

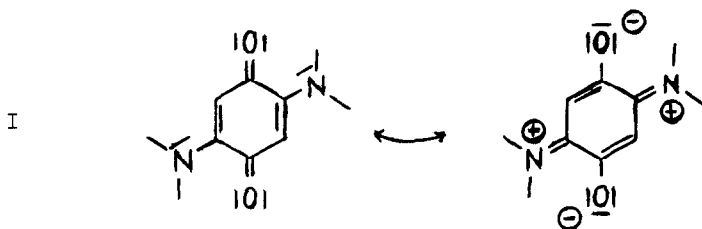
PROTONENRESONANZSPEKTREN VON AMINOCHINONEN⁺)

Siegfried Dähne, Johannes Ranft und Heinz Paul

Institut für Optik und Spektroskopie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Institut de Physique de l'Université de Genève⁺⁺⁾ und
II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received 28 September 1964)


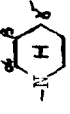
In einer soeben erschienenen Arbeit von Wallenfels und Draper (1) "Der Einfluß der Substituenten auf Elektronen- und Schwingungsspektren von Aminochinonen" schlußfolgern die Autoren, daß die 2,5-Diamino-benzochinone-(1,4) im Grundzustand echte Chinon-Strukturen besitzen. Bindungsordnungen und -längen sollen sich nur wenig von den entsprechenden Werten des para-Benzochinons unterscheiden. Demgegenüber fassen Dähne und Paul (2) die Diaminobenzochinone in Analogie zum 1,5-Diaminonaphthochinon-(2,6) (3) als Quadrupol-Merocyanine auf, die durch eine gegenläufige Kopplung von zwei Trimethin-merocyaninen entstanden zu denken und demzufolge durch die Grenzstrukturen I zu beschreiben sind.



⁺) Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Berlin, 2.-5. Sept. 1964.

⁺⁺⁾ J. Ranft, als Gast vom Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig.

Tabelle 1
 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER AMINOCHINONE I
 τ (ppm) in CDCl_3 +)

Nr.	Substituenten	$\text{CH}_{\text{arom.}}$ Protonen	Alkylgruppen α β, γ	N-H Protonen
Ia	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	4,68 ^x	-	2,60-2,75 ^x
Ib	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,72	7,10 ^o	2,25 ^x
Ic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,68	6,81	-
Id		4,72	6,35 8,06	-
Ie		4,48	6,38 8,33	-
If	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	4,09	7,80	-

+) bezogen auf Tetramethylsilan $\tau = 10,0$ (ppm)

x) in Dimethylsulfoxid

o) Dublett infolge Kopplung mit -NH, J = 5,4 [Hz]

Tabelle 2
 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN τ (ppm) TYPISCHER VERGLEICHSSUBSTANZEN

Nr.	Substituenten	Quellen- angabe	CH _{arom.} Protonen	Alkylgruppen α β, γ	N-H Protonen
II	Benzol	7	2,63	-	-
III	Anilin	5,6	3,41	-	5,2-6,5 ^{o)}
IV	Chinon-(1,4)	5	3,24	-	-
V	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ Trimethin- cyanin	8 x)	2-CH 1,3-CH 4,87 2,20	6,75 -	-
VI ^a	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$ Pentamethin- cyanin	8 x)	2,4-CH 1,5-CH 3-CH 4,31 2,24 2,45	6,39 7,95	-
b	$\begin{matrix} \text{H} & \delta \\ & \\ \text{N} & \text{H} \end{matrix}$ Pentamethin- cyanin	8 x)	4,19 2,44 2,30	6,46 8,28	-
VII	1,5-Diamino-naphtho- chinon-(2,6)	3 +)	3,7-CH 4,8-CH 3,95 2,20	-	2,70
VIII	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{N} \end{matrix}$	5,6	-	7,26 8,38	4,9-7,1 ^{o)}
IX	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{N} \end{matrix}$	5,6	-	7,31 8,51	4,9-7,1 ^{o)}

o) Lösungsmittel- und konzentrationsabhängig

x) in CDCl₃

+) in Dimethylsulfoxid

Drittens sind die chemischen Verschiebungen der N-H-Protonen in unsubstituierten und Monoalkyl-aminochinonen (Tab. 1, Ia., b. Tab. 2, VII) gegenüber denen anderer Amine (z.B. III, VIII, IX) stark vermindert. Sie liegen in der Größenordnung von Säureamiden, den starken Elektronenabzug von den Stickstoffatomen beweisend.

In dem Zusammenhang ist kurz auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, die an VII zunächst vermutet wurden (3). Wiederholungen der Protonenresonanzmessungen von VII, sowie sorgfältige Messungen an Ia und dem entsprechenden, leichter löslichen 3,6-Dichlor-2,5-diamino-benzochinon-(1,4)⁺ ergaben jedoch keinen Anhaltspunkt für das Auftreten von zwei verschiedenen NH₂-Resonanzabsorptionssignalen. Demzufolge sind - im Gegensatz zu der Auffassung von Wallenfels und Draper (1) - innermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Ausbildung eines Fünfringes führen müßten, sehr unwahrscheinlich. Damit übereinstimmend wird bei vergleichbaren Verbindungen, die Wasserstoffbrücken über einen sterisch begünstigten Sechsring ausbilden können, die NH-Verschiebung wesentlich stärker, auf negative Werte zwischen $\tau = -0,5$ bis $\tau = -2,0$ ppm, vermindert (11).

Bei Zusatz von Wasser zu einer Dimethylsulfoxidlösung von VII trat nach unseren Versuchen keine Änderung der chemischen Verschiebung auf. Daher sind auch zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenbindungen weitgehend auszuschließen. Dies ist in Übereinstimmung mit der von Wallenfels und Draper gefundenen Unabhängigkeit der NH-Valenzschwingung der Bis-Monoalkylamino-benzochinone von der Art des Lösungsmittels und von der Konzentration. Das Auftreten von nur einer NH₂-Resonanzabsorptionslinie in den Protonenresonanzspektren der Diaminochinone ist überraschend und kann noch nicht als endgültig geklärt angesehen werden. Unter Umständen handelt es sich um eine relativ starke innere Rotation der -NH₂-Gruppen.

⁺ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Welfle, Organisch-Chemisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin sehr herzlich für die Überlassung dieses Präparates.

Der vierte und überzeugendste Beweis für die hohe Beteiligung der quadrupolaren Struktur I am Grundzustand ist das Vorhandensein einer gehinderten inneren Rotation in den Dialkylaminochinonen, die durch die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzspektren eindeutig nachweisbar ist. Durch Auswertung dieser Spektren erhält man Aktivierungsenergien der gehinderten inneren Rotation in der Größenordnung von 10 [kcal/Mol] (für Ic = (14,0 \pm 3), für Id = (10,6 \pm 3) [kcal/Mol] in CDCl₃). Da im Fall der kernunsubstituierten Diaminochinone eine sterische Hinderung ausgeschlossen ist, muß diese Hemmung auf eine Erhöhung der Bindungsordnung der C-N-Bindung zurückzuführen sein. Die Aktivierungsenergien der Rotation liegen wiederum in der Größenordnung, wie sie von Scheibe et al. (12) und von uns (13) für einfache Polymethincyaninfarbstoffe bestimmt wurden. Sie sind 5-10 mal so groß wie die Rotationsbarrieren von Alkylaminen mit reinen C-N-Einfachbindungen.

Die Quadrupolstruktur im Grundzustand der 2,5-Diamino-benzochinone-(1,4) ist damit eindeutig gesichert. Infolge des starken Elektronenabzugs von den Stickstoffatomen sind die N-H-Protonen der Bis-Monoalkylamino-chinone sauer (14) und demzufolge im Infrarotspektrum die NH-Valenz- und NH-Deformationsschwingungen von Normalwerten bei 3300-3500 cm⁻¹ und 1550-1650 cm⁻¹ nach Werten um 3250 cm⁻¹ und um 1500 cm⁻¹ vermindert. Die Annahme zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist nicht unbedingt notwendig. Die C=O-Valenzschwingung könnte auf Grund unserer Ergebnisse, und in Übereinstimmung mit der bekannten Regel, daß bei Frequenzverminderungen von C=O-Valenzschwingungen notwendigerweise Intensitätserhöhungen zu erwarten sind, eine der intensiven Banden unterhalb 1600 cm⁻¹ zuzuordnen sein. Die Bande um 1630 cm⁻¹ könnte der C=N-Valenzschwingung zugehören, die bei Polymethincyaninen an der gleichen Stelle liegt (15). Letztere Zuordnung wird durch ¹⁵N-Substitution noch zu beweisen sein.

Den bisherigen Ausführungen ordnet sich das Diaminochinon mit zwei Äthylenimino ringen (Tab. 1, If) nicht ein. Die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen ist in Richtung höherer Aromatizität vermindert. Damit übereinstimmend nimmt die chemische Verschiebung der Äthylenprotonen bezogen auf Äthylenimin nur relativ geringfügig von $\tau = 8,38$ (ppm) (5) nach $\tau = 7,80$ (ppm) ab. Ihre Resonanzabsorptionslinie spaltet bis -40°C nicht auf. noch verbreitert sie sich, eine wesentlich ungehin-

dertere innere Rotation anzeigend. Parallel zu den Befunden liegt die C=O-Valenzschwingung des 2,5-Bis-äthylenimino-benzochinons-(1,4) und auch der kernhalogenierten Bis-äthyleniminochinone (Vergl. (1)) wieder bei höheren Frequenzen und die Lichtabsorption ist gegenüber allen anderen, bekannten Diaminochinonen stark hypsochrom verschoben.

Wir werden über die Deutung der Aminochinonspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich, die auf Grund der quantenmechanischen Berechnungen der Quadrupol-Merocyane (4) möglich geworden ist, an anderer Stelle berichten.

Die Protonenresonanzmessungen wurden an einem VARIAN-Kernresonanzspektrometer -A-60 durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. A. Malera und Fräulein V. Klopstein vom Forschungslaboratorium der VARIAN-AG in Zürich sehr herzlich für die Aufnahme der Spektren. Der eine von uns [J.R.] dankt dem SCHWEIZER NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN, durch dessen finanzielle Unterstützung die Arbeit am Physikalischen Institut der Universität Genf möglich wurde.

Literaturverzeichnis

- (1) K.Wallenfels und W.Draper, Tetrahedron 20, 1889 (1964)
- (2) S.Dähne und H.Paul, Veröff.2.Internat.Farbensymposium, Elmau/Mittenwald, erschienen im März 1964
- (3) S.Dähne und H.Paul, Chem.Ber. 97,1625 (1964)
- (4) D.Leupold und S.Dähne, Theor.Chim.Acta, zum Druck eingesandt
- (5) G.van Dyke Tiers, Characteristic nuclear magnetic resonance shielding values, Minnesota Mining and Manufacturing Comp.St.Paul, Project 737602
- (6) N.F.Chamberlain, Analyt.Chem. 31, 56 (1959)
- (7) N.S.Bhacca, D.P.Hollis, L.F.Johnson und E.A.Pier, NMR Spectra Catalog, Varian Associates (1963)
- (8) S.Dähne und J.Ranft, Z.physik.Chem.(Leipzig) 224,65(1963)
- (9) D.Leupold, Z.physik.Chem.(Leipzig) 223,405 (1963)
- (10) B.P.Dalley und J.N.Shoolery, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3977 (1955)
- (11) G.O.Dudek, R.H.Holm, J.Amer.chem.Soc. 84,2691 (1962)
- (12) G.Scheibe, C.Jutz, W.Seiffert und D.Grosse, Angew.Chem. 76, 270 (1964)
- (13) J.Ranft und S.Dähne, Helv.chim.Acta 47, 1160 (1964)
- (14) K.Wallenfels und W.Draper, Liebigs.Ann. 667,55 (1963)
- (15) S.Dähne, Mber.Dt.Akad.Wiss. 5, 567 (1963)