

# BINDUNGSVERHÄLTNISSE IM MOLEKÜL DES 2,5-PENTAMETHYLENIMINO-1,4-BENZOCHINONS (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>)

S. KULPE

Zentral-Institut für Physikalische Chemie der Deutschen  
Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1199 Berlin-Aldershof, DDR

(Received in Germany 20 January 1970; Received in the UK for publication 9 February 1970)

**Zusammenfassung**—Die mit den Mitteln der Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinons wird beschrieben. Atomabstände und Valenzwinkel werden angegeben. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des Moleküls werden diskutiert und verglichen mit Vorstellungen anderer Autoren über den Bindungszustand und die Elektronenverteilung in Molekülen von Aminobenzochinonderivaten, die im wesentlichen aus verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen (UV/S-, IR-, Protonenresonanz-Spektren) für symmetrisch gebaute Aminoquinone abgeleitet worden waren.

**Abstract**—The molecular structure of 2,5-pentamethylenimino-1,4-benzoquinone has been determined by X-ray structure analysis. Atomic distances and valence angles are reported. The results of the X-ray analysis of the molecule are discussed and compared with the hypotheses of other authors with respect to the valence state and electron distribution of molecules of aminobenzoquinone derivatives. These hypotheses are derived in the main from spectroscopic experiments (UV/S-, IR-, proton resonance spectra) on symmetric aminoquinones.

DIE STRUKTURANALYTISCHE Bestimmung der sterischen Anordnung der Atome im Molekül des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinons erfolgte zusammen mit ähnlichen strukturanalytischen Arbeiten zum Zwecke der experimentellen Überprüfung von Hypothesen zur Elektronenverteilung in Molekülen von Aminoquinonfarbstoffen.

## Strukturanalytische Daten

Abmessungen der Elementarzelle:

$$\begin{array}{lll} a = 6.858(3) \text{ \AA} & \alpha = 86.78(3)^\circ & V = 358.2 \text{ \AA}^3 \\ b = 8.432(4) \text{ \AA} & \beta = 99.75(2)^\circ & \\ c = 6.659(2) \text{ \AA} & \gamma = 108.68(3)^\circ & \end{array}$$

Raumgruppe: P  $\bar{1}$ ; Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: Z = 1; röntgenographische Dichte:  $\rho_{\text{ro}} = 1.18 \text{ g/cm}^3$ . Dieser berechnete Wert für die Dichte wurde experimentell mit Hilfe der Schwebemethode bestätigt.

Da es sich bei der vorliegenden Struktur vom Standpunkt der Röntgenstrukturanalyse um eine Leichtatomstruktur handelt, wurde die Methode der direkten Vorzeichenbestimmung für die Strukturfaktoren angewendet, und die Struktur mit dieser Methode gelöst. Für etwa 1200 beobachtete, symmetrieunabhängige Strukturfaktoren (einschliesslich der nicht beobachteten F<sub>o</sub>-Werte) liegt der Diskrepanzfaktor

für den hier angegebenen Strukturvorschlag bei  $R = 0 \cdot 118$ . Für die Verfeinerung der Struktur wurden dabei least-squares-Verfahren verwendet.

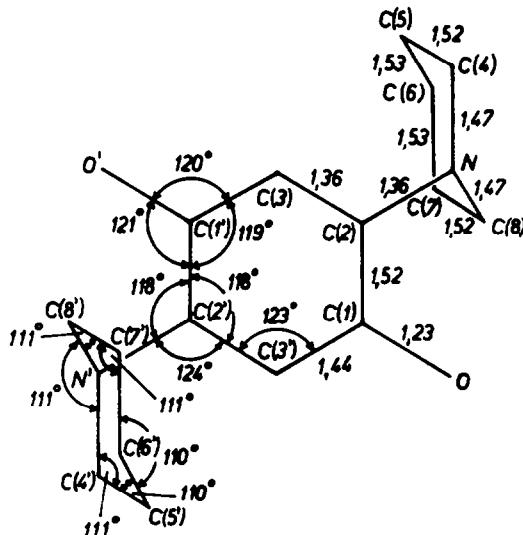


Fig 1. Schematische Darstellung des Moleküls des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinons in Richtung der x-Achse auf die y,z-Ebene projiziert gesehen. Abstände in [Å]. Fehler in den Abständen mit 0·02 Å, Fehler in den Winkeln mit 1·5° berechnet.

Das strukturanalytische Ergebnis für das Einzelmolekül der Verbindung im kristallinen Zustand geht aus Fig 1 hervor. Die Fehler für die angegebenen Abstände werden mit 0·02 Å, die Fehler für die angegebenen Winkel mit 1·5° berechnet. Das Molekül ist in Fig 1 so dargestellt, wie man es sieht, wenn man in Richtung der x-Achse der Elementarzelle auf die y,z-Ebene der Zelle blickt. Das Molekül selbst besitzt ein Symmetriezentrum. Im rechten Teil des Moleküls sind die Bindungsabstände im linken die Bindungswinkel eingetragen. Über die Wasserstoffatome wird nach Abschluss der Verfeinerung der Struktur berichtet, sie sind in Fig 1 nicht eingezeichnet.

#### ERGEBNISSE DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Der Hetero-Ring ist sesselförmig geknickt. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände liegen bei 1·52 Å und 1·53 Å und entsprechen damit den zu erwartenden Einfachbindungsabständen zwischen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen. Auch die beiden symmetrieunabhängigen N-C-Abstände in diesem Heteroring mit Abständen von 1·47 Å entsprechen dem für N-C-Einfachbindungen zu erwartenden Wert. Die Valenzwinkel in diesem Ring liegen mit 110° und 111° ebenfalls bei den für  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen üblichen Werten. Der Bindungsabstand C(2)-N vom C(2)-Atom des Chinonringes zum Stickstoffatom des Hetero-Ringes ist mit 1·36 Å bedeutend kürzer als ein N-C-Einfachbindungsabstand (1·47 Å). Er entspricht einer N-C-Bindung mit partiell Doppelbindungscharakter.

Die drei symmetrieunabhängigen C-C-Bindungen im Chinonring sind untereinander sehr verschieden. Die Differenzen liegen signifikant ausserhalb der für die

Bindungsabstände berechneten Fehlergrenze ( $0\text{-}02\text{\AA}$ ). Von diesen drei Bindungen ist der C(1)-C(2)-Abstand mit  $1\text{,52\AA}$  der grösste. Er ist praktisch gleich den C-C-Einfachbindungsabständen, wie sie im Hetero-Ring beobachtet werden. Der C(1)-C(3')-Abstand ist mit  $1\text{,44\AA}$  der mittlere und der C(2)-C(3)-Abstand mit  $1\text{,36\AA}$  der kürzeste. Der C(1)-O-Abstand entspricht mit  $1\text{,23\AA}$  einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand, wie er für die Carbonylgruppe häufig beobachtet wird.

#### BISHER VORLIEGENDE ERGEBNISSE ANDERER AUTOREN

Zur Deutung solcher experimentellen Fakten wie UV/S-Spektren, IR-Spektren und Protonenresonanz-Spektren für symmetrisch gebaute Aminochinone, zu denen auch das hier beschriebene Molekül zu rechnen ist, machten Dähne und Paul;<sup>1</sup> Dähne, Ranft und Paul;<sup>2</sup> Dähne und Leupold;<sup>3</sup> Leupold und Dähne<sup>4</sup> einerseits sowie Wallenfels und Draber<sup>5</sup> und Klessinger<sup>6</sup> andererseits Vorschläfe für mögliche Elektronenverteilungen in solchen Molekülen. Diese Vorstellungen führten zu bestimmten Konsequenzen für die Molekül-Geometrie, d.h. zur Annahme bestimmter Abstände und Winkel in den Molekülen.

Dähne *et al.* postulierten hohe  $\pi$ -Elektronenbeweglichkeit in diesen Molekülen, die entlang gegenläufig gekoppelter Merocyanin-Ketten stattfinden soll ("Kopplungsprinzip"). Diese Autoren wurden dadurch zu der Bezeichnung "Quadrupol-Merocyanine" für diese Aminochinone geführt. Die Aminochinone sollen nach diesem Vorschlag nicht mehr den typischen Chinoncharakter mit vier einfachbindungsähnlichen und zwei doppelbindungsähnlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen im Chinonring und dem charakteristischen C-O-Bindungsabstand in der Carbonylgruppe haben.

Wallenfels, Draber und Klessinger dagegen betrachten solche Aminochinonmoleküle als gewöhnlich substituierte Chinone, die im Grundzustand und auch hinsichtlich ihrer Ladungsverteilung typischen Chinoncharakter besitzen sollen. Auf der Grundlage beider Hypothesen wurden quanten-chemische Rechnungen nach unterschiedlichen Verfahren durchgeführt.<sup>4, 6</sup>

#### DISKUSSION DER STRUKTURANALYTISCHEN ERGEBNISSE

Es werden nun die strukturanalytischen Ergebnisse für das Molekül des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinon nach Fig 1 im Vergleich mit diesen beiden, sich in wesentlichen Punkten gegenseitig widersprechenden Struktur-Vorschlägen diskutiert.

Es konnte kein signifikanter Bindungsausgleich festgestellt werden, so wie er mit der Quadrupolmerocyanin-Hypothese (Kopplungsprinzip) zwischen den Bindungen C(2)—C(3) ( $1\text{,36\AA}$ ) und C(3)—C(1) ( $1\text{,44\AA}$ ) vorausgesagt wird. Auch die nach dieser Hypothese zu erwartende Bindungsaufweitung der Carbonylgruppe ( $1\text{,23\AA}$ ) ist nicht nachweisbar. Dage ist die deutliche Verkürzung der C(s)—N-Bindung ( $1\text{,36\AA}$ ) und die überraschend starke Aufweitung der C(1)—C(2)-Bindung ( $1\text{,52\AA}$ ) mit den Vorstellungen des Kopplungsprinzips vereinbar.

Andererseits stellt man fest, die vier Atomabstände C(1)—C(2) und C(1')—C(2') sowie C(1)—C(3') und C(1')—C(3) sind innerhalb des Kohlenstoffgerüstes des

Chinonringes die längsten Abstände; die beiden Abstände C(2)–C(3) und C(2')–C(3') sind deutlich die kürzesten; der C(1)–O-Abstand der Carbonylgruppe ist praktisch gleich dem entsprechenden Abstand im *p*-Benzochinon. Eine ähnliche Situation der Bindungslängenverteilung liegt im Molekül des *p*-Benzochinons vor, das als Prototyp des Chinonzustandes angesehen wird, und das durch die fixierte Lage von Einfach- und Doppelbindungen charakterisiert wird.

Zufolge dieser, die Unterschiede in den Einzelabständen vernachlässigenden und aus diesem Grunde mehr qualitativen Feststellung, besitzt das Molekül einen gewissen Chinoncharakter, so wie er in Lit<sup>5,6</sup> angenommen wird.

Eine detaillierte Betrachtung auf der Grundlage dieser Chinon-Hypothese erschwert jedoch die Deutung des signifikanten Unterschiedes zwischen den Abständen C(1)–C(2) und C(1)–C(3'), insbesondere die starke Aufweitung des Abstandes C(1)–C(2) und die merkliche Verkürzung des Abstandes C(2)–N.

Die auch in anderen Aminochinonstrukturen<sup>7,8</sup> beobachtete Bindungsaufweitung C(1)–C(2) kommt mit 1.52 Å einer Einfachbindung zwischen Kohlenstoffatomen nahe, die sich im  $sp^3$ -Zustand befinden. Wenn man, wie es üblich ist, davon ausgeht, dass die Kohlenstoffatome im Kohlenstoffgerüst des Chinonringes sich im  $sp^2$ -Zustand befinden, ist diese Aufweitung besonders bemerkenswert (siehe unten).

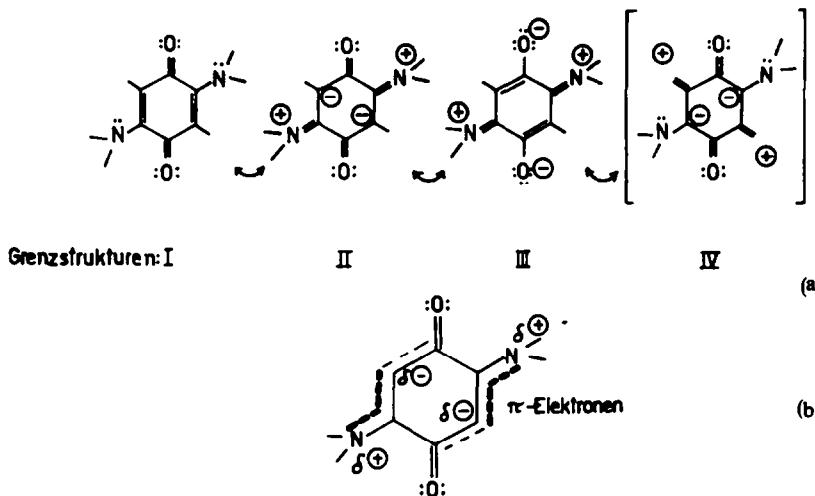


FIG 2. (a) Vier von den möglichen Grenzstrukturen, deren Mesomerie den Zustand des Zustand des Moleküls, wie er im Kristallverband gefunden wird, verständlich machen kann.  
 (b) Schematische Darstellung der  $\pi$ -Elektronenverteilung, wie sie nach (a) angenähert genommen werden kann.

Legt man die oben beschriebenen Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse zugrunde, so kann der sterische Bau des Moleküls des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinons auch mit den Mitteln der VB-Methode als der resonanztheoretischen Betrachtungsweise verständlich gemacht werden, wenn man Mesomerie zum Beispiel zwischen den in Fig 2a angeführten Grenzstrukturen annimmt. Der Anteil der angeführten Grenzstrukturen an der Mesomerie würde dabei mit unterschiedlichem Gewicht zu denken sein, so z.B. würden die Grenzstrukturen I und II mit relativ

grossem Gewicht beteiligt sein. Eine Grenzstruktur wie IV könnte ebenfalls eine gewisse Rolle spielen. Folgt man dieser Betrachtungsweise, so lassen sich die wesentlichen, oben beschriebenen sterischen Eigenschaften des Moleküls verständlich machen:

- (1) die nur ganz geringe Aufweitung der Carbonyl-Bindung,
- (2) die beträchtliche Verkürzung der N—C(2)-Bindung,
- (3) die starke Dehnung der C(1)—C(2)-Bindung, und
- (4) der signifikante Unterschied in den beiden anderen C—C—Bindungen des Chinonringes.

Die starke Dehnung der C(1)—C(2)-Bindung kann danach als Mesomerieeffekt verstanden werden.

Stellt man den daraus resultierenden Grundzustand des Moleküls in der Vorstellungsweise der  $\pi$ -Elektronenverteilung schematisch dar, so ergibt sich ein Bild, wie es in Fig 2b dargestellt ist. Danach gibt es eine  $\pi$ -Elektronenbeweglichkeit unter Beteiligung des freien Elektronenpaars des Stickstoffatoms vom Stickstoffatom ausgehend über das Kohlenstoffatom C(2) bis zum Kohlenstoffatom C(3), die abgeschwächt noch bis C(1'), im vorliegenden Molekül kaum aber bis zum Sauerstoffatom reicht. Kernsubstitution durch Halogenatome scheint diese  $\pi$ -Elektronenbeweglichkeit und damit einen gewissen Bindungsausgleich zu fördern.<sup>7,8</sup> Die Schlussfolgerungen in [7] und [8] bedürfen jedoch in Anbetracht des vorliegenden Resultates einer Überprüfung, die an anderer Stelle vorgenommen werden soll.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Auffassung des 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinon-Moleküls als Quadrupol-Merocyanin überbewertet offenbar die  $\pi$ -Elektronenbeweglichkeit in diesem Molekül. Die Vorstellungsweise als gewöhnlich substituiertes Chinon hingegen unterbewertet diese  $\pi$ -Elektronenbeweglichkeit. Die vorliegende Verbindung kann als ein typischer Vertreter der in den Publikationen<sup>1–6</sup> ausführlich behandelten Aminochinone angesehen werden (sie entspricht z.B. der von Wallenfels und Draber angegebenen Verbindung Nr. 38 in Tabelle 1 und Tabelle 2 in Lit<sup>5</sup>). Es erscheint deshalb nicht zweckmäßig, für die symmetrisch substituierten Aminochinone generell die Bezeichnung 'Quadrupol-Merocyanine' in dem vorgeschlagenen Sinne,<sup>1–4</sup> zu verwenden. Die Zweckmässigkeit bzw. der Anwendungsbereich der Bezeichnung 'Quadrupol-Meropolymethine', z.B.<sup>3</sup>, erscheint in diesem Zusammenhang ebenfalls einer Überprüfung wert.

Auch die Betrachtung des Moleküls als gewöhnlich substituiertes Chinon,<sup>5,6</sup> scheint den Bindungsverhältnissen im Molekül nicht ausreichend gerecht zu werden. Die Kernsubstitution des *p*-Benzochinons durch Stickstoffatome in der Art, wie sie im 2,5-Pentamethylenimino-1,4-benzochinon vorliegt, hat, nach dem strukturanalytischen Ergebnis zu urteilen, offensichtlich grössere Wirkungen auf die Bindungsverhältnisse im Kohlenstoffring des Moleküls, als sich mit der Chinon-Hypothese verstehen lässt. Zur Beschreibung dieser Effekte kann die resonanztheoretische Betrachtungsweise ein mögliches Hilfsmittel sein.

Obgleich das Kopplungsprinzip im Falle der Aminochinone unmittelbar mit der Quadrupol-Merocyanin-Vorstellung verknüpft ist, kann hinsichtlich des vorliegenden Moleküls zwischen beiden Begriffen insofern ein Unterschied gesehen werden, als ein wesentliches Merkmal des Kopplungsprinzips, nämlich die starke Aufweitung

zweier Bindungen innerhalb des Kohlenstoff-6-Ringes, experimentell bestätigt erscheint. Wenn man diese Bindungsaufweitung als das wesentliche Merkmal der Verknüpfung zweier Bauelemente durch Kopplung betrachtet, so könnte man trotz des Fallenlassens der Quadrupol-Merocyanin-Vorstellung (zumindest so wie sie bisher besteht) das Molekül als Kopplungsprodukt zweier Bausteine im Sinne der Fig. 2b auffassen, also als Kopplungsprodukt zweier Merocyanine, bei denen ein Bindungsausgleich zwischen den Ketten-Atomen nicht signifikant vorhanden ist, und deren Ladungsverteilung eher der Fig. 2b entspricht.

Herrn Dr. S. Dähne danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Herstellung und Überlassung des Kristallmaterials, Frau Prof. Böll-Dornberger für die Förderung der Arbeit und Herrn Dr. E. Höhne für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Die direkte Vorzeichenbestimmung erfolgte nach Rechenprogrammen, die von Herrn G. Kretschmer und Frau H. Schrauber auf der Grundlage von NRC-Programmen für einen CDC 1604-Computer erarbeitet worden waren. Fr. Dr. Schmittler danke ich für die sehr genaue Bestimmung der Gitterkonstanten, die nach der Pulvermethode unter Anwendung einer Doppel-Guinier-Kamera ermittelt wurden.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Dähne, S. und Paul, H., *Chem. Ber.* **97**, 1625 (1964)
- <sup>2</sup> Dähne, S., Ranft, J. und Paul, H., *Tetrahedron Letters* **45**, 3355 (1964)
- <sup>3</sup> Dähne, S. und Leupold, D., *Angew. Chem.* **78**, 1029 (1966)
- <sup>4</sup> Leupold, D. und Dähne, S., *Theor. chim. Acta (Berlin)* **3**, 1 (1965)
- <sup>5</sup> Wallenfels, K. und Draber, W., *Tetrahedron* **20**, 1889 (1964)
- <sup>6</sup> Klessinger, M., *Theor. chim. Acta (Berlin)* **5**, 251 (1966)
- <sup>7</sup> Kulpe, S., *Z. Chem.* **9**, 153 (1969)
- <sup>8</sup> Kulpe, S., *Acta Cryst. (B)* **25**, 1411 (1969); Kulpe, S., Leupold, D. und Dähne, S., *Angew. Chem.* **78**, 639 (1966)