

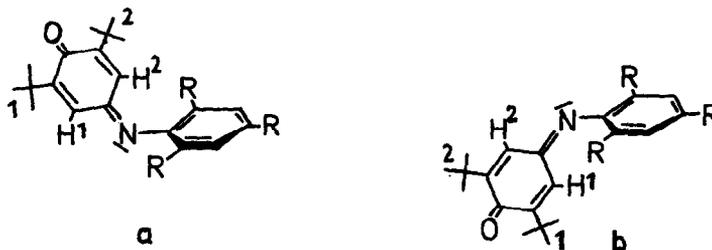
NACHWEIS VON CIS-TRANS-ISOMEREN AM BENZOL ⁺)

Anton Rieker und Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 20 October 1966)

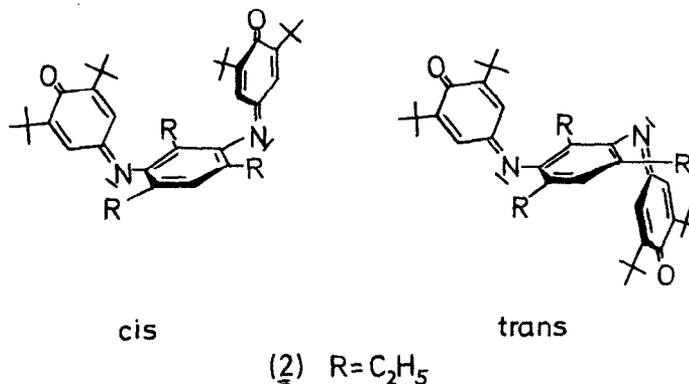
Chinonanile des Typs (1) nehmen nach UV- und NMR-Untersuchungen eine Konfiguration an, in der das Zentrum des chinoiden Systems infolge sterischer Wirkung der Substituenten R aus der Ebene des Benzolringes herausgedreht ist [1]:



(1) R=C₂H₅

Bei +25° beobachtet man im NMR-Spektrum ein Dublett für die tert.-Butyl-Protonen 1 und 2 bzw. ein AB-System für die Protonen H¹ und H² (Ringstromeffekt). Bei 104° fallen die Signale infolge Inversion [2] am Stickstoff (a \rightleftharpoons b) zu je einer Linie zusammen ($\Delta G^\ddagger = 20-21$ Kcal/Mol). Substituiert man den Benzolring zweifach durch den Chinoniminrest, dann sind cis-trans-Isomere denkbar.

Die Substanz (2), aus substituiertem Chinon und Diamin erhältlich, entspricht diesem Bauprinzip.



Sie bildet dunkelrote Kristalle vom Schmp. 182-184⁰ und wandert bei +25⁰ auf der Kieselgel-Dünnschicht einheitlich. Ihre Konstitution ist durch Analyse, Massenspektrum, IR-Spektrum und Herstellungsweg bewiesen.

Cis- und trans-(2) hätten aus Symmetriegründen jeweils magnetisch gleichwertige chinoide Ringe. Man erwartet also für die reinen Isomeren NMR-Spektren ähnlich demjenigen von (1), aber mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Bei langsamer Isomerisierung müßten daher beide Formen im Spektrum "sichtbar" werden, was im Prinzip eine Verdopplung aller Signale gegenüber (1) bedeutete. Nach Tab. 1 trifft dies zu, womit die cis-trans-Isomerie bewiesen ist.

Die Zuordnung der Peaks geschieht durch Vergleich mit (1) unter Benutzung von Molekelmodellen. Das Intensitätsverhältnis cis : trans ist etwa 40 : 60 bei +37⁰ (abgeschätzt aus der Hochfeld-Bande der tert.-Butylgruppe).

Tab.1. NMR-Spektrum von (2) in τ bei 37° (60 MHz) [a]

Proton	in C_6D_6		in $CDCl_3$	
aromat. Ring	2.91 (cis)	2.99 (trans)	2.98 (cis)	2.98 (trans)
chin. Ring [b]	A	2.61	2.61	2.85
	B	3.13	3.17	3.44
tert.-Butyl	A	8.71	8.71	8.62
	B	8.83	8.74	8.83 [c]
Äthyl	nicht zugeordnet		nicht zugeordnet	

[a] Im 100 MHz-Spektrum ($CDCl_3$) ist die Trennung der Banden entsprechend größer;

[b] $J_{AB} = 2.6$ Hz;

[c] Angedeutete Trennung.

Die Isomerisierung beider Formen kann durch Rotation um die C-N-Einfachbindung a) oder durch Inversion am Stickstoff b) erfolgen:



Ist b) für die Isomerisierung maßgebend, dann ist für Temperaturen $< 0^\circ$ ($\Delta G^\ddagger \approx 20-21$ Kcal/Mol) eine zur Trennung ausreichende Lebensdauer τ der Isomeren vorherzusehen [3].

Läßt man (2) daher bei -20° in Benzol/Petroläther/Aceton oder besser Methylenchlorid auf einer Platte mit Kieselgel HF₂₅₄/Merck laufen, dann trennt es sich tatsächlich in eine rosa-violette Substanz

geringerer Menge und großen R_F -Wertes (wahrscheinlich die cis-Form) und eine ziegelrote Substanz mit sehr kleinem R_F -Wert (trans). Beim Erwärmen der Platte auf $+25^\circ$ sind die Flecke nach 4-5 Min. farbgleich. Sie werden abgetrennt und je für sich erneut bei -20° chromatografiert. Dabei geben beide wieder dasselbe Chromatogramm zweier verschieden farbiger Flecke, wie das ursprüngliche Gemisch. Die Isomerisierung muß also bei 25° rasch erfolgen.

Die präparative Auftrennung sowie Temperatur- und Lösungsmittel-einflüsse auf das NMR-Spektrum werden weiter untersucht [4].

⁺) Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, V. Mitt.;

IV. Mitt.: H. Kessler und A. Rieker, Tetrahedron Letters 1966, 5257.

- [1] A. Rieker und H. Kessler, Z. Naturforsch. 21b, 939 (1966).
- [2] Eine mögliche Rotation um die CN-Doppelbindung kann durch Betrachten der Substituenteneffekte im aromatischen Ring von Chinonanilen zugunsten der Inversion am Stickstoff weitgehend ausgeschlossen werden [1].
- [3] Nach Eyring berechnet sich für $\tau = 1000$ Sek. und $\Delta G^\ddagger = 20$ Kcal/Mol eine Temperatur von 3°C .
- [4] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Herren Prof. Drs. E. Müller und E. Bayer sowie Herrn Dr. H. Friebolin danken wir für ihre Unterstützung.