

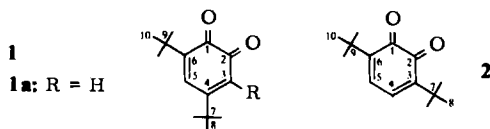
Notiz zur Zuordnung von ^{13}C -Signalen in sterisch gehinderten *o*-Chinonen ¹⁾

Stefan Berger ^{*1)} und Anton Rieker ^{**1)} *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg ^{*1)}, und
 Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen-1 ^{**1)}

Eingegangen am 11. Februar 1976

Für die ^{13}C -NMR-Spektren *tert*-butyl-substituierter *o*-Chinone **1** (R = H, Cl, Br, C₆H₅, NO₂) trafen wir die Zuordnung $\delta_{\text{C-6}} > \delta_{\text{C-4}}$ ²⁾ aufgrund der Annahme eines im Vergleich zur π -Elektronendichte wirksameren „alternierenden induktiven Effektes“ ³⁾. Für das unsubstituierte *o*-Benzochinon leiteten Philipsborn und Mitarb. ⁴⁾ aus ^{13}C -[¹H]-Doppelresonanzexperimenten



die Reihenfolge $\delta_{\text{C-4}} > \delta_{\text{C-6}}$ ab, die mit der π -Elektronenverteilung in *o*-Chinonen korreliert. Die Autoren ⁴⁾ 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 π -Elektronendichte nicht ändert ⁵⁾. 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}C -Chemische Verschiebungen von **1a** und **2** (δ in ppm gegen TMS) in CDCl₃ (1.5 M)

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

Die ^{13}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 α -C-Atome, -5 ppm für β -C-Atome ²⁾), 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}C -T₁-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

¹⁾ 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).

²⁾ S. Berger und A. Rieker, Tetrahedron 28, 3123 (1972).

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

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

⁵⁾ 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. ⁶¹.

Die Zuordnung der ^{13}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}C -Resonanzen ($\delta_{\text{C-5}} > \delta_{\text{C-3}}$) entspricht derjenigen der Protonenresonanzen, was auch für andere Chinone zutrifft ⁴¹.

Die relative Folge der ^{13}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}C -Resonanz korreliert mit der Hochfeld-Protonenresonanz und umgekehrt.

Die schon früher getroffenen Protonenshift-Zuordnungen ⁷⁾ 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 Δ der chemischen Verschiebungen δ betragen: Δ 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 ⁸⁾, müssen die jeweils am stärksten verschobenen Linien der *tert*-Butylgruppe an C-6 (δ 1.28) bzw. dem Proton 3-H (δ 6.23) zugeordnet werden, während die jeweils schwächer verschobenen Signale der weiter entfernten *tert*-Butylgruppe an C-4 (δ 1.23) und dem Proton 5-H (δ 6.99) zukommen.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian-A60, 37°C, CDCl_3 , δ (ppm) bezüglich TMS als innerem Standard.

– ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100-15, 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. ⁹⁻¹¹⁾ bereitet. Die Darstellung von 3,6-Di-*tert*-butylbrenzcatechin aus Brenzcatechin ¹¹⁾ 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)].

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

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

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

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

¹⁰⁾ 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)].

¹¹⁾ 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)].