

HANS MUSSO und ILSE SEEGER

Über Wasserstoffbrücken, III¹⁾Über die OH-Banden im IR-Spektrum
von Hydroxy-naphthochinonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. November 1959)

Die OH-Valenzschwingungsfrequenz der stark assoziierten Hydroxygruppen in *peri*-Hydroxynaphthochinonen liegt zwischen 3000 und 2900/cm. Die breiten OH-Banden im IR-Spektrum zeigen in Lösung eine ausgeprägte Feinstruktur und lassen sich beim Deuterieren wie erwartet langwellig verschieben. Voraussetzungen für feste Wasserstoffbrücken werden besprochen.

In mehreren Arbeiten wurde festgestellt, daß die OH-Valenzschwingungsbanden solcher Hydroxygruppen, die eine kurze Wasserstoffbrücke ausbilden können, im IR-Spektrum nur schlecht oder überhaupt nicht zu erkennen sind²⁾. Die Ursache dafür liegt in einer Schwächung der O—H-Bindung und Änderung ihres polaren Charakters und hat zur Folge, daß die entsprechende Bande so stark langwellig verschoben, verbreitert und in der Extinktion vermindert wird, daß sie sich vom Untergrund des Spektrums nicht mehr deutlich hervorhebt.

Beim Nickel-dimethylglyoxim wurde zunächst eine Verschiebung der OH-Bande bis zu 1780/cm diskutiert³⁾, doch zeigte es sich bei einer experimentellen⁴⁾ und theoretischen⁵⁾ Prüfung der ersten Messungen, daß sie bei 2350/cm liegt. In den Spektren von *peri*-Hydroxy-naphtho- und -anthrachinonen konnten einige Autoren keine OH-Banden erkennen⁶⁻⁸⁾, andere berichten von einer breiten und schwachen Absorption zwischen 2600 und 3000/cm⁹⁻¹¹⁾.

Diese Messungen wurden an Kristallpulver-Suspensionen in höheren Kohlenwasserstoffen oder Kaliumbromid ausgeführt und sind nicht eindeutig, da erstens im Kristall eine intermolekulare Assoziation möglich ist und da zweitens die Eigenabsorption des

1) II. Mitteil.: H. MUSSO und S. v. GRUNELIUS, Chem. Ber. **92**, 3101 [1959].

2) L. J. BELLAMY, Ultrarotspektren und chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1955, S. 82; H. A. STAAB, Einführung in die theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1959, S. 679—686.

3) E. R. RUNDLE und M. PARASOL, J. chem. Physics **20**, 1487 [1952].

4) R. BLINC und D. HADŽI, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

5) D. E. WILLIAMS, G. WOHLAUER und R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 755 [1959].

6) M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.

7) M. L. JOSIEN, N. FUSON, J. M. LEBAS und T. M. GREGORY, J. chem. Physics **21**, 331 [1953].

8) H. BROCKMANN und B. FRANCK, Naturwissenschaften **42**, 45 [1955].

9) A. W. JOHNSON, I. R. QUAYLE, T. S. ROBINSON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2633.

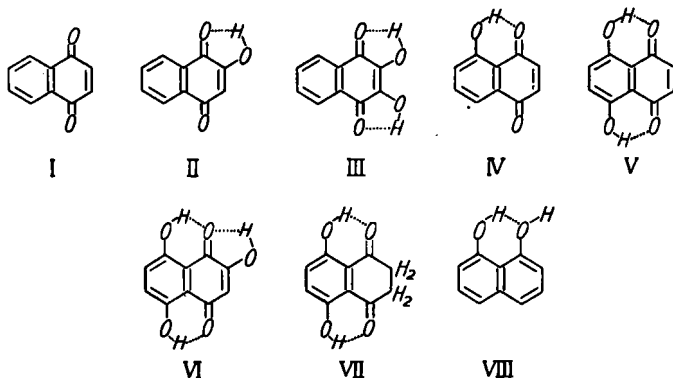
10) D. HADŽI und N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **50**, 911 [1954].

11) H. BOOM, L. H. BRIGGS und B. CLEVERLEY, J. chem. Soc. [London] **1959**, 178.

Einbettungsmittels im interessierenden Frequenzbereich stören kann. H. HOYER¹²⁾ hat aber an einigen Hydroxy-anthrachinonen gezeigt, daß sich in geschmolzenem Hexachlorbenzol (Schmp. 227°) die Valenzschwingungsbanden α -ständiger, zur Chinon-Carbonylgruppe assoziierter Hydroxygruppen bei 3000/cm gut erkennen lassen; allerdings wurden diese Messungen in recht konzentrierten Lösungen und bei sehr hohen Temperaturen ausgeführt. H. BROCKMANN und B. FRANCK⁸⁾ fanden für 1.8-Dihydroxy-anthrachinon in Tetrachlorkohlenstofflösung eine OH-Bande bei 3077/cm.

In dieser Arbeit wird erneut untersucht, wo bei *peri*-Hydroxy-naphthochinonen die OH-Valenzschwingungsbande liegt und warum sie früher häufig nicht beobachtet werden konnte. Dazu wurden die IR-Spektren einiger Hydroxy- und Polyhydroxy-naphthochinone (II–VI) und von 2.3-Dihydro-naphthazarin (VII) in 10^{-2} bis $10^{-3}m$ Tetrachlorkohlenstofflösung und in Kaliumbromid aufgenommen.

Nach Abschluß dieser Versuche erschien eine Arbeit von R. BLINC, D. HADŽI und E. PIRKMAJER¹³⁾, die ebenfalls IR-Spektren von Naphthazarin (V) und deuteriertem Naphthazarin in Tetrachlorkohlenstofflösung sowie als Hexachlorbutadien-Suspension aufgenommen haben. Die Spektren der vorliegenden Arbeit stimmen mit den Messungen dieser Autoren überein.



In den Spektren von Juglon (IV), Naphthazarin (V) und Naphthopurpurin (VI) sind die Banden der stark assoziierten Hydroxygruppen in *peri*-Stellung in $10^{-3}m$ Lösung und 5 cm Schichtdicke deutlich zu sehen (Abbild. 1). Da die Banden in 10^{-3} und $10^{-2}m$ Lösung in der Bandenbreite und Feinstruktur übereinstimmen, handelt es sich mit Sicherheit um die Absorption intramolekularer H-Brücken. Ein Vergleich mit den Spektren entsprechend verdünnter Lösungen von Naphthochinon (I) zeigt, daß die erste Oberschwingung der Carbonylgruppe kurz oberhalb von 3333/cm und die C–H-Valenzschwingung bei 3050/cm in den Spektren der Hydroxychinone viel weniger intensiv sind und vollständig von der OH-Absorption überdeckt werden. Auch die ausgeprägte Feinstruktur am langwelligen Abfall der OH-Bande, die sich mit einem Lithiumfluoridprisma kaum weiter auflösen läßt, kann nicht durch die C=O- und die C–H-Absorption verursacht werden. Der Schwerpunkt der OH-Bande

¹²⁾ Chem. Ber. 86, 1016 [1953].

¹³⁾ D. HADŽI, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959, S. 333.

liegt beim Juglon (IV) bei etwa 3100/cm, bei Naphthazarin (V) und Naphthopurpurin (VI) um 2900/cm. Die Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ betragen ca. 500 bis 700/cm. Die Extinktion der höchsten Spitze dieser Banden ist fast eine Zehnerpotenz geringer als die der schwächer assoziierten Hydroxygruppen am Chinonring, die integrale Absorption erscheint größer.

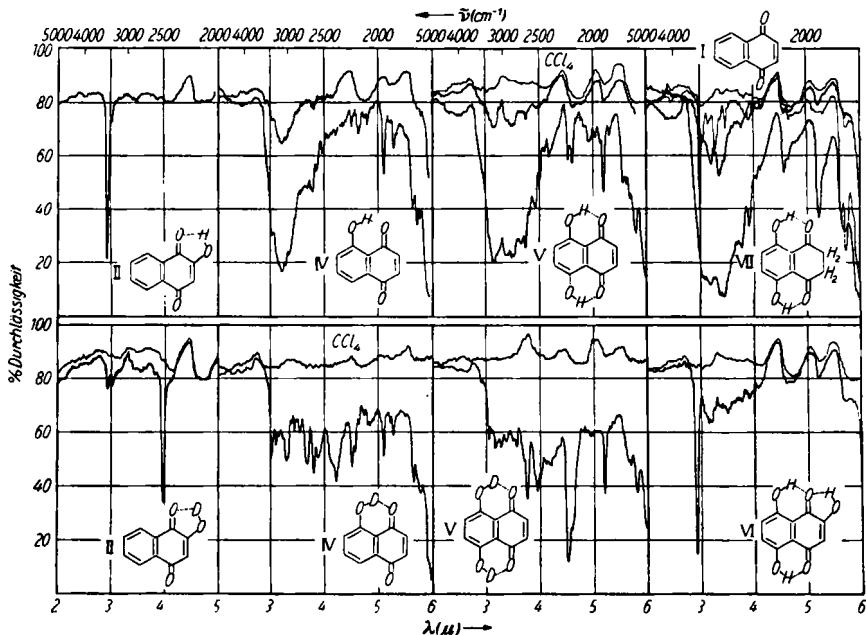


Abbildung 1. IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff. Lawson (II): $1.11 \cdot 10^{-3} m$, deuteriert $1.05 \cdot 10^{-3} m$; Juglon (IV): 1.15 und $9.90 \cdot 10^{-3} m$, deuteriert $9.70 \cdot 10^{-3} m$; Naphthazarin (V): 1.07 und $10.00 \cdot 10^{-3} m$, deuteriert $9.00 \cdot 10^{-3} m$; Naphthopurpurin (VI): $1.10 \cdot 10^{-3} m$; 2,3-Dihydro-naphthazarin (VII): 1.04 und $9.60 \cdot 10^{-3} m$; Naphthochinon (I): 1.09 und $9.60 \cdot 10^{-3} m$. Natriumchloridprisma, Schichtdicke 5 cm, mit Tetrachlorkohlenstoff kompensiert

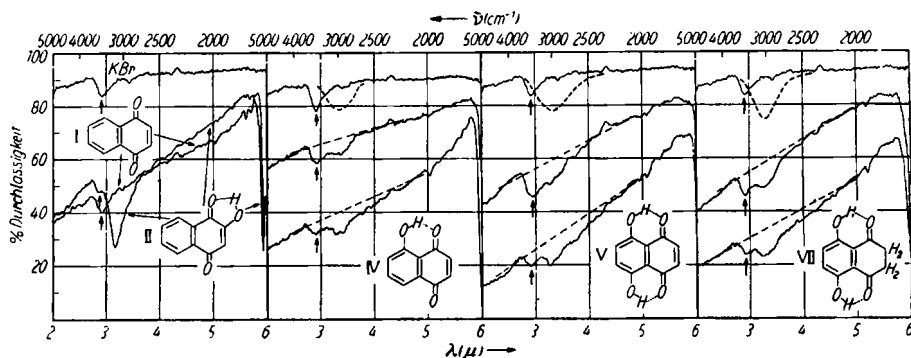


Abbildung 2. IR-Spektren in 200 mg Kaliumbromid. Naphthochinon (I): 0.5 mg; Lawson (II): 0.5 mg; Juglon (IV): 0.5 und 1.5 mg; Naphthazarin (V): 0.5 und 1.5 mg; 2,3-Dihydro-naphthazarin (VII): 0.5 und 1.5 mg. Natriumchloridprisma. Die Wasserbanden des Kaliumbromids sind mit einem Pfeil gekennzeichnet

Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum in cm^{-1} *)

	in Kaliumbromid $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2\text{OH}}$)	in Tetrachlorkohlenstoff $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2\text{OH}}$)
Naphthochinon-(1.4) (I)	—	— $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 3333 $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ 3049 3279
2-Hydroxy-naphtho- chinon-(1.4) (II)	3155 (274)	3414 (47) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 3308 $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ 3040
deuteriert		2518 (32) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 3308
2.3-Dihydroxy-naphtho- chinon-(1.4) (III)	3322 (120)	3436 (50)
5-Hydroxy-naphtho- chinon-(1.4) (IV)	~ 3000 (~ 460)	3316, 3115 , 3056, 3012, 2653, 2604, 2532, 2457 Schwerpunkt ~ 3100 (~ 500)
deuteriert		3333, 3040, 2717, 2674, 2577, 2375 , 2222, 2070, 1961
5.8-Dihydroxy-naphtho- chinon-(1.4) (V)	~ 2900 (~ 550)	3175 , 2967 , 2857 , 2674, 2551, 2497, 2433, 2398 Schwerpunkt ~ 2900 (~ 700)
deuteriert		3268, 3155, 3058, 2801, 2660, 2375, 2212 , 2174, 1923
2.5.8-Trihydroxy-naphtho- chinon-(1.4) (VI)	3367 3077 (~ 690)	3413 (47) 3175, 2857, 2584, 2558, 2500 Schwerpunkt ~ 2860 (~ 680)
2.3-Dihydro-5.8-dihydroxy- naphthochinon-(1.4) (VII)	~ 3050 (~ 450)	3125, 2959, 2899 , 2653, 2558, 2463, 2421 Schwerpunkt ~ 2950 (~ 740)
1.8-Dihydroxy- naphthalin (VIII)	3145 (276)	3610 (33), 3484 (70), 3378 s $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ 3030, 2941, 2837

*) Nur die deutlichsten Banden sind aufgeführt. Die intensivsten Banden der bandenreichen Spektren sind fett gedruckt.

s = Schulter

Schüttelt man in Anlehnung an die Deuterierungsmethode von H. HOYER¹⁴⁾ die Lösungen wiederholt mit schwerem Wasser aus, so verschwinden diese OH-Banden weitgehend, und dafür erscheint im Spektrum eine breite Absorption zwischen 2000 und 2500/cm, die ebenfalls in mehrere Banden aufgespalten ist. Die intensivste OD-Bande liegt wie erwartet beim Juglon (IV) bei 2375/cm und beim Naphthazarin (V) bei 2212/cm.

Die Hydroxygruppen am Chinonring im Lawson (II), Isonaphthazarin (III) und Naphthopurpurin (VI) erkennt man in 10^{-3} m Lösung an intensiven und nur wenig verbreiterten Banden bei 3413/cm ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 47/\text{cm}$). Die H-Brücke zum Chinonsauerstoff ist also bei diesen Naphthochinonen nicht ganz so fest wie beim 3.6-Dihydroxy-toluchinon, das bei 3333/cm absorbiert ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 50/\text{cm}$)¹⁾. Im deuterierten Lawson (II) liegt die OD-Bande bei 2518/cm.

Nach den Spektren in Abbild. 1 war der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium während der Messungen nicht vollständig. Das hat mehrere Gründe. Erstens war das verwendete schwere Wasser etwa 97-proz. Zweitens erfolgte beim Einfüllen der Lösungen in die Küvette aus der Luftfeuchtigkeit und während der Messungen langsam aus den Küvettenfenstern ein Rückaustausch. Drittens erfolgt der Einbau von Wasserstoff in die kurzen Brücken sehr wahrscheinlich etwas leichter als der Einbau von Deuterium, und dieser Isotopieeffekt

¹⁴⁾ Mh. Chem. 90, 357 [1959]. Wegen der Natriumchloridfenster konnte nicht in der Meßküvette deuteriert werden.

bewirkt in der Brücke ein etwas kleineres D/O-Verhältnis als im benutzten Deuteriumoxyd¹⁵⁾. Nimmt man an, daß die OH- und OD-Banden etwa die gleiche Intensität besitzen, so berechnet man bei Lawson (II) aus den Intensitäten der gut getrennten OH- und OD-Banden eine Deuterierung von 90%.

Das Spektrum von 2,3-Dihydro-naphthazarin (VII) ist dem von Naphthazarin (V) auch in der Feinstruktur sehr ähnlich. Der Bandenschwerpunkt liegt bei 2950/cm, also 50/cm kürzerwellig, und die Bandenbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ beträgt 740/cm. Die Extinktion der intensivsten Spitze ist aber fast doppelt so groß wie bei Naphthazarin (V).

In Kaliumbromid (Abbild. 2) sind die Banden der stark assoziierten *peri*-Hydroxygruppen allerdings schlecht zu erkennen. Das liegt jedoch nicht an einer extrem langwelligen Verschiebung der Banden, sondern an ihrer relativ geringen Extinktion und am hohen Streulichtanstieg. Dadurch rückt das Spektrum um 3000/cm auf der in Prozent Durchlässigkeit geschriebenen Skala in einen Bereich, in dem die ohnehin schon diffusen Banden so stark gestaucht werden, daß sie sich in ungünstigen Fällen von der abfallenden Linie der Streulichtabsorption nur noch als schwache Schulter abheben. Eliminiert man den Streulichtanstieg graphisch, so kann man die OH-Banden im selben Frequenzgebiet wie in Lösung lokalisieren (Abbild. 2). Das spricht dafür, daß auch im Kristall intramolekulare H-Brücken vorliegen. Dieses Vorgehen ist natürlich viel zu unsicher, um in unbekannten Chinonen eine stark assoziierte Hydroxygruppe nachzuweisen. In solchen Fällen, in denen das IR-Spektrum in Kaliumbromid einen Streulichtanstieg zeigt und die Verschiebung der Carbonylbande auf eine Assoziation hindeutet, ist der sichere Nachweis von *peri*-Hydroxygruppen IR-spektroskopisch nur an Hand von Spektren der gelösten Substanz, und sei es in geschmolzenem Hexachlorbenzol, möglich.

Schätzt man beim Naphthazarin (V) aus der Lage des Bandenschwerpunktes den Abstand der Sauerstoffatome, so erhält man einen Wert von etwa 2.68 Å. Die Röntgenstrukturanalyse¹⁶⁾ ergab bisher Abstände von 2.54–2.60 Å. Aus dieser Differenz erkennt man wie bei der Salicylsäure¹⁷⁾, daß die H-Brücke im Naphthazarin gewinkelt ist, also eine Sechsringsbrücke vorliegt, und der Wasserstoff nicht symmetrisch zwischen den Sauerstoffatomen steht. Die Röntgenstrukturanalyse lieferte auch zwei verschiedene CO-Abstände. Man kann annehmen, daß bei allen kondensierten Chinonen mit Hydroxygruppen in *peri*-Stellung zum Carbonylsauerstoff die Wasserstoffbrücken ebenso angeordnet sind.

Besonders energiearme, d.h. feste, intramolekulare O—H...O-Brücken treten immer dann auf, wenn folgende Voraussetzungen gleichzeitig erfüllt sind: Erstens müssen die beiden Brückenköpfe genügend nahe in der Molekel fixiert sein. Zweitens muß die Donor-OH-Gruppe ein möglichst lockeres Proton tragen, also genügend sauer reagieren, und das Acceptoratom basischen Charakter besitzen. Je größer die Ladungsdifferenz zwischen den Brückensauerstoffatomen ist, desto fester wird die H-Brücke. Drittens werden H-Brücken durch eine Mesomeriemöglichkeit zwischen der Donor- und Acceptorgruppe stabilisiert. Und viertens müssen nicht nur die Brückenglieder möglichst einen ebenen Fünf- oder Sechsring bilden, sondern die Konstellation der π -Elektronenräume muß ebenfalls günstig sein.

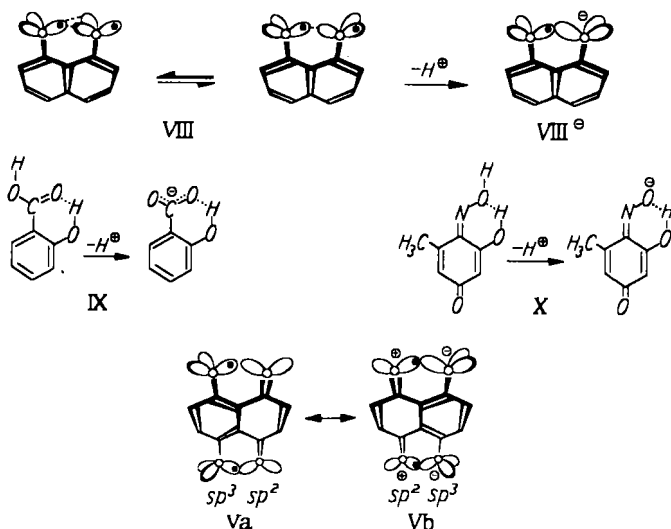
¹⁵⁾ Vgl. hierzu: K. J. GALLAGHER in D. HADŽI, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959, S. 45.

¹⁶⁾ O. BORGES, Acta chem. scand. 10, 867 [1956]. Herrn O. BORGES, Trondheim, danken wir für die private Mitteilung dieser Daten.

¹⁷⁾ K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES und E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 77, 6480 [1955].

Der kleine Abstand der beiden Brückensauerstoffatome allein genügt nicht, denn im 1.8-Dihydroxy-naphthalin (VIII) dürfte der OO-Abstand kaum größer sein als im Naphthazarin (V), und doch zeigt es nach Messungen von H. Hoyer¹⁸⁾ in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung für die assoziierte Hydroxygruppe im IR-Spektrum eine schmale und intensive Bande bei 3484/cm, die nur um 126/cm gegenüber der Bande für die freie Hydroxygruppe verschoben ist.

Die Brücke wird wesentlich fester, wenn die Donorgruppe z.B. durch die Mesomeriebeziehung zu einem aromatischen System positiv polarisiert ist und der Acceptorsauerstoff eine negative Ladung trägt. In den IR-Spektren der Mono-Kaliumsalze von 1.8-Dihydroxy-naphthalin (VIII) und *o*-Hydroxy-benzoesäuren (IX)¹⁹⁾ oder *o*-Hydroxy-benzochinon-monoximen (X) findet man die OH-Banden, wenn überhaupt, dann wesentlich längerwellig als bei den freien Säuren²⁰⁾. Den Hauptanteil zur Verfestigung der Brücke beim Übergang von der Säure in das Anion liefert die Polarität. Außerdem kann sich im Anion des 1.8-Dihydroxy-naphthalins (VIII) das bin-



dende Elektronenpaar ungehindert in die Brückenebene einstellen und so die günstigste Konstellation einnehmen (**VIII[⊖]**). Maßgebend ist somit nicht der Abstand der Sauerstoffatome, sondern der Abstand vom Wasserstoff zum Elektronenpaar des Acceptors und der Winkel zwischen der O—H-Bindung und der Richtung, in der die hybridisierten freien Elektronen vom Acceptor in den Raum ragen. Durch die Bildung der H-Brücke werden die Hybridisierung und die Konstellation der Elektronen natürlich etwas verändert, doch dürften die dafür benötigten Energiebeträge klein gegen den polaren Anteil der H-Brückenenergie sein. Die Brücke wird etwas stabiler, wenn diese Energiebeträge bei der Brückenbildung nicht aufgebracht werden müssen.

¹⁸⁾ Chem. Ber. **86**, 507 [1953]. Wir fanden in 10^{-3} *m* Tetrachlorkohlenstofflösung ebenfalls 3610/cm und 3484/cm.

¹⁹⁾ H. Musso, Chem. Ber. **88**, 1915 [1955].

²⁰⁾ Allerdings konnten die Spektren der Kaliumsalze wegen der geringen Löslichkeit in OH-freien Lösungsmitteln nur in Kaliumbromid aufgenommen werden.

Durch die Mesomerie $V_a \leftrightarrow V_b$ werden der Donor positiv und der Acceptor stark negativ polarisiert. Beim Naphthazarin (V) kann man viele Grenzstrukturen schreiben. Bei den meisten braucht die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 nicht verschoben zu werden, und deshalb treffen diese auch für die 2,3-Dihydro-Verbindung analog zu. Die langwellige Verschiebung der OH-Bande nimmt mit der Mesomeriestabilisierung vom Juglon (IV) über 2,3-Dihydro-naphthazarin (VII) zum Naphthazarin (V) zu. Die Extinktion des Bandenschwerpunktes nimmt in der gleichen Reihenfolge ab, denn die Mesomerie gleicht die Zunahme des polaren Charakters der O—H-Bindung bei der Brückenbildung wieder aus. In nicht mesomeriestabilisierten intramolekularen $OH \cdots O$ -Brücken ist die assoziierte OH-Bindung polarer als die freie und die entsprechende Bande im IR-Spektrum, z. B. beim 1,8-Dihydroxy-naphthalin (VIII) und 4,5-Dihydroxy-2,7-dimethyl-dibenzofuran¹⁾, intensiver als die Bande der freien Hydroxygruppe. Durch die Mesomerie beim Juglon, 2,3-Dihydro-naphthazarin und Naphthazarin ändert sich auch die Hybridisierung und Konstellation der Bindungselektronenpaare, aber hier in einem für die H-Brückenbildung günstigen Sinne ($V_a \leftrightarrow V_b$).

Die starke Bandenverbreiterung bei mesomeriestabilisierten H-Brücken kann durch die Verflachung und Unsymmetrie des Potentialminimums bedingt sein, in dem das Proton schwingt. In solchen Fällen, in denen, wie z. B. beim [2-Hydroxy-phenyl]-benzochinon-(1,4)¹⁾, die Bandenverbreiterung nur durch Torsionsbewegung der Brückenköpfe um die Bindung zwischen den beiden Ringen und nicht durch eine Mesomerie gedeutet werden kann, ist $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ längst nicht so groß.

Für die Feinstruktur der OH-Banden in den Spektren der *peri*-Hydroxy-chinone gibt es noch keine befriedigende Erklärung.

Herrn Professor Dr. H. BROCKMANN und Herrn Priv.-Dozent Dr. B. FRANCK, Göttingen, sowie Herrn Dozent Dr. W. LÜTTKE, Freiburg, danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen. Frau A. VOGT, Fräulein G. BIRKE und Fräulein R. ARTELT danken wir für die Hilfe beim Messen der Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Spektren* wurden mit dem Perkin Elmer 21 mit der geringsten Meßgeschwindigkeit und einem Natriumchloridprisma aufgenommen. Die 5 cm langen Küvetten hatten Natriumchloridfenster, und es wurde mit einer gleichen Küvette kompensiert.

Die *Substanzen* chromatographierte man an Kieselgel mit Benzol, kristallisierte sie aus Benzol um und sublimierte sie bis auf 2,3-Dihydro-naphthazarin (VII) i. Hochvak. Tetrachlorkohlenstoff wurde durch Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert und vor der Messung frisch über Phosphorpentoxyd destilliert. In wassergesätt. Tetrachlorkohlenstoff zeigten die Spektren den gleichen Verlauf.

Zum *Austausch des Wasserstoffs* in den OH-Gruppen durch *Deuterium* wurden 25 ccm der 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen in trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit 1 ccm ca. 97-proz. Deuteriumoxyd (Fluka) fünfmal kräftig geschüttelt, das schwere Wasser abpipettiert und diese Operation sechsmal wiederholt. Das Spektrum änderte sich vom zweiten zum sechsten Mal kaum. Die Kompensationsküvette füllte man bei diesen Messungen mit Tetrachlorkohlenstoff, der in der gleichen Weise mit schwerem Wasser gesättigt worden war. Im Laufe einer Stde. nahm der H_2O -Gehalt in der Vergleichsküvette auf Kosten des schweren Wassers so stark zu, daß sie zu jeder Messung neu gefüllt werden mußte.