

ZUR KENNTNIS DES CHINOIDEN ZUSTANDES—XIX¹

¹³C-FOURIER-TRANSFORM-SPEKTROSKOPIE VON *ORTHO*- UND *PARA*-BENZUCHINONEN/KORRELATION ZWISCHEN CHEMISCHER VERSCHIEBUNG UND ANDEREN MOLEKÜLDATEN

ST. BERGER und A. RIEKER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 10 February 1972; Received in the UK for publication 24 February 1972)

Abstract—The ¹³C-NMR-chemical shifts of 24 quinones have been determined by ¹³C-Fourier-transformation spectroscopy and assigned. Correlation of these values—as single values or as average shift $\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta_i$ with polarographic half-wave potentials and with ¹H-NMR-chemical shifts, respectively, is discussed. It is shown, that not all quinones so far investigated obey the same linear regression line.

Zusammenfassung—Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von 24 Chinonen werden durch ¹³C-Fourier-Transform-Spektroskopie ermittelt und zugeordnet. Die Korrelation dieser Werte einzeln oder als gemittelte Verschiebung $\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta_i$ mit dem polarographischen Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}$ bzw. der ¹H-NMR-chemischen Verschiebung wird diskutiert. Es zeigt sich, dass nicht alle vermessenen Chinone der gleichen Regressions-Geraden gehorchen.

Die Abhängigkeit der Resonanzlage olefinischer C-Atome von Substituenteneffekten ist bisher²⁻⁵ wenig untersucht worden. Infolge der Symmetrie des Ringgerüsts erschien uns das chinoide System für eine solche Untersuchung besonders geeignet. Die Ergebnisse werden im folgenden für eine grössere Reihe von Chinonen zusammengefasst und mit dem Substituenteneinfluss auf andere Molekülparameter wie IR-Absorption oder polarographische Halbstufen verglichen. Zugleich wird eine mögliche Korrelation zwischen ¹H- und ¹³C-NMR-Daten, die verschiedentlich beschrieben ist,^{3, 6-8} an der Substanzklasse der Chinone überprüft.

¹³C-Fourier-Transform-Spektren

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen der von uns gemessenen Chinone zusammengestellt; entsprechende Strichspektren finden sich in Abb. 1 und 2. Die relativen Intensitäten sind hierbei nicht berücksichtigt. Die Zuordnung erfolgte durch Off-resonance-Aufnahme oder durch Vergleich mit Verschiebungswerten geeigneter Bezugsubstanzen.

Olefinische Kohlenstoffatome

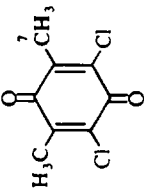
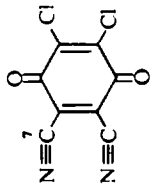
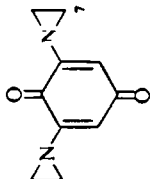
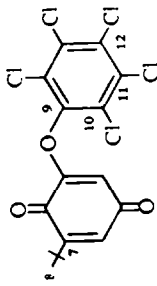
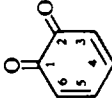
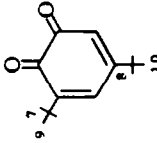
Alkyl-substituierte p-Chinone. Ausgehend vom unsubstituierten *p*-Benzochinon **1** führt der Ersatz aller Wasserstoffe durch *Methylgruppen* (Durochinon **2**) zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Ringkohlenstoffe um 4 ppm. Dieser Effekt der

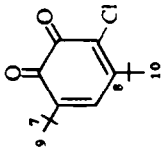
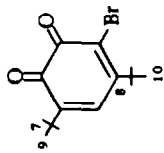
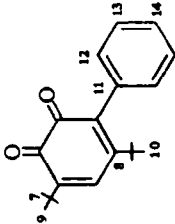
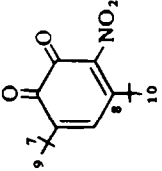
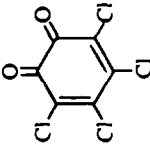
TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON *o*- UND *p*-BENZOCHINONEN ($-\delta$ ppm GEGEN TMS)

Nr.	Formel	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
1		187.0	136.4									
2		187.4	140.4					12.4				
3		187.6	145.8	133.8	188.3			15.8				
4		187.5	145.9	133.3	187.7	136.6 ^a	136.5 ^a	15.8				
5		187.7	157.7	130.1	188.6			35.5	29.3			
6		188.2	154.2	133.5				34.5	29.0			

7		186.8	155.3	129.8	188.6	27.0	21.5		
8		186.9	143.3			132.9	130.9 ^a	128.4 ^a	127.7 ^a
9		186.0	146.4	132.5	187.5	133.1	129.9 ^a	129.4 ^a	128.3 ^a
10		187.0	145.7	132.6		133.2	129.5 ^a	130.1 ^a	128.6 ^a
11		179.2	144.1	133.7	184.9		136.0 ^a		
12		176.7	143.8	132.8					
13,		169.4	139.4						

TABELLE 1—Fortsetzung

Nr.	Formel	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
14		182.5	142.7	139.9	172.3		13.4				
15		170.1	142.1	142.1	170.1	132.9	132.9	124.8			
16		180.0	154.8	117.2	187.2		27.4				
17		179.5	155.0	109.8	186.9	131.9	154.5	35.5	29.1	145.3	*
18		180.2		140.0	130.4						
19		179.6 ^a	180.6 ^a	121.6	149.4	133.1	162.8	35.6	35.0	28.8	27.4

20		178-1	174-8	129-3	147-4	135-9	155-1	37-5	35-5	29-0	28-6
21		178-2	175-0	122-0	147-5	136-3	158-4	38-3	35-5	29-0	28-8
22		179-0 ^a	182-5 ^a	135-6	147-9	137-5	155-7	37-5	35-5	29-0	28-6 ^a
23		175-3	171-8	143-3	149-6	133-1	150-9	37-6	35-9	28-8	27-2
24		168-8		143-8	131-9						

^a Zuordnung nicht bewiesen.^b In Äthanol bei + 75°C.^c In DMSO-d₆ bei 50°C.^d In CD₃OD.^e Aromaten-C-Atome 10, 11, 12: 132-2^a, 132-7^a, 127-1^a.^f Bei - 50°C.^g 11: 137-0; Aromaten-C-Atome 12, 13, 14: 130-0^a, 127-6^a, 127-8^a.

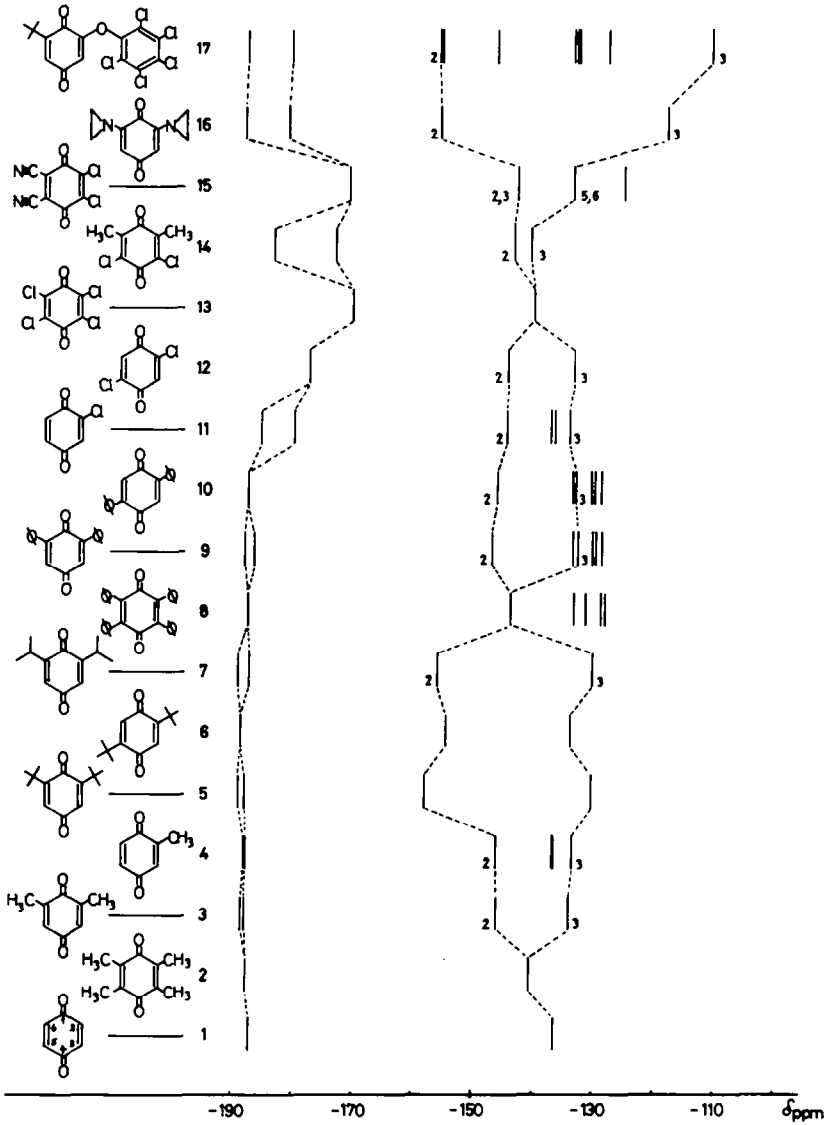


ABB 1. ^{13}C -NMR-Strichspektren der *p*-Chinone im Doppelbindungsbereich

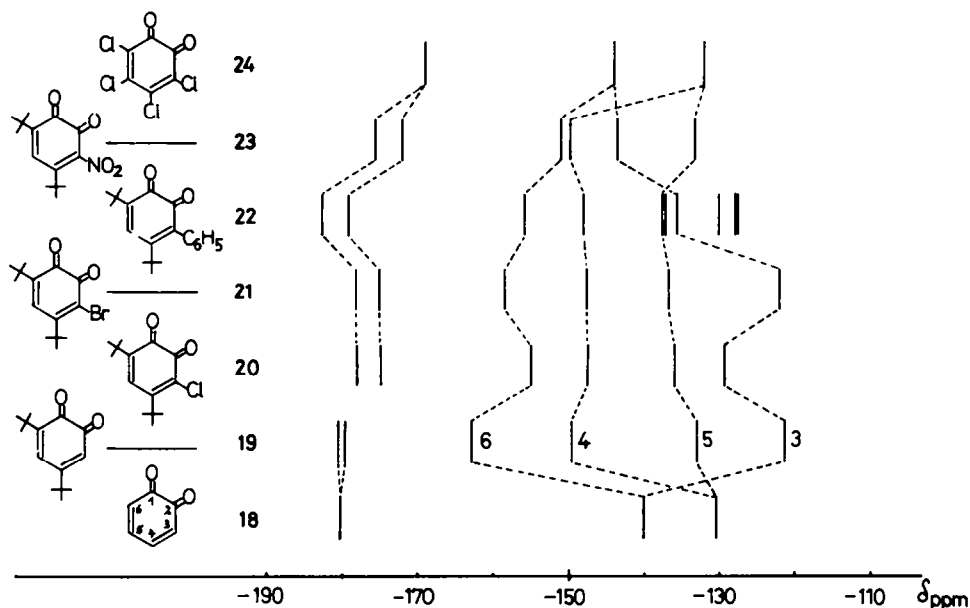


ABB 2. ^{13}C -NMR-Strichspektren der *o*-Chinone im Doppelbindungsreich

Methylgruppe ist bei anderen Verbindungsklassen bereits mehrfach beobachtet worden^{2, 4b, 9, 10} und liegt bei Chinonen in der gleichen Grössenordnung.

Das 2,6-Dimethylbenzochinon 3 zeigt naturgemäss 2 Signale olefinischer C-Atome. Gegenüber 1 sind die Signale der substituierten C-Atome 2 und 6 um 9.4 ppm zu tieferem Feld, die Signale der unsubstituierten C-Atome 3 und 5 um 2.6 ppm zu höherem Feld verschoben (Verschiebungsunterschied $\Delta\delta = \delta_{3,5} - \delta_{2,6} = 12$ ppm).

Diese Spreizung der Signale olefinischer C-Atome bei Substitution durch die Methylgruppe ist früher von Retcofsky² an einfachen Olefinen sowie von Grant⁶ bei Heterocyclen beobachtet worden. Für die Hochfeldverschiebung des Signals von C-Atom 3 (5) in β -Stellung zur Methylgruppe fehlt unseres Wissens bisher eine befriedigende theoretische Deutung.

Im Spektrum des unsymmetrischen Toluchinons 4 erscheinen die Signale aller 6 Ringkohlenstoffe getrennt. Für die Atome 2 und 3 gelten die gleichen Verhältnisse wie bei 3, während sich die Signale der C-Atome 5 und 6 nur um 0.1 ppm unterscheiden, sodass eine Zuordnung unsicher ist.

Beim 2,6-Di-isopropyl-benzochinon (7) beträgt der Verschiebungsunterschied $\Delta\delta$ für die C-Atome 2 und 3 25.5 ppm und erreicht bei dem sperrigen 2,6-Di-*t*-butylbenzochinon 5 27.6 ppm. Vermutlich infolge höherer Molekülsymmetrie und geringerer sterischer Spannung ist dieser Wert für das 2,5-Di-*t*-butylchinon 6 um 7 ppm kleiner ($\Delta\delta = 20.7$ ppm) als beim 2,6-Isomeren 5.

Phenyl-substituierte p-Chinone. Der Ersatz aller Wasserstoffe in 1 durch 4 Phenylringe (8) führt zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der betreffenden Ringkohlenstoffatome um 6.9 ppm. Beim 2,6- und 2,5-Diphenylbenzochinon 9 und 10 müssen demnach die Signale bei -146.4 bzw. -145.7 ppm den Phenylgruppen-tragenden Chinon-C-Atomen entsprechen. Dagegen ist es schwierig, neben den 4

aromatischen ^{13}C -Resonanzen die der unsubstituierten chinoiden C-Atome zuzuordnen, da Off-Resonance-Experimente hier nur das quartäre aromatische C-Atom auszulesen gestatten. Durch Vergleich der Resonanzen aller drei Phenylchinone könnte man die Signale bei -132.5 ppm (9) und bei -132.6 ppm (10) den unsubstituierten chinoiden Kohlenstoffen zuordnen. Damit beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen der chinoiden Atome in diesen Verbindungen 13–14 ppm. Aromatische und einfache aliphatische Substituenten (z.B. die Methylgruppe) unterscheiden sich also hinsichtlich der Verschiebung olefinischer Kohlenstoffresonanzen nach Richtung und Grössenordnung nur unwesentlich.

p-Chinone mit Heteroatomen. Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor (Chlorchinon 11) führt zu denselben Effekten wie beim Toluchinon 4: die Spektren der beiden Moleküle gleichen sich im olefinischen Gebiet weitestgehend.

Entsprechendes gilt für 2,5-Di-chlorbenzochinon 12, *p*-Chloranil 13 und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon 15, die aus Löslichkeitsgründen unter abweichenden Bedingungen (s. Tabelle 1) vermessen werden mussten,* wenn man sie mit den alkyl- und phenyl-substituierten Analogen vergleicht.

Dass nur ein geringer Unterschied zwischen dem Einfluss von Methylgruppen und Chloratomen besteht, zeigt das Spektrum von 2,6-Dimethyl-3,5-dichlor-chinon 14 besonders schön. Der Verschiebungsunterschied der olefinischen Ringkohlenstoffe beträgt hier nur noch 2.8 ppm. Substituenten mit Stickstoff- und Sauerstoffatomen am chinoiden System führen erwartungsgemäss zu den grössten $\Delta\delta$ -Werten. So beträgt der Verschiebungsunterschied der C-Atome 2 und 3 im 2,6-Diaziridino-benzochinon 16 37.6 ppm und im 2-Pentachlorphenoxy-6-*t*-butyl-benzochinon 17 sogar 45 ppm. Diese grosse Abweichung von den bisher besprochenen Chinonen dürfte auf mesomere Effekte zurückzuführen sein.

o-Chinone. Beim unsubstituierten *o*-Chinon 18 (gemessen bei -50°) sind die Signale der olefinischen C-Atome wegen der zu 1 geringeren Molekülsymmetrie um 9.6 ppm voneinander verschieden. Durch Off-resonance wurden für das Spektrum des 4,6-Di-*t*-butyl-benzochinons 19 die Signale der quartären C-Atome 4 und 6 einerseits und der tertiären C-Atome 3 und 5 andererseits festgelegt. Das Signal von C-6 erscheint sicherlich bei tieferem Feld als dasjenige von C-4. Für die Zuordnung der Absorptionen von C-3 und C-5 kann das Spektrum von 20 (Chlor an C-3) zu Hilfe genommen werden. Durch Off-resonance zeigt sich, dass das Signal bei höherem Feld (-129.3 ppm) vom halogenierten C-Atom C herrührt. Der Rückschluss von 20 auf 19 ist leicht möglich, wenn man berücksichtigt, dass die Einführung von Chlor in *p*-Chinone (1 \rightarrow 11) das Signal des substituierten C-Atoms um ca 8 ppm nach tiefem Feld rückt. Damit muss das Signal bei -121.6 ppm im Spektrum von 19 C-Atom 3, das Signal bei -133.1 ppm C-Atom 5 zugehören.

Für 21 (Brom-Substitution) wird die Tieffeldverschiebung des Signals von C-3 (siehe 20) offensichtlich durch den "Schweratomeffekt"¹¹ rückgängig gemacht, so dass das a Signal an derselben Stelle wie bei 19 erscheint. Die Zuordnung der Resonanzen von 22 (Phenyl-Substitution) ist noch schwieriger als bei den entsprechenden *p*-Chinonen, da hier zusätzlich auch die Signale der quartären C-Atome von Phenyl- und Chinon-Ring eng beieinander liegen. Verglichen mit 19 verschiebt der Phenylring

* Die Akkumulationsdauer des "free induction decay" ist in den üblichen ^{13}C -haltigen organischen Lösungsmitteln durch die Speicherkapazität des CAT begrenzt.

das Signal von C-3 hier um 4.4 ppm zu tieferem Feld. Die Einführung einer Nitrogruppe (23) lässt alle Signale enger zusammenrücken. Zudem liegt jetzt die Absorption von C-3 nicht mehr bei relativ höchstem Feld. Durch den starken $-I$ -Effekt der Nitrogruppe wird dieses Signal gegenüber dem C-3-Signal von 19 vielmehr um 21.7 ppm nach tiefem Feld verschoben. Dies entspricht dem Verschiebungsunterschied für das C-Atom 1 im Paar Benzol/Nitrobenzol. Die oben für die Signale von C-3 und C-5 gegebene Zuordnung wird weiter erhärtet durch die Tatsache, dass das Signal des gegen Substitution in 3-Stellung weniger empfindlichen C-Atoms 5 bei den Chinonen 19 bis 23 fast an derselben Stelle liegt.

o-Chloranil 24 und *o*-Chinon 18 zeigen dieselben Unterschiede in den chemischen Verschiebungen entsprechender olefinischer Ring-C-Atome wie das Paar *p*-Chloranil (13) und *p*-Chinon (1); wieder bewirkt die Einführung von Chlor eine Tieffeld-Verschiebung des Signals des substituierten C-Atoms.

Berechnung der ^{13}C -Resonanzen aus Inkrementen. Die Verschiebungswerte für die olefinischen Ringatome in *o*- und *p*-Benzochinonen lassen sich nach dem Inkrementensystem von Savitsky¹² mit einer Standardabweichung von $ca \pm 5$ ppm berechnen. Führt man ein gesondertes Inkrement für die C=O-Gruppe ein (12.2 anstelle des Wertes für die C=C-Doppelbindung von 15.8), dann wird diese Abweichung weiter herabgesetzt. Daraus folgt, dass dem chinoiden Ring keine besondere Spezifität für die ^{13}C -Spektroskopie zukommt.

Carbonyl-Kohlenstoffatome

Bei den asymmetrisch mit Alkyl- und Phenylgruppen substituierten *p*-Benzochinonen ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen der C-Atome der Carbonylgruppen klein (3: 0.8 ppm; 5: 1.1 ppm; 9: 1.5 ppm). Auffallend ist der mit 5.7 ppm wesentlich grössere Unterschied beim Chlorchinon 11. Bei allen mit Chlor substituierten Chinonen finden sich die Carbonylsignale überdies bei relativ hohen Feldern. Dieser Effekt lässt sich für die Zuordnung der Signale nutzen: Die Carbonylgruppen von Durochinon 2 bzw. Chloranil 13 absorbieren bei -187.4 bzw. -169.4 ppm. Die Signale des "gemischten" Chinons 14 bei -172.3 ppm müssen daher dem C-Atom 4, diejenigen bei -182.5 ppm aber dem C-Atom 1 zugeordnet werden. Daraus folgt weiter, dass die Hochfeld-Carbonylabsorption auch bei 11 dem C-Atom 1 entspricht. Aus Analogie dürfte man dann auch für die übrigen 2,6-disubstituierten *p*-Benzochinone die Tieffeldabsorption dem freien C-Atom 4 zuordnen. Dies ist im Fall der Chinone 16 und 17 ohne weiteres einleuchtend, für die Verbindungen 3, 4, 5, 7 und 9 jedoch wegen der geringen Verschiebungsunterschiede nicht sicher.*

In der Reihe der *o*-Chinone (Abb. 2) liegen die Carbonylabsorptionen grundsätzlich bei höheren Feldern als im Falle der *p*-Isomeren. Halogene, aber auch die Nitrogruppe, verursachen einen weiteren Hochfeld-Shift, wie besonders deutlich die Verbindungen 19, 20, 21 und 23 gleichen Substitutionstyps belegen. Darauf wird in Abschnitt II noch einmal eingegangen. Aus Analogie zu den Verhältnissen bei den *p*-Chinonen erscheint eine Hochfeldabsorption des C-Atoms 2 für die Chinone 20–23 am wahrscheinlichsten, für 19 dagegen eine Überkreuzung mit dem Signal von C-1 nicht ausgeschlossen.

* Eine endgültige Zuordnung wäre bei spezifisch mit ^{13}C markierten Chinonen möglich. Solche Verbindungen sind vereinzelt bereits früher synthetisiert worden.¹³

*Korrelation mit andern Molekül-daten**Allgemeine Überlegungen*

^{13}C -chemische Verschiebungen sind häufig^{14-16,*} mit den berechneten Elektronendichten an den entsprechenden C-Atomen korreliert worden. Die positiven Ergebnisse der Literatur ermutigten zu dem Versuch, ^{13}C -Resonanzen mit andern Moleküleigenschaften in Beziehung zu setzen. Handelt es sich dabei um Eigenschaften des Gesamtmoleküls, so müssen die ^{13}C -Verschiebungswerte wenigstens der Ringatome in zunächst gewaltsam erscheinender Weise zusammengefasst werden. Daher definieren wir versuchsweise als neuen "Molekülparameter" die aus allen 6 C-Atomen des chinoiden Ringes gemittelte chemische Verschiebung $\bar{\delta} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta_i$. Wenn ^{13}C -Resonanzen von der Elektronendichte am einzelnen Kernort abhängig sind, könnte $\bar{\delta}$ einen korrelierbaren Molekülwert ergeben.

Korrelation mit polarographischen Halbstufen

Charakteristische Grössen für Chinone sind Standard-Redox-potentiale und

TABELLE 2. GEMITTELTE ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND E_1 -
BZW. E_1^* -WERTE VON CHINONEN

Chinon	$\bar{\delta} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta_i [-\text{ppm}^a]$	E_1 [mV]	E_1^* [mV]
1	153.2	-0.51	-1.14 ¹⁷
2	156.0	-0.84	-1.45 ¹⁷
3	155.8	-0.66	-1.14 ^b
4	155.0	-0.58	-1.10 ¹⁷
5	158.6	-0.74	-1.35 ^b
6	158.6	-0.73	-1.24 ¹⁷
7	157.6	-0.70	-1.26 ^b
8	157.8	-0.57	-1.25 ^b
9	155.2	-0.34	-0.75 ^b
10	155.1	-0.49	-1.05 ^b
11	152.5	-0.34	-0.92 ¹⁷
12	151.1	-0.18	-0.81 ¹⁷
13	149.4	+0.01	-0.71 ¹⁷
14	153.4	-0.39	-0.95 ^b
15	148.4	+0.51	-0.30 ¹⁷
16	151.9	-0.73	-1.23 ^b
17	152.9	-0.35	-1.00 ^b
18	150.2	-0.31	-0.90 ¹⁷
19	153.5	-0.58	-0.83 ^b
20	153.4	-0.33	-0.62 ^b
21	152.9	-0.37	-0.86 ^b
22	156.5	-0.51	-0.77 ^b
23	154.0	-0.21	-0.48 ^b

^a auf TMS bezogen. ^b diese Arbeit.

* Zitiert sei nur eine sehr kleine Auswahl.

polarographische Halbstufen. Leider sind die Zahlenwerte beider Konstanten in der Literatur nicht innerhalb der von uns benötigten grösseren Reihe vermessen; die Wahl verschiedener Methoden und unterschiedlicher Lösungsmittel durch die einzelnen Autoren veranlasste uns, selbst eine zusammenhängende Messreihe aufzustellen. Der Einfachheit halber beschränkten wir uns auf die Messung polarographischer Halbstufen, von denen schon Peover¹⁷ eine grössere Reihe mitgeteilt hat. Mit der benutzten Messanordnung konnten die Werte von Peover innerhalb der Fehlergrenze reproduziert werden.

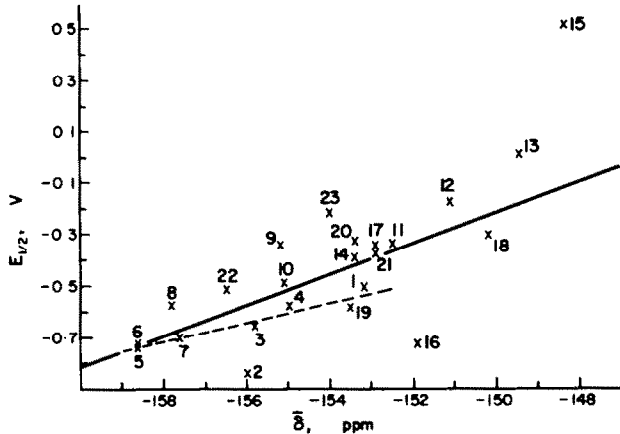


Abb. 3. Korrelation zwischen $E_{\frac{1}{2}}$ und $\bar{\delta} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta_i$

In Tabelle 2 sind die gemittelten ^{13}C -chemischen Verschiebungen den Halbstufenwerten gegenübergestellt und in Abb. 3 graphisch gegen $E_{\frac{1}{2}}$ aufgetragen.

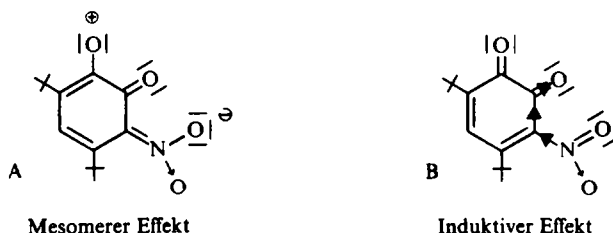
Betrachten wir das π -System eines Chinons zunächst im Sinne der MO-Theorie als *delokalisiert*, so wird bei der Reduktion zum Semichinon (1. Halbstufe der Polarographie) formal ein Elektron in das unterste unbesetzte MO eingelagert. Das Halbstufenpotential wird dann von der Energie dieses Orbitals bestimmt, und als "Reaktionszentrum"¹⁸ für die Polarographie muss das ganze Chinon-System angesehen werden. Für eine Korrelation mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie könnte daher die eingangs definierte mittlere chemische Verschiebung $\bar{\delta}$ relevant sein. Allerdings gibt diese die "mittlere Elektronendichte" je Ring-C-Atom an, die mit der Energie des untersten unbesetzten π -Elektronenorbitals nur indirekt zusammenhängt; zudem bleibt die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen unberücksichtigt. Infolgedessen kann keine einfache lineare Beziehung zwischen $E_{\frac{1}{2}}$ und $\bar{\delta}$ für alle Chinone erwartet werden. Dies wird durch Abb. 3 auch bestätigt. Bei einem Korrelationsfaktor r von 0,721 für 22 Verbindungen (15 und 24 mit unzuverlässigeren $E_{\frac{1}{2}}$ -Werten wurden nicht berücksichtigt) lässt sich jedoch deutlich ein Gang erkennen: Mit ansteigendem $E_{\frac{1}{2}}$ nimmt $|\bar{\delta}|$ ab, d.h. die mittlere Abschirmung der Ringkohlenstoffatome zu.

Eine genauere Betrachtung der Abb. 3 zeigt, dass das unsubstituierte *p*-Benzochinon sowie die alkylsubstituierten Chinone besonders gut einer Regressionsgeraden gehorchen (Korrelationskoeffizient für 7 Verbindungen: 0,966). Dies ist verständlich, da hier die Wechselwirkung der Substituenten mit dem Reaktionszentrum von gleicher Natur ist. Für diesen Fall erweist sich der Mittelwert $\bar{\delta}$ aus den Signallagen der

"ingl"ohlenstoffe als brauchbarer Molekülparameter. Gerade diese Tatsache macht deutlich, dass man sich vor der häufig geübten Praxis hüten muss, nur die Messdaten weniger ausgewählter Verbindungen miteinander zu korrelieren.

Die aufgefundene Beziehung bedeutet nun, dass Chinone mit elektronenziehenden Substituenten (erleichterte Elektronenaufnahme, daher hohe E_4 -Werte¹⁷) die höchste Elektronendichte im Ring aufweisen, was aber der Annahme eines über das ganze Chinon verteilten Reaktionszentrums widerspricht.

Auch die übliche Formulierung des Substituenteneinflusses, etwa der Nitrogruppe in 23, lässt einen solchen Zusammenhang nicht erkennen:



Wie die Formeln A und B zeigen, wird die mesomere und induktive Wirkung der Nitrogruppe die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen im Vergleich etwa zu 19 zwar erniedrigen, die Ringkohlenstoffatome wirken jedoch nur als "Vermittler" zwischen Substituent und Sauerstoff; eine Erhöhung der Elektronendichte an ihnen wird nicht zum Ausdruck gebracht.

Es liegt daher nahe, bei Chinonen in der Regel die Sauerstoffatome (oder wenigstens eines derselben) als reaktives Zentrum für die Polarographie anzunehmen.¹⁸ Dies ist gleichbedeutend mit einer gewissen Lokalisierung der Bindungen, wie sie extrem bei Ketonen vorliegt. Für diese ergibt sich aber ein Zusammenhang zwischen ¹³C-chemischer Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms und der Polarität der CO- π -Bindung^{19,*} und damit mit der Bindungsstärke der CO-Gruppe und deren Valenzschwingung im IR-Spektrum.[†] Je geringer die Polarität, je höher also die Bindungsstärke, umso mehr ist der Carbonyl-Kohlenstoff abgeschirmt.^{19a} Wegen der Schwierigkeiten bei der Zuordnung der C=O-Schwingung^{23, 24} haben wir bei den Chinonen eine solche Korrelation nicht quantitativ überprüft, den erwarteten Gang jedoch an den Verbindungen 1, 2, 6, 12, 13, 19, 23 im Prinzip bestätigt gefunden.

Die Festigkeit der Bindung in der Carbonylgruppe bestimmt andererseits die Lage von E_4 . Je höher die Bindungsstärke, desto mehr sind die Elektronen vom Sauerstoff zum Kohlenstoff hin verschoben ($\text{>C}^{\oplus}\text{-}\overline{\text{O}}|\ominus \rightarrow \text{>C}=\overline{\text{O}}$). Dadurch wird das Reaktionszentrum Sauerstoff von Elektronen entblösst und E_4 erhöht. Daher wurde auch eine lineare Beziehung zwischen ν_{CO} und den Redoxpotentialen von Chinonen aufgefunden.^{18a, 22, 25, †}

* Eine lineare Beziehung zwischen $\nu_{\text{C=O}}$ und $\delta^{13}\text{C}=\text{O}$ besteht auch für Metallcarbonyle²⁰

† Bezüglich des Substituenteneffektes auf die C=O-Valenzschwingung und der Beziehung zwischen letzterer und der Polarität der π -Bindung, der Bindungsordnung und Kraftkonstanten vgl. z.B.²¹ Lineare Beziehungen zwischen $\nu_{\text{C=O}}$ und der C=O-Bindungsordnung sind auch bei Chinonen aufgefunden worden.²²

‡ Bezüglich des Substituenteneinflusses auf die Redoxpotentialen von Chinonen²⁶ siehe Lit.-Zit.^{18, 26}

Wenn nun die Bindungsstärke der Carbonylgruppe in Chinonen einerseits für die ^{13}C -chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms δ_{CO} und andererseits für das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ wesentlich ist, so könnten auch für δ_{CO} und $E_{1/2}$ selbst ein Zusammenhang bestehen. Und zwar sollte einem hohen $E_{1/2}$ eine grosse abschirmende Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff, also ein niedriges $|\delta_{\text{CO}}|$ entsprechen und umgekehrt.

Zur praktischen Durchführung der Korrelation wurde bei asymmetrischen Chinonen wieder der Mittelwert $\bar{\delta}_{\text{CO}}$ der beiden ^{13}C -chemischen Verschiebungen verwendet. Diese Näherung erschien uns tragbar, da ohnehin unbekannt ist, welche der beiden Carbonylgruppen gegebenenfalls Reaktionszentrum bei der Polarographie ist. Zudem sind für viele *p*-Chinone die Unterschiede der Verschiebungen δ_{CO} klein und die Zuordnungen unsicher. Nachteilig wirkt sich der relativ kleine Verschiebungsbereich der Carbonylabsorptionen und deren stärkere Abhängigkeit von Konzentration und Solvens^{19b, 27} aus.

Abb. 4 zeigt nun für die Chinone 1–23 (einschliesslich 15) die erwartete Korrelation zwischen $\bar{\delta}_{\text{CO}}$ und $E_{1/2}$, die mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.812 deutlich über dem Zufallswert liegt. Damit dürften auch die gebrauchten Vereinfachungen

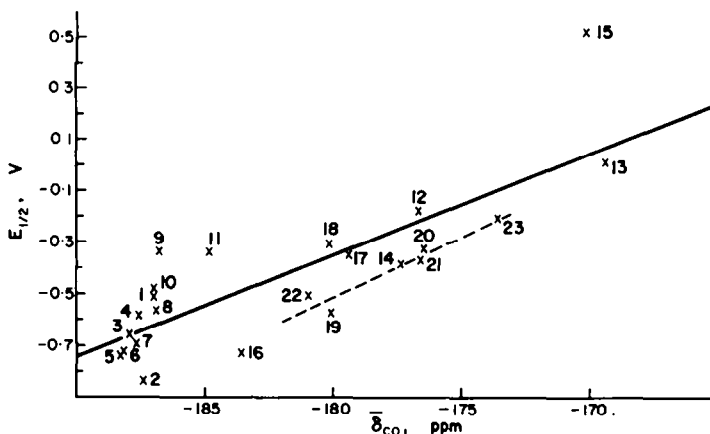


ABB 4. Korrelation von $E_{1/2}$ mit $\bar{\delta}_{\text{CO}}$

und Voraussetzungen im wesentlichen zutreffen. Verständlicherweise gehorchen die *o*-Chinone 19–23 gleichen Substitutionstyps noch besser einer Regressionsgeraden ($r = 0.959$).

Die bei so verschiedenartiger Substitution befriedigende Korrelation lässt vermuten, dass die Wirkungsweise der Substituenten auf die Carbonylgruppe in Chinonen bevorzugt induktiver Art ist. Daher liegen auch die Chinone 9, 15 und 16 mit stärkerem Mesomerieeffekt weiter ausserhalb der Geraden. Ferner zeigen die Chinone 13–17 mit verschiedenen gerichteten mesomeren Substituenteneffekten gegenüber 1 alle eine stärkere Abschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms (sie liegen in Abb. 4 rechts von 1).

Eine Erklärung, weshalb auch bei der oben erwähnten Korrelation von $E_{1/2}$ mit $\delta = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 \delta_j$ bereits ein Zusammenhang sichtbar wird, steht noch aus. Zwar gilt für den Substituenteneinfluss auf $E_{1/2}$ das eben Gesagte (Sauerstoff als Reaktionszentrum). Die verstärkte Abschirmung der Ringkohlenstoffe (kleines $|\delta|$) bei Anwesenheit elektronegativer Substituenten, wie NO_2 , bedeutet andererseits, dass Elektronendichte

von den Sauerstoffatomen in den Ring verlagert wird, während man eigentlich einen Abfluss vom Ring in den Substituenten erwartet hätte. Nach Abb. 3 zeigen die alkylierten *p*-Chinone ein δ bei tieferem Feld, die mit Chlor-, Cyan-, Aryloxy- und Aminogruppen substituierten *p*-Chinone bei höherem Feld als das unsubstituierte *p*-Benzochinon 1. Dies spricht wieder für einen wesentlichen Anteil des induktiven Effekts am Substituenteneinfluss. Es sei allerdings auch erwähnt, dass die ^{13}C -chemische Verschiebung mit der Elektronendichte nicht in einfacher Weise zusammenhängt.^{14,15}

Korrelation mit ^1H -NMR-Daten

Mit wechselndem Erfolg ist in der Literatur^{3,6-8} versucht worden, Beziehungen zwischen ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten aufzustellen. Qualitativ gesehen müsste eine Verschiebung des Kohlenstoffsignals innerhalb einer Substanzklasse von einer entsprechenden Verschiebung des Signals des an diesen Kohlenstoff direkt gebundenen Protons begleitet sein. Veränderungen in der Elektronenkonfiguration eines Moleküls und somit in der Abschirmung sollten sich nämlich für zwei direkt aneinandergelundene Kerne wie C und H (bei einem Bindungsabstand von 1.36 Å für olefinische Protonen) annähernd gleich auswirken.

In der Absicht, diese Vorstellungen zu quantifizieren, haben wir in Abb. 5 die aus unseren Messungen erhältlichen Wertepaare (Tabelle 3) von *p*-Benzochinonen aufgetragen.

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DIREKT GEBUNDENER C- UND H-ATOME IN CHINONEN

Nr.	Position	Chemische Verschiebungen	
		$^{13}\text{C}^a$	$^1\text{H}^b$
1	2, 3, 4, 5	136.4	3.18
3	3, 5	133.8	3.405
4	3	133.3	3.33
4	5	136.6	3.23
4	6	136.5	3.23
5	3, 5	130.1	3.47
6	3, 6	133.5	3.50
7	3, 5	129.8	3.49
9	3, 5	132.5	3.10
10	3, 6	132.6	3.05
11	3	133.7	2.93
11	5	136.8	3.07
11	6	136.0	3.07
12	3, 6	132.8	2.83
16	3, 5	117.2	4.05
17	3	109.8	4.40
17	5	131.9	3.40

^a - δ ppm (gegen TMS) ^b In CDCl_3 gemessen; τ -Skala.

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit mit einem Korrelationsfaktor von 0.882 für 17 Werte. Die Phenylringe der Chinone 9 und 10 sowie die Cl-Atome der Chinone 11 und 12 bewirken offenbar durch ihre π -Elektronendichte bzw. durch ihre freien Elektronenpaare eine leichte Tieffeldverschiebung der Signale benachbarter Protonen, während die C-Atome diesen Einfluss nicht spüren. Lässt man diese Chinone un-

berücksichtigt, dann steigt r auf 0.978 (11 Werte) an. Insgesamt dürfte die etwas unbefriedigende Korrelation in Abb. 5 nicht auf eine Streuung der ^{13}C -Daten zurückzuführen sein, sondern eher beweisen, dass die Protonenresonanz eine zu unsichere Sonde für die betrachteten Moleküleffekte darstellt.

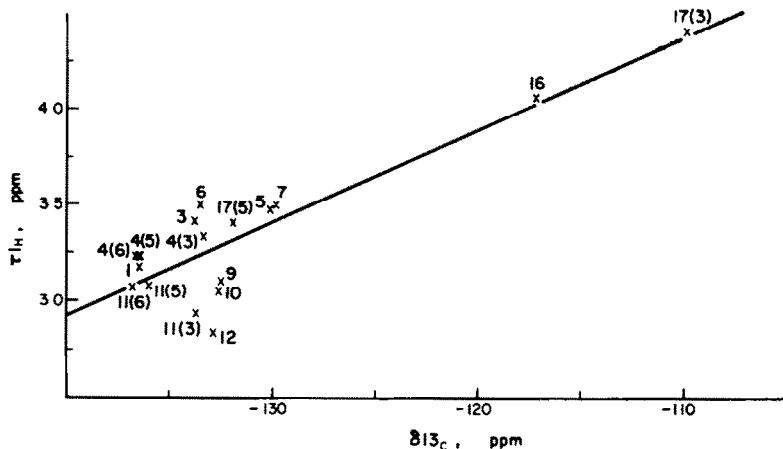


ABB 5. Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^1\text{H}$ bei *p*-Chinonen

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuche zur Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Chinonen mit deren polarographischen Halbstufenpotentialen führen trotz vereinfachender Annahmen (Mittelwertbildung aus den chemischen Verschiebungen aller oder nur der Carbonyl-Ringkohlenstoffatome; Carbonylgruppen als Reaktionszentren bei der Polarographie) zu einem a priori unerwarteten sicheren Zusammenhang der beiden Variablen, wobei einzelne Chinone naturgemäss stark von der Regressionsgeraden abweichen.

Von vergleichbarer Signifikanz ist die Korrelation der chemischen Verschiebungen von direkt gebundenen C- und H-Atomen in *p*-Chinonen. Auch hier ist der Effekt sicher, die Abweichungen von der Regressionsgeraden sind in einzelnen Fällen wieder erheblich.

Die an einer grösseren Zahl von Verbindungen gewonnenen Ergebnisse mit ihren Streuungen im Einzelfall machen deutlich, dass beide der aufgefundenen linearen Beziehungen zwischen den jeweiligen Variablen von mehr als einem Faktor bestimmt werden. Eine einfache Begründung kann daher nicht gegeben werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Chinone

Die Chinone 1–4, 6, 10, 12, 13, 15, 16 und 24 waren Handelspräparate und wurden durch Umkristallisation, Sublimation und/oder Wasserdampfdestillation weiter gereinigt. Der Literaturnachweis bzw. die Darstellung der Chinone 5, 7, 19–23 wurde von uns früher angegeben.^{13, 23, 28, 29} Tetraphenyl-chinon 8 wurde nach den Angaben von Eistert,³⁰ 2,6-Diphenyl-chinon 9 nach Hill³¹ und das unsubstituierte *o*-Chinon 18 nach Erickson³² bereitet. 2-Chlor-chinon 11 und das methylierte Chlorchinon 14 synthetisierten wir nach Levy³³ und Müller.³⁴

2-Pentachlorphenoxy-6-*t*-butyl-chinon-(1,4) (17). 10.0 g (21.3 mMol) 2-Pentachlorphenoxy-4,6-di-*t*-butylphenol¹⁵ werden in einem Gemisch aus 200 ml Eisessig und 100 ml Chloroform gelöst und zusammen mit 20 ml konz. Salpetersäure 90 Min. bei 80° gehalten. Die Reaktionslösung giesst man auf Eis und extrahiert dann mit Chloroform: 6.1 g (67%) 17 vom Schmp. 213.5–214.5° (nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol und Umkristallisation aus Benzol). C₁₆H₁₁Cl₅O₃ (428.5) Ber: C, 44.84; H, 2.58; Cl, 41.37. Gef: C, 44.92; H, 2.65; Cl, 40.98%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): M⁺ = 426 (Molekulation mit ³⁵Cl). Aus der Mutterlauge erhält man noch 4% 23 und 3–4% 13.

¹³C-Fourier-Transform-NMR-Messungen

Die ¹³C-Spektren wurden an einem Bruker-HFX-90-Multikernspektrometer gegen TMS als innerem Standard bei Zimmertemperatur aufgenommen. Zur Spektrenakkumulierung diente das Time-Average-Gerät 1074 der Fa. Fabritek, die Fourier-Transformation wurde mittels eines Computers PDP-8-I der Fa. Digital durchgeführt. Als Lösungsmittel und interner Lock diente CDCl₃, die Lösungen waren konzentriert, teils gesättigt. Die Pulsbreite betrug 4–5 μsec. Ein Scan erstreckte sich auf 0.4 Sec. bei 4096 Datenpunkten; es wurden zwischen 2048 und 32,386 Scans akkumuliert. Alle Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt, wenn nötig wurden Off-resonance-Messungen durchgeführt. Chinon 12 wurde in Äthanol bei +75° mit D₂O als externem Lock, Chinon 15 in CD₃OD bei +50°, 13 in DMSO-d₆ als Lösungsmittel und internem Lock vermessen. Bei wiederholten Messungen ergaben sich Abweichungen von ±0.2 ppm.

¹H-NMR-Messungen

Diese wurden an einem Varian-A-60-Spektrometer in CDCl₃ gegen TMS als innerem Standard durchgeführt.

Polarographische Messungen

Polarogramme wurden als Gleichstrompolarogramme mit dem Polarographen E 261 der Firma Metrohm aufgenommen. Gemessen wurde in Acetonitril (Uvasol Merck) mittels der Quecksilbertropfelektrode (20 Tropfen/Min.) gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Die Lösungen waren 5 · 10⁻⁴ m an Depolarisator und 0.1 m an Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz. Alle Gleichstrompolarogramme wurden wechselstrompolarographisch überprüft (Wechselstromzusatz Nr. E 393 der Fa. Metrohm; Wolframhilfs-elektrode). In Tabelle 5 sind die Wechselstromwerte angegeben.

Die Berechnung der Regressionsgeraden und der Korrelationsfaktoren wurde mit einem ALGOL-Programm am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Frl. Dipl.-Chem. S. Hauff für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren. Für freundliche Hilfe bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten sind wir Herrn G. Schubring und Herrn cand. chem. R. Fuchs zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- ¹ XVIII. Mitt.: S. Berger, G. Henes und A. Rieker, *Tetrahedron Letters* 1257 (1971)
- ² R. A. Friedel und H. L. Retcofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1300 (1963)
- ³ G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **69**, 1947 (1965)
- ⁴ ^a E. Lippmaa, T. Pehk, K. Andersson und C. Rappe, *Organic Magnetic Resonance* **2**, 109 (1970);
^b D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971)
- ⁵ H. Günther und T. Keller, *Chem. Ber.* **103**, 3231 (1970)
- ⁶ Th. F. Page, T. D. Alger und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5333 (1965)
- ⁷ P. Bucci, *Ibid.* **90**, 252 (1968)
- ⁸ B. M. Lynch, *Chem. Comm.* 1337 (1968)
- ⁹ P. M. E. Lewis und R. Robinson, *Tetrahedron Letters* 2783 (1970)
- ¹⁰ L. M. Jackman und D. P. Kelly, *J. Chem. Soc. (B)* 102 (1970)
- ¹¹ H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961)
- ¹² G. B. Savitsky und K. Nakimawa, *J. Phys. Chem.* **68**, 1956 (1964)
- ¹³ ^a E. Müller, F. Günter und A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **18b**, 1002 (1963);
^b A. Rieker, *Ibid.* **21b**, 647 (1966)
- ¹⁴ M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963)

- ¹⁵ T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966)
- ¹⁶ J. E. Bloor und D. L. Breen, *Ibid.* **89**, 6835 (1967)
- ¹⁷ M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* 4540 (1962)
- ¹⁸ Zur Problematik des Reaktionszentrums bei Chinonen vgl.
^a W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Riemer und E. Kälke, *Liebigs Ann.* **719**, 96 (1968);
^b P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **27**, 2035 (1962)
- ¹⁹ ^a G. E. Maciel, *J. Chem. Phys.* **42**, 2746 (1965);
^b J. B. Stothers und P. C. Lauterbur, *Canad. J. Chem.* **42**, 1563 (1964)
- ²⁰ O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson und R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5922 (1971)
- ²¹ ^a S. Bratož und S. Besnainou, *J. Chem. Phys.* **34**, 1142 (1961);
^b L. J. Bellamy und R. I. Williams, *J. Chem. Soc.* 4294 (1957);
^c F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1347 (1970);
^d R. E. Kagarise, *Ibid.* **77**, 1377 (1955);
^e D. Cook, *Ibid.* **80**, 49 (1958)
- ²² M.-L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas und T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.* **21**, 331 (1953)
- ²³ A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, *Z. Naturforsch.* **24b**, 547 (1969)
- ²⁴ B. S. Kikot', A. A. Matveeva, V. S. Martynov, A. N. Makarova und A. Ya. Berlin, *Zh. Obsh. Khim.* **38**, 919 (1968)
- ²⁵ M.-L. Josien und J. Deschamps, *C.R. Acad. Sci., Paris* **242**, 3067 (1956)
- ²⁶ E. R. Brown, K. Th. Finley und R. L. Reeves, *J. Org. Chem.* **36**, 2849 (1971)
- ²⁷ G. E. Maciel und J. J. Natterstad, *J. Chem. Phys.* **42**, 2752 (1965)
- ²⁸ J. Heiss, K.-P. Zeller und A. Rieker, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 1325 (1969)
- ²⁹ E. Müller, F. Günter, K. Scheffler, P. Ziemek und A. Rieker, *Liebigs Ann.* **688**, 134 (1969)
- ³⁰ B. Eistert und A. Langbein, *Ibid.* **678**, 78 (1964)
- ³¹ H. B. Hill, *Am. Chem. J.* **24**, 5 (1900)
- ³² J. L. E. Erickson und G. M. Dechary, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2644 (1952)
- ³³ S. Levy und G. Schultz, *Liebigs Ann.* **210**, 133 (1881)
- ³⁴ H. Müller und H. Linde, *J. Prakt. Chem.* **4**, 69 (1957)
- ³⁵ N. Zeller, Dissertation Universität Tübingen (1968)