

Albrecht Mannschreck und Bernd Kolb

Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation, IX¹⁾

4-Hydrazono- und 4-Aminomethylen-cyclohexadien-(2.5)-one-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg²⁾

(Eingegangen am 22. September 1971)

Die bevorzugten Konformationen des Enamins **1** und der erstmals dargestellten Hydrazone **3**, **4** und **5** wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Die Aminogruppen dieser Verbindungen sind zum Cyclohexadienon-Ring coplanar angeordnet. Die Spektren bei verschiedenen Temperaturen erlauben Angaben über die Schwellen der intramolekularen Bewegungen am C=CH– \bar{N} - bzw. C= \bar{N} – \bar{N} -System (Tab. 2). Die niedrige Barriere für die Rotation um die C=CH-Bindung und die hohe =CH– \bar{N} -Schwelle im Enamin **1** beweisen die Beteiligung *beider* Grenzstrukturen **1a** und **1b**; die entsprechenden Befunde für **3**, **4** und **5** in Tab. 2 zeigen, daß **b** am Grundzustand dieser Hydrazone *nicht* nennenswert beteiligt ist. Die Ursache für diesen Unterschied wird diskutiert. – **1**, **3**, **4** und **5** werden am Sauerstoffatom unter Bildung der Imonium- bzw. Diazonium-Ionen **8**, **9**, **10** und **11** protoniert.

Proton Magnetic Resonance Studies of Internal Rotation, IX¹⁾

4-Hydrazono- and 4-(Aminomethylene)-2.5-cyclohexadien-1-ones

The preferred conformations of the enamine **1** and the hydrazones **3**, **4**, and **5** (prepared for the first time) were determined by ¹H n.m.r. spectroscopy. The amino groups of these compounds are coplanar with the cyclohexadienone ring. The spectra at various temperatures yield information concerning the barriers of intramolecular motions at the C=CH– \bar{N} and C= \bar{N} – \bar{N} system (Table 2). The low barrier to rotation about the C=CH bond and the high =CH– \bar{N} barrier in the enamine **1** prove that resonance structures **1a** as well as **1b** contribute to the ground state; the corresponding results for **3**, **4**, and **5** in Table 2 do not show any considerable contribution of **b**. The reason for this difference is discussed. – **1**, **3**, **4**, and **5** are protonated at the oxygen atom to the imonium and diazenium ions **8**, **9**, **10**, and **11**, respectively.

Die dipolare Grenzstruktur **C** ist bei Enaminen (X = CH)^{3,4)} und Hydrazonen (X = \bar{N})^{3,5)} am Grundzustand nennenswert beteiligt, wenn die am Kohlenstoffatom auftretende negative

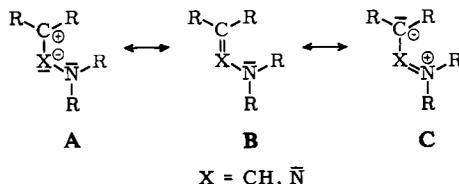
¹⁾ VIII. Mittel.: A. Mannschreck und L. Ernst, Chem. Ber. 104, 228 (1971).

²⁾ Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Regensburg.

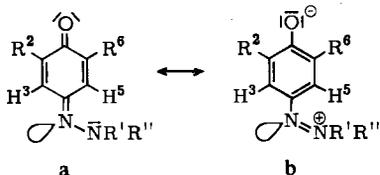
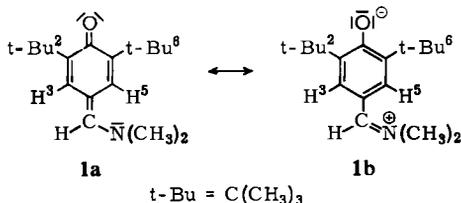
³⁾ A. Mannschreck und U. Kölle, Tetrahedron Letters [London] 1967, 863; Chem. Ber. 102, 243 (1969); Angew. Chem. 81, 540 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 528 (1969); A. Mannschreck, U. Kölle, B. Kolb und J. Linß, unveröffentlichte Ergebnisse an 2-Hydrazono- und 2-Aminomethylen-Derivaten cyclischer 1.3-Dicarbonylverbindungen.

⁴⁾ M. L. Filleux-Blanchard, F. Clesse, J. Bignebat und G. J. Martin, Tetrahedron Letters [London] 1969, 981; A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, J. chem. Soc. [London] B 1969, 111; J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 89, 5384 (1967); K.-I. Dahlqvist und S. Forsén, Acta chem. scand. 24, 2075 (1970); H. Sterk, H. Junek und W. Remp, Z. Naturforsch. 25b, 480 (1970); Y. Shvo und I. Belsky, Tetrahedron [London] 25, 4649 (1969); Y. Shvo und H. Shanani-Atidi, J. Amer. chem. Soc. 91, 6683, 6689 (1969); dort weitere Literatur.

⁵⁾ Y. Shvo und A. Nahlieli, Tetrahedron Letters [London] 1970, 4273.



Ladung stabilisiert werden kann. Im Falle der Hydrazone wird dabei offensichtlich die den Elektronegativitäten des C- und des N-Atoms entsprechende Polarisierung der $C=\bar{N}$ -Bindung (s. Struktur A) überkompensiert. Wir hielten es für wahrscheinlich, daß eine solche Stabilisierung der negativen Ladung auch bei den entsprechenden Derivaten **1** bis **6** des Cyclohexadien-(2.5)-ons-(1) im Sinne von $a \leftrightarrow b$ möglich sei und sich durch erleichterte Drehbarkeit um die $C=X$ -Bindung und durch erschwerte Rotation um die $X-\bar{N}$ -Valenz beweisen lasse*).



	R ² = R ⁶	R ¹	R ¹¹
2	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
4	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
5	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
6	C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅

Darstellung der 4-Hydrazono-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 2—5

Während die 4-Aminomethylen-Verbindung **16**⁷⁾ und das *N*-monosubstituierte Hydrazon **6**⁸⁾ beschrieben waren, sind *N,N*-dialkyl- und *N,N*-diarylsubstituierte *p*-Benzochinonmonohydrazone unseres Wissens nicht bekannt, offensichtlich weil Hydrazine durch *p*-Benzochinone leicht oxydiert werden⁹⁾. Zwar isolierten *Gold-schmidt* und *Renn*¹⁰⁾ bei der Reaktion von *p*-Benzochinon mit *N,N*-Diphenyl-hydrazin Kristalle, doch erhielten sie keine der Konstitution **2** entsprechende Elementaranalyse. Unsere Nacharbeitung ergab das beschriebene tiefviolette Produkt. Sein ¹H-NMR-Spektrum in Aceton zeigte jedoch außer Absorptionen, die von **2** herrühren können,

*¹⁾ *Ann. b. d. Korr.* (10. 1. 1972): Die Häufigkeit der Umorientierung dürfte ein ungefähres Maß für die Stabilität des Grundzustandes darstellen, weil der verdrehte Übergangszustand energetisch nicht wesentlich beeinflusst werden sollte.

⁶⁾ *M. S. Kharasch* und *B. S. Joshi*, *J. org. Chemistry* **22**, 1435 (1957).

⁷⁾ *A. A. Volod'kin*, *O. A. Pan'shin*, *G. D. Ostapets-sveshnikova* und *V. V. Ershov*, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1967**, 1592, *C. A.* **68**, 49366 s (1968).

⁸⁾ *E. Müller* und *K. Ley*, *Chem. Ber.* **88**, 601 (1955).

⁹⁾ *Z. B. R. L. Hinmann* und *K. L. Hamm*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3294 (1959).

¹⁰⁾ *S. Goldschmidt* und *K. Renn*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 628 (1922), S. 635.

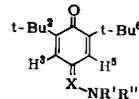
zwei zunächst unerklärliche Singulets bei $\tau = 2.29$ und 3.28 , deren Intensitäten durch Zusatz von Hydrochinon erhöht wurden. Die Kristalle stellen demnach einen Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex (EDA-Komplex) aus 2 Molekülen **2** und 1 Molekül Hydrochinon dar, womit auch unsere Elementaranalyse und das UV-Spektrum in Einklang sind. — Wir konnten nun die reinen, gelben bzw. roten Hydrazone **3**, **4** und **5** aus *N,N*-disubstituierten Hydrazinen und 2.6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinon darstellen; dieses Chinon zeigt nämlich ein erniedrigtes Oxydationspotential¹¹⁾ und dürfte auch aus sterischen Gründen weniger rasch reduziert werden.

Konformation und Beweglichkeit des 4-Aminomethylen-cyclohexadien-(2.5)-ons-(1) (**1**)

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** in Aceton-*d*₆ bei -50° zeigt die Signale des exocyclischen CH-Protons bei $\tau = 2.3$, des Dimethylamino-Restes bei 6.48, der beiden Ring-Wasserstoffatome bei 2.3 und 2.87 (Dubletts, $J_{3,5} = 3$ Hz) sowie der *tert*-Butyl-Gruppen bei 8.63 und 8.67.

Bei Erhöhung der Temperatur verschmelzen die *tert*-Butylsignale und die Absorptionen der Ringprotonen jeweils zu Singulets (vgl. Tab. 1); letztere koaleszieren in Nitrobenzol-*d*₅ als Lösungsmittel bei $T_c = +18^\circ$, woraus wir unter Berücksichtigung der Kopplungskonstante $J_{3,5} = 3$ Hz und der chemischen Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu = 35$ Hz (-6°) eine freie Enthalpie der Aktivierung von 14.5 ± 0.4 kcal/Mol erhielten¹²⁾ (Tab. 2). Diese Schwelle muß der Rotation um die semicyclische C=CH-Bindung in **1** zugeschrieben werden, weil diese Bewegung die getrennte Registrierung der Ringprotonen H³ und H⁵ bei höherer Temperatur verhindert. Eine Aufspaltung

Tab. 1. τ -Werte von **1** und **3**–**6** in Aceton-*d*₆ bei 30 bzw. 40°



	X	R'	R''	C ₆ H ₅	H ³	H ⁵	N-CH ₃	t-Bu ²	t-Bu ⁶
1	CH ^{a)}	CH ₃	CH ₃	—	2.4–3.0 ^{b)}	6.56 ^{c)}	8.66 ^{d)}		
3	\bar{N}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.3–2.9	2.83	3.53	—	8.68	9.06
4	\bar{N}	CH ₃	C ₆ H ₅	2.4–2.9	2.63	2.80 ^{e)}	6.07	8.66	8.71 ^{e)}
5	\bar{N}	CH ₃	CH ₃	—	2.55	2.99 ^{e)}	6.41	8.69	8.69
6^{f)}	\bar{N}	H	C ₆ H ₅	2.3–2.7	g)	2.85 ^{e)}	—	8.64 ^{h)}	8.64 ^{h)}

a) τ (C=CH–N) = 2.63.

b) Bei $+30^\circ$ breite Absorption (vgl. Tab. 2). Bei -50° findet man $\tau = 2.3$ und 2.87 , $J_{3,5} = 3$ Hz.

c) Bei $+30^\circ$ gemittelter τ -Wert. In Pyridin-*d*₅/CD₂Cl₂ (6 : 1) findet man bei -55° zwei N–CH₃-Signale (Abbild.), die bei -46° koaleszieren (Tab. 2).

d) Bei $+30^\circ$ Mittelung der τ -Werte. Bei -50° findet man $\tau = 8.63$ und 8.67 .

e) Diese Zuordnungen H³/H⁵ bzw. t-Bu²/t-Bu⁶ sind nicht gesichert.

f) Neben **6** liegt in Aceton-*d*₆ die *trans*-Azoverbindung **7E** vor. Näheres s. Text.

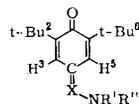
g) Von der C₆H₅-Absorption verdeckt.

h) Die *tert*-Butyl-Gruppen zeigen bei $+30^\circ$ in CD₃CN als Lösungsmittel unterschiedliche τ -Werte: 8.64 und 8.69.

¹¹⁾ Vgl. *M. G. Evans* und *J. DeHeer*, Quart. Reviews [London] **4**, 94 (1950).

¹²⁾ Die ΔG^\ddagger -Werte von **1** hängen nach unseren Feststellungen ungewöhnlich stark vom Lösungsmittel ab. Dies gilt ebenso für die τ -Werte, wobei der des CH-Protons außerdem eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

Tab. 2
Schwellen intramolekularer Bewegungen in **1**, **3**, **4** und **5**.
Messungen bei 60 MHz



	X	R'	R''	Betrachtete Bindung	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c	ΔG_c^+ [kcal/Mol]
1	CH	CH ₃	CH ₃	C=CH	C ₆ D ₅ NO ₂	35 ^{b)} , -6°	+18°	14.5 ± 0.4
3	\bar{N}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C= \bar{N}	C ₆ D ₅ NO ₂	20.0 ^{a)} , 175°	> 175°	> 23.2
4	\bar{N}	CH ₃	C ₆ H ₅	C= \bar{N}	C ₆ D ₅ NO ₂	5.5 ^{a)} , 170°	> 170°	> 24.2
5	\bar{N}	CH ₃	CH ₃	C= \bar{N}	C ₆ D ₅ NO ₂	17.5 ^{b)} , 135°	> 135° ^{c)}	> 21.1
1	CH	CH ₃	CH ₃	=CH- \bar{N}	C ₃ D ₅ N/CD ₂ Cl ₂ (6:1)	3.2 ^{d)}	-46°	12.4 ± 0.2
5	\bar{N}	CH ₃	CH ₃	= \bar{N} - \bar{N}	(CD ₃) ₂ CO bzw. CS ₂	(3.2) ^{e)}	< -95°	< 9.6

a) Chemische Verschiebungsdifferenz der tert.-Butyl-Gruppen.

b) Chemische Verschiebungsdifferenz der Ring-Protonen. $J_{3,5} = 3$ Hz.

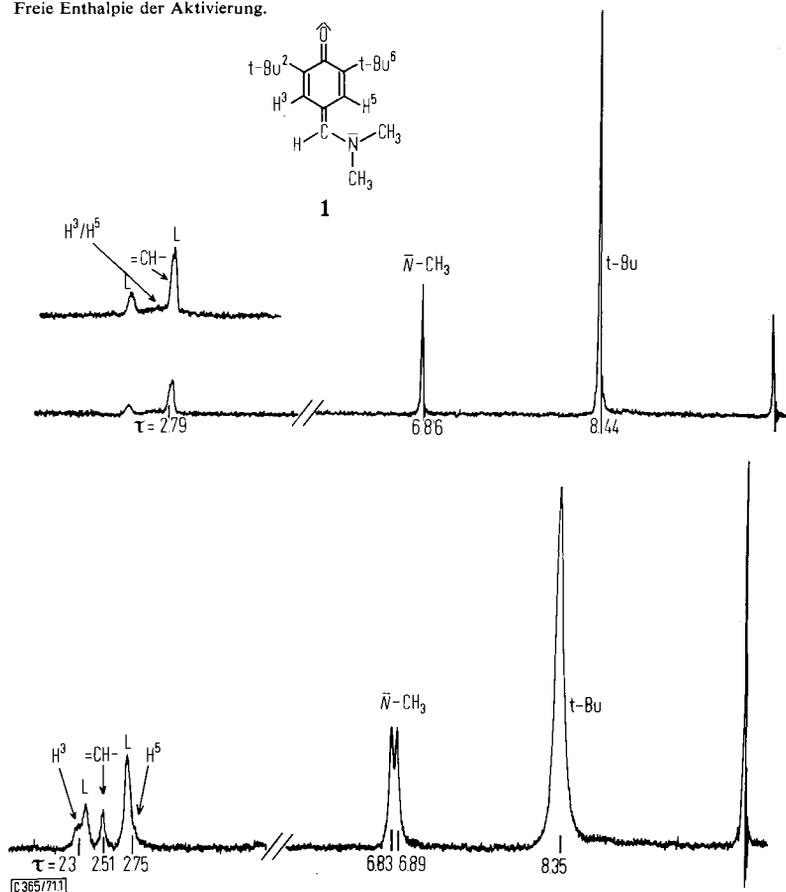
c) Oberhalb 135° wird **5** zersetzt.

d) Chemische Verschiebungsdifferenz der N-CH₃-Gruppen bei -55° (Abbild.).

e) Der Berechnung des oberen Grenzwertes für ΔG_c^+ wurde derselbe $\Delta\nu$ -Wert für die N-CH₃-Gruppen zugrunde gelegt, wie er für **1** bei -55° gefunden wurde.

T_c : Aufspaltungstemperatur.

ΔG_c^+ : Freie Enthalpie der Aktivierung.



¹H-NMR-Spektren von **1** in Pyridin-d₅/CD₂Cl₂ (6:1). Oben bei +30°, unten bei -55°.
L: Unreinheiten der Lösungsmittel

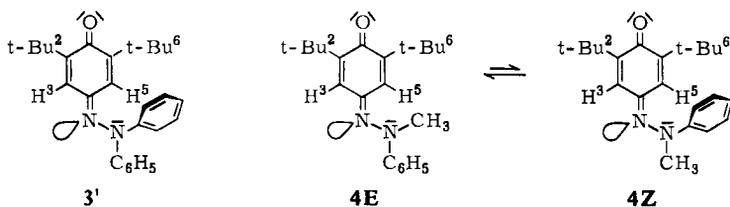
des $N(CH_3)_2$ -Signals bei niedriger Temperatur müßte dagegen auf die ebene Anordnung des π -Systems von **1** im Grundzustand und auf die Verringerung der Drehbarkeit um die $=CH-\bar{N}$ -Valenz zurückgeführt werden. Derartige Aufspaltungen konnten wir bei **1** weder in Aceton- d_6 oder Aceton- d_6 /Toluol- d_8 (1 : 2) bei -100° noch in CS_2 oder CD_2Cl_2 bei -80° feststellen. Erst bei Verwendung von Pyridin- d_5/CD_2Cl_2 (6:1) als Lösungsmittel für **1** fanden wir bei -55° zwei $N-CH_3$ -Signale bei $\tau = 6.83$ und 6.89 (Abbild.), deren Koaleszenz bei $T_c = -46^\circ$ eine $=CH-\bar{N}$ -Schwelle von $\Delta G_c^\ddagger = 12.4 \pm 0.2$ kcal/Mol anzeigt (Tab. 2).

Dieser Befund sowie die im Vergleich zu den Barrieren analoger Enamine^{3,4} überraschend niedrige $C=CH$ -Schwelle von 14.5 kcal/Mol sprechen eindeutig für die erwartete Beteiligung beider Grenzstrukturen **1a** und **1b** am ebenen Grundzustand. Wir schreiben daher dem Cyclohexadien-(2,5)-on-(1)-System elektronenanziehende Eigenschaften zu.

Konformation und Beweglichkeit der 4-Hydrazone-cyclohexadien-(2,5)-one-(1) **3**, **4** und **5**

Die für **1** gefundene $=CH-\bar{N}$ -Schwelle von 12.4 kcal/Mol (Tab. 2) läßt bereits vermuten, daß analoge Hydrazone, z. B. **5**, eine $=\bar{N}-\bar{N}$ -Barriere von schätzungsweise 8 kcal/Mol aufweisen werden, die erst bei Temperaturen unterhalb -100° zu Aufspaltungen der $N(CH_3)_2$ -Signale führen. Dies würde bedeuten, daß bei den Chinonmonohydrazonen die Grenzstruktur **C** nur wenig am Grundzustand beteiligt ist. Diese Schätzung ergibt sich aus der Beobachtung³, daß die ΔG_c^\ddagger -Werte für $=\bar{N}-\bar{N}$ -Rotationen in Hydrazonen um rund 4 kcal/Mol niedriger sind als die Schwellen für den entsprechenden Vorgang an der $=C-\bar{N}$ -Bindung. Diese Betrachtung setzt voraus, daß das π -System der Verbindungen des Typus **5** eben ist, wie dies für das Enamin **1** oben bewiesen wurde.

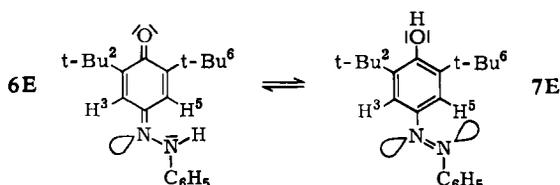
Die letztere Annahme ist in Einklang mit dem Spektrum des Diphenylhydrazons **3**, das im Vergleich zu den anderen Hydrazonen **4**, **5** und **6** in Tab. 1 ein Chinonproton ($\tau = 3.53$, $J_{3,5} = 2.8$ Hz) und eine tert.-Butyl-Gruppe ($\tau = 9.06$) bei auffallend hohen Feldstärken zeigt. Diesen Absorptionen ordnen wir H^5 bzw. die Protonen von t-Bu⁶ zu, denen die Diphenylaminogruppe in **3** zugewandt ist; ist nun einer der Phenylringe aus der Molekülebene herausgedreht (s. Formel 3'), so läßt sich, wie eine Abschätzung des Anisotropie-Einflusses zeigte, die starke Abschirmung von H^5 und



t-Bu⁶ erklären. Aus der Ähnlichkeit der τ -Werte (Tab. 1) der tert.-Butyl-Gruppen und der Protonen H^3 und H^5 des *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazons **4** und des *N,N*-Dimethyl-hydrazons **5** schließen wir ferner, daß bei ersterem hinsichtlich der Rotation

um die $=\bar{N}-\bar{N}$ -Bindung die Konformation **4E** gegenüber **4Z** begünstigt ist; im Falle des Überwiegens von **4Z** sollte man die *t*-Bu⁶-Resonanz bei ähnlich hoher Feldstärke finden wie bei **3**.

N-Monosubstituierte *p*-Benzochinon-monohydrazone sind zur Untersuchung der $=\bar{N}-\bar{N}$ -Rotation und der Umorientierung¹³⁾ am Aza-Stickstoffatom ungeeignet, weil diese Hydrazone in Lösung mit den tautomeren *p*-Hydroxy-azobenzolen im Gleichgewicht stehen¹⁴⁾. Beispielsweise liegen in der Aceton-d₆- sowie der Methanol-d₄-Lösung der von Müller und Ley⁸⁾ beschriebenen Kristalle nach unseren Feststellungen das Hydraxon **6** (Tab. 1) und die *trans*-Azoverbindung **7E** in ungefähr gleicher Menge vor, während in CDCl₃ als Lösungsmittel neben **7E** nur ein sehr geringer Anteil an **6** vorhanden ist¹⁵⁾. Die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen des *N*-CH₃-Derivats **4** und der *N*-H-Verbindung **6** (Tab. 1) legt für letztere ebenso das Überwiegen der *E*-Konformation nahe, wie dies oben für **4E** und **4Z** gezeigt wurde. Die sehr ähnlichen UV-Spektren¹⁵⁾ der *N*-Phenyl-hydrazone **3**, **4** und **6** sind mit den vorgeschlagenen bevorzugten Konformationen **3'**, **4E** und **6E** in Einklang.



Die NMR-Spektren von **3** und **4** zeigen auch bei höherer Temperatur unterschiedliche, nicht-verbreiterte tert.-Butyl-Resonanzen, woraus man untere Grenzwerte der freien Enthalpie der Aktivierung von 23 bzw. 24 kcal/Mol (Tab. 2) für die Umorientierung¹³⁾ am Aza-Stickstoffatom berechnen¹⁶⁾ kann. Aus dem Auftreten zweier Dubletts für H³ und H⁵ im Spektrum von **5** bei 135° und darunter ergibt sich analog ein Grenzwert von 21 kcal/Mol (Tab. 2). Das N(CH₃)₂-Signal dieses Hydrazons in Aceton-d₆ bzw. CS₂ als Lösungsmittel ist auch bei -95° nicht aufgespalten, so daß ΔG_2^\ddagger für die $=\bar{N}-\bar{N}$ -Rotation in **5** kleiner als 9.6 kcal/Mol sein muß (vgl. Tab. 2). Dieses Ergebnis ist mit der oben ausgeführten Abschätzung dieser Schwelle zu ungefähr 8 kcal/Mol in Einklang. Noch niedriger als in **5** dürfte diese Schwelle in den *N*-Phenyl-hydraxonen **3**, **4** und **6** sein, weil hier die Konjugation des freien Elektronenpaares am Amino-Stickstoffatom mit dem *N*-Phenyl-Ring einer Beteiligung der Grenzstruktur C entgegenwirkt.

Diese Befunde lassen unter Berücksichtigung der Literaturangaben über andere Hydrazone^{3,5)} den Schluß zu, daß C am Grundzustand von Chinon-monohydraxonen nicht wesentlich beteiligt ist, und daß die Grenzstruktur B den Bindungsverhältnissen

¹³⁾ Rotation um die =C—N-Bindung oder „Inversion“ über einen linearen Übergangszustand kommen hier in Frage.

¹⁴⁾ Y. P. Kitaev, B. I. Buzykin und T. V. Troepol'skaya, Russ. Chem. Reviews **1970**, 441; vgl. E. Hofer und H. Uffmann, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 3241.

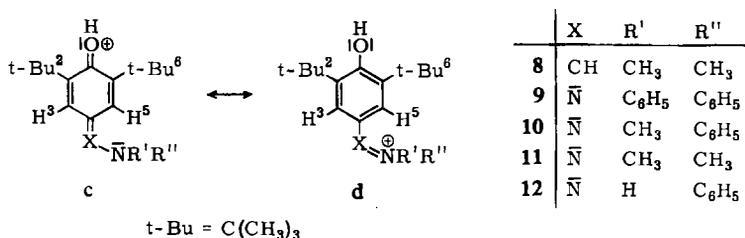
¹⁵⁾ B. Kolb und A. Mannschreck, unveröffentlichte Ergebnisse aus UV-, IR- und ¹H-NMR-Messungen an **6E/7E** und an entsprechenden 4'-Substituierten.

¹⁶⁾ Vgl. A. Mannschreck, R. Radeaglia, E. Gründemann und R. Ohme, Chem. Ber. **100**, 1778 (1967).

recht nahe kommt. Den Grund hierfür sehen wir darin, daß der elektronenanziehende Charakter des Cyclohexadienon-Systems durch die Polarisierung der $C=\bar{N}$ -Bindung im Sinne der Struktur **A** etwa kompensiert wird¹⁷⁾.

Protonierung von 4-Hydrazono- und 4-Aminomethylen-cyclohexadien-(2.5)-onen-(1)

Die ¹H-NMR-Spektren der Hydrazone **3**–**6** und des Enamins **1** in CF_3CO_2H bzw. $CF_3CO_2H/C_3F_7CO_2H$ bei Raumtemperatur unterscheiden sich stark von denen in neutralen Lösungsmitteln. H^3 und H^5 sowie $t-Bu^2$ und $t-Bu^6$ ergeben in saurer Lösung je ein Singulett (Tab. 3), das bei deutlich niedrigerer Feldstärke erscheint als in neutralen Solventien (Tab. 1). Eine besonders ausgeprägte Verschiebung dieser Art erfährt jeweils das $N(CH_3)_2$ -Singulett. Diese Beobachtungen sind mit einer *O*-Protonierung, d. h. dem Vorliegen des Imonium-Ions **8**, bzw. der Diazonium-Ionen¹⁹⁾ **9** bis **12** in Einklang²⁰⁾.



Auch die Tatsache, daß das Diazonium-Ion **9** in $CF_3CO_2H/C_3F_7CO_2H$ (1 : 1) bei -55° zwei tert.-Butyl-Signale ($t-Bu^2$ $\tau = 8.38$ und $t-Bu^6$ $\tau = 8.76$) zeigt, die bei -34° koaleszieren, ist mit der *O*-Protonierung vereinbar; die für diese Umorientierung^{13,21)} am Aza-Stickstoffatom von **9** berechnete Schwelle von $\Delta G_c^\ddagger = 12.0 \pm 0.3$ kcal/Mol ist nämlich weit niedriger als die entsprechende Barriere (>23.2 kcal/Mol, Tab. 2) im unprotonierten Hydrazon **3**. Umgekehrt ist die Schwelle für die $=\bar{N}-\bar{N}$ -Rotation²²⁾ im Diazonium-Ion **11** mit $\Delta G_c^\ddagger = 15.3 \pm 0.3$ kcal/Mol erwartungsgemäß weit höher als die entsprechende Barriere (<9.6 kcal/Mol, Tab. 2) in **5**. Die genannte Schwelle von 15.3 kcal/Mol ermittelten

¹⁷⁾ Die Betrachtung der analogen Chinonanile¹⁸⁾ ergibt keine sichere Aussage zu diesem Problem.

¹⁸⁾ A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron [London] **23**, 3723 (1967); H. Kessler und D. Leibfritz, ebenda **26**, 1805 (1970).

¹⁹⁾ Die Grenzstrukturen **8d** bis **12d** stellen Imonium- bzw. Diazonium-Ionen dar; vgl. die Alkoxydiazonium-Ionen von S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber. **102**, 2093 (1969). Die *O*-Alkylierung von **3** unter Bildung eines Alkoxyphenyldiazonium-Ions ist uns bisher nicht gelungen.

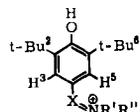
²⁰⁾ Zur Protonierung von Enaminen und Hydrazonen vgl. G. A. Olah, A. M. White und D. H. O'Brien, Chem. Reviews **70**, 561 (1970), S. 589; J. Elguéro, R. Jacquier und G. Tarrago, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3099.

²¹⁾ Bei dem an **9** beobachteten Vorgang kann es sich nicht um eine Deprotonierung mit anschließender Umorientierung am Aza-Stickstoffatom von **3** und dessen Reprotonierung handeln, weil der letztere Prozeß, wie oben erwähnt, *langsamer* abläuft als der an **9** beobachtete Vorgang.

²²⁾ Bei dem an **11** beobachteten Vorgang könnte es sich auch um eine Deprotonierung mit anschließender Rotation um die $=\bar{N}-\bar{N}$ -Bindung von **5** und dessen Reprotonierung handeln. Diese Möglichkeit konnten wir bisher nicht ausschließen.

wir an den beiden $N-CH_3$ -Singulets²³⁾ ($\tau = 5.70$ und 5.82 , -10°) von **11** in $CF_3CO_2H/C_3F_7CO_2H$ (1 : 2), die bei $+16^\circ$ koaleszierten. Diese Beobachtung zeigt gleichzeitig, daß die drei Valenzen des Amino-Stickstoffatoms in **11** (und damit wahrscheinlich in allen hier untersuchten Kationen) in der Ebene des Cyclohexadienon-Systems liegen.

Tab. 3
 τ -Werte der Kationen **8** bis **12** in $CF_3CO_2H/C_3F_7CO_2H^a)$
bei 30 bzw. 40°



	X	R'	R''	C_6H_5	H^3, H^5	$N-CH_3$	t-Bu ² , t-Bu ⁶
8	CH ^{b)}	CH ₃	CH ₃	—	2.14	6.13	8.45
9	\bar{N}	C_6H_5	C_6H_5	2.1–2.5	c)	—	8.60
10	\bar{N}	CH ₃	C_6H_5	2.1–2.3	c)	5.41	8.56
11	\bar{N}	CH ₃	CH ₃	—	2.14	5.74	8.50
12	\bar{N}	H	C_6H_5	1.8–2.5	1.78	—	8.43

a) Mischungsverhältnis 1 : 1 bei **9** und **10** bzw. 2 : 1 bei **8**, **11** und **12**.

b) $\tau (=CH-N) = 1.42$.

c) Von der C_6H_5 -Absorption verdeckt.

Eine Protonierung der Chinon-monohydrazone am Aza-Stickstoffatom halten wir für wenig wahrscheinlich, weil die dabei entstehenden N -Amino-imonium-Ionen voraussichtlich ähnlich hohe $C=\bar{N}$ -Schwellen zeigen würden wie die normalen Imonium-Ionen mit >30 kcal/Mol²⁴⁾. Protonierung am Amino-Stickstoffatom scheidet aus, weil das dabei aus **5** entstehende Kation nicht die oben beschriebenen zwei $N-CH_3$ -Singulets bei $\tau = 5.70$ und 5.82 und deren Koaleszenz zeigen könnte. Auch die erwähnten Verschiebungen der Ringprotonen-Signale und der tert.-Butyl-Resonanzen nach niedrigerer Feldstärke wären beim Angriff des Säureprotons am Amino-Stickstoffatom nicht verständlich²⁵⁾.

Letzteres gilt in gleicher Weise für eventuelle C -Protonierungen der untersuchten Cyclohexadienone, etwa in 2-, 4- oder 6-Position. Zudem müßten in den Spektren zusätzliche CH-Absorptionen auftreten.

Wie die Protonierung erfolgt auch die Koordination von $Eu(DPM)_3$ ²⁶⁾ am Carbonylsauerstoff von **1**. Die induzierten Verschiebungen²⁷⁾ $S/5$ in CD_2Cl_2 bei 30° betragen²⁸⁾ : 1.43, $C(CH_3)_3$; 0.78, H^3/H^5 ; 0.44, $=CH-N$; 0.31, $N(CH_3)_2$. Diese Werte zeigen, daß das Europiumatom in weiter Entfernung von der Dimethylaminogruppe und in großer Nähe zu den tert.-Butylresten, also am O-Atom von **1**, angelagert wird.

²³⁾ Hierbei handelt es sich nicht um ein durch Spin-Kopplung, etwa mit einem NH-Proton, entstandenes Dublett, weil der Abstand der beiden Signale bei Zusatz von etwas Benzol ansteigt.

²⁴⁾ A. Krebs, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1971, S. 138; vgl. A. Krebs und J. Breckwoldt, Tetrahedron Letters [London] 1969, 3797.

²⁵⁾ Lediglich im Falle der Protonierung der NH-Verbindung **6** bzw. der OH-Verbindung **7** müssen wir neben der angegebenen Struktur **12** weitere Tautomere in Betracht ziehen.

²⁶⁾ Zur Anlagerung von Tris(dipivaloylmethanato)-lanthaniden-Komplexen an Aldehyde und Ketone vgl. C. Beauté, Z. W. Wolkowski, J. P. Merda und D. Lelandais, Tetrahedron Letters [London] 1971, 2473; P. Kristiansen und T. Ledaal, ebenda 1971, 2817; dort weitere Literatur.

²⁷⁾ Die induzierte Verschiebung S sei definiert durch $\tau - \tau_{Eu(DPM)_3}$ für äquimolare Mengen von **1** und $Eu(DPM)_3$.

²⁸⁾ Die $C(CH_3)_3$ - und $N(CH_3)_2$ -Signale sind bei 30° Singulets; das letztere spaltet bei -80° auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Frau G. Rissmann danken wir für ihre experimentelle Mithilfe.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden am Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Zur Methodik der Messungen bei variabler Temperatur vgl. I. c.²⁹⁾. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2.6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (1) (6⁷⁾): Schmp. 171 bis 172° (Lit.: 158–159°⁶⁾, 173–175°⁷⁾).

EDA-Komplex aus p-Benzochinon-monodiphenylhydrazon (2) und Hydrochinon (vgl. I. c.¹⁰⁾): Schmp. 142–143° (Lit.¹⁰⁾: 136°). — IR (KBr): 1565, 1585 und 1625/cm sowie sehr breite OH-Absorption. — UV (Äthanol): 263 nm ($\epsilon = 10550$), 278 (10100), 440 (37600). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton): $\tau = 2.29$ (s, OH; Hydrochinon), 3.28 (s, CH; Hydrochinon), 2.2–2.8 (m, C_6H_5 und H^3 ; 2), 3.6 (m, H^2 ; 2), 3.9 (m, H^6 ; 2) und 4.0 (m, H^5 ; 2), wobei $J_{2,3} = 10$, $J_{2,6} = 2$, $J_{3,5} = 2$ und $J_{5,6} = 10$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (329.4) Ber. C 76.58 H 5.20 N 8.51 Gef. C 76.34 H 5.32 N 8.34

2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon-4-diphenylhydrazon (3): 2.2 g (10 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in 30 ccm Äthanol wurden zu 2.2 g (10 mMol) 1.1-Diphenyl-hydraziniumchlorid in 30 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser gegeben. Nach 2 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 2.5 g (65%) gelbe Nadeln, Schmp. 145–146°. — IR (CHCl_3): 1560, 1598, 1605, 1620 und 1640/cm. — UV (Äthanol): 265 nm ($\epsilon = 12300$), 284 (12000), 438 (12900).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (386.5) Ber. C 80.79 H 7.82 N 7.25 Gef. C 80.63 H 8.04 N 7.44

2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon-4-methylphenylhydrazon (4): 1.1 g (5 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in 10 ccm Äthanol wurden mit 0.7 g (6 mMol) 1-Methyl-1-phenylhydrazin in 5 ccm Äthanol versetzt. Nach 2 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der rote, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Petroläther zu roten Kristallen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 1.2 g (75%) hellrote Kristalle, Schmp. 125°. — IR (CHCl_3): 1567, 1600, 1610, 1630 und 1640/cm. — UV (Äthanol): 263 nm ($\epsilon = 10980$), 429 (12000).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (324.4) Ber. C 77.73 H 8.70 N 8.63 Gef. C 77.46 H 8.72 N 8.63

2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon-4-dimethylhydrazon (5): 2.2 g (10 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in 20 ccm absol. Methanol versetzte man mit 1.9 g (20 mMol) 1.1-Dimethyl-hydraziniumchlorid in 10 ccm absol. Methanol. Die Mischung verfärbte sich allmählich von orangegeblich nach dunkelrot. Sie blieb über Nacht stehen und wurde direkt auf Dünnschichtplatten (Kieselgel HF₂₅₄ der Fa. Merck, Darmstadt) aufgetragen. Nach Entwickeln mit Benzol/Äthanol (95:5) kratzte man die gelbe Fraktion mit R_F 0.65 ab und eluierte mit absol. Methanol. Die Lösung wurde sofort im Rotationsverdampfer ohne Erwärmen eingengt, wobei sich 0.2–0.5 g (7–20%) gelbe Kristalle mit Schmp. 102–104° bildeten. (Bei langsamem oder unvorsichtigem Arbeiten blieb jedoch nach Entfernen des Methanols ein gelbbraunes Öl zurück, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus verunreinigtem 5 bestand. Aus diesem Öl konnte durch Umkristallisieren kein reines Hydrazon gewonnen werden.) — IR (CHCl_3): 1558, 1594, 1615, 1620 und 1640/cm. — UV (Äthanol): 263 nm ($\epsilon = 5750$), 395 (33000).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (262.4) Ber. C 73.24 H 9.99 N 10.68 Gef. C 73.27 H 9.97 N 10.60

²⁹⁾ A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. 100, 335 (1967).