

# DER EINFLUSS DER SUBSTITUENTEN AUF ELEKTRONEN- UND SCHWINGUNGSSPEKTREN VON AMINOCHINONEN

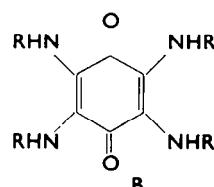
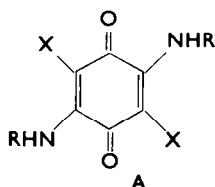
K. WALLENFELS und W. DRABER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Received 31 March 1964)

**Zusammenfassung**—Durch systematische Untersuchung einer grösseren Zahl von Aminochinonen konnte gezeigt werden, dass der Effekt von R- und X-Substituenten ( $R = H$ , Alkyl, nicht aber Aryl;  $X = H, F, Cl$ ) auf das Elektronenspektrum sich als sterischer Effekt interpretieren lässt; induktiver, mesomerer und Hyperkonjugations-Effekt der genannten Substituenten spielen anscheinend nur eine untergeordnete Rolle. Die Aminochinone besitzen im Grundzustand echte Chinon-Struktur; Bindungsordnungen und -längen dürfen sich nur wenig von den entsprechenden Werten des p-Benzochinons unterscheiden. Der Substituenteneinfluss ist demnach hauptsächlich auf die Struktur der angeregten Zustände wirksam. Grosser sterischer Effekt der Substituenten R und X entspricht eine besonders niedrige Anregungsenergie der II. Bande. Die resonanztheoretische Betrachtungsweise ist zur Deutung der Aminochinon-Spektren ungeeignet. Insbesondere erscheint keine der möglichen mesomeren Formeln zur Beschreibung der niedrigeren angeregten Zustände brauchbar. In den Chinonen mit NHR-Substituenten wurden intramolekulare H-Bindungen nachgewiesen, und damit auch die Besonderheiten der Elektronenspektren erklärt.

AMINOCHINONE\* sind in grosser Zahl beschrieben. Auf ihre "Tieffarbigkeit" wird von den meisten Autoren hingewiesen, eine systematische Untersuchung der Absorptionspektren wurde jedoch bisher nicht publiziert. Einzelne Beispiele von UV/S-Spektren† finden sich in den Arbeiten von Braude<sup>1</sup> von Henbest<sup>2</sup> sowie von Eistert und Bock<sup>3</sup>. IR-Spektroskopische Untersuchungen an Chinonen enthalten gelegentlich auch Angaben über Aminochinone, so die von Flett,<sup>4</sup> Josien und Fuson<sup>5</sup> sowie Fieser u. Mitarb.<sup>6</sup> Ausgehend von Chloranil und Fluoranil stellten wir eine grössere Zahl meist bisher unbekannter Di- und Tetraaminochinone dar.<sup>7</sup> Dies gab Anlass zu einer systematischen spektroskopischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse. Alle hier in die Betrachtung einbezogenen Aminochinone gehören zu einem der beiden Typen A oder B:



\* Als Aminochinone wollen wir ausschliesslich solche Verbindungen bezeichnen, die Amino-gruppen direkt am Chinonkern tragen.

† UV/S-Spektren = Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich

<sup>1</sup> E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 490 (1945).

<sup>3</sup> D. Buckley, H. B. Henbest und P. Slade, *J. Chem. Soc.* 4891 (1957).

<sup>3</sup> B. E. Eistert, G. Bock, *Chem. Ber.* **92**, 1239 (1959).

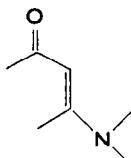
<sup>4</sup> M. S. G. Elett, *J. Chem. Soc.* 1441 (1948).

\* M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.* **21**, 331 (1953); N. Fuson, M. L. Josien and E. M. Shelton, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2526 (1954).

\* L. F. Fieser, P. Yates und M. L. Ardao, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 651 (1956).

<sup>7</sup> K. Wallenfels, W. Draber, *Liebigs Ann.* **667**, 55 (1963).

Hinsichtlich der UV/S-Spektren erscheint es gerechtfertigt, das System



als den eigentlichen Chromophor anzusehen. Man kann dies daran erkennen, dass sich die UV/S-Spektren von Benzochinonen mit Substituenten wie H, F, CH<sub>3</sub> und sogar OCH<sub>3</sub> von solchen mit beispielsweise N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen in ihrer Gestalt erheblich unterscheiden (Abb. 1). Es ist verlockend, dies mit der besonderen Möglichkeit dieses Systems zur Ausbildung von Resonanzstrukturen zu begründen.

Die IR-Spektren erweisen aber, wie gezeigt werden soll, Di- und Tetraaminochinone als *echte Chinone* mit der zu erwartenden Verschiebung der C=O und C=C-Banden nach niedrigeren Frequenzen.

#### A. UV/S-Spektren

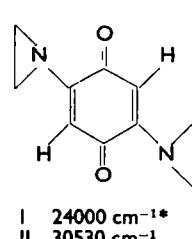
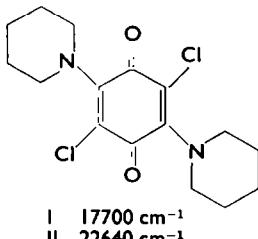
##### 1. Bedingungen und Messergebnisse

Die UV/S-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden CARY-Spektrophotometer M-14 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente (wenn nicht anders vermerkt) Glykolmonomethyläther (MCS), in dem sich alle untersuchten Verbindungen hinreichend lösen. Die Schichtdicke betrug 1–20 mm bei Konzentrationen zwischen 5·10<sup>-4</sup> und 5·10<sup>-5</sup> Mol/l; das BEER'sche Gesetz ist in diesem Bereich erfüllt, wie an einigen typischen Beispielen geprüft wurde.

In fast allen Fällen lassen sich zwischen 210 und 650 m $\mu$  drei Maxima unterscheiden; lediglich einige Tetraaminochinone besitzen deren vier. In den Tabellen 1 und 2 werden die drei Maxima im Sinne zunehmender Übergangsenergie mit I, II und III bezeichnet. Die Wellenlängenangaben sind für das II. und III. Maximum auf etwa 1 m $\mu$  reproduzierbar; für die erste flachere Bande ist der Fehler grösser. Die auf eine Dezimale angegebenen Daten sind bei der niederen Monochromatorgeschwindigkeit des Gerätes (0·4 Å/sec.) aufgenommen, und sind als auf ca.  $\pm 0\cdot2$  m $\mu$  genau anzusehen. Der durchschnittliche Fehler in  $\epsilon$  wird auf  $\pm 1\%$  geschätzt; für die I. Maxima ist er grösser.

##### 2. Diskussion

(a) *Diaminochinone*. Schon eine oberflächliche Betrachtung der Tab. 1 zeigt, dass Lage und Intensität der beiden langwelligen Absorptionsbanden der Diaminochinone stark von der Natur der Substituenten abhängen. Als Extreme können die beiden Chinone



\* Lage der Maxima.-Da es für alle folgenden Betrachtungen nur auf Energiedifferenzen ankommt, werden in der Diskussion ausschliesslich die Wellenzahlen benutzt (1000 cm<sup>-1</sup> = 2·858 kcal/Mol).

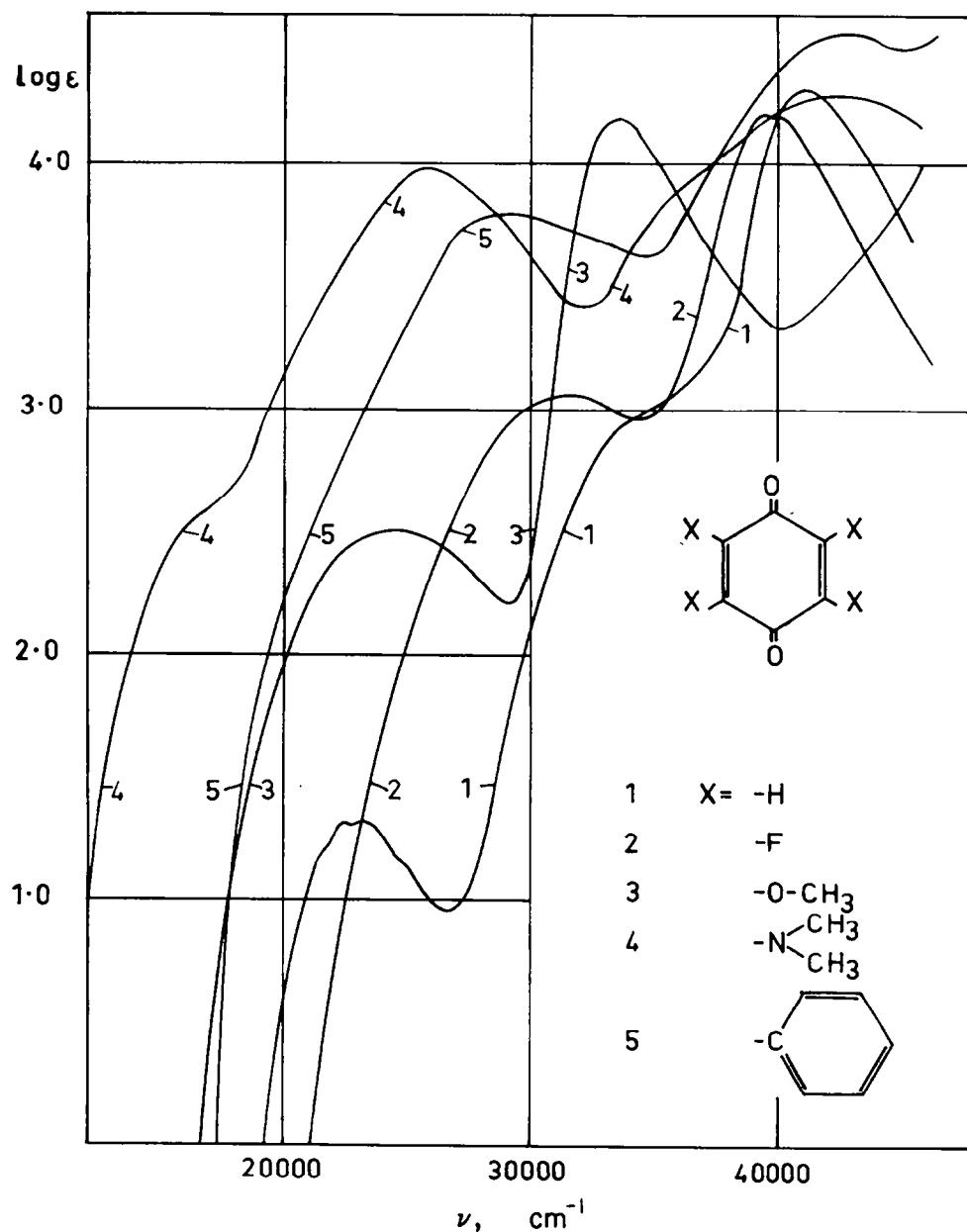
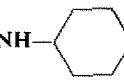


ABB. 1. Absorptionsspektren tetrasubstituierter p-Benzochinone (in Dioxan).

TABELLE 1. ABSORPTIONSMAXIMA VON DIAMINOBENZOCINONEN (TYP A)  
IM UV/S-BEREICH ( $\epsilon$ :  $1 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

Nr.	X	—NRR'	I		II		III	
			m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	F		467	3.5	333.7	1.55	223	1.5
2	F		577	2.1	380.5	2.92	239	2.3
3	F		563	2.8	379.9	2.75	236	2.7
4	F		576	3.2	391.6	2.16	239	2.4
5	F		569	4.5	419.4	1.24	237	2.5
6	F		582	3.0	402.9	1.54	237	2.2
7	F		552	4.8	407.1	1.18	234	2.5
8	F		550	4.7	411.1	1.09	233	2.3
9	F	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	563	4.6	398.8	1.38	234	2.6
10	F	—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	572	3.4	398.8	1.83	235	2.3
11	F	—N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	616	15.7	474	0.18	269 236	2.39 2.04
12	F	—N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	501	0.72	279 235	3.01 2.44
13	F	—NH·CH <sub>3</sub>	544	2.18	353.0	2.66	224	2.91
14	F	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	543	2.22	353.4	2.72	224	2.76
15	F	—NH·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	544	2.20	353.4	2.77	223	2.95
16	F	—NH·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	531	2.05	351.1	2.72	223	3.11
17	F	—NH·n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	547	2.3	355	2.83	224	3.1
18	F		546	2.3	356	2.86	223	3.1

Tabelle 1: Fortsetzung

Nr.	X	—NRR'	I		II		III	
			m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
19	F	—NH·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	545	2·1	355	2·82	223S*	
							207	2·7
20	F	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	555	6·1	402	1·50	268	2·9
21	Cl		489	3·5	348	1·68	226	1·53
22	Cl		545	3·7	377·5	2·64	255 241	1·52 1·53
23	Cl		565	5·2	440·6	1·17	241	1·7
24	Cl		562	5·4S*	435·8	1·12	240	1·83
25	Cl	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	3·4	417·9	1·08	239	1·6
26	Cl	—N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	537	0·65	284 248	2·17 2·05
27	Cl	—NH·CH <sub>3</sub>	526	2·76	355·1	2·68	226	1·92
28	Cl	—NH·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	527	2·65	355·3	2·65	225	2·00
29	Cl	—NH·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	529	2·70	355·5	2·69	224	2·14
30	Cl	—NH·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	523	2·59	355·0	2·54	226	1·95
31	Cl	—NH·n-C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	529	2·9	355	2·83	224	3·3
32	Cl		527	3·1	357	2·70	223	3·3
33	Cl	—NH·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	529	2·1	356	2·52	234 205	1·86S* 3·21
34	Cl	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	548	7·0	391	1·68	268	1·6
35	H		417	6·2	327·6	1·75	209	2·42

\* S = Schulter

Tabelle 1: Fortsetzung

Nr.	X	—NRR'	I		II		III	
			mμ	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	mμ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	mμ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
36	H		507	4.5	367.1	3.00	224	2.78
37	H		507	4.3	373.1	2.66	226	2.79
38	H		528	5.8	378.8	1.99	229	2.61
39	H	—N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	534	7.4	371.5	1.87	263	1.85

betrachtet werden. Die kurzwellige Bande ist weniger empfindlich gegen Substituenteneinfluss. Die deutlichsten Effekte sind bei der II. Bande zu beobachten; ihr Verhalten bei Variation von R, R' und X ist daher wesentlicher Gegenstand der Diskussion.

Im Allgemeinen unterscheidet man elektronische (d.h. induktive, mesomere, hyperkonjugative) und sterische Substituenteneffekte. Im Falle der von uns untersuchten Aminochinone sind fast alle Substituenten R und R' an den N-Atomen aliphatische Reste. Mesomere Effekte brauchen deshalb (ausser bei den X-Substituenten) von vornherein nicht berücksichtigt zu werden. So ist zu entscheiden, ob die spektralen Veränderungen bei wechselndem R die Folge induktiver oder sterischer Substituenteneinflüsse sind, von welchen die Elektronendichten an den N-Atomen, und damit die Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand abhängig sind. Bei dieser Vorstellung wird vorausgesetzt, dass die "freien Elektronenpaare" an den N-Atomen Bestandteile des chromophoren Systems sind. Die prinzipielle Veränderung der Absorptionsspektren der Chinone durch Einführung stickstoffhaltiger Reste, wie sie aus Abb. 1 hervorgeht, begründet dies ausreichend.

Das Ergebnis sei vorweggenommen: Der Substituenteneinfluss von R, R' und X auf Lage und Intensität der II. Maxima lässt sich am besten verstehen, wenn man ihn im Wesentlichen als sterischen Effekt auffasst. Für die I. und III. Bande lässt sich keine eindeutige Korrelation dieser Art erkennen.

Gegen einen nennenswerten Einfluss elektronischer Effekte sprechen folgende Befunde: Der induktive Effekt, d.h. die Tendenz zur Elektronenabgabe nimmt definitionsgemäss mit der Polarisierbarkeit in der Reihe



zu. In den Spektren damit substituierter Aminochinone sollte bei Wirksamkeit des induktiven Effekts eine bathochrome Verschiebung im gleichen Sinne anzutreffen sein. Tabelle 3 zeigt, dass diese Alkylgruppen in Aminochinonen mit sekundären N-Atomen\* kaum einen Einfluss auf die Lage der II. Bande ausüben. Auch der Einfluss der X-Substituenten ist nur gering.

\* Im folgenden als "NHR-Chinone" bezeichnet.

TABELLE 2. ABSORPTIONSMAXIMA VON TETRAAMINOBENZOCHINON (TYP B)  
IM UV/S-BEREICH

Nr.	—NRR'	—NRR'	I		II		III	
			m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	m $\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1			559	2.92	359	1.19	221 246	4.22 4.10S
2			565	6.26S	359	1.26	253	1.50
3			—	—	404	0.93	243	1.67
4			575	6.99S	421	0.59	238	1.22
5			—	—	396	1.04	240	1.84
6			595	4.33S	399	0.98	241	1.76
7			604	4.37	464	0.56	233	1.71
8		—NH·CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	632	3.24	379	1.12	228 251	1.66 1.32
9	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	595	3.87S	388	0.87	236	1.57
10	—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	625	3.6S	407	0.78	240	1.57
11	“—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ”	“—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ” A	726	9.8	405	1.07	280 240	4.12 2.40
12	“—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ”	“—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ” B	570	2.54	430 327	0.23 2.95	235	1.77
13	—NH <sub>2</sub>	—NH <sub>2</sub>	—	—	458	1.47	225	0.94

TABELLE 3. LAGE DER II. BANDE EINIGER  
NHR-CHINONE

-NHR	X = F	X = Cl
-NHCH <sub>3</sub>	28330 2·66*	28160 2·68
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28295 2·72	28145 2·65
-NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28300 2·77	28130 2·69
-NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	28480 2·72	28170 2·54

\* Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ); Logarithmus des Extinktionskoeffizienten  $1 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Sehr viel grösseren Einfluss auf die II. Bande haben R, R'- und X-Substituenten bei Chinonen mit tertiären N-Atomen.<sup>†</sup> Beispielsweise beträgt die Differenz der Anregungsenergien von Bis-pentamethylenimino- und Bis-hexamethylenimino-difluor-benzochinon 2·8 kcal/Mol, und bei Difluor- und Dichlor-dipiperidino-benzochinon erreicht sie sogar 3·4 kcal/Mol. Die relativ grosse Differenz im ersten Beispiel kann kaum erklärt werden als Folge einer Änderung der Elektronendichte am N-Atom durch Vergrösserung des Alkylrestes um eine Methylengruppe; dieser Effekt dürfte sehr klein sein, was z.B. daraus hervorgeht, dass sich die pK-Werte von Piperidin und Hexamethylenimin (2·8) praktisch nicht unterscheiden.<sup>8</sup> Dass der Einfluss der X-Substituenten sich ebenfalls nicht als elektronischer Effekt deuten lässt, wird durch ihren geringen Einfluss bei den NHR-Chinonen bewiesen. Bei diesen bewirkt sogar der Ersatz von Halogen durch OCH<sub>3</sub>-Gruppen keine nennenswerte Veränderung des Spektrums. Bei NR<sub>2</sub>-Chinonen liegt der Effekt der OCH<sub>3</sub>-Gruppen etwa zwischen dem der Halogene. Tabelle 4 enthält einige Beispiele dazu; die Daten der Dimethoxy-chinone entstammen einer Arbeit von Eistert und Bock.<sup>3</sup>

TABELLE 4. EINFLUSS DES X-SUBSTITUENTEN AUF DAS ABSORPTIONS-SPEKTRUM VON AMINOCHINONEN

X	NR <sub>2</sub> = NHCH <sub>3</sub>		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		NH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	II	III	II	III	II	III
F	28330	44600	25080	42740	24900	37330*
Cl	28160	44300	23980	41840	25500	37310
OCH <sub>3</sub>	27950	44100	24690	41780	25000	36630

\* Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )

Wie man sieht, hängt die Grösse des Einflusses von X auf die Lage der Banden stark davon ab, welche Substituenten die N-Atome tragen. Für die beobachteten Veränderungen der Spektren bei Variation der Substituenten ist also in erster Linie die Geometrie der Substituenten verantwortlich. Sie beeinflusst Bindungslängen und -winkel des Aminoquinon-Chromophors und damit auch die Energie von Grund- und angeregtem Zustand.

Zur weiteren Prüfung dieser Behauptung betrachten wir zunächst die X-Substituenten. Sterische Hinderung benachbarter Gruppen wird in der Ordnung



† Im folgenden als "NR<sub>2</sub>-Chinone" bezeichnet.

\* L. Ruzicka, M. Kobelt, O. Häfliiger und V. Prelog, *Helv. chim. Acta* 32, 544 (1949).

zunehmen. Unter diesem Gesichtspunkt bringt Tabelle 5 einige Daten. Es handelt sich ausschließlich um NR<sub>2</sub>-Diaminochinone.

Man erkennt, dass in den senkrechten Spalten mit wachsendem Radius von X Absorptionsintensität und Wellenzahl abnehmen. Eine Abnahme der Absorptionsintensität bzw. Übergangswahrscheinlichkeit entspricht der Erwartung, wenn man voraussetzt, dass sterische Hinderung hier die coplanare Einstellung eines konjugierten Systems erschwert. Diese Regel<sup>9</sup> ist durch zahlreiche Untersuchungen,

TABELLE 5. MAXIMA DER II. BANDE BEI NR<sub>2</sub>-DIAMINOCHINONEN

NR <sub>2</sub> = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	
X = H	30530	27240	26800	27260 <sup>a</sup>	26400	27170 <sup>a</sup>
	7.12	10.80	10.68	—	9.26	—
	1.75	3.00	2.66	2.25	1.99	1.84
F	29960	26380	25540	25080	23840	24330
	6.04	10.62	9.93	7.53	6.91	6.48
	1.55	2.92	2.16	1.55	1.24	1.09
Cl	28740	26490	—	23980	22640	22950
	5.79	9.82	—	6.59	6.41	5.73
	1.68	2.64	—	1.08	1.17	1.12

<sup>a</sup> Daten von Henbest.<sup>3</sup>

<sup>b</sup> Integrierte Absorptionsintensität (Produkt aus Halbwertsbreite und molarem Extinktionskoeffizienten), Dimension: 1 · Mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup>.

<sup>c</sup> Molarer Extinktionskoeffizient (1 · Mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

hauptsächlich an aromatischen Verbindungen und Farbstoffen bestätigt worden. Sie gilt auch, wenn—wie in unserem Fall—π-p-Konjugation vorliegt.<sup>10</sup> Eine befriedigende Begründung lässt sich bis heute nicht geben. Die Braude'sche Hypothese,<sup>11</sup> wonach bei nicht coplanarem Grundzustand und planarem angeregtem Zustand der Übergang von höheren, schwächer besetzten Torsionsniveaus des Grundzustandes und daher mit geringerer Wahrscheinlichkeit erfolgt, besitzt nach neueren Untersuchungen<sup>12,13</sup> mit Sicherheit keine Grundlage. Trotz der unzureichenden theoretischen Basis lässt sich die oben erwähnte Regel—Abnahme der Extinktion mit zunehmender sterischer Mesomeriehinderung—aber wohl als empirisch erwiesen ansehen.

Parallel der Extinktionsabnahme geht in fast allen senkrechten Spalten der Tabelle 5 eine Abnahme der Wellenzahl bzw. der Übergangsenergie. In waagrechten Reihen beobachtet man mit einigen Ausnahmen ebenfalls eine Parallelität von Absorptionsintensität und Wellenzahl. Die Grösse des sterischen Effekts der NR<sub>2</sub>-Substituenten ist jedoch erheblich schwieriger abzuschätzen als bei den X-Substituenten, da hier zweifellos auch Konformation und Ringspannung eine Rolle spielen. Die Parallelität von Wellenzahl und Absorptionsintensität wird besonders deutlich in Tabelle 6 und Abbildung 2. In Tabelle 6 sind die Daten

<sup>9</sup> K. J. Brunings und A. H. Corwin, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 593 (1942).

<sup>10</sup> W. R. Remington, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1838 (1945); M. J. S. Dewar in *Steric Effects on Conjugated Systems*, S. 46 (London, 1958).

<sup>11</sup> E. A. Braude und E. S. Waight, in *Progress in Stereochemistry* Bd. I, S. 126 (London, 1954).

<sup>12</sup> K. Noack, Dissertat. Universität Freiburg/Br. 1958, S. 71 ff. R. Mecke und K. Noack, *Spectrochim. Acta* **12**, 391 (1958); R. Mecke und K. Noack, *Chem. Ber.* **93**, 210 (1960).

<sup>13</sup> E. S. Waight und R. L. Erskine, in *Steric Effects on Conjugated Systems*, S. 73 (London, 1958).

der II. Maxima von 16 Diaminochinonen zusammengestellt; die Anordnung entspricht zunehmender Absorptionsintensität, also abnehmender sterischer Hinderung. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auch von Flraig und Salfeld<sup>15</sup> eine empirische Beziehung zwischen Wellenzahl und Extinktion bei methyl- und methoxyl-substituierten p-Benzochinonen gefunden wurde, und zwar von der Form  $\log \epsilon = -0,834 \cdot 10^{-4} \cdot \nu' + K$ , worin K eine von der Symmetrie der Verbindung abhängige Konstante ist. Zwischen dieser Beziehung und unserer Korrelation besteht kein Zusammenhang, da 1. die Beziehung von Flraig-Salfeld  $\log \epsilon$  enthält, unsere aber die integrierte Absorptionsintensität, 2. die Gerade von Flraig-Salfeld einen negativen Steigungsfaktor aufweist, unsere aber einen positiven. Auch wird von den genannten Autoren kein Zusammenhang zu einem dritten, beide Variablen bestimmenden Parameter diskutiert.

TABELLE 6. MAXIMA DER II. BANDE VON  
DIAMINOCHINONEN

Nr.	X	H-NR'	$F \cdot 10^{-7}$	(cm <sup>-1</sup> )
1	Cl	Morpholin	5.73	22950
2	Cl	Piperidin	6.41	22640
3	F	Morpholin	6.48	24330
4	Cl	Dimethylamin	6.59	23980
5	F	N-Methyl-piperazin	6.80	24560
6	F	Piperidin	6.91	23840
7	F	Dimethylamin	7.53	25080
8	F	Hexamethylenimin	9.12	24820
9	H	Piperidin	9.26	24400
10	Cl	Azetidin	9.82	26490
11	F	Diäthylamin	9.86	25080
12	F	Pyrrolidin	9.93	25540
13	F	2.2'-Dimethyl-azetidin	10.31	26320
14	F	Azetidin	10.62	26380
15	H	Pyrrolidin	10.68	26800
16	H	Azetidin	10.80	27240

Wie auch besonders aus der graphischen Darstellung der Werte der Tabelle 6 in Abbildung 2 hervorgeht, entsprechen hohen Wellenzahlen hohe Absorptionsintensitäten und umgekehrt. Zwar besteht keine strenge Korrelation zwischen  $\nu'$  und F, doch scheint ein in erster Näherung linearer Zusammenhang vorzuliegen.

Physikalische Gründe für eine derartige Korrelation lassen sich bisher nicht anführen. Immerhin dürften Tab. 6 und Abbildung 2 die Hypothese, dass der Effekt der Substituenten auf die II. Absorptionsbande wesentlich sterischer Natur ist, weiter stützen. Akzeptiert man, dass in Tab. 6 die sterische Mesomeriehinderung von oben nach unten abnimmt, was auch an Hand von Molekülmodellen einigermaßen plausibel erscheint, so folgt der interessante Befund, dass die Diaminochinone (und, wie unten gezeigt wird, auch die Tetraaminochinone) eine Verbindungsklasse

<sup>15</sup> W. Flraig und J. C. Salfeld, *Liebigs Ann.* **618**, 117 (1958).

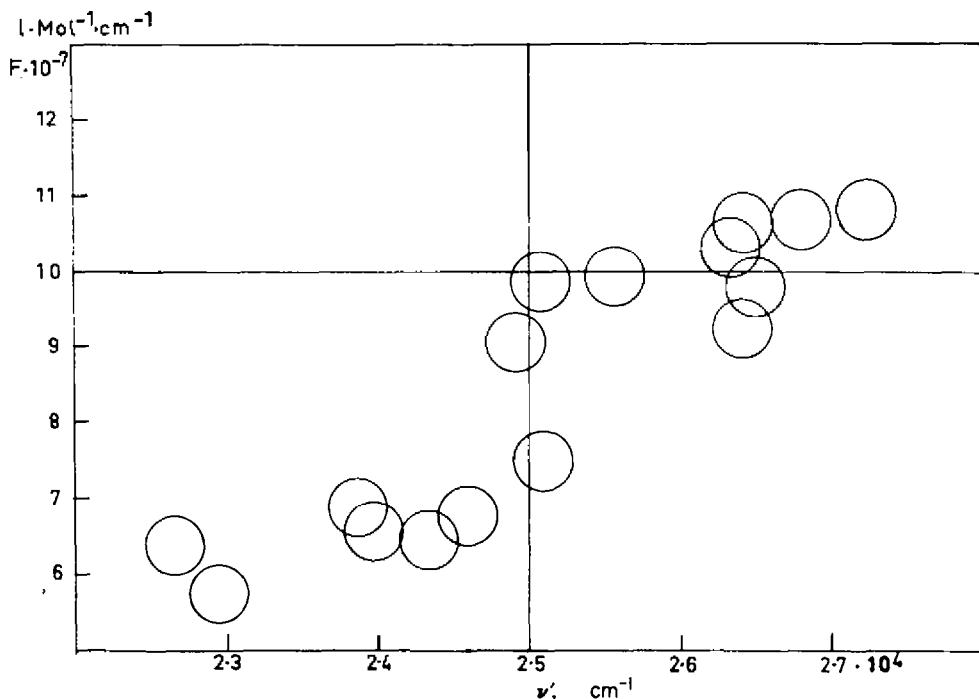
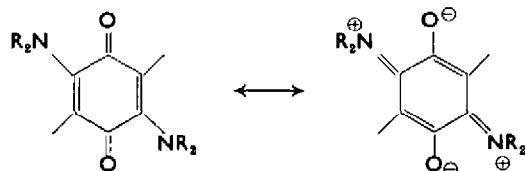


ABB. 2. Wellenzahl und Absorptionsintensität der II. Bande von Diaminochinonen.

darstellen, bei der sterische Hinderung eine bathochrome Verschiebung (der II. Bande), d.h. eine Herabsetzung der Anregungsenergie hervorruft. Dies scheint in Widerspruch zu stehen zu der naheliegenden Annahme, dass sich der angeregte Zustand durch eine stärkere Beteiligung der polaren Struktur in



gegenüber dem Grundzustand auszeichnet. Würde diese Formulierung den angeregten Zustand näherungsweise beschreiben, so müsste Torsion der Chinonkern-C-N-Bindung eine Erhöhung der Anregungsenergie zur Folge haben, da hiernach die C-N-Bindung im angeregten Zustand grösseren Doppelbindungscharakter als im Grundzustand besitzt. Die Alternative, dass der Grundzustand stärker polar ist als der angeregte Zustand—wie es Brooker<sup>16</sup> für solche Cyaninfarbstoffe, die den gleichen Substituenteneffekt zeigen, annimmt—kommt für die Diaminochinone nicht in Frage. Hiergegen sprechen, wie unten gezeigt wird, Lösungsabhängigkeit der UV/S-Spektren sowie IR-Spektren.

Es bleibt daher nur noch die Möglichkeit, dass die Energie des Grundzustandes durch sterische Substituenteneinflüsse stärker angehoben wird als die des angeregten Zustandes, so dass eine Abnahme der Übergangsenergie resultiert. Dies lässt sich

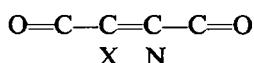
<sup>16</sup> L. G. S. Brooker, *Chem. Revs.* **41**, 325 (1947).

qualitativ auf folgende Weise erklären: Mit zunehmendem Raumbedarf der Substituenten an der Doppelbindung des Chinonkerns findet eine zunehmende Verdrillung dieser Doppelbindung statt. Der angeregte Zustand wird durch die sterische Hinderung in geringerem Masse betroffen, so dass eine bathochrome Verschiebung resultiert. Hieraus ergibt sich die wichtige Konsequenz, dass Resonanzstrukturen üblicher Schreibweise ungeeignet sind, Diaminochinone zu symbolisieren. Sie würden das entgegengesetzte spektroskopische Verhalten bei Variation der Substituenten erwarten lassen.

Eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums durch sterischen Substituenteneffekt wird auch beim Indigo beobachtet: N,N'-Dimethyl-indigo absorbiert (in Xylo) bei  $645\text{ m}\mu$ , unsubstituierter Indigo bei  $591\text{ m}\mu$ . Nach MO-Berechnungen von Lüttke und Klessinger<sup>17</sup> bewirkt Torsion der zentralen C=C-Bindung eine Erhöhung der Energie des obersten, im Grundzustand besetzten Orbitals, während der angeregte Zustand davon nicht betroffen wird. Daraus resultiert eine Herabsetzung der Übergangsenergie. Es ist möglich, dass bei den Aminochinonen ähnliche Verhältnisse vorliegen, da das von den genannten Autoren als Chromophor des Indigos erkannte System O=C—C=C—C=O eng verwandt



ist mit dem in Diaminochinonen enthaltenen Strukturelement



Die Spektren der NHR-Diaminochinone sind einander sehr ähnlich, wie bereits aus Tabelle 3 hervorgeht. Abbildung 3 zeigt dies anschaulich an drei Beispielen.

Hier wurden absichtlich Chinone mit—in Rahmen der vorgegebenen Struktur—möglichst verschiedenen Substituenten ausgewählt. Es lassen sich ohne Mühe Beispiele finden, bei denen die Absorptionskurven praktisch zusammenfallen. Dass die benzylsubstituierte Verbindung im Kurzwelligen grössere Abweichungen zeigt, ist offenbar auf die Eigenabsorption des Benzylrestes und möglicherweise auch auf einen geringen mesomeren Effekt zurückzuführen. Überraschend ist insofern eher, dass die I. und II. Bande der Benzylverbindung sich von denen der anderen kaum unterscheiden, was Intensität wie Frequenz betrifft.

Die II. Banden dieser Chinone zeichnen sich durch hohe Extinktionen aus, die Wellenzahlen liegen an der oberen Grenze des Bereiches, wie es bei einem Minimum an sterischem Substituenteneinfluss zu erwarten ist. Moleküllmodelle lehren, dass bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu den NR<sub>2</sub>-Chinonen eine coplanare Einstellung der N-R-Bindung und des Chinonkerns ohne Zwang möglich ist. Bemerkenswert ist die Unempfindlichkeit der Spektren gegen Variation von R. Wir schliessen daraus, dass in diesen Chinonen intramolekulare H-Brücken die coplanare Einstellung der Bindungen an den N-Atomen stabilisieren, so dass sich verschiedene Raumerfüllung der R-Substituenten auf Bindungswinkel und -abstände kaum auswirkt. Diese Argumentation wird durch die IR-Spektren (s.u.) gestützt.

(b) *Tetraaminochinone*. Eine Korrelation zwischen Konstitution und Lage der I. und III. Bande ist auch bei Tetraaminochinonen nicht zu erkennen. Dagegen existiert für die II. Bande ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Extinktion wie bei den Diaminochinonen (vgl. Tabelle 7).

<sup>17</sup> W. Lüttke, *Angew. Chem.* **70**, 576 (1958) (Vortragsreferat); M. Klessinger, Dipl.-Arb., Freiburg/Br. 1959 u. Dissertation, Göttingen, 1961.

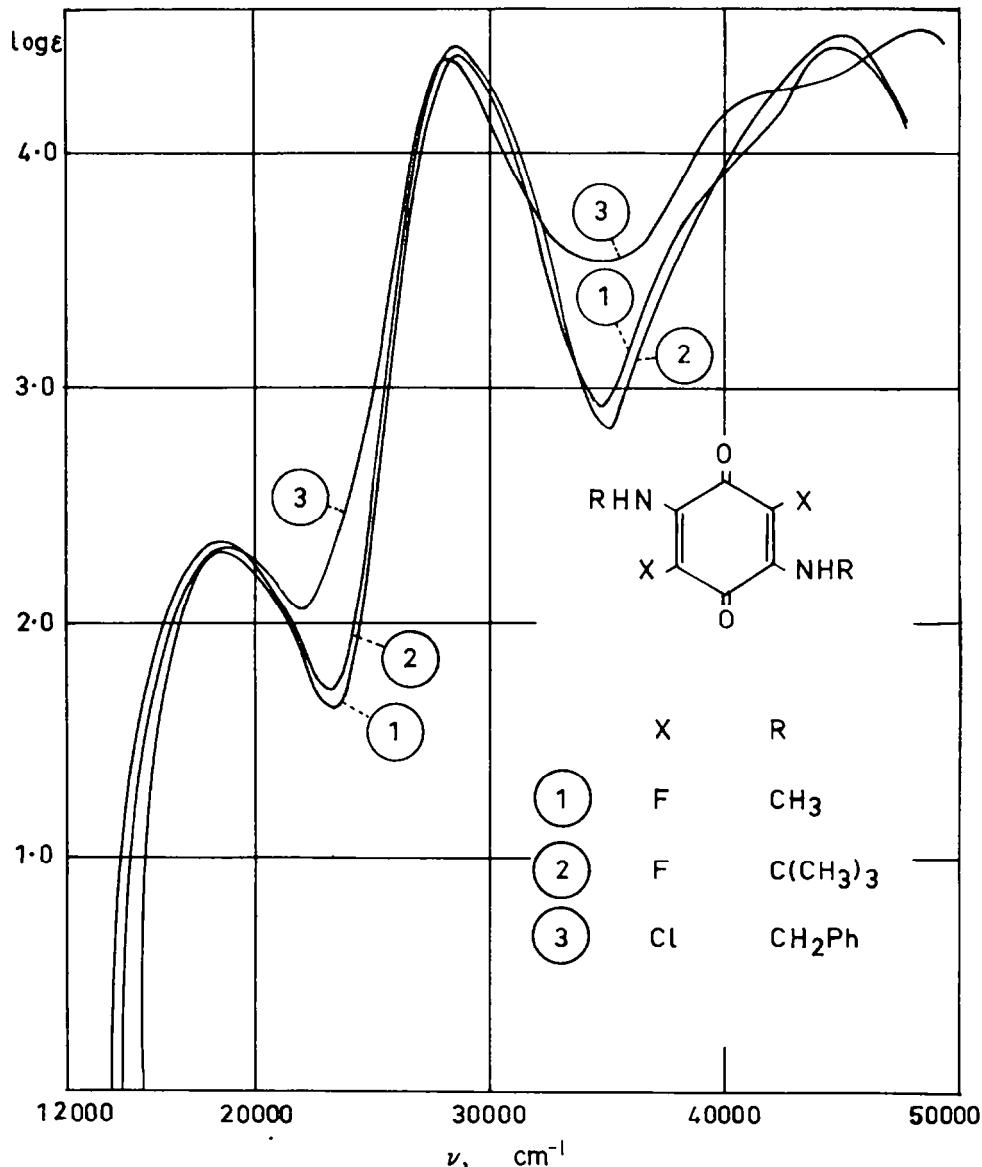


ABB. 3. Absorptionsspektren von NHR-Diaminochinonen (in MCS).

Man erkennt, dass bis auf eine Ausnahme (Nr. 4) Extinktion und Wellenzahl in gleicher Richtung zunehmen. Da die integrierte Absorptionsintensität nicht ermittelt werden kann, sei auf die graphische Darstellung verzichtet. Offenbar bestimmen auch bei Tetraaminochinonen vorwiegend sterische Faktoren Lage und Intensität der I. Bande. Man kann wohl annehmen, dass die gegenseitige sterische Hinderung der Substituenten von oben nach unten abnimmt, obgleich die Reihenfolge nicht in allen Fällen einleuchtet (z.B. Nr. 9 und 10).

Die II. Bande der untersuchten Tetraaminochinone liegt in dem gleichen Bereich wie die der Diaminochinone ( $22000\text{--}28000 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $350\text{--}450 \text{ m}\mu$ ). Die Einführung

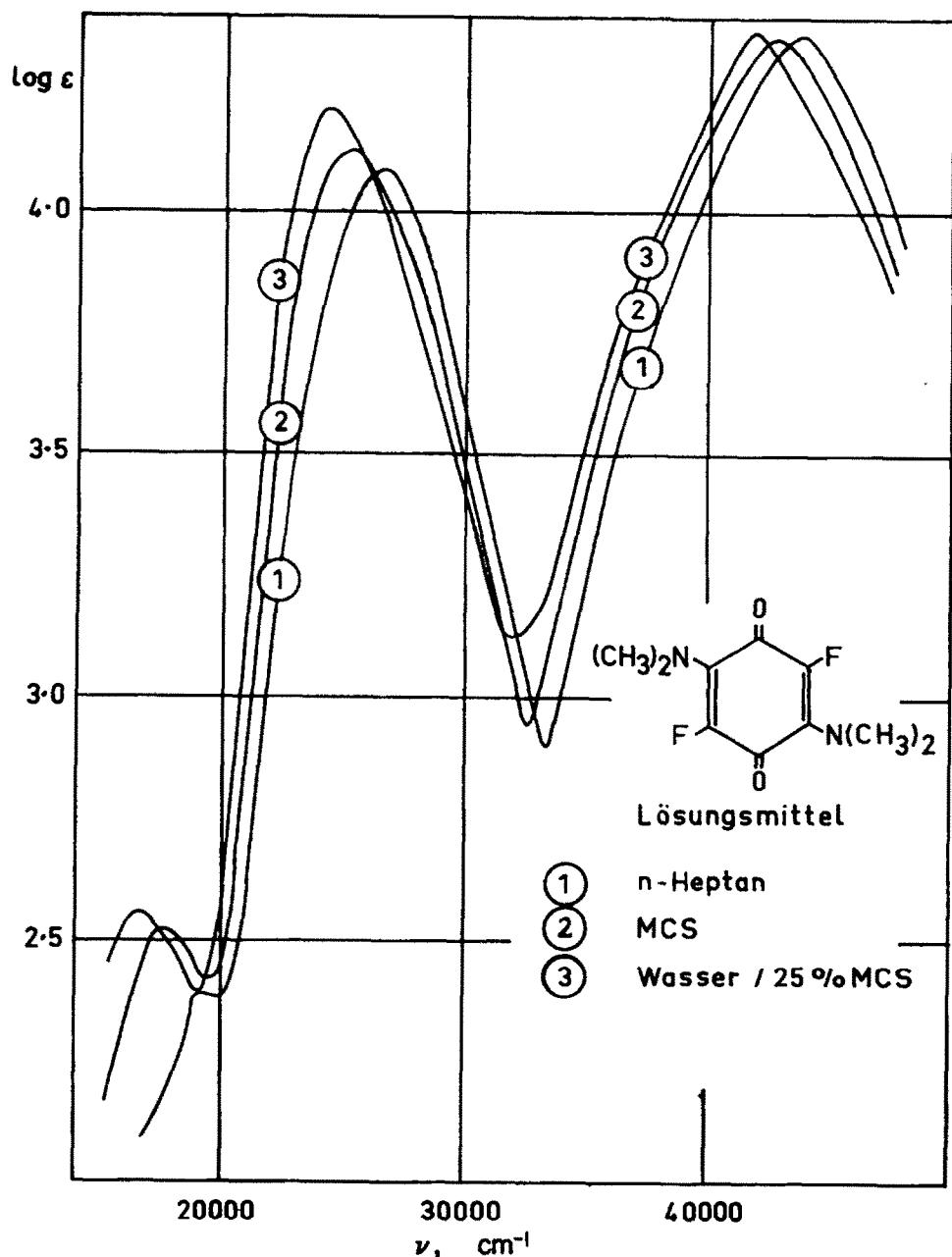


ABB. 4. Lösungsmitteneinfluss auf das Absorptionsspektrum von 2,5-Difluor-3,6-bis-(dimethylamino)-benzochinon.

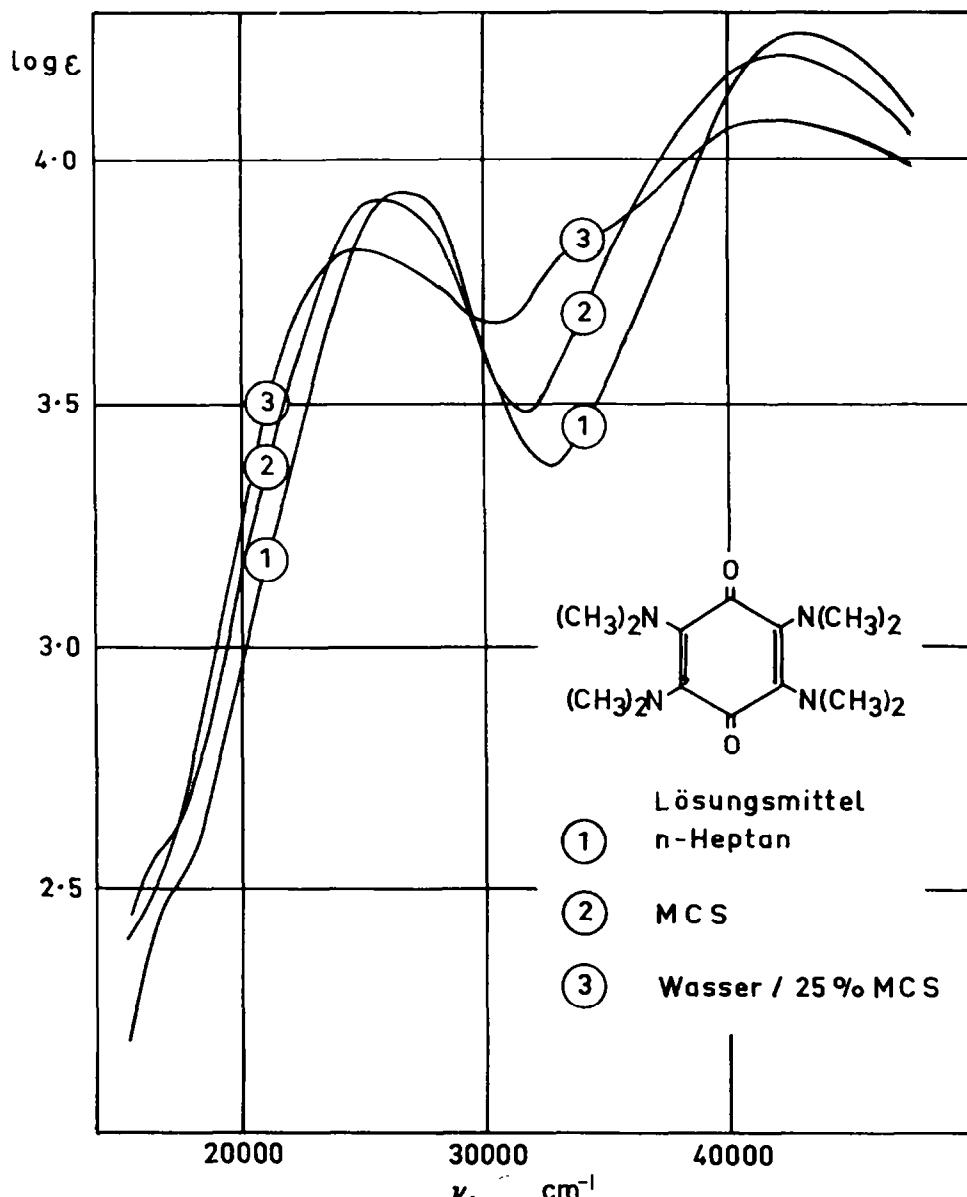


ABB. 5. Lösungsmitteleinfluss auf das Absorptionsspektrum von 2,3,5,6-Tetrakis-(dimethylamino)-benzochinon.

zweier weiterer stark elektronenabgebender Substituenten in das Diaminochinon-System hat also keineswegs eine signifikante bathochrome Verschiebung zur Folge.

Das Spektrum des unsubstituierten Tetra-amino-benzochinons, bei dem keinerlei sterische Effekte möglich sind, lässt sich in Tabelle 7 nicht sinnvoll einordnen. Lösungen dieser Substanz fluoreszieren (bei Anregung im Sichtbaren, im Gegensatz zu allen anderen Aminochinonen) gelbbraun und zersetzen sich schnell.

TABELLE 7. MAXIMA DER II. BANDE VON 10 TETRAAMINOCHINONEN  
MIT SEKUNDÄREN SUBSTITUENTEN; DIE DATEN SIND IM SINNE STEIGENDER  
EXTINKTION ANGEORDNET. DIE HALBWERTSBREITEN DER II. BANDE LASSEN  
SICH INFOLGE ÜBERLAGERUNG NICHT EXAKT ERMITTEN

Nr.	H—NR <sub>2</sub>	H—NR' <sub>2</sub>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\nu'(\text{cm}^{-1})$
1	Äthylenimin	Piperidin	0·56	21640
2	Hexamethylenimin	Hexamethylenimin	0·59	23750
3	Diäthylamin	Diäthylamin	0·78	24570
4	Dimethylamin	Dimethylamin	0·87	25650
5	Piperidin	Piperidin	0·93	24750
6	Morpholin	Morpholin	0·98	25060
7	N-Methyl-piperazin	N-Methyl-piperazin	1·04	25250
8	Äthylenimin	Benzylamin	1·12	26390
9	Äthylenimin	Äthylenimin	1·19	27860
10	Pyrrolidin	Pyrrolidin	1·26	27860

(c) *Lösungsmitteleinfluss.* Von einigen Chinonen wurden die UV/S-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. In allen Fällen ergab sich eine gleichsinnige Verschiebung aller drei Banden nach niedrigeren Frequenzen mit zunehmender DK des Lösungsmittels. Dies gilt auch für die I. Bande um 500 m $\mu$ . Abbildungen 4 und 5 zeigen die Spektren repräsentativer Aminochinone in je drei Lösungsmitteln.

TABELLE 8. LÖSUNGSMITTELEINFLUSS: LAGE DER BANDENMAXIMA  
IN n-HEPTAN U. WASSER/25% MCS

	2.5-Difluor-3.6-bis- dimethylamino-benzo- chinon			2.3.5.6-Tetra- dimethylamino- benzochinon	
n-Heptan	18940	26530	43670	26950	42750
Wasser/25% MCS	16670	24240	41930	24650	41300
Δ kcal/Mol	6·5	6·6	5·0	6·6	4·1

Die Differenzen der Anregungsenergien liegen in der Größenordnung von H-Brücken. Bei NHR-Diaminochinonen ist der Lösungsmitteleffekt signifikant nur etwa halb so gross, wie Tabelle 9 zeigt.

TABELLE 9. LÖSUNGSMITTELEINFLUSS: VERGLEICH DER BANDEN IN  
n-HEPTAN UND MCS

	2.5-Difluor-3.6-bis- (tert.-butylamino)- benzochinon			2.5-Difluor-3.6-di- (dimethylamino)- benzochinon		
n-Heptan	19570	28970	45250	18940	26530	43670
MCS	18820	28480	44800	17590	25100	42740
Δ kcal/Mol	2·2	1·4	1·3	4·0	4·1	2·6

Man kann vermuten, dass dieses Verhalten in Zusammenhang mit der bei NHR-Diaminochinonen anzunehmenden intramolekularen H-Bindung steht.

Die Tatsache, dass auch die längstwellige Bande der Aminochinone durch polare Lösungsmittel bathochrom verschoben wird, deutet darauf hin, dass der bei Chinonen zu erwartende  $n-\pi^*$ -Übergang<sup>18</sup> in unserem Falle unter intensiveren Banden verborgen bleibt. Die verhältnismässig grossen Beträge des Lösungsmittelleffekts weisen auf stark polare angeregte Zustände hin.

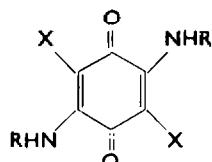
### B. IR-Spektren

#### 1. Bedingungen und Messungsergebnisse

Alle Angaben der Tabelle 10 und 11 beziehen sich auf Aufnahmen an KBr-Presslingen im Perkin-Elmer-Gerät IR 21.<sup>†</sup> Die Tabellen enthalten jene Bande im  $3\mu$ -Bereich, die der NH-Valenzschwingung zuzuordnen ist, ferner die Banden zwischen 5·9 und  $7\mu$ , unter denen sich die C=O- und C=C-Valenzschwingungen befinden.

#### 2. Diskussion

(a) *Die NH-Bande.* Bereits bei Diskussionen der UV/S-Spektren wurde darauf hingewiesen, dass bei allen Chinonen des nebenstehenden Typs



mit der Ausbildung intramolekularer (und in festem Zustand natürlich auch intermolekularer) H-Brücken zu rechnen ist. Als Abstand zwischen O- und N-Atomen ergibt eine überschlägige Berechnung einen Wert von ca. 2·8 Å, eine für eine intramolekulare O ··· H-N-Bindung sehr günstige Distanz.<sup>19</sup> Experimentelle Hinweise auf H-Brücken sollten vor allem die IR-Spektren dieser Verbindung liefern.

Bei sämtlichen NHR-Chinonen findet man scharfe Banden zwischen 3225 und  $3285\text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 6 zeigt als Beispiel das Spektrum des 2,5-Difluor-3,6-di-(methylamino-)benzochinons.

Lage der NH-Bande sowie Schärfe und relative Intensität stehen mit der Annahme intramolekularer H-Bindungen in Einklang. Nach Bellamy<sup>20</sup> findet man für Amide die NH-Bande in festem Zustand bei ca.  $3280\text{ cm}^{-1}$ , in verdünnten Lösungen dagegen bei ca.  $3430\text{ cm}^{-1}$ . Weinstein und Wyman<sup>21</sup> geben für  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Aminoketone (die das gleiche Strukturelement wie die Aminochinone enthalten) NH-Frequenzen von  $3235$ – $3215\text{ cm}^{-1}$  an, wenn intramolekulare H-Brücken anzunehmen sind. Bei Vorliegen intermolekularer H-Bindung finden sie die NH-Frequenz bei  $3380\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>†</sup> (s. S. 14) Wir danken Herrn Prof. Dr. Mecke, Physikalisch-chem. Institut der Universität Freiburg, für die Möglichkeit, die Spektren in seinem Institut aufnehmen zu lassen, Herrn Dipl.-Phys. G. Nonnenmacher für die Aufnahmen selbst.

<sup>18</sup> (s. S. 14) J. W. Sidman, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4567 (1956); *Chem. Revs.* **58**, 689 (1958).

<sup>19</sup> L. HUNTER, in *Progress in Stereochemistry* Bd. I, S. 223 ff., Butterworths, London (1954). J. DONOUHE *J. Phys. Chem.* **56**, 502 (1955).

<sup>20</sup> (s. S. 15) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl. S. 205, Methuen, London, New York (1959).

<sup>21</sup> J. Weinstein und G. M. Wyam, *J. Org. Chem.* **23**, 1618 (1958).

TABELLE 10. EINIGE ABSORPTIONSMAXIMA VON DIAMINOBENZOCHINONEN IM INFRAROT (TYP A)

Nr.	X	—NRR'	3μ-Bereich		6μ-Bereich		
			NH s-vs	"C=O" m-s	"C=C" s-vs	a vs	b m
1	F		—	1681	1610	—	1479    1453
2	F		—	1650	1553	—	1449    1437
3	F		—	1650	1563	—	1453    1443
4	F		—	1645	1570	—	1450    —
5	F		—	1647	1572	—	1447    —
6	F		—	1637	1561	—	1453    1440
7	F		—	1649	1567	—	1463    1442
8	F		—	1649	1584	—	1453    1444
9	F	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	1650	1582	—	1486 1462    1444
10	F	—N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	1653	1586	—	1469    1450
11	F	—N·CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	—	1692	1610	1494	—
				1637	1591		
					1581		
12	F	—N·CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup>	—	1669	1613	1492	—
					1596		
					1584		
13	F	—NH·CH <sub>3</sub>	3257	1675	1561	1492	—
14	F	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3265	1672	1567	1492	1470

Tabelle 10: Fortsetzung

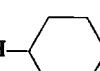
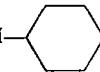
Nr.	X	—NRR'	3μ-Bereich		6μ-Bereich		
			NH s-vs	"C=O" m-s	"C=C" s-vs	a vs	b m
15	F	—NH·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3250	1670	1584	1500	1451
16	F	—NH·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3280	1670	1595	1505	1460
17	F	—NH·n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3265	1671	1564	1491	1470
18	F	—NH— 	3279	1676	1580	1492	1452
19	F	—NH·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3268	1675	1570	1491	1448
20	F	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3268	1676	1602 1584	1504	1448
21	Cl	—N 	—	1661	1567	—	1474
22	Cl	—N 	—	1638	1548	—	1451
23	Cl	—N 	—	1650	1552	—	1451
24	Cl	—N 	—	1651	1576	—	1461
25	Cl	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	1648	1565	—	1485 1456
26	Cl	—NCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	1671	(1600) 1569	1497 (1471)	1431
27	Cl	—NH·CH <sub>3</sub>	3235	1667	1580	1496	1457
28	Cl	—NH·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3252	1661	1587	1492	1447
29	Cl	—NH·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3279	1658	1570	1492	1457
30	Cl	—NH·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3260	1650	1587	1509	1463
31	Cl	—NH·n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3226	1660	1570	1486	1451
32	Cl	—NH— 	3279	1662	1568	1496	1453
33	Cl	—NH·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3284	1653	1577	1496	1455

Tabelle 10: Fortsetzung

Nr.	X	—NRR'	3μ-Bereich		6μ-Bereich		
			NH s-vs	"C=O" m-s	"C=C" s-vs	a vs	b m
34	Cl	—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3268	1656	1609 1578	1496 1489	1450
35	H		—	1658	1585	—	1478 1431
36	H		—	1633	1554	—	1450 1440
37	H		—	1619	1563	—	1455 1438
38	H		—	1625	1547	—	1482 1462 1446 1430
39	H	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	1637	1599 1547	1494	1457 1444

Die Annahme intramolekularer H-Brücken konnten wir weiter stützen durch die Messung des IR-Spektrums eines NHR-Chinons in CCl<sub>4</sub>-Lösung: Die NH-Bande von 2,5-Difluor-3,6-di-(tert.-butylamino)-benzochinon liegt in KBr bei 3280 cm<sup>-1</sup>; in CCl<sub>4</sub> findet man sie sowohl in 0,1 m wie in 0,02 m-Lösung bei 3289 cm<sup>-1</sup>. Das unpolare Lösungsmittel bewirkt also eine vernachlässigbar kleine Verschiebung gegenüber dem Wert in festem Zustand. Damit dürfte bewiesen sein, dass in fester Form wie in verdünnter Lösung die gleiche Art von H-Brücken vorliegt. Es sei hier erwähnt, dass auch die chemischen Unterschiede zwischen den beiden Klassen von Diaminochinonen ihre beste Erklärung durch die Annahme intramolekularer H-Brücken in den mit NHR substituierten Verbindungen finden. Hierüber wurde bereits<sup>7</sup> berichtet.

(b) Absorptionsbanden im 6 μ-Bereich. Die Dihalogen-diamino-chinone weisen zwischen 5,9 und 7 μ im allgemeinen 4 Banden auf, einige bis zu 6. Die Bande mit der höchsten Wellenzahl wird im allgemeinen der C=O Valenz-Schwingung zugeordnet; sie ist in allen von uns untersuchten Fällen nicht die intensivste, sondern wird übertroffen von einer etwas niedriger liegenden Bande und häufig auch von der NH-Valenzschwingung.

Die Chinone mit NHR- und NR<sub>2</sub>-Substituenten unterscheiden sich charakteristisch hinsichtlich der Lage der C=O-Frequenz. Für NR<sub>2</sub>-Chinone (mit Ausnahme der Äthyleniminochinone) trifft man sie zwischen 1619 und 1650 cm<sup>-1</sup> (16 Beispiele), für NHR-Chinone zwischen 1653 und 1676 cm<sup>-1</sup> (16 Beispiele). Die Carbonyl-Wellenzahlen der Tetraaminochinone liegen im Durchschnitt etwas niedriger, jedoch mit 1620–1639 cm<sup>-1</sup> im gleichen Bereich wie die der NR<sub>2</sub>-Diaminochinone. Ein Zusammenhang zwischen C=O-Frequenz und UV/S-Spektren ist nicht zu erkennen.

Bei NHR-Diamino-dihalogen-chinonen ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten

TABELLE 11. EINIGE ABSORPTIONSMAXIMA DER TETRAAMINO-BENZOCHINONE IM INFRAROT (TYP B)

Nr.	—NRR'	—NRR'	3μ-Bereich		6μ-Bereich			
			NH s-vs	"C=O" m-s	"C=C" s-vs	a vs	b m	c m
1			—	1626	1585	—	1466	1437
2			—	1629	1580	1506	1457	—
3			—	1620	1550	—	1447	—
4			—	1626	1535	—	1450	—
5			—	1636	1602	—	1457	1437
6			—	1623	1552	—	1455	1437
7			—	1639	1572	1480	1453	—
8			3195	1641	1562	1491	1455	1438
9			—	1630	1602	1487	1451	1430
10			—	1629	1595	—	1461	1441
11	"—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> "	"—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> " A	3320 3190	1600	1582 1564	1503 1485	1448	—
12	"—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> "	"—NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> " B	3385 3195	1622	1545	1492	1443	—
13	—NH <sub>2</sub>	—NH <sub>3</sub>	3399 3333 3185	1672 1617	1603 1552	1512	—	—

der Tetrahalogenchinone\* für X = Cl die C=O-Frequenz stets etwas niedriger als für X = F. Dies zeigen die Daten der Tabelle 12.

Die Differenz der Mittelwerte beträgt 15 cm<sup>-1</sup>. Wir konstatieren diesen Befund,

\* Zum Vergleich:

	C=O(cm <sup>-1</sup> )
p-Benzochinon	1681
Fluoranil	1715
Chloranil	1703

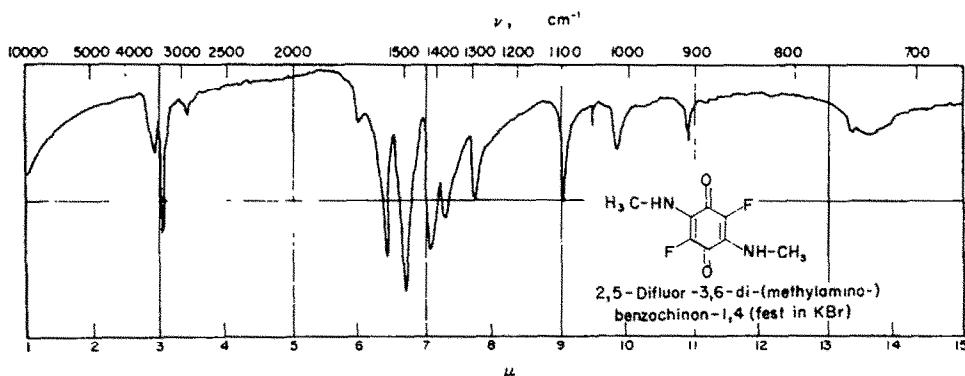


Abb. 6. Infrarotspektrum von 2,5-Difluor-3,6-bis-(methylamino)-benzochinon (in KBr).

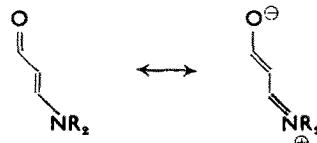
TABELLE 12. DIE CARBONYLBAНDE BEI  
NHR-DIAMINOCHINONEN

-NHR	X = F	X = Cl
-NHCH <sub>3</sub>	1675	1667
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1672	1661
-NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1670	1658
-NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1670	1650
-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1671	1660
-NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1676	1662
-NHCH <sub>2</sub> Ph	1675	1653
-NPh	1676	1656

ohne eine Erklärung zu versuchen. Für NR<sub>2</sub>-Diaminochinone existiert kein Zusammenhang dieser Art.

1. Die Carbonyl-Frequenz und damit die Bindungsordnung der C=O-Gruppe zeigt also innerhalb der untersuchten Konstitutionsgruppen (NHR- und NR<sub>2</sub>-Diaminochinone, Tetraaminochinone) eine bemerkenswerte Unempfindlichkeit gegen sterische Einflüsse der Substituenten R und X in Chinonen des Typs A (vgl. S.1.). Es fehlt hier jede Korrelation zu den aus den Elektronenspektren ermittelten Daten.

2. Hieraus ergibt sich aber die gleiche Schlussfolgerung wie aus der Diskussion des Substituenteneinflusses auf die UV/S-Spektren: Der Grundzustand lässt sich bei den Di- und Tetraaminochinonen durch Resonanzstrukturen des Typs



nicht befriedigend beschreiben.

Mit Hilfe dieser Formulierung erklärten Flett<sup>4</sup> und Cromwell<sup>22</sup> die erniedrigte C=O-Frequenz bei anderen Verbindungen, welche dieses Strukturelement enthalten. Würde sie auch auf unseren Fall anwendbar sein, so müsste man für die Chinone, bei denen coplanare Einstellung des Resonanzsystems am leichtesten möglich

<sup>22</sup> N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank und D. J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3337 (1949).

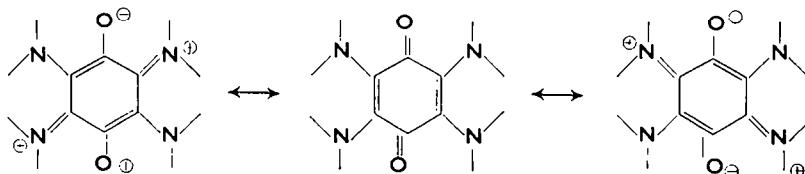
erscheint, also für die NHR-Diaminochinone mit  $X = F$  in unserer Zusammenstellung (vgl. Tab. 12) die niedrigsten Carbonylfrequenzen erwarten: das Gegenteil ist der Fall. Eine Erklärung für diesen Befund kann ohne zusätzliche hypothetische Annahmen zur Zeit nicht gegeben werden.

Die zweite Bande hoher Intensität im  $6\mu$ -Bereich wird bei Chinonen häufig der C=C-Valenzschwingung zugeordnet.<sup>6,15</sup> Allerdings scheint diese Zuordnung nicht kritiklos anwendbar zu sein, da es sich gelegentlich auch um eine zweite Carbonyl-Bande handeln kann. Der Bereich, in dem diese stets sehr intensive Bande anzutreffen ist, erstreckt sich in den von uns untersuchten Fällen von  $1547-1613\text{ cm}^{-1}$ . Eine einfache Korrelation zu anderen Daten besteht nicht. NR<sub>2</sub>- und NRH-substituierte Chinone sowie Di- und Tetraaminochinone unterscheiden sich nicht signifikant. Die Intensität dieser Bande ist bemerkenswert hoch (s. Abbildung 6), was auf eine verhältnismäßig starke Dipolmomentsänderung des Moleküls schliessen lässt. Der Abstand zwischen der C=O-Bande und der fraglichen Frequenz liegt bei den von uns untersuchten Chinonen zwischen 56 und  $107\text{ cm}^{-1}$ . Bei s-trans- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen finden Mecke und Noack<sup>12</sup> in Übereinstimmung damit, dass stets  $\Delta\nu' \text{C=O/C=C} > 60\text{ cm}^{-1}$  ist. Daraus dürfte zu schliessen sein, dass es sich bei der zur Diskussion stehenden Bande der Chinone tatsächlich um die C=C-Valenzschwingung handelt.

Die Spektren der NHR-Chinone weisen zwischen 1509 und  $1491\text{ cm}^{-1}$  eine weitere stets sehr intensive Bande auf (s. Abbildung 6). In den NR<sub>2</sub>-Chinon-Spektren fehlt an dieser Stelle jede Absorption. Es scheint daher berechtigt, sie einer Schwingung der NH-Gruppe zuzuordnen. Hinsichtlich ihrer Lage entspricht sie der sogenannten Amid-II-Bande bei N-monosubstituierten Säureamiden, für die Bellamy einen Bereich von  $1515-1570\text{ cm}^{-1}$  (fest) angibt. Sie wird im allgemeinen<sup>23,24</sup> der ebenen N-H-Deformationsschwingung zugeordnet. Wir halten diese Zuordnung auch bei den NHR-Diaminochinonen für berechtigt.

Die meisten Diaminochinon-Spektren enthalten noch zwei Banden geringerer Intensität (b und c in Tab. 10) um  $1460$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$ , die vermutlich Deformations-Schwingungen der Alkyl-Substituenten zuzuordnen sind; sie besitzen in unserem Zusammenhang kein Interesse.

(c) "Stellachinone". Dem von Wallenfels und Draber<sup>25</sup> für die Tetraaminochinone vorgeschlagenen Begriff "Stellachinone" lag die Vorstellung zugrunde, dass in diesen Verbindungen "die chinoide Struktur weitgehend zurücktritt", indem durch Delokalisation der freien Elektronen der Stickstoffatome ein Zustand höherer Symmetrie erreicht wird. Dies entspricht der Formulierung der Resonanzfähigkeit des Systems in folgender Schreibweise:



<sup>23</sup> L. L. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl. S. 216, Methuen, London, New York (1959).

<sup>24</sup> R. N. Jones und C. Sandorfy, in W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy*, S. 527, New York (1956).

<sup>25</sup> K. Wallenfels und W. Draber, *Angew. Chem.* **70**, 313 (1958).

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen zeigten aber, dass diese Aussage zu weit geht. Zwar liegt die Carbonyl-Valenzschwingung mit Werten von 1620–1639 cm<sup>-1</sup> bei einer für Chinone sehr niedrigen Wellenzahl; nach den von Fassel und Mitarbeitern<sup>26</sup> angegebenen Korrelationen entspricht dem aber eine C=O-Bindungslänge von ca. 1·25 Å. Die Dehnung gegenüber der "reinen" d.h. durch Konjugation unbeeinflußten C=O-Bindung von 1·22 Å, wie z.B. im Acetaldehyd,<sup>28</sup> ist also geringfügig. Analoges gilt für die C=C-Bindung. Das bedeutet, dass die Tetraaminochinone im Grundzustand wirklich Chinone mit zwei diskreten Carbonylgruppen und zwei echten C=C-Doppelbindungen sind.

Eine Elektronendelokalisation mit weitgehendem Bindungsausgleich, entsprechend dem ursprünglichen Konzept der "Stellachinone", kommt offenbar erst bei Chinonen noch höherer Symmetrie zustande. Wie von West *et al.*<sup>27</sup> kürzlich berichtet wurde, verschwindet im tief orange gefärbten Dianion der Rhodizonsäure C<sub>6</sub>O<sub>6</sub><sup>-2</sup> die Infrarotabsorption im Carbonylbereich vollständig. Ähnliches ist für das blaue Dianion des Naphthazarins zu erwarten.

Was seinerzeit zur Formulierung des Stellachinon-Begriffs verleitete, war die besondere Tieffarbigkeit dieser Verbindungen. Die Möglichkeit, dass in einem der niedrigsten angeregten Zustände ein weitgehender Bindungsausgleich im Sinne der obigen Resonanzstruktur-Formulierung vorliegt, lässt sich nicht ausschliessen. Andererseits ist oben bereits dargelegt worden, dass gerade derartige Strukturen mit positivem Stickstoff die niedrigsten angeregten Zustände nur unzureichend oder falsch darstellen. Es hat sich somit gezeigt, dass der Begriff "Stellachinone" auf die Verbindungsklasse, für deren Beschreibung er ursprünglich entwickelt wurde, nicht anwendbar ist.

<sup>26</sup> M. Margoshes, F. Fillwalk und V. A. Fassel, *J. Chem. Phys.* **25**, 135 (1956).

<sup>27</sup> R. West, H-Y. Niu, D. L. Powell und M. V. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6104 (1960).

<sup>28</sup> D. P. Stevenson, H. D. Burnham and V. Schomaker, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2922 (1939).