

NMR-STUDIEN AN CHINONANILEN*

DER EINFLUSS PARASTÄNDIGER SUBSTITUENTEN IM PHENYLRING AUF DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG

ANTON REIKER und HORST KESSLER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

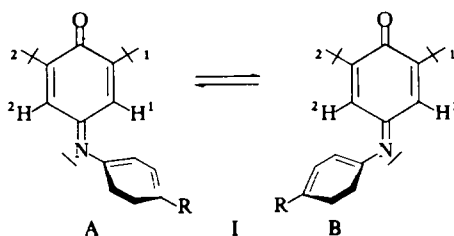
(Received 28 December 1966; accepted for publication 10 January 1967)

Zusammenfassung—Die NMR-Spektren von Chinonanilen sind temperaturabhängig. Dieser Effekt wird durch Isomerisierung an der CN-Doppelbindung verursacht. Die freie Aktivierungsenthalpie des Vorganges lässt sich mit den Hammettschen σ_p -Konstanten der *para*-Substituenten im benzoiden Ring korrelieren: einem grossen σ_p -Wert entspricht ein kleiner ΔG^\ddagger -Wert. Daraus kann geschlossen werden, dass die Isomerisierung durch Inversion (in der Ebene des Bindungswinkels) des Stickstoffatoms erfolgt.

Abstract—Owing to isomerization at the CN double bond the NMR spectra of quinone aniles are temperature dependent. The free enthalpy of activation of the isomerization (ΔG^\ddagger) is correlated to the Hammett σ_p -constants of the *para* substituents of the benzene ring: A large σ_p -value corresponds to a small ΔG^\ddagger value. This leads to the conclusion that the isomerization implies an inversion of the nitrogen atom.

EINLEITUNG

IM KERNRESONANZSPEKTRUM von Chinonanilen des Typs I verursachen die tert.-Butylgruppen zwei Singulets bei $\tau = 8.6-8.9$ und die chinoiden Protonen ein AB-Spektrum bei $\tau = 3.0-3.5$.¹ Bei erhöhter Temperatur fallen die Banden der beiden tert.-Butylgruppen ebenso wie das AB-Quartett zu jeweils einem Singulett zusammen. Diese Erscheinung kann durch ein Gleichgewicht zwischen den Formen A und B gedeutet werden:



In der Form A nämlich ist die tert.-Butylgruppe 1 syn-ständig zum aromatischen Ring am Stickstoff, während sie in B anti-ständig ist. Bei sehr häufiger Isomerisierung, wie sie bei "hoher" Temperatur auftritt, erscheint dann nur ein Signal beim Mittelwert der chemischen Verschiebungen von syn- und anti-Gruppe. Die Verweilzeit in

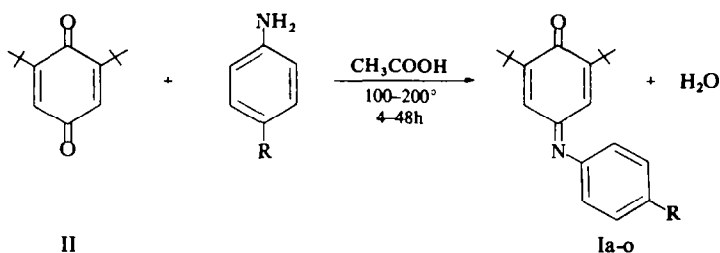
* Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, VI. Mitt.; V. Mitt.: A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 153 (1967); IV. Mitt.: H. Kessler und A. Rieker, *Tetrahedron Letters* 5257 (1966).

¹ A. Rieker und H. Kessler, *Z. Naturforsch.* 21b, 939 (1966).

einem Zustand ist klein im Sinne der NMR-Zeitskala.* Erfolgt die Isomerisierung selten („lange“ Verweilzeit in einem Zustand, tiefe Temperatur), so kann man zwei getrennte Signale wahrnehmen. In einem mittleren Temperaturbereich muss man also das Zusammenfallen beider Banden beobachten. Aus der Koaleszenz-Temperatur lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für diese Temperatur berechnen und aus den Kurvenformen bei verschiedenen Temperaturen auch die Aktivierungsenergie E_a und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bestimmen.² Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Einflüsse der Substituenten des chinoiden Ringes auf diesen Prozess¹ variierten wir zunächst den Substituenten in para-Stellung zum Stickstoff. Die damit verbundene Änderung der NMR-Spektren sollte Aussagen über den Mechanismus der Isomerisierung erlauben.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Alle untersuchten Chinonanile Ia-Io erhält man durch Kondensation von 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) (II) mit entsprechend substituierten Anilinen in Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig bei Temperaturen von 100–200°.



Aniline mit elektronensaugenden Substituenten reagieren langsamer als Aniline mit elektronenschiebenden Resten. In ersterem Falle müssen daher hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten angewandt werden. Dadurch treten Zersetzungsprodukte auf; die Ausbeuten sinken ab und die Reinigungsoperationen werden schwieriger. Alle Substanzen wurden durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Molgewicht, IR-, UV-, NMR- und teilweise Massenspektrum charakterisiert (bezüglich Einzelheiten vgl. man Tab. 3).

NMR-SPEKTREN DER CHINONANILE Ia-Io BEI 37°

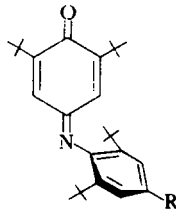
Alle hier besprochenen Verbindungen[†] zeigen bei 37° in Tetrachlorkohlenstoff zwei Singulets bei $\tau = 8.65$ und 8.80 für die tert.-Butylgruppen und ein AB-System [$J_{AB} = (2.6 \pm 0.2)$ Hz] im Bereich von $\tau = 3.0$ bis 3.4 für die chinoiden Protonen (s. Tab. 1). Wir nehmen an, dass der B-Teil dieses Spektrums dem zum aromatischen

* Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt, dass man zwei Energiezustände nur dann getrennt erfassen kann, wenn die Lebensdauer τ in einem Zustand und der Energieunterschied ΔE die Bedingung $\Delta E \cdot \tau > 2(\sqrt{2})h/2\pi$ erfüllt. Mit $\Delta E = h\Delta\nu$ folgt, dass bei $\tau = [(\sqrt{2})/2\pi\Delta\nu]$ zwei getrennte Signale gerade zusammenfallen ($\Delta\nu =$ Unterschied beider Zustände in Hz).

[†] Io kann aus Löslichkeitsgründen nicht in CCl₄ vermessen werden.

² J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, New York (1959).

Ring syn-ständigen Proton zuzuordnen ist, während A das Signal des antiständigen Protons ist. Die Lage des B-Signals bei höherem Feld wird durch die diamagnetische Anisotropie der Phenylgruppe bewirkt; entsprechend wird die Hochfeldbande der tert.-Butylgruppen der zum Phenylring syn-ständigen Gruppe zugeordnet. Eine Stütze für diese Annahme sehen wir in der grossen gegenseitigen Verschiebung von A und B bei der im Phenylring tri-tert.-butyl-substituierten Verbindung III (R = C(CH₃)₃)¹: Nach dem Dreiding- und Kalottenmodell sollten hier Chinonring und aromatischer Ring um etwa 90° gegeneinander verdreht stehen.



III

Die aromatischen Protonen erscheinen im Spektrum als A₂B₂-Typ (ausser bei R = H, F); eventuelle Protonen im Substituenten (z.B. OCH₃, COOC₂H₅, usw.) besitzen die üblichen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen³ und werden hier nicht näher erläutert.

In Abb. 1 ist als Beispiel das Kernresonanzspektrum von Ih (R = Cl) aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der chinoiden Protonen und der tert.-Butylgruppen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

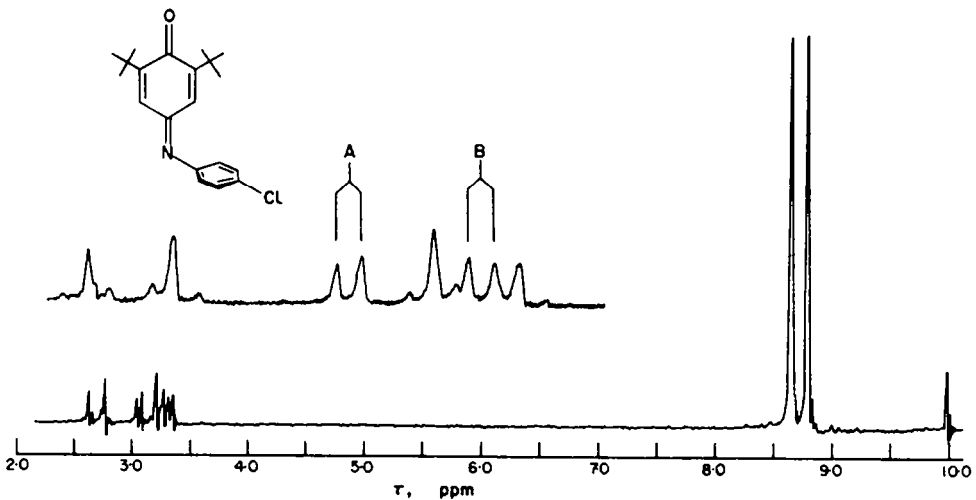
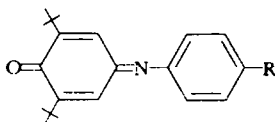


ABB. 1. NMR-Spektrum von Ih in CCl₄ bei 37°.

Die chemischen Verschiebungen der chinoiden Protonen zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom elektronischen Effekt des Substituenten R (s. Abbild. 2).

³ H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer, Berlin (1965).

TABELLE I. NMR-SPEKTREN PARA-SUBSTITUIERTER CHINONANILE^a

Nr.	R	Protonen ^b		tert.-Butylgruppen ^c		σ_p^*
		chinoide anti (A)	syn (B)	anti	syn	
Ia	N(CH ₃) ₂	3·023	3·023	8·670	8·758	-0·60
Ib	OCH ₃	3·035	3·133	8·668	8·785	-0·27
Ic	t-C ₄ H ₉	3·025	3·182	8·662 ^d	8·793	-0·20
Id	CH ₃	3·033	3·237	8·666	8·802	-0·17
Ie	SCH ₃	3·042	3·200	8·670	8·793	-0·05
If	H	3·038	3·262	8·662	8·817	0
Ig	F	3·048	3·248	8·665	8·800	0·06
Ih	Cl	3·052	3·278	8·668	8·802	0·23
Ii	Br	3·055	3·272	8·668	8·802	0·23
Ik	J	3·062	3·290	8·667	8·805	0·28
Il	COOC ₂ H ₅	3·047	3·350	8·662	8·820	0·68
Im	COCH ₃	3·042	3·357	8·658	8·817	0·87
In	NO ₂	3·048	3·417	8·657	8·813	1·27

^a 0·3 molare Lösung in CCl₄, 37°, ca. 0·2 Mol TMS als innerer Standard; alle Zahlenangaben beziehen sich auf die τ -Skala.

^b mittlerer Fehler: 0·003 ppm

^c mittlerer Fehler: 0·002 ppm

^d die zweite Bande bei $\tau = 8·643$ wird der tert.-Butylgruppe am Phenylring zugewiesen.

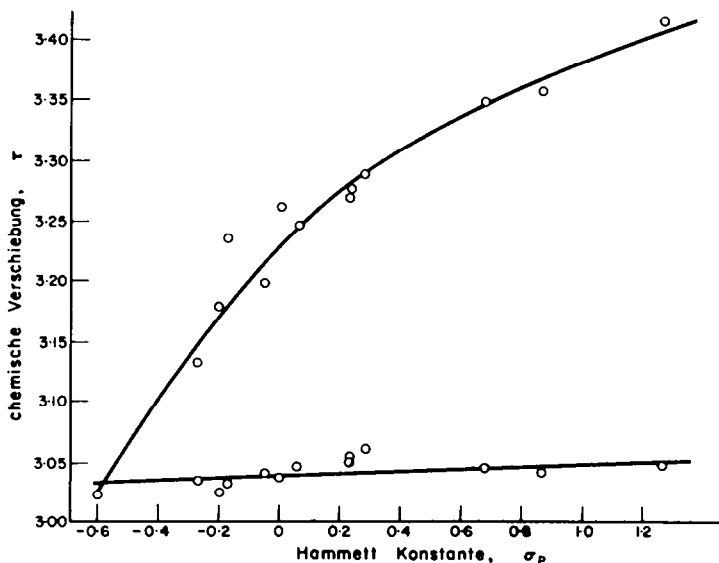
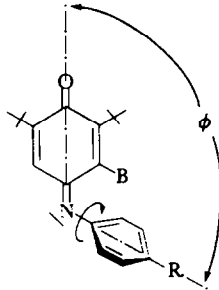


ABB. 2. Chemische Verschiebungen der chinoiden Protonen in parasubstituierten Chinonanilen in Abhängigkeit von σ_p (Für II-In ist σ_p^* verwandt worden; für "normales" σ_p erhält man eine Gerade).

⁴ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).

Während das Signal des chinoiden Protons bei tiefem Feld (A) weitgehend unabhängig vom Hammettschen σ_p -Wert bei $\tau = (3.04 \pm 0.02)$ liegt, wird dasjenige des Protons B (hohes Feld) je nach der Art des Substituenten R verschieden stark verschoben: Je stärker der Elektronenzug, desto höher liegt die Resonanzfeldstärke. Nach dem weiter oben Gesagten muss daher bei elektronensaugenden Substituenten die Wirkung des Phenyl-Ringstromes auf das Proton B vergrößert sein*: benzoider und chinoider Ring sind also stärker gegeneinander verdreht als im Falle elektronenschiebender Reste.



Eine solche Verdrehung nehmen wir nach S. 009 aber für den Übergangszustand IV E der thermischen Isomerisierung an. Möglicherweise ist dieser auch bei 37 in Falle elektronensaugender Substituenten stärker angenähert als bei elektronenschiebenden. In derselben Richtung sollte eine Vergrößerung des Winkels ϕ erfolgen, die den Einfluss des Ringstromes auf B wieder verringern müsste (siehe obenstehende Formel). Beide Effekte sind also gegenläufig. Wir hoffen, diese Frage durch Variation des Substituenten R in Verbindungen des Typs III zu klären, in denen die tert.-Butylgruppen in ortho-Stellung zum Anilinstickstoff eine in erster Näherung gleichbleibende Verdrehung der beiden Ringe sterisch erzwingen, so dass sich nur noch ϕ ändern kann.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER NMR-SPEKTREN

Als Lösungsmittel für die Messungen bei erhöhter Temperatur wurde 1.2.4-Trichlorbenzol verwandt. Die beiden tert.-Butylgruppen zeigen dabei den typischen Temperatureffekt bei 'chemischem Austausch'^{2†} (s.S. 001). Am einfachsten und von geringstem Fehler behaftet⁵ ist bei der Auswertung der Spektren die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger

Im Falle I (R = H) wurde auch die Aktivierungsenergie E_a durch Auswertung der Kurvenformen bei den verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Lebensdauer erhielten wir durch den numerischen Vergleich der Kurven mit den berechneten⁶ Daten. Es ergab sich ein Wert von $E_a = 19.4 \pm 1.0$ kcal/Mol. Über die Ergebnisse bei den anderen Verbindungen I, insbesondere die Entropiebestimmung, wird später berichtet.

* Elektronische Effekte können wegen der gleichbleibenden chemischen Verschiebung von A keine dominierende Rolle spielen. Sterische Effekte verschieben im allgemeinen nach tiefem Feld.

† Das gleichzeitige Zusammenfallen der chinoiden Signale wurde am Beispiel des im benzoiden Ring perdeuterierten Chinonanils geprüft. Als Lösungsmittel diente in diesem Falle trans-Dekalin.

⁵ A. Allerhand, F. Chen und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **42**, 3040 (1965).

⁶ *Tables of Exchange Broadened NMR-Multiplets*, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Aus der Zusammenfalltemperatur erhält man direkt einen Wert für die mittlere Lebensdauer τ einer Form:

$$\tau = \frac{1.5}{\pi \cdot \Delta\nu}$$

$\Delta\nu$ = maximale Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur.

Statt 1.5 im Zähler wird häufig $\sqrt{2}$ gesetzt. Letzteres gilt jedoch nur bei Vernachlässigung der Linien-Eigenbreite. Für ein Verhältnis der Eigenbreite zur Tieftemperatur-Linienaufspaltung $bE/\Delta\nu = 0.1$ rechnet man besser mit dem Wert 1.5.^{6,7}

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger lässt sich mit Hilfe der Eyringschen Gleichung berechnen:

$$\frac{1}{\tau} = \kappa \frac{T \cdot k}{h} \exp - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

κ = Wahrscheinlichkeitsfaktor (wird gleich 1 gesetzt)

T = absolute Temperatur

k = Boltzmann-Konstante

h = Plancksches Wirkungsquantum

In Tab. 2 sind die an unseren Verbindungen gemessenen Aufspaltungen $\Delta\nu$, die Zusammenfalltemperaturen T_c und die daraus berechneten ΔG^\ddagger -Werte (jeweils für die Temperatur T_c) aufgeführt.

TABELLE 2. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER TERT.-BUTYL-SIGNALE IM NMR-SPEKTRUM PARA-SUBSTITUIERTER CHINONANILE IN 1,2,4-TRICHLOR-BENZOL

Nr.	R	$\Delta\nu^a$ [Hz]	Zusammenfall-Temperatur ^b		ΔG^\ddagger^c [kcal/Mol]
			[°C]	[°K]	
Ia	N(CH ₃) ₂	4.7	144	417	22.80
Ib	OCH ₃	6.8	152	425	22.94
Ic	t-C ₄ H ₉	9.0	146	419	22.40
Ie	SCH ₃	7.8	134	407	21.81
If	H	9.2	140	413	22.03
Ig	F	8.4	144	417	22.32
Ih	Cl	8.4	128	401	21.42
Ii	Br	8.8	125	398	21.23
Ik	J	8.9	125	398	21.22
Il	COOC ₂ H ₅	9.5	96	369	19.57
Im	COCH ₃	9.4	90	363	19.24
In	NO ₂	9.4	68	341	18.04

^a Der Messfehler beträgt ca. ± 0.4 Hz

^b $\pm 2^\circ\text{C}$

^c aus ^a und ^b berechnet sich ein max. Fehler von ± 0.14 kcal/Mol

⁷ H. G. Schmid, H. Friebohn, S. Kabuss und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).

Die Grösse der einzelnen Aufspaltungen $\Delta\nu$ lässt keinen eindeutigen Zusammenhang erkennen, zumal die Unterschiede im Vergleich zu den Messfehlern ± 0.4 Hz doch schon relativ klein sind. ΔG^\ddagger erweist sich dagegen vom Hammettschen σ_p -Wert des Substituenten abhängig (Abb. 3).

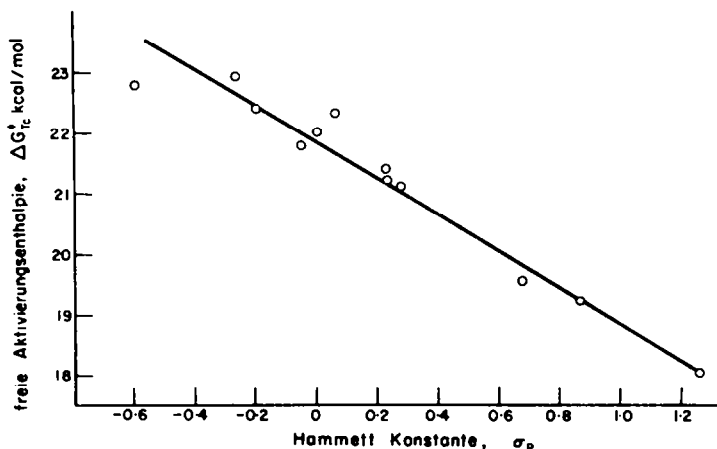


Abb. 3. Die freie Aktivierungsenthalpie der thermischen Isomerisierung von parasubstituierten Chinonanilen in Abhängigkeit von der Hammett-Konstanten.

Mit zunehmendem Elektronenabzug (zunehmendes σ_p) wird die freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung kleiner. Die Deutung dieses Effektes lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus zu, worauf im folgenden genauer eingegangen wird.

ZUM MECHANISMUS DER THERMISCHEN ISOMERISIERUNG

Zur Diskussion des Substituenteneinflusses benutzen wir in dieser Arbeit die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger . Obwohl diese nur bei Vernachlässigung des Entropieanteiles der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger (und damit E_a) parallel geht, halten wir dies in anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten der E_a -Bestimmung⁵ für gerechtfertigt.

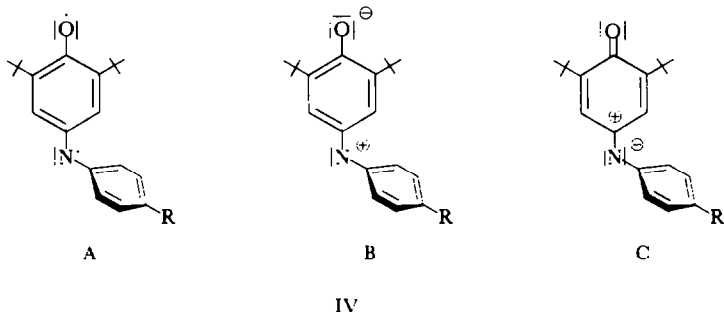
Für den Vorgang der Isomerisierung gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Die CN-Doppelbindung wird durch Homolyse aufgehoben (Formel IVA).
2. Durch Aufpolarisierung der chinoiden Carbonylgruppe und Elektronenverschiebung im Molekül wird der Zustand IVB erreicht.
3. Die CN-Doppelbindung wird nach IVC aufpolarisiert.

In allen drei Fällen kann die Isomerisierung dann durch Rotation um die ON-Achse oder durch Inversion am zweibindigen Stickstoff erfolgen.

IVA wird umsomehr begünstigt, je mehr der Stickstoffradikalteil durch den para-Substituenten stabilisiert ist, mit anderen Worten: je stärker das freie Elektron vom Stickstoff über den Phenylring und R delokalisiert ist. Handelt es sich bei diesem Stickstoffradikal in der Nomenklatur von Walter⁸ um ein Radikal der Klasse S, dann würden sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende Substituenten R die Delokalisierung des freien Elektrons gegenüber R = H erleichtern. Bei einem

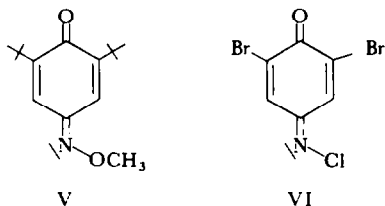
⁸ R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1923 (1966).



Radikal der Klasse 0 sollte die Nitrogruppe die Delokalisierung verringern, da sie bevorzugt das Elektronenpaar des Chinoniminstickstoffs beansprucht⁹, die Dimethylaminogruppe sie jedoch begünstigen. Ia müsste also leichter isomerisieren als In.

Eine Struktur der Art IVB sollte durch eine elektronenschiebende para-Gruppe (z.B. OCH₃) stabilisiert werden, da der Substituent einen Teil der positiven Aufladung des Stickstoffs übernimmt. Umgekehrt wird ein Substituent mit grossem σ_p -Wert (z.B. NO₂) eine Polarisierung nach IVB erschweren.

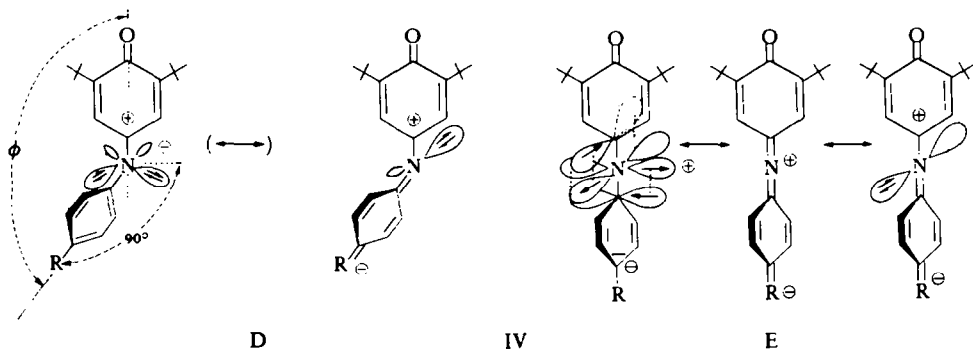
Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch eine mit zunehmendem σ_p -Wert abnehmende freie Aktivierungsenthalpie. Daher kann eine Homolyse der CN-Doppelbindung (IVA) ebenso wie eine Polarisierung der CN-Doppelbindung in Richtung auf einen negativen Kohlenstoff und einen positiven Stickstoff (IVB) keine wesentliche Rolle für den Übergangszustand der thermischen Isomerisierung spielen. Es verbleibt also die Polarisationsrichtung der Formel IVC, die durch elektronensaugende Substituenten begünstigt wird. Dafür sprechen auch unsere Versuche an dem Oximäther V⁹, der selbst bei 180° (maximale Messtemperatur des NMR-Gerätes) keine Verbreiterung der tert.-Butylsignale erkennen lässt, weil eine Polarisierung nach IVC hier elektronisch benachteiligt ist. Dasselbe gilt für VI: Bis zur Zersetzungstemperatur von ca. 150–160° lässt sich in Dekalin keine Isomerisierung nachweisen.



Aus IVC ist eine Rotation um die CN-Bindung mit einem Übergangszustand D oder eine Inversion in der Papierebene (E) möglich. Im Übergangszustand D ist der Phenylring 90° um die Achse der CN-Doppelbindung gedreht. Letztere muss daher aufgehoben sein. Phenylring, Stickstoffatom und Chinonring schliessen einen Winkel ϕ ein, der $< 180^\circ$ ist.

⁹ L. A. Cohen und W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3397 (1963).

Der Übergangszustand E stellt eine lineare Anordnung dar, in der chinoider und benzoider Ring senkrecht aufeinander stehen (ähnlich wie die Bindungsebenen in Allenen). Die Aufhebung der CN-Doppelbindung ist nicht unbedingt erforderlich. Aus dem Substituenteneinfluss von R auf die thermische Isomerisierung vermögen wir zwischen D und E nicht sicher zu unterscheiden.



Wir neigen jedoch mehr zu einer Formulierung der Art E, in der eine Positivierung des Chinonringes geringer ist als in D. Die leichte Isomerisierung in Verbindungen des Typs III^{1, 10} scheint hiermit ebenfalls in Einklang zu stehen. Darauf werden wir später ausführlicher eingehen. Schliesslich sei auf die Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung der chinoiden Ringprotonen (S. 005) hingewiesen, die im Falle einer partiellen Annäherung des Grundzustandes an den Übergangszustand E gedeutet werden kann.

Ein gleicher Gang der Isomerisierungsenergien wurde auch bei einigen Ketiminen gefunden.¹¹ Es zeigt sich damit, dass das chinoide System die Art der Isomerisierung an der CN-Doppelbindung nicht prinzipiell ändert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

NMR-Messungen. Alle Spektren wurden mit einem Varian A60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind die Mittelwerte aus 8 Messungen (vier in Richtung des Feldes, vier entgegengesetzt).

Die Temperatur wurde durch das kommerzielle Zusatzgerät V6040 geregelt. Kontrollmessungen mit einem Glykol-Thermometer ergaben einen Fehler der Temperatur von weniger als $\pm 2^\circ\text{C}$.

Darstellung der Chinonanile. 2.2 g (10 mMol). 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)¹², 10mMol des entsprechenden Anilins und 2 Tropfen Eisessig wurden in kleinen Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler erhitzt. Für die Reaktionstemperatur, Versuchsdauer und Art der Aufarbeitung ergaben sich nachstehend aufgeführte Kombinationen:

- A: 2-4 Stdn. bei 100° ; Umkristallisieren aus Methanol
- B: 4 Stdn. bei 100° —Chromatographie an neutralem Al_2O_3 mit Benzol/Essigester = 8:1¹³; Umkristallisation aus Petroläther $50-70^\circ$
- C: 4 Stdn. bei 100° ; Chromatographie an neutralem Al_2O_3 mit Petroläther $50-70^\circ$ und Benzol; Umkristallisieren aus Methanol
- D: Wie bei C, jedoch zusätzlich präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF₂₅₄-Merck; Petroläther/Benzol)

¹⁰ A. Rieker und H. Kessler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹¹ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2725 (1966).

¹² A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹³ S. Hünig und W. Daum, *Liebigs Ann. Chem.* **595**, 131 (1955).

E: 8 Stdn. bei 100°; Chromatographie an neutralem Al₂O₃ mit Benzol/Petroläther 50–70°/Essigester (30:70:5 ml); präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF₂₅₄-Merck; Benzol/Petroläther 50–70°/Aceton = 50:50:10); Umkristallisation aus Methanol

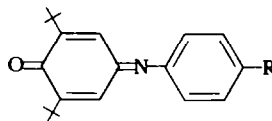
F: 8 Stdn. bei 150–160°; Umkristallisation aus Benzol/Aceton

G: 2 Tage bei 200–220°; Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther 50–70°; Umkristallisieren aus Methanol.

Die erhaltenen Verbindungen sind nach Ausbeute, Verfahren A–F, Schmp., Mol.-Gew. und Elementaranalyse in Tab. 3 zusammengestellt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die vorgereinigten Rohprodukte, sofern nichts anderes angegeben; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Herren Proff. Drs. Eugen Müller und Ernst Bayer für Sachbeihilfen.

TABELLE 3. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER CHINONANILE



Nr.	R	Ausb. %d.Th.	Verfahren vgl. Text	Schmp. °C	Summenformel	Molgew. ber. gef. ^a	C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.	Hal/S ber. gef.
Ia	N(CH ₃) ₂	75	B	116–117 ^b	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O	338.5 338	78.06 78.22	8.94 8.97	8.27 8.26	—
Ib	OCH ₃	87	C	73–75 ^c	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂	325.4 325	77.50 77.55	8.36 8.06	4.31 4.51	—
Ic	C(CH ₃) ₃	65	A	100–101	C ₂₄ H ₃₃ NO	351.5 351	82.00 82.10	9.46 9.35	3.98 4.11	—
Id	CH ₃	95	A	84–85	C ₂₁ H ₂₇ NO	309.4 309	81.52 81.39	8.80 8.62	4.53 4.75	—
Ie	SCH ₃	80	A	79–81	C ₂₁ H ₂₇ NOS	341.5 319.6 ^d	73.86 73.81	7.97 8.00	4.11 4.10	9.39 9.40
If	H	88/91	A, C	79–81	C ₂₀ H ₂₅ NO	295.4 295	81.31 81.59	8.53 8.47	4.74 4.88	—
Ig	F	77	C	87–88	C ₂₀ H ₂₄ FNO	313.4 313	76.64 76.84	7.72 7.75	4.47 4.83	—
Ih	Cl	>95	A	113–115	C ₂₀ H ₂₄ ClNO	329.8 329	72.82 72.67	7.33 7.20	4.24 4.46	10.75 10.75
Ii	Br	65	C	111–112	C ₂₀ H ₂₄ BrNO	374.3 374	64.16 64.24	6.46 6.57	3.75 3.96	21.35 20.96
Ik	J	60	A, C	125–126	C ₂₀ H ₂₄ JNO	421.4 421	57.00 57.18	5.74 5.82	3.33 3.49	30.12 30.04
Il	COOet	3 ^e	D	99–100	C ₂₃ H ₂₉ NO ₃	367.5 367	75.19 75.52	7.96 7.76	3.82 3.92	—
Im	COCH ₃	6 ^e	E	125–127	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	337.4 337	78.30 77.88	8.07 7.92	4.15 4.50	—
In	NO ₂	17 ^e	G	131–133	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃	340.4 340	70.56 70.87	7.11 6.98	8.24 8.02	—
Io	COOH	>90	F	299	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃	339.4 339	74.31 74.71	7.42 7.65	4.13 4.01	—

^a Massenspektrometrisch bestimmt.

^b Lit.-Schmp.¹³ 124°.

^c Gelegentlich wird eine zweite Modifikation vom Schmp. 95–96° erhalten.

^d Nach Beckmann in Benzol.

^e Reinausbeute.