

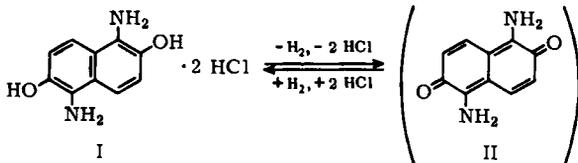
SIEGFRIED DÄHNE und HEINZ PAUL

Die Struktur des 1.5-Diamino-naphthochinons-(2.6); ein Quadrupol-Merocyanin *)

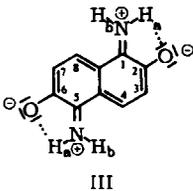
Aus dem Institut für Optik und Spektroskopie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin ¹⁾
(Eingegangen am 24. Dezember 1963)

Das hypothetische 1.5-Diamino-naphthochinon-(2.6) besitzt die Struktur des 2.6-Dihydroxy-naphthochinon-(1.5)-bis-[imonium-betains]. Für diese und analoge Substanzen schlagen wir die Bezeichnung Quadrupol-Merocyanine vor.

Versuche zur Synthese doppelt orthochinoider Naphthalinringsysteme blieben bisher erfolglos. H. PAUL und G. ZIMMER ²⁾ hatten bei der Dehydrierung des 1.5-Diamino-2.6-dihydroxy-naphthalin-dihydrochlorides (I) eine tief blaue Verbindung (III) erhalten, deren chemische Eigenschaften mit der Struktur des hypothetischen Chinons II unvereinbar waren.



Bei den sehr leicht verlaufenden reversiblen Dehydrierungs-Hydrierungs-Reaktionen wurden maximal zwei Oxydationsäquivalente aufgenommen bzw. abgegeben. III ist kein Radikal. Es reagiert nicht mit Diazomethan, ist gegen Wasser und die üblichen polaren Lösungsmittel bis 80° beständig, jedoch extrem schwer löslich (größte Löslichkeit etwa 1:7 Gew.-% (20°) in Dimethylsulfoxid). Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen sprechen für die Bruttoformel C₁₀H₈N₂O₂. Bei chemischen Umsetzungen, zum Beispiel mit Säuren, Laugen, Acetylierungsmitteln und anderen wird III zu harzigen, nicht näher definierbaren Produkten zersetzt³⁾.



Auf Grund der im folgenden dargelegten spektroskopischen Untersuchungen können wir dem Chinon III die Struktur des 2.6-Dihydroxy-naphthochinon-(1.5)-bis-[imonium-betains]⁴⁾ zuschreiben.

*) Die Ergebnisse wurden mit freundlicher Zustimmung der Redaktion auszugsweise auf dem 2. Internationalen Farbensymposium, 20. – 24. April 1964, auf Schloß Elmau/Mittewald, vorgetragen.

1) 3. Mitteil. über Umwandlungsprodukte des 2.6-Dihydroxy-naphthalins; 2. Mitteil.: H. PAUL und K. ZIELOFF, J. prakt. Chem. [4] 18, 292 [1962].

2) J. prakt. Chem. [4] 18, 219 [1962].

3) K. ZIELOFF, Diplom-Arb., Humboldt-Univ. Berlin 1961.

4) Die Substanz kann systematisch auch als 2.6-Dihydroxy-1.5-diimonio-1.5-dihydro-naphthalin-dibetain bezeichnet werden. Wir danken Herrn Prof. Dr. H.-G. BÖRR, Direktor des Beilstein-Instituts, Frankfurt/Main, herzlich für die gewährten Ratschläge bei der Formulierung der systematischen Bezeichnungen.

Man kann sich die Formel durch Kopplung von zwei durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Merocyanine entstanden denken, deren Polymethinketten von C-2 bis C-5 und C-6 bis C-1 reichen. Gemäß dieser Ableitung ist III eine polare Grenzstruktur von II. Der wahre, merocyaninartige Elektronenzustand liegt sicher zwischen II und III. Die experimentellen Befunde sprechen jedoch für einen hohen Anteil von III am tatsächlichen Zustand und rechtfertigen damit die Betainformulierung. Wir bezeichnen Substanzen dieser Struktur als Quadrupol-Merocyanine. Entsprechende Analoga sind vom Benzol und von höher kondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen vorherzusehen. Farbe, metallischer Kristallglanz und Schwerlöslichkeit des seit langem bekannten 2.5-Diamino-benzochinons-(1,4) und seiner *N,N'*-Dialkyl- und -Diaryl-derivate⁵⁾ lassen auf eine cyaninartige Mesomerie mit vollständigem Bindungsausgleich schließen.

III besitzt ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Sein *Absorptionsspektrum* bei Raumtemperatur ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Die Lösungen gehorchen dem BEERSchen Gesetz. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt in Dimethylsulfoxid bei 581 nm. Der maximale molare Extinktionskoeffizient beträgt $1.84 \cdot 10^4$ [$\text{Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Die Absorption ist wesentlich längerwellig, als sie einem einfachen Merocyanin mit gleicher Kettenlänge und maximaler Resonanz entspricht⁶⁾. Man muß daher eine starke Wechselwirkung, vielleicht sogar ein Ringstrommodell der in III gekoppelten Merocyanine annehmen.

Dem merocyaninartigen Charakter entsprechend zeigt die Substanz eine deutliche Abhängigkeit der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (Abbild. 2, Kurven a und b). Die bathochrome Verschiebung der Banden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, die als positive *Solvatochromie* bezeichnet wird (neuere Zusammenfassung bei H. A. STAAB¹⁰⁾), deutet auf eine zunehmende Stabilisierung der Quadrupolstruktur III hin.

Die in Dimethylsulfoxidlösung deutlich beobachtbare *Thermochromie* ist stärker, als sie sich aus der Abnahme der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels mit steigender Temperatur¹¹⁾ ergibt (Abbild. 2, Kurve c). Das beweist die zu erwartende

⁵⁾ F. KEHRMANN und G. BETSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2096 [1897]; A. W. HOFMANN, Jahresber. Fortschr. Chem. 1863, 415; R. N. HARGER, J. Amer. chem. Soc. 46, 2540 [1924].

⁶⁾ Das Absorptionsmaximum von Merocyaninen mit energetisch gleichwertigen Resonanzstrukturen liegt nach BROOKER und Mitarbb.⁷⁾ etwa zwischen den Absorptionsmaxima des entsprechenden symmetrischen Cyanins und des Oxonols. Unter Benutzung der von S. S. MALHORTA und M. C. WHITING⁸⁾ gemessenen Werte sollte danach das einfache *all-trans*-Merocyanin bei 390 nm absorbieren. Auch wenn man berücksichtigt, daß die Merocyanine in III in einer *di-cis*-Konfiguration fixiert sind, so ist nach LCAO-MO-Berechnungen von D. LEUPOLD⁹⁾ für diese Konfiguration nur eine Rotverschiebung der Absorption um etwa 20 nm zu erwarten.

⁷⁾ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VAN DYKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE, H. W. J. CRESSMAN und S. G. DENT JR., J. Amer. chem. Soc. 73, 5332 [1951].

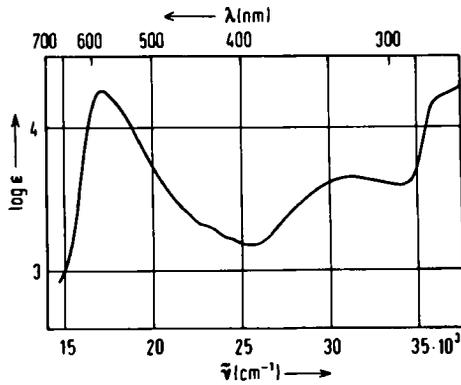
⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1960, 3812.

⁹⁾ Z. physik. Chem. 223, 404 [1963].

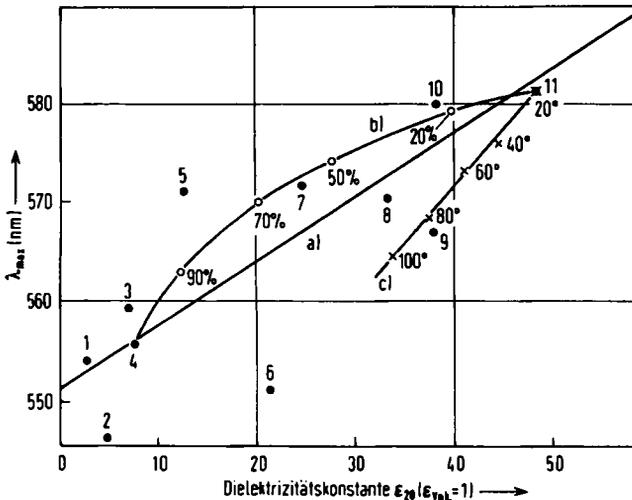
¹⁰⁾ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 336f., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.

¹¹⁾ Die Werte wurden einer Arbeit von H. C. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT¹²⁾ entnommen.

Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen mit steigender Temperatur, wodurch die Resonanzstabilisierung der quadrupolaren Struktur III notwendigerweise vermindert wird.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum von III in Dimethylsulfoxid, Temperatur $20 \pm 2^\circ$



Abbild. 2. Lage der längstwelligen Absorptionsbande von III als Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

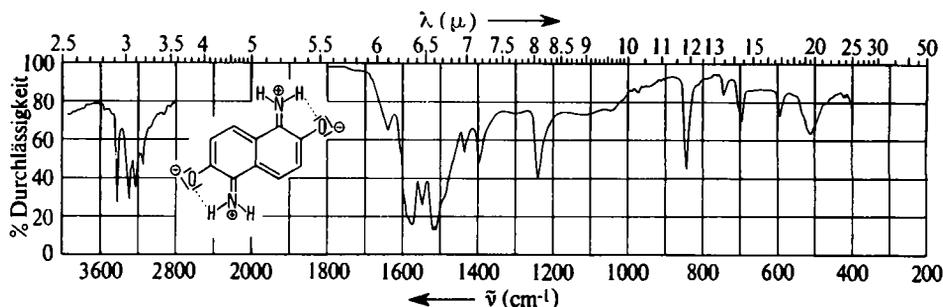
a) Absorptionsmaxima bei 20° in Dioxan (1), Chloroform (2), Morpholin (3), Tetrahydrofuran (4), Pyridin (5), Aceton (6), Äthanol (7), Methanol (8), Dimethylformamid (9), Äthylenglykol (10), Dimethylsulfoxid (11).

b) Absorptionsmaxima bei 20° in Dimethylsulfoxid/Tetrahydrofuran-Mischungen. Die angegebenen Zahlen sind Volumenprozent an Tetrahydrofuran.

c) Absorptionsmaxima in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen

¹²⁾ Angew. Chem. 72, 618 [1960].

Das *Infrarotspektrum*¹³⁾ (Abbild. 3) steht mit den Bindungsverhältnissen von III im Einklang. Das Spektrum ähnelt weder den bekannten Naphthochinon- noch den Spektren üblicher Naphthalinderivate. Das Zusammenfallen der zu erwartenden C=O-, C=C- und C=N-Valenz-, eventueller Ringschwingungen und der NH-Deformationsschwingung im Bereich zwischen 1480 bis 1640/cm erschwert zwar jede sichere Bandenzuordnung, besonders, da die Substanz nicht in Lösung untersucht werden konnte. Das Fehlen von Absorptionen oberhalb von 1640 und 3420/cm beweist jedoch unmittelbar, daß die Verbindung weder als Chinon, noch als eine reine Dihydroxyverbindung vorliegen kann. Die relativ schmalen Banden bei 3150, 3230, 3290 und 3420/cm sind mit der Absorption der teils freien, teils durch die Wasserstoffbrücken fixierten NH-Bindungen ohne weiteres vereinbar, so wie es vom infrarot-spektralen Verhalten von Säureamidgruppierungen her bekannt ist. Eine stark verbreiterte Bande, die einer wasserstoffbrückegebundenen Hydroxylgruppe zuzuordnen wäre, ist zwischen 2400 und 3400/cm nicht erkennbar.



Abbild. 3. IR-Spektrum von III, KBr-Preßling, Temperatur: $30 \pm 2^\circ$

Das *Protonenresonanzspektrum*¹⁴⁾, das trotz der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in Dimethylsulfoxid aufgenommen werden konnte¹⁵⁾, ist in Abbild. 4 wiedergegeben. Es sind drei Resonanzlinien mit einem planimetrisch ermittelten Intensitätsverhältnis von 2.1 : 3.4 : 1.9 zu erkennen. Die Dublettstruktur der Linien bei einer chemischen Verschiebung von $\tau = 2.20$ und $\tau = 3.95$ ppm¹⁶⁾ ist auf die Kopplung von je zwei benachbarten Protonen zurückzuführen, wobei die auftretenden Kopplungskonstanten von $J = 8.9$ Hz eindeutig auf *cis*-ständige Protonen an einer Eineinhalbfachbindung hinweisen^{17, 18)}. Die Signale müssen demzufolge den 2 mal 2 Protonen des Naphthalinkerns zugeordnet werden. Man kann auf Grund der alternierenden Elektronendichteverteilung in der Polymethinkette, die experimentell¹⁸⁻²⁰⁾

13) KBr-Preßling, Infrarot-Spektralphotometer UR 10, VEB Carl Zeiss, Jena.

14) Varian-Spektrometer DP bei 100 MHz.

15) Die Messungen wurden im Forschungsinstitut der VARIAN AG, Zürich, durchgeführt.

16) Die angegebenen Werte sind auf Tetramethylsilan $\tau = 10.0$ ppm bezogen.

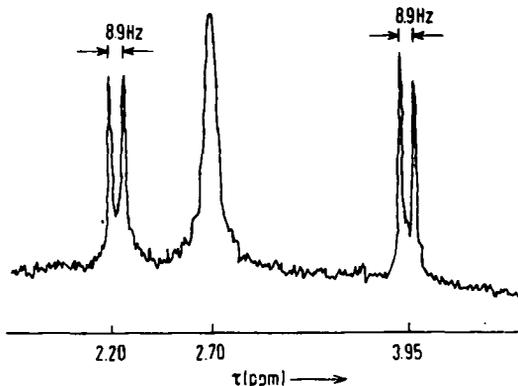
17) J. RANFT, Ann. Physik 9, 124 [1962].

18) S. DÄHNE und J. RANFT, Z. physik. Chem. 224, 65 [1963].

19) S. DÄHNE und J. RANFT, Angew. Chem. 75, 1175 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 740 [1963].

20) G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, J. WENGENMAYR und C. JUTZ, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 [1963].

und durch LCAO-MO-Berechnungen⁹⁾ gesichert ist, die Linie bei $\tau = 2.20$ ppm speziell den 4.8- und die bei $\tau = 3.95$ ppm den 3.7-Protonen mit einiger Wahrscheinlichkeit zuordnen.



Abbild. 4. Protonenresonanzspektrum von III in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur

Die im Protonenresonanzspektrum verbleibende, mittlere Linie bei $\tau = 2.72$ ppm könnte auf Grund der Intensitätsverhältnisse der Resonanz der vier Protonen an den Aminogruppen zugeordnet werden. Die auftretende Linienverbreiterung, Protonenaustauschreaktionen anzeigend, müßte bei dieser Deutung auf einen innermolekularen Austausch des freien und brückegebundenen Protons zurückgeführt werden.

Wahrscheinlicher ist die folgende Interpretation. Die Resonanzabsorption der Brückenprotonen H_a liegt in Analogie zu bekannten Substanzen mit starken inneren Wasserstoffbrückenbindungen^{21, 22)} bei τ -Werten zwischen -2 bis -7 ppm und ist wie jene stark verbreitert, so daß sie infolge der geringen Konzentration der untersuchten Lösung nicht aus dem Untergrund des Spektrums heraustritt. Die auftretende Linie bei $\tau = 2.72$ ppm ist demzufolge nur den beiden freien Protonen der Aminogruppen H_b zuzuordnen. Ihre Lage stimmt mit der Resonanzabsorption von Säureamidgruppen²³⁾ überein, wie es auf Grund der Struktur III zu erwarten ist. Die hohe Intensität der Linie wird durch Wasserspuren im Lösungsmittel hervorgerufen und die Linienverbreiterung beruht auf einem zwischenmolekularen Austausch der Protonen des Wassers mit den H_b -Protonen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Bildung des Farbstoffes III keine Veränderungen an den Protonen in 3-, 4-, 7- und 8-Stellung des ursprünglichen Naphthalinkerns eintreten. Die Dehydrierung von I kann demzufolge nur an den Amino- oder Hydroxysubstituenten angreifen. Da jedoch infrarotspektroskopisch die Abwesenheit von freien Oxo- und Hydroxygruppen erwiesen ist, kann II nur eine Struktur mit inneren Wasserstoffbrückenbindungen besitzen. Dabei wäre es noch denkbar, daß es sich um ein wasserstoffbrückenstabilisiertes Dihydroxy-diimin handelt²⁴⁾. Eine solche, mit III tautomere Verbindung würde aber wegen ihres unpolaren Charakters kein merocyaninartiges Verhalten zeigen. Demzufolge ist allein die Struktur III mit allen experimentellen Befunden in Einklang zu bringen.

21) L. W. REEVES, *Canad. J. Chem.* **38**, 748 und 1249 [1960].

22) G. DUDEK und R. H. HOLM, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2099 [1961]; **84**, 2691 [1962].

23) N. F. CHAMBERLAIN, *Analyt. Chem.* **31**, 69 [1959].

24) Es wird vorausgesetzt, daß auch hier, wie in allen, bisher genauer untersuchten Fällen (l. c.¹⁰⁾ Seite 686ff.), keine totalsymmetrische Wasserstoffbrücke existiert.

Da Merocyanine bekanntlich als photographische Sensibilisierungsfarbstoffe verwendet werden, haben wir das photographische Verhalten des Quadrupol-Merocyanins III überprüft. Sensitometrische Untersuchungen an einer Bromjodsilber-Negativ-Emulsion (Aeropan B) ergaben jedoch keine nachweisbaren Sensibilisierungseffekte²⁵⁾. Der Farbstoff desensibilisiert je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger stark.

Wir danken in aufrichtiger Weise Herrn Dr. A. MALERA, Forschungsinstitut der VARIAN AG, Zürich, und Herrn Dr. J. RANFT, Physikalisches Institut der Universität Leipzig, z. Z. CERN, Genf, für die Aufnahme des Protonenresonanzspektrums. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. J. BRUNKEN, VEB Filmfabrik Agfa Wolfen, für die Durchführung der sensitometrischen Messungen sowie Frau H. ALTHOFF für die Aufnahme der Ultraviolett- und Infrarot-Spektren.

²⁵⁾ Nach Messungen des Filmtechnikums des VEB Filmfabrik Agfa Wolfen.