

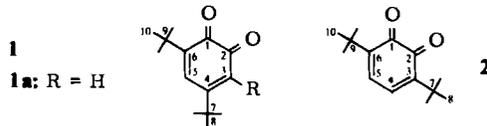
## Notiz zur Zuordnung von $^{13}\text{C}$ -Signalen in sterisch gehinderten *o*-Chinonen <sup>1)</sup>

Stefan Berger <sup>\*1)</sup> und Anton Rieker <sup>\*\*1)</sup> \*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg <sup>\*1)</sup>, und  
 Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen-1 <sup>\*\*1)</sup>

Eingegangen am 11. Februar 1976

Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren *tert*-butyl-substituierter *o*-Chinone **1** (R = H, Cl, Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>) trafen wir die Zuordnung  $\delta_{\text{C-6}} > \delta_{\text{C-4}}$  <sup>2)</sup> aufgrund der Annahme eines im Vergleich zur  $\pi$ -Elektronendichte wirksameren „alternierenden induktiven Effektes“ <sup>3)</sup>. Für das unsubstituierte *o*-Benzochinon leiteten Philipsborn und Mitarb. <sup>4)</sup> aus  $^{13}\text{C}$ -[<sup>1</sup>H]-Doppelresonanzexperimenten



die Reihenfolge  $\delta_{\text{C-4}} > \delta_{\text{C-6}}$  ab, die mit der  $\pi$ -Elektronenverteilung in *o*-Chinonen korreliert. Die Autoren <sup>4)</sup> schlossen daraus, daß auch für die Chinone **1** die Zuordnung für C-4 und C-6 vertauscht werden müsse. Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn für diese sterisch stark gehinderten Verbindungen die für *tert*-Butylgruppen üblichen Verschiebungsinkremente gültig bleiben und wenn der Substituent R die  $\pi$ -Elektronendichte nicht ändert <sup>5)</sup>. Zur Klärung ersterer Frage haben wir weitere NMR-Untersuchungen an **1a** durchgeführt und zusätzlich das symmetrisch substituierte 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (**2**) vermessen.

Tab.:  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen von **1a** und **2** ( $\delta$  in ppm gegen TMS) in CDCl<sub>3</sub> (1.5 M)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
<b>1a</b>	179.5	180.4	121.4	162.7	133.0	149.2	35.5	28.7	34.9	27.4
<b>2</b>	180.9	180.9	149.5	134.0	134.0	149.5	34.8	29.0	34.8	29.0

Die  $^{13}\text{C}$ -Signale von **2** lassen sich aufgrund der Symmetrie und mittels Off-resonance-Messungen eindeutig festlegen (Tab.). Berechnet man daraus die chemischen Verschiebungen von **1a** über die Inkremente der *tert*-Butylgruppe ( $\Delta\delta = 20$  ppm für  $\alpha$ -C-Atome,  $-5$  ppm für  $\beta$ -C-Atome <sup>2)</sup>), dann erhält man die Reihung  $\delta_{\text{C-4}} > \delta_{\text{C-6}}$  und  $\delta_{\text{C-3}} < \delta_{\text{C-5}}$ .

Zur weiteren Bestätigung wurden  $^{13}\text{C}$ -T<sub>1</sub>-Messungen durchgeführt, da C-Atome – dipolare Relaxation vorausgesetzt – umso besser relaxieren sollten, je näher sie zu Protonen stehen. Das C-Atom mit der längsten Relaxationszeit von 62.5 s muß dann C-1 zugehören; es folgt C-2 mit 38.6 s (1 Proton in 1,3-Nachbarschaft). Für das C-Atom 6 (9 *tert*-Butylprotonen in 1,4-, 1 Proton

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, XXII; XXI. Mitteil.: A. Nishinaga, T. Itahara, T. Matsuura, S. Berger, G. Henes und A. Rieker, Chem. Ber. 109, 1530 (1976).

<sup>2)</sup> S. Berger und A. Rieker, Tetrahedron 28, 3123 (1972).

<sup>3)</sup> A. Rieker und S. Berger, Org. Magn. Reson. 4, 857 (1972).

<sup>4)</sup> R. Hollenstein und W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 56, 320 (1973).

<sup>5)</sup> Vgl. auch S. Berger und A. Rieker in S. Patai: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, S. 163, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1974.

in 1,3-Nachbarschaft) ergibt sich  $T_1 = 28.4$  s, für das C-Atom 4 (9 *tert*-Butylprotonen in 1,4-, 2 Protonen in 1,3-Nachbarschaft)  $T_1 = 23.6$  s, in Übereinstimmung mit der Tab. <sup>61</sup>.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von C-3 und C-5 erfolgte durch Single-Frequency-Entkopplung von den zugehörigen Protonen 3-H und 4-H, deren Shift-Lagen bekannt sind (s. unten). Die gefundene Reihenfolge der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen ( $\delta_{\text{C-5}} > \delta_{\text{C-3}}$ ) entspricht derjenigen der Protonenresonanzen, was auch für andere Chinone zutrifft <sup>41</sup>.

Die relative Folge der  $^{13}\text{C}$ -Signale der *tert*-Butylgruppen ergab sich wieder aus der Single-Frequency-Entkopplung, die hier zum Ziel führte, obwohl die Protonenresonanz-Signale der beiden *tert*-Butylgruppen nur 3 Hz getrennt sind. Die Tieffeld- $^{13}\text{C}$ -Resonanz korreliert mit der Hochfeld-Protonenresonanz und umgekehrt.

Die schon früher getroffenen Protonenshift-Zuordnungen <sup>7)</sup> wurden jetzt durch eine Lanthanidenshift-Untersuchung an **1a** bestätigt. Nach der Methode gleicher Substratkonzentration (0.39 M) wurde mit steigenden Mengen an  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  vermessen. Das Verhältnis von Lanthaniden- zu Substratkonzentration variierte zwischen 0 und 0.44. Die auf 1:1-Komplexierung extrapolierten Differenzen  $\Delta$  der chemischen Verschiebungen  $\delta$  betragen:  $\Delta$  1.71 ppm ( $\delta = 1.23$  ppm), 2.63 (1.28), 7.74 (6.23) und 2.25 (6.99). Da das Lanthaniden-Ion auf einer Linie zwischen den beiden Sauerstoffatomen komplexiert wird <sup>8)</sup>, müssen die jeweils am stärksten verschobenen Linien der *tert*-Butylgruppe an C-6 ( $\delta$  1.28) bzw. dem Proton 3-H ( $\delta$  6.23) zugeordnet werden, während die jeweils schwächer verschobenen Signale der weiter entfernten *tert*-Butylgruppe an C-4 ( $\delta$  1.23) und dem Proton 5-H ( $\delta$  6.99) zukommen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die ursprünglich für **1a** gegebene Zuordnung  $\delta_{\text{C-6}} > \delta_{\text{C-4}}$  <sup>2)</sup> vertauscht werden muß. Es bestehen also für **1a** und **2** dieselben Verschiebungsregelmäßigkeiten wie für das unsubstituierte *o*-Chinon <sup>4)</sup>; die Inkremente für die *tert*-Butylgruppe sind nicht außergewöhnlich. Neben heteronuclearen Doppelresonanzexperimenten eignen sich  $T_1$ -Messungen ausgezeichnet zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzen in Chinonen des Typs **1**.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian-A60, 37°C,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm) bezüglich TMS als innerem Standard.

– <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL-100-15,  $\text{CDCl}_3$ ; 12-mm-Röhrchen; 5-mm-Röhrchen für Single-Frequency-Entkopplung. Für  $T_1$ -Messungen (entgaste Proben) wurden zylindrische Glaseinsätze der Fa. Wilmad verwendet.

Die Chinone **1a** und **2** wurden nach Lit. <sup>9-11)</sup> bereitet. Die Darstellung von 3,6-Di-*tert*-butylbrenzcatechin aus Brenzcatechin <sup>11)</sup> mittels Isobuten/Titanbrenzcatechinat verlief nur unvollständig. Daher wurde das Alkylierungsprodukt destilliert (Sdp. 141–145°C/5 Torr) und das Destillat mit 2 N NaOH extrahiert. Der organische Anteil wurde in Benzol aufgenommen und die wäßrige Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolfraktionen wurden mit überschüss.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in 2 N NaOH direkt zu **2** oxidiert: 1–2% (bez. auf Brenzcatechin) vom Schmp. 202°C [nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petroläther/Aceton (70:30:3 ml)].

<sup>61)</sup> Zur Diskussion der Anisotropie der molekularen Beweglichkeit in Chinonen mittels  $^{13}\text{C}$ -Relaxationszeitmessungen vgl. S. Berger, H. Geisel und A. Mbonimana, in Vorbereitung.

<sup>7)</sup> A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 547 (1969).

<sup>8)</sup> Die exakte Berechnung ist nicht durchführbar, da 4 Meßgrößen drei unabhängigen Parametern angepaßt werden müßten.

<sup>9)</sup> G. W. Rotermund in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/1b, S. 751, Thieme, Stuttgart 1975.

<sup>10)</sup> N. L. Komissarova, I. S. Belostotskaya, E. V. Dzhuryan und V. V. Ershov, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1973**, 1380 [C. A. **79**, 115255k (1973)].

<sup>11)</sup> I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, E. V. Dzhuryan und V. V. Ershov, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1972**, 1594 [C. A. **77**, 151588p (1972)].