

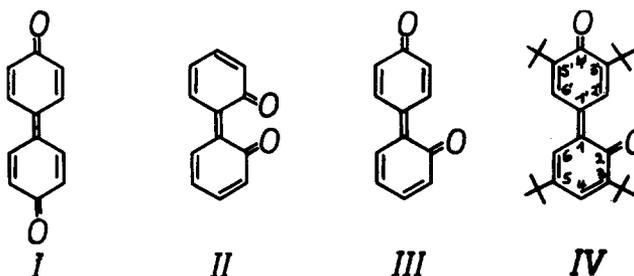
DIREKTER NACHWEIS DER ROTATION UM DIE ZENTRALE C-C-
DOPPELBINDUNG IM 3,3',5,5'-TETRA-TERT.-BUTYL-DIPHENO-
CHINON-(2,4') DURCH NMR-SPEKTROMETRIE (1)

Horst Kessler und Anton Rieker

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 10 August 1966)

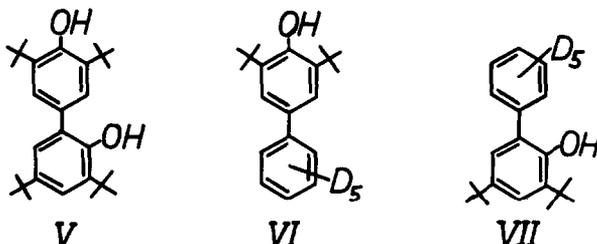
JE nach der Lage der Ringverknüpfung relativ zu den beiden Oxosauer-
erstoffen lassen sich theoretisch drei isomere Diphenochinone formu-
lieren; I (para-para), II (ortho-ortho) und III (ortho-para).



Verbindungen der Art I und II sind schon länger bekannt; dagegen
sind Substanzen des Typs III mit gesicherter Struktur unseres Wissens
am Diphenylsystem selbst bisher nicht beschrieben worden. Das 3,3',
5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon-(2,4') (IV), über das wir im fol-
genden kurz berichten, stellt den ersten stabilen Vertreter dieser
Stoffklasse dar.

IV entsteht bei der Dehydrierung von 2,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-
tert.-butyl-diphenyl (V) in Benzol. V selbst gewinnt man durch tert.-
Butylierung von 2,4'-Dihydroxy-diphenyl (2) in ca. 50 % Ausbeute.

V zeigt im NMR-Spektrum (in CCl_4 , TMS als innerer Standard) ein AB-System ($\tau_A = 2.85$; $\tau_B = 3.12$; $J_{AB} = 2.4$ Hz) und ein Singulett ($\tau = 2.87$; zwei Protonen) im aromatischen Bereich, zwei OH-Protonen ($\tau = 4.80$ und 4.88) und die Signale der tert.-Butylgruppen ($\tau =$

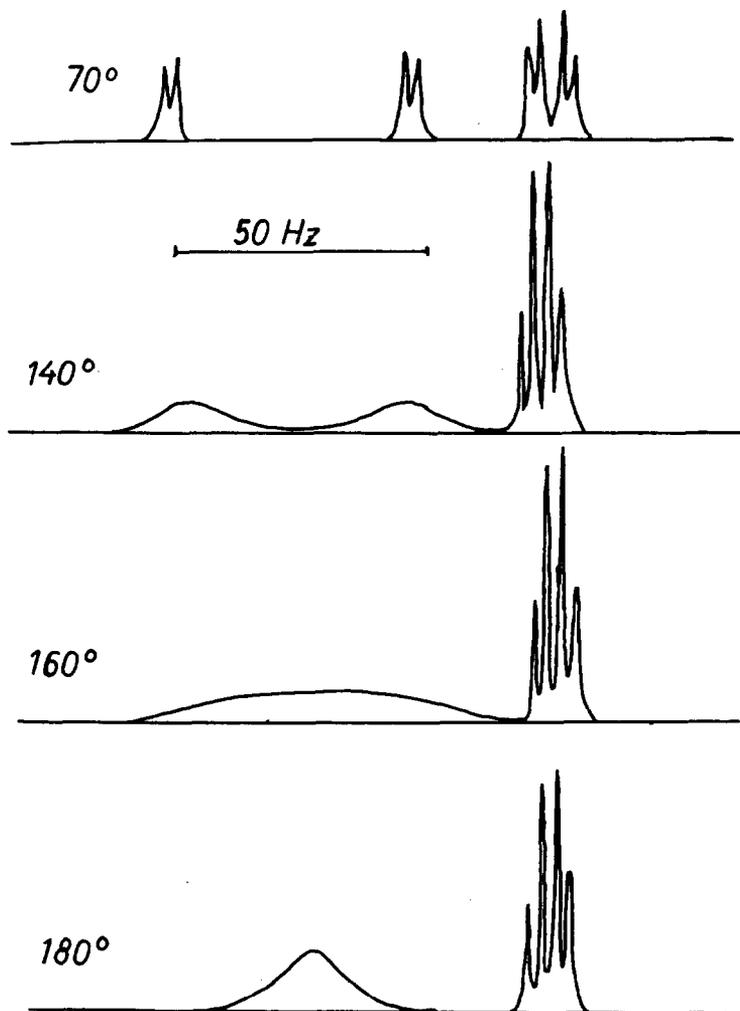


8.53, 8.58 und 8.70; relatives Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1).

Die chemischen Verschiebungen der Protonen von V stimmen gut mit denjenigen entsprechender Protonen in den vergleichbaren Phenolen VI und VII überein. Im NMR-Spektrum von VI (CCl_4) sind drei Singulets sichtbar ($\tau = 2.76$; 2 meta-Protonen; $\tau = 4.98$; 1 OH-Proton; $\tau = 8.53$; 2 tert.-Butylgruppen) - andererseits findet man im Spektrum von VII (ebenfalls in CCl_4) das erwartete AB-System ($\tau_A = 2.78$; $\tau_B = 3.06$; $J_{AB} = 2.5$ Hz) der Ringprotonen sowie die Signale zweier verschiedener tert.-Butylgruppen ($\tau = 8.58$ und 8.70). Die OH-Gruppe absorbiert bei $\tau = 4.88$.

VI entsteht aus 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) durch Addition von Pentadeuterophenylmagnesiumbromid und anschließende Reduktion (3), VII beim Belichten von 2-Jod-4,6-di-tert.-butyl-phenol in Hexadeuterobenzol nach Kharasch (4), aber mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe. VI ist im Phenylring nahezu quantitativ, VII zu ca. 90 % deuteriert.

Das Diphenochinon IV selbst kristallisiert in schwarzen Kriställchen



Abbild. NMR-Spektrum der chinoiden Protonen von IV in trans-Dekalin

vom Schmp. 175-176^o und besitzt die erwarteten analytischen Daten (Elementaranalyse, Mol.-Gewichts-Bestimmung, Massenspektrum und IR-Spektrum). Das UV-Spektrum (in Cyclohexan) ist durch folgende Maxima charakterisiert: 277 (3.86), 313 (3.91), 406 (4.08), 485 (3.96) m μ (log ϵ).

Das Protonenresonanzspektrum von IV (in CCl₄) zeigt zwei AB-Systeme mit $\tau_{A'}$ = 1.88; $\tau_{B'}$ = 2.55; $J_{A'B'}$ = 2.5 Hz und τ_A = 2.97, τ_B = 3.03; J_{AB} = 2.5 Hz für die chinoiden Protonen (5) sowie die Banden der tert.-Butylgruppen um τ = 8.70 (Aufspaltung 1.0 und 2.2 Hz im relativen Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1). Die unterschiedliche chemische Verschiebung von A' und B' (im para-chinoiden Ring, Zuordnung siehe unten) wird durch die unsymmetrische Ankondensation des zweiten Ringes bewirkt. Ähnlich wie in den von uns untersuchten p-Chinoniminen (1) sollte bei erhöhter Temperatur eine eventuelle freie Drehbarkeit um die zentrale 1.1'-Doppelbindung die Protonen A' und B' "identisch" werden lassen.

Zur Prüfung dieser Voraussage wurde IV in trans-Dekalin bei verschiedenen Temperaturen vermessen (vgl. Abbild. 1). Bei 155^oC fallen die Signale von A' und B' tatsächlich zusammen, während das AB-Quadruplett in dem für die Messungen verfügbaren Temperaturbereich keine Veränderung erfährt. Nach dem Abkühlen tritt das A'B'-System unverändert wieder auf. Aus der Temperatur des Zusammenfallens der A'B'-Signale errechnet sich mit Hilfe der Eyring'schen Gleichung (6) die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger zu 21.0 kcal/Mol ($\Delta \nu_{AB}$ = 44 Hz in trans-Dekalin).

Die tert.-Butylgruppen geben in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel zwei Banden (x und y) der relativen Intensität 3 : 1. Die Bandenbreite von x ist größer als die von y und temperaturabhängig (vgl. Tabelle).

Bandenbreite (in Hz) der tert.-Butylgruppen in Trichlorbenzol

Temperatur	x	y
60°	1.6	1.1
80°	1.4	0.9
100°	1.0	0.8
120°	0.85	0.8
150°	0.8	0.8

Nimmt man an, daß die zusätzliche Verbreiterung der x-Bande um 0.5 Hz bei tiefer Temperatur durch die unterschiedliche chemische Verschiebung der tert.-Butylgruppen 3 und 5 bewirkt wird, die bei freier Rotation identisch werden, so kann man mit Hilfe dieser Verschiebung ($\Delta\nu = 0.5$ Hz) und der Zusammenfall-Temperatur (ca. 95°C) wiederum die freie Aktivierungsenthalpie zu 21.3 kcal/Mol abschätzen. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem obigen.

Bei Temperaturen oberhalb 160° tritt teilweise Zersetzung zu V ein, was durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel gedeutet werden kann. Mit steigender Temperatur ist ein zunehmender Radikalgehalt ESR-spektroskopisch nachweisbar. Die HFS-Aufspaltung zeigt ferner eine reversible Temperaturabhängigkeit. Diese Effekte sowie die Reaktion von IV mit Licht und Säuren werden von uns weiter untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Herrn Professor Dr. Eugen Müller danken wir für Sachbeihilfen, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer für die Überlassung des Varian-A60-A-Spektrometers.

Literatur:

- (1) IV. Mitteilung zur Kenntnis des chinoiden Zustandes;
III. Mitteilung: A. Rieker und H. Kessler, Z. Naturforsch.,
im Druck.
- (2) A. Rieker, H. Kaufmann, K. Schurr, H. Adolph und E. Müller,
Veröffentlichung in Vorbereitung.
- (3) A. Rieker und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 689, 78 (1965).
- (4) W. Wolf und N. Kharasch, J. org. Chemistry 30, 2493 (1965).
- (5) Die Kopplungskonstanten von 2.5 Hz wurden von uns in zahlrei-
chen Chinonsystemen für die meta-ständigen Protonen als charak-
teristisch gefunden; A. Rieker, W. Rundel, D. Böse und H. Kessler,
Veröffentlichung in Vorbereitung.
- (6) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate
Process, S. 194 ff., McGraw-Hill (1941);
J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-Resolution
Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Comp., Inc.,
New York, Toronto, London (1959).