

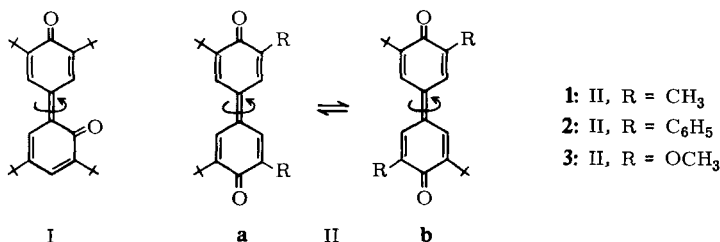
Anton Rieker und Horst Kessler

## Notiz zur Rotationsisomerie bei *p*-Diphenochinonen<sup>1)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 2. Dezember 1968)

Die Rotation um die zentrale Doppelbindung im *o,p*-Diphenochinon **I** erfordert eine freie Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G_c^\ddagger = 21$  kcal/Mol (aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums bestimmt)<sup>2)</sup>. Auch bei *p*-Diphenochinonen **II** sollte die Rotation um die entsprechende Doppelbindung bei ähnlich niedriger Aktivierungsbarriere möglich sein. Der NMR-spektroskopische Nachweis ist hier jedoch nur möglich, wenn  $R \neq t\text{-C}_4\text{H}_9$  ist. Man erhält dann *cis-trans*-Isomere (**a** bzw. **b**), die leicht ineinander übergehen würden.



Das NMR-Spektrum der daraufhin untersuchten Verbindung **I** lehrt, daß sich die Isomeren **a** und **b** in den Lösungsmitteln CDCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> magnetisch nicht genügend unterscheiden; lediglich in Benzol beobachtet man für die Methylgruppen zwei sich überlagernde Dubletts ( $J_{\text{CH}_3\text{-H}_{\text{Ring}}} = 1.2$  Hz;  $\Delta\nu = 1.3$  Hz bei 60 MHz) und für die tert.-Butylgruppen ein mit 0.7 Hz aufgespaltenes Dublett. Das Intensitätsverhältnis der Banden (also auch der Isomeren) beträgt 40 : 60. Bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels bleibt das Spektrum unverändert; die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation muß daher  $> 19$  kcal/Mol sein.

Bei **2** unterscheiden sich die Signale der tert.-Butylgruppen für das *cis*- und das *trans*-Isomere deutlich (CDCl<sub>3</sub>, 37°:  $\tau = 8.56$ ; 8.59; 1,2,4-Trichlor-benzol:  $\Delta\nu = 2.0$  Hz). Eine Zuordnung der Signale zu **2a** oder **2b** ist vorerst nicht möglich; das Isomere mit  $\tau_{\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 8.59$  ( $\tau_{\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 8.56$ ) wird mit **A** (**B**) bezeichnet. Das Intensitätsverhältnis **A** : **B** beträgt im eingestellten Gleichgewicht in obigen Lösungsmitteln praktisch unabhängig von der Meßtemperatur 45 : 55, entsprechend einem Energieunterschied  $\Delta G_{37^\circ}^\ddagger = -0.12$  kcal/Mol.

Aus der Koaleszenz der tert.-Butyl-Signale in C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> bei 151° ergibt sich für **2** ein  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert von angenähert<sup>3)</sup> 24.2 kcal/Mol bei der Koaleszenztemperatur<sup>4)</sup>. Das durch Kristalli-

1) <sup>1a)</sup> Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XII; XI. Mittel.: H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Letters [London] 1969, 427; <sup>1b)</sup> Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, XIII; XII. Mittel.: A. Rieker und N. Zeller, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4969.

2) H. Kessler und A. Rieker, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5257.

3) Infolge ungleichen Mengenverhältnisses *cis* : *trans*, vgl. A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. molecular Spectroscopy, im Druck.

4) Einen entsprechenden Wert für **3** finden P. Boldt, W. Michaelis und H. Lackner, Privatmitteilung. Wir danken Herrn Doz. Dr. Boldt für Absprachen und die Übersendung seines Manuskriptes vor der Publikation.

sation (s. unten) erhaltene A wurde äquilibriert und die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung  $A \rightleftharpoons B$  gemessen<sup>5)</sup>. So ergibt sich bei 37° eine Halbwertszeit  $t_{1/2} = 17$  Min. und ein  $k_B$ -Wert<sup>5)</sup> von  $3.1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  ( $\Delta G_{37^\circ}^\ddagger = 23.2 \text{ kcal/Mol}^*$ ). Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei der Koaleszenztemperatur und bei 37° läßt sich  $E_A$  zu ungefähr 21.1 kcal/Mol bestimmen. Der zugehörige Frequenzfaktor ( $\log A$ ) beträgt 11.4<sup>6)</sup>. Daraus könnte man für den Übergangszustand der Rotation einen angeregten Singulettzustand annehmen<sup>10,11)</sup>.

Bei den für **1** und **2** gefundenen  $\Delta G^\ddagger$ -Werten sollten die *cis-trans*-Isomeren **a** und **b** bei Raumtemperatur nicht mehr stabil sein. Dementsprechend beobachtet man bei der Dünnschichtchromatographie von **1** an Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck) in Chloroform oder Benzol/Petroläther/Aceton (30 : 70 : 5 ccm) einen einzigen, nicht sehr scharfen Fleck, während bei -20° eine vollständige Trennung eintritt. Die bei tiefer Temperatur getrennten Substanzen verhalten sich nach kurzem Erwärmen auf Raumtemperatur bei erneuter Dünnschichtchromatographie wie das ursprüngliche *cis-trans*-Gemisch.

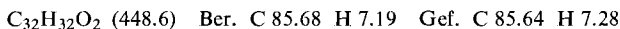
Die Verbindung **2** zeigt unter den gleichen Bedingungen keine Anzeichen einer Trennung in zwei Komponenten. Dies dürfte nur auf der zu geringen chemischen Verschiedenheit der Isomeren A und B beruhen, denn bei vorsichtigem Umkristallisieren läßt sich eine mehr als 98proz. Anreicherung an A erzielen, wie man aus dem NMR-Spektrum ersieht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. E. Müller, Tübingen, sind wir zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

3,3'-Dimethyl-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinon-(4,4') (**1**) wird erhalten durch Oxydation von 2-Methyl-6-tert.-butyl-phenol mit Salpetersäure<sup>12)</sup>,  $K_3Fe(CN)_6$  oder  $PbO_2$ . — 10.0 g (38 mMol) des Phenols in 250 ccm Benzol ergeben mit 50 g  $PbO_2$  nach 4 Stdn. (unter  $N_2$  gerührt) 5.4 g (55%) **1**, Schmp. 196–198° (aus Äthanol).

3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-diphenyl-diphenochinon-(4,4') (**2**): Bei der tert.-Butylierung von 2-Phenyl-phenol mit Isobutylen/ $H_2SO_4$ <sup>13)</sup> fallen als Nebenprodukt Fraktionen an, die 20–30% 2-tert.-Butyl-6-phenyl-phenol enthalten. Bei der üblichen Dehydrierung dieser Gemische in Benzol mit wäßrig-alkalischer  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung erhält man in 70–80proz. Ausb. (bezogen auf den Gehalt an 2-tert.-Butyl-6-phenyl-phenol) **2** vom Schmp. 224–227° (aus Eisessig, bei raschem Abkühlen; Gleichgewichtsgemisch A/B = 45/55).



\*) *Ann. b. d. Korr.* (11. 4. 1969): Einen ähnlichen Wert erhält man, wenn man die Äquilibrierung IR-spektroskopisch verfolgt.

5) A. Mannschreck, A. Matheus und G. Rissmann, *J. molecular Spectroscopy* **23**, 5 (1967).

6) Die Linienformanalyse<sup>7,8)</sup> ergibt  $E_A = 36.6 \text{ kcal/Mol}$  ( $\log A = 19.0$ ). Infolge des ungünstigen Verhältnisses von Eigenbreite und Tieftemperaturaufspaltung sollte dem Wert keine zu große Bedeutung beigegeben werden, obwohl die Ausgleichsrechnung einen geringen Fehler ( $\pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ ) ergibt<sup>9)</sup>.

7) H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuss und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).

8) Gleiches Intensitätsverhältnis vorausgesetzt.

9) Bezüglich des Fehlers bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie vgl. l.c.<sup>7)</sup> sowie A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).

10) M. C. Lin und K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.* **46**, 973 (1968).

11) H. Kessler, *Angew. Chem.* **80**, 971 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 898 (1968).

12) *Imperial Chemical Industries Ltd.* (Erf. D. G. Jones), *Engl. Pat.* 686261, *C. A.* **48**, 4593b (1954).

13) E. Müller, A. Schick, R. Mayer und K. Scheffler, *Chem. Ber.* **93**, 2649 (1960).

Bei langsamer Kristallisation aus Eisessig, Äthanol oder Äthanol/Aceton bei Raumtemperatur gelingt es, A in Substanz zu isolieren (Schmp. 214°<sup>14</sup>). In Lösung erfolgt rasche Isomerisierung (theoret. Teil). Im UV- und IR-Spektrum unterscheiden sich A und A/B nur wenig. Charakteristisch für B scheinen u. a. Banden bei 1247, 842 und 836/cm zu sein, die im Spektrum von A unmittelbar nach dem Lösen in CS<sub>2</sub> fehlen.

*NMR-Spektren:* Die Spektren wurden mit den Varian-Geräten A 60 und HA 60 aufgenommen. Die Konzentrationen betragen 0.1 bis 0.5 Mol/l. Die Temperaturregelung erfolgte durch das Zusatzgerät V 6040, wobei die Temperatureinstellung mit dem Glykol-Thermometer jeweils vor und nach jeder Messung kontrolliert wurde. Zur Linienformanalyse wurde die Eigenbreite durch Extrapolation der Eigenbreiten weit unterhalb und weit oberhalb der Koaleszenztemperatur bestimmt. Die Tieftemperaturaufspaltung von  $\Delta\nu_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 2.0$  Hz für **2** erwies sich in 1.2.4-Trichlor-benzol innerhalb des Meßfehlers als temperaturunabhängig.

<sup>14</sup>) *General Electric Co.*, Neth. Appl. 6410238, C. A. **63**, 5561h (1965).