

121. **Walter Otting und Gerhard Staiger: Infrarotspektren von ortho-Benzochinonen***

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie, und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 15. März 1955)

An Hand der Spektren von 10 *o*-Benzochinonen wird gezeigt, daß die Carbonylbande bei 6.0–6.04 μ liegt und von einer um $1/3$ – $2/3$ schwächeren, kürzerwelligen Bande begleitet wird. Ringschwingungen beobachtet man bei 6.1–6.4 μ , zwischen 7 und 8 μ und um 8.6 μ . Die Banden der γ -Schwingungen zwischen 11 und 14.5 μ treten in denselben Bereichen auf wie bei substituierten aromatischen Ringen. Die beiden Chinoncarbonyle sind als Liganden mitzuzählen.

Durch die Untersuchung von H.-J. Teuber und G. Staiger¹⁾ wurden verschiedene *o*-Benzochinone zugänglich, deren IR-Spektren aufgenommen wurden. Es sollten Gesetzmäßigkeiten gefunden werden, um gegebenenfalls einen unbekanntem Stoff an charakteristischen IR-Banden als *o*-Benzochinon erkennen zu können.

1–1.5 mg Substanz wurden jeweils als Preßling mit 400 mg Kaliumbromid im Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen. Eine OH-Bande bei 2.95 μ deutet auf Wasser, das von dem fein verriebenen Kaliumbromid aus der Luft aufgenommen wurde. Sie wird teilweise durch die Kaliumbromid-Scheibe im Vergleichsstrahlengang kompensiert. Wir untersuchten folgende Substanzen:

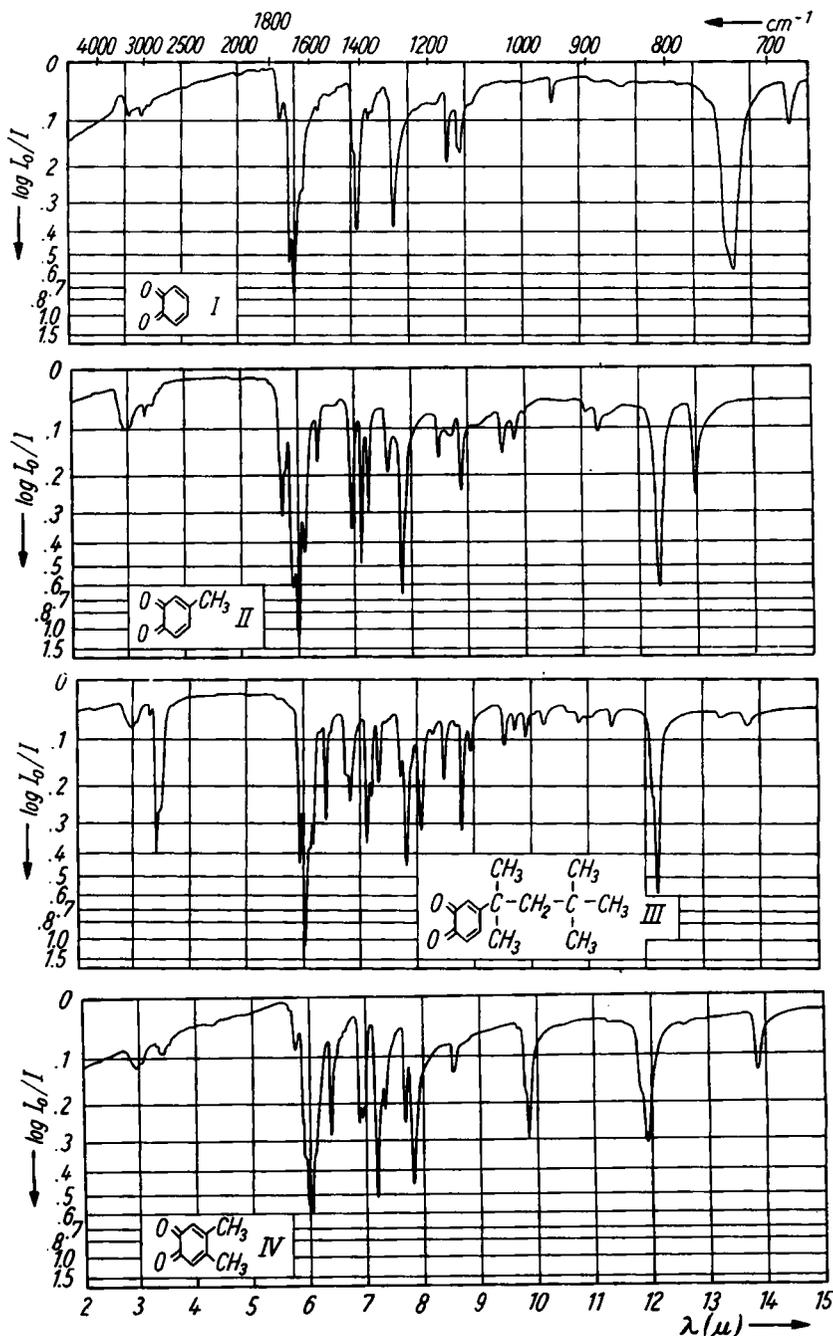
I	<i>o</i> -Benzochinon (rote Form), Zers.-Schmp.	Abbild. 1
II	4-Methyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 80–82°	„ 2
III	4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-benzochinon-(1.2), Schmp. 122–123° ..	„ 3
IV	4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 102–103°	„ 4
V	4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 71–72°	„ 5
VI	Hydrinden-chinon-(5.6), Schmp. 87°	„ 6
VII	3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 63–64°	„ 7
VIII	3-Methoxy-5-äthyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 103–104°	„ 8
IX	3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 93–94°	„ 9
X	3.4.6-Trimethyl-benzochinon-(1.2), Schmp. 72–74°	„ 10

In allen Spektren zeigt die bei 2,95 μ gelegene OH-Bande, die durch Aufnahme von Feuchtigkeit beim Anreiben mit Kaliumbromid entstanden ist, eine langwellige Schulter bei 3.05 μ ; diese ist der ersten Oberschwingung der CO-Bande bei 6 μ zuzuschreiben.

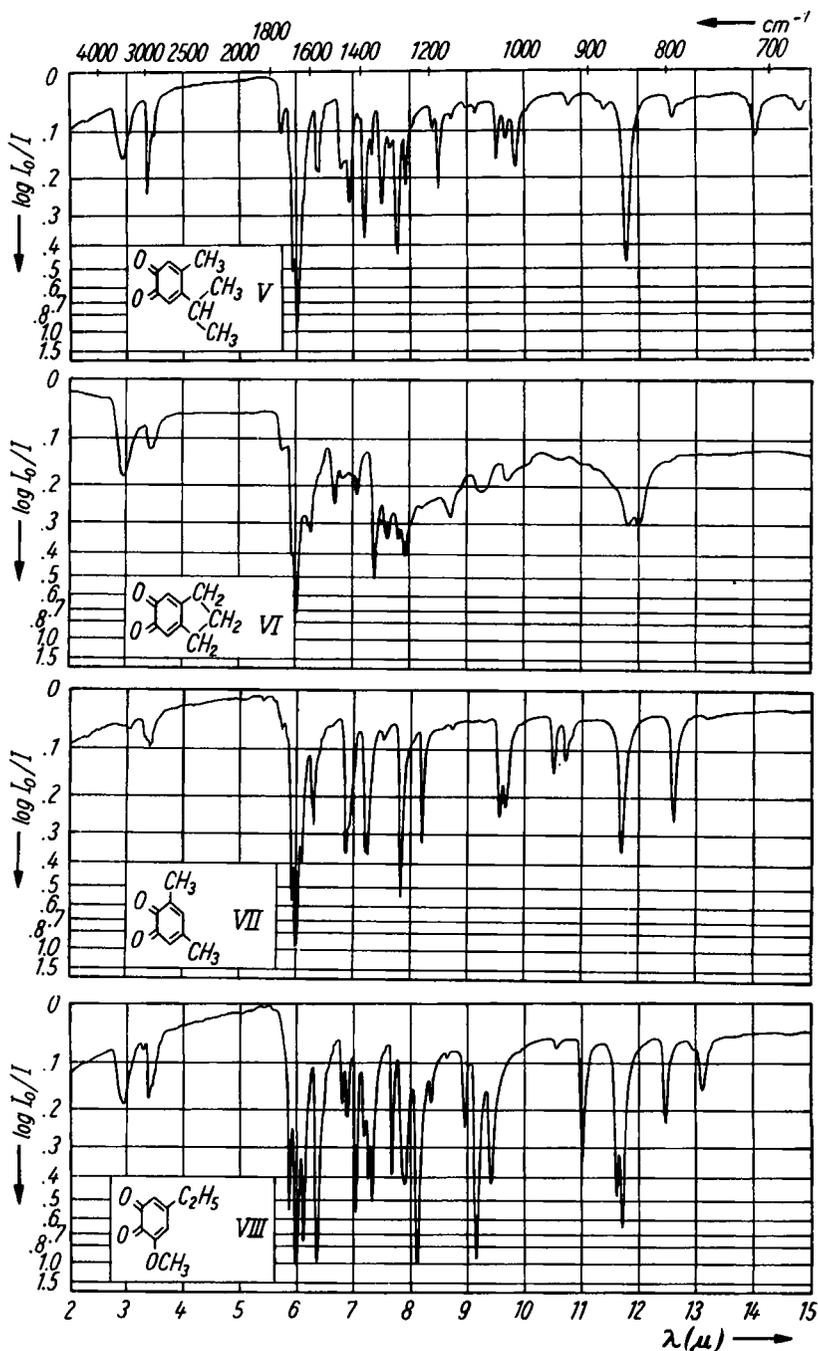
„Aromatisches“ CH gibt sich durch eine schwache Absorption bei 3.3 μ zu erkennen. Die aliphatischen CH-Banden um 3.4 und 3.5 μ sind im Spektrum von III besonders stark ausgeprägt, und auch in V ist die relative Intensität dieser Banden bedeutend größer als in IX oder X, obwohl in allen 3 Fällen drei Methylgruppen vorhanden sind. Diese Verbindungen unterscheiden sich

*) Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, H.-J. Teuber u. Mitarbb. IX. Mitteil.; VIII. Mitteil. voranstehend.

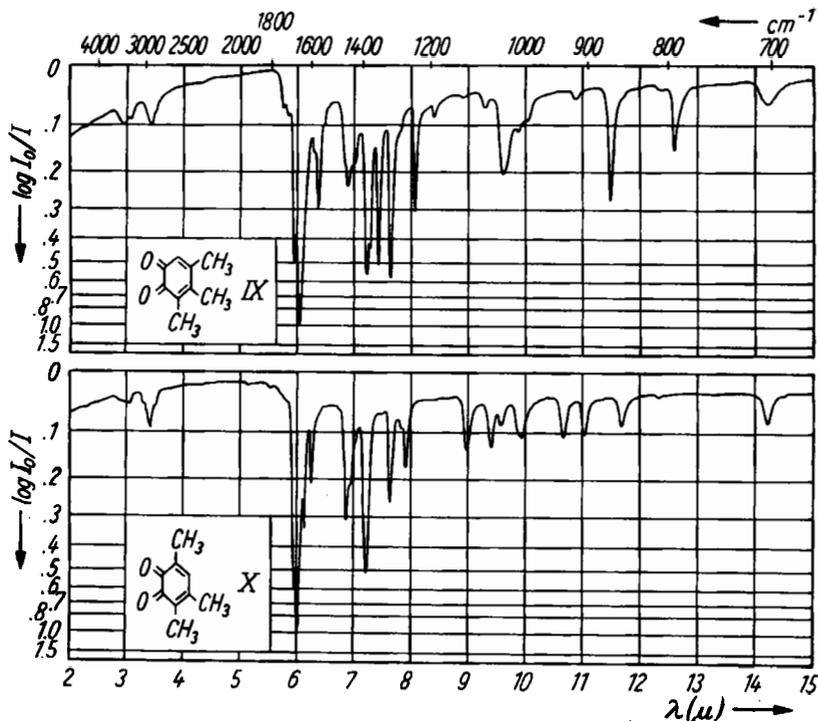
¹⁾ VIII. Mitteil.: H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 [1955], voranstehend.



Abbild. 1–4. IR-Spektren von *o*-Benzochinon (I), 4-Methyl-benzochinon-(1.2) (II), 4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-benzochinon-(1.2) (III) und 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) (IV)



Abbild. 5-8. IR-Spektren von 4-Methyl-5-isopropyl-benzoquinon-(1.2) (V), Hydriinden-chinon-(5.6) (VI), 3,5-Dimethyl-benzoquinon-(1.2) (VII) und 3-Methoxy-5-äthyl-benzoquinon-(1.2) (VIII)



Abbild. 9–10. IR-Spektren von 3,4,5-Trimethyl-benzoquinon-(1,2) (IX) und 3,4,6-Trimethyl-benzoquinon-(1,2) (X)

darin, daß in V ebenso wie in III Methylgruppen an ein aliphatisches C-Atom gebunden sind, während in den übrigen Spektren nur kerngebundene CH_3 -Gruppen vorliegen. Eine CH_3 -Gruppe am aliphatischen Kohlenstoff gibt hier-nach Anlaß zu einer viel stärkeren CH-Absorption als ein „aromatisches“ CH_3 .

Da sich fast alle *o*-Benzochinone sehr schnell verändern, ließ es sich nicht vermeiden, daß in vielen Spektren eine Bande bei $5,75 \mu$ – am stärksten in II – auftritt, die zu einem Umwandlungsprodukt gehört. Die Lage dieser Bande spricht für das Vorhandensein einer Carbonylgruppe, wie sie in Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern vorliegt. Da man aber auch im Diacetyl-Spektrum die CO-Absorption bei $5,80 \mu$ beobachtet, ist es möglich, daß in den Umsetzungsprodukten die 1,2-Diketon-Struktur erhalten bleibt. Alle Substanzen wurden kurz nach ihrer Herstellung aufgenommen, so daß man aus der Stärke dieser Bande bis zu einem gewissen Grad auf die Instabilität des entsprechenden Chinons schließen kann. Ihre Intensität nimmt bis zur vollständigen Umwandlung der Substanz laufend zu. Es hat sich gezeigt, daß *o*-Chinone durch eine zum Carbonyl *ortho*-ständige Methoxygruppe oder durch einen *para*-ständigen größeren Substituenten stabilisiert werden. Daher ist es nicht verwunderlich, daß in den Spektren von 3-Methoxy-5-äthyl- und 4-*tert.*-Octylbenzoquinon-(1,2) (Abbild. 8 und 3) bei $5,75 \mu$ keine Bande beobachtet wird.

Die Carbonylgruppen der *o*-Chinone erkennt man an der sehr starken Absorption zwischen 6 und $6,04 \mu$, die von einer kurzwelligen mittelstarken Bande

begleitet wird (symmetrische und antisymmetrische C=O-Schwingung). Vermutlich hat die Art der Substitution einen Einfluß auf den gegenseitigen Abstand dieser Banden, denn er ist besonders groß im Spektrum des 3-Methoxy-5-äthyl-benzochinons (Abbild. 8), bei dem die *o*-Stellung zu einer Carbonylgruppe durch $-\text{OCH}_3$ besetzt ist. Im 4.5-Dimethyl-benzochinon-Spektrum (Abbild. 4) ist die Hauptbande in zwei fast gleich starke Banden aufgespalten.

In Lösung verschiebt sich die Lage der CO-Absorptionen etwas, jedoch beobachtet man dieselbe Aufspaltung in Haupt- und kurzwellige Begleitbande wie in Kaliumbromid.

Es ist kaum möglich, lediglich auf Grund der Lage der CO-Frequenzen ein *o*-Chinon von einem *p*-Chinon zu unterscheiden; denn die CO-Absorption der *p*-Chinone wird in demselben Bereich beobachtet. Nach M. L. Josien²⁾ ist die CO-Bande der *o*-Chinone nur um wenige cm^{-1} kürzerwellig als die vergleichbarer *p*-Chinone. Der Einfluß von Substituenten auf die Lage der C=O-Absorption ist jedoch wesentlich größer als der von den Autoren festgestellte Unterschied zwischen *o*- und *p*-Chinonen. Die kurzwellige Begleitbande, die in allen hier untersuchten Spektren der *o*-Chinone mit etwa $1/3$ – $2/3$ der Intensität der CO-Frequenz auftritt, findet man auch in den Spektren zahlreicher *p*-Benzochinone, jedoch ist in diesen Fällen die Stärke der kurzwelligen Nebenbande im Vergleich zur Hauptbande geringer als bei den *o*-Chinonen, so daß dieses Intensitätsverhältnis als Hinweis dienen kann, ob *o*-chinoide Struktur vorliegt. Diese Verhältnisse fanden wir auch bei den von uns untersuchten Indolechinonen bestätigt³⁾, nicht jedoch bei einigen Naphthochinonen.

Außer den CO-Absorptionen waren Ringschwingungen zu erwarten, die als charakteristische Banden im Spektrum erscheinen und ähnlich wie beim aromatischen Ring durch die Art und Stellung der Substituenten beeinflußt werden sollten. Tatsächlich findet man auch hier wie bei den Aromaten zwischen 6,1 und 6,4 μ in fast allen Spektren zwei scharfe Banden, die vor allem im Spektrum des 3-Methoxy-5-äthyl-benzochinons (Abbild. 8) mit bemerkenswerter Intensität auftreten, was durch die polarisierende Wirkung der Methoxygruppe zu erklären ist. Im Spektrum des Hydrindenchinons (Abbild. 6), dessen *o*-ständige Substituenten zum Fünfring geschlossen sind, werden diese beiden Banden eng benachbart um 6,25 μ beobachtet. Die kürzerwellige dieser Banden dürfte im Spektrum des 3.4.5-Trimethyl-benzochinons (Abbild. 9) durch die etwas verbreiterte CO-Absorption verdeckt sein, wogegen sie beim 3.4.6-Isomeren (Abbild. 10) deutlich abgesetzt ist.

Die Schwingungen ω_5 und ω_6 von Aromaten beobachtet man zwischen 6,5 und 7 μ . Auch die substituierten *o*-Chinone zeigen in diesem Bereich stärkere Absorptionen, die aber zumindest teilweise δ -Schwingungen von Methyl- bzw. Methylengruppen zugeordnet werden müssen. Es ist fraglich, ob diese Banden zu ähnlichen Schwingungsformen des *o*-Chinonrings gehören, zumal sie im Spektrum des Grundkörpers (Abbild. 1) fehlen; diese Substanz absorbiert bei 7.12 und 7.76 μ . Es ist anzunehmen, daß die zugehörigen Schwingungsformen Ringschwingungen sind, deren Absorptionsbanden auch in den Spek-

²⁾ M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas u. T. M. Gregory, *J. chem. Physics* 21, 331 [1953]. ³⁾ Veröffentlichung in Vorbereitung.

tren homologer Substanzen zu erwarten sind. Es treten hier zwischen 7 und 8μ mehrere starke und scharfe Banden auf. Da aber in diesem Bereich u. a. auch δ -Schwingungen der Methylgruppen absorbieren, ist eine genaue Zuordnung aller Banden ohne weitere Untersuchungen nicht möglich.

Beim aromatischen Ring beobachtet man von der Substitution abhängige Banden zwischen 8 und 10μ . Auch in den hier gezeigten Spektren scheinen in diesem Bereich solche Bandengruppen aufzutreten:

(I)	<i>o</i> -Benzochinon:	8.7–9.2 μ ;
(II, III)	4-Substitution:	8.5, 8.7 und 8.8 μ ; (9.6, 9.8 und 9.9 μ)
(IV, V)	4.5-	„ : 8.5 μ ; (9.8 μ)
(VII, VIII)	3.5-	„ : 8.7 μ ; (9.5 μ)

Die starken Absorptionen bei 8.12 und 9.16 μ im Spektrum VIII beruhen auf Ätherschwingungen, während die Bande bei 8.06 μ in III vermutlich zur längeren Seitenkette gehört. Pendelschwingungen der Methylgruppen („rocking“) geben sich in fast allen Spektren an scharfen Banden zwischen 9.4 und 10μ zu erkennen. *o*-Benzochinon zeigt in diesem Spektralbereich keine Absorptionen, Hydrindenchinon (Abbild. 6) mit seinen drei zum Ring geschlossenen Methylengruppen nur schwache und verbreiterte Banden.

Die genaue Lage der γ -Schwingungen von Aromaten zwischen 11 und 14.5 μ ist von der Zahl und der Stellung der Substituenten abhängig⁴⁾. Zählt man die beiden Chinon-carbonyl als Liganden des Kerns mit, dann gelten die für substituierte Aromaten aufgestellten Regeln auch für die γ -Schwingungen der *o*-Chinone. Hinsichtlich der γ -Schwingungen verhält sich also *o*-Chinon wie *o*-Xylol und 4-Methyl-benzochinon-(1.2) wie Pseudocumol.

1.2-Subst.: (I) starke, breite Absorption bei 13.7 μ , schwache Bande bei 14.7 μ

1.2.4-Subst.: (III und II) sehr starke Absorption bei 12.22 μ bzw. 12.35 μ

1.2.3.5-Subst.: (VII und VIII) 11.70 und 12.60 μ ; 11.62; 11.71 und 12.47 μ

1.2.4.5-Subst.: (V, VI und IV) Absorptionen bei 11.80 μ ; 11.82 und 12.02 μ und 11.94 μ

1.2.3.4.5-Subst.: (IX und X) 11.48 μ bzw. 11.68 μ .

Die Lage der γ -Schwingungen beim 4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon (Abbild. 5) kann daher als Konstitutionsbeweis für diese Substanz angesehen werden. Aus der Art der Darstellung konnte man die Struktur des Chinons nicht ohne weiteres herleiten, da bei der Oxydation von Isothymol mit Kaliumnitrosodisulfonat auch die Bildung eines 3.4-substituierten *o*-Chinons möglich wäre. Die große Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem des 4.5-Dimethyl-benzochinons (Abbild. 4) deutet schon auf 4.5-Stellung der Alkylsubstituenten hin; die Lage der γ -Schwingungen aber bei 11.80 μ spricht ganz eindeutig für diese Struktur, da im Falle einer 3.4-Substitution die entsprechende Absorption bei 12.4 μ zu erwarten wäre. Dieser Beweis gilt natürlich auch für 4.5-Dimethyl- und Hydrindenchinon-(5.6), die in analoger Weise dargestellt wurden.

Wenn man auch mit IR-Spektren nicht ohne weiteres zwischen *o*- und *p*-Chinonstruktur entscheiden kann, so sind sie doch für die Feststellung der Lage von Substituenten sehr wertvoll.

Hrn. Professor Dr. R. Kuhn und Hrn. Privatdozent Dr. H.-J. Teuber danken wir herzlich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit.

⁴⁾ H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].