAc), 2.07 (s, 3H; 2'-OAc), 2.08 (s, 3H; 3-OAc), 2.10 (s, 3H; 6'-OAc), 3.95 (ddd, $J = 9.6, 5.2, 2.9$ Hz, 1H; 5-H), 4.00 (ddd, $J = 10.2, 4.2, 2.3$ Hz, 1H; 5'-H), 4.07 (dd, $J = 12.4, 2.3$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.17 (dd, $J = 9.6, 8.6$ Hz, 1H; 4-H), 4.26 (dd, $J = 12.4, 4.3$ Hz, 1H; 6_b'-H), 4.31 (dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.52 (dd, $J = 12.0, 2.9$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.89 (dd, $J = 10.5, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 5.06 (dd, $J = 10.2, 9.7$ Hz, 1H; 4'-H), 5.29 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H; 1-H), 5.33 (dd, $J = 8.8, 7.4$ Hz, 1H; 2-H), 5.39 (dd, $J = 10.5, 9.7$ Hz, 1H; 3'-H), 5.40 (dd, $J = 8.8, 8.6$ Hz, 1H; 3-H), 5.47 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H), 7.06 (dd, $J = 7.7, 0.8$ Hz, 1H; 2-ArH), 7.38 (dd, $J = 8.2, 7.8$ Hz, 1H; 3-ArH), 7.45–7.51 (m, 2H; 7-ArH, 6-ArH), 7.56 (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1H; 4-ArH), 7.79–7.83 (m, 1H; 5-ArH), 8.04–8.08 ppm (m, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.7$ (2q; OAc-4', OAc-3'), 20.7 (q; OAc-6), 20.8 (2q; OAc-2', OAc-3), 20.8 (q; OAc-6'), 21.0 (q; OAc-2), 61.7 (t; C-6'), 63.0 (t; C-6), 68.2 (d; C-4'), 68.8 (d; C-5'), 69.5 (d; C-3'), 70.2 (d; C-2'), 72.1 (d; C-2), 72.5 (d; C-5), 73.0 (d; C-4), 75.3 (d; C-3), 95.8 (d; C-1'), 99.0 (d; C-1), 109.3 (d; ArC-2), 121.6 (d; ArC-8), 123.2 (d; ArC-4), 125.7 (d; ArC-3), 125.9 (s; ArC-8a), 126.0 (d; ArC-7), 126.7 (d; ArC-6), 127.7 (d; ArC-5), 134.6 (s; ArC-4a), 152.7 (s; ArC-1), 169.5 (s; OAc-4'), 169.8 (s; OAc-2), 170.0 (s; OAc-3), 170.3 (s; OAc-3'), 170.5 (s; OAc-6), 170.6 (s; OAc-2'), 170.6 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3663$ (w), 2981 (m), 2905 (m), 1741 (m), 1368 (m), 1218 (s), 1074 (m), 1036 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{18}$ (M^+): 762.2371; gefunden: 762.2399; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{18}$ (762.71): C 56.69, H 5.55; gefunden: C 56.47, H 5.65.

1-(1-O-2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-4-nitronaphthalin (83)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_{12}$
Molare Masse	519.46 g/mol
Ausbeute	1.749 g (3.37 mmol, 67%)
Aussehen	gelb, fest



AAV II: Es werden 4-Nitronaphthol (**52**, 0.946 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 2.463 g, 5 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.06 mL, 0.5 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird aus EtOH (300 mL).

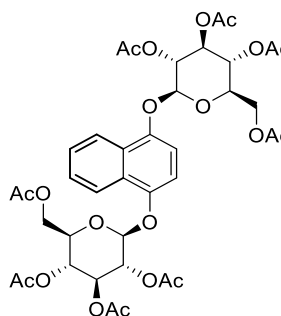
Smp. 184–185 °C (Lit.^[389] 176–177 °C); $R_f = 0.17$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]_D^{23} = -67^\circ$, $c = 1.01$, CHCl_3 (Lit.^[389] $[\alpha]_D^{25} = -67.2^\circ$, $c = 2.00$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.06$ (s, 3H; 2-OAc), 2.08 (s, 3H; 6-OAc), 2.09 (s, 3H; 4-OAc), 2.09 (s, 3H; 3-OAc), 4.04 (ddd, $J = 10.1, 5.4, 2.4$ Hz, 1H; 5-H), 4.23 (dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.35 (dd, $J = 12.4, 5.4$ Hz, 1H; 6_b-H), 5.25 (dd, $J = 10.1, 9.4$ Hz, 1H; 4-H), 5.39 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1-H), 5.42 (dd, $J = 9.5, 9.4$ Hz, 1H; 3-H), 5.55 (dd, $J = 9.5, 7.8$ Hz, 1H; 2-H), 7.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H; 2-ArH), 7.64 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.1$ Hz, 1H; 7-ArH), 7.76 (ddd, $J = 8.7, 6.9, 1.3$ Hz, 1H; 6-ArH), 8.22 (ddd, $J = 8.5, 1.3, 0.7$ Hz, 1H; 8-ArH), 8.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H; 3-ArH), 8.69 ppm (ddd, $J = 8.7, 1.1, 0.7$ Hz, 1H; 5-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (q; OAc-3), 20.6 (q; OAc-4), 20.7 (q; OAc-6), 20.7 (q; OAc-2), 61.8 (t; C-6), 68.1 (d; C-4), 70.8 (d; C-2), 72.2 (d; C-3), 72.5 (d; C-5), 98.5 (d; C-1), 106.0 (d; ArC-2), 122.4 (d; ArC-8), 123.4 (d; ArC-5), 125.8 (s; ArC-8a), 125.8 (d; ArC-3), 126.7 (s; ArC-4a), 127.4 (d; ArC-7), 130.3 (d; ArC-6), 141.3 (s; ArC-4), 157.0 (s; ArC-1), 169.4 (s; OAc-4), 169.5 (s; OAc-2), 170.1 (s; OAc-3), 170.5 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3666$ (w), 3481 (w), 2971 (m), 2901 (m), 1748 (m), 1574 (m), 1514 (m), 1372 (m), 1211 (s), 1064 (s), 1036 (s), 753 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NNaO}_{12}$ ($M + \text{Na}^+$): 542.1269; gefunden: 542.1286; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_{12}$ (519.46): C 55.49, H 4.85, N 2.70; gefunden: C 55.42, H 4.83, N 2.67.

1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**95**)Summenformel C₃₄H₄₂O₂₀

Molare Masse 770.69 g/mol

Ausbeute 2.923 g (3.79 mmol, 76%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 1,4-Naphthochinon (**38**, 0.791 g, 5 mmol) und Na₂S₂O₄ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 0.801 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und BF₃·Et₂O (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

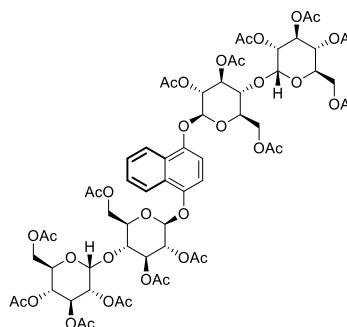
Smp. 169–171 °C (Lit.^[390] 179 °C); *R*_f = 0.18 (PE/EtOAc 1:1); [α]²⁴_D = –67°, *c* = 1.00, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.04 (2s, 6H; 3-OAc), 2.04 (2s, 6H; 4-OAc), 2.05 (2s, 6H; 2-OAc), 2.06 (2s, 6H; 6-OAc), 3.94 (2ddd, *J* = 10.0, 5.0, 2.5 Hz, 2H; 5-H), 4.20 (2dd, *J* = 12.3, 2.5 Hz, 2H; 6_a-H), 4.32 (2dd, *J* = 12.3, 5.0 Hz, 2H; 6_b-H), 5.21 (2dd, *J* = 10.0, 9.4 Hz, 2H; 4-H), 5.21 (2d, *J* = 7.9 Hz, 2H; 1-H), 5.36 (2dd, *J* = 9.7, 9.4 Hz, 2H; 3-H), 5.43 (2dd, *J* = 9.7, 7.9 Hz, 2H; 2-H), 7.02 (2s, 2H; 2-ArH, 3-ArH), 7.53–7.56 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 8.02–8.05 ppm (m, 2H; 5-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.8 (4q; OAc-2, OAc-3), 20.9 (2q; OAc-6), 20.9 (2q; OAc-4), 62.2 (2t; C-6), 68.7 (2d; C-4), 71.4 (2d; C-2), 72.5 (2d; C-5), 72.8 (2d; C-3), 100.3 (2d; C-1), 109.7 (2d; ArC-2, ArC-3), 121.8 (2d; ArC-5, ArC-8), 126.9 (2s; ArC-4a, ArC-8a), 127.1 (2d; ArC-6, ArC-7), 149.0 (2s; ArC-1, ArC-4), 169.8 (2s; OAc-4), 169.9 (2s; OAc-2), 170.3 (2s; OAc-3), 170.7 ppm (2s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3024 (w), 2960 (w), 1746 (s), 1599 (w), 1371 (m), 1212 (s), 1122 (m), 1035 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): *m/z* berechnet für C₃₈H₄₄NaO₂₀ (M + Na⁺): 843.2324; gefunden: 843.2296; Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₈H₄₄O₂₀ (820.75): C 55.61, H 5.40; gefunden: C 55.61, H 5.55.

1,4-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**96**)Summenformel C₆₂H₇₆O₃₆

Molare Masse 1397.25 g/mol

Ausbeute 5.120 g (3.66 mmol, 73%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 1,4-Naphthochinon (**38**, 0.791 g, 5 mmol) und Na₂S₂O₄ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 1,4-Naphthohydrochinon (**39**, 0.801 g, 5 mmol), 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -maltopyranosyltrichloracetimidat (**76**, 7.809 g, 10 mmol) und BF₃·Et₂O (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1). Smp. 202–203 °C; *R*_f = 0.31 (EtOAc/PE 2:1); [α]²⁴_D = +15°, *c* = 1.01°, CHCl₃;

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.01 (2s, 6H; 3'-OAc), 2.04 (2s, 6H; 4'-OAc), 2.05 (2s, 6H; 2-OAc), 2.07 (2s, 6H; 2'-OAc), 2.07 (2s, 6H; 3-OAc), 2.11 (2s, 6H; 6'-OAc), 2.11 (2s, 6H; 6-OAc), 3.90 (2ddd, J = 9.6, 4.8, 2.9 Hz, 2H; 5-H), 4.00 (2ddd, J = 10.1, 4.1, 2.3 Hz, 2H; 5'-H), 4.08 (2dd, J = 12.4, 2.3 Hz, 2H; 6a'-H), 4.16 (2dd, J = 9.6, 8.8 Hz, 2H; 4-H), 4.27 (2dd, J = 12.4, 4.1 Hz, 2H; 6b'-H), 4.32 (2dd, J = 12.1, 4.8 Hz, 2H; 6b-H), 4.55 (2dd, J = 12.1, 2.9 Hz, 2H; 6a-H), 4.89 (2dd, J = 10.5, 4.0 Hz, 2H; 2'-H), 5.07 (2dd, J = 10.1, 9.7 Hz, 2H; 4'-H), 5.20 (2d, J = 7.6 Hz, 2H; 1-H), 5.30 (2dd, J = 9.1, 8.8 Hz, 2H; 2-H), 5.38 (2dd, J = 9.1, 8.8 Hz, 2H; 3-H), 5.39 (2dd, J = 10.5, 9.6 Hz, 2H; 3'-H), 5.47 (2d, J = 4.0 Hz, 2H; 1'-H), 6.99 (2s, 2H; 2-ArH, 3-ArH), 7.48–7.52 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.99–8.03 ppm (m, 2H; 5-ArH, 8-ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 (4q; OAc-3', OAc-4'), 20.7 (2q; OAc-2), 20.8 (4q; OAc-2', OAc-3), 20.8 (2q; OAc-6'), 21.0 (2q; OAc-6), 61.7 (2t; C-6'), 62.8 (2t; C-6), 68.2 (2d; C-4'), 68.7 (2d; C-5'), 69.4 (2d; C-3'), 70.2 (2d; C-2'), 72.1 (2d; C-2), 72.5 (2d; C-5), 72.8 (2d; C-4), 75.3 (2d; C-3), 95.8 (2d; C-1'), 99.6 (2d; C-1), 109.6 (2d; ArC-2, ArC-3), 121.6 (2d; ArC-5, ArC-8), 126.7 (2d; ArC-6, ArC-7), 126.8 (2s; ArC-4a, ArC-8a), 148.7 (2s; ArC-1, ArC-4), 169.5 (2s; OAc-4'), 169.8 (2s; OAc-2), 170.0 (2s; OAc-3'), 170.2 (2s; OAc-3), 170.4 (2s; OAc-6), 170.6 (2s; OAc-2'), 170.6 ppm (2s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 1742 (s), 1598 (w), 1436 (w), 1368 (m), 1214 (s), 1128 (m), 1030 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{NaO}_{36}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 1419.4014; gefunden: 1419.3951; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{O}_{36}$ (1397.25): C 53.30, H 5.48; gefunden: C 53.33, H 5.64.

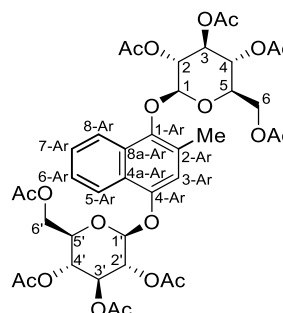
2-Methyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (97)

Summenformel $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{O}_{20}$

Molare Masse 834.78 g/mol

Ausbeute 2.994 g, (3.59 mmol, 72%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 2-Methyl-1,4-naphthochinon (**34**, 0.861 g, 5 mmol) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 2-Methyl-1,4-naphthohydrochinon (**91**, 0.871 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

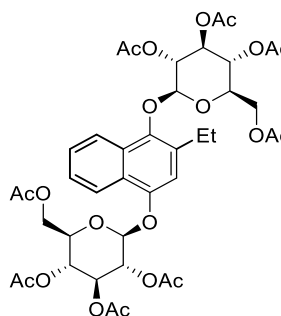
Smp. 216–217 °C (Lit.^[391] 212–213 °C); R_f = 0.17 (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{25}_{\text{D}} = -34^\circ$, c = 1.00, CHCl_3 (Lit.^[391] $[\alpha]^{25}_{\text{D}} = -32^\circ$, c = 4.00, CHCl_3); ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.88 (s, 3H; 6-OAc), 1.99 (s, 3H; 4-OAc), 2.03 (s, 3H; 2'-OAc), 2.03 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 3'-OAc), 2.05 (s, 3H; 4'-OAc), 2.08 (s, 3H; 6'-OAc), 2.18 (s, 3H; 2-OAc), 2.46 (s, 3H; *CH*), 3.56 (ddd, J = 10.0, 5.1, 2.6 Hz, 1H; 5-H), 3.98 (dd, J = 12.2, 2.6 Hz, 1H; 6a-H), 4.01 (ddd, J = 10.1, 5.8, 2.5 Hz, 1H; 5'-H), 4.17 (dd, J = 12.2, 5.1 Hz, 1H; 6b-H), 4.22 (dd, J = 12.3, 2.5 Hz, 1H; 6a'-H), 4.28 (dd, J = 12.3, 5.8 Hz, 1H; 6b'-H), 5.05 (d, J = 8.1 Hz, 1H; 1-H), 5.18 (dd, J = 10.0, 9.4 Hz, 1H; 4-H), 5.18 (dd, J = 10.1, 9.3 Hz, 1H; 4'-H), 5.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H; 1'-H), 5.30 (dd, J = 9.8, 9.4 Hz, 1H; 3-H), 5.38 (dd, J = 9.8, 9.3 Hz, 1H; 3'-H), 5.44 (dd, J = 9.8, 8.1 Hz, 1H; 2-H), 5.45 (dd, J = 9.8, 7.8 Hz, 1H; 2'-H), 6.94 (s, 1H; 3-ArH), 7.44 (ddd, J = 8.4, 6.8, 1.2 Hz, 1H; 6-ArH), 7.52 (ddd, J = 8.6, 6.8, 1.3 Hz, 1H; 7-ArH), 8.00 (ddd, J = 8.4, 1.3, 0.6 Hz, 1H; 5-ArH), 8.12 ppm (ddd, J = 8.6, 1.2, 0.6 Hz, 1H; 8-ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 17.5 (q; *CH*), 20.6 (q; OAc-6), 20.7 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-2'), 20.8 (2q; OAc-2, OAc-3'), 20.9 (2q; OAc-4', OAc-6'), 21.0 (q; OAc-2), 62.0 (t; C-6), 62.6 (t; C-6'), 68.8 (d; C-4), 68.9 (d; C-4'), 71.4 (d; C-2'), 72.1 (C-5), 72.2 (d; C-2), 72.5 (d; C-5'), 72.7 (d; C-3'), 73.1 (d; C-3), 99.9 (d; C-1'), 102.4 (d; C-1), 112.6 (d; ArC-3), 121.9 (d; ArC-5), 122.2 (d; ArC-8), 125.5 (s; ArC-4a), 125.8 (s; ArC-6), 127.1 (d; ArC-7), 128.2 (s; ArC-8a), 129.0 (s; ArC-2), 144.8 (s; ArC-1), 150.0 (s; ArC-4), 169.6 (s; OAc-2), 169.8 (s; OAc-2'), 169.8 (s; OAc-4), 169.8 (s; OAc-4), 170.3 (s; OAc-3'), 170.4 (s; OAc-3), 170.5 (s; OAc-6), 170.7 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2968 (m), 2899 (w), 1742 (s), 1367 (m), 1220 (s), 1170 (m), 1123 (m), 1038 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{NaO}_{20}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 857.2475; gefunden: 857.2477; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{O}_{20}$ (834.78): C 56.11, H 5.55; gefunden: C 56.03, H 5.61.

2-Ethyl-1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**98**)Summenformel C₄₀H₄₈O₂₀

Molare Masse 848.80 g/mol

Ausbeute 3.155 g (3.72 mmol, 74%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 2-Ethyl-1,4-naphthochinon (**88**, 0.931 g, 5 mmol) und Na₂S₂O₄ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 2-Ethyl-1,4-naphthohydrochinon (**92**, 0.942 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und BF₃·Et₂O (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

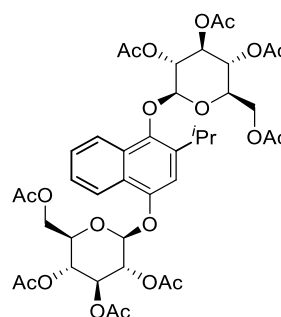
Smp. 218–219 °C; R_f = 0.22 (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{23}_D = -28^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H; CH₃), 1.89 (s, 3H; 6-OAc), 1.99 (s, 3H; 4-OAc), 2.03 (s, 3H; 2'-OAc), 2.03 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 3'-OAc), 2.05 (s, 3H; 4'-OAc), 2.07 (s, 3H; 6'-OAc), 2.19 (s, 3H; 2-OAc), 2.88 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H; CH₂), 3.55 (ddd, $J = 10.0, 5.0, 2.6$ Hz, 1H; 5-H), 3.94 (dd, $J = 12.2, 2.6$ Hz, 1H; 6a-H), 4.00 (ddd, $J = 10.1, 5.7, 2.5$ Hz, 1H, 5'-H), 4.15 (dd, $J = 12.2, 5.0$ Hz, 1H; 6b-H), 4.22 (dd, $J = 12.3, 2.5$ Hz, 1H; 6a'-H), 4.26 (dd, $J = 12.3, 5.7$ Hz, 1H; 6b'-H), 5.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H; 1-H), 5.17 (dd, $J = 10.0, 9.4$ Hz, 1H; 4-H), 5.18 (dd, $J = 10.1, 9.3$ Hz, 1H; 4'-H), 5.26 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1'-H), 5.29 (dd, $J = 9.8, 9.4$ Hz, 1H; 3-H), 5.37 (dd, $J = 9.8, 9.3$ Hz, 1H; 3'-H), 5.44 (dd, $J = 9.8, 8.1$ Hz, 1H; 2-H), 5.44 (dd, $J = 9.8, 7.8$ Hz, 1H; 2'-H), 6.98 (s, 1H; 3-ArH), 7.46 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.3$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.52 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.4$ Hz, 1H; 7-ArH), 8.00 (ddd, $J = 8.4, 1.4, 0.6$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.14 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.3, 0.6$ Hz, 1H; 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.1 (q; CH₃), 20.7 (q; OAc-6), 20.8 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-2'), 20.8 (2q; OAc-2, OAc-3'), 20.8 (q; OAc-4'), 20.9 (q; OAc-6'), 21.0 (q; OAc-2), 23.5 (t; CH₂), 62.0 (t; C-6), 62.6 (t; C-6'), 68.8 (d; C-4), 68.8 (d; C-4'), 71.4 (d; C-2'), 72.2 (C-5), 72.2 (d; C-2), 72.7 (d; C-5'), 72.7 (d; C-3'), 73.2 (d; C-3), 100.0 (d; C-1'), 102.4 (d; C-1), 110.9 (d; ArC-3), 121.9 (d; ArC-5), 122.5 (d; ArC-8), 125.6 (s; ArC-4a), 125.9 (s; ArC-6), 127.1 (d; ArC-7), 129.0 (s; ArC-8a), 134.2 (s; ArC-2), 144.0 (s; ArC-1), 150.4 (s; ArC-4), 169.6 (s; OAc-2'), 169.8 (s; OAc-2), 169.8 (s; OAc-4'), 169.8 (s; OAc-4), 170.3 (s; OAc-3'), 170.4 (s; OAc-3), 170.6 (s; OAc-6), 170.8 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3667 (w), 3482 (w), 2970 (m), 2901 (m), 1746 (s), 1365 (m), 1211 (s), 1170 (m), 1034 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₄₀H₄₈NaO₂₀ (M + Na⁺): 871.2631; gefunden: 871.2634; Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₀H₄₈O₂₀ (848.80): C 56.60, H 5.70; gefunden: C 56.85, H 5.83.

2-Isopropyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**99**)Summenformel C₄₁H₅₀O₂₀

Molare Masse 862.83 g/mol

Ausbeute 3.375 (3.91 g, 78%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 2-Isopropyl-1,4-naphthochinon (**89**, 1.001 g, 5 mmol) und Na₂S₂O₄ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 2-Isopropyl-1,4-naphthohydrochinon (**93**, 1.013 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und BF₃·Et₂O (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 219–220 °C; $R_f = 0.27$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{23}_D = -26^\circ$, $c = 1.01$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.23$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3H; CH_3), 1.24 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H; CH_3), 1.91 (s, 3H; 6-OAc), 1.99 (s, 3H; 4-OAc), 2.03 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (2s, 6H; 2'-OAc, 3'-OAc), 2.05 (s, 3H; 4'-OAc), 2.06 (s, 3H; 6'-OAc), 2.20 (s, 3H; 2-OAc), 3.55 (ddd, $J = 10.0, 4.8, 2.5$ Hz, 1H; 5-H), 2.88 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H; CH), 3.95 (dd, $J = 12.3, 2.5$ Hz, 1H; 6a-H), 4.01 (ddd, $J = 10.1, 5.2, 2.8$ Hz, 1H; 5'-H), 4.13 (dd, $J = 12.3, 4.8$ Hz, 1H; 6b-H), 4.22 (dd, $J = 12.4, 2.8$ Hz, 1H; 6a'-H), 4.25 (dd, $J = 12.4, 5.2$ Hz, 1H; 6b'-H), 5.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H; 1-H), 5.17 (dd, $J = 10.0, 9.4$ Hz, 1H; 4-H), 5.18 (dd, $J = 10.1, 9.3$ Hz, 1H; 4'-H), 5.27 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1'-H), 5.30 (dd, $J = 9.8, 9.4$ Hz, 1H; 3-H), 5.38 (dd, $J = 9.7, 9.3$ Hz, 1H; 3'-H), 5.44 (dd, $J = 9.7, 7.8$ Hz, 1H; 2'-H), 5.44 (dd, $J = 9.8, 8.0$ Hz, 1H; 2-H), 7.02 (s, 1H; 3-ArH), 7.47 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.2$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.53 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1H; 7-ArH), 8.01 (ddd, $J = 8.4, 1.3, 0.7$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.14 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.2, 0.7$ Hz, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.7$ (q; OAc-6), 20.8 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-2), 20.8 (2q; OAc-2', OAc-3'), 20.9 (q; OAc-4'), 21.0 (q; OAc-6'), 21.0 (q; OAc-2), 23.4 (q; CH_3), 23.9 (q; CH_3), 26.6 (d; CH), 62.1 (t; C-6), 62.7 (t; C-6'), 68.7 (d; C-4), 68.7 (d; C-4'), 71.3 (d; C-2'), 72.2 (C-5), 72.2 (d; C-2), 72.7 (d; C-3'), 72.7 (d; C-5'), 73.2 (d; C-3), 100.0 (d; C-1'), 102.3 (d; C-1), 108.0 (d; ArC-3), 121.9 (d; ArC-5), 122.4 (d; ArC-8), 125.6 (s; ArC-4a), 125.9 (s; ArC-6), 127.1 (d; ArC-7), 128.8 (s; ArC-8a), 138.9 (s; ArC-2), 142.8 (s; ArC-1), 150.7 (s; ArC-4), 169.6 (s; OAc-2'), 169.7 (s; OAc-2), 169.8 (s; OAc-4), 169.8 (s; OAc-4'), 170.3 (s; OAc-3'), 170.5 (s; OAc-3), 170.6 (s; OAc-6), 170.8 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3667$ (w), 3482 (w), 2969 (m), 2897 (w), 1746 (s), 1601 (w), 1365 (m), 1212 (s), 1171 (m), 1035 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{NaO}_{20}$ ($M + \text{Na}^+$): 871.2631; gefunden: 871.2634; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_{20}$ (862.83): C 57.07, H 5.84; gefunden: C 56.98, H 5.90.

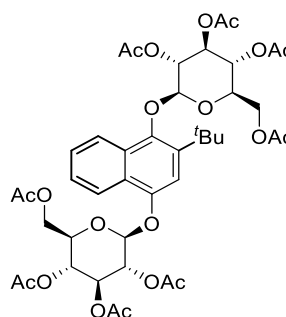
2-*tert*-Butyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (100)

Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{20}$

Molare Masse 876.86 g/mol

Ausbeute 3.106 g (3.54 mmol, 71%)

Aussehen farblos, fest



AAV I: Es werden 2-*tert*-Butyl-1,4-naphthochinon (**90**, 1.071 g, 5 mmol) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.612 g, 15 mmol) verwendet.

AAV II: Es werden 2-*tert*-Butyl-1,4-naphthohydrochinon (**94**, 1.083 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 230–231 °C; $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{24}_D = -28^\circ$, $c = 1.01$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ (s, 9H; *t*-Bu), 1.93 (s, 3H; 6-OAc), 1.98 (s, 3H; 4'-OAc), 2.03 (s, 3H; 3'-OAc), 2.04 (s, 3H; 4-OAc), 2.05 (s, 3H; 2'-OAc), 2.06 (s, 3H; 6'-OAc), 2.22 (s, 3H; 2-OAc), 3.49 (ddd, $J = 10.0, 4.2, 2.5$ Hz, 1H; 5-H), 3.92 (dd, $J = 12.3, 2.5$ Hz, 1H; 6a-H), 3.99 (ddd, $J = 10.1, 5.2, 2.9$ Hz, 1H; 5'-H), 4.08 (dd, $J = 12.3, 4.2$ Hz, 1H; 6b-H), 4.21 (dd, $J = 12.4, 2.9$ Hz, 1H; 6a'-H), 4.24 (dd, $J = 12.4, 5.2$ Hz, 1H; 6b'-H), 5.17 (dd, $J = 10.1, 9.4$ Hz, 1H; 4-H), 5.18 (dd, $J = 10.0, 9.3$ Hz, 1H; 4'-H), 5.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1'-H), 5.25 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H; 1-H), 5.30 (dd, $J = 9.8, 9.4$ Hz, 1H; 3-H), 5.37 (dd, $J = 9.8, 9.3$ Hz, 1H; 3'-H), 5.43 (dd, $J = 9.8, 7.8$ Hz, 1H; 2'-H), 5.45 (dd, $J = 9.7, 8.1$ Hz, 1H; 2-H), 7.19 (s, 1H; 3-ArH), 7.47 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.54 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1H; 7-ArH), 7.99 (ddd, $J = 8.3, 1.3, 0.6$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.06 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.2, 0.6$ Hz, 1H; 8-ArH);

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.7 (q; OAc-6), 20.8 (q; OAc-4'), 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (2q; OAc-2', OAc-3'), 20.9 (q; OAc-4), 21.0 (q; OAc-6'), 21.1 (q; OAc-2), 32.3 (q; *t*-Bu), 36.8 (s; *t*-Bu), 61.7 (t; C-6), 62.8 (t; C-6'), 68.6 (d; C-4), 68.7 (d; C-4'), 71.3 (d; C-2'), 72.0 (C-5), 72.3 (d; C-2), 72.7 (d; C-3'), 72.8 (d; C-5'), 73.1 (d; C-3), 100.2 (d; C-1'), 100.8 (d; C-1), 111.1 (d; ArC-3), 122.0 (d; ArC-5), 122.5 (d; ArC-8), 125.9 (d; ArC-6), 126.0 (s; ArC-4a), 126.9 (d; ArC-7), 128.4 (s; ArC-8a), 139.9 (s; ArC-2), 143.2 (s; ArC-1), 149.5 (s; ArC-4), 169.6 (s; OAc-2), 169.7 (s; OAc-2'), 169.8 (s; OAc-4), 169.9 (s; OAc-4'), 170.3 (s; OAc-3), 170.4 (s; OAc-3'), 170.6 (s; OAc-6), 170.8 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2965 (w), 1741 (s), 1434 (w), 1369 (m), 1220 (s), 1034 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{NaO}_{20}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 899.2944; gefunden: 899.2949; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{20}$ (876.86): C 57.53, H 5.98; gefunden: C 57.37, H 6.06.

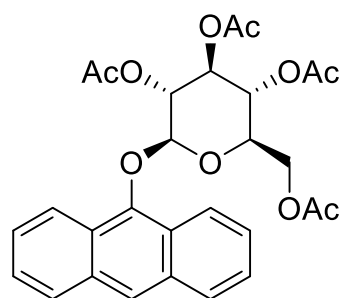
9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**101**)^[125]

Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$

Molare Masse 524.52 g/mol

Ausbeute 1.134 g (2.16 mmol, 43%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden Anthron (**55**, 0.971 g, 5 mmol) sowie TBAB (1 mmol) in CHCl_3 (40 mL) vorgelegt, mit einer Lösung von NaOH (0.562 g, 10 mmol) in Wasser (50 mL) versetzt und 10 min bei 40 °C gerührt. Es wird eine Lösung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**70**, 2.056 g, 5 mmol) in CHCl_3 (10 mL) hinzugefügt und 5 h bei 40 °C gerührt.

Es wird mit CHCl_3 (100 mL) verdünnt und die organische Phase nacheinander mit Wasser (1 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl_3).

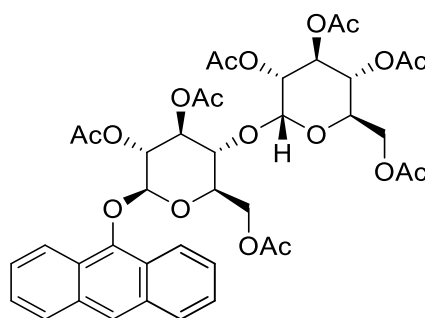
Smp. 200–201 °C (Lit.^[257] 201–203 °C); R_f = 0.23 (CHCl_3); $[\alpha]^{25}_{\text{D}} = +50^\circ$, c = 0.99, CHCl_3 (Lit.^[257] $[\alpha]^{23}_{\text{D}} = +43^\circ$, c = 0.47, CHCl_3); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 3H; 6-OAc), 2.00 (s, 3H; 4-OAc), 2.08 (s, 3H; 3-OAc), 2.23 (s, 3H; 2-OAc), 3.49 (ddd, J = 10.0, 5.7, 2.6 Hz, 1H; 5-H), 3.83 (dd, J = 12.1, 2.6 Hz, 1H; 6a-H), 4.22 (dd, J = 12.1, 5.7 Hz, 1H; 6b-H), 5.23 (d, J = 8.1 Hz, 1H; 1-H), 5.24 (dd, J = 10.0, 9.3 Hz, 1H; 4-H), 5.32 (dd, J = 9.7, 9.3 Hz, 1H; 3-H), 5.65 (dd, J = 9.7, 8.1 Hz, 1H; 2-H), 7.44–7.48 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.95–7.99 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.28 (s, 1H; 10-ArH), 8.38–8.42 ppm (m, 2H; 1-ArH, 8-ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 20.4 (q; OAc-6), 20.7 (q; OAc-4), 20.8 (q; OAc-3), 21.0 (q; OAc-2), 61.9 (t; C-6), 68.8 (d; C-4), 71.9 (d; C-5), 72.3 (d; C-2), 73.2 (d; C-3), 102.7 (d; C-1), 122.8 (2d; ArC-1, ArC-8), 124.0 (d; ArC-10), 125.0 (2s; ArC-8a, ArC-9a), 125.5 (2d; ArC-2, ArC-7), 125.6 (2d; ArC-3, ArC-6), 128.1 (2d; ArC-4, ArC-5), 132.2 (2s; ArC-4a, ArC-10a), 147.5 (s; ArC-9), 169.4 (s; OAc-2), 169.5 (s; OAc-4), 170.4 (s; OAc-6), 170.5 ppm (s; OAc-3); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3027 (w), 1749 (s), 1438 (w) 1370 (m), 1214 (vs), 1063 (s), 1036 (s), 746 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NaO}_{10}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 547.1580; gefunden: 547.1577; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ (524.52): C 64.12, H 5.38; gefunden: C 63.93, H 5.58.

9-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**102**)^[125]Summenformel C₄₀H₄₄O₁₈

Molare Masse 812.77 g/mol

Ausbeute 1.561 g (1.92 mmol, 38%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler werden Anthron (**55**, 0.971 g, 5 mmol) sowie TBAB (1 mmol) in CHCl₃ (40 mL) vorgelegt, mit einer Lösung von NaOH (0.562 g, 10 mmol) in Wasser (50 mL) versetzt und 10 min bei 40 °C gerührt. Es wird eine Lösung von 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -maltopyranosylbromid (**74**, 3.497 g, 5 mmol) in CHCl₃ (10 mL) hinzugefügt und 5 h bei 40 °C gerührt.

Es wird mit CHCl₃ (100 mL) verdünnt und die organische Phase nacheinander mit Wasser (1 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃).

Smp. 193–194 °C; R_f = 0.14 (CHCl₃); $[\alpha]^{25}_D$ = +115°, c = 1.00, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3H; 6-OAc), 1.98 (s, 3H; 3'-OAc), 1.99 (s, 3H; 4'-OAc), 2.05 (s, 3H; 2'-OAc), 2.09 (s, 3H; 3-OAc), 2.12 (s, 3H; 6'-OAc), 2.19 (s, 3H; 2-OAc), 3.48 (ddd, J = 9.7, 5.4, 2.8 Hz, 1H; 5-H), 3.89 (ddd, J = 10.2, 4.1, 2.2 Hz, 1H; 5'-H), 4.06 (dd, J = 12.3, 2.2 Hz, 1H; 6a'-H), 4.15 (dd, J = 9.7, 8.9 Hz, 1H; 4-H), 4.16 (dd, J = 12.0, 2.8 Hz, 1H; 6a-H), 4.23 (dd, J = 12.0, 5.4 Hz, 1H; 6b-H), 4.24 (dd, J = 12.3, 4.1 Hz, 1H; 6b'-H), 4.87 (dd, J = 10.5, 4.2 Hz, 1H; 2'-H), 5.03 (dd, J = 10.2, 9.5 Hz, 1H; 4'-H), 5.24 (d, J = 8.0 Hz, 1H; 1-H), 5.30 (dd, J = 10.5, 9.5 Hz, 1H; 3'-H), 5.37 (dd, J = 9.5, 8.9 Hz, 1H; 3-H), 5.47 (d, J = 4.2 Hz, 1H; 1'-H), 5.51 (dd, J = 9.5, 8.0 Hz, 1H; 2-H), 7.44–7.48 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.97–8.00 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.29 (s, 1H; 10-ArH), 8.34–8.37 ppm (m, 2H; 1-ArH, 8-ArH);

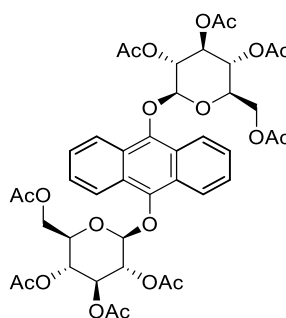
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.5 (q; OAc-6), 20.6 (q; OAc-4'), 20.7 (q; OAc-3'), 20.7 (q; OAc-2'), 20.8 (q; OAc-6'), 20.9 (q; OAc-2), 21.1 (q; OAc-3), 61.7 (t; C-6'), 62.5 (t; C-6), 68.2 (d; C-4'), 68.7 (d; C-5'), 69.4 (d; C-3'), 70.1 (d; C-2'), 72.2 (d; C-5), 73.1 (d; C-4), 73.1 (d; C-2), 75.8 (d; C-3), 95.7 (d; C-1'), 102.3 (d; C-1), 122.7 (d; ArC-1, ArC-8), 124.0 (d; ArC-10), 125.0 (2s; ArC-8a, ArC-9a), 125.5 (2d; ArC-2, ArC-7), 125.6 (2d; ArC-3, ArC-6), 128.2 (2d; ArC-4, ArC-5), 132.2 (2s; ArC-4a, ArC-10a), 147.4 (s; ArC-9), 169.5 (s; OAc-4'), 169.8 (s; OAc-2), 170.0 (s; OAc-3'), 170.2 (s; OAc-6), 170.5 (s; OAc-3), 170.6 (s; OAc-6'), 170.7 ppm (s; OAc-2'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2956 (w), 1745 (s), 1436 (w), 1368 (m), 1215 (s), 1029 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₄₀H₄₄NaO₁₈ (M + Na⁺): 835.2417; gefunden: 835.2420; Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₀H₄₄O₁₈ (812.77): C 59.11, H 5.46; gefunden: C 59.16, H 5.45.

9,10-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**109**)Summenformel C₄₂H₄₆O₂₀

Molare Masse 870.81 g/mol

Ausbeute 3.596 g (4.13 mmol, 83%)

Aussehen farblos, fest



In Analogie zur Literatur wird in einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler Anthrachinon (**13**, 1.041 g, 5 mmol) in Diglyme (25 mL) vorgelegt und mit NaBH₄ (0.189 g, 5 mmol) versetzt. Nach 1 h wird der Reaktionsansatz unter Inertgas in 1M HCl (1000 mL) überführt, der ausgefallene Feststoff filtriert, mit sauerstofffreiem MeOH gewaschen und 6 h unter Inertgas getrocknet.^[259]

AAV II: Es werden Anthrahydrochinon (**106**, 1.051 g, 5 mmol), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyltrichloracetimidat (**72**, 4.927 g, 10 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 209–210 °C (Zersetzung); $R_f = 0.19$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]_D^{25} = +56^\circ$, $c = 1.00$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (2s, 6H; 6-OAc), 2.01 (2s, 6H; 4-OAc), 2.08 (2s, 6H; 3-OAc), 2.23 (2s, 6H; 2-OAc), 3.52 (2ddd, $J = 9.9, 5.5, 2.7$ Hz, 2H; 5-H), 3.89 (2dd, $J = 12.1, 2.7$ Hz, 2H; 6a-H), 4.23 (2dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, 2H; 6b-H), 5.21 (2d, $J = 8.1$ Hz, 2H; 1-H), 5.24 (2dd, $J = 9.9, 9.4$ Hz, 2H; 4-H), 5.33 (2dd, $J = 9.7, 9.4$ Hz, 2H; 3-H), 5.64 (2dd, $J = 9.7, 8.1$ Hz, 2H; 2-H), 7.47–7.50 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 8.38–8.41 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$ (2q; OAc-6), 20.6 (2q; OAc-4), 20.7 (2q; OAc-3), 20.9 (2q; OAc-2), 61.8 (2t; C-6), 68.7 (2d; C-4), 71.9 (2d; C-5), 72.2 (2d; C-2), 73.1 (2d; C-3), 102.8 (2d; C-1), 122.7 (4d; ArC-1, ArC-4, ArC-5, ArC-8), 125.3 (4s; ArC-4a, ArC-8a, ArC-9a, ArC-10a), 125.7 (4d; ArC-2, ArC-3, ArC-6, ArC-7), 144.9 (2s; ArC-9, ArC-10), 169.4 (2s; OAc-2), 169.5 (2s; OAc-4), 170.4 (2s; OAc-6), 170.5 ppm (2s; OAc-3); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 1746 (s), 1436 (w) 1362 (m), 1212 (s), 1037 (s), 756 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{NaO}_{20}$ ($M + \text{Na}^+$): 893.2480; gefunden: 893.2521; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_{20}$ (870.81): C 57.93, H 5.32; gefunden: C 57.60, H 5.32.

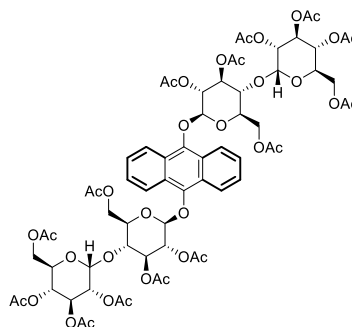
9,10-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**110**)

Summenformel $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{36}$

Molare Masse 1447.31 g/mol

Ausbeute 5.671 g (3.92 mmol, 78%)

Aussehen farblos, fest



In Analogie zur Literatur wird in einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler Anthrachinon (**13**, 1.041 g, 5 mmol) in Diglyme (25 mL) vorgelegt und mit NaBH_4 (0.189 g, 5 mmol) versetzt. Nach 1 h wird der Reaktionsansatz unter Inertgas in 1M HCl (1000 mL) überführt, der ausgefallene Feststoff filtriert, mit sauerstofffreiem MeOH gewaschen und 6 h unter Inertgas getrocknet.^[259]

AAV II: Es werden Anthrahydrochinon (**106**, 1.051 g, 5 mmol), 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -maltopyranosyltrichloracetimidat (**76**, 7.809 g, 10 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.13 mL, 1 mmol) verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

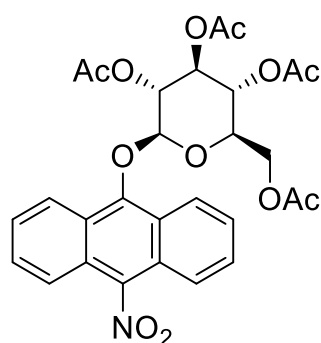
Smp. 204 °C (Zersetzung); $R_f = 0.26$ (PE/EtOAc 2:1); $[\alpha]_D^{25} = +130^\circ$, $c = 1.00$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.82$ (2s, 6H; 6-OAc), 1.98 (2s, 6H; 3'-OAc), 2.00 (2s, 6H; 4'-OAc), 2.05 (2s, 6H; 2'-OAc), 2.10 (2s, 6H; 3-OAc), 2.12 (2s, 6H; 6'-OAc), 2.20 (2s, 6H; 2-OAc), 3.52 (2ddd, $J = 9.6, 5.3, 3.1$ Hz, 2H; 5-H), 3.91 (2ddd, $J = 10.2, 4.0, 2.3$ Hz, 2H; 5'-H), 4.07 (2dd, $J = 12.2, 2.2$ Hz, 2H; 6a'-H), 4.16 (2dd, $J = 9.6, 8.9$ Hz, 2H; 4-H), 4.20 (2dd, $J = 11.8, 2.8$ Hz, 2H; 6a-H), 4.24 (2dd, $J = 11.8, 5.3$ Hz, 2H; 6b-H), 4.25 (2dd, $J = 12.2, 4.0$ Hz, 2H; 6b'-H), 4.87 (2dd, $J = 10.5, 4.1$ Hz, 2H; 2'-H), 5.04 (2dd, $J = 10.2, 9.6$ Hz, 2H; 4'-H), 5.23 (2d, $J = 8.0$ Hz, 2H; 1-H), 5.31 (2dd, $J = 10.3, 9.6$ Hz, 2H; 3'-H), 5.38 (2dd, $J = 9.4, 8.9$ Hz, 2H; 3-H), 5.47 (2d, $J = 4.1$ Hz, 2H; 1'-H), 5.50 (2dd, $J = 9.5, 8.0$ Hz, 2H; 2-H), 7.46–7.49 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 8.35–8.38 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.4$ (2q; OAc-6), 20.5 (2q; OAc-4'), 20.6 (2q; OAc-3'), 20.6 (2q; OAc-2'), 20.7 (2q; OAc-6'), 20.9 (2q; OAc-2), 21.0 (2q; OAc-3), 61.6 (2t; C-6'), 62.4 (2t; C-6), 68.1 (2d; C-4'), 68.6 (2d; C-5'), 69.3 (2d; C-3'), 70.0 (2d; C-2'), 72.2 (2d; C-5), 73.0 (2d; C-4), 73.1 (2d; C-2), 75.7 (2d; C-3), 95.7 (2d; C-1'), 102.3 (2d; C-1), 122.7 (4d; ArC-1, ArC-4, ArC-5, ArC-8), 125.2 (4s; ArC-4a, ArC-8a, ArC-9a, ArC-10a), 125.6 (4d; ArC-2, ArC-3, ArC-6, ArC-7), 144.8 (2s; ArC-9, ArC-10), 169.4 (2s; OAc-4'), 169.7 (2s; OAc-2), 169.9 (2s; OAc-3'), 170.1 (2s; OAc-6), 170.5 (2s; OAc-3), 170.6 (2s; OAc-6'), 170.6 ppm (2s; OAc-2'); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3025$ (w), 1744 (s), 1435 (w), 1365 (m), 1215 (s), 1029 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{NaO}_{36}$ ($M + \text{Na}^+$): 1469.4165; gefunden: 1469.4203; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{36}$ (1447.31): C 54.77, H 5.43; gefunden: C 54.91, H 5.36.

9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-10-nitroanthracen (**103**)^[258]Summenformel C₂₈H₂₇O₁₂

Molare Masse 569.52 g/mol

Ausbeute 0.452 g (0.79 mmol, 26%)

Aussehen gelb, fest



In einer sekurierten Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird NBS (0.531 g, 3 mmol) in ACN (15 mL) vorgelegt, auf 80 °C erhitzt und mit AgNO₃ (0.510 g, 3 mmol) versetzt. Es wird 9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**101**, 1.573 g, 3 mmol) hinzugefügt und 3 h bei 80 °C unter N₂ gerührt. Der Reaktionsansatz wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen und nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (3 x 50 mL), Wasser (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 2:1).

Smp. 160–161 °C; $R_f = 0.16$ (PE/EtOAc 2:1); $[\alpha]^{24}_D = +79^\circ$, $c = 1.00$, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.77$ (s, 3H; 6-OAc), 2.00 (s, 3H; 4-OAc), 2.07 (s, 3H; 3-OAc), 2.25 (s, 3H; 2-OAc), 3.52 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 2.6$ Hz, 1H; 5-H), 3.82 (dd, $J = 12.1, 2.6$ Hz, 1H; 6a-H), 4.16 (dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, 1H; 6b-H), 5.23 (dd, $J = 10.0, 9.5$ Hz, 1H; 4-H), 5.27 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H; 1-H), 5.34 (dd, $J = 9.8, 9.5$ Hz, 1H; 3-H), 5.65 (dd, $J = 9.8, 8.1$ Hz, 1H; 2-H), 7.60 (ddd, $J = 8.8, 6.6, 1.1$ Hz, 2H; 2-ArH, 7-ArH), 7.69 (ddd, $J = 8.9, 6.6, 1.2$ Hz, 2H, 3-ArH, 6-ArH), 7.91 (ddd, $J = 8.9, 1.1, 0.8$ Hz, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.50 ppm (ddd, $J = 8.8, 1.2, 0.8$ Hz, 2H; 1-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 20.6$ (q; OAc-6), 20.9 (q; OAc-3), 20.9 (q; OAc-4), 21.2 (q; OAc-2), 61.9 (t; C-6), 68.8 (d; C-4), 72.3 (d; C-2), 72.4 (d; C-5), 73.1 (d; C-3), 103.2 (d; C-1), 121.6 (2d; ArC-4, ArC-5), 123.6 (2d; ArC-1, ArC-8), 123.8 (2s; ArC-4a, ArC-10a), 125.0 (s; ArC-8a, ArC-9a), 126.7 (d; ArC-2, ArC-7), 129.6 (d; ArC-3, ArC-6), 142.3 (s; ArC-10), 150.4 (s; ArC-9), 169.7 (s; OAc-2), 169.8 (s; OAc-4), 170.5 (s; OAc-6), 170.5 ppm (s; OAc-3); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3667$ (w), 3022 (w), 2970 (m), 2901 (m), 1747 (s), 1526 (w), 1371 (m), 1212 (s), 1150 (m), 1038 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₈H₂₇NNaO₁₂ (M + Na⁺): 592.1425; gefunden: 592.1414; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₈H₂₇NO₁₂ (569.52): C 59.05, H 4.78, N 2.46; gefunden: C 59.10, H 4.98, N 2.39.

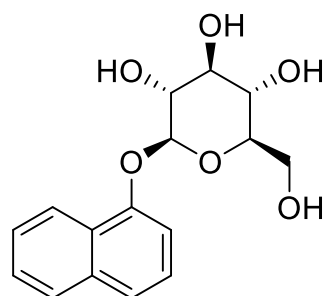
9.11 Entschützung der Arylglucoside

1-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**111**)Summenformel C₁₆H₁₈O₆

Molare Masse 306.31 g/mol

Ausbeute 0.883 (2.88 mmol, 96%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 1-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**77**, 1.423 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (1.2 mL) verwendet.

Smp. 173–174 °C (Lit.^[392] 174–175 °C); $R_f = 0.37$ (EtOAc/MeOH 10:1); $[\alpha]^{24}_D = -94^\circ$, $c = 1.00$, MeOH (Lit.^[393] $[\alpha]^{22}_D = -96^\circ$, $c = 0.67$, MeOH);

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 3.47 (dd, J = 9.5, 8.7 Hz, 1H; 4-H), 3.49 (ddd, J = 9.5, 5.2, 2.1 Hz, 1H; 5-H), 3.53 (dd, J = 9.0, 8.7 Hz, 1H; 3-H), 3.66 (dd, J = 9.0, 7.8 Hz, 1H; 2-H), 3.73 (dd, J = 12.1, 5.2 Hz, 1H; 6_b-H), 3.92 (dd, J = 12.1, 2.1 Hz, 1H; 6_a-H), 5.11 (d, J = 7.8 Hz, 1H; 1-H), 7.22 (dd, J = 7.7, 0.8 Hz, 1H; 2-ArH), 7.38 (dd, J = 8.2, 7.7 Hz, 1H; 3-ArH), 7.44–7.48 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.51 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 1H; 4-ArH), 7.78–7.82 (m, 1H; 5-ArH), 8.37–8.40 ppm (m, 1H; 8-ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 62.5 (t; C-6), 71.4 (d; C-4), 75.1 (d; C-2), 78.2 (d; C-3), 78.2 (d; C-5), 102.6 (d; C-1), 110.4 (d; ArC-2), 123.0 (d; ArC-4), 123.3 (d; ArC-8), 126.3 (d; ArC-7), 127.3 (s; ArC-8a), 127.3 (d; ArC-6), 128.4 (d; ArC-5), 136.0 (s; ArC-4a), 154.6 ppm (s; ArC-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3382 (br), 2924 (w), 1631 (w), 1580 (w), 1395 (m), 1267 (m), 1071 (s), 1035 cm^{-1} (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (M^+): 306.1103 ; gefunden: 306.1106; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.31): C 62.74, H 5.92; gefunden: C 62.68, H 5.88.

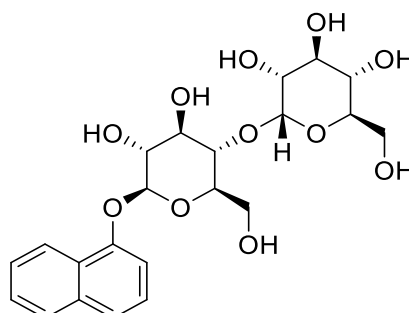
1-(1- O - β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**112**)

Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$

Molare Masse 468.46 g/mol

Ausbeute 1.344 g (2.87 mmol, 96%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es wurden 1-(1- O -2,2',3,3',4',6,6'-Hepta- O -acetyl- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**82**, 2.288 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.1 mL) verwendet.

Smp. 134–136 °C; R_f = 0.18 (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]_D^{24} = +10^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ = 3.30 (dd, J = 9.6, 9.1 Hz, 1H; 4-H), 3.48 (dd, J = 9.7, 3.8 Hz, 1H; 2'-H), 3.59 (ddd, J = 9.6, 4.5, 2.2 Hz, 1H; 5-H), 3.66 (dd, J = 9.0, 7.7 Hz, 1H; 2-H), 3.64–3.75 (m, 5H; 3'-H, 6_b'-H, 4-H, 2-H, 5'-H), 3.79 (dd, J = 9.1, 9.0 Hz, 1H; 3-H), 3.85 (dd, J = 11.5, 2.1 Hz, 1H; 6_a'-H), 3.86 (dd, J = 12.3, 4.5 Hz, 1H; 6_b-H), 3.92 (dd, J = 12.3, 2.2 Hz, 1H; 6_a-H), 5.13 (d, J = 7.7 Hz, 1H; 1-H), 5.23 (d, J = 3.8, 1H; 1'-H), 7.21 (dd, J = 7.7, 0.8 Hz, 1H; 2-ArH), 7.38 (dd, J = 8.2, 7.7 Hz, 1H; 3-ArH), 7.44–7.49 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.52 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 1H; 4-ArH), 7.79–7.82 (m, 1H; 5-ArH), 8.36–8.40 ppm (m, 1H; 8-ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ = 62.0 (t; C-6), 62.8 (t; C-6'), 71.6 (d; C-4'), 74.2 (d; C-2), 74.7 (d; C-2'), 74.8 (d; C-5'), 75.1 (d; C-3'), 76.9 (d; C-5), 77.9 (d; C-3), 80.9 (d; C-4), 102.5 (d; C-1), 102.9 (d; C-1'), 110.5 (d; ArC-2), 123.1 (d; ArC-4), 123.3 (d; ArC-8), 126.3 (d; ArC-7), 127.3 (d; ArC-6), 127.3 (s; ArC-8a), 128.4 (d; ArC-5), 136.0 (s; ArC-4a), 154.5 ppm (s; ArC-1); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br), 2927 (w), 1579 (w), 1395 (m), 1266 (w), 1239 (w), 1147 (m), 1072 (s), 1036 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NaO}_{11}$ ($M + \text{Na}^+$): 491.1524; gefunden: 491.1531; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$ (468.45): C 56.41, H 6.02; gefunden: C 56.73, H 6.14.

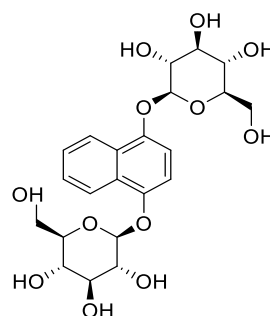
1,4-Bis-(1- O - β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**113**) (Rubinaphthin B)

Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$

Molare Masse 484.45 g/mol

Ausbeute 1.440 g (2.97 mmol, 99%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**95**, 2.462 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet.

Smp. 277 °C (Zersetzung, Lit.^[394] 272–273 °C); R_f = 0.12 (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]^{24}_D = -112^\circ$, $c = 1.01$, MeOH (Lit.^[394] $[\alpha]^{22}_D = -183^\circ$, $c = 0.075$, MeOH); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 3.21$ (2dd, $J = 9.5, 9.0$ Hz, 2H; 4-H), 3.31 (2dd, $J = 9.0, 8.8$ Hz, 2H; 3-H), 3.36 (2ddd; $J = 9.6, 6.0, 2.1$ Hz, 2H; 5-H), 3.41 (2dd, $J = 8.8, 7.7$ Hz, 2H; 2-H), 3.49 (2dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, 2H; 6_b-H), 3.73 (2dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, 2H; 6_a-H), 4.62 (2dd, $J = 5.9, 5.6$ Hz, 2H; 6-*OH*), 4.99 (2d, $J = 7.7$ Hz, 2H; 1-H), 5.06 (2d, $J = 5.3$ Hz, 2H; 4-*OH*), 5.14 (2d, $J = 4.9$ Hz, 2H; 3-*OH*), 5.49 (2d, $J = 5.4$ Hz, 2H; 2-*OH*), 7.12 (2s, 2H; 2-ArH, 3-ArH), 7.51–7.54 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 8.30–8.33 ppm (m, 2H; 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 60.9$ (t; C-6), 69.9 (2d; C-4), 73.5 (2d; C-2), 76.6 (2d; C-3), 77.2 (2d; C-5), 101.9 (2d; C-1), 109.6 (2d; ArC-2, ArC-3), 122.1 (2d; ArC-5, ArC-8), 125.8 (2d; ArC-6, ArC-7), 126.0 (2s; ArC-4a, ArC-8a), 148.0 ppm (2s; ArC-1, ArC-4); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3340$ (br), 2910 (w), 1598 (w), 1464 (w), 1379 (m), 1265 (m), 1232 (m), 1067 (s), 1034 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NaO}_{12}$ (M + Na⁺): 507.1473; gefunden: 507.1479; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ (484.45): C 54.54, H 5.83; gefunden: C 54.40, H 6.01.

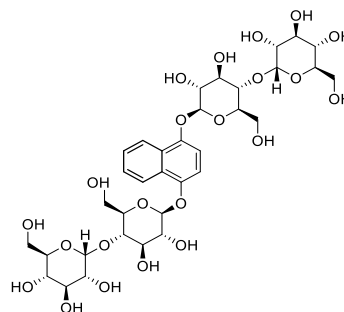
1,4-Bis-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**114**)

Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{22}$

Molare Masse 808.74 g/mol

Ausbeute 2.295 g (2.84 mmol, 95%)

Aussehen farblos, fest

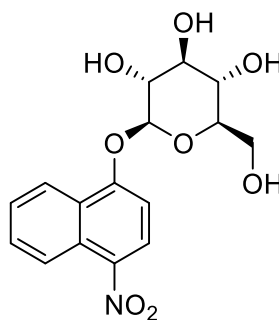


AAV III: Es werden 1,4-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**96**, 4.192 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (4.8 mL) verwendet.

Smp. 203–204 °C; R_f = 0.14 (EtOAc/MeOH 1:1); $[\alpha]^{24}_D = +8^\circ$, $c = 1.01$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 3.29$ (2dd, $J = 9.6, 9.3$ Hz, 2H; 4'-H), 3.47 (2dd, $J = 9.7, 3.8$ Hz, 2H; 2'-H), 3.53 (2ddd; $J = 9.6, 4.4, 2.1$ Hz, 2H; 5-H), 3.65 (2dd, $J = 9.7, 9.3$ Hz, 2H; 3'-H), 3.66–3.73 (m, 8H; 6_b'-H, 4-H, 2-H, 5'-H), 3.76 (2dd, $J = 9.1, 9.0$ Hz, 2H; 3-H), 3.84 (2dd, $J = 12.3, 4.4$ Hz, 2H; 6_b-H), 3.84 (2dd, $J = 11.5, 2.1$ Hz, 1H; 6_a'-H), 3.91 (2dd, $J = 12.3, 2.1$ Hz, 2H; 6_a-H), 5.02 (2d, $J = 7.7$ Hz, 2H; 1'-H), 5.22 (2d, $J = 3.8$ Hz, 2H; 1-H), 7.16 (2s, 2H; 2-ArH, 3-ArH), 7.47–7.51 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 8.34–8.37 ppm (m, 2H; 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 62.1$ (2t; C-6), 62.8 (2t; C-6'), 71.6 (2d; C-4'), 74.2 (2d; C-2'), 74.8 (2d; C-5'), 74.8 (2d; C-2), 75.1 (2d; C-3'), 76.8 (d; C-5), 77.9 (d; C-3), 80.9 (d; C-4), 102.9 (2d; C-1'), 103.3 (2d; C-1), 111.1 (2d; ArC-2, ArC-3), 123.2 (2d; ArC-5, ArC-8), 126.9 (2d; ArC-6, ArC-7), 128.1 (2s; ArC-4a, ArC-8a), 150.0 ppm (2s; ArC-1, ArC-4); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3337$ (br), 2925 (w), 1635 (w), 1464 (w), 1383 (m), 1270 (m), 1239 (w), 1146 (m), 1072 (s), 1034 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NaO}_{22}$ (M + Na⁺): 809.2710; gefunden: 809.2706; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{22}$ (808.74): C 50.50, H 5.98; gefunden: C 50.45, H 6.06.

1-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-4-nitronaphthalin (115)

Summenformel	C ₁₆ H ₁₇ NO ₈
Molare Masse	351.31 g/mol
Ausbeute	1.038 (2.95 mmol, 98%)
Aussehen	gelb, fest

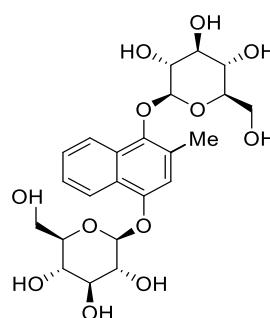


AAV III: Es werden 1-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-4-nitronaphthalin (**83**, 1.558 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (1.2 mL) verwendet.

Smp. 213–215 °C (Lit.^[395] 214–215 °C); $R_f = 0.34$ (EtOAc/MeOH 10:1); $[\alpha]^{24}_D = -104^\circ$, $c = 0.50$, MeOH (Lit.^[395] $[\alpha]^{18}_D = -73^\circ$, $c = 1.00$, EtOH); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 3.25$ – 3.29 (m, 1H; 4-H), 3.36 – 3.40 (m, 1H; 3-H), 3.48 – 3.54 (m, 3H; 2-H, 5-H, 6_b-H), 3.74 (m, 1H; 6_a-H), 5.27 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1-H), 4.64 (dd, $J = 6.0, 5.5$ Hz, 1H; 6-OH), 5.15 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H; 4-OH), 5.24 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H; 3-OH), 5.65 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H; 2-OH), 7.31 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H; 2-ArH), 7.71 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.1$ Hz, 1H; 7-ArH), 7.84 (ddd, $J = 8.8, 6.88, 1.3$ Hz, 1H; 6-ArH), 8.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H; 3-ArH), 8.51 (ddd, $J = 8.5, 1.3, 0.7$ Hz, 1H; 8-ArH), 8.56 ppm (ddd, $J = 8.8, 1.1, 0.7$ Hz, 1H; 5-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 60.6$ (t; C-6), 69.6 (d; C-4), 73.3 (d; C-2), 76.3 (d; C-3), 77.4 (d; C-5), 100.5 (d; C-1), 107.0 (d; ArC-2), 122.6 (d; ArC-5), 123.1 (d; ArC-8), 125.0 (s; ArC-8a), 125.9 (s; ArC-4a), 127.0 (d; ArC-7), 127.1 (d; ArC-3), 130.3 (d; ArC-6), 130.3 (d; ArC-6), 139.4 (s; ArC-4), 157.8 ppm (s; ArC-1); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3582$ (w), 3522 (w), 3446 (w), 3312 (br), 2891 (w), 1629 (w), 1573 (m), 1505 (m), 1431 (w), 1318 (m), 1267 (s), 1245 (s), 1159 (w), 1065 (s), 1035 (s), 987 (m), 765 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₁₆H₁₇NNaO₈ (M + Na⁺): 374.0846; gefunden: 374.0841; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₁₇NO₈ (351.31): C 54.70, H 4.88, N 3.99; gefunden: C 54.60, H 4.79, N 3.94.

2-Methyl-1,4-bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (116)

Summenformel	C ₂₃ H ₃₀ O ₁₂
Molare Masse	498.48 g/mol
Ausbeute	1.427 g (2.86 mmol, 95%)
Aussehen	farblos, fest



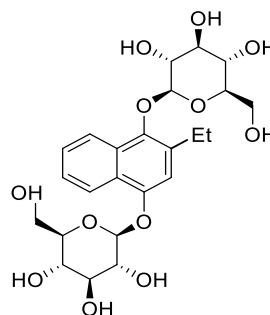
AAV III: Es werden 2-Methyl-1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**97**, 2.504 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet

Smp. 293 °C (Zersetzung, Lit.^[391] 273–275 °C); $R_f = 0.20$ (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]^{24}_D = -58^\circ$, $c = 1.03$, MeOH (Lit.^[391] $[\alpha]^{25}_D = -61^\circ$, $c = 0.10$, Me₂CO/H₂O 1:1); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 2.46$ (s, 3H; CH₃), 2.97 (ddd, $J = 9.5, 5.6, 2.1$ Hz, 1H; 5-H), 3.16 – 3.26 (m, 3H; 4-H, 4'-H, 3-H), 3.31 (dd, $J = 9.0, 8.8$ Hz, 1H; 3'-H), 3.36 – 3.44 (m, 4H; 5'-H, 2'-H, 6_b-H, 2-H), 3.50 (dd, $J = 12.0, 5.9$ Hz, 1H; 6_b'-H), 3.58 (dd, $J = 11.6, 2.0$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.74 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.29 (dd, $J = 5.9, 5.0$ Hz, 1H; 6-OH), 4.63 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1-H), 4.64 (dd, $J = 6.1, 5.5$ Hz, 1H; 6'-OH), 4.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H; 1'-H), 4.96 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H; 4-OH), 5.06 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H; 4'-OH), 5.11 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H; 3-OH), 5.14 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H; 3'-OH), 5.46 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H; 2'-OH), 5.80 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H; 2-OH), 7.04 (s, 1H; 3-ArH), 7.43 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.48 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1H; 7-ArH), 8.26 (ddd, $J = 8.3, 1.3, 0.7$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.49 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.2, 0.7$ Hz, 1H; 8-ArH);

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 17.8 (q; CH_3), 60.8 (t; C-6'), 61.1 (t; C-6), 69.9 (d; C-4'), 70.0 (d; C-4), 73.5 (d; C-2'), 74.2 (d; C-2), 76.6 (d; C-3), 76.6 (d; C-3'), 76.9 (d; C-5), 77.2 (d; C-5'), 101.5 (d; C-1'), 105.3 (d; C-1), 112.4 (d; ArC-3), 122.2 (d; ArC-5), 122.4 (d; ArC-8), 124.5 (d; ArC-6), 125.0 (s; ArC-4a), 126.2 (d; ArC-7), 127.9 (s; ArC-2), 128.4 (s; ArC-8a), 144.4 (s; ArC-1), 149.4 ppm (s; ArC-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3362 (br), 2917 (w), 2890 (w), 1601 (w), 1460 (w), 1352 (m), 1319 (m), 1228 (m), 1112 (m), 1080 (s), 1035 (s), 985 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NaO}_{12}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 521.1629; gefunden: 521.1626; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ (498.48): C 55.42, H 6.07; gefunden: C 55.61, H 6.06.

2-Ethyl-1,4-bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (117)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$
Molare Masse	512.51 g/mol
Ausbeute	1.496 g (2.92 g, 97%)
Aussehen	farblos, fest

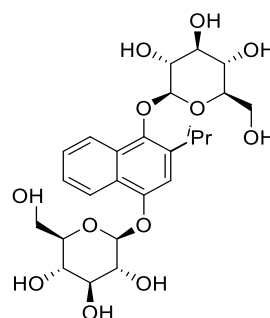


AAV III: Es werden 2-Ethyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**98**, 2.546 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet.

Smp. 285–286 °C (Zersetzung); R_f = 0.28 (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]_D^{25} = -55^\circ$, c = 1.01, MeOH; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.21 (t, J = 7.6 Hz, 3H; CH_3), 2.87 (q, J = 7.6 Hz, 1H; CH_2), 2.93 (q, J = 7.6 Hz, 1H; CH_2), 2.95 (ddd, J = 9.5, 5.5, 2.1 Hz, 1H; 5-H), 3.18–3.24 (m, 3H; 4-H, 4'-H, 3-H), 3.33 (dd, J = 9.0, 8.9 Hz, 1H; 3'-H), 3.39 (ddd, J = 9.6, 6.0, 2.1 Hz, 1H; 5'-H), 3.40–3.44 (m, 3H; 2'-H, 6_b-H, 2-H), 3.50 (dd, J = 11.8, 6.0 Hz, 1H; 6_b'-H), 3.59 (dd, J = 11.4, 2.1 Hz, 1H; 6_a-H), 3.73 (dd, J = 11.8, 2.1 Hz, 1H; 6_a'-H), 4.26 (s, 1H; 6-*OH*), 4.62 (d, J = 7.9 Hz, 1H; 1-H), 4.64 (s, 1H; 6'-*OH*), 4.96 (d, J = 7.7 Hz, 1H; 1'-H), 5.00 (s, 1H; 4-*OH*), 5.09 (s, 1H; 4'-*OH*), 5.14 (s, 1H; 3-*OH*), 5.16 (s, 1H; 3'-*OH*), 5.47 (s, 1H; 2'-*OH*), 5.85 (s, 1H; 2-*OH*), 7.08 (s, 1H; 3-ArH), 7.49 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.2 Hz, 1H; 6-ArH), 7.49 (ddd, J = 8.4, 6.8, 1.3 Hz, 1H; 7-ArH), 8.26 (ddd, J = 8.3, 1.3, 0.7 Hz, 1H; 5-ArH), 8.53 ppm (ddd, J = 8.4, 1.2, 0.7 Hz, 1H; 8-ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 14.8 (q; CH_3), 22.8 (t; CH_2), 60.8 (t; C-6'), 61.0 (t; C-6), 69.9 (d; C-4'), 69.9 (d; C-4), 73.5 (d; C-2'), 74.2 (d; C-2), 76.6 (d; C-3), 76.7 (d; C-3'), 77.0 (d; C-5), 77.2 (d; C-5'), 101.4 (d; C-1'), 105.1 (d; C-1), 110.5 (d; ArC-3), 122.2 (d; ArC-5), 122.6 (d; ArC-8), 124.6 (d; ArC-6), 125.0 (s; ArC-4a), 126.1 (d; ArC-7), 128.3 (s; ArC-8a), 133.9 (s; ArC-2), 143.4 (s; ArC-1), 149.7 ppm (s; ArC-4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3364 (br), 2964 (w), 2920 (m), 1602 (w), 1461 (m), 1364 (s), 1264 (m), 1234 (m), 1069 (s), 1033 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{NaO}_{12}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 535.1786; gefunden: 535.1779; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ (512.51): C 56.25, H 6.29; gefunden: C 56.31, H 6.17.

2-Isopropyl-1,4-bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (118)

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$
Molare Masse	526.54 g/mol
Ausbeute	1.554 (2.95 mmol, 98%)
Aussehen	farblos, fest



AAV III: Es werden 2-Isopropyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**99**, 2.588 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet.

Smp. 163–164 °C; $R_f = 0.30$ (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]_D^{22} = -55^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.20$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3H; CH_3), 1.33 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H; CH_3), 3.07 (ddd, $J = 9.5, 4.8, 2.4$ Hz, 1H; 5-H), 3.45–3.50 (m, 4H; 4-H, 4'-H, 3-H, 5'-H), 3.54 (dd, $J = 9.2, 8.8$ Hz, 1H; 3'-H), 3.64–3.68 (m, 3H; 2'-H, 2-H, 6_b-H), 3.73 (dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, 1H; 6_b'-H), 3.79 (dd, $J = 11.6, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.92 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, 1H; 6_a'-H), 3.97 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H; CH), 4.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H; 1-H), 5.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1'-H), 7.19 (s, 1H; 3-ArH), 7.41 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.2$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.47 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1H; 7-ArH), 8.32 (ddd, $J = 8.4, 1.3, 0.7$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.48 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.2, 0.7$ Hz, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 23.5$ (q; CH_3), 24.4 (q; CH_3), 27.5 (d; CH_2), 62.5 (t; C-6'), 62.5 (t; C-6), 71.5 (d; C-4'), 71.5 (d; C-4), 75.0 (d; C-2'), 75.8 (d; C-2), 78.0 (d; C-5), 78.0 (d; C-3), 78.2 (d; C-3'), 78.2 (d; C-5'), 103.1 (d; C-1'), 106.2 (d; C-1), 109.3 (d; ArC-3), 123.3 (d; ArC-5), 123.9 (d; ArC-8), 125.8 (d; ArC-6), 126.9 (s; ArC-4a), 127.1 (d; ArC-7), 129.8 (s; ArC-8a), 139.8 (s; ArC-2), 144.0 (s; ArC-1), 151.8 ppm (s; ArC-4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3404$ (br), 2923 (m), 2869 (m), 1632 (w), 1601 (m), 1509 (w), 1461 (w), 1386 (m), 1366 (m), 1325 (m), 1071 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NaO}_{12}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 549.1942; gefunden: 549.1941; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$ (526.54): C 57.03, H 6.51; gefunden: C 57.07, H 6.27.

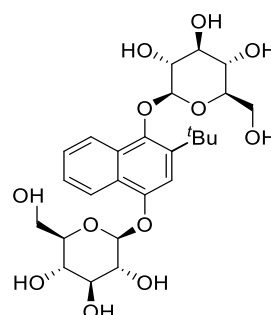
2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (119)

Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$

Molare Masse 540.56 g/mol

Ausbeute 1.570 g (2.90 mmol, 97%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 2-*tert*-Butyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**100**, 2.631 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet.

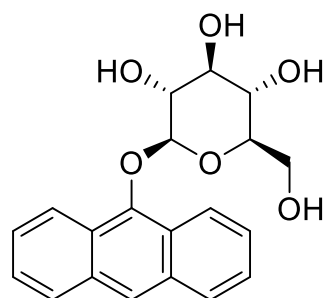
Smp. 172–173 °C; $R_f = 0.34$ (EtOAc/MeOH 3:1); $[\alpha]_D^{22} = -53^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.55$ (s, 9H; *t*-Bu), 3.01 (ddd, $J = 9.5, 5.7, 2.5$ Hz, 1H; 5-H), 3.36 (dd, $J = 9.6, 9.0$ Hz, 1H; 4-H), 3.46–3.48 (m, 3H; 3-H, 4'-H, 5'-H), 3.53 (dd, $J = 9.2, 8.8$ Hz, 1H; 3'-H), 3.61 (dd, $J = 11.6, 5.7$ Hz, 1H; 6_b-H), 3.65 (dd, $J = 9.2, 7.9$ Hz, 1H; 2'-H), 3.65 (dd, $J = 9.4, 7.9$ Hz, 1H; 2-H), 3.74 (dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, 1H; 6_b'-H), 3.74 (dd, $J = 11.6, 2.5$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.92 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.98 (2d, $J = 7.9$ Hz, 2H; 1-H, 1'-H), 7.36 (s, 1H; 3-ArH), 7.41 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1H; 6-ArH), 7.46 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.4$ Hz, 1H; 7-ArH), 8.32 (ddd, $J = 8.3, 1.4, 0.6$ Hz, 1H; 5-ArH), 8.43 ppm (ddd, $J = 8.5, 1.2, 0.6$ Hz, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 33.0$ (q; *t*-Bu), 37.5 (s; *t*-Bu), 62.6 (t; C-6'), 62.9 (t; C-6), 71.5 (d; C-4'), 72.0 (d; C-4), 75.1 (d; C-2'), 76.0 (d; C-2), 78.0 (d; C-3), 78.0 (d; C-5), 78.2 (d; C-3'), 78.3 (d; C-5'), 103.5 (d; C-1'), 104.9 (d; C-1), 112.6 (d; ArC-3), 123.3 (d; ArC-5), 124.1 (d; ArC-8), 125.9 (d; ArC-6), 126.9 (s; ArC-7), 127.5 (d; ArC-4a), 129.5 (s; ArC-8a), 140.3 (s; ArC-2), 144.8 (s; ArC-1), 150.7 ppm (s; ArC-4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3398$ (br), 2954 (m), 2909 (m), 2872 (m), 1629 (w), 1600 (m), 1508 (w), 1459 (w), 1360 (m), 1338 (m), 1243 (w), 1070 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NaO}_{12}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 563.2099; gefunden: 563.2094; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ (540.56): C 57.77, H 6.71; gefunden: C 57.79, H 6.58.

9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**120**)Summenformel C₂₀H₂₀O₆

Molare Masse 356.37 g/mol

Ausbeute 0.993 g (2.79 mmol, 93%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**101**, 1.574 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (1.2 mL) verwendet.

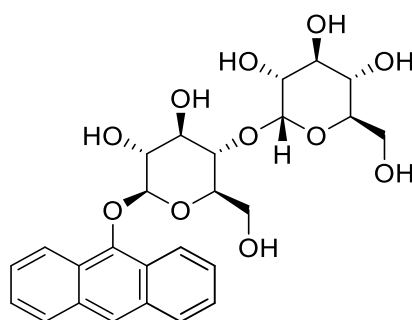
Smp. 206–207 °C (Lit.^[257] 204–206 °C); R_f = 0.18 (EtOAc); $[\alpha]^{24}_D = +57^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ = 3.03 (ddd, $J = 9.4, 4.4, 2.9$ Hz, 1H; 5-H), 3.51 (dd, $J = 9.2, 9.0$ Hz, 1H; 3-H), 3.55 (dd; $J = 9.4, 9.0$ Hz, 1H; 4-H), 3.58 (dd, $J = 11.8, 2.9$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.61 (dd, $J = 11.8, 4.4$ Hz, 1H; 6_b-H), 3.85 (dd, $J = 9.2, 7.9$ Hz, 1H; 2-H), 5.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H; 1-H), 7.43 (ddd, $J = 8.2, 6.5, 1.4$ Hz, 2H; 3-ArH, 6-ArH), 7.46 (2ddd, $J = 8.6, 6.5, 1.5$ Hz, 2H; 2-ArH, 7-ArH), 7.96 (ddd, $J = 8.2, 1.5, 0.8$ Hz, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.26 (s, 1H; 10-ArH), 8.72 ppm (2ddd, $J = 8.6, 1.4, 0.8$ Hz, 1H; 1-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ = 62.5 (t; C-6), 71.4 (d; C-4), 76.0 (d; C-2), 77.9 (d; C-5), 78.1 (d; C-3), 107.2 (d; C-1), 124.2 (d; ArC-10), 124.8 (2d; ArC-1, ArC-8), 126.0 (2d; ArC-2, ArC-7), 126.5 (2d; ArC-3, ArC-6), 126.5 (2s; ArC-8a, ArC-9a), 129.0 (2d; ArC-4, ArC-5), 133.7 (2d; ArC-4a, ArC-10a), 149.8 ppm (s; ArC-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3386 (br), 2880 (w), 1748 (w), 1624 (w), 1342 (m), 1225 (w), 1068 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₀H₂₀NaO₆ (M + Na⁺): 397.1152; gefunden: 379.1146; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₀H₂₀O₆ (356.37): C 67.41, H 5.66; gefunden: C 67.48, H 5.69.

9-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**121**)Summenformel C₂₆H₃₀O₁₁

Molare Masse 518.52 g/mol

Ausbeute 1.503 (2.90 mmol, 97%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 9-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**102**, 2.438 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.1 mL) versetzt.

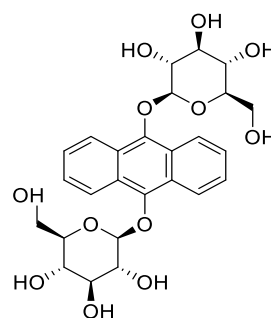
Smp. 153–154 °C; R_f = 0.24 (EtOAc/MeOH 4:1); $[\alpha]^{24}_D = +104^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 3.08 (ddd, $J = 9.3, 3.8, 1.9$ Hz, 1H; 5-H), 3.25 (dd, $J = 9.3, 9.1$ Hz, 1H; 4'-H), 3.46 (dd; $J = 9.7, 3.8$ Hz, 1H; 2'-H), 3.52 (dd, $J = 12.1, 1.9$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.59 (dd, $J = 9.7, 9.1$ Hz, 1H; 3'-H), 3.61–3.65 (m, 2H; 6_b'-H, 5'-H), 3.70 (dd, $J = 12.1, 3.8$ Hz, 1H; 6_b-H), 3.73–3.81 (m, 3H; 3-H, 4-H, 6_a'-H), 3.89 (dd, $J = 9.1, 7.8$ Hz, 1H; 2-H), 5.00 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; 1'-H), 5.23 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H; 1-H), 7.43 (ddd, $J = 8.3, 6.5, 1.4$ Hz, 2H; 3-ArH, 6-ArH), 7.46 (ddd, $J = 8.7, 6.5, 1.4$ Hz, 2H; 2-ArH, 7-ArH), 7.94 (ddd, $J = 8.3, 1.4, 0.9$ Hz, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.23 (s, 1H; 10-ArH), 8.72 ppm (ddd, $J = 8.7, 1.4, 0.9$ Hz, 1H; 1-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ = 61.9 (t; C-6), 62.7 (t; C-6'), 71.5 (d; C-4'), 74.2 (d; C-2'), 74.7 (d; C-5'), 75.1 (d; C-3'), 75.6 (d; C-2), 76.6 (d; C-5), 77.8 (d; C-3), 80.7 (d; C-4), 102.8 (d; C-1'), 107.2 (d; C-1), 124.2 (d; ArC-10), 124.8 (d; ArC-1, ArC-8), 126.1 (d; ArC-2, ArC-7), 126.5 (d; ArC-3, ArC-6), 126.5 (s; ArC-8a, ArC-9a), 128.9 (d; ArC-4, ArC-5), 133.7 (d; ArC-4a, ArC-10a), 149.8 ppm (s; ArC-9); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3366 (br), 1713 (m), 1590 (w), 1341 (m), 1277 (w), 1149 (w), 1069 (s), 1040 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₆H₃₀NaO₁₁ (M + Na⁺): 541.1680; gefunden: 541.1664; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₆H₃₀O₁₁ (518.52): C 60.23, H 5.83; gefunden: C 60.09, H 5.74.

9,10-Bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (122)Summenformel C₂₆H₃₀O₁₂

Molare Masse 534.51 g/mol

Ausbeute 1.589 g (2.97 mmol, 99%)

Aussehen farblos, fest



AAV III: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**109**, 2.612 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (2.4 mL) verwendet.

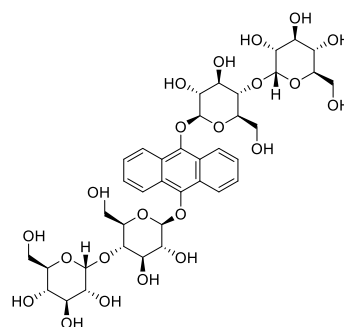
Smp. 242–243 °C; $R_f = R_f = 0.19$ (EtOAc/MeOH 4:1); $[\alpha]^{24}_D = +96^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.04$ (ddd, $J = 9.4, 4.2, 3.3$ Hz, 2H; 5-H), 3.51 (dd, $J = 9.2, 9.0$ Hz, 2H; 3-H), 3.54 (dd, $J = 9.4, 9.0$ Hz, 2H; 4-H), 3.60 (dd, $J = 11.8, 3.3$ Hz, 2H; 6_a-H), 3.62 (dd, $J = 11.8, 4.2$ Hz, 2H; 6_b-H), 3.83 (dd, $J = 9.2, 7.9$ Hz, 2H; 2-H), 5.00 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H; 1-H), 7.44–7.48 (m, 4H; 2-H, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 8.68–8.71 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD₃OD): $\delta = 62.6$ (t; C-6), 71.5 (d; C-4), 76.0 (d; C-2), 77.9 (d; C-5), 78.2 (d; C-3), 107.3 (d; C-1), 124.6 (d; ArC-1, ArC-4, ArC-5, ArC-8), 126.1 (d; ArC-2, ArC-3, ArC-6, ArC-7), 126.8 (s; ArC-4a, ArC-8a, ArC-9a, ArC-10a), 146.8 ppm (s; ArC-9, ArC-10); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3339$ (br), 2361 (w), 1636 (m), 1353 (w), 1070 (s), 1014 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₆H₃₀NaO₁₂ (M + Na⁺): 557.1629; gefunden: 557.1623; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₆H₃₀O₁₂ (534.51): C 58.42, H 5.66; gefunden: C 58.54, H 5.56.

9,10-Bis-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (123)Summenformel C₃₈H₅₀O₂₂

Molare Masse 858.80 g/mol

Ausbeute 2.540 g (2.96 mmol, 99%)

Aussehen farblos, fest

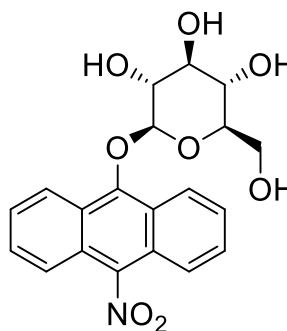


AAV III: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**110**, 4.342 g, 3 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (4.2 mL) versetzt.

Smp. 187–189 °C; $R_f = R_f = 0.17$ (EtOAc/MeOH 1:1); $[\alpha]^{25}_D = +115^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.14$ (ddd, $J = 9.1, 3.8, 1.9$ Hz, 2H; 5-H), 3.25 (dd, $J = 9.3, 9.2$ Hz, 1H; 4'-H), 3.46 (dd, $J = 9.7, 3.8$ Hz, 2H; 2'-H), 3.57 (dd, $J = 12.1, 1.9$ Hz, 2H; 6_a-H), 3.59 (dd, $J = 9.4, 9.2$ Hz, 2H; 3'-H), 3.60–3.65 (m, 4H; 6_b'-H, 5'-H), 3.73 (dd, $J = 12.1, 3.8$ Hz, 2H; 6_b-H), 3.73–3.81 (m, 6H; 4-H, 3-H, 6_a'-H), 3.89 (dd, $J = 9.4, 7.9$ Hz, 2H; 2-H), 4.99 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; 1'-H), 5.24 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H; 1-H), 7.43–7.47 (m, 4H; 2-H, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 8.68–8.72 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD₃OD): $\delta = 62.0$ (t; C-6), 62.7 (t; C-6'), 71.5 (d; C-4'), 74.2 (d; C-2'), 74.7 (d; C-5'), 75.1 (d; C-3'), 75.6 (d; C-2), 76.7 (d; C-5), 77.8 (d; C-3), 80.7 (d; C-4), 102.7 (d; C-1'), 107.2 (d; C-1), 124.5 (d; ArC-1, ArC-4, ArC-5, ArC-8), 126.2 (d; ArC-2, ArC-3, ArC-6, ArC-7), 126.8 (s; ArC-4a, ArC-8a, ArC-9a, ArC-10a), 146.8 ppm (s; ArC-9, ArC-10); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3314$ (br), 2925 (w), 1624 (w), 1353 (m), 1142 (m), 1021 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₃₈H₅₀NaO₂₂ (M + Na⁺): 881.2686; gefunden: 881.2260; Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₈H₅₀O₂₂ (858.80): C 53.15, H 5.87; gefunden: C 53.11, H 5.89.

9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-10-nitroanthracen (**124**)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₉ NO ₈
Molare Masse	401.37 g/mol
Ausbeute	0.368 g (0.92 mmol, 92%)
Aussehen	gelb, fest



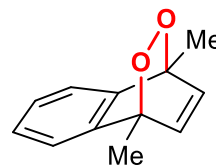
AAV III: Es werden 9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-10-nitroanthracen (**103**, 0.570 g, 1 mmol) und eine 1 M Lösung von NaOMe in trockenem MeOH (0.4 mL) verwendet.

Smp. 190–192 °C; $R_f = 0.14$ (EtOAc); $[\alpha]^{24}_D = +76^\circ$, $c = 0.99$, MeOH; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.08$ (ddd, $J = 9.3, 4.3, 3.0$ Hz, 1H; 5-H), 3.52–3.56 (m, 2H; 3-H, 4-H), 3.60 (dd, $J = 11.9, 3.0$ Hz, 1H; 6_a-H), 3.63 (dd, $J = 11.9, 4.3$ Hz, 1H; 6_b-H), 3.83 (dd, $J = 9.0, 7.8$ Hz, 1H; 2-H), 5.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H; 1-H), 7.49 (ddd, $J = 8.8, 6.6, 1.5$ Hz, 2H; 2-ArH, 7-ArH), 7.53 (ddd, $J = 8.3, 6.6, 1.4$ Hz, 2H; 3-ArH, 6-ArH), 8.00 (ddd, $J = 8.3, 1.5, 0.8$ Hz, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 8.82 ppm (ddd, $J = 8.8, 1.5, 0.8$ Hz, 1H; 1-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): $\delta = 62.4$ (t; C-6), 71.6 (d; C-4), 75.0 (d; C-2), 77.7 (d; C-5), 79.9 (d; C-3), 108.7 (d; C-1), 122.1 (d; ArC-4, ArC-5), 125.4 (d; ArC-1, ArC-8), 135.0 (d; ArC-4a, ArC-10a), 126.4 (s; ArC-8a, ArC-9a), 127.4 (d; ArC-2, ArC-7), 130.8 (d; ArC-3, ArC-6), 142.9 (d; ArC-10), 152.1 ppm (s; ArC-9); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3296$ (br), 2739 (w), 2710 (w), 1758 (w), 1638 (w), 1342 (m), 1118 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₀H₁₉NNaO₈ (M + Na⁺): 424.1008; gefunden: 424.1012.

9.12 Synthese der Endoperoxide

1,4-Dimethyl-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**130**)

Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
Molare Masse	188.23 g/mol
Umsatz	99%

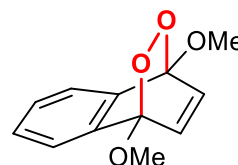


AAV IV: Es werden 1,4-Dimethylnaphthalin (**126**, 0.023 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 4 h bestrahlt.

$R_f = 0.36$ (PE/CHCl₃ 4:1); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, –78 °C): $\delta = 1.80$ (s, 6H; Me), 6.69 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.24–7.27 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.28–7.31 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, –78 °C): $\delta = 15.6$ (q; Me), 78.2 (s; C-1, C-4), 119.8 (d; C-5, C-8), 126.4 (d; C-6, C-7), 138.5 (d; C-2, C-3), 140.3 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Dimethoxy-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**133**)

Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ O ₄
Molare Masse	220.22 g/mol
Umsatz	95%



AAV IV: Es werden 1,4-Dimethoxynaphthalin (**40**, 0.028 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 30 min bestrahlt.

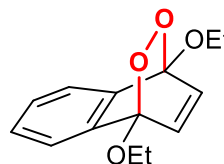
^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 3.75 (s, 6H; OMe), 7.10 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.25–7.29 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.36–7.39 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 53.7 (q; OMe), 102.2 (s; C-1, C-4), 119.0 (d; C-5, C-8), 126.9 (d; C-6, C-7), 133.5 (d; C-2, C-3), 137.3 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Diethoxy-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (136)

Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$

Molare Masse 248.28 g/mol

Umsatz 93%



AAV IV: Es werden 1,4-Diethoxynaphthalin (**41**, 0.032 g, 0.15 mmol) und TPP in CD_2Cl_2 für 30 min bestrahlt.

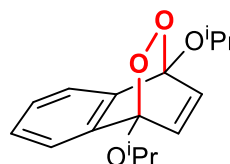
^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 3.33 (t, 6H; Me), 3.96–4.08 (q, 4H, O-CH₂), 7.04 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.25–7.28 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.39–7.42 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 15.4 (q; Me), 62.0 (t; O-CH₂), 102.0 (s; C-1, C-4), 119.0 (d; C-5, C-8), 126.8 (d; C-6, C-7), 134.2 (d; C-2, C-3), 137.5 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Diisopropoxy-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (137)

Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$

Molare Masse 276.33 g/mol

Umsatz 99%



AAV IV: Es werden 1,4-Diisopropoxynaphthalin (**42**, 0.037 g, 0.15 mmol) und TPP in CD_2Cl_2 für 30 min bestrahlt.

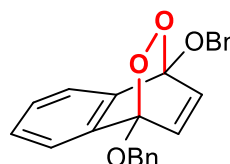
^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 1.28 (d, J = 6.1 Hz, 6H; Me), 1.32 (d, J = 6.1 Hz, 6H; Me), 4.43 (sept, J = 6.1 Hz, 4H; O-CH), 6.99 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.23–7.27 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.38–7.41 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 23.4 (q; Me), 24.7 (q; Me), 70.8 (d; O-CH), 102.7 (s; C-1, C-4), 119.0 (d; C-5, C-8), 126.7 (d; C-6, C-7), 135.2 (d; C-2, C-3), 137.7 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (138)

Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$

Molare Masse 372.42 g/mol

Umsatz 99%



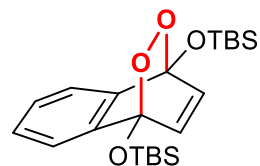
AAV IV: Es werden 1,4-Dibenzyl-naphthalin (**43**, 0.051 g, 0.15 mmol) und TPP in CD_2Cl_2 für 30 min bestrahlt.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 5.09 (s, 4H; O-CH₂), 7.16 (s, 2H; 2-H, 3-H), 2.27–2.31 (m, 6-H, 7-H), 7.33–7.36 (m, 2H; 4-PhH), 7.38–7.42 (m, 4H; 3-PhH, 5-PhH), 7.45–7.48 ppm (m, 6H; 2-PhH, 6-PhH, 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 67.9 (t; O-CH₂), 102.3 (s; C-1, C-4), 119.2 (d; C-5, C-8), 127.0 (d; C-6, C-7), 127.0 (d; PhC-2, PhC-6), 127.9 (s; PhC-4), 128.3 (d; PhC-3, PhC-5), 134.6 (d; C-2, C-3), 136.5 (d; PhC-1), 137.2 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**143**)Summenformel C₂₂H₃₆O₄Si₂

Molare Masse 420.70 g/mol

Umsatz 99%



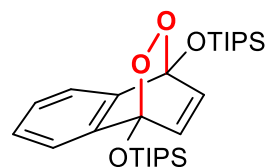
AAV IV: Es werden 1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-naphthalin (**47**, 0.058 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 0.16 (s, 6H; Si-CH₃), 1.09 (s, 6H; Si-CH₃), 0.95 (s, 18H; C-CH₃), 6.63 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.25–7.28 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.40–7.43 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = -3.59 (q; Si-CH₃), -3.04 (q; Si-CH₃), 17.7 (s; Si-C), 24.9 (q; C-CH₃), 100.6 (s; C-1, C-4), 119.0 (d; C-5, C-8), 126.6 (d; C-6, C-7), 137.6 (d; C-2, C-3), 139.2 ppm (s; C-4a, C-8a).

1,4-Bis(triisopropylsiloxy)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**144**)Summenformel C₂₈H₄₈O₄Si₂

Molare Masse 504.86 g/mol

Umsatz 99%



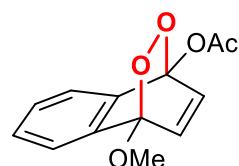
AAV IV: Es werden 1,4-Bis(triisopropylsiloxy)-naphthalin (**48**, 0.071 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

$R_f = 0.71$ (PE/EtOAc 3:1); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 1.04 (d, *J* = 7.2 Hz, 18H; Me), 1.05 (d, *J* = 7.2 Hz, 18H; Me), 1.18 (sept, *J* = 7.2 Hz, 6H; Si-CH), 6.66 (s, 2H; 2-H, 3-H), 7.25–7.28 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.46–7.49 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 12.5 (d; Si-CH), 17.4 (q; Me), 100.0 (s; C-1, C-4), 118.9 (d; C-5, C-8), 126.6 (d; C-6, C-7), 138.0 (s; C-2, C-3), 139.2 ppm (s; C-4a, C-8a); HRMS (ESI-Q-TOF): *m/z* berechnet für C₂₈H₄₉O₄Si₂ (M + H⁺): 505.3169; gefunden: 505.3145.

1-Acetoxy-4-methoxy-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**145**)Summenformel C₁₃H₁₂O₅

Molare Masse 248.23 g/mol

Umsatz 97%



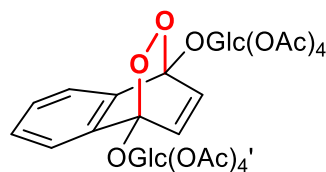
AAV IV: Es werden 1-Acetoxy-4-methoxynaphthalin (**50**, 0.032 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 90 min bestrahlt.

$R_f = 0.13$ (PE/CHCl₃ 4:1); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 2.32 (s, 3H; OAc), 3.77 (s, 3H; OMe), 7.03 (dd, *J* = 9.4, 0.5 Hz, 1H; 3-H), 7.15 (dd, *J* = 9.4, 0.6 Hz, 1H; 2-H), 7.29–7.34 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.40–7.44 (m, 1H; 8-H), 7.45–7.49 ppm (m, 1H; 5-H); ¹³C NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 21.5 (q; OAc), 54.0 (q; OMe), 99.2 (s; C-1), 102.9 (s; C-4), 119.1 (d; C-5), 119.2 (d; C-8), 127.0 (d; C-6), 127.5 (d; C-7), 131.1 (d; C-2), 135.4 (s; C-8a), 136.9 (d; C-3), 137.1 (s; C-4a), 167.7 ppm (s; OAc).

1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**150**)Summenformel C₃₈H₄₄O₂₂

Molare Masse 852.75 g/mol

Umsatz 99%



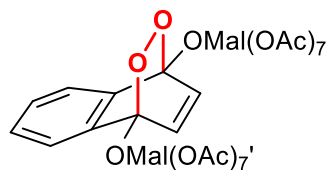
AAV IV: Es werden 1,4-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**95**, 0.123 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

R_f = 0.56 (PE/EtOAc 3:1); ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 1.93 (s, 3H; OAc), 1.99 (s, 3H; OAc), 1.99 (s, 3H; OAc), 2.00 (s, 6H; OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.05 (s, 3H; OAc), 2.06 (s, 3H; OAc), 3.84 (ddd, J = 9.9, 4.7, 2.1 Hz, 1H; 5-H), 3.88 (ddd, J = 10.0, 3.8, 2.4 Hz, 1H; 5'-H), 4.01 (dd, J = 12.5, 2.4 Hz, 1H; 6_a'-H), 4.06 (dd, J = 12.5, 2.1 Hz, 1H; 6_a-H), 4.28 (m, 2H; 6_b-H, 6_b'-H), 5.13 (dd, J = 10.0, 9.7 Hz, 1H; 4'-H), 5.16 (dd, J = 9.9, 9.5 Hz, 1H; 4-H), 5.19–5.31 (m, 6H; 1-H, 1'-H, 2-H, 2'-H, 3-H, 3'-H); 6.94 (d, J = 9.3 Hz, 1H; 3-ArH), 7.16 (d, J = 9.3 Hz, 1H; 2-ArH), 7.28–7.33 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.35–7.39 (m, 1H; 8-ArH), 7.43–7.46 ppm (m, 1H; 5-ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 20.6 (q; 2 x OAc), 20.6 (q; 3 x OAc), 20.7 (q; 2 x OAc), 20.7 (q; OAc), 61.0 (t; C-6), 61.1 (t; C-6'), 66.5 (d; C-4), 66.8 (d; C-4'), 69.4 (d; C-2'), 70.1 (d; C-2), 70.9 (d; C-3'), 71.2 (d; C-3), 71.5 (d; C-5'), 71.6 (d; C-5), 96.5 (d; C-1'), 96.6 (d; C-1), 101.7 (s; ArC-1), 102.8 (s; ArC-4), 119.2 (d; ArC-8), 119.4 (d; ArC-5), 127.5 (d; ArC-6), 127.6 (d; ArC-7), 133.3 (s; ArC-4a), 135.5 (d; ArC-2), 135.9 (s; ArC-8a), 136.0 (d; ArC-3), 169.1 (s; OAc), 169.4 (s; OAc), 169.4 (s; OAc), 169.5 (s; OAc), 170.0 (s; OAc), 170.2 (s; OAc), 170.6 (s; OAc-6), 170.6 ppm (s; OAc-6'); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₃₈H₄₅O₂₂ (M + H⁺): 853.2402; gefunden: 853.2427.

1,4-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**151**)Summenformel C₆₂H₇₆O₃₈

Molare Masse 1429.25 g/mol

Umsatz 99%



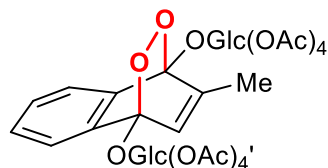
AAV IV: Es werden 1,4-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-naphthalin (**96**, 0.210 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

R_f = 0.49 (EtOAc/PE 1:1); (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 1.90 (s, 3H; OAc), 1.95 (s, 3H; OAc), 1.96–1.99 (m, 21H; 7 x OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.03 (s, 3H; OAc), 2.04 (s, 3H; OAc), 2.09 (s, 3H; OAc), 2.10 (s, 3H; OAc), 3.83–3.90 (m; 6H), 4.10–4.17 (m; 2H), 4.23–4.37 (m, 5H), 4.54 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 4.82 (dd, J = 10.7, 3.7 Hz, 2H), 5.04–5.29 (m, 8H), 5.35–5.44 (m, 4H), 6.94 (d, J = 9.2 Hz, 1H; 3-ArH), 7.17 (d, J = 9.2 Hz, 1H; 2-ArH), 7.27–7.29 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.32–7.33 (m, 1H; 5-ArH), 7.36–7.38 (m, 1H; 8-ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C): δ = 20.5 (q; OAc), 20.6 (q; OAc), 20.6 (4q; 4 x OAc), 20.6 (2q; 2 x OAc), 20.6 (2q; 2 x OAc), 20.8 (q; OAc), 20.8 (2q; 2 x OAc), 20.9 (q; OAc), 60.5 (2t), 61.7 (t), 61.8 (t), 66.4 (2d), 67.9 (2d), 68.2 (2d), 69.4 (d), 69.5 (d), 70.1 (d), 70.8 (d), 71.0 (d), 71.3 (d), 71.8 (d), 71.9 (d), 73.2 (d), 73.8 (d), 95.1 (d), 95.2 (d), 96.1 (d), 96.2 (d), 101.5 (s; ArC-1), 102.7 (s; ArC-4), 119.1 (d; ArC-8), 119.2 (d; ArC-5), 127.5 (d; ArC-6), 127.5 (d; ArC-7), 135.5 (s; ArC-4a), 135.7 (d; ArC-2), 135.7 (s; ArC-8a), 135.9 (s; ArC-3), 169.3 (s; OAc), 169.4 (2s; 2 x OAc), 169.5 (s; OAc), 169.9 (s; OAc), 169.9 (2s; 2 x OAc), 170.2 (s; OAc), 170.3 (s; OAc), 170.4 (s; OAc), 170.4 (s; OAc), 170.5 (s; OAc), 170.5 (s; 2 x OAc).

2-Methyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**164a**)Summenformel C₃₉H₄₆O₂₂

Molare Masse 866.78 g/mol

Umsatz 97%



AAV IV: Es werden 2-Methyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**97**, 0.125 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

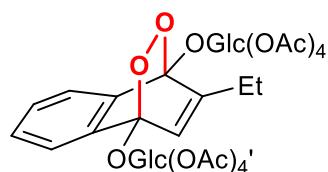
R_f = 0.51 (PE/EtOAc 3:1); ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C)^a: δ = 1.81 (d, J = 1.4 Hz, 3H; Me), 1.94 (s, 3H; OAc), 1.98 (s, 3H; OAc), 1.99 (s, 3H; OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.04 (s, 3H; 6'-OAc), 2.06 (s, 3H; OAc), 2.15 (s, 3H; 6-OAc), 3.82 (ddd, J = 9.7, 5.4, 2.1 Hz, 1H; 5-H), 3.89 (ddd, J = 9.8, 5.4, 2.3 Hz, 1H; 5'-H), 4.07 (dd, J = 12.5, 2.3 Hz, 1H; 6a'-H), 4.13 (dd, J = 12.3, 2.1 Hz, 1H; 6a-H), 4.19–4.25 (m, 2H; 6b-H, 6b'-H), 5.05 (dd, J = 9.8, 9.7 Hz, 1H; 4'-H), 5.15 (dd, J = 9.8, 9.7 Hz, 1H; 4-H), 5.13–5.33 (m, 6H; 2-H, 1-H, 2'-H, 1'-H, 3-H, 3'-H), 6.43 (d, J = 1.5 Hz, 1H; **3-ArH**), 6.61 (d, J = 1.4 Hz, 1H; 3-ArH), 7.26 (ddd, J = 7.4, 7.3, 1.2 Hz, 1H; 7-ArH), 7.31 (ddd, J = 7.4, 7.4, 1.2 Hz, 1H; 6-ArH), 7.34 (dd, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H; 5-ArH, **6-ArH**, **7-ArH**), 7.39–7.40 (m, 1H; **5-ArH**), 7.53–7.55 (m, 1H; **8-ArH**), 7.85 ppm (dd, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H; 8-ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, -78 °C)^a: δ = 14.7 (q; Me), 20.6 (q; 2 x OAc), 20.6 (q; 3 x OAc), 20.7 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 61.4 (t; C-6'), 62.1 (t; C-6), 67.0 (d; C-4), 67.4 (d; C-4'), 69.5 (d; C-2'), 69.8 (d; C-2), 70.7 (d; C-3), 70.9 (d; C-3'), 71.5 (d; C-5'), 71.7 (d; C-5), 96.1 (2d; C-1, C-1'), 101.7 (s; ArC-4), 104.0 (s; ArC-1), 118.6 (d; ArC-5), 120.3 (d; ArC-8), 125.2 (d; ArC-3), 126.9 (d; ArC-7), 127.7 (d; ArC-6), 134.0 (s; ArC-8a), 138.8 (s; ArC-4a), 149.1 (d; ArC-2), 169.3 (s; OAc), 169.5 (s; OAc), 169.6 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 169.9 (s; OAc), 170.0 (s; OAc), 170.5 (s; OAc-6'), 170.6 ppm (s; OAc-6).

^aAromatische Signale des Nebenisomers **164b** in **fetter Schrift**.

2-Ethyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**165a**)Summenformel C₄₀H₄₈O₂₂

Molare Masse 880.80 g/mol

Umsatz 96%



AAV IV: Es werden 2-Ethyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**98**, 0.127 g, 0.15 mmol) und TPP in CD₂Cl₂ für 2 h bestrahlt.

R_f = 0.44 (EtOAc/PE 2:1); ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C)^a: δ = 0.97 (d, J = 7.2 Hz, 3H; CH₃), 1.97 (s, 3H; OAc), 1.99 (s, 3H; OAc), 2.00 (2s, 6H; 2 x OAc), 2.02 (s, 3H; OAc), 2.03 (s, 3H; OAc), 2.06 (s, 3H; 6'-OAc), 2.14 (s, 3H; 6-OAc), 2.73 (dq; J = 7.2, 1.7 Hz, 2H; CH₂), 3.82 (ddd, J = 10.0, 6.0, 2.2 Hz, 1H; 5-H), 3.91 (ddd, J = 10.0, 6.5, 2.1 Hz, 1H; 5'-H), 4.12 (dd, J = 12.2, 2.1 Hz, 1H; 6a'-H), 4.19 (dd, J = 12.5, 6.0 Hz, 1H; 6b-H), 4.20 (dd, J = 12.5, 2.2 Hz, 1H; 6a-H), 4.27 (dd, J = 12.2, 6.5 Hz, 1H; 6b'-H), 5.06–5.11 (m, 2H; 4-H, 4'-H), 5.16 (dd, J = 9.8, 7.8 Hz, 1H; 2-H), 5.17–5.26 (m, 4H; 2'-H, 3'-H, 1-H, 1'-H); 5.31 (dd, J = 9.6, 9.0 Hz, 1H; 3'-H), 6.31 (s, 1H; **3-ArH**), 6.54 (t, J = 1.7 Hz, 1H; 3-ArH), 7.26 (ddd, J = 7.6, 7.5, 1.0 Hz, 1H; 7-ArH), 7.32 (ddd, J = 7.5, 7.4, 0.9 Hz, 1H; 6-ArH, **6-ArH**, **7-ArH**), 7.38 (dd, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H; 5-ArH), 7.45–7.47 (m, 1H; **5-ArH**), 7.55–7.57 (m, 1H; **8-ArH**), 7.88 ppm (dd, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H; 8-ArH);

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 10.2 (q; CH_3), 20.7 (q; OAc), 20.7 (q; OAc), 20.7 (q; 2 x OAc), 20.7 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.9 (q; OAc), 21.0 (q; CH_3), 21.1 (q; OAc), 62.3 (t; C-6'), 62.5 (t; C-6), 67.9 (d; C-4'), 68.1 (d; C-4), 70.2 (d; C-2'), 70.6 (d; C-2), 71.7 (d; C-3'), 71.8 (d; C-3), 72.3 (d; C-5'), 72.4 (d; C-5), 96.5 (d; C-1), 96.7 (d; C-1'), 102.5 (s; ArC-4), 104.6 (s; ArC-1), 119.0 (d; ArC-5), 120.7 (d; ArC-8), 123.5 (d; ArC-3), 127.2 (d; ArC-7), 127.9 (d; ArC-6), 135.2 (s; ArC-8a), 139.6 (s; ArC-4a), 155.1 (d; ArC-2), 169.5 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 169.8 (s; OAc), 170.0 (s; OAc), 170.1 (s; OAc), 170.6 (s; OAc-6), 170.7 ppm (s; OAc-6').

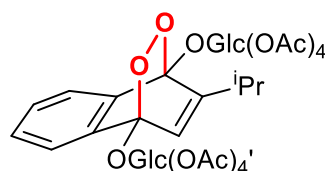
^aAromatische Signale des Nebenisomers **165b** in **fetter Schrift**.

2-Isopropyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**166a**)

Summenformel $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_{22}$

Molare Masse 894.83 g/mol

Umsatz 98%



AAV IV: Es werden 2-Isopropyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**99**, 0.129 g, 0.15 mmol) und TPP in CD_2Cl_2 für 2 h bestrahlt.

R_f = 0.47 (EtOAc/PE 2:1); ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$)^a: δ = 0.90 (d, J = 6.7 Hz, 3H; CH_3), 1.04 (d, J = 6.8 Hz, 3H; CH_3), 1.97 (s, 3H; OAc), 1.99 (s, 3H; OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.00 (s, 3H; OAc), 2.02 (s, 3H; OAc), 2.03 (s, 3H; 6'-OAc), 2.05 (s, 3H; 2-OAc), 2.14 (s, 3H; 6-OAc), 2.73 (dsept; J = 6.8, 1.4 Hz, 1H; CH), 3.83 (ddd, J = 10.1, 6.5, 2.4 Hz, 1H; 5-H), 3.91 (ddd, J = 10.0, 6.0, 2.1 Hz, 1H; 5'-H), 4.12 (dd, J = 12.3, 2.1 Hz, 1H; 6a'-H), 4.17 (dd, J = 12.5, 6.0 Hz, 1H; 6b'-H), 4.19 (dd, J = 12.5, 2.4 Hz, 1H; 6a-H), 4.24 (dd, J = 12.3, 6.5 Hz, 1H; 6'b-H), 5.08 (dd, J = 10.0, 9.6 Hz, 1H; 4'-H), 5.10 (dd, J = 10.1, 9.2 Hz, 1H; 4-H), 5.17 (dd, J = 9.5, 7.6 Hz, 1H; 2-H), 5.21 (dd, J = 9.7, 7.8 Hz, 1H; 2'-H), 5.22–5.27 (m, 3H; 3-H, 1-H, 1'-H); 5.31 (dd, J = 9.7, 9.6 Hz, 1H; 3'-H), 6.25 (d, J = 1.6 Hz, 1H; **3-ArH**), 6.50 (d, J = 1.4 Hz, 1H; 3-ArH), 7.25 (ddd, J = 7.6, 7.5, 1.2 Hz, 1H; 7-ArH), 7.31 (ddd, J = 7.5, 7.5, 0.9 Hz, 1H; 6-ArH, **6-ArH**, **7-ArH**), 7.38 (dd, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H; 5-ArH), 7.45–7.47 (m, 1H; **5-ArH**), 7.59–7.61 (m, 1H; **8-ArH**), 7.89 ppm (dd, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H; 8-ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 20.1 (q; CH_3), 20.7 (q; 2 x OAc), 20.7 (q; 2 x OAc), 20.7 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.8 (q; CH_3), 20.9 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 27.0 (d; CH), 62.4 (t; C-6'), 62.6 (t; C-6), 67.9 (d; C-4'), 68.1 (d; C-4), 70.2 (d; C-2'), 70.7 (d; C-2), 71.8 (d; C-3'), 71.9 (d; C-3), 72.3 (d; C-5'), 72.4 (d; C-5), 96.5 (d; C-1), 96.7 (d; C-1'), 102.4 (s; ArC-4), 104.9 (s; ArC-1), 119.1 (d; ArC-5), 120.5 (d; ArC-8), 122.4 (d; ArC-3), 127.2 (d; ArC-7), 127.9 (d; ArC-6), 135.7 (s; ArC-8a), 139.6 (s; ArC-4a), 159.3 (d; ArC-2), 169.5 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 169.7 (s; OAc), 170.0 (s; OAc), 170.1 (s; OAc), 170.7 (s; OAc-6), 170.7 ppm (s; OAc-6').

^aAromatische Signale des Nebenisomers **166b** in **fetter Schrift**.

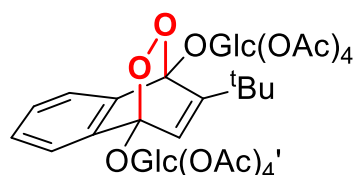
2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**167a**)

Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$

Molare Masse 908.86 g/mol

Ausbeute 0.417 g (0.46 mmol, 46%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 2-*tert*-Butyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**100**, 0.877 g, 1 mmol) und TPP in DCM für 2 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird bei RT entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

R_f = 0.19 (PE/EtOAc 1:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.15 (s, 9H; ^tBu), 1.98 (s, 3H; 3'-OAc), 1.99 (s, 3H; 2-OAc), 2.01 (s, 3H; 3-OAc), 2.02 (2s, 6H; 6'-OAc, 4'-OAc), 2.03 (s, 3H; 4-OAc), 2.06 (s, 3H; 2'-OAc), 2.14 (s, 3H; 6-OAc), 3.81 (ddd, J = 10.0, 5.1, 3.8 Hz, 1H; 5-H), 3.93 (ddd, J = 10.1, 4.5, 3.9 Hz, 1H; 5'-H), 4.15–4.18 (m, 2H; 6a'-H, 6b'-H), 4.21–4.28 (m, 2H; 6a-H, 6b-H), 5.09 (dd, J = 10.1, 9.4 Hz, 1H; 4'-H), 5.13 (dd, J = 10.0, 9.3 Hz, 4-H), 5.19–5.22 (m, 3H; 2'-H, 2-H, 3'-H), 5.28 (d, J = 7.6 Hz, 1H; 1-H), 5.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H; 1'-H), 5.32 (dd, J = 9.7, 9.3 Hz, 1H; 3-H), 6.57 (s, 1H; 3-ArH), 7.25 (ddd, J = 7.6, 7.5, 1.3 Hz, 1H; 7-ArH), 7.31 (ddd, J = 7.6, 7.5, 1.1 Hz, 1H; 6-ArH), 7.41 (ddd, J = 7.5, 1.3, 0.5 Hz, 1H; 5-ArH), 7.94 ppm (ddd, J = 7.5, 1.1, 0.5 Hz, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.8 (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-2), 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-6'), 20.9 (q; OAc-4'), 20.9 (q; OAc-4), 21.0 (q; OAc-2'), 21.0 (q; OAc-6), 28.4 (q; ^tBu), 35.4 (s; ^tBu), 62.8 (t; C-6'), 63.0 (t; C-6), 68.7 (d; C-4'), 68.7 (d; C-4), 70.9 (d; C-2), 71.4 (d; C-2'), 72.4 (d; C-3), 72.9 (d; C-5'), 72.9 (d; C-3'), 72.9 (d; C-5), 97.1 (d; C-1'), 97.3 (d; C-1), 102.4 (s; ArC-4), 107.3 (s; ArC-1), 119.6 (d; ArC-5), 120.8 (d; ArC-8), 124.5 (d; ArC-3), 127.3 (d; ArC-7), 128.0 (d; ArC-6), 137.0 (s; ArC-8a), 140.2 (s; ArC-4a), 161.3 (s; ArC-2), 169.7 (2s; OAc-2, OAc-2'), 169.8 (s; OAc-4), 169.9 (s; OAc-4'), 170.1 (s; OAc-3'), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 (s; OAc-6), 170.8 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br), 2927 (w), 1579 (w), 1395 (m), 1266 (w), 1239 (w), 1147 (m), 1072 (s), 1036 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{NaO}_{22}$ (M^+): 931.2842; gefunden: 931.2842.

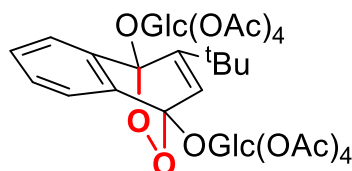
2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**167b**)

Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$

Molare Masse 908.86 g/mol

Ausbeute 0.373 g (0.41 mmol, 41%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 2-*tert*-Butyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin (**100**, 0.877 g, 1 mmol) und TPP in DCM für 2 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

R_f = 0.12 (PE/EtOAc 1:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.15 (s, 9H; ^tBu), 1.98 (s, 3H; 4-OAc), 1.99 (s, 3H; 2'-OAc), 2.00 (s, 3H; 3-OAc), 2.00 (s, 3H; 3'-OAc), 2.01 (s, 3H; 4'-OAc), 2.03 (s, 3H; 6-OAc), 2.05 (s, 3H; 6'-OAc), 2.14 (s, 3H; 2-OAc), 3.70 (ddd, J = 10.1, 4.8, 2.5 Hz, 1H; 5-H), 3.86 (ddd, J = 10.0, 4.5, 2.4 Hz, 1H; 5'-H), 4.06 (dd, J = 12.3, 2.5 Hz, 1H; 6a-H), 4.08 (dd, J = 12.4, 2.4 Hz, 1H; 6a'-H), 4.23 (dd, J = 12.3, 4.8 Hz, 1H; 6b-H), 4.30 (dd, J = 12.4, 2.4 Hz, 6b'-H), 5.13 (dd, J = 10.1, 9.2 Hz, 1H; 4-H), 5.15 (dd, J = 10.0, 9.5 Hz, 1H; 4'-H), 5.23 (dd, J = 9.7, 8.0 Hz, 1H; 2'-H), 5.28 (dd, J = 9.6, 9.2 Hz, 1H; 3-H), 5.29 (d, J = 8.0 Hz, 1H; 1'-H), 5.31 (dd, J = 9.7, 9.5 Hz, 1H; 3'-H), 5.37 (d, J = 8.1 Hz, 1H; 1-H), 5.37 (dd, J = 9.6, 8.1 Hz, 1H; 2-H), 6.28 (s, 1H; 3-ArH), 7.30–7.33 (m, 2H; 6-ArH, 7-ArH), 7.47–7.49 (m, 1H; 5-ArH), 7.64–7.67 ppm (m, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.7 (q; OAc-4), 20.7 (3q; OAc-2', OAc-3, OAc-4'), 20.8 (q; OAc-3'), 20.8 (q; OAc-6), 20.8 (q; OAc-6'), 20.9 (q; OAc-2), 28.2 (q; ^tBu), 35.5 (s; ^tBu), 61.9 (t; C-6), 62.0 (t; C-6'), 68.2 (d; C-4'), 68.6 (d; C-4), 71.6 (d; C-2'), 71.8 (d; C-2), 72.5 (d; C-5), 72.8 (2d; C-5', C-3'), 73.2 (d; C-3), 97.1 (d; C-1), 97.2 (d; C-1'), 103.2 (s; ArC-4), 107.3 (s; ArC-1), 119.9 (d; ArC-5), 120.1 (d; ArC-8), 124.6 (d; ArC-3), 127.3 (d; ArC-7), 128.0 (d; ArC-6), 136.7 (s; ArC-8a), 140.2 (s; ArC-4a), 161.5 (s; ArC-2), 169.1 (s; OAc-2), 169.2 (s; OAc-2'), 169.7 (s; OAc-4'), 169.7 (s; OAc-4), 170.3 (s; OAc-3), 170.3 (s; OAc-3'), 170.7 (s; OAc-6), 170.7 ppm (s; OAc-6'); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br), 2927 (w), 1579 (w), 1395 (m), 1266 (w), 1239 (w), 1147 (m), 1072 (s), 1036 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{NaO}_{22}$ (M^+): 931.2842; gefunden: 931.2852 (F2).

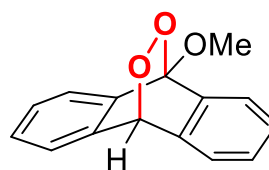
9-Methoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (171)

Summenformel C₁₅H₁₂O₃

Molare Masse 240.26 g/mol

Ausbeute 93%

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9-Methoxyanthracen (**56**, 0.208 g, 1 mmol) und MB in DCM für 1 h bestrahlt.

Das Rohprodukt wird über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gezogen und das Lösungsmittel am Hochvakuum unter Eiskühlung entfernt.

$R_f = 0.36$ (PE/EtOAc 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.02$ (s, 3H; OMe), 5.97 (s, 1H; 10-H), 7.24–7.35 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.40–7.43 (m, 2H; 4-H, 5-H), 7.57–7.60 ppm (m, 2H; 1-H, 8-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 54.4$ (q; OMe), 80.0 (d; C-10), 103.3 (s; C-9), 120.9 (d; C-1, C-8), 123.3 (d; C-4, C-5), 127.7 (d; C-2, C-7), 128.8 (d; C-3, C-6), 137.5 (s; C-4a, C-10a), 139.2 ppm (s; C-8a, C-9a).

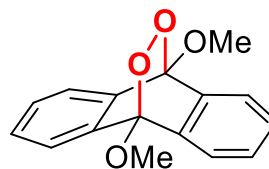
9,10-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (170)

Summenformel C₁₆H₁₄O₄

Molare Masse 270.28 g/mol

Ausbeute 0.265 g (0.98 mmol, 98%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9,10-Dimethoxyanthracen (**58**, 0.238 g, 1 mmol) und MB in DCM für 45 min bestrahlt.

Das Rohprodukt wird über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gezogen und das Lösungsmittel am Hochvakuum unter Eiskühlung entfernt.

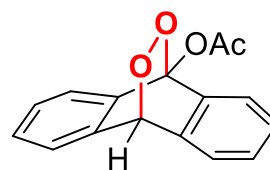
Smp. 146–147 °C (Lit.^[329] 145–146 °C); $R_f = 0.48$ (PE/EtOAc 3:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.00$ (s, 6H; OMe), 7.27–7.30 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.50–7.53 ppm (m, 4H; 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 54.4$ (q; OMe), 102.5 (s; C-9, C-10), 120.8 (d; C-1, C-4, C-5, C-8), 127.5 (d; C-2, C-3, C-6, C-7), 138.8 ppm (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3076$ (m), 3048 (m), 3000 (s), 2958 (s), 2853 (m), 1461 (s), 1230 (s), 1276 (m), 1238 (w), 1071 cm⁻¹ (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₁₆H₁₄O₄ (M⁺): 270.0892, gefunden: 270.0884; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₆H₁₄O₄ (270.28): C 71.10, H 5.22; gefunden: C 71.06, H 5.21.

9-Acetoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**172**)Summenformel $C_{16}H_{12}O_4$

Molare Masse 268.27 g/mol

Ausbeute 0.258 g (0.96 mmol, 96%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9-Acetoxyanthracen (**57**, 0.236 g, 1 mmol) und MB in DCM für 4 h bestrahlt.

Das Rohprodukt wird über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gezogen und das Lösungsmittel am Hochvakuum unter Eiskühlung entfernt.

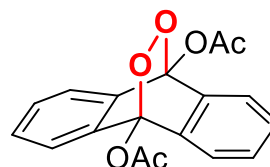
Smp. 114–116 °C; $R_f = 0.19$ ($CHCl_3/PE$ 2:1); 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.46$ (s, 3H; OAc), 6.04 (s, 1H; 10-H), 7.31–7.34 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.44–7.47 ppm (m, 4H; 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.7$ (q; OAc), 80.5 (d; C-10), 102.3 (s; C-9), 121.3 (d; C-1, C-8), 123.6 (d; C-4, C-5), 127.9 (d; C-2, C-7), 128.5 (d; C-3, C-6), 137.2 (s; C-8a, C-9a), 138.7 (s; C-4a, C-10a), 166.8 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3025$ (w), 3015 (w), 1801 (s), 1676 (m), 1564 (w), 1388 (w), 1346 (m), 1185 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $C_{16}H_{12}NaO_4$ ($M + Na^+$): 291.0628; gefunden: 291.0625.

9,10-Diacetoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**173**)Summenformel $C_{18}H_{14}O_6$

Molare Masse 326.30 g/mol

Ausbeute 0.244 g (0.75 mmol, 75%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9,10-Diacetoxyanthracen (**59**, 0.294 g, 1 mmol) und TPP in DCM für 15 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt ($CHCl_3$).

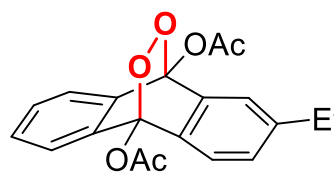
Smp. 132 °C; $R_f = 0.20$ ($CHCl_3$); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.47$ (s, 6H; OAc), 7.29–7.32 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.40–7.43 ppm (m, 4H; 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.5$ (q; OAc), 101.6 (s; C-9, C-10), 120.9 (d; C-1, C-4, C-5, C-8), 127.6 (d; C-2, C-3, C-6, C-7), 136.6 (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 166.0 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3024$ (w), 2999 (w), 1786 (s), 1675 (m), 1588 (w), 1460 (w), 1369 (m), 1285 (m), 1181 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $C_{18}H_{14}NaO_6$ ($M + Na^+/m \cdot z^{-1}$): 349.0683; gefunden: 349.0685; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{18}H_{14}O_6$ (326.30): C 66.26, H 4.32; gefunden: C 66.28, H 4.30.

9,10-Diacetoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxido-2-ethylantracen (**176**)Summenformel $C_{18}H_{14}O_6$

Molare Masse 326.30 g/mol

Ausbeute 0.244 g (0.75 mmol, 75%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9,10-Diacetoxy-2-ethylantracen (**61**, 0.322 g, 1 mmol) und TPP in DCM für 12 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (CHCl₃/PE 4:1).

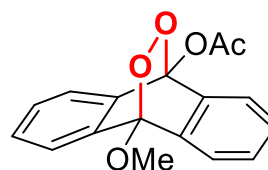
Smp. 110–111 °C; R_f = 0.16 (CHCl₃/PE 4:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 21.21 (t, J = 7.6 Hz, 3H; CH₃), 2.65 (dq, J = 7.6, 0.4 Hz, 2H; CH₂), 2.46 (s, 3H; OAc⁹), 2.48 (s, 3H; OAc¹⁰), 7.12 (ddd, J = 7.8, 1.6, 0.5 Hz, 1H; 3-H), 7.24 (dd, J = 1.6, 0.5 Hz, 1H; 1-H), 7.27–7.30 (m, 2H; 6-H, 7-H), 7.31 (dd, J = 7.8, 0.4 Hz, 1H; 4-H), 7.38–7.42 ppm (m, 2H; 5-H, 8-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 15.5 (q; CH₃), 21.5 (q; OAc⁹), 21.6 (q; OAc¹⁰), 28.9 (t; CH₂), 101.7 (s; C-9a), 101.8 (s; C-10a), 120.4 (d; C-1), 120.7 (d; C-8), 120.9 (d; C-5), 121.0 (d; C-4), 126.9 (d; C-3), 127.4 (d; C-6), 127.5 (d; C-7), 133.8 (s; C-4a), 136.5 (s; C-8a), 136.6 (s; C-9), 136.9 (s; C-10), 144.1 (s; C-2), 166.0 (s; OAc¹⁰), 166.1 ppm (s; OAc⁹); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3026 (m), 2968 (m), 2874 (w), 1783 (s), 1669 (w), 1462 (w), 1369 (m), 1274 (m), 1181 cm⁻¹ (s); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für C₂₀H₁₈O₆ (M⁺): 354.1103; gefunden: 354.1090; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₀H₁₈O₆ (354.36): C 67.79, H 5.12; gefunden: C 67.88, H 4.99.

9-Acetoxy-10-methoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**177**)Summenformel $C_{17}H_{14}O_5$

Molare Masse 298.29 g/mol

Ausbeute 0.278 g (0.93 mmol, 93%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9-Acetoxy-10-Methoxyanthracen (**64**, 0.266 g, 1 mmol) und TPP in DCM für 1.5 h bestrahlt.

Das Rohprodukt wird über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gezogen und das Lösungsmittel am Hochvakuum unter Eiskühlung entfernt.

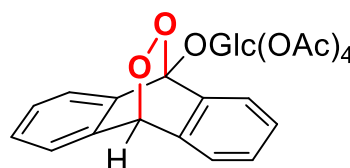
Smp. 113 °C; R_f = 0.21 (PE/EtOAc 4:1); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.45 (s, 6H; OAc), 3.99 (s, 6H; OMe), 7.28–7.35 (m, 4H; 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.39–7.41 (m, 2H; 1-H, 8-H), 7.53–7.54 ppm (m, 2H; 4-H, 5-H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.7 (q; OAc), 54.8 (q; OMe), 101.6 (s; C-9), 103.2 (s; C-10), 121.0 (d; C-4, C-5), 121.2 (d; C-1, C-8), 127.7 (d; C-3, C-6), 128.2 (q; C-2, C-7), 137.8 (s; C-8a, C-9a), 138.4 (s; C-4a, C-10a), 166.8 ppm (s; OAc); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3014 (w), 2947 (w), 1699 (s), 1645 (m), 1415 (w), 1379 (m), 1179 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₁₇H₁₄NaO₅ (M + Na⁺/m · z⁻¹): 321.0733; gefunden: 321.0737; Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₇H₁₄O₅ (298.29): C 68.45, H 4.73; gefunden: C 68.41, H 4.63

9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxoanthracen (180)Summenformel C₂₈H₂₈O₁₂

Molare Masse 556.52 g/mol

Ausbeute 0.477 g (0.86 mmol, 86%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9-(1-*O*-2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**101**, 0.525 g, 1 mmol) und MB in DCM für 1.5 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

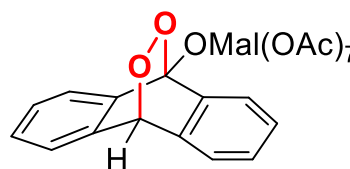
Smp. 156–158 °C; R_f = 0.31 (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]_D^{25} = +7^\circ$, $c = 1.01$, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.97 (s, 3H; 2-OAc), 2.02 (s, 3H; 3-OAc), 2.03 (s, 3H; 4-OAc), 2.11 (s, 3H; 6-OAc), 3.88 (ddd, $J = 10.1, 6.0, 2.4$ Hz, 1H; 5-H), 4.22 (dd, $J = 12.3, 2.4$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.30 (dd, $J = 12.3, 6.0$ Hz, 1H; 6_b-H), 5.18 (dd, $J = 10.1, 9.3$ Hz, 1H; 4-H), 5.32 (dd, $J = 9.7, 9.3$ Hz, 1H; 3-H), 5.34 (dd, $J = 9.7, 7.7$ Hz, 1H; 2-H), 5.50 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H; 1-H), 5.99 (s, 1H; 10-ArH), 7.31–7.36 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.42–7.46 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.58–7.59 (m, 1H; 1-ArH), 7.89–7.92 ppm (m, 1H; 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.8 (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-4), 20.9 (q; OAc-2), 21.0 (q; OAc-6), 62.6 (t; C-6), 68.8 (d; C-4), 71.5 (d; C-2), 72.6 (d; C-3), 72.9 (d; C-5), 80.4 (d; ArC-10), 96.9 (d; C-1), 103.5 (s; ArC-9), 120.5 (d; ArC-1), 121.6 (d; ArC-8), 123.5 (d; ArC-5), 123.6 (d; ArC-4), 128.2 (d; ArC-7), 128.3 (d; ArC-3), 128.4 (d; ArC-2), 128.6 (d; ArC-6), 137.6 (s; ArC-8a), 138.3 (s; ArC-9a), 138.6 (s; ArC-4a), 139.7 (s; ArC-10a), 169.7 (s; OAc-2), 169.9 (s; OAc-4), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 1745 (s), 1462 (w), 1370 (m), 1214 (s), 1067 (m), 1036 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₂₈H₂₈NaO₁₂ (M + Na⁺): 579.1473; gefunden: 579.1497; Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₈H₂₈O₁₂ (556.52): C 60.43, H 5.07; gefunden: C 60.31, H 5.10.

9-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxoanthracen (181)Summenformel C₄₀H₄₄O₂₀

Molare Masse 844.77 g/mol

Ausbeute 0.738 g (0.87 mmol, 87%)

Aussehen farblos, fest



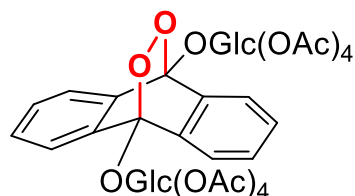
AAV V: Es werden 9-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**102**, 0.813 g, 1 mmol) und MB in DCM für 1.5 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 107–109 °C (Zersetzung); $R_f = 0.22$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{25}_D = +51^\circ$, $c = 1.00$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.96$ (s, 3H; 2-OAc), 1.98 (s, 3H; 3'-OAc), 2.01 (s, 3H; 4'-OAc), 2.04 (s, 3H; 3-OAc), 2.04 (s, 3H; 2'-OAc), 2.08 (s, 3H; 6'-OAc), 2.14 (s, 3H; 6-OAc), 3.88 (ddd, $J = 9.6, 5.8, 2.6$ Hz, 1H; 5-H), 4.04 (ddd, $J = 10.2, 4.5, 2.4$ Hz, 1H; 5'-H), 4.08 (dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 1H; 6_a'-H), 4.13 (dd, $J = 9.6, 8.7$ Hz, 1H; 4-H), 4.24 (dd, $J = 12.4, 4.5$ Hz, 1H; 6_b'-H), 4.33 (dd, $J = 12.1, 5.8$ Hz, 1H; 6_b-H), 4.59 (dd, $J = 12.1, 2.6$ Hz, 1H; 6_a-H), 4.90 (dd, $J = 10.5, 4.0$ Hz, 1H; 2'-H), 5.06 (dd, $J = 10.2, 9.6$ Hz, 1H; 4'-H), 5.21 (dd, $J = 9.3, 7.6$ Hz, 1H; 2-H), 5.34 (dd, $J = 10.5, 9.6$ Hz, 1H; 3'-H), 5.37 (dd, $J = 9.3, 8.7$ Hz, 1H; 3-H), 5.41 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H; 1'-H), 5.52 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H; 1-H), 5.99 (s, 1H; 10-ArH), 7.29–7.35 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.42–7.45 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.55–7.57 (m, 1H; 1-ArH), 7.86–7.88 ppm (m, 1H; 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.8$ (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.9 (q; OAc), 20.9 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 21.1 (q; OAc), 62.0 (t; C-6'), 63.3 (t; C-6), 68.5 (d; C-4'), 69.1 (d; C-5'), 69.6 (d; C-3'), 70.5 (d; C-2'), 72.2 (d; C-2), 73.3 (d; C-5), 73.8 (d; C-4), 74.8 (d; C-3), 80.4 (d; ArC-10), 96.3 (d; C-1'), 96.4 (d; C-1), 103.4 (s; ArC-9), 120.4 (d; ArC-1), 121.5 (d; ArC-8), 123.4 (d; ArC-5), 123.6 (d; ArC-4), 128.2 (d; ArC-7), 128.3 (d; ArC-3), 128.4 (d; ArC-2), 128.5 (d; ArC-6), 137.6 (s; ArC-8a), 138.3 (s; ArC-9a), 138.7 (s; ArC-4a), 139.6 (s; ArC-10a), 169.7 (s; OAc-4'), 169.9 (s; OAc-2), 170.1 (s; OAc-3'), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 (s; OAc-2'), 170.8 (s; OAc-6'), 170.8 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3024$ (w), 1744 (s), 1432 (w), 1369 (m), 1215 (s), 1137 (m), 1030 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{NaO}_{20}$ ($M + \text{Na}^+$): 867.2318; gefunden: 867.2361; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{20}$ (844.77): C 56.87, H 5.25; gefunden: C 56.78, H 5.21.

9,10-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**182**)

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{38}$
Molare Masse	1479.31 g/mol
Ausbeute	0.849 g (0.94 mmol, 94%)
Aussehen	farblos, fest



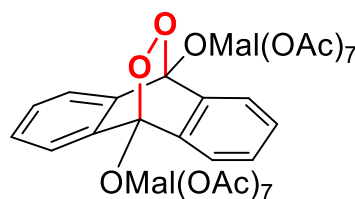
AAV V: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**109**, 0.902 g, 1 mmol) und MB in DCM für 1 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 127–130 °C; $R_f = 0.14$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{25}_D = +6^\circ$, $c = 1.01$, CHCl_3 ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.00$ (s, 6H; 2-OAc), 2.02 (s, 6H; 3-OAc), 2.03 (s, 6H; 4-OAc), 2.11 (s, 6H; 6-OAc), 3.88 (ddd, $J = 10.1, 5.9, 2.4$ Hz, 2H; 5-H), 4.22 (dd, $J = 12.3, 2.4$ Hz, 2H; 6_a-H), 4.30 (dd, $J = 12.3, 5.9$ Hz, 2H; 6_b-H), 5.18 (dd, $J = 10.1, 9.3$ Hz, 2H; 4-H), 5.33 (dd, $J = 9.6, 9.3$ Hz, 2H; 3-H), 5.34 (dd, $J = 9.6, 7.6$ Hz, 2H; 2-H), 5.49 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H; 1-H), 7.32 (ddd, $J = 7.6, 7.5, 1.3$ Hz, 2H; 2-ArH, 7-ArH), 7.36 (ddd, $J = 7.6, 7.4, 1.3$ Hz, 2H; 3-ArH, 6-ArH), 7.58 (ddd, $J = 7.5, 1.3, 0.5$ Hz, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.87 ppm (ddd, $J = 7.4, 1.3, 0.5$ Hz, 2H; 1-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.8$ (q; OAc-3), 20.8 (q; OAc-4), 21.0 (q; OAc-2), 21.0 (q; OAc-6), 62.6 (t; C-6), 68.7 (d; C-4), 71.5 (d; C-2), 72.5 (d; C-3), 73.0 (d; C-5), 96.9 (d; C-1), 103.0 (s; ArC-9, ArC-10), 120.4 (d; ArC-4, ArC-5), 121.5 (d; ArC-1, ArC-8), 128.3 (d; ArC-2, ArC-7), 128.6 (d; ArC-3, ArC-6), 137.0 (s; ArC-8a, ArC-9a), 138.9 (s; ArC-4a, ArC-10a), 169.7 (s; OAc-2), 169.8 (s; OAc-4), 170.2 (s; OAc-3), 170.7 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3024$ (w), 1748 (s), 1462 (w), 1370 (m), 1300 (w), 1213 (s), 1067 (m), 1036 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{NaO}_{22}$ ($M + \text{Na}^+$): 925.2373; gefunden: 925.2394; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_{22}$ (902.81): C 55.88, H 5.14; gefunden: C 56.03, H 5.07.

9,10-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**183**)

Summenformel	$C_{66}H_{78}O_{38}$
Molare Masse	1479.31 g/mol
Ausbeute	1.327 g (0.90 mmol, 90%)
Aussehen	farblos, fest



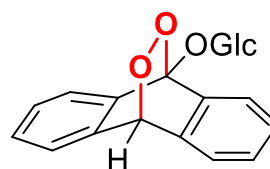
AAV V: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**110**, 1.447 g, 1 mmol) und MB in DCM für 1 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 132–134 °C; R_f = 0.10 (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]^{25}_D$ = +59°, c = 1.01, CHCl₃; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (s, 6H; 3'-OAc), 2.02 (s, 6H; 2'-OAc), 2.04 (s, 6H; 4'-OAc), 2.06 (s, 6H; 3-OAc), 2.06 (s, 6H; 2'-OAc), 2.13 (s, 6H; 6'-OAc), 2.17 (s, 6H; 6-OAc), 3.87 (ddd, J = 9.6, 5.6, 2.7 Hz, 2H; 5-H), 4.01 (ddd, J = 10.2, 4.0, 2.3 Hz, 2H; 5'-H), 4.10 (dd, J = 12.4, 2.3 Hz, 2H; 6_a'-H), 4.15 (dd, J = 9.5, 8.5 Hz, 2H; 4-H), 4.28 (dd, J = 12.4, 4.0 Hz, 2H; 6_b'-H), 4.31 (dd, J = 12.1, 5.6 Hz, 2H; 6_b-H), 4.58 (dd, J = 12.1, 2.7 Hz, 2H; 6_a-H), 4.88 (dd, J = 10.5, 4.0 Hz, 2H; 2'-H), 5.07 (dd, J = 10.2, 9.7 Hz, 2H; 4'-H), 5.21 (dd, J = 9.2, 7.6 Hz, 2H; 2-H), 5.35–5.38 (m, 4H; 3'-H, 3-H), 5.44 (d, J = 4.0 Hz, 2H; 1'-H), 5.50 (d, J = 7.6 Hz, 2H; 1-H), 7.29–7.34 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.54–7.56 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.84–7.85 ppm (m, 2H; 1-ArH, 8-ArH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.6 (2q; 2 x OAc), 20.7 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.8 (q; OAc), 20.9 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 61.6 (t; C-6'), 63.0 (t; C-6), 68.0 (d; C-4'), 68.7 (d; C-5'), 69.3 (d; C-3'), 70.0 (d; C-2'), 71.9 (d; C-2), 73.8 (d; C-5), 72.9 (d; C-4), 74.9 (d; C-3), 95.7 (d; C-1'), 96.0 (d; C-1), 102.6 (s; ArC-9, ArC-10), 120.1 (d; ArC-4, ArC-5), 121.2 (d; ArC-1, ArC-8), 127.9 (d; ArC-2, ArC-7), 128.2 (d; ArC-3, ArC-6), 136.7 (s; ArC-8a, ArC-9a), 138.5 (s; ArC-4a, ArC-10a), 169.5 (s; OAc-4'), 169.7 (s; OAc-2), 169.9 (s; OAc-3'), 170.0 (s; OAc-3), 170.4 (s; OAc-2'), 170.6 (s; OAc-6'), 170.6 ppm (s; OAc-6); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1743 (s), 1369 (m), 1214 (s), 1029 cm⁻¹ (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für C₆₆H₇₈NaO₃₈ (M + Na⁺): 1501.4063; gefunden: 1501.4119; Elementaranalyse berechnet (%) für C₆₆H₇₈O₃₈ (1479.31): C 53.59, H 5.31; gefunden: C 53.63, H 5.40.

9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxoanthracen (**185**)

Summenformel	$C_{20}H_{20}O_8$
Molare Masse	388.37 g/mol
Ausbeute	0.329 g (0.85 mmol, 85%)
Aussehen	farblos, fest



AAV V: Es werden 9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**120**, 0356 g, 1 mmol) und MB in MeOH für 1 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (EtOAc).

Smp. 123–126 °C; $R_f = 0.16$ (EtOAc); $[\alpha]^{25}_D = +60^\circ$, $c = 1.00$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.27$ (ddd, $J = 10.0, 5.4, 2.3$ Hz, 1H; 5-H), 3.43 (dd, $J = 10.0, 9.0$ Hz, 1H; 4-H), 3.44 (dd, $J = 9.0, 8.8$ Hz, 1H; 3-H), 3.60 (dd, $J = 8.8, 7.7$ Hz, 1H; 2-H), 3.71 (dd, $J = 12.1, 5.4$ Hz, 1H; 6_b-H), 3.84 (dd, $J = 12.1, 2.3$ Hz, 1H; 6_a-H), 5.15 (d, $J = 7.67$ Hz, 1H; 1-H), 6.01 (s, 1H; ArH-10), 7.20–7.25 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.29–7.33 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.40–7.43 ppm (m, 1H; 1-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 62.3$ (t; C-6), 71.4 (d; C-4), 74.9 (d; C-2), 77.6 (d; C-3), 78.2 (d; C-5), 99.9 (d; C-1), 102.1 (s; ArC-9), 120.8 (d; ArC-1, ArC-8), 122.9 (d; ArC-4, ArC-5), 127.3 (d; ArC-3, ArC-7), 127.9 (d; ArC-2, ArC-6), 136.9 (s; ArC-8a, ArC-9a), 139.1 ppm (s; ArC-4a, ArC-10a); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3296$ (br), 3108 (w), 2891 (w), 1641 (w), 1312 (m), 1219 (w), 1018 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_8$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 411.1050; gefunden: 411.1043.

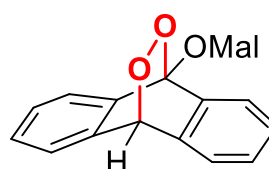
9-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (186)

Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$

Molare Masse 550.51 g/mol

Ausbeute 0.455 g (0.83 mmol, 83%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**121**, 0.519 g, 1 mmol) und MB in MeOH für 1 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase).

Smp. 101–103 °C; $R_f = 0.20$ (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase); $[\alpha]^{24}_D = +49^\circ$, $c = 1.01$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.90$ (ddd, $J = 9.4, 3.6, 2.7$ Hz, 2H; 5'-H), 3.20 (dd, $J = 9.5, 9.0$ Hz, 2H; 4-H), 3.32 (dd, $J = 12.1, 2.7$ Hz, 2H; 6_a'-H), 3.37–3.39 (m, 4H; 6_b'-H, 2'-H), 3.45–3.61 (m, 14H), 4.48 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H; 1-H), 5.11 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 1'-H), 5.99 (s, 1H; ArH-10), 7.22–7.26 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.27–7.31 (m, 2H; 4-ArH, 5-ArH), 7.41–7.44 ppm (m, 1H; 1-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 61.4$ (t; C-6'), 62.8 (t; C-6), 71.4 (d; C-5'), 74.1 (d; C-4'), 74.5 (d; C-2'), 74.6 (d; C-5), 76.0 (d; C-5), 77.7 (d; C-3'), 79.9 (d; C-4), 99.1 (d; C-1'), 99.8 (d; C-1), 102.4 (s; ArC-9), 120.9 (d; ArC-1, ArC-8), 123.0 (d; ArC-4, ArC-5), 127.2 (d; ArC-3, ArC-7), 127.9 (d; ArC-2, ArC-6), 137.1 (s; ArC-8a, ArC-9a), 139.2 ppm (s; ArC-4a, ArC-10a); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3126$ (m), 2941 (w), 1312 (m), 1256 (m), 1220 (w), 1031 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NaO}_{13}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 573.1579; gefunden: 573.1583.

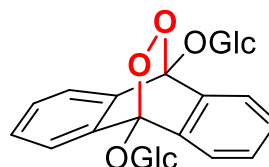
9,10-Bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (187)

Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$

Molare Masse 566.51 g/mol

Ausbeute 0.510 g (0.90 mmol, 90%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen (**122**, 0.535 g, 1 mmol) und MB in MeOH für 1 h bestrahlt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase).

Smp. 119–121 °C; $R_f = 0.23$ (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase); $[\alpha]^{23}_D = +12^\circ$, $c = 0.99$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.29$ (ddd, $J = 9.6, 5.6, 2.1$ Hz, 2H; 5-H), 3.42 (dd, $J = 9.6, 8.9$ Hz, 2H; 4-H), 3.46 (dd, $J = 9.0, 8.9$ Hz, 2H; 3-H), 3.56 (dd, $J = 9.0, 7.8$ Hz, 2H; 2-H), 3.70 (dd, $J = 12.3, 5.6$ Hz, 2H; 6_b-H), 3.87 (dd, $J = 12.3, 2.1$ Hz, 2H; 6_a-H), 5.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; 1-H), 7.24–7.29 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.92–7.97 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 62.5$ (t; C-6), 71.4 (d; C-4), 75.3 (d; C-2), 77.8 (d; C-3), 78.5 (d; C-5), 100.6 (d; C-1), 104.2 (s; ArC-9, ArC-10), 122.1 (d; ArC-4, ArC-5), 122.2 (d; ArC-1, ArC-8), 128.7 (d; ArC-2, ArC-7), 128.9 (d; ArC-3, ArC-6), 139.4 (s; ArC-8a, ArC-9a), 139.6 ppm (s; ArC-4a, ArC-10a); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3319$ (br), 2161 (w), 2.131 (m), 1344 (w), 1098 (s), 1064 (m), 1021 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NaO}_{14}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 589.1528; gefunden: 589.1521.

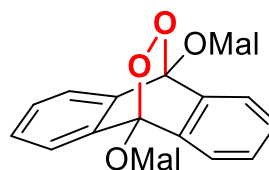
9,10-Bis-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**188**)

Summenformel $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_{24}$

Molare Masse 890.79 g/mol

Ausbeute 0.748 g (0.90 mmol, 84%)

Aussehen farblos, fest



AAV V: Es werden 9,10-Bis-(1-*O*- β -D-maltopyranosyl)-anthracen (**123**, 0.859 g, 1 mmol) und MB in MeOH für 1 h bestrahlt.

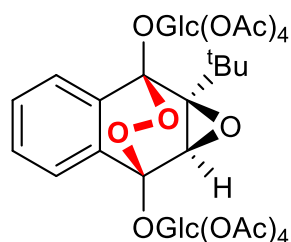
Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase).

Smp. 115–117 °C; $R_f = 0.25$ (EtOAc/MeOH 10:1, Reverse Phase); $[\alpha]^{22}_D = +67^\circ$, $c = 1.01$, MeOH; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.87$ (ddd, $J = 9.2, 3.6, 2.8$ Hz, 2H; 5'-H), 3.21 (dd, $J = 9.4, 9.0$ Hz, 2H; 4-H), 3.31 (dd, $J = 12.2, 2.8$ Hz, 2H; 6_a'-H), 3.37 (dd, $J = 12.2, 3.6$ Hz, 2H; 6_b'-H), 3.38 (dd, $J = 9.7, 3.8$ Hz, 2H; 2'-H), 3.46–3.63 (m, 14H), 4.47 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; 1-H), 5.10 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, 1'-H), 7.23–7.27 (m, 4H; 2-ArH, 3-ArH, 6-ArH, 7-ArH), 7.89–7.94 ppm (m, 4H; 1-ArH, 4-ArH, 5-ArH, 8-ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 61.6$ (t; C-6'), 63.0 (t; C-6), 71.4 (d; C-5'), 74.0 (d; C-4'), 74.6 (2d; C-2', C-5), 76.2 (d; C-5), 77.6 (d; C-3'), 80.2 (d; C-4), 98.3 (d; C-1'), 99.5 (d; C-1), 104.4 (s; ArC-9, ArC-10), 122.2 (d; ArC-4, ArC-5), 122.4 (d; ArC-1, ArC-8), 128.7 (d; ArC-2, ArC-7), 129.1 (d; ArC-3, ArC-6), 139.5 (s; ArC-8a, ArC-9a), 139.9 ppm (s; ArC-4a, ArC-10a); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010$ (w), 2988 (w), 2959 (w), 1367 (m), 1200 (s), 1049 cm^{-1} (s); HRMS (ESI-Q-TOF): m/z berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{NaO}_{24}$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 913.2584, gefunden 913.2590.

9.13 Weitere Verbindungen

(2R,3S)-2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin-2,3-epoxid (**168a**)

Summenformel	C ₄₂ H ₅₂ O ₂₃
Molare Masse	924.86 g/mol
Ausbeute	0.268 g (0.29 mmol, 58%)
Aussehen	farblos, ölig



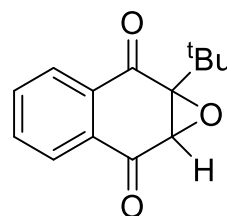
In Anlehnung an die Literatur^[317] wird in einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler 2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidioxidonaphthalin (**167a**, 0.454 g, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer auf 0 °C gekühlten Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (0.259 g, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) versetzt. Die Lösung wird nach 16 h auf RT erwärmt und für weitere 48 h bei RT gerührt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (EtOAc/PE 1:1).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.92 (s, 9H; ^tBu), 1.99 (s, 3H; OAc), 2.02 (s, 3H; OAc), 2.03 (s, 3H; OAc), 2.03 (s, 3H; OAc), 2.04 (s, 3H; OAc), 2.06 (s, 3H; OAc), 2.15 (s, 3H; OAc), 2.18 (s, 3H; OAc), 3.77-3.82 (m, 1H; 5-H), 3.92 (s, 1H; 3-H), 3.93-4.00 (m, 1H; 5'-H), 4.19-4.28 (m, 4H; 6a'-H, 6b'-H, 6a-H, 6b-H), 5.09-5.26 (m, 6H; 1'-H, 2-H, 2'-H, 3'-H, 4-H, 4'-H), 5.32-5.38 (m, 2H; 3-H, 1-H), 7.42-7.57 (m, 3-ArH; 5-ArH, 6-H, 7-ArH), 8.03-8.06 ppm (m, 8-ArH); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.8 (2q; OAc), 20.8 (3q; OAc), 20.8 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 21.0 (q; OAc), 26.5 (q; ^tBu), 32.9 (s; ^tBu), 61.0 (d; C-3), 62.5 (t; C-6'), 62.8 (t; C-6), 68.6 (d; C-4'), 68.9 (d; C-4), 70.9 (d; C-2), 71.3 (d; C-2'), 71.4 (s; ArC-2), 72.4 (d; C-3), 72.6 (d; C-5'), 73.0 (d; C-3'), 73.1 (d; C-5), 97.1 (d; C-1'), 97.1 (d; C-1), 100.1 (s; ArC-4), 106.4 (s; ArC-1), 121.3 (d; ArC-5), 123.5 (d; ArC-8), 129.1 (d; ArC-7), 129.3 (d; ArC-6), 137.0 (d; ArC-8a), 138.4 (s; ArC-4a), 169.6 (s; OAc), 169.9 (3s; OAc), 170.1 (s; OAc), 170.2 (s; OAc), 170.7 (s; OAc), 170.7 ppm (s; OAc-6'); HRMS (ESI-Q-TOF): *m/z* berechnet für C₄₂H₅₂NaO₂₃ (M + Na⁺): 947.2792, gefunden 947.2790.

2-(*tert*-Butyl)-1,4-naphthochinon-2,3-epoxid (**169**)^[321]

Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Molare Masse	230.26 g/mol
Ausbeute	0.443 g (1.92 mmol, 96%)
Aussehen	farblos, fest



In Anlehnung an die Literatur wird in einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler 2-(*tert*-Butyl)-1,4-Naphthochinon (**90**, 0.428 g, 2 mmol) in MeOH (5 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von NaOH (0.800 g, 20 mmol) in Wasser (10 mL) in 15 min zugetropft. Die Lösung wird mit Wasserstoffperoxid-Lösung (35%ig, 0.26 mL) versetzt und 48 h bei RT gerührt.

Das Rohprodukt wird mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Smp. 64–65 °C (Lit.^[396] 65–66 °C); *R*_f = 0.81 (PE/EtOAc 1:1); [α]_D²⁵ = +1°, *c* = 1.00, CHCl₃; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9H; ^tBu), 3.99 (s, 1H; 3-H), 7.67-7.76 (m, 2H; 5-H, 6-H), 7.88-7.91 (m, 1H; 3-H, 5-H), 7.96-7.99 ppm (m, 1H; 8-H);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.3$ (q; *t*-Bu), 33.0 (s; *t*-Bu), 58.8 (d; C-3), 68.4 (s; C-2), 126.3 (d; C-5), 127.8 (d; C-8), 131.3 (s; C-4a), 134.0 (d; C-6), 134.2 (s; C-8a), 134.7 (d; C-7), 191.5 (s; C-1), 192.7 ppm (s; C-4); LRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (M^+): 230; gefunden: 230.

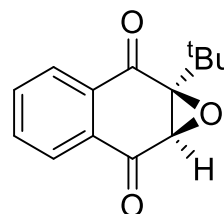
(2*R*,3*S*)-2-(*tert*-Butyl)-1,4-naphthochinon-2,3-epoxid (**169a**)

Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$

Molare Masse 230.26 g/mol

Ausbeute 0.012 g (0.05 mmol, 52%)

Aussehen farblos, fest



In Anlehnung an die Literatur^[397] wird in einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler (2*R*,3*S*)-2-(*tert*-Butyl)-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,4-dihydro-1,4-epidionaphthalin-2,3-epoxid (**168a**, 0.095 g, 0.1 mmol) in DCM (5 mL) gelöst, mit Palladium auf Kohle (10%, 20 mg) versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre für 16 h gerührt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/EtOAc 1:1).

Smp. 61–63 °C (Lit.^[396] 65–66 °C); $R_f = 0.81$ (PE/EtOAc 1:1); $[\alpha]_D^{25} = -22^\circ$, $c = 1.00$, CHCl_3 ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s, 9H; ^1Bu), 3.99 (s, 1H; 3-H), 7.67-7.76 (m, 2H; 5-H, 6-H), 7.88-7.91 (m, 1H; 3-H, 5-H), 7.96-7.99 ppm (m, 1H; 8-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.3$ (q; *t*-Bu), 33.0 (s; *t*-Bu), 58.8 (d; C-3), 68.4 (s; C-2), 126.3 (d; C-5), 127.8 (d; C-8), 131.3 (s; C-4a), 134.0 (d; C-6), 134.2 (s; C-8a), 134.7 (d; C-7), 191.5 (s; C-1), 192.7 ppm (s; C-4); LRMS (GC-TOF): *m/z* berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (M^+): 230; gefunden: 230.

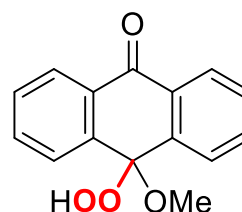
10-Hydroperoxy-10-Methoxyanthron (**207**)

Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$

Molare Masse 256.26 g/mol

Ausbeute 0.124 g (0.48 mmol, 97%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 9,10-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxoanthracen (**170**, 0.135 g, 0.5 mmol) in ACN (9.5 mL) und Wasser (0.5 mL) gelöst, mit 0.1 M Schwefelsäure (0.1 mL, 0.01 mmol) versetzt und für 30 min bei RT gerührt.

Die Lösung wird mit NaHCO_3 neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel wird entfernt.

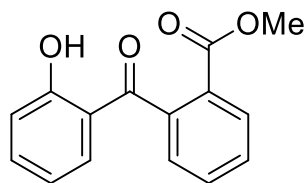
Smp. 181–182 °C (Lit.^[398] 184 °C); $R_f = 0.21$ (PE/EtOAc 3:1); ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.01$ (s, 3H; OMe), 7.53 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.3$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.66 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.4$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.84 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.5$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 8.17 (ddd, $J = 7.8, 1.4, 0.5$ Hz, 2H; 1-H, 8-H), 8.58 ppm (s, 1H; OOH); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 54.4$ (q; OMe), 101.4 (s; C-10), 127.8 (d; C-1, C-8), 128.6 (d; C-4, C-5), 130.6 (d; C-2, C-7), 133.2 (s; C-8a, C-9a), 133.8 (d; C-3, C-6), 137.2 (s; C-4a, C-10a), 182.9 ppm (s; C-9); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3392$ (m), 3077 (w), 1658 (m), 1600 (w), 1458 (w), 1375 (w), 1322 (s), 1284 (s), 1217 (w), 1066 cm^{-1} (m); HRMS (ESI-Q-TOF): *m/z* berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NaO}_4$ ($\text{M} + \text{Na}^+$): 279.0628; gefunden: 279.0629; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (256.26): C 70.31, H 4.72; gefunden: C 70.43, H 4.65.

2-Carbomethoxy-2'-hydroxybenzophenon (**193**)Summenformel $C_{15}H_{12}O_4$

Molare Masse 256.26 g/mol

Ausbeute 0.104 g (0.41 mmol, 81%)

Aussehen farblos, fest



In einer Standardrührapparatur mit Zweihalskolben und Rückflusskühler wird 9,10-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-epidioxidoanthracen (**170**, 0.135 g, 0.5 mmol) in trockenem ACN (10 mL) gelöst, mit konz. Schwefelsäure (0.06 mL, 1 mmol) versetzt und für 4 h bei RT gerührt.

Die Lösung wird mit DCM (50 mL) verdünnt und nacheinander mit Wasser (2 x 25 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt (PE/ $CHCl_3$ 2:1).

Smp. 104 °C (Lit.^[398] 102–103 °C); R_f = 0.13 (PE/EtOAc 2:1); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.70 (s, 3H; OMe), 6.67 (ddd, J = 8.0, 7.2, 1.1 Hz, 1H; 5'-H), 7.06 (ddd, J = 8.4, 1.1, 0.4 Hz, 1H; 3'-H), 7.08 (ddd, J = 8.0, 1.7, 0.4 Hz, 1H; 6'-H), 7.39 (ddd, J = 7.5, 1.3, 0.5 Hz, 1H; 6-H), 7.46 (ddd, J = 8.4, 7.2, 1.7 Hz, 1H; 4'-H), 7.59 (ddd, J = 7.9, 7.5, 1.3 Hz, 1H; 4-H), 7.67 (ddd, J = 7.5, 7.5, 1.3 Hz, 1H; 5-H), 8.10 (ddd, J = 7.9, 1.3, 0.5 Hz, 1H; 3-H), 11.94 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.5 (q; CO_2Me), 118.3 (d; C-3'), 119.0 (d; C-5'), 120.3 (s, C-1'), 127.5 (d; C-6), 128.7 (s; C-2), 130.0 (d; C-4), 130.5 (d; C-3), 132.6 (d; C-6'), 132.7 (d; C-5), 136.5 (d; C-4'), 140.2 (s; C-1), 162.5 (s; C-2'), 166.1 (s; CO_2Me), 203.0 ppm (C=O); IR (film): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 2916 (w), 2848 (w), 1722 (s), 1630 (s), 1576 (m), 1484 (m), 1439 (m), 1332 (m), 1280 (s), 1245 cm^{-1} (m); HRMS (GC-TOF): m/z berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$ ($M^+/m \cdot z^{-1}$): 256.0736; gefunden: 256.0738; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{15}H_{12}O_4$ (256.26): C 70.31, H 4.72; gefunden: C 70.43, H 4.90.

Literaturverzeichnis

- [1] P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3181.
- [2] W. T. Borden, R. Hoffmann, T. Stuyver, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9010.
- [3] R. S. Mulliken, *Nature*, *1928*, 505.
- [4] R. P. Wayne in *Advances in Photochemistry* (Hrsg.: W. A. Noyes, G. S. Hammond, J. N. Pitts), Wiley Interscience, New York, **1969**, S. 311–371.
- [5] S. Beutner, B. Bloedorn, T. Hoffmann, H.-D. Martin in *Methods in Enzymology* (Hrsg.: S. P. Colowick, N. O. Kaplan, L. Packer, H. Sies), Academic Press, San Diego, London, **2000**, S. 226–241.
- [6] B. Kok, *Biochim. Biophys. Acta* **1956**, *21*, 234.
- [7] T. Tyystjärvi, I. Tuominen, M. Herranen, E.-M. Aro, E. Tyystjärvi, *FEBS Lett.* **2002**, *516*, 167.
- [8] Y. Nishiyama, S. I. Allakhverdiev, N. Murata, *Photosyn. Res.* **2005**, *84*, 1.
- [9] I. Vass, S. Styring, T. Hundal, A. Koivuniemi, E. Aro, B. Andersson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1992**, *89*, 1408.
- [10] S. Santabarbara, I. Cazzalini, A. Rivadossi, F. M. Garlaschi, G. Zucchelli, R. C. Jennings, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 613.
- [11] A. Telfer, *Philos. Trans. R. Soc., B* **2002**, *357*, 1431-39; discussion 1439-40, 1469-70.
- [12] J. Cadet, S. Bellon, M. Berger, A.-G. Bourdat, T. Douki, V. Duarte, S. Frelon, D. Gasparutto, E. Muller, J.-L. Ravanat et al., *Biol. Chem.* **2002**, *383*, 933.
- [13] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663.
- [14] M. J. Davies, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *305*, 761.
- [15] J. Krutmann, *J. Dermatol. Sci.* **2000**, *23*, S22-S26.
- [16] R. Bonnett, *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, **2014**.
- [17] S. Karrer, C. Eholzer, G. Ackermann, M. Landthaler, R. M. Szeimies, *Dermatology (Basel, Switz.)* **2001**, *202*, 108.
- [18] F. S. de Rosa, M. V. L. B. Bentley, *Pharm. Res.* **2000**, *17*, 1447.
- [19] Z. Huang, *Photodiagn. Photodyn. Ther.* **2006**, *3*, 3.
- [20] A. E. O'Connor, W. M. Gallagher, A. T. Byrne, *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 1053.
- [21] P. Agostinis, K. Berg, K. A. Cengel, T. H. Foster, A. W. Girotti, S. O. Gollnick, S. M. Hahn, M. R. Hamblin, A. Juzeniene, D. Kessel et al., *Ca-Cancer J. Clin.* **2011**, *61*, 250.
- [22] H. Wiseman, B. Halliwell, *Biochem. J.* **1996**, *313*, 17.
- [23] E. B. Thorgersen, A. Pharo, J. K. Lindstad, G. Bergseth, E. W. Nielsen, K. T. Lappegård, T. E. Mollnes, *Mol. Immunol.* **2007**, *44*, 3968.
- [24] D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer* **2003**, *3*, 380.
- [25] E. Skovsen, J. W. Snyder, J. D. C. Lambert, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8570.
- [26] S. Hatz, L. Poulsen, P. R. Ogilby, *Photochem. Photobiol.* **2008**, *84*, 1284.
- [27] C. A. Robertson, D. H. Evans, H. Abrahamse, *J. Photochem. Photobiol., B* **2009**, *96*, 1.
- [28] W. G. Roberts, K. M. Smith, J. L. McCullough, M. W. Berns, *Photochem. Photobiol.* **1989**, *49*, 431.
- [29] H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3073.

- [30] S. Ben-Shabat, Y. Itagaki, S. Jockusch, J. R. Sparrow, N. J. Turro, K. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 814.
- [31] C. Pierlot, J.-M. Aubry, K. Briviba, H. Sies, P. Di Mascio in *Methods in Enzymology* (Hrsg.: S. P. Colowick, N. O. Kaplan, L. Packer, H. Sies), Academic Press, San Diego, London, **2000**, S. 3–20.
- [32] K. Otsu, K. Sato, Y. Ikeda, H. Imai, Y. Nakagawa, Y. Ohba, J. Fujii, *Biochem. J.* **2005**, *389*, 197.
- [33] K. Otsu, K. Sato, M. Sato, H. Ono, Y. Ohba, Y. Katagata, *Cell. Biol. Int.* **2008**, *32*, 1380.
- [34] W. Fudickar, T. Linker in *Patai's Chemistry of functional groups* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons, [Hoboken, NJ?], **1999-**, S. 1–66.
- [35] R. Schmidt, W. Drews, H. D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2791.
- [36] R. Schmidt, H.-D. Brauer, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 1.
- [37] K. Ono, H. Totani, T. Hiei, A. Yoshino, K. Saito, K. Eguchi, M. Tomura, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9699.
- [38] S. Kolemen, T. Ozdemir, D. Lee, G. M. Kim, T. Karatas, J. Yoon, E. U. Akkaya, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3670.
- [39] M. Bauch, M. Klaper, T. Linker, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*.
- [40] R. Langer, J. Vacanti, *Science* **1993**, *260*, 920.
- [41] G. Vunjak-Novakovic, N. Tandon, A. Godier, R. Maidhof, A. Marsano, T. P. Martens, M. Radisic, *Tissue Eng., Part B* **2010**, *16*, 169.
- [42] S. Benz, S. Nötzli, J. S. Siegel, D. Eberli, H. J. Jessen, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 10171.
- [43] M. A. Filatov, M. O. Senge, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2016**, *1*, 258.
- [44] S. Nonell, C. Flors, *Singlet Oxygen*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2016**.
- [45] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685.
- [46] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, Univ. Science Books, Sausalito, Calif., **2010**.
- [47] P. B. Merkel, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1029.
- [48] Y. Nosaka, T. Daimon, A. Y. Nosaka, Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2917.
- [49] P. F. Conn, W. Schalch, T. G. Truscott, *J. Photochem. Photobiol., B* **1991**, *11*, 41.
- [50] J. R. Lancaster, A. A. Martí, J. López-Gejo, S. Jockusch, N. O'Connor, N. J. Turro, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5509.
- [51] R. Schmidt, E. Afshari, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 788.
- [52] C. A. Long, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2018.
- [53] E. Afshari, R. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 128.
- [54] H. H. Seliger, *Anal. Biochem.* **1960**, *1*, 60.
- [55] A. U. Khan, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *39*, 2105.
- [56] E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2472.
- [57] A. M. CaMinade, F. E. Khatib, M. Koenig, J. M. Aubry, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3203.
- [58] J.-M. Aubry, S. Bouttemy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5286.
- [59] A. Trokiner, A. Bessière, R. Thouvenot, D. Hau, J. Marko, V. Nardello, C. Pierlot, J.-M. Aubry, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 209.
- [60] V. Nardello, J. Barbillat, J. Marko, P. T. Witte, P. L. Alsters, J.-M. Aubry, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 435.
- [61] M. DeRosa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 351.
- [62] R. W. Redmond, J. N. Gamlin, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 391.

- [63] H.-G. Jeong, M.-S. Choi, *Isr. J. Chem.* **2016**, *56*, 110.
- [64] J. J. M. Lamberts, D. C. Neckers, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2183.
- [65] T. Tørring, S. Helmig, P. R. Ogilby, K. V. Gothelf, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1799.
- [66] G. O. Schenck, *Naturwissenschaften*, **1948**, 28.
- [67] M. Stratakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1595.
- [68] A. G. Griesbeck, W. Adam, T. El-Idreesy, O. Krebs in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 1–20.
- [69] A. A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 359.
- [70] E. L. Clennan, A. Pace, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665.
- [71] P. D. Bartlett, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3223.
- [72] H. Paget, *J. Chem. Soc.* **1938**, 829.
- [73] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 157.
- [74] J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 668.
- [75] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071.
- [76] M. Seip, H. D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4486.
- [77] C. J. M. van den Heuvel, J. W. Verhoeven, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1980**, *99*, 280.
- [78] V. Nardello, J.-M. Aubry in *Methods in Enzymology* (Hrsg.: S. P. Colowick, N. O. Kaplan, L. Packer, H. Sies), Academic Press, San Diego, London, **2000**, S. 50–58.
- [79] I. Saito, T. Matsuura, K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3200.
- [80] H. H. Wasserman, D. L. Larsen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 253.
- [81] M. Klaper, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8569.
- [82] I. Saito, R. Nagata, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4231.
- [83] W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13661.
- [84] J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin, N. K. Cuong, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 73.
- [85] H. Fidder, A. Lauer, W. Freyer, B. Koeppel, K. Heyne, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6289.
- [86] T. Linker, W. Fudickar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**.
- [87] W. Fudickar, A. Fery, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9386.
- [88] D. Zehm, W. Fudickar, M. Hans, U. Schilde, A. Kelling, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11429.
- [89] L.-O. Klotz, K.-D. Kröncke, H. Sies, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 88.
- [90] L.-O. Klotz, C. Pellieux, K. Briviba, C. Pierlot, J.-M. Aubry, H. Sies, *Eur. J. Biochem.* **1999**, *260*, 917.
- [91] A. Dewilde, C. Pellieux, C. Pierlot, P. Wattré, J. M. Aubry, *Biol. Chem.* **1998**, *379*, 1377.
- [92] A. Meyer, A. Mokhir, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 12840.
- [93] O. Bagasra, K. R. Prilliman, *J. Mol. Histol.* **2004**, *35*, 545.
- [94] D. Arian, L. Kovbasyuk, A. Mokhir, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3972.
- [95] K. W. Wellington, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20309.
- [96] M. S. Butler, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 162.
- [97] H. G. Cutler, *Biologically active natural products. Potential use in agriculture ; developed from a symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 194th Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, August 30 - September 4, 1987*, 2. Aufl., Washington, D.C., **1991**.
- [98] T. Bililign, B. R. Griffith, J. S. Thorson, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 742.

- [99] A. A. Aszalos, *Antitumor compounds of natural origin*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1981**.
- [100] N. M. Cuong, T. T. Huong, N. T. Son, T. D. Cuong, D. T. Van, P. N. Khanh, V. T. Ha, N. C. T. Tram, P. Q. Long, Y. H. Kim, *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, *64*, 1230.
- [101] H. Harouna, R. Faure, R. Elias, L. Debrauwer, M. Saadou, G. Balansard, G. Boudon, *Phytochemistry* **1995**, *39*, 1483.
- [102] H. Bai, S. Li, F. Yin, L. Hu, *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 1159.
- [103] M.-I. Chung, S.-J. Jou, T.-H. Cheng, C.-N. Lin, F.-N. Ko, C.-M. Teng, *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 313.
- [104] J. T. Garrett, *The Cherokee herbal. Native plant medicine from the four directions*, Bear & Company, Rochester, Vermont, **2003**.
- [105] M. Blaut, A. Braune, S. Wunderlich, P. Sauer, H. Schneider, H. Glatt, *Food. Chem. Toxicol.* **2006**, *44*, 1940.
- [106] M. H. Zenk, *Phytochemistry* **1967**, *6*, 245.
- [107] B. Schmid, I. Kötter, L. Heide, *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **2001**, *57*, 387.
- [108] P. Jones, T. Vogt, *Planta* **2001**, *213*, 164.
- [109] G. Bringmann, A. Irmer, T. Büttner, A. Schaumlöffel, G. Zhang, R. Seupel, D. Feineis, K. Fester, *J. Nat. Prod.* **2016**, *79*, 2094.
- [110] S. R. d. Paiva, M. R. Figueiredo, T. V. Aragão, M. A. C. Kaplan, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **2003**, *98*, 959.
- [111] J. Demma, K. Hallberg, B. Hellman, *Toxicol. In Vitro* **2009**, *23*, 266.
- [112] Y. Zhou, B. Yang, Y. Jiang, Z. Liu, Y. Liu, X. Wang, H. Kuang, *Molecules* **2015**, *20*, 15572.
- [113] A. Alonso, J. Sasin, N. Bottini, I. Friedberg, I. Friedberg, A. Osterman, A. Godzik, T. Hunter, J. Dixon, T. Mustelin, *Cell* **2004**, *117*, 699.
- [114] J. Zhang, Q. Shen, J.-C. Lu, J.-Y. Li, W.-Y. Liu, J.-J. Yang, J. Li, K. Xiao, *Food Chem.* **2010**, *119*, 1491.
- [115] M. Kuhn, A. von Wartburg, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1546.
- [116] K. R. Hande, *Eur. J. Cancer* **1998**, *34*, 1514.
- [117] H. Xu, M. Lv, X. Tian, *Curr. Med. Chem.* **2009**, *16*, 327.
- [118] Y. Pommier, E. Leo, H. Zhang, C. Marchand, *Chem. Biol.* **2010**, *17*, 421.
- [119] T. Onda, E. Toyoda, O. Miyazaki, C. Seno, S. Kagaya, K. Okamoto, K. Nishikawa, *Cancer. Lett.* **2008**, *259*, 99.
- [120] J. M. S. van Maanen, J. Retel, J. de Vries, H. M. Pinedo, *JNCI, J. Natl. Cancer Inst.* **1988**, *80*, 1526.
- [121] M. Gordaliza, P. A. García, J. M. M. del Corral, M. A. Castro, M. A. Gómez-Zurita, *Toxicol.* **2004**, *44*, 441.
- [122] N. Haim, J. Roman, J. Nemeč, B. K. Sinha, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1986**, *135*, 215.
- [123] J. M. S. van Maanen, C. de Ruiter, P. R. Kootstra, M. V. M. Lafleur, J. de Vries, J. Retel, H. M. Pinedo, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.* **1985**, *21*, 1215.
- [124] D.-K. Shi, W. Zhang, N. Ding, M. Li, Y.-X. Li, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *47*, 424.
- [125] Y. Zhao, C. Ni, Y. Zhang, L. Zhu, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **2012**, *345*, 622.
- [126] Y. A. Luqmani, *Med. Princ. Pract.* **2005**, *14 Suppl 1*, 35.
- [127] A. Marusyk, K. Polyak, *Biochim. Biophys. Acta* **2010**, *1805*, 105.
- [128] J.-Y. Chang, H.-P. Hsieh, W.-Y. Pan, J.-P. Liou, S.-J. Bey, L.-T. Chen, J.-F. Liu, J.-S. Song, *Biochem. Pharmacol. (Amsterdam, Neth.)* **2003**, *65*, 2009.
- [129] S. Offermanns, W. Rosenthal (Hrsg.) *Encyclopedia of Molecular Pharmacology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Berlin, Heidelberg, **2008**.

- [130] A. Fujiwara, T. Hoshino, J. W. Westley, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2008**, *3*, 133.
- [131] N. Ashley, J. Poulton, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2009**, *378*, 450.
- [132] G. Minotti, *Arch. Biochem. Biophys.* **1989**, *268*, 398.
- [133] N. R. Bachur, F. Yu, R. Johnson, R. Hickey, Y. Wu, L. Malkas, *Mol. Pharmacol.* **1992**, *41*, 993.
- [134] G. Minotti, P. Menna, E. Salvatorelli, G. Cairo, L. Gianni, *Pharmacol. Rev.* **2004**, *56*, 185.
- [135] T. K. Sethi, B. Basdag, N. Bhatia, J. Moslehi, N. M. Reddy, *Curr. Hematol. Malig. Rep.* **2017**, *12*, 257.
- [136] S. R. Kesler, D. W. Blayney, *JAMA Oncol.* **2016**, *2*, 185.
- [137] R. Hänsel, O. Sticher, E. Steinegger, *Pharmakognosie - Phytopharmazie*, 9. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [138] M. A. Morales, D. Hernández, S. Bustamante, I. Bachiller, A. Rojas, *J. Toxicol.* **2009**, *2009*, 287247.
- [139] J. Lemli, *Pharmacology* **1988**, *36 Suppl 1*, 126.
- [140] M. Dreessen, H. Eyssen, J. Lemli, *J. Pharm. Pharmacol.* **1981**, *33*, 679.
- [141] P. de Witte, L. Lemli, *Hepato-Gastroenterology* **1990**, *37*, 601.
- [142] O. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 411.
- [143] S. Ebel, M. Kaal, *Planta Med.* **1980**, *40*, 271.
- [144] S. Gao, M. Hu, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2010**, *10*, 550.
- [145] O. Warburg, *Science* **1956**, *123*, 309.
- [146] M. Lopez-Lazaro, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2008**, *8*, 305.
- [147] M. Kunkel, T. E. Reichert, P. Benz, H.-A. Lehr, J.-H. Jeong, S. Wieand, P. Bartenstein, W. Wagner, T. L. Whiteside, *Cancer* **2003**, *97*, 1015.
- [148] N. Schellmann, P. M. Deckert, D. Bachran, H. Fuchs, C. Bachran, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2010**, *10*, 887.
- [149] L. F. Tietze, J. M. von Hof, M. Müller, B. Krewer, I. Schuberth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 7336.
- [150] L. F. Tietze, K. Schmuck, H. J. Schuster, M. Müller, I. Schuberth, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1922.
- [151] D. Siegel, C. Yan, D. Ross, *Biochem. Pharmacol. (Amsterdam, Neth.)* **2012**, *83*, 1033.
- [152] R. H. Thomson in *Naturally Occurring Quinones IV. Recent advances* (Hrsg.: R. H. Thomson), Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**, S. 112–308.
- [153] T. Kometani, Y. Takeuchi, E. Yoshii, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2630.
- [154] S. M. Rich, F. H. Leendertz, G. Xu, M. LeBreton, C. F. Djoko, M. N. Aminake, E. E. Takang, J. L. D. Diffo, B. L. Pike, B. M. Rosenthal et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 14902.
- [155] K. L. Rinehart, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 57.
- [156] W. Lester, *Annu. Rev. Microbiol.* **1972**, *26*, 85.
- [157] C. Vermeer, L. Braam, *J. Bone Miner. Metab.* **2001**, *19*, 201.
- [158] H. Thor, M. T. Smith, P. Hartzell, G. Bellomo, S. A. Jewell, S. Orrenius, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 12419.
- [159] C. V. Prasad, V. L. Nayak, S. Ramakrishna, U. V. Mallavadhani, *Chem. Biol. Drug. Des.* **2017**.
- [160] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
- [161] L. D. Lavis, R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.* **2008**, *3*, 142.
- [162] D. J. Crouse, S. L. Hurlbut, D. M. S. Wheeler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 374.
- [163] F. Saadati, H. Meftah-Booshehri, *Synlett* **2013**, *24*, 1702.
- [164] S. Fujii, A. Shimizu, N. Takeda, K. Oguchi, T. Katsurai, H. Shirakawa, M. Komai, H. Kagechika, *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 2344.

- [165] R. Munday, *Free Radical Biol. Med.* **1997**, *22*, 689.
- [166] A. Tomatsu, S. Takemura, K. Hashimoto, M. Nakata, *Synlett* **1999**, *1999*, 1474.
- [167] P. M. Alvey, J. J. Reczek, V. Lynch, B. L. Iverson, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7682.
- [168] R. Velasco, C. Silva López, O. Nieto Faza, R. Sanz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15058.
- [169] J. Vitz, *Dissertation*, Universität Paderborn, Paderborn, **2004**.
- [170] L. I. Pilkington, D. Barker, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1037.
- [171] T. Kumamoto, N. Aoyama, S. Nakano, T. Ishikawa, S. Narimatsu, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 791.
- [172] I. Fleming, *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, Wiley, London, **2007**.
- [173] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [174] B. Rusakowicz, A. C. Testa, *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- [175] E. Collado-Fregoso, J. S. Zugazagoitia, E. F. Plaza-Medina, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498.
- [176] F. Xu, Y. Jia, Q. Wen, X. Wang, L. Zhang, Y. Zhang, K. Yang, W. Xu, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *64*, 377.
- [177] O. F. Mohammed, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3823.
- [178] M. O. Forster, *Nature* **1921**, *108*, 108.
- [179] H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry. Raw Materials · Processes · Products*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [180] G. Vaubel, H. Baessler, *Phys. Lett. A* **1968**, *27*, 328.
- [181] W. R. Dawson, M. W. Windsor, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251.
- [182] F. Bolletta, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, S. Romano, N. Zaccheroni, L. Canovese, G. Chessa, C. Santo, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4078.
- [183] H. Lu, B. Xu, Y. Dong, F. Chen, Y. Li, Z. Li, J. He, H. Li, W. Tian, *Langmuir* **2010**, *26*, 6838.
- [184] J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3201.
- [185] S. Miyata, *Organic electroluminescent materials and devices*, Gordon and Breach, Amsterdam u.a., **1997**.
- [186] C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9101.
- [187] D. S. Chung, J. W. Park, J.-H. Park, D. Moon, G. H. Kim, H.-S. Lee, D. H. Lee, H.-K. Shim, S.-K. Kwon, C. E. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 524.
- [188] H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Anthraquinone Dyes and Intermediates*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [189] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962.
- [190] M. Pickhardt, Z. Gazova, M. von Bergen, I. Khlistunova, Y. Wang, A. Hascher, E.-M. Mandelkow, J. Biernat, E. Mandelkow, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 3628.
- [191] P. Lei, S. Ayton, D. I. Finkelstein, P. A. Adlard, C. L. Masters, A. I. Bush, *Int. J. Biochem. Cell. Biol.* **2010**, *42*, 1775.
- [192] S. A. Müller-Lissner, *Pharmacology* **1993**, *47*, 138.
- [193] A. Menter, N. J. Korman, C. A. Elmets, S. R. Feldman, J. M. Gelfand, K. B. Gordon, A. Gottlieb, J. Y. M. Koo, M. Lebwohl, H. W. Lim et al., *J. Am. Acad. Dermatol.* **2009**, *60*, 643.
- [194] M. Durdu, D. Özcan, M. Baba, D. Seçkin, *J. Am. Acad. Dermatol.* **2015**, *72*, 640.
- [195] H.-G. Korth, P. Mulder, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7674.
- [196] K. H. Meyer, A. Sander, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1913**, *396*, 133.

- [197] H. Baba, T. Takemura, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4779.
- [198] H. Sterk, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 916.
- [199] T. Takemura, H. Baba, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5311.
- [200] H. O. House, D. Koepsell, W. Jaeger, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1167.
- [201] J. S. Meek, P. A. Monroe, C. J. Bouboulis, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2572.
- [202] S. G. Semenov, M. V. Makarova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 843.
- [203] R. Uddin, P. Hodge, M. S. Chisholm, P. Eustace, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 527.
- [204] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191.
- [205] L. F. Fieser, H. Heymann, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 376.
- [206] S. E. Branz, J. A. Carr, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 441.
- [207] E. Elhalem, B. N. Bailey, R. Docampo, I. Ujváry, S. H. Szajnman, J. B. Rodriguez, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3984.
- [208] A. Hantzsch, A. Korczyński, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 1216.
- [209] J. Meisenheimer, E. Connerade, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 133.
- [210] P. J. Baldry, A. R. Forrester, M. M. Ogilvy, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2035.
- [211] P. L. Julian, W. Cole, G. Diemer, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1721.
- [212] J. Rigaudy, A. M. Seuleiman, N. K. Cuong, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3157.
- [213] D. Crich, N. S. Chandrasekera, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5386.
- [214] E. P. Painter, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1137.
- [215] J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* **1955**, *36*, 1102.
- [216] E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5019.
- [217] T. Bieg, W. Szeja, *Synthesis* **1985**, *1985*, 76.
- [218] D. Sparfel, F. Gobert, J. Rigaudy, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2225.
- [219] C. S. Rye, S. G. Withers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9756.
- [220] W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957.
- [221] K. Igarashi in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 34 (Hrsg.: D. Horton, R. S. Tipson), Academic Press, New York, **1977**, S. 243–283.
- [222] S. Chittaboina, B. Hodges, Q. Wang, *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 35.
- [223] G. Excoffier, D. Gagnaire, J.-P. Utille, *Carbohydr. Res.* **1975**, *39*, 368.
- [224] A. Nudelman, J. Herzig, H. E. Gottlieb, E. Keinan, J. Sterling, *Carbohydr. Res.* **1987**, *162*, 145.
- [225] T. Sambaiyah, P. Fanwick, M. Cushman, *Synthesis* **2001**, *2001*.
- [226] J. Conchie, G. A. Levvy, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 345.
- [227] R. M. Rowell, M. S. Feather, *Carbohydr. Res.* **1967**, *4*, 486.
- [228] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 763.
- [229] M. Jacobsson, J. Malmberg, U. Ellervik, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1266.
- [230] B. Vermes, O. Seligmann, H. Wagner, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3087.
- [231] J. Dang, H. Liu, X. Yang, Y. Zhang, Y. Xie, Y. Li, J. Pu, J. Liao, Y. Yuan, F. Liao, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 646.
- [232] M. Takai, Y. Uehara, J. A. Beisler, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 549.
- [233] L. Yu, M. Huang, P. G. Wang, X. Zeng, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 8979.
- [234] C.-S. Tsai, Y.-K. Li, L.-C. Lo, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3607.

- [235] X. Sun, L. Ji, S. Ren, S. Wan, T. Jiang, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 4116.
- [236] Y. S. Lee, E. S. Rho, Y. K. Min, B. T. Kim, K. H. Kim, *J. Carbohydr. Chem.* **2001**, *20*, 503.
- [237] Y. Li, H. Mo, G. Lian, B. Yu, *Carbohydr. Res.* **2012**, *363*, 14.
- [238] T. Nukada, A. Bérces, D. M. Whitfield, *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 765.
- [239] A. Michael, *Am. Chem. J.* **1879**, *1*, 305–312.
- [240] F. Ballardie, B. Capon, J. D. G. Sutherland, D. Cocker, M. Sinnott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2418.
- [241] R. U. Lemieux, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*.
- [242] J. M. J. Fréchet, H. H. Baer, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 670.
- [243] B. Capon, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 407.
- [244] J. March, *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**.
- [245] H. Paulsen, C.-P. Herold, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2450.
- [246] H. Kunz, A. Harreus, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *1982*, 41.
- [247] P. Zimmermann, R. Sommer, T. Bär, R. R. Schmidt, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, *7*, 435.
- [248] Z. Yang, W. Lin, B. Yu, *Carbohydr. Res.* **2000**, *329*, 879.
- [249] J. Banoub, D. R. Bundle, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2091.
- [250] R. H. Shah, O. P. Bahl, *Carbohydr. Res.* **1979**, *74*, 105.
- [251] H. P. Kleine, D. V. Weinberg, R. J. Kaufman, R. S. Sidhu, *Carbohydr. Res.* **1985**, *142*, 333.
- [252] V. M. Sokolov, V. I. Zakharov, E. P. Studentsov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, *72*, 806.
- [253] G.-J. Boons (Hrsg.) *Carbohydrate chemistry*, Blackie Acad. & Professional, London, **1998**.
- [254] N. Jacobsen, K. Torssell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 135.
- [255] F. Coppa, F. Fontana, E. Lazzarini, F. Minisci, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1299.
- [256] J. M. Anderson, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1651.
- [257] J. H. Gardner, T. F. McDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 857.
- [258] N. Nowrouzi, A. M. Mehranpour, E. Bashiri, Z. Shayan, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4841.
- [259] G. S. Panson, C. E. Weill, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 120.
- [260] G. Zemplén, E. Pacsu, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, *62*, 1613.
- [261] S. Sahoo, N. Kumar, C. Bhattacharya, S. S. Sagiri, K. Jain, K. Pal, S. S. Ray, B. Nayak, *Des. Monomers Polym.* **2011**, *14*, 95.
- [262] S. S. Sagiri, B. Behera, R. R. Rafanan, C. Bhattacharya, K. Pal, I. Banerjee, D. Rousseau, *Soft Mater.* **2013**, *12*, 47.
- [263] O. Gronwald, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4328.
- [264] S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973.
- [265] R. N. Jones, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 353.
- [266] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of organic compounds*, Wiley, New York NY u.a., **1994**.
- [267] C. Li, M. Numata, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Asian. J.* **2006**, *1*, 95.
- [268] J. Cui, A. Liu, Y. Guan, J. Zheng, Z. Shen, X. Wan, *Langmuir* **2010**, *26*, 3615.
- [269] R. G. Weiss, P. Terech (Hrsg.) *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [270] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.

- [271] Y. Zhang, H. Xu, X. Ma, Z. Shi, J. Yin, X. Jiang, *Macromol. Rapid. Commun.* **2016**, *37*, 998.
- [272] N. J. Turro, M. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7218.
- [273] J.-M. Aubry, B. Mandard-Cazin, M. Rougee, R. V. Bensasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9159.
- [274] C. W. Jefford, J.-C. Rossier, S. Kohmoto, J. Boukouvalas, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1804.
- [275] E. Vogel, A. Breuer, C.-D. Sommerfeld, R. E. Davis, L.-K. Liu, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 175.
- [276] G. Klopmann, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, **1974**.
- [277] J. Rigaudy, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*.
- [278] C. W. Jefford, D. Jaggi, J. Boukouvalas, S. Kohmoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6497.
- [279] T. Linker, L. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1971.
- [280] P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2069.
- [281] L. R. Cohen, L. A. Peña, A. J. Seidl, J. M. Olsen, J. Wekselbaum, P. E. Hoggard, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 1159.
- [282] T. A. Jenny, N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2923.
- [283] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19331.
- [284] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Wallingford CT, **2013**.
- [285] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [286] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [287] B. Stevens, S. R. Perez, J. A. Ors, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6846.
- [288] E. Lippert, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 602.
- [289] J. Griffiths, K.-Y. Chu, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 676.
- [290] C. Pierlot, J.-M. Aubry, *Chem. Commun.* **1997**, 2289.
- [291] M. Govindarajan, M. Karabacak, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *85*, 251.
- [292] T. Fournier, S. M. Tavender, A. W. Parker, G. D. Scholes, D. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- [293] J. J. Mikula, R. W. Anderson, L. E. Harris, E. W. Stuebing, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- [294] N. J. Bunce, S. R. Cater, J. C. Scaiano, L. J. Johnston, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4214.
- [295] H. H. Wasserman, K. B. Wiberg, D. L. Larsen, J. Parr, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 105.
- [296] V. Balasubramanian, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 567.
- [297] J. Packer, J. Vaughan, E. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 905.
- [298] D. M. Speros, F. D. Rossini, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1723.
- [299] M. Elrod, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 40.
- [300] B. Roósz, C. Visy, I. Nagypál, *ChemTexts* **2016**, *2*.
- [301] H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *3*, 107.

- [302] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.
- [303] B. Mennucci, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386.
- [304] C. Peng, H. Bernhard Schlegel, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 449.
- [305] M. Bauch, A. Krtitschka, T. Linker, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3734.
- [306] C. Rietze, E. Titov, S. Lindner, P. Saalfrank, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 314002.
- [307] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12771.
- [308] G. Cruciani (Hrsg.) *Methods and principles in medicinal chemistry*, v. 27, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [309] G. R. Martinez, J.-L. Ravanat, M. H. G. Medeiros, J. Cadet, P. Di Mascio, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10212.
- [310] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92.
- [311] N. J. Turro, M.-F. Chow, J. Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1300.
- [312] S. W. Benson, E. H. O'Neal, *Kinetic Data On Unimolecular Gas Phase Unimolecular Reactions*, Natl. Stand. Ref. Data Ser., USA., Natl. Bur. Stand., **1971**.
- [313] W. Adam, E. M. Peters, K. Peters, M. Prein, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6686.
- [314] M. Klaper, T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11896.
- [315] S. Tian, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, T. Hou, *Mol. Pharm.* **2011**, *8*, 841.
- [316] G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1925**, *11*, 179.
- [317] A. Bunge, H.-J. Hamann, E. McCalmont, J. Liebscher, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4629.
- [318] H. Hart, M. Verma, I. Wang, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3418.
- [319] H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, Springer US, Boston, MA, **1977**.
- [320] P. D. Bartlett, W. P. Giddings, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1240.
- [321] G. Fioroni, F. Fringuelli, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Green Chem* **2003**, *5*, 425.
- [322] C. Bonini, G. Righi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4981.
- [323] C. Dufraisse, *Bull. Soc. chim* **1939**, 422.
- [324] E. J. Bowen, *Discuss. Faraday Soc.* **1953**, *14*, 143.
- [325] S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7509.
- [326] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 1179.
- [327] W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 1771.
- [328] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416.
- [329] D. Sparfel, J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, *1972*, 3441.
- [330] M. Presselt, W. Dehaen, W. Maes, A. Klamt, T. Martínez, W. J. D. Beenken, M. Kruk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14096.
- [331] N. R. de Tacconi, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2486.
- [332] R. Castro-Olivares, G. Günther, A. L. Zanocco, E. Lemp, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *207*, 160.
- [333] A. T. Taguchi, P. J. O'Malley, C. A. Wraight, S. A. Dikanov, *Biochemistry* **2013**, *52*, 4648.
- [334] A. L. Esteban, M. P. Galache, E. Diez, R. R. Biekofsky, R. H. Contreras, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 199.
- [335] K. B. Everard, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 16.
- [336] Y. Chung, B. F. Duerr, T. A. McKelvey, P. Nanjappan, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1018.
- [337] J. Franck, E. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 120.

- [338] K. Hamanoue, M. Amano, M. Kimoto, Y. Kajiwara, T. Nakayama, H. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5993.
- [339] K. Hamanoue, T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 165.
- [340] K. Hamanoue, T. Nakayama, K. Kajiwara, S. Yamanaka, K. Ushida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- [341] G. Stewart, Y. Jiao, E. J. Valente, P. P. Fu, T. Li, Z. Hu, H. Yu, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *201*, 39.
- [342] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free radicals in organic chemistry*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [343] J. Rigaudy, A. Defoin, J. Baranne-Lafont, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 413.
- [344] H. Zipse in *Topics in Current Chemistry, Vol. 263* (Hrsg.: A. Gansäuer, A. Barchuk), Springer, Berlin, **2006**, S. 163–189.
- [345] M. Klaper, P. Wessig, T. Linker, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 1210.
- [346] N. Kornblum, H. E. DeLaMare, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 880.
- [347] G. Su, Y. Wei, M. Guo, *Am. J. Anal. Chem.* **2011**, *02*, 879.
- [348] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 737.
- [349] G. Singh, A. K. Verma, V. Kumar, *3 Biotech* **2016**, *6*, 3.
- [350] P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3423.
- [351] H. Hofmann, H. Djafari, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, *1985*, 599.
- [352] J. M. Wallis, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8207.
- [353] A. Inoue, N. Kuroki, K. Konishi, *Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A* **1959**, *8*, 31.
- [354] H. Brockmann, H. Greve, W. Waldmüller, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1436.
- [355] L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3165.
- [356] K. Maruyama, T. Tobimatsu, Y. Naruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1143.
- [357] T. Nguyen Van, B. Kesteleyn, N. de Kimpe, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4213.
- [358] R. L. Dannley, M. Gippin, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 332.
- [359] A. Fischer, M. A. Riddolls, J. Vaughan, *J. Chem. Soc., B*: **1966**, 106.
- [360] S.-I. Murahashi, N. Miyaguchi, S. Noda, T. Naota, A. Fujii, Y. Inubushi, N. Komiya, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5355.
- [361] J. R. Grunwell, A. Karipides, C. T. Wigal, S. W. Heinzman, J. Parlow, J. A. Surso, L. Clayton, F. J. Fleitz, M. Daffner, J. E. Stevens, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 91.
- [362] J. Carnduff, D. G. Leppard, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 822.
- [363] A. Mielert, C. Braig, J. Sauer, J. Martelli, R. Sustmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, *1980*, 954.
- [364] K. H. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *379*, 37.
- [365] L. F. Fieser, S. T. Putnam, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1038.
- [366] S. E. Branz, K. Jin, Y. Liu, T. N. Dao, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, *24*, 127.
- [367] J. C. Fleming, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3962.
- [368] K. H. Meyer, *Org. Synth.* **1928**, *8*, 78.
- [369] Y. M. Atroshchenko, S. S. Gitis, Y. A. Kaminskii, *Russ. J. Org. Chem.* **1988**, *24*, 573.
- [370] J. Meisenheimer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *323*, 205.
- [371] E. de Barry Barnett, J. W. Cook, M. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Trans.* **1923**, *123*, 1994.
- [372] H. Bredereck, A. Wagner, G. Hagelloch, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 515.
- [373] L.-X. Wang, N. Sakairi, H. Kuzuhara, *Carbohydr. Res.* **1991**, *219*, 133.

- [374] F. Weygand, H. Ziemann, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2534.
- [375] H. Bredereck, G. Höschle, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 47.
- [376] X. Nie, G. Wang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8687.
- [377] G. J. L. Bernardes, E. J. Grayson, S. Thompson, J. M. Chalker, J. C. Errey, F. El Oualid, T. D. W. Claridge, B. G. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2244.
- [378] L. Ban, M. Mrksich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3396.
- [379] W. Pilgrim, P. V. Murphy, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6747.
- [380] J. C. Sowden, A. S. Spriggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2503.
- [381] F. Dasgupta, P. P. Singh, H. C. Srivastava, *Carbohydr. Res.* **1980**, *80*, 346.
- [382] L. Gardossi, R. Khan, P. A. Konowicz, L. Gropen, B. S. Paulsen, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1999**, *6*, 89.
- [383] N. S. Mani, P. P. Kanakamma, *Synth. Commun.* **2006**, *22*, 2175.
- [384] V. Lainé, A. Coste-Sarguet, A. Gabelle, J. Defaye, B. Perly, F. Djedäini-Pilard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, *192*, 1479.
- [385] Y. Su, J. Xie, Y. Wang, X. Hu, X. Lin, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2713.
- [386] R. R. Schmidt, J. Michel, M. Roos, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 1343.
- [387] M. Yamaguchi, A. Horiguchi, A. Fukuda, T. Minami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1079.
- [388] E. Smits, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellogg, H. A. van Doren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, *260*, 2873.
- [389] W. A. Bonner, M. M. J. Kubitshek, R. W. Drisko, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5082.
- [390] H. G. Thomas, J.-L. Miesusset, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5124.
- [391] B. Riegel, P. G. Smith, C. E. Schweitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1231.
- [392] B. Capon, W. G. Overend, M. Sobell, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5172.
- [393] C.-B. Cui, Y. Tezuka, H. Yamashita, T. Kikuchi, H. Nakano, T. Tamaoki, J.-H. Park, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 1491.
- [394] M.-J. Liou, P.-L. Wu, T.-S. Wu, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 276.
- [395] E. Glaser, A. C. Thaler, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1926**, *264*, 228.
- [396] H. Pluim, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2498.
- [397] M. Sasaoka, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 368.
- [398] J. Santamaria, J. Rigaudy, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2453.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Torsten Linker bedanken. Er hat mir die Möglichkeit gegeben diese Arbeit anzufertigen. Sein hohes Interesse und die vielen hilfreichen Gespräche haben maßgeblich zum Gelingen der gesteckten Ziele beigetragen. Ich durfte schon früh in meinem Studium aktives Mitglied seiner Arbeitsgruppe sein und habe bis heute stets eine konstruktive Zusammenarbeit und sehr viel Unterstützung von ihm erfahren. Ich möchte meinen Dank besonders für das letzte Jahr meiner Promotion hervorheben, in dem Prof. Dr. Torsten Linker in Zeiten meines persönlichen beruflichen Umbruchs das Verständnis und die Geduld aufgebracht hat, mich meine Dissertation abschließen zu lassen.

Außerdem möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Pablo Wessig für seine Tätigkeit als Gutachter meiner Dissertation und die gute Zusammenarbeit zwischen unseren Arbeitsgruppen bedanken. Weiterhin gilt mein besonderer Dank ebenfalls Herrn Prof. Dr. Axel. G. Griesbeck für die Begutachtung meiner Dissertation.

Darüber hinaus gilt meine Dankbarkeit den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der gesamten Arbeitsgruppe. Als erstes möchte ich hier Dr. Matthias Klaper nennen, den ich bis heute meinen Freund nenne und von dem ich während meiner Zeit an der Universität Potsdam viel Wertvolles gelernt habe. Auch Dr. Werner Fudickar stellt für mich eine wichtige Bezugsperson dar, bei der ich in vielen unterhaltsamen Gesprächen vor allem Unterstützung fand. Weiterhin gilt mein Dank Yasemine, Tobias, Melanie, Frau Hannemann und Frau Patzelt, auf die ich stets zählen konnte.

Ein wichtiger Pfeiler für den Erfolg meiner Arbeit ist die Arbeitsgruppe der analytischen Chemie um Prof. Dr. Heiko Möller. Hier möchte ich besonders Frau Krtitschka hervorheben, die mir bei so manchen tagesfüllenden NMR-Experimenten eine sehr große Unterstützung war. Aber auch Frau Fürstenberg, Frau Dr. Starke, Herr Koch und Herr Heydenreich sollen mit besonderem Dank erwähnt werden.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Hier habe ich ausschließlich Unterstützung und Verständnis für die vielen Wochen und Monate erfahren, in denen ich nicht die angemessene Zeit für sie aufbringen konnte. Mein größter Dank gilt aber meiner Partnerin Janine. Ohne sie wäre mein Leben vor allem in der letzten Phase meiner Promotion ein deutlich schwierigeres gewesen, da sie mir stets den Rücken freigehalten und uneingeschränktes Verständnis gezeigt hat.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift (Marcel Bauch)

Anhang

DFT-Berechnungen

Für die Berechnung der Strukturen wurden das Programm Gaussian 09, das Verfahren B3LYP sowie der Basissatz 6-31G* verwendet. Weiterhin wurde der SCRF-Ansatz (Self Consistent Reaction Field) mit der PCM-Methode (Polarizable Continuum Model) sowie Dichlormethan als Lösungsmittel genutzt. Energieminima wurden mittels einer Frequenzanalyse berechnet und zeigten keine virtuellen Frequenzen. Die Übergangszustände wurden mittels der ModRedundant-Input-Sequenz, der STQN-Methode (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) sowie der QST3-Option bestimmt. Alle Übergangszustände zeigen genau eine virtuelle Frequenz.

Optimierte Geometrien der berechneten Strukturen

1,4-Dimethylnaphthalin

Parental (126)			Übergangszustand			EPO (130)					
C	-0.63646	3.12287	-0.09326	C	-0.63580	3.11302	0.09961	C	-0.60559	3.00099	0.44399
C	0.54193	2.40835	-0.05364	C	0.52440	2.43370	-0.32660	C	0.42172	2.40096	-0.49764
C	0.55505	0.99615	0.03049	C	0.54934	1.06184	-0.25580	C	0.44448	1.06702	-0.47697
C	-0.60986	0.26025	0.07687	C	-0.61213	0.35149	0.19769	C	-0.56232	0.46182	0.48341
C	-3.10489	0.27441	0.08229	C	-3.11722	0.28558	-0.04332	C	-3.11286	0.27381	-0.04900
C	-4.30438	0.95264	0.04500	C	-4.32171	0.96594	-0.14676	C	-4.30915	0.95839	-0.30699
C	-4.31748	2.36298	-0.03884	C	-4.33722	2.37031	-0.15382	C	-4.33286	2.35233	-0.32938
C	-3.13087	3.06309	-0.08337	C	-3.15107	3.08463	-0.06240	C	-3.16073	3.08518	-0.09388
C	-1.87402	2.39773	-0.04697	C	-1.91579	2.41208	0.01248	C	-1.97098	2.40555	0.14074
C	-1.86072	0.96270	0.03823	C	-1.90094	0.99235	0.02026	C	-1.94701	1.00069	0.16294
C	-0.61551	4.63024	-0.18329	H	-3.11236	-0.79957	-0.03061	H	-3.10396	-0.81202	-0.02575
H	1.48985	2.94051	-0.08780	H	-5.25293	0.41163	-0.22029	H	-5.22105	0.39691	-0.49080
H	1.51274	0.48143	0.05893	H	-5.28169	2.90135	-0.23280	H	-5.26320	2.87632	-0.53069
C	-0.56108	-1.24654	0.16597	H	-3.17769	4.16929	-0.06579	H	-3.18888	4.17087	-0.10547
H	-3.10717	-0.80889	0.14664	H	1.47442	0.51195	-0.40196	H	1.15085	0.44241	-1.01592
H	-5.24156	0.40366	0.08003	H	1.43667	2.99456	-0.50845	H	1.10662	3.03223	-1.05621
H	-5.26472	2.89477	-0.06810	O	-0.53778	2.30870	2.09140	O	-0.25365	2.49314	1.79442
H	-3.15354	4.14618	-0.14747	C	-0.60543	4.60283	0.29537	C	-0.53769	4.51141	0.58419
H	-1.12273	4.99322	-1.08615	O	-0.17719	1.05945	1.98995	O	-0.22713	1.02286	1.81699
H	0.41412	4.99901	-0.20906	C	-0.50826	-1.13324	0.41238	C	-0.44259	-1.04034	0.67039
H	-1.11624	5.09885	0.67343	H	-1.02515	5.12378	-0.57524	H	-0.77725	4.98272	-0.37442
H	-1.05603	-1.61911	1.07173	H	0.41898	4.95540	0.43831	H	0.47126	4.81645	0.87630
H	0.47517	-1.59673	0.18500	H	-1.19758	4.89316	1.16884	H	-1.24507	4.86851	1.33766
H	-1.05859	-1.72367	-0.68791	H	-0.69149	-1.67474	-0.52460	H	-0.66048	-1.54931	-0.27404
				H	-1.23211	-1.48022	1.15356	H	-1.14052	-1.39877	1.43199
				H	0.49478	-1.39550	0.76008	H	0.57505	-1.30033	0.97565

1-Methoxynaphthalin

Parental (36)			Übergangszustand			EPO (135)		
C	-0.76034	3.11084	0.09452					
C	0.44233	2.42975	0.09047					
C	0.45324	1.01295	0.04389					
C	-0.71567	0.29148	0.00216					
C	-3.20271	0.25844	-0.03755					
C	-4.40673	0.92843	-0.03416					
C	-4.43382	2.34276	0.01244					
					keine Berechnung			keine Berechnung

C	-3.25727	3.06078	0.05459		
C	-2.00346	2.39534	0.05203		
C	-1.96977	0.96448	0.00509		
O	-0.87902	4.46848	0.13704		
H	1.38473	2.96357	0.12233		
H	1.41140	0.50018	0.04166		
H	-0.69892	-0.79458	-0.03332		
H	-3.17766	-0.82817	-0.07318		
H	-5.33980	0.37230	-0.06731		
H	-5.38755	2.86349	0.01478		
H	-3.27481	4.14447	0.09005		
C	0.31061	5.25023	0.17723		
H	-0.01648	6.29070	0.20409		
H	0.92672	5.08299	-0.71455		
H	0.90211	5.02933	1.07402		

1-Acetoxyphthalin

Parental (37)			Übergangszustand	EPO (139)
C	-0.81226	2.99038	0.08024	
C	0.34653	2.31227	-0.21224	
C	0.29273	0.92653	-0.49458	
C	-0.90996	0.25665	-0.48379	
C	-3.37765	0.28025	-0.17424	
C	-4.53565	0.96684	0.11463	
C	-4.49062	2.35392	0.40069	
C	-3.29096	3.03057	0.39425	
C	-2.08027	2.34650	0.10258	
C	-2.11960	0.94248	-0.19013	
O	-0.79441	4.37333	0.29387	
H	1.29310	2.84181	-0.22671	
H	1.21341	0.39742	-0.72202	
H	-0.95052	-0.80722	-0.70225	
H	-3.40782	-0.78374	-0.39555	
H	-5.48961	0.44706	0.12306	
H	-5.41085	2.88578	0.62566	
H	-3.25650	4.09351	0.60773	
C	-0.19159	4.87253	1.42165	
C	-0.29662	6.37494	1.43712	
H	0.21820	6.76806	2.31399	
H	-1.34932	6.67546	1.46077	
H	0.14327	6.79219	0.52598	
O	0.33312	4.18218	2.26252	
			keine Berechnung	keine Berechnung

1,4-Dimethoxyphthalin

Parental (40)			Übergangszustand			EPO (133)					
C	-0.75931	3.12858	0.09542	C	-0.67707	3.06837	0.25106	C	-0.66002	2.97256	0.49882
C	0.43731	2.44705	0.09136	C	0.52643	2.40985	-0.14909	C	0.41331	2.38921	-0.39480
C	0.46573	1.02772	0.04489	C	0.54782	1.04226	-0.14356	C	0.43220	1.05448	-0.39693
C	-0.70253	0.29984	0.00253	C	-0.63691	0.34551	0.25640	C	-0.62401	0.43837	0.49506
C	-3.19617	0.26502	-0.03772	C	-3.13054	0.26341	-0.09957	C	-3.14546	0.25971	-0.10936
C	-4.40128	0.93604	-0.03401	C	-4.32774	0.94741	-0.26381	C	-4.33070	0.95607	-0.38361
C	-4.42957	2.34825	0.01295	C	-4.34883	2.35229	-0.26338	C	-4.35067	2.35208	-0.38138
C	-3.25236	3.06586	0.05517	C	-3.17307	3.07249	-0.09879	C	-3.18578	3.08121	-0.10503
C	-1.99716	2.40425	0.05252	C	-1.95265	2.39196	0.04093	C	-2.00923	2.38743	0.14404
C	-1.96856	0.97518	0.00522	C	-1.93136	0.98073	0.03986	C	-1.98925	0.98610	0.14205
O	-0.88431	4.49057	0.13805	H	-3.10741	-0.82061	-0.08823	H	-3.12347	-0.82498	-0.09910
H	1.38169	2.97747	0.12334	H	-5.25245	0.39249	-0.39389	H	-5.24023	0.40263	-0.60005
H	1.43067	0.53470	0.04369	H	-5.28986	2.87916	-0.39336	H	-5.27567	2.87998	-0.59609
O	-0.77279	-1.06596	-0.04373	H	-3.18315	4.15669	-0.08756	H	-3.19487	4.16605	-0.09137
H	-3.16878	-0.81832	-0.07358	H	1.47464	0.50362	-0.29797	H	1.14173	0.44537	-0.94573
H	-5.33300	0.37772	-0.06731	H	1.43678	2.97568	-0.30465	H	1.10531	3.01973	-0.94186
H	-5.38295	2.86977	0.01562	O	-0.49667	2.36690	2.13044	O	-0.36121	2.43915	1.87620
H	-3.26864	4.14944	0.09094	O	-0.76811	4.39697	0.41002	O	-0.72174	4.33718	0.64243
C	0.30546	5.26833	0.17740	O	-0.43935	1.04011	2.12181	O	-0.33914	0.97590	1.87377
C	0.44701	-1.79672	-0.04716	O	-0.68509	-0.98615	0.41107	O	-0.64719	-0.92788	0.63482
H	-0.01722	6.31042	0.20443	C	0.43152	5.14133	0.66812	C	0.51352	5.02476	0.89797

H	0.92224	5.09986	-0.71439	C	0.53744	-1.69505	0.66204	C	0.60720	-1.58154	0.88605
H	0.89864	5.04645	1.07355	H	0.09994	6.12662	0.99636	H	0.23091	6.01574	1.25635
H	0.16615	-2.85047	-0.08643	H	1.03324	5.24373	-0.24089	H	1.10486	5.13066	-0.01821
H	1.02864	-1.60756	0.86394	H	1.01372	4.65777	1.45708	H	1.10070	4.51085	1.66302
H	1.05891	-1.54905	-0.92378	H	0.23647	-2.68978	0.99136	H	0.35292	-2.58065	1.24305
				H	1.11080	-1.19646	1.44799	H	1.18195	-1.05322	1.65074
				H	1.13640	-1.77964	-0.25071	H	1.19898	-1.66932	-0.03178

1,4-Diethoxynaphthalin

Parental (41)			Übergangszustand			EPO (136)					
C	-0.73751	3.13016	0.09661	C	-0.63232	3.07020	0.20326	C	-0.64812	2.97391	0.38904
C	0.45875	2.44724	0.09294	C	0.56426	2.41180	-0.21971	C	0.41447	2.39341	-0.51936
C	0.48697	1.02778	0.04693	C	0.58541	1.04404	-0.22426	C	0.43463	1.05864	-0.52641
C	-0.68105	0.29877	0.00439	C	-0.59160	0.34372	0.19091	C	-0.60987	0.43708	0.37564
C	-3.17456	0.26575	-0.03566	C	-3.09090	0.26577	-0.12098	C	-3.13927	0.25968	-0.19251
C	-4.37968	0.93675	-0.03198	C	-4.29065	0.95035	-0.26227	C	-4.32938	0.95564	-0.44574
C	-4.40776	2.34901	0.01466	C	-4.31182	2.35527	-0.25409	C	-4.35067	2.35167	-0.43797
C	-3.23034	3.06627	0.05657	C	-3.13347	3.07444	-0.10462	C	-3.18224	3.08081	-0.17708
C	-1.97508	2.40466	0.05398	C	-1.91074	2.39349	0.01142	C	-2.00118	2.38743	0.05104
C	-1.94669	0.97556	0.00703	C	-1.88939	0.98222	0.00266	C	-1.97992	0.98622	0.04362
O	-0.86301	4.49144	0.13844	H	-3.06717	-0.81828	-0.11570	H	-3.11562	-0.82502	-0.18584
H	1.40349	2.97689	0.12474	H	-5.21728	0.39594	-0.38057	H	-5.24170	0.40202	-0.64970
H	1.45206	0.53524	0.04619	H	-5.25480	2.88277	-0.36630	H	-5.27950	2.87944	-0.63588
O	-0.75197	-1.06634	-0.04200	H	-3.14285	4.15856	-0.08730	H	-3.19175	4.16559	-0.15847
H	-3.14689	-0.81758	-0.07125	H	1.50902	0.50637	-0.39963	H	1.14027	0.45154	-1.08243
H	-5.31147	0.37849	-0.06503	H	1.47139	2.97869	-0.38924	H	1.10144	3.02715	-1.06908
H	-5.36105	2.87076	0.01734	O	-0.41055	2.35947	2.07656	O	-0.33090	2.43463	1.76168
H	-3.24598	4.14985	0.09208	O	-0.71951	4.39708	0.36918	O	-0.70749	4.33651	0.53923
C	0.32564	5.28591	0.17817	O	-0.36837	1.03255	2.06361	O	-0.30735	0.97111	1.75365
C	0.46764	-1.81351	-0.04684	O	-0.63704	-0.98745	0.33950	O	-0.62873	-0.92818	0.51155
C	-0.09558	6.74420	0.21539	C	0.48542	5.15320	0.62948	C	0.53715	5.03882	0.76402
H	0.93921	5.07512	-0.70854	C	0.59061	-1.71014	0.58883	C	0.63589	-1.59641	0.72840
H	0.91516	5.02315	1.06737	C	0.06327	6.52098	1.13051	C	0.19922	6.37132	1.40688
C	0.10604	-3.28705	-0.10439	H	1.06502	5.23528	-0.29756	H	1.04465	5.18908	-0.19697
H	1.04374	-1.58420	0.86026	H	1.07925	4.61363	1.37389	H	1.18330	4.43790	1.41065
H	1.07470	-1.52257	-0.91526	C	0.21009	-3.09335	1.08081	C	0.33685	-2.94410	1.35879
H	-0.67818	7.00252	-0.67478	H	1.17254	-1.16004	1.33482	H	1.26541	-0.98353	1.38018
H	0.79036	7.38710	0.24789	H	1.16792	-1.76822	-0.34151	H	1.14629	-1.72280	-0.23452
H	-0.70465	6.94928	1.10169	H	-0.39675	-3.61793	0.33588	H	-0.32041	-3.53610	0.71337
H	-0.46377	-3.51152	-1.01184	H	-0.35745	-3.03059	2.01426	H	-0.15079	-2.81765	2.33040
H	-0.49571	-3.57306	0.76431	H	1.11625	-3.68027	1.26299	H	1.26846	-3.50088	1.50522
H	1.01751	-3.89406	-0.10905	H	-0.55358	7.03478	0.38631	H	-0.47344	6.95091	0.76608
				H	0.95162	7.13134	1.32306	H	1.11462	6.95256	1.56033
				H	-0.50765	6.43447	2.05997	H	-0.28611	6.22177	2.37635

1,4-Diisopropoxynaphthalin

Parental (42)			Übergangszustand			EPO (137)					
C	-0.70343	3.13505	0.10161	C	-0.60944	3.07590	0.48120	C	-0.60985	2.97526	0.54539
C	0.48979	2.44947	0.03059	C	0.50525	2.40751	-0.11346	C	0.30978	2.39178	-0.50907
C	0.51823	1.03053	-0.01652	C	0.52074	1.03889	-0.12152	C	0.32944	1.05727	-0.51659
C	-0.64657	0.29462	0.00795	C	-0.57987	0.33652	0.46273	C	-0.57211	0.43549	0.53163
C	-3.13688	0.26152	0.12320	C	-3.09544	0.27376	0.55636	C	-3.15776	0.25763	0.33091
C	-4.34108	0.92939	0.20085	C	-4.29982	0.96159	0.60988	C	-4.37243	0.95236	0.24837
C	-4.36928	2.34157	0.24871	C	-4.31484	2.36685	0.62169	C	-4.39322	2.34837	0.25508
C	-3.19288	3.06080	0.21737	C	-3.12566	3.08140	0.57966	C	-3.19991	3.07838	0.34458
C	-1.93787	2.40278	0.13803	C	-1.90101	2.39748	0.49626	C	-1.99770	2.38628	0.40243
C	-1.90930	0.97303	0.09033	C	-1.88592	0.98526	0.48440	C	-1.97682	0.98482	0.39543
O	-0.84356	4.49596	0.12928	H	-3.07461	-0.81027	0.55812	H	-3.13230	-0.82699	0.33885
H	1.43716	2.97446	0.01259	H	-5.23512	0.41002	0.64279	H	-5.30415	0.39783	0.17882
H	1.48593	0.54626	-0.06842	H	-5.26177	2.89760	0.66372	H	-5.34110	2.87549	0.19063
O	-0.73236	-1.06969	-0.05311	H	-3.12841	4.16545	0.59909	H	-3.20727	4.16315	0.36299
H	-3.10882	-0.82159	0.08705	H	1.40408	0.50398	-0.44688	H	0.92717	0.44644	-1.18459
H	-5.27165	0.36865	0.22587	H	1.37702	2.96580	-0.43075	H	0.88908	3.02747	-1.17013
H	-5.32147	2.86170	0.31060	O	-0.09273	2.35593	2.31280	O	-0.10050	2.43868	1.85734
H	-3.20822	4.14413	0.25432	O	-0.67332	4.40096	0.65968	O	-0.64908	4.33785	0.68539
C	0.31628	5.35424	0.12797	O	-0.06252	1.03186	2.29498	O	-0.07648	0.97238	1.84856

C	0.46076	-1.87934	-0.10396	O	-0.61394	-0.99278	0.61801	O	-0.57180	-0.92922	0.65638
C	-0.16995	6.70432	-0.38652	C	0.54627	5.19212	0.79688	C	0.61177	5.05398	0.85584
H	1.05210	4.94852	-0.57812	C	0.62262	-1.75849	0.74814	C	0.70910	-1.61105	0.81751
C	0.92062	5.44343	1.52934	C	0.87075	5.85218	-0.53921	C	0.67729	6.12707	-0.22452
C	0.02786	-3.21525	-0.69712	H	1.34825	4.51621	1.10774	H	1.43451	4.34232	0.73083
C	1.07100	-2.02701	1.28992	C	0.27133	6.19667	1.90831	C	0.64618	5.62268	2.27052
H	1.17826	-1.40368	-0.78475	C	0.96095	-2.39771	-0.59458	C	0.80072	-2.67328	-0.27170
H	-0.59451	6.60580	-1.39042	C	0.36967	-2.77963	1.84972	C	0.76432	-2.19027	2.22730
H	0.66257	7.41434	-0.42877	H	1.41003	-1.06884	1.06576	H	1.51134	-0.87580	0.69559
H	-0.93922	7.11299	0.27813	H	1.11057	-1.64590	-1.37592	H	0.76206	-2.22157	-1.26835
H	-0.40174	-3.07540	-1.69396	H	0.15178	-3.06484	-0.91116	H	-0.03025	-3.38225	-0.18362
H	-0.72353	-3.69234	-0.05810	H	1.87983	-2.98738	-0.50744	H	1.73934	-3.23052	-0.18105
H	0.88804	-3.88769	-0.77987	H	1.03681	5.11206	-1.32829	H	0.65528	5.68242	-1.22486
H	1.21322	4.45885	1.90575	H	1.77671	6.46059	-0.44563	H	1.59944	6.70986	-0.12582
H	0.19317	5.87552	2.22552	H	0.04743	6.50494	-0.84909	H	-0.17372	6.81157	-0.13424
H	1.81021	6.08276	1.51803	H	0.03139	5.67996	2.84203	H	0.59712	4.81696	3.00816
H	1.98533	-2.62854	1.24098	H	-0.56850	6.84726	1.64092	H	-0.20241	6.29700	2.43160
H	0.36279	-2.52813	1.95914	H	1.15457	6.82270	2.07289	H	1.57096	6.18827	2.43014
H	1.32494	-1.05556	1.72398	H	0.11963	-2.27709	2.78853	H	0.69466	-1.39266	2.97205
				H	1.26595	-3.38862	2.00758	H	1.70544	-2.73046	2.37926
				H	-0.45663	-3.44489	1.57636	H	-0.06406	-2.88997	2.38525

1,4-Dibenzylloxynaphthalin

Parental (43)			Übergangszustand			EPO (138)					
C	-0.48094	3.24300	0.01019	C	-0.98557	2.98549	-0.29035	C	-0.76207	2.95907	0.89968
C	0.63874	2.45704	-0.14845	C	-0.14890	2.25286	-1.18772	C	0.09681	2.31813	-0.17239
C	0.52487	1.04796	-0.28970	C	-0.12004	0.88827	-1.08344	C	0.12564	0.98619	-0.09563
C	-0.70813	0.43483	-0.27100	C	-0.92832	0.26716	-0.08312	C	-0.70710	0.43594	1.04520
C	-3.18746	0.63083	-0.08498	C	-3.23822	0.25363	0.92006	C	-3.30012	0.22904	0.99468
C	-4.31683	1.40712	0.07270	C	-4.35090	0.96706	1.34424	C	-4.52207	0.91355	0.93388
C	-4.20358	2.80864	0.21355	C	-4.38115	2.36807	1.23592	C	-4.55239	2.30706	0.85416
C	-2.96273	3.41111	0.19425	C	-3.29844	3.05462	0.70367	C	-3.36155	3.04657	0.83331
C	-1.78305	2.63956	0.03323	C	-2.17904	2.34191	0.24279	C	-2.15387	2.36296	0.86796
C	-1.89766	1.22138	-0.10922	C	-2.14855	0.93429	0.35185	C	-2.12346	0.96404	0.94850
O	-0.47197	4.60507	0.14998	H	-3.20193	-0.82616	1.01216	H	-3.26712	-0.85280	1.06993
H	1.63020	2.89321	-0.17253	H	-5.20249	0.43861	1.76312	H	-5.45230	0.35255	0.94999
H	1.43454	0.47286	-0.41511	H	-5.25594	2.91764	1.57152	H	-5.50614	2.82532	0.80861
O	-0.91866	-0.91182	-0.40144	H	-3.30795	4.13633	0.62925	H	-3.37622	4.13040	0.78556
H	-3.26851	-0.44501	-0.19280	H	0.59366	0.30437	-1.65187	H	0.67013	0.33328	-0.76939
H	-5.29772	0.93979	0.08908	H	0.53974	2.77328	-1.84247	H	0.61380	2.91276	-0.91796
H	-5.09782	3.41345	0.33744	O	0.17343	2.43106	1.27967	O	-0.18040	2.51479	2.20758
H	-2.86996	4.48604	0.30158	O	-0.98545	4.32441	-0.21827	O	-0.80241	4.33360	0.95019
C	0.79674	5.27360	0.16788	O	0.19373	1.11204	1.39131	O	-0.14874	1.05225	2.29220
C	0.22661	-1.76589	-0.52188	O	-0.87253	-1.04368	0.19309	O	-0.68973	-0.92417	1.25277
C	0.55110	6.74613	0.37745	C	0.23652	5.03677	-0.54334	C	0.45639	5.02613	1.11409
H	1.32372	5.09813	-0.77872	C	0.37182	-1.75002	-0.04763	C	0.59710	-1.54235	1.48739
H	1.40901	4.85834	0.98029	C	0.23738	6.33907	0.21355	C	0.30274	6.43918	0.60905
C	-0.25318	-3.19374	-0.58658	H	0.27677	5.20726	-1.62454	H	1.23961	4.49575	0.55891
H	0.88149	-1.61074	0.34686	H	1.08083	4.40630	-0.24776	H	0.73620	5.01930	2.17175
H	0.79355	-1.50539	-1.42484	C	0.39668	-2.97092	0.83385	C	0.48533	-3.01471	1.18061
C	0.04868	7.20905	1.60182	H	1.19430	-1.06855	0.19190	H	0.88981	-1.38157	2.52909
C	-0.18386	8.56915	1.80307	H	0.43175	-2.02635	-1.10581	H	1.35228	-1.06617	0.85041
H	-0.16191	6.49818	2.39702	C	0.35219	-2.82719	2.22812	C	0.90568	-3.96618	2.11578
C	0.81723	7.66865	-0.63987	C	0.39038	-3.94978	3.05342	C	0.83993	-5.33054	1.82058
C	0.59147	9.03305	-0.43919	H	0.28117	-1.83182	2.65900	H	1.28559	-3.63937	3.08085
H	1.20418	7.31846	-1.59388	C	0.48077	-4.25252	0.28103	C	-0.01332	-3.44926	-0.05570
C	0.08943	9.48502	0.78216	C	0.48113	-5.22882	2.49402	C	0.34178	-5.75514	0.58807
H	-0.57324	8.91642	2.75631	H	0.35396	-3.82888	4.13265	H	1.17033	-6.05852	2.55650
H	-0.08758	10.54545	0.94024	C	0.52793	-5.37869	1.10741	C	-0.08792	-4.81023	-0.34918
H	0.80513	9.73933	-1.23684	H	0.50990	-4.37178	-0.79944	H	-0.35188	-2.71677	-0.78351
C	-0.89254	-3.77315	0.51865	H	0.51457	-6.10331	3.13815	H	0.28519	-6.81564	0.35809
C	-1.33801	-5.09340	0.46693	H	0.59548	-6.36963	0.66692	H	-0.47916	-5.13509	-1.30959
H	-1.04221	-3.18385	1.41989	C	0.19962	6.33142	1.61547	C	0.73258	7.51686	1.39063
C	-1.14306	-5.85390	-0.69049	C	0.29429	7.56160	-0.46244	C	-0.23653	6.69113	-0.66020
H	-1.83266	-5.53167	1.32956	C	0.21727	7.52993	2.32674	C	0.63735	8.82580	0.91105
C	-0.50538	-5.28571	-1.79424	H	0.14915	5.38139	2.14128	H	1.14363	7.33221	2.38034
H	-1.48639	-6.88415	-0.72940	C	0.28039	8.74966	1.64451	C	0.09918	9.06873	-0.35351

C	-0.06660	-3.95991	-1.74183	H	0.18601	7.51453	3.41279	H	0.97556	9.65307	1.52908
H	0.42510	-3.51781	-2.60512	C	0.32068	8.76396	0.24971	C	-0.34091	7.99735	-1.13714
H	-0.35198	-5.87044	-2.69717	H	0.31878	7.57507	-1.54948	H	-0.58321	5.86048	-1.26880
				H	0.36693	9.70820	-0.28590	H	-0.76370	8.18054	-2.12137
				H	0.29749	9.68351	2.19986	H	0.01898	10.08613	-0.72664

1,4-Diacetoxynaphthalin

Parental (44)				Übergangszustand			EPO (140)				
C	-0.81473	3.00256	0.09469	C	-0.52336	3.07449	-0.07256	C	-0.50742	2.95533	0.26854
C	0.34421	2.32700	-0.20187	C	0.53665	2.43099	-0.74651	C	0.35211	2.39283	-0.84075
C	0.29828	0.94599	-0.49493	C	0.58027	1.05989	-0.69484	C	0.37091	1.05842	-0.84766
C	-0.90518	0.28328	-0.48151	C	-0.47444	0.36780	-0.01131	C	-0.47103	0.46099	0.25691
C	-3.38154	0.28472	-0.17271	C	-2.97608	0.26150	0.26173	C	-3.06867	0.25901	0.15838
C	-4.53635	0.97463	0.12148	C	-4.17460	0.94236	0.41312	C	-4.28491	0.95549	0.12366
C	-4.49035	2.35960	0.41331	C	-4.19621	2.34816	0.41737	C	-4.30532	2.35097	0.12927
C	-3.29009	3.03435	0.40746	C	-3.02243	3.07239	0.26893	C	-3.11007	3.08260	0.16977
C	-2.07949	2.35227	0.11233	C	-1.80334	2.39556	0.08804	C	-1.90829	2.38872	0.17854
C	-2.12616	0.94949	-0.18416	C	-1.78183	0.98134	0.07944	C	-1.88779	0.98779	0.17286
O	-0.80475	4.38259	0.31227	H	-2.94960	-0.82211	0.27124	H	-3.04671	-0.82553	0.16765
H	1.29188	2.85338	-0.21644	H	-5.10004	0.38654	0.53095	H	-5.21852	0.40119	0.09354
H	1.21074	0.41186	-0.73453	H	-5.13947	2.87299	0.53781	H	-5.25480	2.87788	0.10350
O	-0.98709	-1.06352	-0.84293	H	-3.03598	4.15609	0.27965	H	-3.12019	4.16721	0.18787
H	-3.41425	-0.77459	-0.40243	H	1.43838	0.51313	-1.05652	H	0.93988	0.44228	-1.53091
H	-5.49035	0.45523	0.12832	H	1.36998	2.99887	-1.13436	H	0.90317	3.03174	-1.51772
H	-5.40947	2.89167	0.64150	O	-0.06106	2.29881	1.83748	O	0.03923	2.44266	1.55183
H	-3.25237	4.09613	0.62468	O	-0.60799	4.43479	0.06959	O	-0.55390	4.34540	0.42811
C	-0.17219	4.88805	1.42308	O	0.29508	1.05352	1.67081	O	0.06416	0.97750	1.54364
C	-0.38024	-2.01522	-0.05843	O	-0.50554	-0.99881	0.11491	O	-0.47810	-0.93134	0.40336
C	-0.29719	6.38844	1.44426	C	0.49177	5.23662	0.33408	C	0.61252	5.08259	0.47261
C	-0.59362	-3.38083	-0.65576	C	0.61845	-1.79042	0.27399	C	0.70754	-1.63771	0.43578
O	0.22563	-1.76081	0.95440	C	0.03711	6.66082	0.48960	C	0.28164	6.53470	0.68149
H	0.24150	6.78745	2.30393	O	1.61796	4.82212	0.42587	O	1.71211	4.60171	0.35919
H	-1.35257	6.67419	1.50398	C	0.19192	-3.22399	0.42629	C	0.41589	-3.10040	0.62881
H	0.10592	6.81257	0.51942	O	1.74629	-1.36806	0.29088	O	1.79378	-1.12692	0.32451
H	-0.18407	-3.41288	-1.67042	H	-0.41461	-3.53015	-0.43177	H	-0.25566	-3.45783	-0.15801
H	-1.66460	-3.59622	-0.72706	H	-0.42641	-3.33364	1.32321	H	-0.08938	-3.25349	1.58798
H	-0.10553	-4.13158	-0.03406	H	1.07500	-3.85795	0.50597	H	1.34956	-3.66255	0.60852
O	0.38773	4.20237	2.24398	H	-0.50702	6.98186	-0.40416	H	-0.39686	6.88336	-0.10331
				H	0.90367	7.30215	0.65060	H	1.20008	7.12164	0.67080
				H	-0.64801	6.74167	1.33984	H	-0.23042	6.66309	1.64069

1,4-Dibenzoyloxynaphthalin

Parental (45)				Übergangszustand			EPO (141)				
C	-0.37366	3.16746	0.47979	C	-0.10202	2.97953	-0.23020	C	-0.10189	2.88069	-0.05207
C	0.75680	2.38705	0.50843	C	0.56364	2.23290	-1.22710	C	0.30294	2.19016	-1.33527
C	0.64474	0.98503	0.37947	C	0.63455	0.87403	-1.05739	C	0.32256	0.86096	-1.21716
C	-0.59311	0.40936	0.22819	C	-0.01196	0.29226	0.08622	C	-0.06559	0.39530	0.16832
C	-3.07477	0.60479	0.05385	C	-2.15254	0.31045	1.41723	C	-2.53545	0.26979	1.00090
C	-4.19910	1.39937	0.03065	C	-3.17374	1.04774	1.99748	C	-3.69000	0.99811	1.32042
C	-4.08724	2.80551	0.15597	C	-3.20098	2.44649	1.86420	C	-3.71048	2.38758	1.19546
C	-2.85270	3.39729	0.30380	C	-2.21037	3.10603	1.15137	C	-2.57642	3.08028	0.74877
C	-1.67239	2.60724	0.32972	C	-1.18437	2.36939	0.53442	C	-1.44294	2.35341	0.41353
C	-1.78566	1.18300	0.20089	C	-1.15934	0.96069	0.66395	C	-1.42250	0.95744	0.53812
O	-0.29886	4.54626	0.68361	H	-2.11654	-0.76634	1.53415	H	-2.51552	-0.80999	1.10162
H	1.73134	2.84490	0.63352	H	-3.95296	0.54169	2.55954	H	-4.57530	0.47291	1.66701
H	1.53295	0.36357	0.40590	H	-4.00265	3.01741	2.32354	H	-4.61166	2.94017	1.44493
O	-0.72659	-0.98016	0.17833	H	-2.22502	4.18571	1.06074	H	-2.58710	4.16083	0.65494
H	-3.15839	-0.47264	-0.03745	H	1.24914	0.26032	-1.69967	H	0.60902	0.16613	-1.99494
H	-5.17967	0.94626	-0.08364	H	1.13713	2.72805	-1.99743	H	0.57038	2.74518	-2.22413
H	-4.98288	3.41976	0.13595	O	1.12378	2.36680	1.37298	O	0.86784	2.47001	0.99569
H	-2.76463	4.47362	0.40264	O	-0.12820	4.34917	-0.22086	O	-0.08874	4.27985	-0.01814
C	0.34138	5.33371	-0.24098	O	1.39567	1.10314	1.18260	O	0.88972	1.01119	1.12443
C	-0.30631	-1.64905	-0.94470	O	0.01565	-1.05852	0.33122	O	-0.01306	-0.97582	0.44480
C	0.31561	6.76715	0.14910	C	0.97896	5.11811	-0.54040	C	1.01543	4.97611	-0.46454
C	-0.51587	-3.11471	-0.82119	C	1.11435	-1.85931	0.07872	C	1.11210	-1.70623	0.12273
C	-0.28524	7.21610	1.33523	C	0.67034	6.56562	-0.45784	C	0.84681	6.43897	-0.28314

C	-0.27816	8.57523	1.64483	C	0.82654	-3.28026	0.39041	C	0.97638	-3.12602	0.53151
H	-0.75165	6.50448	2.00677	C	1.88559	-4.19362	0.26408	C	2.01491	-4.00196	0.17802
C	0.92148	7.68854	-0.71860	C	1.67986	-5.54318	0.53524	C	1.94519	-5.34612	0.53264
C	0.92554	9.04506	-0.40488	H	2.85981	-3.82981	-0.04439	H	2.86462	-3.61433	-0.37382
H	1.38257	7.32545	-1.63101	C	-0.44158	-3.73329	0.78661	C	-0.13014	-3.60766	1.24809
C	0.32541	9.48968	0.77715	C	0.41548	-5.99087	0.93016	C	0.84084	-5.82329	1.24535
H	-0.74353	8.92118	2.56315	H	2.50221	-6.24578	0.43881	H	2.74931	-6.02137	0.25571
H	0.32840	10.54822	1.02193	C	-0.64251	-5.08615	1.05350	C	-0.19332	-4.95391	1.60290
H	1.39494	9.75534	-1.07918	H	-1.26426	-3.03414	0.87743	H	-0.92831	-2.93169	1.53106
C	-1.04670	-3.70553	0.33574	H	0.25472	-7.04438	1.14100	H	0.78717	-6.87214	1.52339
C	-1.21866	-5.08768	0.39225	H	-1.62489	-5.43471	1.35797	H	-1.04882	-5.32469	2.15965
H	-1.31974	-3.08502	1.18153	C	1.72950	7.46212	-0.67283	C	1.85498	7.27315	-0.79158
C	-0.86451	-5.88424	-0.70023	C	-0.61620	7.05761	-0.18731	C	-0.25961	7.00064	0.37284
H	-1.62887	-5.54358	1.28861	C	1.50574	8.83444	-0.61263	C	1.75514	8.65430	-0.65073
C	-0.33520	-5.29821	-1.85413	H	2.71793	7.06759	-0.88259	H	2.70570	6.82413	-1.29303
H	-1.00055	-6.96110	-0.65251	C	0.22310	9.32118	-0.34228	C	0.65117	9.21105	0.00228
C	-0.16028	-3.91824	-1.91512	H	2.32810	9.52437	-0.77662	H	2.53582	9.29656	-1.04738
H	0.24978	-3.44645	-2.80180	C	-0.83505	8.43272	-0.13218	C	-0.35250	8.38406	0.51406
H	-0.05977	-5.91690	-2.70318	H	-1.43847	6.36993	-0.02903	H	-1.03418	6.35880	0.77586
O	0.85381	4.89339	-1.24733	H	-1.83144	8.81143	0.07530	H	-1.20757	8.81708	1.02464
O	0.17029	-1.08999	-1.90882	H	0.04821	10.39238	-0.29632	H	0.57412	10.28896	0.11374
				O	2.05130	4.64591	-0.83794	O	1.98740	4.43967	-0.94763
				O	2.16867	-1.43478	-0.33553	O	2.07646	-1.22814	-0.43147

1,4-Bis(trimethylsiloxy)-naphthalin

Parental (46)			Übergangszustand			EPO (142)					
C	-0.30682	3.09721	0.52738	C	-0.29108	2.93912	-0.18010	C	-0.64388	2.97676	0.17187
C	0.76845	2.26618	0.29164	C	0.71888	2.34873	-1.14462	C	0.18423	2.39067	-0.95370
C	0.62003	0.85800	0.29966	C	0.82712	1.02168	-1.05799	C	0.20413	1.05653	-0.96014
C	-0.60589	0.27172	0.53482	C	-0.07591	0.41316	-0.00643	C	-0.60535	0.43568	0.16061
C	-3.03158	0.54877	1.03233	C	-2.63275	0.03917	-0.32532	C	-3.19899	0.25653	0.18118
C	-4.11909	1.36237	1.26827	C	-3.88577	0.63713	-0.52117	C	-4.41713	0.95035	0.19911
C	-3.97030	2.76909	1.26437	C	-4.00244	2.02544	-0.60973	C	-4.43828	2.34640	0.20484
C	-2.73676	3.33596	1.02489	C	-2.86803	2.84310	-0.50899	C	-3.24179	3.07703	0.19279
C	-1.59687	2.52613	0.77877	C	-1.62797	2.24453	-0.33599	C	-2.03898	2.38568	0.15214
C	-1.74784	1.10100	0.78188	C	-1.51025	0.85126	-0.23696	C	-2.01773	0.98437	0.14631
O	-0.23344	4.46113	0.53089	H	-2.53650	-1.04000	-0.25743	H	-3.17195	-0.82838	0.18679
H	1.75113	2.68164	0.09591	H	-4.77111	0.01328	-0.60741	H	-5.35123	0.39544	0.20827
H	1.49651	0.24344	0.12386	H	-4.97866	2.47744	-0.76206	H	-5.38877	2.87265	0.21845
O	-0.81064	-1.07902	0.57001	H	-2.94888	3.92354	-0.57275	H	-3.24784	4.16221	0.20725
H	-3.13760	-0.53041	1.03446	H	1.52409	0.39550	-1.60478	H	0.76424	0.43215	-1.64764
H	-5.09488	0.92304	1.45781	H	1.30964	2.99525	-1.78428	H	0.72556	3.03860	-1.63455
H	-4.83248	3.40387	1.45088	O	0.18293	2.52960	1.19118	O	-0.02323	2.44236	1.43518
H	-2.61519	4.41344	1.01991	O	-0.38023	4.30384	-0.15936	O	-0.62722	4.33992	0.28871
Si	1.08055	5.53948	0.50202	O	0.33747	1.07676	1.27791	O	0.00067	0.97784	1.42801
Si	0.08244	-2.37963	-0.06452	O	0.11544	-0.93112	0.17108	O	-0.54796	-0.92711	0.26843
C	0.26433	7.21451	0.73855	Si	0.65617	5.46374	0.56188	Si	0.57807	5.37531	0.92775
C	1.95290	5.46205	-1.16716	Si	0.29731	-1.87034	1.58977	Si	0.70470	-1.93101	0.86559
C	2.26262	5.16272	1.92060	C	0.25309	5.59979	2.39362	C	0.09460	7.04868	0.22202
C	0.44832	-2.07305	-1.88684	C	0.20496	7.05570	-0.34814	C	2.29292	4.85873	0.34717
C	-1.07188	-3.84464	0.15900	C	2.46233	5.00483	0.29491	C	0.46612	5.38992	2.80494
C	1.66475	-2.64133	0.92683	C	0.14705	-3.62429	0.92975	C	0.22414	-3.61932	0.19459
H	-0.45576	7.42187	-0.06132	C	-1.06160	-1.49522	2.83590	C	0.67848	-1.93041	2.74594
H	1.01380	8.01522	0.72989	C	2.00550	-1.58111	2.32331	C	2.38312	-1.38814	0.20681
H	-0.26902	7.26510	1.69468	H	0.90703	-3.82935	0.16700	H	0.21565	-3.62764	-0.90136
H	1.04721	-1.16999	-2.04643	H	-0.83735	-3.80210	0.48169	H	-0.77248	-3.91404	0.54296
H	-0.48099	-1.96472	-2.45819	H	0.28209	-4.35184	1.73947	H	0.93468	-4.38431	0.53058
H	1.00290	-2.92014	-2.30917	H	0.83582	6.40968	2.85085	H	0.13708	7.05010	-0.87317
H	2.73170	4.17713	1.83095	H	0.47989	4.67130	2.92706	H	0.77332	7.83007	0.58514
H	1.74035	5.19937	2.88382	H	-0.80867	5.82777	2.54494	H	-0.92282	7.32561	0.52147
H	3.06438	5.91122	1.94808	H	2.69799	4.02506	0.72296	H	0.70707	4.40987	3.22862
H	-0.60091	-4.76727	-0.20136	H	3.10601	5.74874	0.78160	H	-0.54254	5.66350	3.13591
H	-2.00467	-3.70422	-0.39895	H	2.72547	4.98675	-0.76905	H	1.16554	6.12478	3.22317
H	-1.32807	-3.99087	1.21466	H	-1.00807	-0.45835	3.18202	H	0.93717	-0.94644	3.14951
H	1.24760	5.65387	-1.98435	H	-0.96223	-2.15222	3.70922	H	1.39801	-2.66088	3.13696
H	2.42816	4.49326	-1.35552	H	-2.05666	-1.65810	2.40665	H	-0.31322	-2.20254	3.12561
H	2.73526	6.22982	-1.21680	H	-0.54757	6.86153	-1.12033	H	2.38639	4.91285	-0.74352

H	2.38693	-1.82703	0.80336	H	1.08113	7.49380	-0.83976	H	2.53518	3.83824	0.66185
H	2.15572	-3.56929	0.60755	H	-0.20465	7.80712	0.33622	H	3.04625	5.53029	0.77812
H	1.44347	-2.73440	1.99662	H	2.79052	-1.79686	1.58893	H	2.43148	-1.45199	-0.88632
				H	2.16848	-2.23633	3.18828	H	3.16494	-2.04322	0.61169
				H	2.12588	-0.54447	2.65358	H	2.62347	-0.36103	0.50116

1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-naphthalin

Parental (47)			Übergangszustand			EPO (143)					
C	-0.62680	3.16447	0.58772	C	-0.37672	3.13375	-1.02089	C	-0.52113	2.97542	-1.23696
C	0.17576	2.40884	-0.24208	C	0.86471	2.52957	-0.78640	C	0.48214	2.38558	-2.20844
C	0.27914	1.00534	-0.08343	C	0.97640	1.14872	-0.69470	C	0.55338	1.05428	-2.15822
C	-0.41983	0.34444	0.90560	C	-0.14754	0.32406	-0.87540	C	-0.38815	0.43454	-1.14462
C	-1.97598	0.47139	2.84812	C	-3.76130	2.07646	-2.27640	C	-4.24796	2.18373	-1.79516
C	-2.76989	1.20898	3.70006	C	-2.70596	2.88418	-1.89346	C	-3.09281	2.96306	-1.63777
C	-2.87380	2.61044	3.54117	C	-1.50144	2.31709	-1.42367	C	-1.87559	2.32355	-1.44796
C	-2.18127	3.24749	2.53381	C	-1.38403	0.90066	-1.35111	C	-1.80210	0.92435	-1.39884
C	-1.35488	2.51732	1.63976	O	-0.51804	4.46519	-1.09188	O	-0.55460	4.33995	-1.19106
C	-1.25017	1.09645	1.80028	O	-0.10365	-1.00845	-0.79566	O	-0.28556	-0.91769	-0.99420
O	-0.76005	4.51837	0.49518	Si	0.90345	-2.26582	-0.18899	Si	0.59464	-2.02037	-0.02067
H	0.74238	2.88485	-1.03469	C	-0.04778	-3.77621	-0.86712	C	0.72131	-3.52686	-1.18956
H	0.92189	0.45204	-0.75928	C	0.84651	-2.27414	1.71727	C	-0.49526	-2.46564	1.48561
O	-0.35407	-1.00141	1.11604	C	2.69214	-2.03009	-0.81103	C	2.25692	-1.28618	0.58091
H	-1.88914	-0.60279	2.96655	H	1.30579	-3.23702	1.99508	H	0.05018	-3.26878	2.00729
H	-3.31788	0.71335	4.49700	C	-0.59901	-2.27612	2.25727	C	-1.87403	-3.02918	1.08664
H	-3.50126	3.18582	4.21664	C	1.67298	-1.15973	2.39024	C	-0.66820	-1.30038	2.48098
H	-2.25361	4.32203	2.40880	C	2.81003	-1.76386	-2.32599	C	3.29355	-1.00624	-0.52458
Si	-0.46723	5.71827	-0.67732	C	3.62379	-1.19646	-0.35644	C	2.90057	-2.13205	1.70195
Si	0.08864	-2.37566	0.21243	H	3.04862	-1.12230	-0.30474	H	1.97808	-0.31747	1.01726
C	-0.99119	7.31219	0.23037	C	-0.16747	-3.81518	-2.40329	C	1.24486	-3.19506	-2.60040
C	-1.63687	5.42445	-2.16634	H	-1.06258	-3.61282	-0.47135	H	-0.32316	-3.85333	-1.30876
C	1.37979	5.71888	-1.18746	C	0.43598	-5.13848	-0.33006	C	1.50118	-4.70833	-0.57820
C	-1.10153	-2.55380	-1.27893	H	-1.18629	-3.11857	1.87402	H	-1.79737	-3.92207	0.45586
C	-0.23173	-3.79183	1.44911	H	-1.12100	-1.35121	1.98797	H	-2.46317	-2.28310	0.54010
C	1.92292	-2.25146	-0.32974	H	-0.59874	-2.34892	3.35309	H	-2.44944	-3.30764	1.97992
C	-2.50090	7.33197	0.54768	H	2.72146	-1.16823	2.07056	H	0.29071	-0.93076	2.86098
H	-0.79069	8.13483	-0.47377	H	1.66492	-1.28788	3.48129	H	-1.26548	-1.61893	3.34612
C	-0.17821	7.59165	1.51040	H	1.25242	-0.17164	2.17301	H	-1.18137	-0.45268	2.01444
C	-0.93867	-1.48181	-2.37473	H	4.38339	-2.84745	0.35101	H	3.80180	-1.63262	2.08221
H	-2.10091	-2.41750	-0.83715	H	4.15159	-3.62495	-1.21610	H	3.20868	-3.12062	1.34151
C	-1.06918	-3.96214	-1.91057	H	3.09792	-4.02505	0.13073	H	2.22822	-2.28422	2.55279
C	2.35013	5.34421	-0.04857	H	3.84668	-1.52054	-2.59323	H	4.17088	-0.49598	-0.10427
C	1.80712	7.05453	-1.83400	H	2.18049	-0.92641	-2.64770	H	2.89576	-0.36640	-1.31883
H	1.47292	4.94314	-1.96380	H	2.51970	-2.64098	-2.91367	H	3.65149	-1.93318	-0.98788
H	0.06020	-4.71588	0.92636	H	1.43008	-5.39247	-0.71625	H	2.56509	-4.46948	-0.46120
C	-1.72562	-3.91839	1.81243	H	-0.24641	-5.93842	-0.64688	H	1.43808	-5.59109	-1.22851
C	0.61968	-3.69636	2.73080	H	0.48509	-5.16557	0.76450	H	1.11676	-4.99967	0.40649
C	-1.33460	4.15844	-2.99232	H	0.79143	-4.06644	-2.87082	H	2.29598	-2.88489	-2.58242
C	-1.74746	6.64922	-3.09993	H	-0.50241	-2.85804	-2.81715	H	0.66689	-2.39152	-3.06876
H	-2.62386	5.27964	-1.70021	H	-0.88847	-4.58368	-2.71288	H	1.17868	-4.07701	-3.25220
H	1.91711	-1.65162	-1.25362	Si	-0.18871	5.85360	-0.12924	Si	0.11552	5.57904	-0.21474
C	2.52214	-3.62767	-0.69152	C	-1.85848	6.37492	0.63806	C	-0.94002	5.81003	1.36409
C	2.83079	-1.52159	0.68122	C	0.34153	7.13630	-1.43599	C	-0.14378	7.08992	-1.35653
H	-3.12039	7.23438	-0.35068	C	1.09034	5.45425	1.23808	C	1.92860	5.18237	0.25321
H	-2.77933	8.27491	1.03738	C	-2.87492	6.88403	-0.40380	C	-2.43731	6.01388	1.05652
H	-2.77541	6.51731	1.22846	H	-0.55513	7.25173	-2.06371	H	-1.23871	7.19578	-1.40269
H	2.84524	6.99476	-2.18727	C	1.47961	6.68348	-2.37117	C	0.33851	6.88761	-2.80648
H	1.75687	7.88224	-1.11616	C	0.64713	8.51639	-0.81719	C	0.41526	8.40423	-0.77492
H	1.18484	7.32490	-2.69393	H	0.85060	4.42474	1.54195	H	1.87301	4.18000	0.70148
H	2.11049	4.37515	0.40008	C	0.92024	6.35626	2.48176	C	2.49403	6.13962	1.32525
H	2.33780	6.09033	0.75343	C	2.56579	5.49032	0.78838	C	2.90239	5.09826	-0.93845
H	3.38026	5.29137	-0.42655	H	-2.50734	7.75595	-0.95567	H	-2.61628	6.85195	0.37354
H	-2.07422	4.03911	-3.79600	H	-3.81216	7.17819	0.08745	H	-2.99615	6.21936	1.97956
H	-1.35979	3.25020	-2.38232	H	-3.12518	6.10818	-1.13740	H	-2.87420	5.11561	0.60449
H	-0.34796	4.21346	-3.47005	H	1.53400	8.48365	-0.17246	H	1.51131	8.39332	-0.74126
H	-2.53006	6.48587	-3.85311	H	-0.18599	8.89675	-0.21405	H	0.05409	8.60186	0.24125
H	-0.81248	6.82585	-3.64541	H	0.84697	9.25714	-1.60285	H	0.12075	9.25878	-1.39880
H	-1.99713	7.57106	-2.56286	H	2.43282	6.59244	-1.83931	H	1.43119	6.82639	-2.86728

H	0.88935	7.72273	1.30399	H	1.62640	7.41609	-3.17637	H	0.02696	7.73281	-3.43545
H	-0.27948	6.77489	2.23479	H	1.26234	5.71681	-2.83869	H	-0.07227	5.97358	-3.24715
H	-0.53221	8.51004	1.99827	H	1.64735	6.07305	3.25446	H	3.49331	5.80960	1.63967
H	1.94724	-4.14713	-1.46599	H	-0.07619	6.27693	2.92664	H	1.86785	6.18629	2.22240
H	2.56988	-4.28750	0.18340	H	1.09702	7.41338	2.24631	H	2.59929	7.16134	0.94182
H	3.54772	-3.51291	-1.06723	H	3.21806	5.12740	1.59380	H	3.88563	4.73904	-0.60546
H	2.45844	-0.52211	0.92706	H	2.88449	6.51207	0.55069	H	3.05808	6.07982	-1.40126
H	3.84433	-1.40940	0.27263	H	2.76612	4.87647	-0.09602	H	2.55248	4.41460	-1.71862
H	2.92083	-2.07917	1.62011	H	-1.61920	7.22258	1.29943	H	-0.56495	6.74946	1.80315
H	0.38028	-4.52200	3.41479	C	-2.49264	5.27011	1.50801	C	-0.76577	4.70551	2.42539
H	0.43039	-2.75942	3.26795	H	-2.72235	4.37640	0.91871	H	-1.11572	3.73862	2.05049
H	1.69327	-3.74806	2.52034	H	-3.42981	5.62674	1.95651	H	-1.34340	4.94697	3.32803
H	-2.35813	-4.08998	0.93436	H	-1.83615	4.95050	2.32451	H	0.27960	4.57843	2.72763
H	-2.09192	-3.01351	2.31170	C	-3.64891	0.67410	-2.19334	C	-4.17469	0.79075	-1.74664
H	-1.88504	-4.75934	2.50084	C	-2.47957	0.09604	-1.73415	C	-2.94502	0.14947	-1.53941
H	-1.84745	-4.05323	-2.68023	H	-2.38431	-0.98179	-1.66754	H	-2.87901	-0.93302	-1.50147
H	-1.23800	-4.75914	-1.17805	H	-4.48204	0.04552	-2.49486	H	-5.07545	0.19673	-1.87397
H	-0.10920	-4.16099	-2.40204	H	-4.67950	2.52482	-2.64533	H	-5.20551	2.66986	-1.96020
H	-1.68809	-1.62466	-3.16533	H	-2.78389	3.96308	-1.95957	H	-3.14031	4.04659	-1.67403
H	0.04741	-1.53943	-2.85327	H	1.73085	3.15331	-0.60577	H	1.08222	3.03454	-2.83672
H	-1.06077	-0.46748	-1.98272	H	1.93027	0.70414	-0.43900	H	1.22138	0.42814	-2.73949
				O	-0.63583	1.16819	1.31266	O	-0.01007	1.04486	0.17663
				O	-0.84548	2.42351	1.23754	O	-0.07839	2.50726	0.11909

1,4-Bis(triisopropylsiloxy)-naphthalin

Parental (48)			Übergangszustand			EPO (144)					
C	-0.62680	3.16447	0.58772	C	-0.37672	3.13375	-1.02089	C	-0.52113	2.97542	-1.23696
C	0.17576	2.40884	-0.24208	C	0.86471	2.52957	-0.78640	C	0.48214	2.38558	-2.20844
C	0.27914	1.00534	-0.08343	C	0.97640	1.14872	-0.69470	C	0.55338	1.05428	-2.15822
C	-0.41983	0.34444	0.90560	C	-0.14754	0.32406	-0.87540	C	-0.38815	0.43454	-1.14462
C	-1.97598	0.47139	2.84812	C	-3.76130	2.07646	-2.27640	C	-4.24796	2.18373	-1.79516
C	-2.76989	1.20898	3.70006	C	-2.70596	2.88418	-1.89346	C	-3.09281	2.96306	-1.63777
C	-2.87380	2.61044	3.54117	C	-1.50144	2.31709	-1.42367	C	-1.87559	2.32355	-1.44796
C	-2.18127	3.24749	2.53381	C	-1.38403	0.90066	-1.35111	C	-1.80210	0.92435	-1.39884
C	-1.35488	2.51732	1.63976	O	-0.51804	4.46519	-1.09188	O	-0.55460	4.33995	-1.19106
C	-1.25017	1.09645	1.80028	O	-0.10365	-1.00845	-0.79566	O	-0.28556	-0.91769	-0.99420
O	-0.76005	4.51837	0.49518	Si	0.90345	-2.26582	-0.18899	Si	0.59464	-2.02037	-0.02067
H	0.74238	2.88485	-1.03469	C	-0.04778	-3.77621	-0.86712	C	0.72131	-3.52686	-1.18956
H	0.92189	0.45204	-0.75928	C	0.84651	-2.27414	1.71727	C	-0.49526	-2.46564	1.48561
O	-0.35407	-1.00141	1.11604	C	2.69214	-2.03009	-0.81103	C	2.25692	-1.28618	0.58091
H	-1.88914	-0.60279	2.96655	H	1.30579	-3.23702	1.99508	H	0.05018	-3.26878	2.00729
H	-3.31788	0.71335	4.49700	C	-0.59901	-2.27612	2.25727	C	-1.87403	-3.02918	1.08664
H	-3.50126	3.18582	4.21664	C	1.67298	-1.15973	2.39024	C	-0.66820	-1.30038	2.48098
H	-2.25361	4.32203	2.40880	C	2.81003	-1.76386	-2.32599	C	3.29355	-1.00624	-0.52458
Si	-0.46723	5.71827	-0.67732	C	3.62379	-3.19646	-0.35644	C	2.90057	-2.13205	1.70195
Si	0.08864	-2.37566	0.21243	H	3.04862	-1.12230	-0.30474	H	1.97808	-0.31747	1.01726
C	-0.99119	7.31219	0.23037	C	-0.16747	-3.81518	-2.40329	C	1.24486	-3.19506	-2.60040
C	-1.63687	5.42445	-2.16634	H	-1.06258	-3.61282	-0.47135	H	-0.32316	-3.85333	-1.30876
C	1.37979	5.71888	-1.18746	C	0.43598	-5.13848	-0.33006	C	1.50118	-4.70833	-0.57820
C	-1.10153	-2.55380	-1.27893	H	-1.18629	-3.11857	1.87402	H	-1.79737	-3.92207	0.45586
C	-0.23173	-3.79183	1.44911	H	-1.12100	-1.35121	1.98797	H	-2.46317	-2.28310	0.54010
C	1.92292	-2.25146	-0.32974	H	-0.59874	-2.34892	3.35309	H	-2.44944	-3.30764	1.97992
C	-2.50090	7.33197	0.54768	H	2.72146	-1.16823	2.07056	H	0.29071	-0.93076	2.86098
H	-0.79069	8.13483	-0.47377	H	1.66492	-1.28788	3.48129	H	-1.26548	-1.61893	3.34612
C	-0.17821	7.59165	1.51040	H	1.25242	-0.17164	2.17301	H	-1.18137	-0.45268	2.01444
C	-0.93867	-1.48181	-2.37473	H	4.38339	-2.84745	0.35101	H	3.80180	-1.63262	2.08221
H	-2.10091	-2.41750	-0.83715	H	4.15159	-3.62495	-1.21610	H	3.20868	-3.12062	1.34151
C	-1.06918	-3.96214	-1.91057	H	3.09792	-4.02505	0.13073	H	2.22822	-2.28422	2.55279
C	2.35013	5.34421	-0.04857	H	3.84668	-1.52054	-2.59323	H	4.17088	-0.49598	-0.10427
C	1.80712	7.05453	-1.83400	H	2.18049	-0.92641	-2.64770	H	2.89576	-0.36640	-1.31883
H	1.47292	4.94314	-1.96380	H	2.51970	-2.64098	-2.91367	H	3.65149	-1.93318	-0.98788
H	0.06020	-4.71588	0.92636	H	1.43008	-5.39247	-0.71625	H	2.56509	-4.46948	-0.46120
C	-1.72562	-3.91839	1.81243	H	-0.24641	-5.93842	-0.64688	H	1.43808	-5.59109	-1.22851
C	0.61968	-3.69636	2.73080	H	0.48509	-5.16557	0.76450	H	1.11676	-4.99967	0.40649
C	-1.33460	4.15844	-2.99232	H	0.79143	-4.06644	-2.87082	H	2.29598	-2.88489	-2.58242
C	-1.74746	6.64922	-3.09993	H	-0.50241	-2.85804	-2.81715	H	0.66689	-2.39152	-3.06876
H	-2.62386	5.27964	-1.70021	H	-0.88847	-4.58368	-2.71288	H	1.17868	-4.07701	-3.25220

H	1.91711	-1.65162	-1.25362	Si	-0.18871	5.85360	-0.12924	Si	0.11552	5.57904	-0.21474
C	2.52214	-3.62767	-0.69152	C	-1.85848	6.37492	0.63806	C	-0.94002	5.81003	1.36409
C	2.83079	-1.52159	0.68122	C	0.34153	7.13630	-1.43599	C	-0.14378	7.08992	-1.35653
H	-3.12039	7.23438	-0.35068	C	1.09034	5.45425	1.23808	C	1.92860	5.18237	0.25321
H	-2.77933	8.27491	1.03738	C	-2.87492	6.88403	-0.40380	C	-2.43731	6.01388	1.05652
H	-2.77541	6.51731	1.22846	H	-0.55513	7.25173	-2.06371	H	-1.23871	7.19578	-1.40269
H	2.84524	6.99476	-2.18727	C	1.47961	6.68348	-2.37117	C	0.33851	6.88761	-2.80648
H	1.75687	7.88224	-1.11616	C	0.64713	8.51639	-0.81719	C	0.41526	8.40423	-0.77492
H	1.18484	7.32490	-2.69393	H	0.85060	4.42474	1.54195	H	1.87301	4.18000	0.70148
H	2.11049	4.37515	0.40008	C	0.92024	6.35626	2.48176	C	2.49403	6.13962	1.32525
H	2.33780	6.09033	0.75343	C	2.56579	5.49032	0.78838	C	2.90239	5.09826	-0.93845
H	3.38026	5.29137	-0.42655	H	-2.50734	7.75595	-0.95567	H	-2.61628	6.85195	0.37354
H	-2.07422	4.03911	-3.79600	H	-3.81216	7.17819	0.08745	H	-2.99615	6.21936	1.97956
H	-1.35979	3.25020	-2.38232	H	-3.12518	6.10818	-1.13740	H	-2.87420	5.11561	0.60449
H	-0.34796	4.21346	-3.47005	H	1.53400	8.48365	-0.17246	H	1.51131	8.39332	-0.74126
H	-2.53006	6.48587	-3.85311	H	-0.18599	8.89675	-0.21405	H	0.05409	8.60186	0.24125
H	-0.81248	6.82585	-3.64541	H	0.84697	9.25714	-1.60285	H	0.12075	9.25878	-1.39880
H	-1.99713	7.57106	-2.56286	H	2.43282	6.59244	-1.83931	H	1.43119	6.82639	-2.86728
H	0.88935	7.72273	1.30399	H	1.62640	7.41609	-3.17637	H	0.02696	7.73281	-3.43545
H	-0.27948	6.77489	2.23479	H	1.26234	5.71681	-2.83869	H	-0.07227	5.97358	-3.24715
H	-0.53221	8.51004	1.99827	H	1.64735	6.07305	3.25446	H	3.49331	5.80960	1.63967
H	1.94724	-4.14713	-1.46599	H	-0.07619	6.27693	2.92664	H	1.86785	6.18629	2.22240
H	2.56988	-4.28750	0.18340	H	1.09702	7.41338	2.24631	H	2.59929	7.16134	0.94182
H	3.54772	-3.51291	-1.06723	H	3.21806	5.12740	1.59380	H	3.88563	4.73904	-0.60546
H	2.45844	-0.52211	0.92706	H	2.88449	6.51207	0.55069	H	3.05808	6.07982	-1.40126
H	3.84433	-1.40940	0.27263	H	2.76612	4.87647	-0.09602	H	2.55248	4.41460	-1.71862
H	2.92083	-2.07917	1.62011	H	-1.61920	7.22258	1.29943	H	-0.56495	6.74946	1.80315
H	0.38028	-4.52200	3.41479	C	-2.49264	5.27011	1.50801	C	-0.76577	4.70551	2.42539
H	0.43039	-2.75942	3.26795	H	-2.72235	4.37640	0.91871	H	-1.11572	3.73862	2.05049
H	1.69327	-3.74806	2.52034	H	-3.42981	5.62674	1.95651	H	-1.34340	4.94697	3.32803
H	-2.35813	-4.08998	0.93436	H	-1.83615	4.95050	2.32451	H	0.27960	4.57843	2.72763
H	-2.09192	-3.01351	2.31170	C	-3.64891	0.67410	-2.19334	C	-4.17469	0.79075	-1.74664
H	-1.88504	-4.75934	2.50084	C	-2.47957	0.09604	-1.73415	C	-2.94502	0.14947	-1.53941
H	-1.84745	-4.05323	-2.68023	H	-2.38431	-0.98179	-1.66754	H	-2.87901	-0.93302	-1.50147
H	-1.23800	-4.75914	-1.17805	H	-4.48204	0.04552	-2.49486	H	-5.07545	0.19673	-1.87397
H	-0.10920	-4.16099	-2.40204	H	-4.67950	2.52482	-2.64533	H	-5.20551	2.66986	-1.96020
H	-1.68809	-1.62466	-3.16533	H	-2.78389	3.96308	-1.95957	H	-3.14031	4.04659	-1.67403
H	0.04741	-1.53943	-2.85327	H	1.73085	3.15331	-0.60577	H	1.08222	3.03454	-2.83672
H	-1.06077	-0.46748	-1.98272	H	1.93027	0.70414	-0.43900	H	1.22138	0.42814	-2.73949
				O	-0.63583	1.16819	1.31266	O	-0.01007	1.04486	0.17663
				O	-0.84548	2.42351	1.23754	O	-0.07839	2.50726	0.11909

1-Acetoxy-4-methoxynaphthalin

Parental (50)			Übergangszustand			EPO (145)					
C	-0.93258	2.97585	0.49048	C	-0.60617	3.13078	-0.01819	C	-0.54516	2.99035	0.27217
C	0.26731	2.33389	0.25132	C	0.52726	2.49949	-0.58175	C	0.34048	2.41504	-0.81157
C	0.27828	0.98763	-0.18509	C	0.60175	1.12844	-0.55586	C	0.37304	1.08077	-0.82314
C	-0.89573	0.30616	-0.37067	C	-0.47003	0.40487	0.06367	C	-0.47559	0.47664	0.27278
C	-3.39078	0.24813	-0.34026	C	-2.98263	0.23513	0.17947	C	-3.06937	0.25254	0.15882
C	-4.58834	0.88872	-0.10668	C	-4.20785	0.88169	0.26176	C	-4.29326	0.93480	0.11294
C	-4.60705	2.23315	0.33205	C	-4.27060	2.28547	0.27217	C	-4.32919	2.33019	0.11287
C	-3.42601	2.91707	0.52776	C	-3.10933	3.04088	0.19586	C	-3.14209	3.07442	0.15800
C	-2.17622	2.28670	0.29593	C	-1.86328	2.39879	0.08721	C	-1.93209	2.39501	0.17918
C	-2.15743	0.92388	-0.14354	C	-1.80017	0.98710	0.07475	C	-1.89599	0.99413	0.17999
O	-1.04868	4.26588	0.91093	H	-2.92780	-0.84745	0.18461	H	-3.03598	-0.83175	0.17111
H	1.21298	2.84272	0.39137	H	-5.12222	0.29846	0.31987	H	-5.22032	0.36972	0.07775
H	1.22500	0.49232	-0.37480	H	-5.23371	2.78325	0.33871	H	-5.28452	2.84620	0.07783
O	-0.88585	-1.00601	-0.86556	H	-3.15129	4.12412	0.20765	H	-3.16126	4.15908	0.17001
H	-3.37495	-0.78080	-0.68349	H	1.49838	0.60926	-0.85923	H	0.95948	0.47054	-1.49717
H	-5.52435	0.35903	-0.26110	H	1.38098	3.08262	-0.90386	H	0.90090	3.05213	-1.48605
H	-5.55701	2.72803	0.51346	O	-0.15792	2.24565	1.97554	O	-0.00194	2.45011	1.57702
H	-3.43484	3.94840	0.86179	O	-0.71072	4.44863	0.16657	O	-0.58275	4.35085	0.43641
C	-0.53122	-2.02650	-0.02121	O	0.15570	0.98755	1.77108	O	0.06137	0.98697	1.55529
C	-0.58968	-3.34291	-0.75177	O	-0.48784	-0.97117	0.14807	O	-0.47876	-0.91958	0.40867
O	-0.22283	-1.86367	1.13580	C	0.47994	5.25081	0.14414	C	0.67668	5.04452	0.43836
H	0.05452	-3.31125	-1.63601	C	0.63260	-1.75471	0.32602	C	0.70563	-1.62259	0.44705
H	-1.61116	-3.53357	-1.09705	C	0.21174	-3.19296	0.46126	C	0.41623	-3.08708	0.63371

H	-0.27019	-4.14517	-0.08633	O	1.76161	-1.33289	0.36432	O	1.79350	-1.11157	0.34459
C	0.14294	5.01576	1.12958	H	-0.37799	-3.49710	-0.40915	H	-0.24921	-3.44386	-0.15860
H	-0.18311	6.00236	1.46137	H	-0.42125	-3.31289	1.34654	H	-0.09531	-3.24437	1.58889
H	0.72586	5.11399	0.20589	H	1.09692	-3.82267	0.55167	H	1.35123	-3.64723	0.61813
H	0.76522	4.55496	1.90598	H	0.17186	6.23831	0.48685	H	0.46778	6.03237	0.85121
				H	0.88406	5.32338	-0.87018	H	1.06717	5.15547	-0.57886
				H	1.22758	4.83111	0.82328	H	1.40892	4.53015	1.06549

1-Methoxy-4-nitronaphthalin

Parental (53)				Übergangszustand				EPO (146)			
C	-0.77699	3.11531	0.09245	keine Berechnung				keine Berechnung			
C	0.43690	2.44636	0.04936								
C	0.44969	1.04867	-0.01670								
C	-0.72023	0.31058	-0.02673								
C	-3.26514	0.29090	-0.06739								
C	-4.44693	1.00411	-0.06436								
C	-4.44681	2.41150	0.01119								
C	-3.24873	3.08853	0.06745								
C	-2.01661	2.38750	0.05658								
C	-2.00880	0.95219	-0.00030								
O	-0.89921	4.45443	0.16504								
H	1.37758	2.98098	0.07421								
H	1.39527	0.52262	-0.04485								
H	-3.29003	-0.78658	-0.12206								
H	-5.38967	0.46714	-0.12083								
H	-5.38500	2.95835	0.01828								
H	-3.22781	4.17079	0.11430								
C	0.28299	5.26089	0.19542								
H	-0.06829	6.29107	0.25071								
H	0.87528	5.11989	-0.71473								
H	0.89120	5.02952	1.07615								
N	-0.55088	-1.13355	-0.04797								
O	-1.48739	-1.86219	0.30620								
O	0.54501	-1.58969	-0.40262								

1-Acetoxy-4-nitronaphthalin

Parental (54)				Übergangszustand				EPO (147)			
C	-0.86752	2.97856	0.16385	keine Berechnung				keine Berechnung			
C	0.30668	2.31318	-0.11123								
C	0.25551	0.95003	-0.43737								
C	-0.95129	0.28188	-0.50692								
C	-3.47387	0.30223	-0.20877								
C	-4.60949	1.01316	0.11564								
C	-4.54229	2.38615	0.43905								
C	-3.32570	3.02764	0.44786								
C	-2.13351	2.32425	0.13093								
C	-2.19808	0.93006	-0.22073								
O	-0.89324	4.33880	0.41731								
H	1.25667	2.83071	-0.08602								
H	1.16821	0.41220	-0.65951								
N	-0.86944	-1.12226	-0.91063								
H	-3.54953	-0.74586	-0.45725								
H	-5.56989	0.50589	0.12055								
H	-5.44826	2.93113	0.68658								
H	-3.25627	4.07856	0.70253								
C	-0.06495	4.90427	1.36929								
C	-0.27880	6.39195	1.40303								
H	0.39157	6.83875	2.13726								
H	-1.31830	6.61402	1.66534								
H	-0.09056	6.81981	0.41338								
O	0.69110	4.26485	2.05627								
O	0.19149	-1.72065	-0.70580								
O	-1.84281	-1.64686	-1.46142								

1-(1-O-2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-naphthalin

Parental (77)			Übergangszustand	EPO (148)		
C	-0.90751	4.73085	2.76429			
C	-0.18321	3.99049	3.66883			
C	-0.56099	2.65765	3.96700			
C	-1.67652	2.10515	3.38286			
C	-3.61549	2.30305	1.82474			
C	-4.34220	3.04901	0.92146			
C	-3.94795	4.36874	0.60117			
C	-2.83352	4.92700	1.19023			
C	-2.06463	4.18574	2.12601			
C	-2.46145	2.84803	2.44734			
H	0.67139	4.42163	4.17616			
H	0.05035	2.07589	4.64617			
H	-3.91492	1.29009	2.06948			
H	-5.22336	2.62076	0.45183			
H	-4.52773	4.94596	-0.11371			
H	-2.53100	5.93940	0.94680			
H	-0.60307	6.03292	2.41192			
C	-1.78849	0.20386	4.83514			
C	-2.82440	-0.90135	5.08340			
C	-2.42863	-1.75994	6.28551			
C	-0.97963	-2.23078	6.16297			
C	-0.05934	-1.02429	5.91127			
O	-0.49420	-0.37187	4.71460			
H	-1.79819	0.93966	5.65477			
O	-2.11724	0.81698	3.62683			
H	-2.91070	-1.51128	4.18179			
O	-4.09016	-0.29253	5.37702			
O	-3.28982	-2.91026	6.31888			
H	-2.56258	-1.19728	7.21302			
H	-0.88238	-2.94806	5.34704			
O	-0.58847	-2.85722	7.39668			
C	1.40822	-1.39009	5.75777			
H	-0.12788	-0.32748	6.76226			
C	-5.08855	-0.40125	4.45539			
C	-4.08868	-3.08927	7.40910			
C	-0.32025	-4.19539	7.38119			
O	1.57041	-2.42367	4.76845			
H	1.81554	-1.72965	6.71043			
H	1.96389	-0.51313	5.41544			
C	2.26074	-3.53736	5.12930			
C	2.25835	-4.55252	4.01766			
C	0.16809	-4.65269	8.72903			
C	-4.90903	-4.34280	7.25128			
H	1.31830	-5.11372	4.07089			
H	3.08923	-5.24650	4.15261			
H	2.31381	-4.07083	3.03897			
H	-5.53854	-4.26701	6.35886			
H	-5.53251	-4.48619	8.13401			
H	-4.24966	-5.20571	7.11436			
C	-6.31277	0.34162	4.92216			
H	-7.14986	0.12006	4.25965			
H	-6.11154	1.41844	4.90678			
H	-6.55933	0.06663	5.95154			
H	-0.35054	-4.13262	9.53740			
H	1.23694	-4.42015	8.80238			
H	0.03736	-5.73190	8.81890			
O	2.77631	-3.68842	6.21826			
O	-0.43199	-4.89251	6.39610			
O	-4.11663	-2.33603	8.35742			
O	-4.98060	-1.00587	3.41087			
				keine Berechnung		keine Berechnung

1,4-Bis-(1-O-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-naphthalin

Parental (95)			Übergangszustand			EPO (150)					
C	-0.90751	4.73085	2.76429	C	-1.20633	4.81245	2.76475	C	-1.16570	4.66832	2.76444
C	-0.18321	3.99049	3.66883	C	-1.24945	4.40457	4.12258	C	-1.41881	4.46734	4.24194
C	-0.56099	2.65765	3.96700	C	-1.57874	3.10119	4.38492	C	-1.78990	3.22058	4.53851

C	-1.67652	2.10515	3.38286	C	-1.87716	2.23834	3.28324	C	-1.85686	2.32030	3.32299
C	-3.61549	2.30305	1.82474	C	-3.15064	2.07198	1.11977	C	-3.80279	2.31497	1.59662
C	-4.34220	3.04901	0.92146	C	-3.55202	2.67808	-0.06137	C	-4.48092	3.04426	0.61002
C	-3.94795	4.36874	0.60117	C	-3.18174	4.00549	-0.34264	C	-4.09114	4.34695	0.29370
C	-2.83352	4.92700	1.19023	C	-2.41440	4.73025	0.55768	C	-3.01660	4.95314	0.95917
C	-2.06463	4.18574	2.12601	C	-2.03301	4.14030	1.77585	C	-2.36622	4.23700	1.95460
C	-2.46145	2.84803	2.44734	C	-2.40239	2.80440	2.05757	C	-2.75363	2.92707	2.26819
H	0.67139	4.42163	4.17616	H	-0.91654	5.07747	4.90351	H	-1.28346	5.27937	4.94633
H	0.05035	2.07589	4.64617	H	-1.53060	2.69783	5.38938	H	-2.01455	2.84739	5.53157
H	-3.91492	1.29009	2.06948	H	-3.41345	1.04246	1.33482	H	-4.09200	1.29779	1.83874
H	-5.22336	2.62076	0.45183	H	-4.15071	2.12143	-0.77627	H	-5.31623	2.58806	0.08661
H	-4.52773	4.94596	-0.11371	H	-3.49520	4.46677	-1.27456	H	-4.62371	4.89851	-0.47571
H	-2.53100	5.93940	0.94680	H	-2.10399	5.74446	0.33356	H	-2.69694	5.95871	0.70700
C	0.70777	6.48675	2.55120	C	0.34679	6.58513	3.09094	C	0.41143	6.44723	3.03362
C	0.88213	7.67825	1.59881	C	1.15077	7.41250	2.08077	C	1.22872	7.23899	2.00600
C	2.22308	8.37495	1.83306	C	2.23515	8.21953	2.79338	C	2.34146	8.03057	2.69364
C	2.42059	8.68263	3.31737	C	1.63749	8.99669	3.96846	C	1.78111	8.84053	3.86442
C	2.22036	7.40038	4.14299	C	0.85279	8.04253	4.88712	C	0.97418	7.92204	4.79951
O	0.89946	6.91145	3.89406	O	-0.17439	7.40942	4.11285	O	-0.07859	7.31893	4.03823
H	1.42048	5.68414	2.30545	H	0.96371	5.77761	3.50776	H	1.01786	5.64811	3.48028
O	-0.60307	6.03292	2.41192	O	-0.73826	6.02439	2.38411	O	-0.69524	5.90445	2.35349
H	0.05326	8.37310	1.74869	H	0.47252	8.07139	1.53405	H	0.55771	7.90749	1.46195
O	0.86885	7.19641	0.24735	O	1.78227	6.50194	1.17372	O	1.82786	6.31013	1.09566
O	2.22104	9.60891	1.09606	O	2.79573	9.15145	1.85566	O	2.91223	8.93496	1.73453
H	3.04382	7.75268	1.46689	H	3.03030	7.55795	3.14685	H	3.12547	7.35543	3.04624
H	1.71462	9.44772	3.64317	H	0.97914	9.78663	3.60430	H	1.14520	9.64698	3.49683
O	3.76277	9.15588	3.51986	O	2.70729	9.58218	4.72842	O	2.87782	9.40068	4.60573
C	2.39078	7.59715	5.64056	C	0.20165	8.72748	6.07742	C	0.36007	8.63803	5.99110
H	2.96249	6.64680	3.83353	H	1.53648	7.27878	5.29035	H	1.63614	7.13861	5.20234
C	-0.20934	7.49146	-0.53274	C	1.23931	6.35536	-0.07116	C	1.32292	6.23735	-0.17127
C	3.17079	9.78909	0.13459	C	4.12035	9.04119	1.54889	C	4.22718	8.78346	1.40627
C	3.93390	10.45024	3.91884	C	2.80599	10.94426	4.75298	C	3.01446	10.75922	4.62110
O	1.56116	8.67745	6.10757	O	-0.59788	9.84348	5.64435	O	-0.41138	9.77318	5.55678
H	3.43372	7.80891	5.87722	H	0.96283	9.07268	6.77747	H	1.14043	8.96730	6.67768
H	2.07514	6.68913	6.16106	H	-0.46223	8.01949	6.58051	H	-0.31754	7.95544	6.51093
C	2.16094	9.67285	6.81209	C	-0.35749	11.05094	6.22142	C	-0.13162	10.97709	6.12305
C	1.17511	10.75944	7.14978	C	-1.21641	12.12088	5.60202	C	-0.96338	12.06703	5.50136
C	5.38932	10.73734	4.17115	C	3.91685	11.37697	5.67073	C	4.15224	11.16605	5.51771
C	3.00094	11.13643	-0.51734	C	4.50811	10.08947	0.53931	C	4.62681	9.80913	0.37812
H	0.18488	10.34807	7.35724	H	-0.72805	12.46157	4.68176	H	-0.47997	12.37645	4.56760
H	1.09465	11.42782	6.28473	H	-1.30065	12.96553	6.28731	H	-1.00703	12.92407	6.17488
H	1.53995	11.33331	8.00289	H	-2.20489	11.73601	5.34175	H	-1.96886	11.71256	5.26368
H	2.00886	11.20792	-0.97454	H	3.93884	9.94370	-0.38451	H	4.03566	9.67133	-0.53308
H	3.77061	11.27575	-1.27677	H	5.57583	10.01977	0.33037	H	5.68777	9.70532	0.14976
H	3.07150	11.92708	0.23636	H	4.26433	11.08587	0.92081	H	4.42039	10.81628	0.75343
C	-0.05880	6.85961	-1.89160	C	1.86178	5.17710	-0.76884	C	1.95732	5.09294	-0.91500
H	-0.85082	7.21605	-2.55063	H	2.95145	5.20363	-0.68156	H	1.65866	5.12378	-1.96305
H	-0.12640	5.77040	-1.79579	H	1.56267	5.16611	-1.81723	H	1.62416	4.15120	-0.46483
H	0.92186	7.09319	-2.31577	H	1.50920	4.26463	-0.27355	H	3.04687	5.13387	-0.82829
H	5.64837	10.35096	5.16374	H	4.77509	10.70509	5.59882	H	4.98851	10.46776	5.43901
H	5.55724	11.81499	4.15839	H	3.54328	11.34499	6.70087	H	3.79419	11.15508	6.55380
H	6.02498	10.23942	3.43546	H	4.20878	12.40097	5.43437	H	4.47131	12.17857	5.26733
O	3.34200	9.68332	7.09409	O	0.46537	11.22813	7.09624	O	0.70175	11.13635	6.99137
O	3.02119	11.23220	4.07451	O	2.06710	11.68217	4.13836	O	2.28620	11.51467	4.01495
O	4.02036	8.96960	-0.13780	O	4.85828	8.21134	2.03226	O	4.94998	7.93812	1.88604
O	-1.14813	8.16148	-0.16135	O	0.36568	7.06928	-0.51133	O	0.47854	6.98954	-0.60316
C	-1.78849	0.20386	4.83514	C	-1.32119	0.14763	4.31928	C	-1.36817	0.25330	4.43816
C	-2.82440	-0.90135	5.08340	C	-2.20319	-0.56889	5.34832	C	-2.29833	-0.61801	5.29075
C	-2.42863	-1.75994	6.28551	C	-1.37391	-1.57597	6.14814	C	-1.48629	-1.58702	6.15055
C	-0.97963	-2.23078	6.16297	C	-0.59398	-2.49159	5.20316	C	-0.47743	-2.34967	5.29090
C	-0.05934	-1.02429	5.91127	C	0.21589	-1.64555	4.20552	C	0.36759	-1.35743	4.47256
O	-0.49420	-0.37187	4.71460	O	-0.69286	-0.80334	3.48745	O	-0.51385	-0.56828	3.66830
H	-1.79819	0.93966	5.65477	H	-0.57008	0.78266	4.80381	H	-0.77432	0.92548	5.07193
O	-2.11724	0.81698	3.62683	O	-2.14410	0.91976	3.46861	O	-2.16634	0.98686	3.54023
H	-2.91070	-1.51128	4.18179	H	-3.02156	-1.07045	4.82741	H	-2.97979	-1.16013	4.63186
O	-4.09016	-0.29253	5.37702	O	-2.73634	0.41183	6.25013	O	-3.05288	0.23993	6.15995
O	-3.28982	-2.91026	6.31888	O	-2.26658	-2.37671	6.93867	O	-2.39053	-2.52752	6.75257
H	-2.56258	-1.19728	7.21302	H	-0.68769	-1.05275	6.81944	H	-0.96811	-1.04350	6.94506
H	-0.88238	-2.94806	5.34704	H	-1.27970	-3.14550	4.66272	H	-0.99480	-3.03763	4.62111

O	-0.58847	-2.85722	7.39668	O	0.31840	-3.29052	5.97384	O	0.39793	-3.09402	6.15496
C	1.40822	-1.39009	5.75777	C	1.00777	-2.46605	3.20058	C	1.38506	-2.02125	3.55958
H	-0.12788	-0.32748	6.76226	H	0.94130	-1.02466	4.75486	H	0.93085	-0.70588	5.16023
C	-5.08855	-0.40125	4.45539	C	-4.09656	0.50958	6.36434	C	-4.41328	0.25525	6.02445
C	-4.08868	-3.08927	7.40910	C	-2.14603	-2.33103	8.29658	C	-2.45806	-2.57995	8.11363
C	-0.32025	-4.19539	7.38119	C	0.09556	-4.63628	6.03750	C	0.34871	-4.45735	6.09947
O	1.57041	-2.42367	4.76845	O	0.15698	-3.42771	2.54821	O	0.74299	-2.99794	2.71851
H	1.81554	-1.72965	6.71043	H	1.82776	-2.98345	3.69928	H	2.16430	-2.50420	4.14958
H	1.96389	-0.51313	5.41544	H	1.40716	-1.80130	2.43054	H	1.83269	-1.26472	2.90992
C	2.26074	-3.53736	5.12930	C	0.53804	-4.73175	2.58254	C	1.26711	-4.25143	2.69675
C	2.25835	-4.55252	4.01766	C	-0.49641	-5.60917	1.92918	C	0.42879	-5.16627	1.84397
C	0.16809	-4.65269	8.72903	C	1.19982	-5.31944	6.79756	C	1.38787	-5.06089	7.00537
C	-4.90903	-4.34280	7.25128	C	-3.15455	-3.24755	8.93778	C	-3.44963	-3.62889	8.54385
H	1.31830	-5.11372	4.07089	H	-1.28641	-5.81039	2.66195	H	-0.42809	-5.50102	2.43993
H	3.08923	-5.24650	4.15261	H	-0.04125	-6.55607	1.63534	H	1.01687	-6.03767	1.55281
H	2.31381	-4.07083	3.03897	H	-0.94875	-5.11528	1.06633	H	0.04770	-4.64691	0.96176
H	-5.53854	-4.26701	6.35886	H	-4.16629	-2.96369	8.63158	H	-4.44004	-3.39364	8.14123
H	-5.53251	-4.48619	8.13401	H	-3.06338	-3.19163	10.02271	H	-3.49109	-3.66988	9.63248
H	-4.24966	-5.20571	7.11436	H	-2.98757	-4.27605	8.60187	H	-3.15715	-4.60472	8.14338
C	-6.31277	0.34162	4.92216	C	-4.46115	1.59935	7.33711	C	-5.02470	1.22057	7.00528
H	-7.14986	0.12006	4.25965	H	-5.53828	1.59285	7.50521	H	-6.11163	1.15713	6.95028
H	-6.11154	1.41844	4.90678	H	-4.16056	2.57122	6.93110	H	-4.70488	2.24106	6.76921
H	-6.55933	0.06663	5.95154	H	-3.92988	1.45790	8.28285	H	-4.68477	0.99541	8.02056
H	-0.35054	-4.13262	9.53740	H	1.53697	-4.71198	7.64043	H	1.47826	-4.49571	7.93581
H	1.23694	-4.42015	8.80238	H	2.04742	-5.46010	6.11673	H	2.35573	-5.02836	6.49163
H	0.03736	-5.73190	8.81890	H	0.85813	-6.29716	7.13973	H	1.13397	-6.10162	7.21049
O	2.77631	-3.68842	6.21826	O	1.56311	-5.12232	3.10330	O	2.26078	-4.57840	3.31304
O	-0.43199	-4.89251	6.39610	O	-0.84971	-5.18622	5.51554	O	-0.41277	-5.07426	5.38672
O	-4.11663	-2.33603	8.35742	O	-1.33480	-1.64562	8.87928	O	-1.80413	-1.87411	8.84971
O	-4.98060	-1.00587	3.41087	O	-4.87182	-0.18962	5.75340	O	-5.01523	-0.42001	5.22088
				O	0.06071	2.30750	2.74931	O	-0.48186	2.32983	2.73455
				O	0.36990	3.51273	2.32518	O	-0.08165	3.69830	2.39739

1-(1-O-2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-4-nitronaphthalin

Parental (83)			Übergangszustand	EPO (152)
C	-0.94115	4.74367	2.82183	
C	-0.30649	4.04405	3.82993	
C	-0.70901	2.74967	4.18568	
C	-1.76272	2.16312	3.51096	
C	-3.48606	2.20136	1.73673	
C	-4.11289	2.83489	0.68741	
C	-3.69910	4.12714	0.30216	
C	-2.68636	4.78020	0.97376	
C	-2.02077	4.16631	2.06929	
C	-2.42963	2.83858	2.43835	
H	0.51375	4.51430	4.35686	
H	-0.17473	2.22098	4.96375	
H	-3.78819	1.20591	2.04008	
H	-4.91892	2.33952	0.15440	
H	-4.18476	4.62117	-0.53459	
H	-2.39128	5.77193	0.66594	
N	-0.44977	6.09734	2.59013	
C	-1.87961	0.26198	4.97297	
C	-2.89794	-0.86462	5.18831	
C	-2.46781	-1.75742	6.35342	
C	-1.01559	-2.20550	6.18296	
C	-0.11201	-0.98088	5.95942	
O	-0.58419	-0.27825	4.80248	
H	-1.89591	0.96957	5.81606	
O	-2.24363	0.91635	3.78556	
H	-2.98183	-1.44327	4.26593	
O	-4.16988	-0.29028	5.51549	
O	-3.31440	-2.91741	6.36417	
H	-2.58875	-1.22750	7.30177	
H	-0.92854	-2.89081	5.33880	
O	-0.59050	-2.87213	7.38283	
C	1.35297	-1.32468	5.74376	
			keine Berechnung	keine Berechnung

H	-0.16357	-0.32214	6.84070		
C	-5.16967	-0.37011	4.58928		
C	-4.08638	-3.14352	7.46615		
C	-0.31216	-4.20749	7.31049		
O	1.49083	-2.31375	4.70694		
H	1.79378	-1.69932	6.66798		
H	1.88905	-0.42832	5.42117		
C	2.19363	-3.43999	5.00185		
C	2.16516	-4.40638	3.84817		
C	0.20754	-4.71191	8.62919		
C	-4.89665	-4.39982	7.28326		
H	3.00190	-5.10144	3.93124		
H	2.19275	-3.88302	2.88993		
H	1.22907	-4.97418	3.90234		
H	-5.54884	-4.29949	6.40975		
H	-5.49660	-4.58173	8.17514		
H	-4.23172	-5.24957	7.09929		
C	-6.41400	0.30101	5.10720		
H	-7.22563	0.16886	4.39153		
H	-6.22244	1.36906	5.25480		
H	-6.69476	-0.11951	6.07749		
H	-0.29430	-4.22380	9.46749		
H	1.27721	-4.47884	8.68727		
H	0.08181	-5.79417	8.68194		
O	2.73679	-3.63505	6.06988		
O	-0.44037	-4.86629	6.30166		
O	-4.09958	-2.42329	8.43975		
O	-5.04664	-0.90737	3.51070		
O	0.69081	6.37689	2.97880		
O	-1.18918	6.92345	2.04206		

2-*tert*-Butyl-1,4-bis-(1-*O*-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-naphthalin

Parental (97)			EPO (167a)			EPO (167b)					
C	0.08443	2.98061	3.14227	C	2.75900	2.35274	2.45531	C	0.70728	3.22334	2.22893
C	0.46027	1.65372	3.26930	C	3.10491	0.86900	2.65257	C	-0.17498	2.06709	2.72372
C	0.26699	0.82766	2.11911	C	2.72396	0.17494	1.56939	C	-0.28195	1.14386	1.75582
H	0.63079	-0.18864	2.16641	H	2.83093	-0.89381	1.43746	H	-0.80920	0.20252	1.84996
C	-0.29164	1.28750	0.95432	C	2.11560	0.98903	0.45385	C	0.44570	1.45994	0.47160
C	-1.46800	3.10010	-0.29249	C	3.49364	2.42267	-1.20963	C	-0.43761	3.11158	-1.33152
H	-1.58723	2.44060	-1.14552	H	3.16424	1.83792	-2.06192	H	-0.54409	2.33173	-2.07815
C	-1.96973	4.38334	-0.31571	C	4.37220	3.50330	-1.36055	C	-0.75466	4.44513	-1.62028
H	-2.48652	4.74801	-1.19909	H	4.74448	3.75893	-2.34876	H	-1.12265	4.70780	-2.60820
C	-1.82906	5.22135	0.81364	C	4.77708	4.24221	-0.24993	C	-0.59989	5.43512	-0.64994
H	-2.25310	6.22195	0.79807	H	5.47050	5.06972	-0.37359	H	-0.84723	6.46654	-0.88636
C	-1.16813	4.77745	1.93903	C	4.30209	3.93541	1.03331	C	-0.12854	5.11507	0.63086
H	-1.09089	5.41371	2.81385	H	4.62735	4.51562	1.88949	H	0.00280	5.88868	1.37908
C	-0.61705	3.46779	1.99124	C	3.42255	2.86801	1.18262	C	0.17075	3.78984	0.92229
C	-0.79804	2.61557	0.85995	C	3.04785	2.10745	0.06485	C	0.01249	2.80158	-0.05690
C	1.38908	4.81040	3.87270	C	2.55958	4.46510	3.62016	C	2.12589	4.94698	3.15432
H	1.15191	5.42312	2.98868	H	2.16327	4.76692	2.64245	H	2.40393	5.15537	2.11144
C	1.57163	5.69791	5.10816	C	1.53816	4.73680	4.73343	C	1.90218	6.23477	3.95658
H	1.60162	5.07498	6.00465	H	1.88858	4.26703	5.65552	H	1.56546	5.96654	4.96010
C	2.85355	6.54426	5.00845	C	1.32836	6.23985	4.94014	C	3.20935	7.03316	4.01110
H	2.66730	7.40046	4.35345	H	0.73249	6.65380	4.12101	H	3.42936	7.45453	3.02591
C	4.05881	5.75292	4.48981	C	2.65300	7.01242	5.03105	C	4.38657	6.17511	4.48537
H	4.44247	5.08154	5.26130	H	3.11029	6.85114	6.01152	H	4.30556	5.98177	5.55781
C	3.66045	4.94717	3.24380	C	3.60312	6.57942	3.89995	C	4.43082	4.84455	3.71132
H	3.33124	5.64459	2.45676	H	3.17663	6.89685	2.93530	H	4.67494	5.04552	2.65589
C	-0.10484	6.85794	6.38063	C	-0.18852	3.10289	5.05213	C	-0.22014	7.35026	4.05045
C	-1.25165	7.82404	6.23202	C	-1.45077	2.58454	4.41483	C	-1.14910	8.21416	3.23414
H	-1.79148	7.89657	7.17685	H	-1.91811	1.85139	5.07319	H	-1.93255	8.61264	3.87973
H	-1.92537	7.51209	5.42932	H	-1.18706	2.11323	3.46175	H	-1.60961	7.60948	2.44442
H	-0.84472	8.80639	5.96657	H	-2.14317	3.40369	4.20066	H	-0.59805	9.02617	2.75152
C	2.83777	8.28923	6.66352	C	-0.39353	7.31213	6.23217	C	3.12615	9.39228	4.46723
C	3.21001	8.56343	8.09765	C	-0.99344	7.33760	7.61390	C	2.92556	10.37296	5.59664
H	2.50338	8.02669	8.74111	H	-1.17586	6.32392	7.98032	H	1.95215	10.20642	6.06933
H	3.14057	9.63372	8.29613	H	-1.91834	7.91553	7.60096	H	2.98484	11.39055	5.20947

H	4.21343	8.19249	8.32253	H	-0.27483	7.81302	8.29136	H	3.68879	10.22026	6.36671
C	6.33863	6.49797	4.60769	C	2.23420	9.20411	5.94095	C	6.50429	7.03394	5.23025
C	7.22669	7.67243	4.27926	C	1.85327	10.60121	5.52714	C	7.63851	7.93443	4.80732
H	6.87196	8.56510	4.80515	H	0.80987	10.58352	5.19195	H	7.25501	8.92664	4.54884
H	7.18712	7.88994	3.20720	H	2.46752	10.94698	4.69145	H	8.12302	7.53126	3.91191
H	8.25065	7.44816	4.57916	H	1.95107	11.27441	6.37958	H	8.36280	8.01086	5.61863
C	4.76335	4.07324	2.66445	C	4.98482	7.18630	4.05403	C	5.43579	3.84515	4.27214
H	5.69715	4.63344	2.58012	H	4.91568	8.26605	4.20631	H	6.43732	4.27988	4.29502
H	4.92552	3.18034	3.27056	H	5.50537	6.74363	4.90883	H	5.14378	3.52747	5.27517
C	4.24527	2.38821	1.02427	C	6.97670	7.41668	2.80115	C	4.86928	1.56939	3.80911
C	3.69652	2.21003	-0.36816	C	7.65537	7.05249	1.50269	C	4.85572	0.55131	2.69624
H	3.76704	3.13028	-0.95035	H	8.65701	7.48290	1.48507	H	4.72011	-0.44436	3.12268
H	2.64565	1.91022	-0.29234	H	7.07421	7.42857	0.65415	H	5.77754	0.59634	2.11038
H	4.22382	1.39273	-0.86498	H	7.71760	5.96368	1.40340	H	4.01424	0.77455	2.03020
C	1.01994	0.93929	4.52545	C	3.77861	0.28829	3.89469	C	-0.73799	1.94926	4.13801
C	2.36157	0.24335	4.19118	C	4.11317	-1.19963	3.66736	C	0.42400	1.84160	5.15854
H	3.10254	0.96024	3.82792	H	4.77683	-1.34087	2.80672	H	1.07785	2.71383	5.13327
H	2.25626	-0.53499	3.42777	H	3.21058	-1.80120	3.51034	H	1.04137	0.95949	4.95774
H	2.75787	-0.23977	5.09244	H	4.62191	-1.59675	4.55244	H	0.01196	1.74680	6.17061
C	-0.02023	-0.13259	4.94749	C	2.84221	0.38857	5.12278	C	-1.60092	0.67747	4.26011
H	-0.21964	-0.85818	4.15189	H	1.91215	-0.16406	4.94849	H	-1.01524	-0.23143	4.08308
H	-0.97375	0.33307	5.22182	H	2.57829	1.41801	5.36491	H	-2.44446	0.68837	3.55945
H	0.34964	-0.68657	5.81857	H	3.33794	-0.05288	5.99618	H	-2.01081	0.61225	5.27364
C	0.11309	-0.74178	-0.25712	C	0.76136	-0.75685	-0.46104	C	0.90995	-0.78523	-0.22614
H	-0.20031	-1.34557	0.61202	H	0.25049	-0.64680	0.50598	H	0.98950	-0.93196	0.86112
C	-0.37542	-1.39963	-1.55187	C	-0.25482	-0.70845	-1.60983	C	-0.03626	-1.82064	-0.84481
H	-0.16823	-0.72962	-2.38918	H	0.28538	-0.64529	-2.55773	H	-0.21052	-1.56279	-1.89180
C	0.31271	-2.75248	-1.74232	C	-1.16276	-1.93603	-1.58241	C	0.54935	-3.22858	-0.72258
H	-0.07473	-3.47908	-1.02198	H	-1.85960	-1.87991	-0.74083	H	0.51194	-3.56802	0.31687
C	1.83213	-2.62378	-1.59556	C	-0.32557	-3.21304	-1.49005	C	1.99079	-3.25559	-1.23547
H	2.24108	-2.07736	-2.44674	H	0.22586	-3.36678	-2.41893	H	2.00379	-3.11751	-2.31775
C	2.18816	-1.89618	-0.28807	C	0.65588	-3.11664	-0.30927	C	2.81138	-2.14538	-0.55710
H	1.83620	-2.49815	0.56752	H	0.08194	-3.00467	0.62703	H	2.83391	-2.32619	0.53176
C	-2.61362	-0.82711	-2.18989	C	-0.80500	1.53609	-2.23842	C	-2.40936	-1.45490	-0.83294
C	-4.05357	-1.17731	-1.90841	C	-1.56774	2.73646	-1.74161	C	-3.60073	-1.41802	0.09192
H	-4.29688	-0.92083	-0.87153	H	-1.10563	3.07222	-0.80618	H	-3.50409	-0.57372	0.78372
H	-4.21588	-2.25293	-2.02608	H	-2.60721	2.47528	-1.52359	H	-3.64846	-2.33135	0.69230
H	-4.70170	-0.61890	-2.58445	H	-1.51981	3.53476	-2.48300	H	-4.51172	-1.30126	-0.49590
C	-0.58806	-4.43700	-3.20000	C	-3.28206	-1.96622	-2.71133	C	-0.82927	-5.18802	-0.90807
C	-0.77577	-4.75498	-4.66269	C	-3.88489	-1.99474	-4.09397	C	-1.58142	-6.01004	-1.92500
H	-1.27033	-5.72129	-4.76527	H	-4.97232	-2.01581	-4.01674	H	-2.06083	-6.85452	-1.42909
H	0.19804	-4.77471	-5.16307	H	-3.52736	-2.87522	-4.63762	H	-0.88969	-6.36829	-2.69460
H	-1.37231	-3.97378	-5.14473	H	-3.56642	-1.11276	-4.65922	H	-2.33218	-5.39148	-2.42721
C	3.16927	-4.34156	-2.61276	C	-1.32657	-5.25449	-2.26237	C	2.88332	-5.37067	-1.93955
C	3.80573	-5.67574	-2.32848	C	-2.17243	-6.41228	-1.80374	C	3.62869	-6.57560	-1.43070
H	3.13894	-6.32076	-1.75152	H	-2.97780	-6.08084	-1.14421	H	3.27729	-6.87458	-0.44050
H	4.71073	-5.49371	-1.73724	H	-1.52532	-7.09855	-1.24508	H	4.68844	-6.30462	-1.35706
H	4.08888	-6.15203	-3.26832	H	-2.57333	-6.93674	-2.67241	H	3.52528	-7.39544	-2.14321
C	3.68168	-1.66846	-0.08321	C	1.53775	-4.34596	-0.14100	C	4.25953	-2.07596	-1.02139
H	3.83132	-0.92476	0.70459	H	2.33376	-4.11797	0.57370	H	4.69747	-1.13902	-0.66667
H	4.17153	-2.60535	0.18443	H	0.94644	-5.18738	0.22281	H	4.82386	-2.92281	-0.62873
C	5.31105	-1.86929	-1.82929	C	1.94826	-5.97368	-1.84127	C	5.08864	-3.05535	-3.03819
C	5.78059	-1.24512	-3.11732	C	2.56924	-6.16298	-3.19982	C	4.98835	-2.98389	-4.53923
H	5.68128	-0.15764	-3.09955	H	3.47246	-5.56007	-3.31526	H	4.84683	-1.95708	-4.88304
H	5.15464	-1.63938	-3.92633	H	1.83649	-5.84027	-3.94869	H	4.11819	-3.57713	-4.84386
H	6.81570	-1.53570	-3.30473	H	2.78514	-7.22111	-3.35701	H	5.88229	-3.42357	-4.98496
O	0.35331	3.90972	4.15262	O	2.90232	3.09689	3.62062	O	0.95684	4.17483	3.22306
O	0.42625	6.56593	5.16052	O	0.27557	4.18329	4.35636	O	0.90604	7.05611	3.32928
O	0.32295	6.42026	7.42439	O	0.36020	2.64012	6.02429	O	-0.42675	6.95485	5.17238
O	3.21601	7.02918	6.31368	O	0.58854	6.37217	6.16562	O	3.04084	8.11505	4.94170
O	2.25536	9.05075	5.92414	O	-0.69942	8.03647	5.31109	O	3.33073	9.67623	3.31083
O	5.06918	6.72632	4.16214	O	2.40853	8.41765	4.83789	O	5.58140	6.93759	4.22944
O	6.68027	5.48759	5.17672	O	2.34424	8.80220	7.07614	O	6.40931	6.46212	6.29101
O	4.36736	3.70536	1.33134	O	5.71566	6.91258	2.84592	O	5.49374	2.71172	3.39662
O	4.53389	1.48439	1.78044	O	7.46164	8.06694	3.69860	O	4.39684	1.41384	4.91037
O	2.58372	4.09146	3.61746	O	3.75455	5.16211	3.92455	O	3.15197	4.22720	3.80621
O	-0.43175	0.53566	-0.19853	O	1.66477	0.29903	-0.66179	O	0.40662	0.49139	-0.52203
O	-2.22876	0.03410	-2.94455	O	-0.05798	1.50771	-3.18661	O	-2.42646	-1.23073	-2.01862
O	0.01553	-3.22014	-3.06628	O	-1.92006	-1.96178	-2.80096	O	-0.24508	-4.11779	-1.52126

O	-0.90902	-5.14214	-2.27264	O	-3.89482	-1.95334	-1.66987	O	-0.74129	-5.42564	0.27370
O	2.41361	-3.93686	-1.54843	O	-1.19502	-4.33335	-1.26061	O	2.58690	-4.52163	-0.90984
O	3.32212	-3.68495	-3.61781	O	-0.79650	-5.15151	-3.34506	O	2.61048	-5.14600	-3.09677
O	4.29486	-1.14604	-1.27959	O	2.16220	-4.70786	-1.38360	O	4.34202	-2.07631	-2.45669
O	5.74098	-2.89788	-1.35468	O	1.30964	-6.80953	-1.23912	O	5.71403	-3.88773	-2.41701
O	1.52650	-0.63047	-0.28404	O	1.49205	-1.97298	-0.49735	O	2.18691	-0.89069	-0.82204
O	-1.78663	-1.63181	-1.45793	O	-1.06279	0.45855	-1.43436	O	-1.28036	-1.77772	-0.12945
C	1.26347	1.83442	5.75776	C	5.10370	1.04030	4.17433	C	-1.63332	3.16823	4.47117
H	2.05100	2.56753	5.57489	H	5.78832	0.95913	3.32164	H	-1.07278	4.10457	4.47809
H	1.58671	1.19410	6.58760	H	5.59884	0.59584	5.04585	H	-2.07418	3.03541	5.46619
H	0.36137	2.36419	6.07200	H	4.93541	2.09871	4.38277	H	-2.45573	3.25887	3.75091
				O	0.91182	1.67373	1.00368	O	1.88470	1.64033	0.81740
				O	1.28422	2.39161	2.21875	O	2.01640	2.59483	1.91847

Anthracen

Parental (127)				Übergangszustand			EPO (131)			
C	-0.86752	2.97856	0.16385				C	1.62400	1.63983	0.15422
C	0.30668	2.31318	-0.11123				C	2.49991	0.54926	0.06588
C	0.25551	0.95003	-0.43737				C	2.37849	-0.53075	0.94317
C	-0.95129	0.28188	-0.50692				C	1.37900	-0.54064	1.92575
C	-3.47387	0.30223	-0.20877				C	-3.13287	0.34373	2.39053
C	-4.60949	1.01316	0.11564				C	-4.22835	0.76504	1.62451
C	-4.54229	2.38615	0.43905				C	-4.10716	1.84537	0.74756
C	-3.32570	3.02764	0.44786				C	-2.88790	2.52462	0.61968
C	-2.13351	2.32425	0.13093				C	-0.40825	2.68498	1.41085
C	-2.19808	0.93006	-0.22073				C	-0.62566	0.74924	2.98437
O	-0.89324	4.33880	0.41731				C	0.49829	0.53218	1.99758
H	1.25667	2.83071	-0.08602				C	-1.91918	1.00554	2.24630
H	1.16821	0.41220	-0.65951				C	-1.79717	2.09116	1.36411
N	-0.86944	-1.12226	-0.91063		keine Berechnung		C	0.62023	1.61790	1.11530
H	-3.54953	-0.74586	-0.45725				O	-0.18006	3.12340	2.79440
H	-5.56989	0.50589	0.12055				O	-0.30922	1.97747	3.72581
H	-5.44826	2.93113	0.68658				H	1.72576	2.48528	-0.52139
H	-3.25627	4.07856	0.70253				H	3.28083	0.54659	-0.68942
C	-0.06495	4.90427	1.36929				H	-3.23125	-0.48979	3.08136
C	-0.27880	6.39195	1.40303				H	-5.17959	0.24839	1.71693
H	0.39157	6.83875	2.13726				H	-4.96467	2.16449	0.16178
H	-1.31830	6.61402	1.66534				H	-2.79674	3.37270	-0.05416
H	-0.09056	6.81981	0.41338				H	-0.69388	-0.01105	3.76587
O	0.69110	4.26485	2.05627				H	-0.28926	3.60151	0.82842
O	0.19149	-1.72065	-0.70580				H	3.06553	-1.36883	0.86640
O	-1.84281	-1.64686	-1.46142				H	1.29191	-1.37612	2.61571

9-Methylanthracen

Parental (174)				Übergangszustand			EPO (175)				
C	1.10503	2.81405	-0.00693	C	1.62291	1.69938	0.12994	C	1.77951	1.67163	0.12480
C	2.31799	2.17521	-0.01367	C	2.51570	0.62358	0.04076	C	2.90028	0.94063	0.43440
C	2.39428	0.75282	-0.01877	C	2.40417	-0.45789	0.91625	C	2.82924	-0.06368	1.43239
C	1.24363	0.01254	-0.01666	C	1.40116	-0.48293	1.89508	C	1.65051	-0.31855	2.09642
C	-3.66723	-0.32149	0.00419	C	-3.13340	0.34898	2.31305	C	-3.28226	0.52025	2.48791
C	-4.90474	0.26583	0.01228	C	-4.21997	0.75735	1.52747	C	-4.39588	1.17886	2.01777
C	-5.01541	1.68535	0.01751	C	-4.09693	1.83678	0.65095	C	-4.27945	2.18752	1.02885
C	-3.89364	2.47566	0.01428	C	-2.88176	2.52571	0.54521	C	-3.04087	2.51658	0.53351
C	-1.40652	2.70926	0.00223	C	-0.42323	2.71937	1.36511	C	-0.59918	2.18742	0.49485
C	-1.20987	-0.12871	-0.00686	C	-0.63347	0.76930	2.96825	C	-0.79072	0.17881	2.46126
C	-0.04337	0.63964	-0.00946	C	0.50289	0.57687	1.97281	C	0.45865	0.40242	1.79210
C	-2.47435	0.46783	0.00086	C	-1.92112	1.02155	2.19552	C	-1.98029	0.81457	1.98562
C	-2.57689	1.90878	0.00571	C	-1.80036	2.10569	1.31065	C	-1.87391	1.84397	0.99001
C	-0.13347	2.08732	-0.00465	C	0.61710	1.66250	1.08841	C	0.54256	1.41957	0.78161
H	1.09285	3.89746	-0.00285	O	-0.21276	3.17579	2.74154	O	-0.31531	3.24652	2.70238
H	3.23412	2.75961	-0.01507	O	-0.33628	2.03602	3.67610	O	-0.24528	2.30271	3.54164
H	3.36469	0.26428	-0.02416	H	1.71175	2.54771	-0.54397	H	1.81579	2.45176	-0.63112
H	1.28302	-1.07418	-0.02028	H	3.29867	0.63305	-0.71233	H	3.83903	1.12859	-0.07839
H	-3.56732	-1.40436	0.00030	H	-3.24412	-0.48662	2.99775	H	-3.41170	-0.23592	3.25237
H	-5.80350	-0.34466	0.01483	H	-5.16580	0.22832	1.60465	H	-5.37608	0.92317	2.40994
H	-6.00018	2.14472	0.02416	H	-4.94676	2.14589	0.04886	H	-5.16849	2.69658	0.66816

H	-4.00896	3.55371	0.01864	H	-2.78410	3.37270	-0.12914	H	-2.93215	3.29224	-0.21999
C	-1.56349	4.21532	0.00640	C	-0.71962	-0.25319	4.08822	C	-0.86512	-0.80227	3.60561
H	-2.13169	4.55600	-0.86768	H	-0.31163	3.62892	0.77013	H	-0.51864	3.00044	-0.22249
H	-0.61203	4.74493	-0.00422	H	3.10081	-1.28826	0.84157	H	3.71753	-0.63896	1.67753
H	-2.11123	4.55365	0.89446	H	1.33048	-1.32616	2.57564	H	1.64191	-1.08602	2.86050
H	-1.13216	-1.21389	-0.01059	H	-1.51085	0.01972	4.79135	H	-0.70381	-0.28106	4.55761
				H	0.22822	-0.30558	4.63028	H	-0.11249	-1.58764	3.52902
				H	-0.94281	-1.24288	3.67869	H	-1.83448	-1.29846	3.66451

9-Methoxyanthracen

Parental (56)				Übergangszustand				EPO (171)			
C	1.08584	2.80788	0.17533					C	1.54593	1.55899	0.10889
C	2.31196	2.19471	0.15224					C	2.40239	0.45526	-0.00014
C	2.41191	0.77751	0.02744					C	2.30147	-0.61300	0.89303
C	1.28128	0.00823	-0.06163					C	1.33238	-0.60190	1.90480
C	-3.65950	-0.34406	-0.14485					C	-3.14752	0.27762	2.38470
C	-4.89011	0.25694	-0.09449					C	-4.24392	0.69097	1.61628
C	-4.99593	1.67356	0.03195					C	-4.12785	1.77276	0.74056
C	-3.87053	2.45416	0.09473					C	-2.91391	2.46115	0.61458
C	-1.39200	2.63532	0.08951					C	-0.44253	2.65076	1.40847
C	-1.18901	-0.16424	-0.12002					C	-0.64777	0.69115	2.99146
C	-0.02020	0.60288	-0.03807					C	0.47509	0.48767	2.00436
C	-2.45700	0.42896	-0.07876					C	-1.93691	0.94664	2.24525
C	-2.56895	1.86509	0.03361					C	-1.82477	2.03234	1.36214
C	-0.11636	2.04026	0.07370					C	0.59291	1.57361	1.12139
H	1.00592	3.88389	0.28726					O	-0.24558	3.05965	2.82818
H	3.21819	2.78844	0.23447		keine Berechnung			O	-0.33603	1.90890	3.74641
H	3.39281	0.31054	0.00989					H	1.61616	2.37954	-0.59820
H	1.35311	-1.07325	-0.14798					H	3.14708	0.43075	-0.79072
H	-3.57435	-1.42452	-0.23215					H	-3.24141	-0.55658	3.07510
H	-5.79383	-0.34414	-0.14428					H	-5.19132	0.16692	1.70582
H	-5.97934	2.13273	0.08340					H	-4.98597	2.08589	0.15238
H	-3.94778	3.53022	0.20794					H	-2.81952	3.31068	-0.05367
O	-1.49187	4.00872	0.20355					O	-0.37717	3.80858	0.66388
C	-1.52608	4.70865	-1.04953					H	2.97149	-1.46283	0.79832
H	-2.39413	4.40466	-1.64620					H	1.24369	-1.43847	2.59303
H	-0.61040	4.52949	-1.62511					H	-0.71820	-0.07865	3.76306
H	-1.60330	5.77027	-0.80603					C	0.73834	4.68753	0.90066
H	-1.11026	-1.24532	-0.20984					H	0.79434	5.33391	0.02303
								H	1.67544	4.13612	1.01236
								H	0.56473	5.29339	1.79389

9-Acetoxyanthracen

Parental (57)				Übergangszustand				EPO (172)			
C	-1.83750	2.74946	-0.77782					C	1.56316	1.69888	0.56037
C	-1.66604	2.48589	-2.11201					C	2.47141	0.64591	0.73232
C	-1.01543	1.29152	-2.54053					C	2.21432	-0.36713	1.65842
C	-0.55667	0.38580	-1.62065					C	1.04513	-0.34910	2.43059
C	0.03351	-1.00419	3.09394					C	-3.45526	0.29439	1.88618
C	-0.14385	-0.76478	4.43112					C	-4.36159	0.57240	0.85558
C	-0.79555	0.42575	4.86849					C	-4.10992	1.59896	-0.05678
C	-1.24758	1.34979	3.96257					C	-2.93826	2.35911	0.03975
C	-1.51190	2.05246	1.58922					C	-0.70350	2.74374	1.30983
C	-0.25752	-0.29882	0.73930					C	-1.16039	0.92899	2.98341
C	-0.71475	0.61521	-0.21748					C	0.13921	0.68644	2.24005
C	-0.42363	-0.07107	2.11061					C	-2.29421	1.05238	1.98237
C	-1.07373	1.13934	2.55910		keine Berechnung			C	-2.02931	2.07097	1.05150
C	-1.36622	1.83167	0.21204					C	0.39354	1.70670	1.31077
H	-2.34335	3.65391	-0.45765					O	-0.76095	3.30649	2.66390
H	-2.03025	3.19062	-2.85424					O	-1.00069	2.23506	3.65043
H	-0.88895	1.10367	-3.60295					H	1.76705	2.49345	-0.15244
H	-0.06333	-0.52828	-1.94123					H	3.38289	0.62014	0.14198
H	0.52568	-1.91174	2.75357					H	-3.66377	-0.50251	2.59171
H	0.20823	-1.48245	5.16667					H	-5.26908	-0.01816	0.76864
H	-0.93525	0.59732	5.93208					H	-4.82333	1.80628	-0.84922
H	-1.75279	2.24757	4.30195					H	-2.73508	3.15432	-0.67256

O	-2.19436	3.20157	2.01002		O	-1.29474	-0.00815	4.02065
C	-1.45964	4.33010	2.28735		H	2.92686	-1.17734	1.78463
O	-0.25678	4.37763	2.19409		H	0.84711	-1.12804	3.15920
C	-2.37320	5.45164	2.70539		C	-2.30369	0.08370	4.95923
H	-1.77964	6.32686	2.97014		O	-3.17066	0.91961	4.94349
H	-2.98579	5.14238	3.55794		C	-2.13200	-1.01217	5.97760
H	-3.05506	5.70145	1.88576		H	-2.10468	-1.98800	5.48282
H	0.23510	-1.21026	0.40889		H	-2.95635	-0.97695	6.69003
					H	-1.18087	-0.88309	6.50429
					H	-0.50569	3.61342	0.67990

9,10-Dimethylantracen

Parental (128)				Übergangszustand	EPO (132)			
C	1.08282	2.79249	-0.00760	keine Berechnung	C	1.61744	1.64089	0.14670
C	2.30345	2.17074	-0.01837		C	2.50243	0.55832	0.06158
C	2.38260	0.75247	-0.01543		C	2.38631	-0.51771	0.94163
C	1.23542	0.00432	-0.00280		C	1.38357	-0.52712	1.91993
C	-3.73151	-0.29166	-0.02528		C	-3.12854	0.30073	2.33575
C	-4.95204	0.33007	-0.04331		C	-4.22018	0.69406	1.55088
C	-5.03125	1.74835	-0.03904		C	-4.10413	1.77027	0.67099
C	-3.88421	2.49651	-0.01798		C	-2.89461	2.46873	0.56283
C	-1.41413	2.68903	0.01545		C	-0.42504	2.70518	1.37412
C	-1.23479	-0.18820	0.01454		C	-0.63896	0.72826	2.99114
C	-0.06614	0.60789	0.00717		C	0.49381	0.54019	1.99432
C	-2.49941	0.44488	-0.00244		C	-1.92216	0.98369	2.21653
C	-2.58270	1.89296	-0.00036		C	-1.80508	2.06787	1.32990
C	-0.14940	2.05597	0.00616		C	0.61093	1.62449	1.10735
H	1.05782	3.87514	-0.01676		O	-0.21854	3.12378	2.77537
H	3.21407	2.76348	-0.03107		O	-0.34251	1.98599	3.70608
H	3.35302	0.26369	-0.02532		H	1.71890	2.47744	-0.53808
H	1.31459	-1.07635	-0.00622		H	3.28241	0.55972	-0.69474
H	-3.70637	-1.37430	-0.03577		H	-3.22941	-0.53398	3.02293
H	-5.86256	-0.26265	-0.06284		H	-5.16090	0.15635	1.63023
H	-6.00161	2.23711	-0.05459		H	-4.95449	2.07061	0.06513
H	-3.96338	3.57719	-0.02047		H	-2.81481	3.30951	-0.11971
C	-1.56028	4.19702	0.03624		C	-0.72727	-0.30249	4.10386
C	-1.08879	-1.69619	0.03473		C	-0.26081	3.99527	0.58849
H	-2.17660	4.52190	0.88259		H	3.07596	-1.35421	0.87059
H	-2.04963	4.56387	-0.87475		H	1.30486	-1.36604	2.60484
H	-0.60861	4.71872	0.12119		H	-1.51896	-0.03307	4.80788
H	-2.04086	-2.21789	0.11516		H	0.21977	-0.35781	4.64711
H	-0.47626	-2.02175	0.88355		H	-0.95020	-1.29010	3.68944
H	-0.59543	-2.06238	-0.87438		H	-0.39583	3.80837	-0.48097
					H	0.73770	4.41135	0.74625
					H	-1.00137	4.73248	0.90973

9,10-Dimethoxyanthracen

Parental (58)				Übergangszustand	EPO (170)			
C	-1.67315	2.75286	-0.74813	keine Berechnung	C	1.43580	1.93930	0.19567
C	-1.49195	2.48200	-2.07971		C	2.41051	0.93944	0.08311
C	-0.84991	1.27805	-2.49200		C	2.42846	-0.13828	0.97137
C	-0.40395	0.37415	-1.56284		C	1.47179	-0.23814	1.98981
C	0.05979	-1.00429	3.18151		C	-3.03365	0.12816	2.51567
C	-0.16787	-0.75759	4.51065		C	-4.16235	0.37908	1.72508
C	-0.81285	0.44477	4.92288		C	-4.17879	1.45606	0.83759
C	-1.21419	1.37184	3.99620		C	-3.06732	2.30103	0.72595
C	-1.39113	2.09104	1.62734		C	-0.63221	2.81083	1.50861
C	-0.11846	-0.28871	0.81169		C	-0.60138	0.84230	3.12868
C	-0.56533	0.62117	-0.16362		C	0.49339	0.74339	2.08516
C	-0.33632	-0.06074	2.18263		C	-1.93910	0.98047	2.41979
C	-0.98889	1.15810	2.60033		C	-1.95592	2.06424	1.52750
C	-1.21657	1.84072	0.25411		C	0.47587	1.82646	1.19337
H	-2.18391	3.65501	-0.42926		O	-0.38067	3.26155	2.90308
H	-1.84875	3.18191	-2.83027		O	-0.36240	2.12846	3.83557
H	-0.72511	1.07454	-3.55196		H	1.42283	2.78676	-0.48160
H	0.06262	-0.55515	-1.87137		H	3.15911	1.00567	-0.70142

H	0.52722	-1.92877	2.86017		H	-3.00567	-0.73349	3.17506
H	0.13379	-1.48609	5.25819		H	-5.02230	-0.28119	1.79199
H	-0.99557	0.61828	5.97977		H	-5.05147	1.63202	0.21516
H	-1.72830	2.27642	4.30258		H	-3.06600	3.11315	0.00578
O	-2.01375	3.25856	2.02711		O	-0.48759	-0.14580	4.08142
O	0.50799	-1.45423	0.41214		O	-0.55104	3.93806	0.72093
C	-1.11973	4.35546	2.26864		H	3.19094	-0.90609	0.87445
C	1.93520	-1.35093	0.29717		H	1.48603	-1.06496	2.69205
H	-0.40969	4.11522	3.06870		C	-1.22482	0.02719	5.30631
H	-1.74309	5.19848	2.57386		C	-1.30317	5.09270	1.13859
H	-0.56550	4.61857	1.35993		H	-2.23425	0.40518	5.12441
H	2.29009	-2.33408	-0.01889		H	-0.69654	0.70974	5.97716
H	2.38913	-1.08847	1.26002		H	-1.27946	-0.96444	5.75874
H	2.21622	-0.60094	-0.45157		H	-1.37999	5.72848	0.25490
					H	-0.77427	5.62679	1.93230
					H	-2.30369	4.82262	1.48628

9,10-Diacetoxyanthracen

Parental (59)			Übergangszustand	EPO (173)			
C	-1.81346	2.61988		C	1.58903	1.59788	0.51288
C	-1.58329	2.35856		C	2.43489	0.49163	0.65646
C	-0.89906	1.17326		C	2.15485	-0.50052	1.59775
C	-0.44872	0.28253		C	1.01543	-0.41056	2.40584
C	0.01387	-1.04388		C	-3.42443	0.38528	1.90599
C	-0.21626	-0.78255		C	-4.32090	0.68153	0.87235
C	-0.90041	0.40280		C	-4.03972	1.69572	-0.04483
C	-1.35074	1.29353		C	-2.84854	2.42497	0.04730
C	-1.59269	1.93342		C	-0.61036	2.76548	1.32523
C	-0.20684	-0.35740		C	-1.11451	0.95656	3.00275
C	-0.65816	0.52106		C	0.16960	0.68000	2.24738
C	-0.42912	-0.13622		C	-2.24370	1.11213	2.00183
C	-1.14137	1.05497		C	-1.95383	2.11536	1.06395
C	-1.37043	1.71222		C	0.45995	1.69074	1.31769
H	-2.32809	3.52609		O	-0.69122	3.32142	2.68891
H	-1.92474	3.05758		O	-0.91299	2.25479	3.67319
H	-0.73420	0.97847		H	1.81731	2.36523	-0.21848
H	0.06530	-0.62249		H	3.31643	0.40809	0.02763
H	0.52841	-1.95015		H	-3.65408	-0.40201	2.61529
H	0.12516	-1.48158		H	-5.24312	0.11433	0.78652
H	-1.06521	0.59763		H	-4.74502	1.91742	-0.84049
H	-1.86469	2.19858		H	-2.61781	3.21006	-0.66458
O	-2.22923	3.11599		O	-1.26841	0.02413	4.03781
O	0.42978	-1.53989		O	-0.44573	3.87107	0.47987
C	-3.60046	3.10850		H	2.82052	-1.35247	1.70127
C	1.80106	-1.53251		H	0.78584	-1.17973	3.13523
O	-4.27872	2.13402		C	-2.27668	0.13892	4.97830
C	-4.08650	4.46587		C	0.62170	4.74069	0.61385
O	2.47931	-0.55815		O	1.51035	4.60114	1.41386
C	2.28721	-2.88983		C	0.47572	5.85707	-0.38499
H	1.99350	-3.64509		O	-3.12557	0.99229	4.95781
H	3.37242	-2.87352		C	-2.12495	-0.95612	5.99960
H	1.82694	-3.16642		H	0.38847	5.45010	-1.39717
H	-3.62589	4.74262		H	1.34124	6.51657	-0.31994
H	-5.17168	4.44952		H	-0.43833	6.42292	-0.17738
H	-3.79311	5.22103		H	-2.11389	-1.93382	5.50799
				H	-2.94903	-0.90398	6.71127
				H	-1.17204	-0.84122	6.52638

2-Ethyl-9,10-diacetoxyanthracen

Parental (61)			Übergangszustand	EPO (176)			
C	-1.73462	2.74223		C	1.58903	1.59788	0.51288
C	-1.50388	2.50065		C	2.43489	0.49163	0.65646
C	-0.87654	1.29230		C	2.15485	-0.50052	1.59775
C	-0.48625	0.36799		C	1.01543	-0.41056	2.40584
C	-0.12892	-1.10612		C	-3.42443	0.38528	1.90599
C	-0.35660	-0.86957		C	-4.32090	0.68153	0.87235

C	-0.98434	0.33683	5.08031		C	-4.03972	1.69572	-0.04483
C	-1.38281	1.27344	4.16278		C	-2.84854	2.42497	0.04730
C	-1.57424	1.98714	1.79025		C	-0.61036	2.76548	1.32523
C	-0.29566	-0.34638	0.96585		C	-1.11451	0.95656	3.00275
C	-0.69601	0.57812	-0.00809		C	0.16960	0.68000	2.24738
C	-0.51841	-0.15110	2.33631		C	-2.24370	1.11213	2.00183
C	-1.17470	1.06196	2.76484		C	-1.95383	2.11536	1.06395
C	-1.35160	1.78978	0.42190		C	0.45995	1.69074	1.31769
H	-2.19993	3.66990	-0.25797		O	-0.69122	3.32142	2.68891
H	-1.79682	3.24237	-2.63846		O	-0.91299	2.25479	3.67319
C	-0.67879	1.05377	-3.82484		H	1.81731	2.36523	-0.21848
H	-0.01227	-0.55495	-1.72456		H	3.31643	0.40809	0.02763
H	0.34273	-2.02832	3.00497		H	-3.65408	-0.40201	2.61529
H	-0.05614	-1.60510	5.39698		H	-5.24312	0.11433	0.78652
H	-1.14748	0.51144	6.13985		H	-4.74502	1.91742	-0.84049
H	-1.85340	2.19479	4.48778		H	-2.61781	3.21006	-0.66458
O	-2.15797	3.18871	2.20777		O	-1.26841	0.02413	4.03781
O	0.28929	-1.54792	0.54882		O	-0.44573	3.87107	0.47987
C	-3.52827	3.23877	2.32662		C	2.82052	-1.35247	1.70127
C	1.65855	-1.59382	0.42052		H	0.78584	-1.17973	3.13523
O	-4.24792	2.29971	2.08717		C	-2.27668	0.13892	4.97830
C	-3.95635	4.60633	2.78778		C	0.62170	4.74069	0.61385
O	2.37726	-0.65209	0.65274		O	1.51035	4.60114	1.41386
C	2.08806	-2.96127	-0.04002		C	0.47572	5.85707	-0.38499
H	1.75721	-3.71976	0.67666		O	-3.12557	0.99229	4.95781
H	3.17356	-2.98999	-0.13615		C	-2.12495	-0.95612	5.99960
H	1.62269	-3.19562	-1.00281		H	0.38847	5.45010	-1.39717
H	-3.49794	4.83581	3.75508		H	1.34124	6.51657	-0.31994
H	-5.04246	4.63876	2.87527		H	-0.43833	6.42292	-0.17738
H	-3.61677	5.36572	2.07617		H	-2.11389	-1.93382	5.50799
C	-1.98746	0.70950	-4.55922		H	-2.94903	-0.90398	6.71127
H	-2.43218	-0.20694	-4.15571		H	-1.17204	-0.84122	6.52638
H	-1.80097	0.55734	-5.62815		H	3.63219	-1.25688	1.01065
H	-2.72559	1.51311	-4.45726		H	2.28133	-2.25348	1.49546
H	-0.23922	1.95126	-4.28055		C	3.20383	-1.38636	2.69968
H	0.04338	0.24208	-3.96973		H	3.74303	-0.48535	2.90549
					H	3.85963	-2.22566	2.80166
					H	2.39216	-1.48194	3.39030

9-Acetoxy-10-methoxyanthracen

Parental (64)				Übergangszustand	EPO (177)			
C	-1.73060	2.81017	-0.68972		C	1.50947	1.93026	0.11442
C	-1.53251	2.57565	-2.02540		C	2.45179	0.90178	-0.00061
C	-0.83711	1.40939	-2.45765		C	2.46789	-0.14722	0.91996
C	-0.35959	0.50346	-1.54675		C	1.54263	-0.18677	1.96952
C	0.14211	-0.94443	3.18200		C	-2.95589	0.25154	2.50840
C	-0.09730	-0.72456	4.51345		C	-4.09236	0.50704	1.73000
C	-0.79308	0.44259	4.94266		C	-4.10184	1.55595	0.80817
C	-1.23009	1.36547	4.02860		C	-2.97451	2.37126	0.64513
C	-1.43111	2.11293	1.67196		C	-0.54054	2.87358	1.41268
C	-0.07555	-0.18876	0.82363		C	-0.51971	0.97235	3.08695
C	-0.54228	0.71135	-0.14393		C	0.61573	0.84205	2.09066
C	-0.29417	-0.00536	2.19580		C	-1.83249	1.04906	2.32937
C	-0.99411	1.18078	2.63087		C	-1.84251	2.10215	1.40296
C	-1.24181	1.89629	0.29483	keine Berechnung	C	0.60021	1.89951	1.16644
H	-2.27780	3.68411	-0.35387		O	-0.39180	3.36933	2.80964
H	-1.91317	3.27588	-2.76352		O	-0.36737	2.26425	3.77625
H	-0.69335	1.23578	-3.52036		H	1.47367	2.72712	-0.62157
H	0.15166	-0.39284	-1.88062		H	3.16464	0.91510	-0.82001
H	0.65484	-1.84357	2.85801		H	-2.94784	-0.55458	3.23419
H	0.23768	-1.44872	5.25071		H	-4.97340	-0.11733	1.84779
H	-0.98288	0.59306	6.00161		H	-4.99054	1.74377	0.21236
H	-1.77908	2.24516	4.34612		H	-2.97661	3.19640	-0.05916
O	-2.10089	3.24466	2.08974		O	-0.61763	0.01277	4.10640
O	0.56145	-1.36140	0.39590		O	-0.60134	3.99383	0.61662
C	-1.25497	4.37668	2.35021		H	3.19501	-0.94749	0.81742
C	1.92933	-1.34634	0.25936		H	1.54953	-1.01541	2.66900

H	-1.91560	5.18426	2.67161		C	0.38250	-0.15408	5.04496
H	-0.71560	4.68002	1.44549		C	0.42219	4.99199	0.79895
H	-0.53363	4.15260	3.14441		H	0.41879	5.58701	-0.11578
O	2.60900	-0.37556	0.49111		H	1.40747	4.54182	0.94341
C	2.41611	-2.69260	-0.20780		H	0.18380	5.62868	1.65477
H	2.13952	-3.46331	0.51893		O	1.42429	0.45025	5.03796
H	3.49939	-2.66834	-0.32743		C	-0.04968	-1.19005	6.04806
H	1.94131	-2.95458	-1.15870		H	-0.93788	-0.83808	6.58292
					H	0.75997	-1.36988	6.75548
					H	-0.31886	-2.12106	5.53972

9-Methoxy-10-nitroanthracen

Parental (66)				Übergangszustand	EPO (178)			
C	1.06771	2.85161	0.16738		C	1.56058	1.60763	0.08118
C	2.30919	2.27540	0.13526		C	2.43848	0.52087	-0.00593
C	2.43018	0.86477	0.00729		C	2.34820	-0.53629	0.90016
C	1.32177	0.05953	-0.06069		C	1.36857	-0.53697	1.90051
C	-3.70285	-0.29672	-0.13247		C	-3.16045	0.32458	2.33405
C	-4.91521	0.33966	-0.04877		C	-4.24683	0.73405	1.55121
C	-4.99747	1.75286	0.08052		C	-4.12126	1.79950	0.65822
C	-3.85123	2.50045	0.12407		C	-2.90457	2.47961	0.53042
C	-1.38888	2.64429	0.08551		C	-0.44798	2.69190	1.33707
C	-1.18924	-0.13713	-0.11896		C	-0.64753	0.77789	2.94868
C	0.00348	0.61539	-0.01730		C	0.49395	0.54083	1.97759
C	-2.47846	0.44312	-0.09318		C	-1.94833	0.99104	2.19291
C	-2.56848	1.87794	0.03589		C	-1.82316	2.06294	1.29520
C	-0.11252	2.05132	0.07790		C	0.59991	1.62053	1.08604
H	0.95267	3.92411	0.27326		O	-0.27250	3.12587	2.75825
H	3.20164	2.88974	0.20696		O	-0.34999	1.99042	3.69057
H	3.41788	0.41427	-0.02944	keine Berechnung	H	1.61775	2.42016	-0.63557
H	1.44538	-1.01194	-0.14105		H	3.18995	0.49980	-0.78960
H	-3.67154	-1.37378	-0.22790		H	-3.26751	-0.50614	3.02286
H	-5.82784	-0.24873	-0.07523		H	-5.19484	0.21261	1.64321
H	-5.96875	2.23258	0.15486		H	-4.97307	2.10491	0.05770
H	-3.89118	3.57619	0.25058		H	-2.79759	3.31631	-0.15128
O	-1.48600	4.00887	0.18937		O	-0.38581	3.83648	0.58338
C	-1.53935	4.71409	-1.06592		H	3.03265	-1.37578	0.82451
H	-2.41660	4.40950	-1.64684		H	1.28760	-1.37574	2.58310
H	-0.63110	4.53447	-1.65132		N	-0.75074	-0.29546	4.00930
H	-1.61284	5.77277	-0.81317		C	0.72394	4.73090	0.80951
N	-1.08665	-1.59004	-0.25168		H	0.79273	5.34421	-0.09003
O	-1.74184	-2.14497	-1.14002		H	1.65985	4.18792	0.96023
O	-0.35096	-2.20125	0.53019		H	0.52567	5.36578	1.67648
					O	-1.00264	-1.42401	3.59414
					O	-0.57884	0.01584	5.17698

9-Acetoxy-10-nitroanthracen

Parental (67)				Übergangszustand	EPO (179)			
C	-1.88689	2.76806	-0.74323		C	1.57176	1.66026	0.58353
C	-1.74168	2.53308	-2.08369		C	2.47592	0.60750	0.77019
C	-1.08500	1.35404	-2.53170		C	2.21012	-0.40546	1.69265
C	-0.58586	0.43929	-1.64094		C	1.03374	-0.38639	2.45113
C	0.02452	-0.97146	3.14850		C	-3.46131	0.25783	1.91374
C	-0.15290	-0.68933	4.47822		C	-4.38063	0.53573	0.89669
C	-0.81375	0.49883	4.89519		C	-4.14076	1.56419	-0.01527
C	-1.26657	1.39300	3.96334		C	-2.96890	2.32473	0.06172
C	-1.52353	2.05886	1.59673		C	-0.71570	2.69928	1.34878
C	-0.26810	-0.27017	0.75084		C	-1.16800	0.88355	2.99806
C	-0.71135	0.64275	-0.23008		C	0.13091	0.65038	2.25502
C	-0.44199	-0.07245	2.13748		C	-2.30172	1.01857	2.00118
C	-1.08667	1.14674	2.56738		C	-2.05075	2.03606	1.06514
C	-1.38074	1.84143	0.21936		C	0.39693	1.66787	1.32624
H	-2.40561	3.65225	-0.39170	keine Berechnung	O	-0.77494	3.26557	2.68713
H	-2.13297	3.24060	-2.80828		O	-1.00332	2.19332	3.66889
H	-0.97991	1.17300	-3.59731		H	1.78443	2.44120	-0.13812
H	-0.08894	-0.44851	-2.00873		H	3.39147	0.58316	0.18709

H	0.51986	-1.88827	2.85815		H	-3.65577	-0.54208	2.61913
H	0.21323	-1.38753	5.22510		H	-5.28724	-0.05672	0.81899
H	-0.95529	0.69375	5.95382		H	-4.86162	1.77352	-0.79969
H	-1.77648	2.29841	4.27095		H	-2.77785	3.10793	-0.66329
O	-2.19524	3.20203	2.02027		O	-1.29954	-0.04753	4.03202
C	-1.45407	4.34565	2.25725		H	2.92031	-1.21614	1.82545
O	-0.25865	4.39069	2.11014		H	0.82385	-1.16420	3.17696
C	-2.35801	5.45944	2.70776		C	-2.31223	0.04703	4.97595
H	-1.76596	6.35543	2.89423		O	-3.17198	0.88810	4.95532
H	-2.88791	5.16575	3.61953		C	-2.14117	-1.04922	5.99136
H	-3.11236	5.66353	1.94117		H	-2.11826	-2.02438	5.49514
N	0.40501	-1.49394	0.30363		H	-2.96341	-1.01133	6.70590
O	1.34330	-1.38611	-0.49015		H	-1.18794	-0.92302	6.51492
O	0.00043	-2.57449	0.74107		N	-0.44112	3.88679	0.45428
					O	-0.34001	3.63182	-0.74308
					O	-0.34169	4.99150	0.96309

9-Acetoxy-10-nitroanthracen

Parental (67)				Übergangszustand	EPO (179)			
C	-1.88689	2.76806	-0.74323		C	1.57176	1.66026	0.58353
C	-1.74168	2.53308	-2.08369		C	2.47592	0.60750	0.77019
C	-1.08500	1.35404	-2.53170		C	2.21012	-0.40546	1.69265
C	-0.58586	0.43929	-1.64094		C	1.03374	-0.38639	2.45113
C	0.02452	-0.97146	3.14850		C	-3.46131	0.25783	1.91374
C	-0.15290	-0.68933	4.47822		C	-4.38063	0.53573	0.89669
C	-0.81375	0.49883	4.89519		C	-4.14076	1.56419	-0.01527
C	-1.26657	1.39300	3.96334		C	-2.96890	2.32473	0.06172
C	-1.52353	2.05886	1.59673		C	-0.71570	2.69928	1.34878
C	-0.26810	-0.27017	0.75084		C	-1.16800	0.88355	2.99806
C	-0.71135	0.64275	-0.23008		C	0.13091	0.65038	2.25502
C	-0.44199	-0.07245	2.13748		C	-2.30172	1.01857	2.00118
C	-1.08667	1.14674	2.56738		C	-2.05075	2.03606	1.06514
C	-1.38074	1.84143	0.21936		C	0.39693	1.66787	1.32624
H	-2.40561	3.65225	-0.39170		O	-0.77494	3.26557	2.68713
H	-2.13297	3.24060	-2.80828		O	-1.00332	2.19332	3.66889
H	-0.97991	1.17300	-3.59731		H	1.78443	2.44120	-0.13812
H	-0.08894	-0.44851	-2.00873	keine Berechnung	H	3.39147	0.58316	0.18709
H	0.51986	-1.88827	2.85815		H	-3.65577	-0.54208	2.61913
H	0.21323	-1.38753	5.22510		H	-5.28724	-0.05672	0.81899
H	-0.95529	0.69375	5.95382		H	-4.86162	1.77352	-0.79969
H	-1.77648	2.29841	4.27095		H	-2.77785	3.10793	-0.66329
O	-2.19524	3.20203	2.02027		O	-1.29954	-0.04753	4.03202
C	-1.45407	4.34565	2.25725		H	2.92031	-1.21614	1.82545
O	-0.25865	4.39069	2.11014		H	0.82385	-1.16420	3.17696
C	-2.35801	5.45944	2.70776		C	-2.31223	0.04703	4.97595
H	-1.76596	6.35543	2.89423		O	-3.17198	0.88810	4.95532
H	-2.88791	5.16575	3.61953		C	-2.14117	-1.04922	5.99136
H	-3.11236	5.66353	1.94117		H	-2.11826	-2.02438	5.49514
N	0.40501	-1.49394	0.30363		H	-2.96341	-1.01133	6.70590
O	1.34330	-1.38611	-0.49015		H	-1.18794	-0.92302	6.51492
O	0.00043	-2.57449	0.74107		N	-0.44112	3.88679	0.45428
					O	-0.34001	3.63182	-0.74308
					O	-0.34169	4.99150	0.96309

9-(1-O-2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-anthracen

Parental (101)			Übergangszustand	EPO (180)	
C	-0.07888	0.74061	0.95498		
H	-0.33457	1.29866	0.04193		
C	1.19402	1.29071	1.60545		
H	1.36031	0.77184	2.55174		
C	2.38228	1.10028	0.65865		
H	2.28796	1.77515	-0.19620		
C	2.48409	-0.34731	0.16633		
H	2.81351	-0.99821	0.97961		
C	1.12292	-0.81789	-0.38001		
H	0.86624	-0.23059	-1.27480		

C	1.12178	-2.29344	-0.73396		
H	1.94027	-2.52596	-1.42052		
H	1.22884	-2.90733	0.16463		
C	-0.39379	-3.87614	-1.63430		
C	-1.76865	-4.04471	-2.23017		
H	-1.91027	-3.35746	-3.06937		
H	-1.90048	-5.07508	-2.56179		
H	-2.52525	-3.80398	-1.47525		
C	-2.41563	0.67586	1.40128		
C	-3.05594	-0.56587	1.55797		
C	-2.42450	-1.69162	2.17423		
C	-3.09213	-2.88156	2.30492		
C	-4.42875	-3.02419	1.82772		
C	-5.06790	-1.96644	1.23658		
C	-4.41466	-0.70243	1.08409		
C	-5.05294	0.39089	0.48733		
C	-4.41557	1.63021	0.35675		
C	-5.07065	2.75648	-0.23413		
C	-4.44081	3.96894	-0.33472		
C	-3.11346	4.13039	0.15908		
C	-2.44390	3.07754	0.72812		
C	-3.06147	1.79117	0.83661		
C	1.15730	3.13872	3.13993		
C	0.91286	4.62324	3.20692		
H	1.48063	5.14211	2.42968		
H	-0.14991	4.82596	3.03323		
H	1.19242	4.99480	4.19318		
C	4.35995	2.44882	0.90054		
C	5.56523	2.63534	1.78441		
H	6.14262	1.70654	1.82978		
H	6.18583	3.44168	1.39301		
H	5.24594	2.87193	2.80448		
C	4.61226	-1.08109	-0.69071		
C	5.50527	-0.97016	-1.89834		
H	4.99325	-1.36735	-2.78064		
H	5.73393	0.08164	-2.09759		
H	6.42720	-1.52503	-1.72358		
O	0.13701	-0.62396	0.63379		
O	-0.13787	-2.57484	-1.36928		
O	0.39376	-4.76961	-1.39754		
O	-1.11709	0.82182	1.89190		
O	1.03596	2.69539	1.85266		
O	1.41549	2.41826	4.07726		
O	3.58703	1.42782	1.37013		
O	4.09455	3.09743	-0.08747		
O	3.45207	-0.38940	-0.89681		
O	4.85942	-1.69119	0.32529		
H	-1.40705	-1.58387	2.52889		
H	-2.60168	-3.72841	2.77689		
H	-4.93815	-3.97724	1.94012		
H	-6.08817	-2.06640	0.87463		
H	-6.07203	0.27763	0.12480		
H	-2.63181	5.10159	0.08681		
H	-1.43910	3.21262	1.11190		
H	-6.08676	2.62780	-0.59863		
H	-4.95170	4.81570	-0.78429		

9,10-Bis-(1-O-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-anthracen

Parental (109)			Übergangszustand	EPO (182)
C	-0.09598	0.72052	keine Berechnung	keine Berechnung
H	-0.35644	1.26099		
C	1.16582	1.29936		
H	1.33651	0.79672		
C	2.36002	1.11299		
H	2.25802	1.77309		
C	2.48562	-0.34032		
H	2.82266	-0.97311		

C	1.13387	-0.84103	-0.34867
H	0.87145	-0.27342	-1.25431
C	1.15726	-2.32255	-0.67595
H	1.98017	-2.55345	-1.35780
H	1.27438	-2.91816	0.23364
C	-0.33212	-3.94730	-1.54393
C	-1.70339	-4.15006	-2.13712
H	-1.85600	-3.48132	-2.98920
H	-1.81788	-5.18862	-2.44901
H	-2.46457	-3.90769	-1.38733
C	-2.43406	0.63179	1.39964
C	-3.05788	-0.61607	1.56390
C	-2.40136	-1.72535	2.18408
C	-3.03981	-2.92997	2.31975
C	-4.37122	-3.10252	1.84070
C	-5.04109	-2.06139	1.25386
C	-4.41855	-0.78212	1.10638
C	-5.07626	0.31118	0.51883
C	-4.44783	1.55621	0.34178
C	-5.09387	2.66064	-0.29896
C	-4.46146	3.87020	-0.42407
C	-3.14622	4.05381	0.08890
C	-2.48288	3.01597	0.69027
C	-3.09512	1.72924	0.82074
C	1.09554	3.16832	3.11164
C	0.82946	4.64992	3.15629
H	1.39306	5.16582	2.37408
H	-0.23537	4.83449	2.97515
H	1.09918	5.03960	4.13827
C	4.31594	2.49527	0.89132
C	5.51471	2.71437	1.77653
H	6.10652	1.79566	1.83840
H	6.12400	3.52427	1.37485
H	5.18769	2.96173	2.79159
C	4.62532	-1.05851	-0.64688
C	5.52079	-0.95177	-1.85301
H	5.01755	-1.36930	-2.73100
H	5.73466	0.10024	-2.06694
H	6.45004	-1.49063	-1.66731
O	0.14069	-0.64492	0.65798
O	-0.09682	-2.63660	-1.30626
O	0.46936	-4.82277	-1.28754
O	-1.13938	0.80153	1.88966
O	0.98565	2.70489	1.83029
O	1.36008	2.46494	4.06006
O	3.55701	1.46981	1.37406
O	4.04418	3.12422	-0.10757
O	3.45734	-0.38366	-0.86521
O	4.87629	-1.65303	0.37736
H	-1.38554	-1.59166	2.53351
H	-2.52862	-3.76443	2.79169
H	-4.85724	-4.06830	1.94756
H	-6.05699	-2.18275	0.90036
H	-2.66655	5.02436	-0.00059
H	-1.48235	3.16030	1.08105
H	-6.09458	2.52368	-0.69192
H	-4.96566	4.69749	-0.91537
C	-7.41557	0.58484	0.85778
H	-7.17597	1.57221	1.27987
C	-8.69550	0.63545	0.01848
H	-8.85046	-0.33810	-0.45100
C	-9.88152	1.00898	0.91266
H	-9.79931	2.05389	1.22392
C	-9.95931	0.10538	2.14821
H	-10.27282	-0.90014	1.85808
C	-8.59193	0.05811	2.85628
H	-8.34920	1.05744	3.24819
C	-8.56485	-0.94491	3.99432
H	-9.37614	-0.74793	4.70013

H	-8.66689	-1.96534	3.61424		
C	-7.03309	-1.68457	5.64272		
C	-5.65262	-1.46682	6.20873		
H	-5.51495	-0.41868	6.49033		
H	-5.50633	-2.11073	7.07643		
H	-4.90304	-1.70401	5.44582		
C	-8.69947	1.25177	-2.30240		
C	-8.47928	2.42349	-3.22250		
H	-9.03023	3.29980	-2.87053		
H	-7.41437	2.68197	-3.23295		
H	-8.79253	2.15790	-4.23262		
C	-11.88132	1.94715	-0.04013		
C	-13.08923	1.57678	-0.86010		
H	-13.65563	0.78810	-0.35485		
H	-13.71893	2.45526	-1.00235		
H	-12.77372	1.18205	-1.83118		
C	-12.08473	-0.03243	3.27219		
C	-12.97595	0.72735	4.21903		
H	-12.47064	0.85889	5.18140		
H	-13.18472	1.72443	3.81895		
H	-13.90745	0.17974	4.36322		
O	-7.60608	-0.34900	1.90727		
O	-7.29724	-0.79624	4.65751		
O	-7.81929	-2.54173	5.99173		
O	-6.37293	0.13132	0.03753		
O	-8.56132	1.63860	-0.99864		
O	-8.95104	0.11837	-2.64380		
O	-11.09050	0.85232	0.15244		
O	-11.62742	3.04833	0.39609		
O	-10.92967	0.66338	3.05116		
O	-12.32818	-1.10735	2.77141		

9-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen

Parental (120)			Übergangszustand	EPO (185)
C	-0.10369	0.72769	0.87639	
H	-0.41130	1.23131	-0.05370	
C	1.13900	1.40463	1.48350	
H	1.32561	0.93436	2.45489	
C	2.34363	1.17372	0.56870	
H	2.16479	1.72866	-0.37382	
C	2.50453	-0.30788	0.20427	
H	2.76986	-0.86178	1.11164	
C	1.18819	-0.87268	-0.35218	
H	0.93771	-0.35408	-1.29490	
C	1.25893	-2.37508	-0.61200	
H	2.16064	-2.58332	-1.20254	
H	1.35338	-2.89363	0.34767	
C	-2.44223	0.66870	1.36220	
C	-3.09323	-0.57318	1.47707	
C	-2.46258	-1.72872	2.03683	
C	-3.14228	-2.91467	2.13980	
C	-4.49013	-3.02432	1.68626	
C	-5.12775	-1.93907	1.14545	
C	-4.46316	-0.67717	1.02616	
C	-5.10253	0.44513	0.48639	
C	-4.45806	1.68516	0.40335	
C	-5.11402	2.84448	-0.11931	
C	-4.47917	4.05820	-0.15926	
C	-3.14717	4.18858	0.33243	
C	-2.47444	3.10296	0.83247	
C	-3.09594	1.81435	0.86933	
O	0.15577	-0.64313	0.61174	
O	0.08957	-2.89479	-1.22995	
O	-1.13773	0.78946	1.82975	
O	0.92433	2.78425	1.75139	
O	3.51269	1.66361	1.20404	
O	3.61830	-0.47567	-0.67313	

H	-1.43577	-1.64465	2.37010		
H	-2.65258	-3.78416	2.56966		
H	-5.00866	-3.97505	1.77425		
H	-6.15590	-2.01475	0.80019		
H	-6.12856	0.35514	0.13707		
H	-2.66603	5.16270	0.31590		
H	-1.46931	3.20812	1.22631		
H	-6.13504	2.74091	-0.47815		
H	-4.99138	4.93049	-0.55562		
H	0.06964	-2.57006	-2.14438		
H	3.41222	-0.03090	-1.51407		
H	4.25519	1.33225	0.66807		
H	1.00933	3.27478	0.91655		

9,10-Bis-(1-*O*- β -D-glucopyranosyl)-anthracen

Parental (122)				Übergangszustand	EPO (187)
C	-0.01592	0.76825	0.86815		
H	-0.34512	1.24392	-0.06934		
C	1.27287	1.42512	1.39551		
H	1.48236	0.99157	2.37914		
C	2.43092	1.11053	0.44545		
H	2.23416	1.63115	-0.51283		
C	2.52555	-0.38996	0.13870		
H	2.80615	-0.91582	1.05803		
C	1.16869	-0.92804	-0.34201		
H	0.89729	-0.43981	-1.29504		
C	1.17246	-2.44215	-0.53637		
H	2.03303	-2.71021	-1.16307		
H	1.30040	-2.92094	0.44000		
C	-2.33404	0.81028	1.44714		
C	-3.01822	-0.40652	1.61330		
C	-2.38943	-1.56951	2.16047		
C	-3.08537	-2.74065	2.30458		
C	-4.45147	-2.82499	1.90785		
C	-5.09595	-1.73168	1.39199		
C	-4.41275	-0.48411	1.23752		
C	-5.04339	0.65867	0.71498		
C	-4.35299	1.87051	0.53162		
C	-4.96803	3.02034	-0.05804		
C	-4.27794	4.19862	-0.18153		
C	-2.93622	4.30392	0.28474		
C	-2.29954	3.21729	0.82669	keine Berechnung	keine Berechnung
C	-2.97068	1.95866	0.94259		
O	0.18752	-0.61979	0.65241		
O	-0.04659	-2.94433	-1.06691		
O	-1.00831	0.90362	1.85839		
O	1.11742	2.82203	1.60922		
O	3.64113	1.58301	1.01340		
O	3.59820	-0.63429	-0.77136		
H	-1.34762	-1.50150	2.44584		
H	-2.59409	-3.61574	2.72111		
H	-4.98418	-3.76529	2.02054		
H	-6.13770	-1.78393	1.10314		
H	-2.41478	5.25385	0.20532		
H	-1.27991	3.29515	1.18779		
H	-5.98801	2.93537	-0.41650		
H	-4.75669	5.06235	-0.63467		
H	-0.10292	-2.66326	-1.99423		
H	3.37769	-0.21459	-1.62155		
H	4.34931	1.19964	0.46574		
H	1.17819	3.27142	0.74945		
H	-7.45553	-0.32474	5.45479		
O	-7.50172	-1.05658	4.81887		
H	-9.57192	-0.76210	4.69696		
C	-8.68985	-0.89223	4.05658		
H	-8.33961	1.19405	3.63063		
H	-10.81878	1.61804	3.72377		

H	-8.81760	-1.81793	3.48591		
O	-11.04533	0.81914	3.21601		
C	-8.62346	0.27919	3.08037		
C	-9.95320	0.51553	2.34783		
O	-7.62320	-0.02392	2.10306		
H	-7.00645	1.91471	1.72724		
H	-9.58745	2.56498	1.83844		
H	-10.24314	-0.41015	1.83845		
C	-7.36034	1.02453	1.18323		
C	-9.79632	1.62133	1.29650		
H	-11.70954	1.73982	1.17564		
O	-6.36632	0.56960	0.29458		
O	-10.98119	1.75602	0.52936		
C	-8.61915	1.34791	0.35685		
H	-8.43995	3.25154	-0.06440		
H	-8.84316	0.46774	-0.25516		
O	-8.40351	2.41477	-0.55774		