

INNERMOLEKULARE BINDUNGSVERHÄLTNISSE IM
DIKALIUMSALZ DES 2,5-DIHYDROXY-1,4-BENZOCHINONS

S. Kulpe und S. Dähne
Institut für Strukturforchung und Institut für
Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin,
1119 Berlin - Adlershof, DDR

(Received in Germany 12 February 1968; accepted for publication 16 February 1968)

Im Rahmen einer Reihe strukturanalytischer Arbeiten zur Bestimmung genauer Atomabstände und Valenzwinkel in Chinon-Farbstoffen wurde die Struktur des Dikaliums Salzes des 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinons untersucht. Im folgenden wird über die Molekülstruktur der kristallisierten Verbindung berichtet.

Die Kristalle der Verbindung sind von intensiver, braunroter Farbe. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen: $a = 8,395 \pm 0,002 \text{ \AA}$;
 $b = 11,239 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 3,922 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $\beta = 104,36^\circ \pm 0,04^\circ$;
 $V = 348,4 \text{ \AA}^3$; die Raumgruppe ist $P_{\frac{2}{n}}^1$.

Der erste Strukturvorschlag ergab sich aus Pattersonprojektionen und daraus abgeleiteten Buerger'schen Minimumfunktionen. Die ersten Verfeinerungen wurden im wesentlichen mit gewöhnlichen, verallgemeinerten und Differenz-Elektronendichteprojektionen vorgenommen. Die Methode der linearen Strukturfaktor-Gleichungssysteme nach Kutschabsky konnte zur ersten Verfeinerung der z-Koordinaten insbesondere der leichten Atome mit Nutzen verwendet werden. Rund 680 voneinander unabhängige, räumliche Strukturparameter gingen bisher in die dreidimensionale Verfeinerung ein. Für diese Anzahl experimenteller Daten liegt der Diskrepanzfaktor für den gegenwärtigen Strukturvorschlag bei

$R < 0,13$. Die diesem Vorschlag entsprechenden Anmessungen des Moleküls gehen aus Fig. 1 hervor. Der mittlere Fehler der Abstände wird mit $\leq 0,02 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Die Struktur wird insbesondere unter Berücksichtigung der anisotropen Schwingungsparameter der Einzelatome weiter verfeinert.

FIG. 1

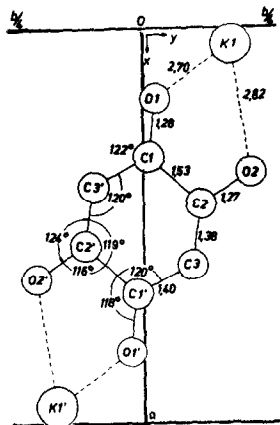


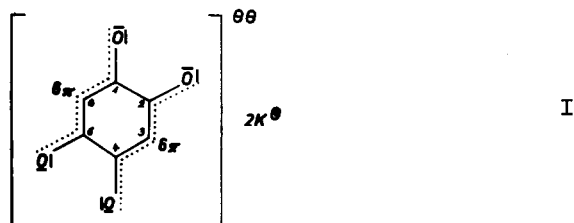
Fig. 1: Molekül des Dikaliumsalzes des 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinons um das Symmetriezentrum in $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ der Elementarzelle. Atomabstände in $|\text{Å}|$ angegeben.

Am Sechsering des Moleküls (siehe Fig. 1) sind die Abstände^{*)} C(2) - C(3) mit $1,38 \text{ \AA}$ und C(3) - C(1') mit $1,40 \text{ \AA}$ etwa gleich lang. Diese Abstände entsprechen Eineinhalbfach-Bindungen ($1,395 \text{ \AA}$) zwischen C-Atomen, wie sie in Polymethinketten [1] beziehungsweise in sechsgliedrigen Kohlenstoffringen mit aromatischer π -Elektronenverteilung gefunden werden. Der dritte, von den beiden ersten symmetrisch unabhängige Abstand C(1) - C(2) ist mit $1,53 \text{ \AA}$ deutlich größer und kommt einer C-C-Einfachbindung (in Paraffinen $1,54 \text{ \AA}$) nahe.

Dieses Ergebnis bestätigt die von S. Dähne et al. [2a], [2b] entwickelte Kopplungskonzeption. Im Gegensatz zur herkömmlichen Auffassung werden danach die Bindungsverhältnisse und das spektroskopische Verhalten von Chinonfarbstoffen nicht auf Grund von Substituenteneffekten interpretiert, sondern auf

* Numerierung der Atome wie in Fig. 1.

Grund von Kopplungseffekten zwischen Polymethinstrukturelementen^{*)}. Beispielsweise koppeln im Dikaliumsalz des 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinons



zwei Trimethinoxonole über die Bindungen C(1) - C(2) und C(4) - C(5)^{*)} miteinander (siehe I). Innerhalb der Polymethinketten findet, wie die Theorie des Polymethinzustandes fordert [4], ein weitgehender Bindungsausgleich und zwischen den Polymethinketten eine Bindungsaufweitung statt. Die experimentell gefundenen Atomabstände stimmen mit den von D. Leupold nach einer vervollständigten LCAO-MO-Methode berechneten Werten (im Vergleich zu Fig. 1 C(2) - C(3) und C(3) - C(1') = 1,40 Å ; C(1) - C(2) = 1,51 Å ; [2]) sehr befriedigend überein.

Ganz ähnlichen Bau zeigen die Moleküle des 3,6-Dichlor-2,5-diamino-1,4-benzochinons [5] und des Diammonium-chloranilat-monohydrats [6], die beide mit Mitteln der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurden.

Bei dem hier untersuchten Kaliumsalz handelt es sich erstmals um eine chlorfreie Verbindung. Ein Strukturvergleich zu dem Chloranilat zeigt, daß die Chlorsubstituenten in 3,6-Stellung keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse des Moleküls ausüben, wie es auch erwartet wurde.

^{*)} Auf Einwände, die gegen die Kopplungskonzeption erhoben wurden, sei hingewiesen [3].

^{*)} Die Numerierung der C-Atome in einem Ring wird in der organischen Chemie üblicher Weise fortlaufend gewählt, so zum Beispiel in einem 6-Ring von 1 bis 6. In kristallographischer Bezeichnungsweise wird die Symmetrie eines Moleküls berücksichtigt. Hat das Molekül wie das hier diskutierte ein Symmetriezentrum, so wird in kristallographischer Bezeichnungsweise aus C(4) → C(1'), aus C(5) → C(2'), aus C(6) → C(3'). Vergleiche I und Fig. 1.

LITERATUR

- |1| Scheibe, G., Seifert, W., Hohlneicher, G., Jutz, Ch. und Springer, H.J.,
Tetrahedron Letters 1966, 5053.
- |2a| Dähne, S. und Paul, H., Chem.Ber. 97, 1625 (1964).
- |2b| Dähne, S. und Leupold, D., Angew.Chem. 78, 1029 (1966)
Angew.Chem. intern Edit 5, 984 (1966)
- |3| Klessinger, M., Theoret.Chem. Acta [Berl.] 5, 251 (1966)
Eine weitere Arbeit erscheint demnächst in der gleichen Zeitschrift.
- |4| Dähne, S. und Leupold, D., Ber. Bunsenges.phys.Chem. 70, 618 (1966).
- |5| Kulpe, S., Dähne, S. und Leupold, D., Angew.Chem. 78, 639 (1966)
Angew.Chem.intern.Edit 5, 599(1966)
- |6| Andersen, E.K., Acta Cryst. 22, 196 (1967)