

ZUR ABSORPTION EINIGER AMINO- UND JODAMINO BENZOCHINONE-(1,4) IM SICHTBAREN UND UV SPEKTRALBEREICH

W. HERRE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

und

H. WUNDERER

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 22 June 1972; Received in the UK for publication 12 July 1972)

Zusammenfassung— Es werden die Absorptionsspektren einiger Substitutionsprodukte (Amino-, Dimethylamino-, Acetamino-, Mono- und Dijod-) des Benzoquinons-(1,4) mitgeteilt. Einige Spektren werden mit bekannten Pariser–Parr–Pople-Rechnungen verglichen. Die Bandenverschiebungseffekte bei Substitution mit Jod werden auf der Basis der Hückel-Näherung diskutiert.

Abstract— The absorption spectra of some derivatives (amino-, dimethylamino-, acetamino-, mono- and diiodo-) of 1,4-benzoquinone are reported. Some spectra can be compared with known results of Pariser–Parr–Pople-calculations. The shift of the absorption bands by substitution with iodine are discussed on the basis of the Hückel-approximation.

EINLEITUNG

DIE folgende Arbeit berichtet über Ergebnisse von Absorptionsmessungen im sichtbaren und UV Spektralbereich an einer Reihe von Amino- und Jodamino-benzochinonen-(1,4). Aus den Ausführungen geht in besonderem Masse hervor, dass der Einfluss von Substituenten auf die Lage von Absorptionsmaxima, die verschiedenen Elektronenübergänge zuzuordnen sind, sehr unterschiedlich sein kann. Obwohl dieser Effekt im Prinzip zu erwarten ist und auch der Literatur entnommen werden kann, soll am Beispiel der genannten Verbindungen die Verschiebungen der $\pi\pi^*$ -Banden qualitativ im Rahmen der Hückel (HMO)- bzw. Pariser–Parr–Pople (PPP)-Näherung unter diesem Aspekt diskutiert werden. Der Grund hierfür ist, dass einmal diese Verbindungen, abgesehen von $1b^{+1}$, erstmalig zur Verfügung stehen.² Ausserdem ist der erwähnte Effekt in dieser Verbindungsreihe besonders stark ausgeprägt.

Der Grundkörper dieser Reihe ist das Benzoquinon-(1,4) (PBC). Diese Verbindung wurde schon von vielen Autoren mit spektroskopischen Methoden in Absorption³ und Emission⁴ untersucht. Es besteht Übereinstimmung darüber, dass die langwelligste Singulett-Bande ($23,000\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 20$) einem $n\pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, während die beiden kurzwelligen Absorptionsbanden ($35\,600\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 400$ bzw. $41\,300\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 24\,300$) als Singulett- $\pi\pi^*$ -Banden interpretiert werden.[†]

† Die Numerierung der Verbindungen geht aus den Abb. 1 bis 3 hervor.

‡ Diese Zahlenangaben beziehen sich auf Hexan als Lösungsmittel.

Die Behandlung von PBC in der Hückel-Näherung⁵ sowie Berechnungen nach der Methode von Pariser-Parr-Pople⁶ erbrachten trotz unterschiedlicher Parameterwahl qualitativ den allgemeinen Befund, dass die erste $\pi\pi^*$ -Bande symmetriemässig

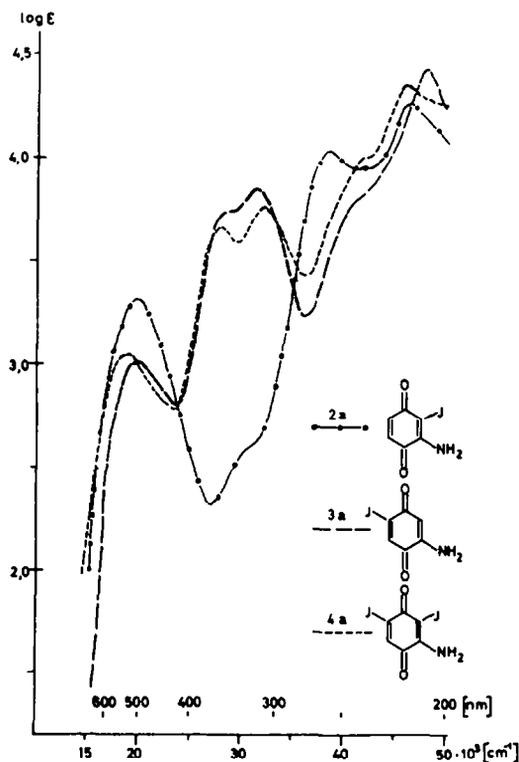


ABB. 1. Absorptionsspektren von Jodsubstitutionsprodukten des Aminobenzochinon in Hexafluorpropanol-(2)

verboten ist ($^1B_{3g}$), die zweite dagegen erlaubt ($^1B_{1u}$). Aufbauend auf dieser Zuordnung des Spektrums von PBC konnte Stevenson⁷ quantitativ den Einfluss von Methyl- bzw. Chlorsubstituenten auf das Absorptionsspektrum von PBC in Abhängigkeit von Art, Zahl und Ort der Substitution deuten. Diesen Verbindungen ist gemeinsam, dass die Methyl-bzw. Chlorsubstituenten nur relativ kleine Bandenverschiebungen verursachen. Zusätzliche, aus dem ultravioletten Spektralbereich langwellig verschobene Maxima, treten nicht auf. Im Gegensatz zu den von Stevenson diskutierten Verbindungen ist die Störung durch Einführung von Amino- bzw. Jodsubstituenten so gross, dass zusätzlich zu der starken Rotverschiebung und Intensivierung von Übergängen noch mindestens eine neue Bande im zugänglichen Messbereich beobachtet werden konnte.

Messergebnisse

In den folgenden drei Abbildungen sind die Spektren, aufgenommen in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropanol-(2) (Fa. Merck, Uvasol) bei Zimmertemperatur mit einem Spektralphotometer Cary 14 im Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l wiedergegeben. Das Spektrum des PBC ist zum Vergleich in Abb. 7 eingezeichnet.

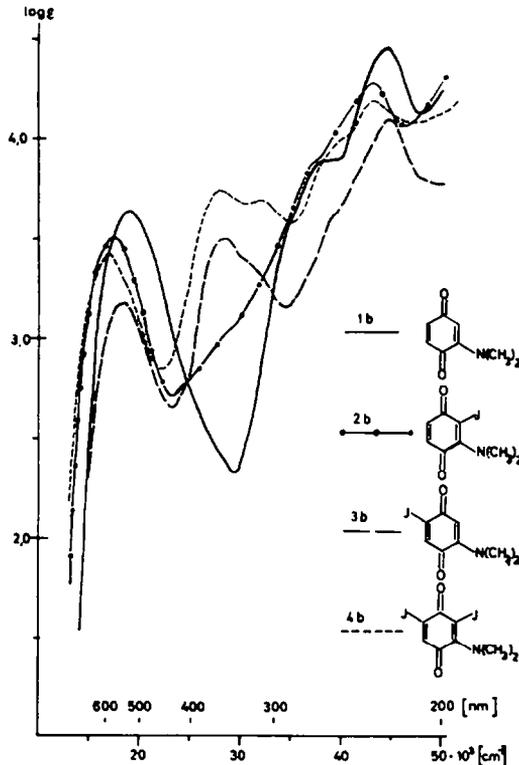


ABB. 2. Absorptionsspektren von Dimethylaminobenzochinon und dessen Jodsubstitutionsprodukten in Hexafluorpropanol-(2)

In der Tabelle 1 und 2 sind die Lagen der Bandenmaxima bzw. Schultern der Absorptionsspektren in Hexafluorpropanol-(2) bzw. Dioxan (Fa. Merck, Uvasol) zusammengestellt.

DISKUSSION

Die beobachteten intensiven Banden können als π^* -Übergänge interpretiert werden. Dafür spricht einmal die Intensität sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der Bandenmaxima (vgl. Tab. 1). So werden z.B. die Banden A und B von **2a**, **4a**, **1b**, **3b**, **2c** und **4c** beim Übergang von Dioxan zu Hexafluorpropanol-(2) rotverschoben

(vgl. Tab. 1), wobei die Bande A stets die grössere Verschiebung erfährt.¹² $n\pi^*$ -Übergänge dagegen erleiden bei dieser Lösungsmittelvariation in der Regel eine Blauverschiebung.

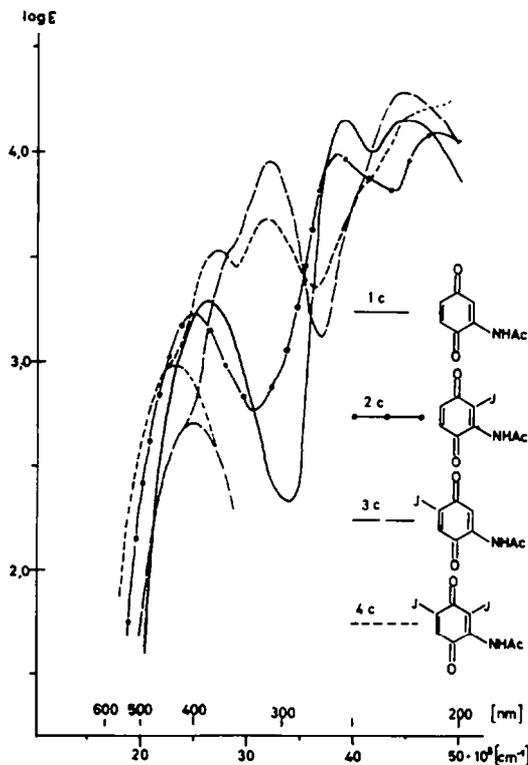


ABB. 3. Absorptionsspektren von Acetaminobenzochinon und dessen Jodsubstitutionsprodukten in Hexafluorisopropanol

Ein Vergleich der Spektren der jodfreien Substitutionsprodukte des PBC (1b, 1c Tab. 1) mit dem des PBC (Tab. 2) zeigt, dass besonders der langwellige, im PBC verbotene ${}^1B_{3g} \leftarrow {}^1A_g$ -Übergang verschoben und intensiviert wird. Ausserdem tritt bei $44\,600$ bzw. $44\,200\text{ cm}^{-1}$ eine zusätzliche Bande auf. Von Klessinger⁸ wurden detaillierte theoretische Untersuchungen der Übergänge im PBC und in einigen Aminoderivaten veröffentlicht. Ein Vergleich dieser PPP-Rechnungen mit Messungen am Amino-PBC ist jedoch nicht durchführbar, da das Spektrum dieser Verbindung nicht bekannt ist. Ersatzweise können aber diesen Berechnungen die nun vorliegenden Messungen am Acetamino- bzw. Dimethylamino-PBC gegenübergestellt werden (Tab. 2). Mit Ausnahme der langwelligsten Bande ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment recht gut. Bei Berücksichtigung der deutlich ausgeprägten Empfindlichkeit der langwelligen Bande auf Substitution

TABELLE 1. LAGE UND INTENSITÄT VON ABSORPTIONSMAXIMA BZW. SCHULTERN (BEZEICHNET MIT SCH) VON DERIVATEN DES AMINOBENZOCHEINONS-(1,4), GEMESSEN BEI ZIMMERTEMPERATUR IN DEN ANGEGBENEN LÖSUNGSMITTELN. DIE NUMERIERUNG DER VERBINDUNGEN GEHT AUS DEN ABB. 1 BIS 3 HERVOR.

Verbindung	Hexafluorpropanol-(2)		Dioxan	
	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	log ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	log ϵ
2a	A 19,700	3.32	20,800	3.32
	31,200 (Sch)	2.62	31,200 (Sch)	2.82
	B 38,400	4.01	38,800	3.96
	C 46,300	4.29		
3a	A 19,850	3.02		
	B { 28,600 (Sch)	3.75		
	31,400	3.85		
	40,000 (Sch)	3.74		
C 47,900	4.43			
4a	A 18,800	3.05	19,900	3.11
	B { 27,800	3.67	28,700	3.72
	31,900	3.77	33,000	3.79
	42,500 (Sch)	4.03		
	C 45,800	4.36		
1b	A 19,000	3.65	20,600	3.48
	B 39,200 (Sch)	3.92	39,200 (Sch)	3.87
	C 44,200	4.48		
2b	A 17,300	3.50		
	28,600 (Sch)	3.03		
	B 37,000 (Sch)	3.86		
	C 42,700	4.30		
3b	A 18,300	3.18	19,700	3.38
	B { 28,100	3.51	29,200	3.77
	30,800 (Sch)	3.39	31,700	3.65
	40,000 (Sch)	3.72		
	C 44,500	4.12		
4b	A 16,900	3.42		
	B { 27,800	3.74		
	31,900	3.69		
	39,200 (Sch)	3.98		
C 43,000	4.20			
1c	A 26,200	3.29		
	B 38,900	4.17		
	C 44,600	4.18		
2c	A 24,600	3.22	25,000	3.23
	33,300 (Sch)	3.02	33,300 (Sch)	3.22
	B 38,200	4.00	38,300	2.93
	C 47,100	4.12		
3c	A 24,900 (extrapol.)	2.67		
	B { 28,200 (Sch)	3.54		
	32,000	3.96		
	40,000 (Sch)	3.80		
C 44,900	4.32			
4c	A 23,000 (extrapol.)	3.04	24,400 (Sch)	3.04
	B { 27,000	3.54	28,600	3.62
	31,800	3.70	32,700	3.72
	41,660 (Sch)	3.89		
	C 46,500 (Sch)	4.23		

TABELLE 2. VERGLEICH DER PARISER-PARR-POPLE (PPP)-RECHNUNGEN VON KLEISSINGER⁸ MIT DEN ERGEBNISSEN DER ABSORPTIONSMESSUNGEN. LÖSUNGSMITTEL: HEXAFLUORPROPANOL-(2).

Zust.	Benzochinon-(1,4)			Aminobenzochinon-(1,4)			Dimethylamino-1b) benzochinon-(1,4)			Acetaminobenzochinon-(1,4)		
	PPP-Rechnung	Experiment	PPP-Rechnung	Experiment	PPP-Rechnung	Experiment	Experiment	Experiment	Experiment	Experiment	Experiment	
	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\log \epsilon$						
¹ B _{2g}	34,000	34,000	2,44	¹ A''	23,500	0,13	A	19,000	3,65	A	26,200	3,29
¹ B _{1u}	39,400	40,000 (Sch)	4,29	¹ A''	38,150	0,43	B	39,200	3,92	B	38,900	4,17
		41,100	4,40									
¹ A _g	53,900	—	—	¹ A''	43,500	0,30	C	44,200	4,48	C	44,600	4,18
				¹ A''	47,250	0,13						

an der Aminogruppe ist auch dieser Vergleich zufriedenstellend. Die drei Absorptionsbanden in den beiden Aminoderivaten des PBC sind demnach offensichtlich den stark rotverschobenen (ca. $10,000\text{ cm}^{-1}$) und intensivierten ${}^1B_{3g} \leftarrow {}^1A_g$ bzw. ${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$ -Übergängen sowie dem nur wenig verschobenen ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$ -Übergang im PBC zuzuordnen.†

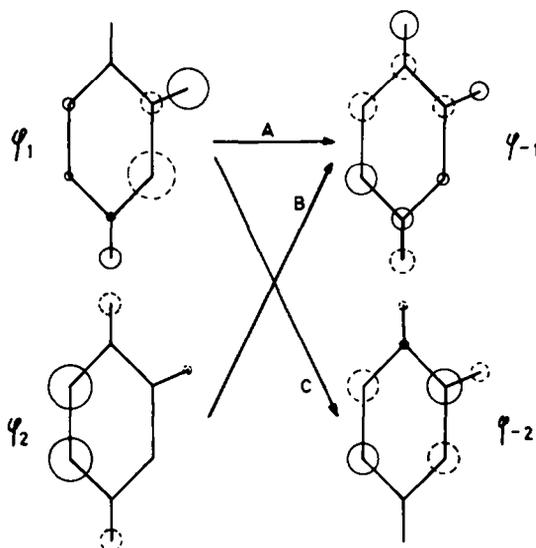


ABB. 4. Darstellung der Hückel-Molekülorbitale in Aminobenzochinon. Die Durchmesser der Kreise sind proportional dem Wert der Atomorbitalkoeffizienten, wobei die durchgezogenen Kreise positives, die gestrichelten negatives Vorzeichen bedeuten.

Die Einführung von Jodsubstituenten in Amino-, Acetamino- und Dimethylaminobenzochinon-(1,4) verursacht je nach Zahl und Position der Substitution eine weitere mehr oder weniger starke Verschiebung der Absorptionsbanden. Semiempirische Rechnungen liegen für diese Verbindungen nicht vor, es wird deshalb versucht, diese Bandenverschiebungen zunächst qualitativ auf der Basis der Hückel-Näherung zu diskutieren.

Die Hückel-Rechnung ergibt unter Verwendung der von Zahradnik⁹ vorgeschlagenen Parameter für Aminobenzochinon-(1,4) die in Abb. 4 graphisch wiedergegebenen Molekülorbitale (MO), wobei der Übersicht wegen nur die beiden obersten besetzten und die beiden untersten unbesetzten MO's dargestellt wurden. Aus Abb. 4 wird ersichtlich, dass sich die beiden mit je 2 Elektronen besetzten Orbitale φ_1 und φ_2 bezüglich der Atomorbitalkoeffizienten, d.h. in ihrer räumlichen Anordnung, stark unterscheiden.

Während in φ_1 der Koeffizient in ortho-Stellung zur Aminogruppe sehr gross, in p-Stellung dagegen sehr klein ist, liegen die Verhältnisse im Orbital φ_2 genau

† Wir bezeichnen diese Banden im folgenden mit A, B und C.

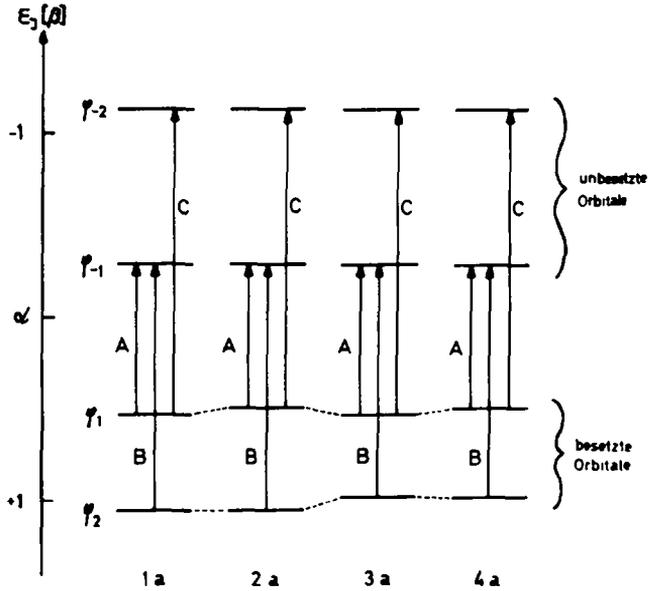


ABB. 5. Energetische Lage der beiden obersten besetzten und der beiden untersten unbesetzten Hückel-Molekülorbitale in den Verbindungen Aminobenzochinon (1a) und dessen Jodsubstitutionsprodukten 2a, 3a und 4a.

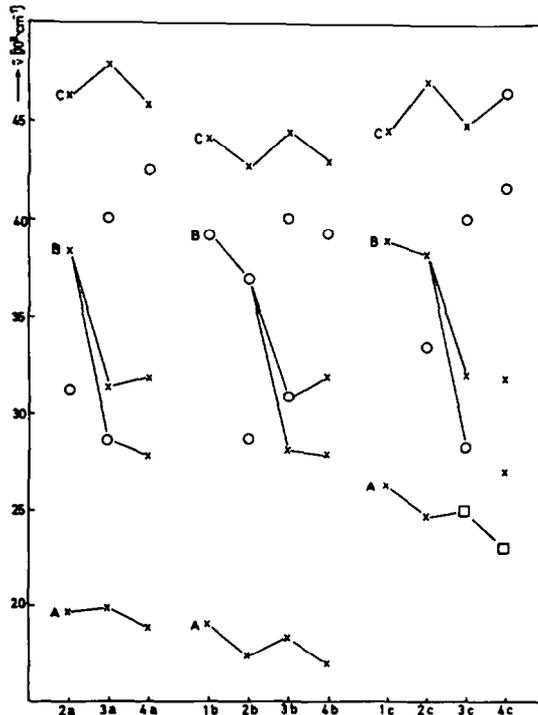


ABB. 6 Graphische Darstellung der Lage der Absorptionsbanden in Hexafluoroisopropanol. Die Numerierung der Verbindungen geht aus Abb. 1 bis 3 hervor.
 x = Maxima o = Schultern □ = extrapol. Maxima

umgekehrt. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Banden A($\varphi_1 \rightarrow \varphi_{-1}$) und C($\varphi_1 \rightarrow \varphi_{-2}$) bezüglich des Ortes einer weiteren Substitution ein anderes Verhalten zeigen als die Bande B ($\varphi_2 \rightarrow \varphi_{-1}$). Das in Abb. 5 dargestellte Ergebnis der Modellrechnung zeigt, dass der Übergang B bei *p*-Substitution bzw. *ortho-para*-Disubstitution zur Aminogruppe eine starke Rotverschiebung, die Übergänge A und C dagegen bei *o*-Substitution eine schwache Rotverschiebung erleiden sollten. Diese Effekte können qualitativ an einigen der vorgelegten Spektren beobachtet werden.

Banden A und C

Die Rotverschiebung der Banden A und C bei *o*-Substitution und deren stabile Lage bei *p*-Substitution ist an den Amino- und Dimethylaminobenzochinonen gut zu beobachten (Abb. 6).

Die Acetaminobenzochinone weichen von der Hückel-Rechnung ab. Hier erfährt lediglich die Bande A bei *o*-Substitution eine Rotverschiebung und nur die Bande C bleibt bei *p*-Substitution stabil.

Bande B

Der entsprechend der HMO-Rechnung zu erwartende Einfluss eines Jodatoms in *p*-Stellung zur Aminogruppe auf die spektrale Lage der Bande B lässt sich gleichfalls experimentell bestätigen. Die Abbildungen zeigen, dass sich die Spektren von **3a**, **3b** und **3c** auffallend von den Spektren der in *p*-Stellung unjodierten Verbindungen (**1b**, **1c**, **2a**, **2b**)[†] unterscheiden. Im Bereich von 27 000 bis 33 000 cm^{-1} wird bei diesen Verbindungen eine intensive Bande beobachtet. Gleichzeitig verschwindet die mit B bezeichnete und bei ca 39 000 cm^{-1} liegende Bande. Aus dieser Beobachtung wird geschlossen, dass die Bande B bei Substitution in *p*-Stellung zur Aminogruppe stark nach langen Wellen verschoben wird (im Mittel um etwa 9 000 cm^{-1}). Die Einführung eines weiteren Jodatoms in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe (**4a**, **4b**)[†] bringt erwartungsgemäss keine starke Änderung der spektralen Lage der B-Bande.

Bei der gegebenen Interpretation der Spektren wurde die Annahme gemacht, dass es sich bei der Bande B in den Verbindungen **3a**, **4a**, **3b**, **4b** und **3c** um einen Elektronenübergang handelt mit einem Abstand der Schwingungsbande von 4000 cm^{-1} . Die Alternative hierzu wäre die Zuordnung eines der beiden Maxima zu einem weiteren, bisher nicht beobachteten Elektronenübergang in Benzochinon-(1,4), der durch Substitution eine starke Intensivierung oder Rotverschiebung erleidet. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann nicht unterschieden werden.

Es ergibt sich demnach auch bezüglich der Bande B für die Amino- und Dimethylaminoderivate eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Auch hier werden Abweichungen von der Modellrechnung in der Acetaminoreihe beobachtet.

So bewirkt die Jodierung in *o*-Stellung beim Übergang von **3c** auf **4c** eine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums. Das Spektrum **4c** gleicht nicht denen der Strukturanalogen **4a** und **4b**, wohl aber dem des stickstofffreien 2,6-Dijodbenzochinon (1,4) (Abb. 7). Wir nehmen deshalb an, dass in **4c** die Acetaminogruppe durch den *ortho*-Jodsubstituenten so weit aus der Molekülebene herausgedreht wird, dass eine Beteiligung ihres Stickstoff-*p*-Orbitals am π -Elektronensystem des Chinons

[†] Die Verbindung **2c** fällt aus dieser Reihe heraus und wird gesondert zusammen mit **4c** am Schluss diskutiert.

deutlich herabgesetzt wird.† (Sie besitzt ohnehin wegen des Acetylrestes eine wesentlich geringere Donatorwirkung als die Amino- oder Dimethylaminogruppe).

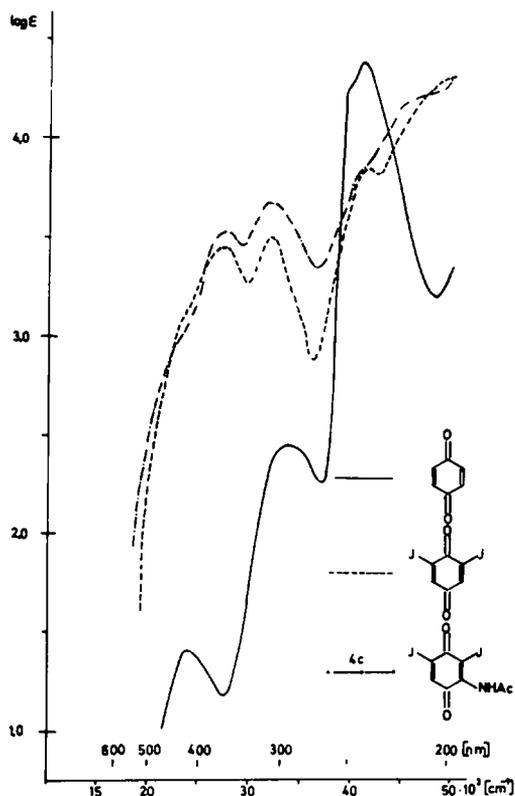


ABB. 7. Absorptionsspektren von Benzochinon-(1,4), 2,6-Dijodbenzochinon-(1,4) und 4c in Hexafluorpropanol-(2)

Diese Interpretation würde bedeuten, dass sich die Spektren der *ortho*-Jodverbindung (2c) und des Jodbenzochinons-(1,4) gleichfalls recht ähnlich sein müssten. Diese Schlussfolgerung lässt sich nicht überprüfen, da das Spektrum des Jodbenzochinons-(1,4) nicht bekannt ist. Die von Braude¹¹ veröffentlichten Werte über Lage und Intensität der Absorptionen in Chlor- und Brombenzochinon-(1,4) scheinen jedoch diese Erwartung zu stützen.

Danksagung—Wir danken Herrn Dr. D. Scheutzw für die Überlassung des HMO-Rechenprogrammes.

† Analog liegen die Verhältnisse in 2,4,6-Trimethylacetanilid, dessen Spektrum dem von Mesitylen sehr ähnlich ist.¹⁰

Auch die Redoxpotentiale dieser Verbindungen² sprechen für diese Deutung.

LITERATUR

- ¹ H. J. Teuber und M. Hasselbach, *Chem. Ber.* **92**, 674 (1959)
- ² H. Wunderer, *Ibid.* im Druck
- ³ vgl. Zusammenfassung bei H. P. Trommsdorff, P. Sahy und J. Kahane-Paillous, *Spectrochimica Acta* **26A**, 1135 (1970)
- ⁴ G. Briegleb, W. Herre und D. Wolf, *Ibid.* **25A**, 39 (1969); W. Herre und P. Weis, *Chem. Phys. Letts.* **7**, 276 (1970)
- ⁵ L. E. Orgel, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 1172 (1956)
- ⁶ C. Leibovici und J. Deschamps, *Theoret. Chim. Acta* **4**, 321 (1966); Z. Yoshida und T. Kobayashi, *Ibid.* **20**, 216 (1971)
- ⁷ P. E. Stevenson, *J. Mol. Spectr.* **23**, 191 (1967)
- ⁸ M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta* **5**, 251 (1966)
- ⁹ R. Zahradnik, *Fortschr. chem. Forsch.* **10**, 1 (1968)
- ¹⁰ B. M. Wepster, *Steric Effects in Conjugated Systems* S. 82. Butterworths, London (1958)
- ¹¹ E. A. Braude, *J. Chem. Soc.* 490 (1945)
- ¹² Dieser Effekt wurde inzwischen von H. P. Trommsdorff (*J. Chem. Phys.* **56**, 5358 (1972)) postuliert