

Baldur Föhlich, Peter Bürgle und Dieter Krockenberger

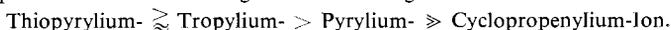
Zur Chemie cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme, VI<sup>1)</sup>

## Über die Polarität von Chinocyclopropenen, Chinotropilidenen, Chinopyranen und Chinothiopyranen

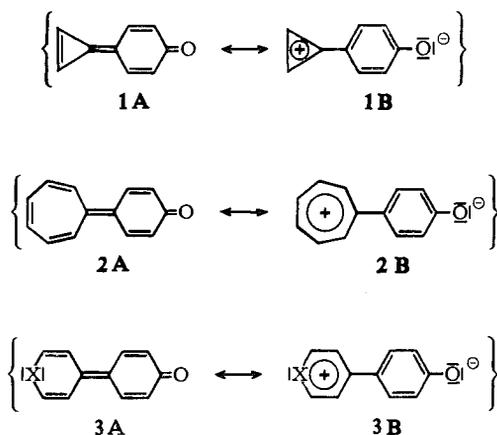
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Chinotropilidene (**2**), Chino-4*H*-pyrane (**3**, X = O) und Chino-4*H*-thiopyrane (**3**, X = S) sind nach Solvatochromie, IR-Spektren und Dipolmomenten als vorwiegend unpolare Verbindungen zu bezeichnen. Das Gewicht der polaren Grenzstruktur (**1B**) ist bei den Chinocyclopropenen wesentlich höher; beim benzochinoiden Chinocyclopropen **23** dominiert die polare Grenzstruktur. Für die  $\pi$ -Elektronenacceptorstärke der mit dem chinoiden System gekoppelten Carbonium-Ionen gilt die Reihenfolge:



In vorangehenden Mitteilungen<sup>1-3)</sup> haben wir die Darstellung einiger Derivate des Chinocyclopropens (**1**), des Chinotropilidens (**2**) und des zu **2** iso- $\pi$ -elektronischen Chino-4*H*-pyrans (**3**, X = O) und Chino-4*H*-thiopyrans (**3**, X = S) beschrieben. Hier sei über Untersuchungen zur Feinstruktur dieser Verbindungen berichtet.



In der Sprache der Resonanztheorie sollte das Bindungssystem dieser Chinonmethide durch die Mesomerie zwischen der unpolaren (**1A**, **2A**, **3A**) und der polaren (**1B**, **2B**, **3B**) Grenzstruktur gekennzeichnet sein. Sie sind als merocyranartige Verbindungen nach der Systematik von Dähne<sup>4)</sup> als Kohlenstoff-Meropolymethine zu bezeichnen. Bei Verbindungen

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: B. Föhlich und D. Krockenberger, Chem. Ber. 101, 3990 (1968), vorstehend.

<sup>2)</sup> B. Föhlich, P. Bürgle und D. Krockenberger, Chem. Ber. 101, 2717 (1968).

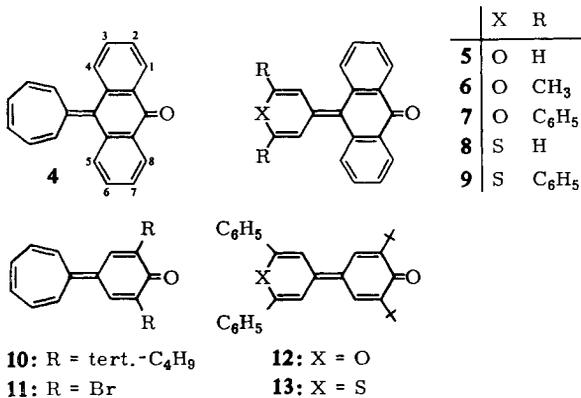
<sup>3)</sup> B. Föhlich und P. Bürgle, Liebigs Ann. Chem. 701, 67 (1967).

<sup>4)</sup> S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965).

dieses Typs<sup>5,6</sup>) herrschte über das Gewicht der mesomeren Grenzformeln bisher keine Klarheit. *Bladon* et al.<sup>7)</sup> glauben, daß das Chinotropiliden **2** (welches jedoch nicht rein isoliert werden konnte) „to some extent“ durch die polare Grenzstruktur **2B** repräsentiert sei. *Looker*<sup>8)</sup> kommt zu dem Schluß, „that the compound (**11**) exists as the charge-separated form“, da das IR-Spektrum von **11** keine Banden zwischen 1580 und 3000/cm aufweise.

### Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Chinotropilidene, Chinopyrane und Chinothiopyrane sind von ähnlicher Struktur (Abbild. 1 und 2). Sowohl bei den Anthrachinonmethiden als auch bei den Benzochinonmethiden ist die längstwellige Bande der Hetero-Systeme gegenüber dem entsprechenden Chinotropiliden bathochrom verschoben.

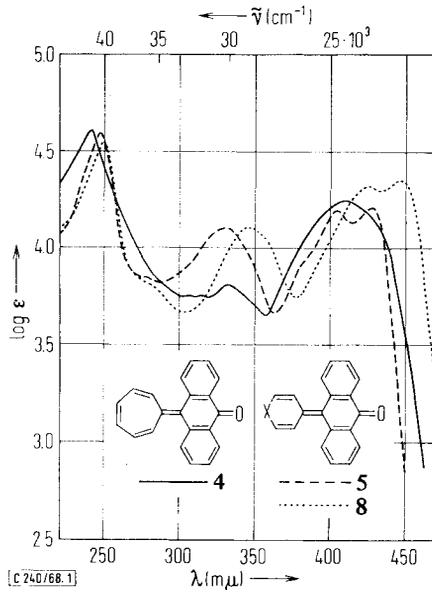


### Solvatochromie

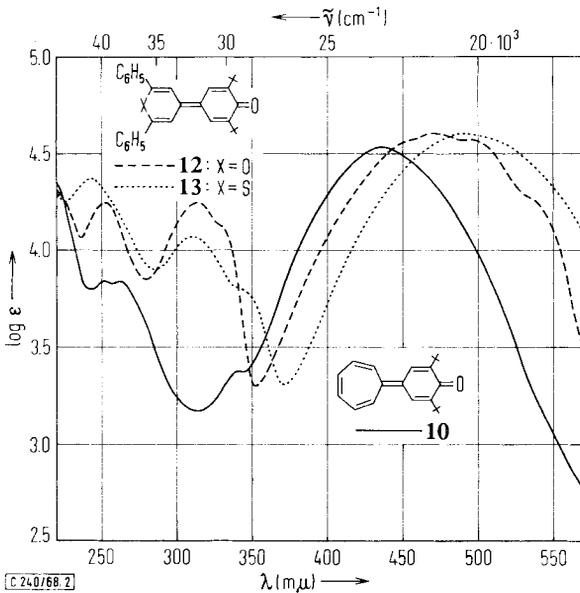
Zur Charakterisierung von Merocyaninen wurde häufig die Solvatochromie herangezogen<sup>5,9-11)</sup>. Bei im Grundzustand wenig polaren Molekülen verschiebt sich das Elektronenspektrum beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln nach *längeren* Wellen (*positive* Solvatochromie). Bei stark polarem Grundzustand erwartet man *negative* Solvatochromie.

In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima der längstwelligen Bande von Derivaten der Chinotropilidene, Chinopyrane und Chinothiopyrane in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeführt. Über die Solvatochromie der Chinocyclopropene haben wir bereits berichtet<sup>3)</sup>.

- <sup>5)</sup> Vgl. z. B. die Übersicht bei *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 1. Aufl., S. 336, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1959.
- <sup>6)</sup> *R. Gompper, R. R. Schmidt* und *E. Kutter*, Liebigs Ann. Chem. **684**, 37 (1965).
- <sup>7)</sup> *P. Bladon, P. L. Pauson, G. R. Proctor* und *W. J. Rodger*, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 926.
- <sup>8)</sup> *J. J. Looker*, J. org. Chemistry **32**, 2941 (1967).
- <sup>9)</sup> *C. Reichardt*, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 29 (1965).
- <sup>10)</sup> *S. Hünig, G. Bernhard, W. Liptay* und *W. Brenninger*, Liebigs Ann. Chem. **690**, 9 (1965).
- <sup>11)</sup> Zur Theorie der Solvatochromie: *W. Liptay* in *W. Foerst* (Herausgeber), Optische Anregung organischer Systeme, 2. Internationales Farbensymposium 1964, S. 263, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1966.



Abbild. 1. Elektronenspektren der Chinonmethide 4, 5 und 8 in Cyclohexan



Abbild. 2. Elektronenspektren der Chinonmethide 10, 12 und 13 in Cyclohexan

Alle Chinonmethide zeigen *positive* Solvatochromie, einem Dominieren der ladungsfreien Grenzformeln entsprechend. Wie zu erwarten, ist der Solvatochromie-Umfang bei den „nicht-anellierten“ Chinonmethiden 10, 12 und 13 am größten.

Die Verschiebung der längstwelligen Bande beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril beträgt hier 30–40 m $\mu$ . Die Anellierung von Benzolringen hat zur Folge, daß der Solvatochromie-Umfang geringer wird (vgl. I.c.<sup>12</sup>). Die solvatochromen Verschiebungen liegen bei den Anthrachinonmethiden **4–9** bei 10–20 m $\mu$ .

Tab. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der längstwelligen Bande von Chinotropilidenen, Chinopyranen und Chinothiopyranen [m $\mu$  (log  $\epsilon$ )]

Verbind.	Cyclohexan	Dioxan	Benzol	Dichlormethan	Acetonitril	Äthanol
<b>4</b>	410 (4.23)	—	422 (4.20)	428 (4.20)	424 (4.18)	429 (4.19)
<b>5</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 404 (4.18) \\ 427 (4.20) \end{array} \right\}$ a)	427 (4.21)	433 (4.19)	434 (4.18)	432 (4.17)	440 (4.15)
<b>6</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 419 (4.24) \\ 444 (4.26) \end{array} \right\}$ a)	446 (4.24)	450 (4.22)	456 (4.24)	453 (4.24)	458 (4.20)
<b>7</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 442 (4.42) \\ 463 (4.40) \end{array} \right\}$ a)	457 (4.44)	458 (4.46)	468 (4.44)	462 (4.42)	470 (4.37)
<b>8</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 425 (4.31) \\ 446 (4.34) \end{array} \right\}$ a)	446 (4.34)	451 (4.30)	454 (4.28)	452 (4.28)	460 (4.24)
<b>9</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 455 (4.44) \\ 472 (4.45) \end{array} \right\}$ a)	471 (4.43)	475 (4.45)	480 (4.42)	470 (4.44)	479 (4.41)
<b>10</b>	437 (4.50)	—	454 (4.45)	462 (4.44)	467 (4.49)	—
<b>12</b>	469 (4.60) b)	—	—	—	510 (4.61)	—
<b>13</b>	490 (4.59)	—	510 (4.57)	525 (4.58)	526 (4.59)	—
<b>14</b>	376 (4.10)	—	388 (4.07)	388 (4.07)	385 (4.07)	391 (4.06)
<b>15</b>	—	430 (4.32)	432 (4.31)	439 (4.26)	434 (4.28)	—
<b>16</b>	—	432 (3.65)	—	440 (3.75)	438 (3.68)	—
<b>17</b>	356 (4.01)	—	361 (4.03)	365 (4.02)	359 (4.02)	364 (3.99)
<b>20</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 407 (4.39) \\ 423 (4.34) \end{array} \right\}$ c)	—	421 (4.34)	425 (4.32)	421 (4.34)	428 (4.31)

a) Doppelbande, deren Struktur in polareren Lösungsmitteln verloren geht.

b) Hauptmaximum, Bande zeigt Schultern.

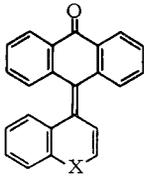
c) Schulter.

Bei der Anellierung von drei und vier Benzolringen schließlich (**14–17**) ist nur noch eine Verschiebung von wenigen m $\mu$  zu beobachten, welche in diesem geringen Maße schon bei einfachen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>13</sup>) auftritt. Die stärkste Rotverschiebung wird jedesmal durch die Wasserstoffbrücken des Äthanols hervorgerufen<sup>10</sup>).

Für die Chinocyclopropene **21** und **22** wurde ebenfalls positive Solvatochromie nachgewiesen; **23** zeigte jedoch bemerkenswerterweise negative Solvatochromie<sup>3</sup>).

<sup>12</sup>) S. Hünig und O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. **592**, 161 (1955).

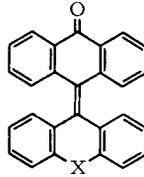
<sup>13</sup>) H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 206, J. Wiley, New York 1962.



14: X = CH=CH

15: X = O

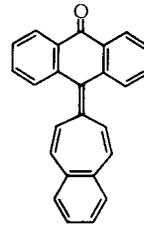
16: X = S



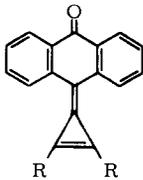
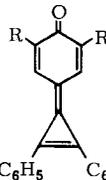
17: X = CH=CH

18: X = O

19: X = S



20

21: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>22: R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>23: R = tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

24: R = H

### Infrarotspektren

Die Beteiligung der polaren Grenzstruktur **1B**–**3B** an der Mesomerie sollte sich in einer Verschiebung der Carbonylschwingung im IR-Spektrum nach niedrigen Wellenzahlen auswirken. Die Benzochinonmethide **10**, **12**, **13** und **23** zeigen im Bereich von 1450–1650/cm mehrere Absorptionen. Sehr intensive, komplexe Banden treten bei 1578 und 1508 (**10**), 1575 (**12**), 1562 (**13**) und 1471/cm (**23**) auf. Eine Zuordnung dieser Banden zur  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingung der Chinonmethide erscheint uns vorerst gewagt, zumal man auch mit gekoppelten Schwingungen zu rechnen hat<sup>14</sup>).

Besser für einen Vergleich eignen sich die Anthrachinonmethide, wo sich die  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen festlegen lassen (Tab. 2). Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Chinotropilidens

Tab. 2.  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) von Anthrachinonmethiden

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}$	Verbindung	$\nu_{\text{CO}}$
<b>4</b>	1654 <sup>b)</sup>	<b>17</b>	1660 <sup>b)</sup>
<b>5</b>	1641 <sup>b)</sup>	<b>18</b>	1663 <sup>a)</sup>
<b>6</b>	1640 <sup>b)</sup>	<b>19</b>	1657 <sup>b)</sup>
<b>7</b>	1639 <sup>b)</sup>	<b>20</b>	1660 <sup>b)</sup>
<b>8</b>	1656 <sup>b)</sup>	<b>21</b>	1630 <sup>b)</sup>
<b>9</b>	1656 <sup>b)</sup>	<b>22</b>	1630 <sup>b)</sup>
<b>14</b>	1656 <sup>b)</sup>	Benzyliden-anthron	1660 <sup>b)16)</sup>
<b>15</b>	1653 <sup>a)</sup>	Anthron	1670 <sup>c)15)</sup>
<b>16</b>	1655 <sup>a)</sup>		

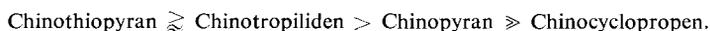
<sup>a)</sup> Aufnahme in KBr. <sup>b)</sup> In Chloroform. <sup>c)</sup> In Tetrachlorkohlenstoff.

<sup>14)</sup> Siehe z. B. A. Krebs und B. Schrader, Liebigs Ann. Chem. **709**, 46 (1967).

<sup>15)</sup> M. L. Josien und N. Fuson, Bull. Soc. chim. France **1952**, 389, C. A. **47**, 4318 (1953).

<sup>16)</sup> E. D. Bergmann und S. Pinchas, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **49**, 537 (1952).

**4** und der Chinothiopyrane **8** und **9** sind praktisch identisch, während die der Chino-  
pyrane **5–7** um etwa 15/cm niedriger liegen. Die Chinocyclopropene **21** und **22**  
haben mit 1630/cm bei weitem den niedrigsten Wert. Der Vergleich mit Anthron<sup>15)</sup>  
und Benzyliden-anthron<sup>16)</sup> zeigt die Abnahme des C=O-Doppelbindungscharakters  
der angeführten Chinonmethide in der Reihenfolge



Die Polarität der Chinonmethide sollte daher in derselben Reihenfolge zunehmen.

### Dipolmomente

Die IR-Frequenzen und die Solvatochromie weisen bereits darauf hin, daß Chino-  
cyclopropene stärker polar sind als Chinotropilidene und deren Heteroanaloge.  
Sofern es die Löslichkeit und die zur Verfügung stehende Substanzmenge erlaubte,  
haben wir dies durch Bestimmung der Dipolmomente der Anthrachinonmethide  
in Benzol nach *Guggenheim*<sup>17)</sup> erhärtet<sup>18)</sup> (Tab. 3). Während die Dipolmomente der  
Chinotropilidene **4** und **20** mit dem des 10-Diphenylmethylen-anthrone<sup>19)</sup> vergleich-  
bar sind und nur unwesentlich über dem des Anthrone liegen, ist das Dipolmoment  
des Chinocyclopropens **21** mehr als doppelt so groß.

Tab. 3. Dipolmoment und Gewicht der polaren Grenzstruktur einiger Anthrachinonmethide  
in Benzol bei 20°

Verbindung	$\mu$ [D]	Gewicht der polaren Grenzstruktur
<b>4</b>	3.78 $\pm$ 0.09	2%
<b>20</b>	3.72 $\pm$ 0.20	2%
<b>21</b>	9.43 $\pm$ 0.21	23%
Diphenyl- methylen-anthron	3.77 <sup>19)</sup>	—

Aus den gefundenen Dipolmomenten können nach der Formel

$$\mu = (1-x)\mu_u + x\mu_p,$$

wobei  $\mu$  das gemessene Dipolmoment,  $\mu_u$  und  $\mu_p$  die hypothetischen Dipolmomente  
der unpolaren bzw. der polaren Grenzstruktur bedeuten, die Gewichte  $x$  der polaren  
Grenzstrukturen näherungsweise berechnet werden<sup>20)</sup>. Für die Dipolmomente  $\mu_p$   
wurden die Dimensionen an Dreiding-Modellen bestimmt. Für alle Moleküle wurde  
ein planares Modell gewählt. Man erhielt für **21** 30.5 D, für **4** und für **20** 34.6 D.  
Problematischer ist die Abschätzung der Werte für  $\mu_u$ ; da das Dipolmoment von  
Anthron 3.46 D beträgt<sup>19)</sup>, wurde  $\mu_u$  zu 3.0 D angenommen. Die nach der oben  
angegebenen Formel berechneten Gewichte der polaren Grenzstruktur (Tab. 3)  
sind jedoch nur als *Größenordnung* zu werten.

<sup>17)</sup> E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).

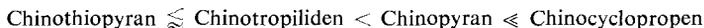
<sup>18)</sup> Einzelheiten siehe P. Bürgle, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1965.

<sup>19)</sup> R. J. W. LeFèvre und I. Youhotsky, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1318.

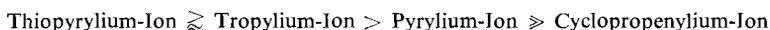
<sup>20)</sup> C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, S. 254, McGraw-Hill Book Comp.,  
New York 1955.

## Zusammenfassung

Die Solvatochromie, die IR-Spektren und die Dipolmomente der Anthrachinonmethide beweisen, daß bei diesen Verbindungen die *unpolare* Grenzstruktur entspr. **1A**–**3A** eindeutig *dominiert*. Aus den  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen und den Dipolmomenten ergibt sich folgende Reihe zunehmender Polarität:



Für die  $\pi$ -Elektronenacceptorstärke der mit dem chinoiden System gekoppelten „aromatischen“ Carbonium-Ionen läßt sich daher folgende Reihenfolge aufstellen:



Es zeigt sich hier einmal mehr<sup>21)</sup>, daß der Schwefelheterocyclus ein besseres Modell für die iso- $\pi$ -elektronische carbocyclische Verbindung ist als der Sauerstoffheterocyclus. Auch bei den Benzochinonmethiden mit Ausnahme des Chinocyclopropens **23**<sup>3)</sup> ist nach dem Solvatochromie-Verhalten die *unpolare* Grenzstruktur **2A** bzw. **3A** beherrschend. Die hohe Polarität des Chinocyclopropens **23** dürfte sich auch in seiner im Vergleich zu **10**, **12** und **13** geringeren Löslichkeit und der stärkeren Adsorption (kleinerer  $R_F$ -Wert) an Aluminiumoxid und Kieselgel widerspiegeln. Schließlich sprechen auch die NMR-Spektren<sup>2)</sup> der Chinotropilidene **10** und **4** eindeutig zugunsten der unpolaren Grenzstruktur.

Es wäre interessant, die experimentellen Befunde mit den Ergebnissen der Theorie zu vergleichen. Eine Berechnung des Chinocyclopropens **24** nach der *Pariser-Parr-Pople*-Methode fordert das sehr hohe Dipolmoment von 13.16 D<sup>22)</sup>. Die Schwerlöslichkeit des Chinocyclopropens **23** verhindert die experimentelle Prüfung. Chinotropilidene, Chinopyrane und Chinothiopyrane wurden bisher noch nicht berechnet.

Für die Polaritätsskala sind nicht nur *elektronische*, sondern auch *sterische* Einflüsse zu diskutieren. Nach Molekülmodellen können die Anthrachinonmethide **4**–**9** nicht planar sein, da sich die Wirkungsradien der Wasserstoffatome H-4 und H-5 des Anthracen-Teils mit denen des Tropiliden- bzw. (Thio)pyran-Teils überschneiden. Besonders stark ist die sterische Hinderung bei anellierten Verbindungen (**14**–**19**). Selbst bei den benzochinoiden Systemen **10**, **12** und **13** ist ein völlig ebener Bau fraglich.

Die Moleküle können sich dem sterischen Zwang entweder durch *Verdrillung* um die Doppelbindung zwischen den Ringen oder durch *Faltung* entziehen. Die relativ niedrigen Dipolmomente der Chinotropilidene machen eine Verdrillung unwahrscheinlich, denn dann wäre die polare Grenzstruktur bevorzugt. Viel wahrscheinlicher ist eine *Faltung des Heptafulven-* und eventuell auch des Anthron-Teils, wie dies beim 7.8;9.10-Dibenzo-sesquifulvalen<sup>23)</sup> und beim Dehydrodianthron<sup>24)</sup> diskutiert wird<sup>25)</sup>.

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe. Frau G. Koller und Frau F. Lehmann danken wir für die Aufnahme von Elektronen- und IR-Spektren.

<sup>21)</sup> Siehe z. B. R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, Z. Chem. 7, 209 (1967).

<sup>22)</sup> A. Kende in R. Daudel (Herausgeber), The Application of Wave Mechanical Methods to the Study of Molecular Properties, in: Advances in Chemical Physics (Herausgeber I. Prigogine), Bd. 8, S. 133, Interscience Publishers, London 1965.

<sup>23)</sup> H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966).

<sup>24)</sup> E. Harnick und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] 1954, 3295; G. Kortüm und W. Zoller, Chem. Ber. 100, 280 (1967).

<sup>25)</sup> Hinweise darauf geben die NMR-Spektren: B. Föhlich, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1967.

### Beschreibung der Versuche

Die *Darstellung der untersuchten Verbindungen* wurde bereits beschrieben<sup>1-3)</sup>. Die *Elektronenspektren* wurden mit dem Cary Modell 14 der Applied Physics Corp., die *IR-Spektren* mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221 aufgenommen. Zur genauen Ermittlung der in Tab. 2 angegebenen  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen wurden die IR-Spektren mit 4fach expandiertem Skalenbereich aufgenommen. Vor und nach der Messung wurde das Spektrometer durch Aufnahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Spektrums geeicht. Die Genauigkeit der Wellenzahlen dürfte  $\pm 1/\text{cm}$  betragen. Zur Messung der *Dipolmomente* diente ein Multi-Dekameter der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim/Obb.

[240/68]