Die Absorptionsspektren der einsäurigen Farbkationen im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes wurden an wäßrigen, $1,5 \cdot 10^{-5}$ -m., 0,1-n. acetatgepufferten Farbstofflösungen bei 20 °C in Flintglasküvetten der Schichtdicke 1,00 cm aufgenommen. Die $\lambda_{\max}$ -Werte wurden den Spektren entnommen. Die molaren Extinktions-Koeffizienten der einsäurigen Farbkationen wurden aus Verdünnungsreihen 0,1-n. acetatgepuffert Farbstofflösungen bei 20 °C ermittelt.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurden die Extinktionen jeweils gleich konzentrierter Farbstofflösungen verschiedenen pH-Wertes in den entsprechenden Bereichen gemessen. Die einzelnen Meßproben wurden hergestellt durch Mischen ca. $2,5 \cdot 10^{-5}$ -m. Farbstofflösungen mit Citratpuffer-Lösun-

gen im genauen Volumenverhältnis 1 : 1. Nach der Mischung betrug die Ionenstärke 0,5. Die Extinktionen wurden nach 2 $\frac{1}{2}$ -tägiger Einstellzeit bei 20 °C gemessen. Die Auftragung der Extinktionen über den zugehörigen pH-Werten führte zu S-förmigen Kurven, aus denen die p_K -Werte entnommen wurden. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten $k = k_1 + k_2$ wurden jeweils 20 ml $2,2 \cdot 10^{-5}$ -m. sehr schwach acetatgepufferte Farbstofflösung gemischt und die Abnahme der Extinktion in einer 6-cm-Küvette bei 24 °C zeitlich verfolgt. Aus den erhaltenen Exponentialkurven wurden die Werte für k ermittelt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung.

Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, XIV¹

Die Unterscheidung *ortho*- und *para*-chinolider Strukturen

ANTON RIEKER, WOLFGANG RUNDEL und HORST KESSLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen²

(Z. Naturforschg. **24 b**, 547–562 [1969]; eingegangen am 30. Dezember 1968)

Herrn Professor Dr. G. KORTÜM zum 65. Geburtstag gewidmet

Am Beispiel von 45 *o*- und *p*-Chinonen bzw. *o*- und *p*-chinoliden Verbindungen wird gezeigt, daß eine Zuordnung zur *o*- oder *p*-Reihe im allgemeinen durch kombinierte UV-, IR- und NMR-Messungen getroffen werden kann. — Die UV-Messungen bieten das einfachste Unterscheidungskriterium, da *o*-Chinone und *o*-Chinolverbindungen längerwellig und mit niedrigerer Extinktion absorbieren als die entsprechenden *p*-strukturierten Verbindungen. Die Anwesenheit aromatischer Substituenten kann durch deren Eigenabsorption zu Störungen führen. — Für die IR-Untersuchung ist die Aufnahme von Lösungsspektren unter Verwendung eines Gitterspektrometers empfehlenswert. Eine eindeutige Zuordnung setzt die Kenntnis eines größeren Versuchsmaterials an ähnlich substituierten Verbindungen voraus. — Die NMR-Methode führt im Falle der Verbindungen 1–3 zu einer widerspruchsfreien Lösung des *o*-*p*-Problems und erlaubt zusätzliche Aussagen über den Bau der Substanzen. Jedoch ist bei unsymmetrisch substituierten *p*-Chinolderivaten eine Strukturermittlung durch NMR allein häufig nicht möglich. Die NMR-Spektren sollten gegebenenfalls bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden, da chemische Austauschphänomene (Brom-Tautomerie oder gehinderte Rotation von tert.-Alkylgruppen) die Zuordnung erschweren oder erleichtern können.

In früheren Arbeiten³ wurde über Herstellung und Eigenschaften chinolider Verbindungen* berichtet. Dabei konnte die Art der Ringverknüpfung — *ortho*-chinolid (A) oder *para*-chinolid (B) — nicht mit Sicherheit festgelegt werden, da die zur Konstitutionsermittlung herangezogenen chemischen Umsetzungen infolge der leicht verlaufenden gegenseitigen Umwandlung ($A \rightleftharpoons B$) dieser Verbindungen sowie wegen Zersetzungsreaktionen nicht als eindeutige Kriterien angesehen werden dürfen. Zur Kon-

stitutionsermittlung kommen daher im wesentlichen physikalische Methoden, insbesondere UV-, IR- und NMR-Untersuchungen in Betracht.

Im folgenden wird über spektroskopische Untersuchungen an tert.-butyl-substituierten Chinolderivaten berichtet. Allerdings ist die Zahl solcher Ver-

¹ XIII. Mitt.: A. RIEKER u. H. KESSLER, Chem. Ber., im Druck.

² Für orientierende Versuche danken wir den Herren D. BÖSE (Ingenieurarbeit, Isny-Tübingen 1965) und A. MOOSMAYER (Diplomararbeit, Tübingen 1965) herzlich. Infolge äußerer Umstände können die Ergebnisse erst jetzt veröffentlicht werden.

^{3a} E. MÜLLER, A. RIEKER u. A. SCHICK, Liebigs Ann. Chem. **673**, 40 [1964].

^{3b} A. RIEKER, Chem. Ber. **98**, 715 [1965].

* *Chinolid* werden in dieser Arbeit alle Vertreter der Typen A und B genannt, unabhängig davon, ob sie sich direkt oder indirekt von Chinolen ableiten (also z. B. auch, wenn $R = R' = \text{Alkyl}$ bedeutet).

bindungen mit gesicherter Struktur gering; insbesondere gibt es kaum Beispiele für die Existenz beider „Tautomeren“ A und B bei sonst gleichen Substituenten R und R'. Daher wurden zum Vergleich auch *o*- und *p*-Chinone bekannter Struktur mit herangezogen. Die Meßergebnisse sind in den Tab. 1 bis 3 zusammengestellt.

I. UV-Untersuchungen

Da sich die Elektronenanzordnung (die „Länge“) des Konjugationssystems in den Chinonen C und D bzw. in den chinoliden Verbindungen E und F stark unterscheidet, sind im UV-Spektrum erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Strukturreihen (*ortho* und *para*) zu erwarten⁴.

Dies trifft in der Tat zu und läßt sich bereits mit dem Auge feststellen: *o*-Strukturierte Chinolverbindungen und Chinone (C und E) zeigen im allgemeinen tiefere Farbe als die isomeren *p*-Verbindungen (D und F), weil das *o*- π -Gerüst längerwellig absorbiert als das

p- π -Gerüst. Durch quantitative UV-Untersuchungen ließ sich dementsprechend für bestimmte Chinolhalogenide⁵, Chinolacetate⁶ sowie für die Chinone die Struktur festlegen⁷.

1. Benzochinone

Die von uns untersuchten *p*-Chinone (Tab. 1) zeigen eine Bande stärkster Intensität bei $\lambda_{\max} = 252 - 276$ nm ($\log \epsilon$: 4,23–4,28), die entsprechenden *o*-Chinone absorbieren dagegen bei $\lambda_{\max} = 393 - 410$ nm ($\log \epsilon$: 3,01–3,28)^{8, 8a}, eine Unterscheidung ist also ohne weiteres möglich. Das gilt auch noch für das zweikernige Chinon **1h**; dagegen treten beim 2,6-Diphenylchinon **1g** starke Abweichungen bezüglich Lage und Intensität der Banden von obigen Grenzbereichen ein.

2. Chinolverbindungen

Beim Übergang zu den Chinolderivaten wird das Konjugationssystem verkürzt, und man beobachtet eine hypsochrome Verschiebung der Bande stärkster Intensität. So ergibt sich für die *p*-Chinolverbindungen der Tab. 2 ein $\lambda_{\max}$ von 230–250 nm ($\log \epsilon$: 3,90–4,35), für die *o*-Verbindungen der Tab. 3 von 305–332 nm ($\log \epsilon$: 3,3–3,7)*. Der Einfluß

⁴ Vgl. hierzu die Berechnungen von P. SCHUSTER, Mh. Chem. **99**, 1624 [1968].

⁵ L. DENIVELLE u. M. HEDAYATULLAH, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **253**, 2711 [1961].

⁶ J. DERKOSCH u. W. KALTENEGGER, Mh. Chem. **88**, 778 [1957].

⁷ Vgl. die Zusammenfassungen: a) A. J. WARING, in: H. HART u. G. KARABATSOS, Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. I, Academic Press, New York u. London 1966, S. 241 ff; b) A. J. WARING, Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 232 [1967].

⁸ Bezüglich weiterer Banden vgl. man die Fußnoten zu Tab. 1 sowie: H. HARTMANN u. E. LORENZ, Z. Naturforschg. **7a**, 360 [1952]; R. C. COOKSON, R. R. HILL u. J. HUDEC, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3043; B. S. KIKOT, A. A. MATVEEVA, V. S. MARTYNOV, A. N. MAKAROVA u. A. YA. BERLIN, Zh. Obshch. Khim. **38**, 919 [1968]; A. KUBOYAMA et al., J. Amer. chem. Soc. **76**, 1003 [1954]; Bull. chem. Soc. Japan **35**, 295 [1962], C. **1964**, 11-0710; Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku **59**, 347 [1964], C. A. **63**, 1354a [1965] und dort zit. Lit.; M. OKUDA, J. chem. Physics **25**, 1083 [1956]; A. SADÔ, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1520 [1962], C. **1964**, 51-0650.

^{8a} Vgl. W. FLAIG, T. PLOETZ u. A. KÜLLMER, Z. Naturforschg. **10b**, 668 [1955].

* Dabei handelt es sich um die sogenannten K-Banden ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Auf die R-Banden ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) soll hier nicht eingegangen werden. Bezüglich UV-Untersuchungen an tert.-butyl-substituierten Chinolderivaten vgl. man l. c. ³, ⁵, ⁹–²⁸. Zu einer Reihe weiterer Arbeiten von BECKER, DIMROTH, ERSCHOW, HART, HECKER, JEGGER, LEY, MILLER, MÜLLER, MUSSO, PLIENINGER, SCHMID, TSCHESCHE, WARING, WESSELY, WOŁODKIN, ZIMMERMAN, u. a. s. l. c. ⁶, ⁷.

⁹ H. E. ALBERT u. W. C. SEARS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4979 [1954].

¹⁰ E. BACIOCCHI u. G. ILLUMINATI, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4017 [1967].

¹¹ A. F. BICKEL u. E. C. KOOYMAN, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3211.

¹² C. D. COOK u. R. C. WOODWORTH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6242 [1953].

¹³ G. M. COPPINGER u. T. W. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. **75**, 734 [1953].

¹⁴ J. DERKOSCH u. W. KALTENEGGER, Mh. Chem. **90**, 645, 872, 877 [1959].

¹⁵ W. W. ERSCHOW u. A. A. WOŁODKIN, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1963**, 893; C. **1965**, 9-0907; W. W. ERSCHOW u. G. A. ZLOBINA, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1963**, 1667; C. **1966**, 28-0849; W. W. ERSCHOW u. A. A. WOŁODKIN, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1965**, 336; C. A. **62**, 14520 h [1965]; W. W. ERSCHOW, A. A. WOŁODKIN u. M. W. TARCHANOWA, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1967**, 2470.

¹⁶ W. R. HATCHARD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3640 [1958].

¹⁷ F. R. HEWGILL et al., J. chem. Soc. [London] (C), **1967**, 723, 726, 2316; **1968**, 1434, 1438, 1443, 1549, 1556.

¹⁸ E. C. HORSWILL u. K. U. INGOLD, Canad. J. Chem. **44**, 269 [1966].

¹⁹ M. S. KHARASCH u. B. JOSHI, J. org. Chemistry **22**, 1435, 1439 [1957].

²⁰ R. MAGNUSSON, Acta chem. scand. **14**, 1463 [1960]; **20**, 2211 [1964].

²¹ T. MATSUURA et al., J. org. Chemistry **27**, 3072 [1962]; Tetrahedron [London] **24**, 6157, 6167 [1968].

²² B. MILLER et al., Chem. Commun. **1965**, 314; J. Amer. chem. Soc. **87**, 5115, 5515 [1965]; **89**, 1678, 1685, 1690 [1967].

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	IR-Spektrum ^a $\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]		UV-Spektrum ^b $\lambda_{\max}$ [nm] log ϵ		Solvens	NMR-Spektrum [τ] R ¹ R ² R ³ R ⁴
1 a	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃	2	1	254 ^c	4,25	CCl ₄	8,72	3,51	3,51	8,72 ^d
	1 b	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH(CH ₃) ₂	—	1660	253	4,23	CCl ₄	6,97 ^e	3,60	3,60	6,97 ^e
	1 c	CH ₃	H	H	CH ₃	—	1657	252	4,27	CCl ₄	8,87 ^e	—	—	8,87 ^e
	1 d	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	—	1660	276	4,23	CCl ₄	7,98 ^f	3,53 ^f	3,53 ^f	7,98 ^f
	1 e	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	—	1656	253	4,25	CDCl ₃	8,73	3,53	8,73	3,53
	1 f	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	—	1658	253	4,28	CCl ₄	8,73	3,52	8,02 ^g	3,56 ^g
	1 g	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	1670	1655	227	4,40	CCl ₄	2,59	3,19	3,19	2,59
	1 h		H	H	C(CH ₃) ₃	—	1662	252	4,09 ^h	CCl ₄	i, k	3,38 ^k	3,43 ^k	8,63
5	4							
	1 i	H	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	1695	1670	402	3,28 ^l	CCl ₄	3,93 ^m	8,74 ⁿ	3,12 ^m	8,74 ⁿ
	1 k	H		H		1690	1667	410	3,18	CDCl ₃	3,77 ^m	8,72	3,01 ^m	8,77
	1 l	H	CH ₃	CH ₃	H	o	o	400	3,01 ^p	CCl ₄	4,05	—	3,50	—
	1 m	H	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	1695	1673	o	o	CDCl ₃	3,75 ^q	7,81 ^q	7,81 ^q	3,75 ^q
	1 n	H	C ₆ H ₅	H	C(CH ₃) ₃	1690	1665	o	o	CDCl ₃	3,82 ^r	7,84 ^r	3,37	8,74
	1 o	H	C ₆ H ₅	H	C(CH ₃) ₃	1690	1665	o	o	CDCl ₃	3,46 ^s	2,45	2,76 ^s	8,67
	1 o	NO ₂	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	1700	1682	393	t	CDCl ₃	—	8,65	2,93	8,70

Tab. 1. Spektroskopische Eigenschaften einiger Chinone.

a) 1 (2,4,5) bedeuten $\tilde{\nu}$ der Banden 1 (2,4,5). Bezüglich der Auswahl dieser Banden vgl. man den Text. — b) In Methanol. — c) Weitere Banden bei $\lambda_{\max}$ (log ε): 318 nm (2,67); 446 nm (1,57); derartige Banden treten auch bei den übrigen *p*-Chinonen auf. — d) Vgl. auch Varian-Katalog Nr. 314. — e) $J_{\text{CHCH}_3} = 6,8$ Hz. — f) Methyl- und Ringprotonen koppeln mit 1,5 Hz. — g) Kopplung $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 1,6$ Hz. — h) Auf *einen* Chinonring umgerechnet. — i) $\tau = 3,38; 3,43; 8,13$. — k) $J_{\text{AB}} = 2,5$ Hz. — l) Weitere Banden bei $\lambda_{\max}$ (log ε) 550 nm (1,77) und 256 nm (Schulter; 3,50). — m) $J_{\text{AB}} = 2,4$ Hz. — n) Geringfügig aufgespalten (ca. 0,5 Hz). — o) Nicht bestimmt. — p) Verändert sich in Methanol rasch; daher wurde log ε auf den Zeitpunkt des Auflöses extrapoliert. — q) $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 1,1$ Hz. — r) $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 1,4$ Hz; $J_{\text{R}^1-\text{R}^3} = 2,1$ Hz. — s) $J_{\text{AB}} = 2,3$ Hz. — t) Konzentrationsabhängig; z. B. in $5 \cdot 10^{-4} m$. Lösung log ε = 3,34.

Nr.	R ¹	R ²	Schmp. [°C]	IR-Spektrum ^a $\tilde{\nu}^* [\text{cm}^{-1}]$	UV-Spektrum ^b $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] \log \epsilon$	NMR-Spektrum (bei 37°, in τ) Solvens C(CH ₃) ₃ H R ¹ R ²
2 a	C(CH ₃) ₃	OH	129–130	1666	1645 M 239 3,96	CCl ₄ 8,78 3,47 9,04 8,44
2 b	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	56–57	1665	1645 M 239 3,98	CDCl ₃ 8,77 3,39 9,03 8,24
2 c	C(CH ₃) ₃		93,5–94,5	1665	1645 M 242 CH 241 3,99 ^c 4,03 ^c	CDCl ₃ 8,72 3,41 9,02 6,81
2 d	C(CH ₃) ₃		153–153,5	1667	1645 CH 231 s 4,31 ^c	CCl ₄ 8,87 3,01 8,75 —
2 e	C(CH ₃) ₃		151–152,5	1668	1645 M 231 s 4,23 ^c	CCl ₄ 8,89 2,95 8,75 7,58
2 f	C(CH ₃) ₃		124–126	1667	1645 M 230 s 4,26 ^c	CCl ₄ 8,83 2,93 8,77 2,77
2 g	C(CH ₃) ₃		65–67	1665	1645 M 242 s 4,04 ^c	CDCl ₃ 8,80 3,31 8,93 ^e
2 h	C(CH ₃) ₃		157,5–158	1657	1637 M 242 s 4,35 ^c	CCl ₄ 8,90 3,19 8,78 —
2 i	C(CH ₃) ₃	Br	79–80	1660	1640 M 251 3,97	CCl ₄ 8,75 3,16 8,86 —
2 k	C(CH ₃) ₃	Cl	96–98	1662	1642 M 243 CM 245 4,11	CDCl ₃ 8,73 3,05 8,84 —
2 l	C(CH ₃) ₃	NO ₂	83–84	1667	1645 M 241 4,02	CDCl ₃ 8,74 3,26 8,89 —
2 m	C(CH ₃) ₃		136,5–137	1667	1647 ^c	CCl ₄ 8,72 2,82 8,93 —
2 n	C(CH ₃) ₃		147–148	1670	1650 M 241 4,11 ^f	CDCl ₃ 8,75 2,90 8,94 —
						CCl ₄ 8,83 3,64 9,21 2,83
						CCl ₄ 8,73 3,37 9,16 ^g

Nr.	R ¹	R ²	Schmp. [°C]	IR-Spektrum $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]		UV-Spektrum ^b $\lambda_{\max}$ [nm] log ϵ		NMR-Spektrum (bei 37°, in τ)				
				1	2			Solvens	C(CH ₃) ₃	H	R ¹	R ²
2 o	CH ₃	OH	110—111	1668	1647	M 235	4,01	CCl ₄	8,78	3,49	8,64	8,04
2 p	CH ₃	NO ₂	96	1672	1652	M 234	4,02	CCl ₄	8,73	3,22	8,15	—
2 q	C ₆ H ₅	OH	137—138	1667	1645	M 235 s	4,07 ^c	CCl ₄	8,76	3,55	2,65	7,63
2 r	H		151—152	1660	1640	CH 242	3,90 ^{c, f}	CCl ₄	8,82	3,54 ^h	6,62 ^h	i
2 s	Br	Br	129—131	1663	1635	M 251	4,05	CCl ₄	8,75	2,95	—	—
2 t	C≡CH	OH	108—110,5	1672	1652	M 235	3,98	CDCl ₃	8,75	2,87	—	—
								CCl ₄	8,76	3,53	7,62	7,90

Tab. 2. *para*-Chinolderivate

- a) 1 (2) bedeuten $\tilde{\nu}$ der Banden 1 (2). Dazu und bezüglich Definition und Ermittlung der zugehörigen Extinktionswerte ϵ der Abb. 5 vgl. man den Text. —
b) Es bedeuten: M = Methanol, CH = Cyclohexan, CM = Chloroform. — c) Bei diesen Verbindungen verursachen mehrere wenig charakteristische Maxima und Schultern eine breite Absorption. Die Zuordnung der angegebenen Daten zur K-Bande des chinoliden Systems ist daher nicht eindeutig; s bedeutet Schulter. —
d) R²: C(CH₃)₃, τ = 8,74; Ringprotonen, A₂B₂-Typ, τ = 3,10, J_{AB} = 9,0 Hz, $\nu_0 \delta_{AB}$ = 22,8 Hz. Die Zuordnung der beiden tert.-Butylgruppen mit der Intensität 9 erfolgte durch Vergleich mit 2 g, s. auch Text. — e) R²: A₂B₂-System, τ = 3,07, J_{AB} = 9,0 Hz, $\nu_0 \delta_{AB}$ = 15 Hz; OCH₂CH₃, τ = 5,89, 8,83, J = 7 Hz. —
f) Der molare Extinktionskoeffizient ist hier zum besseren Vergleich auf eine chinolide Gruppierung bezogen. — g) R²: C(CH₃)₃, τ = 8,83, 9,16; Ringprotonen τ = 3,37. — h) Durch Kopplung ein A₄B₂-System. — i) R²: C(CH₃)₃, τ = 8,82; Ringprotonen, τ = 3,54; 6,62 (A₄B₂-System).

Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmp. [°C]	IR-Spektrum ^a $\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] 1' 2'		UV-Spektrum ^b $\lambda_{\max}$ [nm] log ϵ		Solvens	Temp. [°C]	H ¹ /H ² ^c	NMR-Spektrum [in τ] J _{H¹-H²} C(CH ₃) ₃ ^d R ¹ ^d				R ³
3 a	C(CH ₃) ₃		COC ₆ H ₅	110—115	1687	e	CH 305	3,71	CDCl ₃	37	2,69/3,39	2,0	8,66	8,84	2,39 bis	2,69 r
3 b	C(CH ₃) ₃		COOCH ₃	130—131	1682	1645 ^g	CH 312	3,67	CCl ₄ CDCl ₃	37 37	2,83/3,45 h/3,46	r 2,8	8,70 8,67	8,89 8,84	6,16	6,16
3 c	C(CH ₃) ₃		CN	109—111	1690	1640	CH 312	3,51 ⁱ	CDCl ₃	37	2,51/3,30	2,2	8,70	9,15	—	—
3 d	OH	CH ₂ COCH ₃	C(CH ₃) ₃	64—65	1675	1650	CH 312	3,53	CCl ₄	37	3,23/3,97	2,6	8,77/ 8,87 ^k	6,32 ¹	8,77/ 8,87	8,87
3 e	C(CH ₃) ₃	Br	NO ₂	74—76	1685	1655	CH 332	3,38	CCl ₄ CDCl ₃	37 0	2,30/2,60 2,24/2,55	m 2,5	8,74 ⁿ 8,70	8,74 ⁿ 8,78	—	—
3 f	C(CH ₃) ₃	Br	CN	101—101,5	1685	1640	CH 329 M 328	3,35 3,41	CCl ₄ CDCl ₃	37 0	2,80/3,32 2,72/3,26	m 2,0	8,73 ⁿ 8,71	8,73 ⁿ 8,79	—	—
3 g	C(CH ₃) ₃	Br	CHO	96—98	o	o	CH 324	3,28 ^p	CDCl ₃	15	2,65/2,69	2,2	8,70	8,78	0,16	0,16
3 h	C(CH ₃) ₃	Br	COOH	120—121,5	1675	1640	CH 329	3,41	CDCl ₃	37	2,23/2,67	m	8,70	8,76	—	1,1
3 i	C(CH ₃) ₃	Br	COOCH ₃	43—45	1675	1645	CH 330	3,36	CDCl ₃	—5	2,38/2,63	2,3	8,72	8,80	6,08	6,08

Tab. 3. *ortho*-Chinolderivate

a) 1' (2') bedeuten $\tilde{\nu}$ der Banden 1' (2'). Dazu und bezüglich Definition und Ermittlung der zugehörigen Extinktionswerte ϵ der Abb. 5 vgl. man den Text. —
b) Siehe entsprechende Fußnote zu Tab. 2. — c) Bezüglich der Zuordnung des A- bzw. B-Teiles des AB-Spektrums zu den Protonen H¹ und H² s. den Text. —
d) Zur Zuordnung der beiden tert.-Butylgruppen für den Fall R¹ = C(CH₃)₃ vgl. Text. — e) Fällt mit der Benzoyl-Absorption bei 1660 cm⁻¹ zusammen. —
f) Nicht bestimmt. — g) In diesem Gebiet liegen außerdem 2 mittelstarke Schwingungen des β -Naphthylsystems. — h) Das Tieffeld-Signal der chinoliden Protonen fällt in den Bereich der Naphthyl-Absorptionen. — i) Auf *eine* absorbierende Gruppe bezogen. — k) Die beiden tert.-Butylsignale können nicht zugeordnet werden. — l) R²: CH₃ τ = 7,48; CH₃ τ = 7,84. — m) Durch chemischen Austausch verbreitert (s. Text). — n) Die Signale der beiden tert.-Butylgruppen fallen zusammen. — o) Infolge Instabilität der Substanz nicht bestimmt. — p) Da **3 g** nicht frei von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzaldehyd erhalten werden konnte, wurde dessen Gehalt NMR-spektrometrisch bestimmt und die Einwaage korrigiert.

der Substituenten R^1 und R^2 am Chinolring ist dabei gering **, sofern es sich um aliphatische Reste handelt. Bei den *p*-Verbindungen zeigt $\lambda_{\max}$ für $R^2 = \text{OH}$, OAlkyl, etc. die niedrigsten Werte. Die Einführung von Brom ($R^2 = \text{Br}$) führt zu einem deutlichen Anstieg. Dies gilt auch für die *o*-Reihe; hier fällt außerdem die niedrige Extinktion der Bromverbindungen **3e**–**3i** auf ($\log \epsilon \sim 3,4$). Zwar erleiden besonders **3e** und **3g** in Methanol rasche Zersetzung, doch lassen sich in Cyclohexan noch einwandfreie Messungen durchführen. Nach den Ergebnissen an der stabileren Verbindung **3f** beeinflusst das Lösungsmittel die Extinktion nicht wesentlich. In unpolaren Solventien erfolgt durch Licht eine Spaltung in Brom und in die entsprechenden Phenoxyradikale, jedoch zeigen ESR-Messungen, daß dieser Zerfall geringfügig ist. Da zudem alle $\log \epsilon$ -Werte nahe beieinander liegen (3,35–3,41), halten wir sie für die Substanztypen **3a**–**3i** charakteristisch. Nach WARING⁷ weisen 6-Halogen-cyclohexadien-(2,5)-one $\log \epsilon$ -Werte von 3,0 bis 3,6 auf.

Bei aromatischen Gruppen am Chinolzentrum (wie z. B. in **2c**–**2h**, **2m**, **2q**) versagt die direkte Zuordnung in der *p*-Reihe, da mehrere Maxima und Minima sowie Schultern auftreten, die sich in der Regel zu einem breiten Absorptionsgebiet überlagern (vgl. auch Tab. 2). In der *o*-Reihe zeigen die UV-Spektren der Chinoläther mit aromatischen Resten (z. B. **3a**) wieder eine stärker ausgeprägte Absorption bei ca. 300 nm. Fehlt diese Bande, dann spricht dies indirekt für die *p*-Struktur.

Bei geeignet substituierten (tert.-butylierten) Chinolverbindungen und bei Chinonen stellt das UV-Spektrum also ein einfaches Hilfsmittel zur Unterscheidung zwischen der *o*- und *p*-Struktur dar.

II. IR-Untersuchungen

C bzw. E einerseits und D bzw. F andererseits sollten sich auch bezüglich Lage und Extinktion der

im Gebiet von 6μ auftretenden Doppelbindungsschwingungen unterscheiden. Dies wurde für die Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung an dem Isomerenpaar **G** und **2k** von DENIVELLE⁵ auch bestätigt.

G : $5,92 \mu$

2k : $5,98 \mu$

Es war nun die Frage, ob solche Unterschiede mit genügender Regelmäßigkeit auftreten und ob sie gegebenenfalls von den jeweils vorhandenen Substituenten so wenig beeinflusst werden, daß sich für die *o*- und für die *p*-Struktur allgemein charakteristische Werte angeben lassen.

Bei der Auswertung einer größeren Zahl routinemäßig im Verlauf eines längeren Zeitraumes aufgenommener IR-Spektren von Chinolderivaten **2**, die aus chemischen und UV-spektroskopischen Gründen zur *p*-Reihe gehören müssen, ergaben sich zunächst beträchtliche Schwierigkeiten. Bereits in dieser Gruppe wurde nämlich der ganze Bereich zwischen den von DENIVELLE⁵ für die *o*- und *p*-Verbindungen **G** und **2k** angeführten Frequenzwerten ($5,92$ bzw. $5,98 \mu$) überstrichen, so daß eine sichere Zuordnung zunächst unmöglich erschien. Um nun die experimentelle Streuung möglichst gering zu halten, wurden die Spektren der in CCl_4 gelösten Verbindungen **1**, **2** und **3** unter standardisierten Bedingungen mit einem besseren Auflösungs garantierenden Gittergerät aufgenommen.

1. Benzochinone

Bei Benzochinonen nimmt man in der Regel für $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen Frequenzwerte zwischen $1657 - 1667 \text{ cm}^{-1}$, für $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen Werte knapp unterhalb 1600 cm^{-1} an. Eine eindeutige Zuordnung wird hierbei in der Regel durch das Auftreten weiterer Absorptionen (z. B. infolge Fermi-Resonanz) und durch Schwingungskopplung erschwert³⁰.

A. WOŁODKIN, M. W. TARCHANOWA, A. L. BUTSCHATSCHENKO u. W. W. ERSCHOW, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1968**, 63.

²⁹ K. DIMROTH, H. PERST, K. SCHLÖMER, K. WORSCHCH u. K.-H. MÜLLER, Chem. Ber. **100**, 629 [1967].

³⁰ a) Zur Zuordnung beim *p*-Benzochinon vgl. E. D. BECKER, E. CHARNEY u. T. ANNO, J. chem. Physics **42**, 942 [1965]; D. DÖPP u. H. MUSSO, Spectrochim. Acta **22**, 1813 [1966]. b) IR-Spektren der aus anderen Gründen synthetisierten Chinone **1a** und **1i** mit spezifischer ^{13}C - bzw. ^{17}O -Markierung in den Carbonylgruppen zeigen zwar Isotopenverschiebungen in der erwarteten Größenordnung im Bandenkomplex um 1670 cm^{-1} , lassen aber ebenfalls erkennen, daß keine einfache Zuordnung aller Banden in diesem Bereich als $\text{C}=\text{O}$ - oder $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen gegeben werden kann (A. RIEKER u. W. RUNDEL, unveröffentlicht).

** Ersetzt man dagegen die tert.-Butylgruppen in 2,6-Stellung durch Phenylreste, dann liegen die Banden längerwellig²⁹.

²³ a) E. MÜLLER u. K. LEY, Chem. Ber. **87**, 922 [1954]. b) E. MÜLLER u. K. LEY, Chem. Ber. **88**, 601 [1955]. c) E. MÜLLER, K. LEY u. G. SCHLECHTE, Chem. Ber. **90**, 2660 [1957]. d) E. MÜLLER, A. RIEKER, R. MAYER u. K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645**, 36 [1961].

²⁴ H. MUSSO u. D. MAASSEN, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 [1965]; H. MUSSO u. R. ZUNKER, **717**, 64 [1968]; R. ZUNKER u. H. MUSSO, **717**, 73 [1968].

²⁵ C. M. ORLANDO, JR., J. org. Chemistry **33**, 2516 [1968].

²⁶ A. RIEKER u. N. ZELLER, Z. Naturforschg. **23b**, 463 [1968].

²⁷ W. H. STARNES, JR., J. org. Chemistry **31**, 3164 [1966].

²⁸ A. A. WOŁODKIN u. W. W. ERSCHOW, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1962**, 2022; **1964**, 49-0775; A.

In den Spektren der hier abgehandelten *p*-Chinone beobachtet man die intensivste Absorption – wahrscheinlich die C=O-Schwingung – im Bereich von $1655\text{--}1662\text{ cm}^{-1}$ (Bande 1, Tab. 1). In den meisten Fällen ist dies, von angedeuteten Schultern abgesehen, gleichzeitig die Bande höchster Frequenz (Abb. 1). Bei einzelnen Verbindungen (**1a**, **1g**) tritt jedoch um 1670 cm^{-1} eine weitere, allerdings schwächere Absorption auf (Bande 2, Tab. 1; Abb. 1).

Abb. 1. Bandenformen im Gebiet um $6\text{ }\mu$ für **1a**.

Mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Schultern bemerkt man auch auf der niederfrequenten Seite der Hauptbande (ca. $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$). Lediglich das Chinon **1b** zeigt bei 1643 cm^{-1} eine stärker abgesetzte Bande.

Eine weitere, verhältnismäßig schwache Bande ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$?) schließlich findet sich bei allen *p*-Chinonen zwischen 1595 und 1615 cm^{-1} (Bande 3 der Abb. 1). Bei **1d** verursachen die beiden Chloratome in α -Stellung zur einen der beiden Carbonylgruppen zusätzlich zur Bande 1 eine weitere intensive (C=O?)-Schwingung bei 1692 cm^{-1} *.

Bei allen hier untersuchten *o*-Chinonen³¹ fällt dagegen die Hauptabsorptionsbande, vermutlich wie-

der die C=O-Schwingung, in den Bereich von 1665 bis 1682 cm^{-1} (Bande 4 der Tab. 1 und der Abb. 2), erscheint also deutlich höherfrequent als bei den *p*-Verbindungen³². Eine möglicherweise der Bande 3

Abb. 2. Bandenformen im Gebiet um $6\text{ }\mu$ für **1i**.

der *p*-Verbindungen entsprechende schwache Absorption (Bande 6, Abb. 2) liegt zwischen 1625 und 1640 cm^{-1} (bei **1o**: 1660 cm^{-1} ?), also ebenfalls bei etwas höherer Frequenz. Eine weitere schwache Bande wird auch noch unterhalb 1600 cm^{-1} beobachtet.

Im Unterschied zu den *p*-Verbindungen ist für die Spektren sämtlicher *o*-Chinone eine mittelstarke, gut von der Hauptbande (4) abgetrennte Absorption zwischen 1690 und (bei **1o**) 1700 cm^{-1} charakteristisch (Bande 5 der Tab. 1 und Abb. 2).

Bereits OTTING und STAIGER³³ wiesen auf eine der Hauptbande vorgelagerte schwache Bande bei *o*-Benzochinonen hin, die sie als kennzeichnend für diesen Verbindungstyp ansehen. Diese Bande entspricht offenbar der von uns mit 5 bezeichneten.

Unsere Befunde bestätigen die Verwendbarkeit des von OTTING angegebenen Kriteriums zur Erkennung von *o*-Chinonen. Darüber hinaus bietet

* Chloranil absorbiert stark nur in diesem Bereich.

³¹ Vgl. auch a) K. LEY u. E. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 1402 [1956], b) E. MÜLLER, F. GÜNTHER u. A. RIEKER, Z. Naturforsch. **18b**, 1002 [1963] und dort zitierte Arbeiten von L. HORNER u. anderen.

³² Bei Benzochinon und kondensierten Benzochinonen fanden JOSIEN et al. lediglich Unterschiede von wenigen Wellenzahlen; M.-L. JOSIEN, N. FUSON, J.-M. LEBAS u. T. M. GREGORY, J. chem. Physics **21**, 331 [1953].

³³ W. OTTING u. G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 828 [1955].

aber auch die Frequenzlage der Hauptbande (1 bzw. 4) die Möglichkeit zur Unterscheidung von *o*- und *p*-Chinonen, zumindest im Bereich der von uns untersuchten Substituenten.

Auch in der schwachen, längerwelligen Absorption (Bande 3 bzw. 6) scheinen sich beide Typen charakteristisch zu unterscheiden; jedoch ergeben sich hier bei manchen Verbindungen Unsicherheiten durch andere, ebenfalls in den angeführten Bereich fallende Frequenzen, z. B. Aromaten-Gerütschwingungen (**1n**).

2. Chinolverbindungen

Wie bei den Chinonen beobachtet man hier charakteristische Unterschiede im 6 μ -Bandenkomplex für *o*- und *p*-Konstitution*.

Abb. 3. IR-Spektrum von **2i** im 6 μ -Gebiet.

Bei *p*-Chinolverbindungen wie **2i** (Abb. 3) findet man im Bereich der $\nu_{C=O}/\nu_{C=C}$ im allgemeinen drei (von uns mit 1, 2, 3 bezeichnete) Banden. Für die hier gemessenen Beispiele bilden die beiden in-

Abb. 4. IR-Spektrum von **3f** im 6 μ -Gebiet.

tensiveren Banden 1 ($1657-1672\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O}$) und 2 ($1635-1652\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O}$) ein charakteristisches Dublett mit variablem Intensitätsverhältnis. Die dritte Bande ($\nu_{C=C}$) liegt bei 1605 bis 1620 cm^{-1} und ist in der Regel sehr schwach, vgl. hierzu l. c.¹⁴.

Bei *o*-Chinolderivaten z. B. **3f** (Abb. 4) treten zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} in der Regel nur zwei Banden auf, wobei die intensivste ($1'$, $\nu_{C=O}$) in den Bereich von $1675-1690\text{ cm}^{-1}$ fällt. Eine oft beobachtete Schulter ($1''$) bei $1687-1690\text{ cm}^{-1}$ auf der hochfrequenten Seite dieser Bande (Abb. 4) dürfte von einer nicht völlig auskompensierten intensiven Rotationslinie der Wasserdampfbande in diesem Gebiet herrühren. Die zweite Bande ($2'$, $1640-1655\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C}$?) ist sehr viel schwächer als die Bande $1'$ und fällt in den Bereich der Bande 2 der *p*-Reihe.

Zur Unterscheidung der beiden Strukturtypen kann bei den von uns vermessenen Verbindungen die Lage der Bande höchster Frequenz ($\nu_{C=O}$, 1 bzw. $1'$) dienen, für die sich ein Bereich von 1657 bis 1672 cm^{-1} bei *p*- und von $1675-1690\text{ cm}^{-1}$ bei *o*-Struktur ergibt.

Bei den „unsubstituierten“ Verbindungen H und J beobachteten DERKOSCH und KALTENEGGER¹⁴ hierfür lediglich Unterschiede in der Größenordnung weniger

* Bez. früherer IR-Untersuchungen, bevorzugt an tert.-butyl-substituierten Chinolderivaten, s. l. c.^{3,5,7,9,11-16,18-27,34-40}. Dabei handelt es sich häufig um Messungen an KBr-Preßlingen mit einem Prismengerät geringerer Auflösung, so daß nicht immer Vergleichsmöglichkeiten bestehen.

³⁴ H.-D. BECKER, J. org. Chemistry **29**, 3068 [1964].

³⁵ K. DIMROTH u. A. BERNDT, Angew. Chem. **76**, 434 [1964]; Chem. Ber. **101**, 2519 [1968].

³⁶ E. HECKER, Chem. Ber. **92**, 1386 [1959].

³⁷ N. KORNBLUM u. R. SELTZER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3668 [1961].

³⁸ H. PLIENINGER, G. EGE, H. J. GRASSHOFF, G. KEILICH u. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **94**, 2115 [1961].

³⁹ H. A. STANSBURY, JR. u. R. E. CANTRELL, J. org. Chemistry **32**, 824 [1967].

⁴⁰ W. H. STARNES, JR. u. N. P. NEUREITER, J. org. Chemistry **32**, 333 [1967].

Wellenzahlen, die zu einer Unterscheidung kaum ausreichen. Im Unterschied dazu tragen die hier aufgeführten Cyclohexadienone außer Alkylgruppen (tert.-Butyl) stets noch Halogen bzw. andere induktiv wirksame Substituenten am sp^3 -Kohlenstoffatom. Diese befinden sich also bei den *o*-Verbindungen jeweils in α -Stellung zum Carbonyl, stehen bei den analogen *p*-Typen dagegen weiter vom Carbonyl entfernt (γ -Stellung). Dies läßt die Annahme zu, daß die hier beobachteten Frequenzunterschiede hauptsächlich durch diese Substituenten verursacht sind*, so daß sich kein Widerspruch zu den Beobachtungen von DERKOSCH und KALTENEGGER¹⁴ ergibt. Zusätzlich dürfte für die hier untersuchten Frequenzbereiche eine Rolle spielen, daß bei den vermessenen Verbindungen wenigstens eine, meist sogar beide, Nachbarstellungen zum Oxosauerstoff einheitlich (bis auf **3 d**) durch tert.-Butylgruppen besetzt sind. Hiermit ist aber auch die Gültigkeitsgrenze der aufgezeigten Unterscheidungsmöglichkeit festgelegt: Sie ist ohne weitere Prüfung nicht allgemein auf Chinolverbindungen jeden Substitutionstyps übertragbar, sondern gilt zunächst nur für Verbindungen der Art **2** und **3**.

Die schwache Bande 3 ($1605 - 1620\text{ cm}^{-1}$) dagegen dürfte nach unseren Befunden und den von WARING⁷ zusammengestellten Ergebnissen anderer Autoren für *p*-Chinolderivate charakteristisch sein, da die entsprechenden *o*-Chinolderivate in diesem Gebiet nicht absorbieren (vgl. wieder DERKOSCH und KALTENEGGER¹⁴).

Extinktionsmessungen. Neben der Lage ist auch in der IR-Spektroskopie oft die Intensität einer Bande als zusätzliches Zuordnungskriterium wertvoll. In der Regel wird hierzu die integrale Absorption bestimmt. Hier wurde aus verschiedenen Grün-

den nur ein relatives ϵ aus der abgelesenen %-Durchlässigkeit bei $\lambda_{\max}$ ermittelt und in Abb. 5 zusammen mit $\lambda_{\max}$ graphisch aufgetragen.

Dabei ergibt sich, daß die starken Banden 1 und 1' der *p*- und *o*-Chinole sich in ihrer durchschnittlichen Intensität *nicht* unterscheiden, so daß hier nur die Frequenzlage als Kriterium in Frage kommt. Die längerwellige 2. Bande der *o*-Verbindungen (2'), die in denselben Frequenzbereich fällt, wie die Bande 2 der *p*-Verbindungen, unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihre geringe Intensität deutlich. Von ähnlich geringer Intensität ist auch die dritte längerwellige Bande (3) der *p*-Verbindungen, die aber bereits durch ihre Frequenzlage den *p*-Typ charakterisiert.

III. NMR-Untersuchungen

Bei protonenhaltigen chinoiden und chinoliden Systemen kann die Strukturzugehörigkeit zur *o*- oder *p*-Reihe in vielen Fällen einfach durch NMR-Spektrometrie erbracht werden, da symmetrisch-äquivalente Protonen nur *ein* Signal ergeben, und *o*- bzw. *p*-Strukturen im allgemeinen wesentliche Unterschiede in der Symmetrie aufweisen.

1. Benzochinone

Die hier untersuchten, zweifach substituierten *p*-Chinone des Typs K und L weisen im NMR-Spektrum je *ein* Signal für R und für die Ringprotonen H auf, wenn man von eventuellen Kopplungen zwischen R und H absieht.

Wie der Vergleich von **1 a** [K; R = C(CH₃)₃] und **1 e** [L; R = C(CH₃)₃] lehrt, kann man auf Grund der chemischen Verschiebungen nicht zwischen 2.5- und 2.6-Substitution des Chinons unterscheiden. Selbst die Unterschiede zwischen **1 e** und dem nicht mehr symmetrischen L-Typ **1 f** [R = C(CH₃)₃ und CH₃] sind nur gering (Ringprotonen $\tau = 3,52/3,56$).

Abb. 5. Block-Schema der IR-Absorptionen um $6\ \mu$.

* Im Falle einer α -Halogen-Substitution wird bei Carbonylgruppen allgemein eine Frequenzerhöhung beobachtet^{41, 42}. Dies gilt auch für Chinone (s. oben) und Chinole; ersetzt man beispielsweise in den *p*-Verbindungen **2** die tert.-Butylgruppen durch Halogen [z. B. 2.6-Dichlor-4.4'-dimethoxy-1-oxo-3.5-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)], dann findet man die Bande 1 bei 1695 cm^{-1} , also in dem Gebiet,

das hier *o*-Chinolverbindungen mit tert.-Butylgruppen zugeordnet wurde.

⁴¹ F. G. BORDWELL u. K. M. WELLMAN, J. org. Chemistry **28**, 2544 [1963].

⁴² R. N. JONES u. F. HERLING, J. org. Chemistry **19**, 1252 [1954].

Das Hochfeldsignal ($\tau = 3,56$) läßt sich hier durch die beobachtete long-range Kopplung mit der Methylgruppe ($J = 1,6$ Hz) eindeutig dem der Methylgruppe unmittelbar benachbarten Ringproton zuordnen⁴³.

Bei Alkylsubstitution ($R = \text{Alkyl}$) liegen die Signale der chinoiden Protonen ziemlich unabhängig von der Art des Restes R bei $\tau = 3,5 - 3,6$. Das Bis-Chinon **1h** zeigt als unsymmetrisch substituiertes Chinon des Typs K 2 Signale für die Protonen 2 und 3*, **. Die Kopplung $J_{H^2-H^3}$ über den Carbonyl-Kohlenstoff beträgt 2,5 Hz und entspricht derjenigen in *o*-Chinonen und Chinonanilen⁴⁴.

Die untersuchten *o*-Chinone gehören dem symmetrischen Typ M bzw. dem unsymmetrischen Typ N an. Bei **1i** als einzigem Beispiel für M verursachen die dem Sauerstoff benachbarten Protonen 1 und 4 * ein Signal bei $\tau = 3,75$ und die Methylprotonen ein Signal bei $\tau = 7,81$ (Kopplung $J_{H-CH_3} \sim 1,1$ Hz).

Im Spektrum der unsymmetrischen Chinone N erscheinen die Signale der chinoiden Protonen als AB-Spektraltyp mit einer Kopplung von $J_{AB} = 2,0$ bis 2,5 Hz. Das Signal des zum Sauerstoff benachbarten Protons H^1 liegt bei höherem Feld als dasjenige des zweiten Chinon-Protons H^3 . Dies ergibt sich durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen von **1i** und der symmetrischen Verbindung **1l** sowie durch die long-range Kopplung von H^1 mit der Methylgruppe in **1m**. Letztere erfolgt über die Doppelbindung mit $J = 1,4$ Hz (vgl. **1l**, $J = 1,1$ Hz). Die getroffene Zuordnung steht mit der von KARABATSOS⁴⁵ vorgeschlagenen Abschirmungswirkung der Carbonylgruppe in Übereinstimmung (s. Skizze). Die bisher angenommene Lage des Kegels ließe dagegen eine Verschiebung zu tiefem Feld erwarten.

Identische Substituenten R im Substanztyp N sind ebenfalls nicht mehr äquivalent und geben daher zwei Signale. Im Falle der beiden tert.-Butylgruppen in **1i** ist die gegenseitige Verschiebung in $CDCl_3$

jedoch nur gering (2,1 Hz) und in CCl_4 mit ca. 0,5 Hz gerade noch nachweisbar. Durch Vergleich mit den Chinonen **1m** und **1n** könnte das Hochfeldsignal hier der zum Sauerstoff benachbart stehenden tert.-Butylgruppe zugeordnet werden, jedoch ist diese Zuordnung infolge der Geringfügigkeit des Effektes sehr unsicher.

Wie diese Beispiel zeigen, kann man durch NMR-Messungen unsymmetrische *o*-Chinone leicht von symmetrischen *o*- und *p*-Chinonen unterscheiden. Die Zuordnung zur *o*- oder *p*-Reihe ist im symmetrischen Fall dagegen schwierig.

2. *p*-Chinolverbindungen

Alle *p*-Chinolderivate der Tab. 2 zeigen unabhängig von der Meßtemperatur im NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Stellung zum Oxo-Sauerstoff und ein Signal für die chinoliden Protonen in 3- und 5-Stellung.

Die tert.-Butylabsorptionen liegen bei den untersuchten Verbindungen unabhängig von sonstigen Substituenten im Bereich von $\tau = 8,7 - 8,9$, sind also gegenüber den Chinonen nur geringfügig nach höherem Feld verschoben. Die Signale der Ringprotonen hängen stärker von den Substituenten R^1 bzw. R^2 ab; ihre Lage schwankt zwischen $\tau = 2,8$ und 3,6. Ist $R^1 = \text{Alkyl}$, dann entfaltet R^2 folgenden Einfluß: OH-, *O*-Alkyl- und *O*-*O*-Alkyl-Substitution ergibt die höchsten τ -Werte für die Ringprotonen (3,37 – 3,64), dann folgen die *O*- und *S*-Aryl-Derivate (2,95 – 3,38) und schließlich $R^2 = \text{Halogen}$ und NO_2 (2,82 – 3,26). Die Verschiebung der Signale nach tiefem Feld ist noch größer, wenn auch R^1 eine „negativierende“ Gruppe darstellt, wie der Übergang von **2i** zu **2s** lehrt. Hierbei zeigt sich auch, daß das Lösungsmittel nicht gewechselt werden sollte, wenn solche Vergleiche beabsichtigt sind.

⁴³ Vgl. hierzu auch R. K. NORRIS u. S. STERNHELL, Austral. J. Chem. **19**, 617 [1966].

* Zur Bezifferung vgl. man Tab. 1.

** Die angegebene Zuordnung der beiden Signale zu den genannten Protonen ist nicht eindeutig.

⁴⁴ A. RIEKER u. H. KESSLER, Tetrahedron [London] **23**, 3723 [1967].

⁴⁵ G. I. KARABATSOS, G. E. SONNICHSEN, N. HSI u. D. J. FENOGLIO, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5067 [1967]; vgl. auch D. W. MATHIESON, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Academic Press, London 1967, S. 30 ff.

Unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen bei **2c** und **2h** können mit einer gewissen Sicherheit auch die Banden der komplizierten Verbindung **4** zugeordnet werden:

Für eine engere Gruppe von Verbindungen mit $R^1 = C(CH_3)_3$ (**2a**–**2n**) ergibt sich eine Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen der chinoliden Protonen und der tert.-Butylgruppen in 4-Stellung: Man erhält in grober Näherung eine Gerade mit der Steigung ca. $1,5 \pm 0,3$, wenn man $\tau_{C(CH_3)_3}$ gegen $\tau_{H\text{-Ring}}$ aufträgt. Dies erlaubt in manchen Fällen eine Zuordnung der Signale. So stimmt die durch Spektrenvergleich gewonnene Verteilung der τ -Werte für **4** gut mit der Geraden überein; der allylischen tert.-Butylgruppe mit $\tau = 9,00$ entsprechen die Ringprotonen mit $\tau = 3,48$ und umgekehrt.

Im Spektrum von **2c** sind drei tert.-Butyl-Banden bei $\tau = 8,74$, $8,82$ und $8,93$ zu beobachten. Aus Intensitätsgründen erweist sich die Bande bei $\tau = 8,82$ (18 Protonen) unmittelbar als den beiden tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Stellung zugehörig. Dagegen ist die Zuordnung der Hochfeldbande ($\tau = 8,93$) auf Grund der vermuteten Stellung der zugehörigen tert.-Butylgruppe an einem sp^3 -C-Atom nicht sicher genug. Eine Korrelation dieses Wertes mit der Verschiebung der chinoliden Ringprotonen ($\tau = 3,38$) fügt sich jedoch gut in die erwähnte Gerade ein. Der Vergleich mit der ähnlichen Verbindung **2g** zeigt, daß die Zuordnung richtig ist, denn auch hier absorbiert die tert.-Butylgruppe am Chinolzentrum bei $\tau = 8,93$.

Nicht immer liegen die Signale der „vinylischen“ tert.-Butylgruppen in *p*-Chinolderivaten bei tieferem Feld als diejenigen der „allylischen“ tert.-Butylgruppen, wie die Beispiele **2d**, **2e**, **2f** und **2h** zeigen. Diese Verbindungen besitzen als R^2 halogen-substituierte Phenoxy- bzw. Phenylmercapto-Reste, die laut Kalottenmodell räumlich bevorzugt so angeordnet sind, daß die tert.-Butylgruppen am C-Atom 4 in die Ebene des Benzolringes zu liegen kommen, ihre Signale durch die diamagnetische Anisotropie der Ringe also zu tiefem Feld verschoben werden. Gleichzeitig erfahren die Signale der tert.-Butylgruppen an den C-Atomen 2 und 6 des chinoliden Ringes durch die diamagnetische Anisotropie einen Hoch-

feld-Shift. Dadurch kommt es zur Umgruppierung der Signale.

Bei den oben genannten Verbindungen der Tab. 2 ist eine eindeutige Zuordnung der tert.-Butylgruppen-Signale durch ihr Intensitätsverhältnis (vinylisch : allylisch = 2 : 1) stets gegeben. Bei asymmetrischen *p*-Chinolderivaten mit einer vinylischen und einer allylischen tert.-Butylgruppe kann in günstigen Fällen eine Zuordnung durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale erfolgen⁴⁶.

Die Signale allylischer tert.-Butylgruppen zeigen nämlich bei tiefen Temperaturen (-70 bis -100°C) infolge gehinderter Rotation um die sp^3 – sp^3 C–C-Einfachbindung eine Aufspaltung: Bei Chinolderivaten wie **2b** beobachtet man eine Verdopplung (relatives Intensitätsverhältnis 2 : 1)⁴⁷, bei unsymmetrischen *p*-Verbindungen und bei *o*-Chinolderivaten ein Triplett (Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1)⁴⁶. Diese Rotationshinderung ist bei einer sp^2 – sp^2 -Bindung weit geringer und führt daher bei vinylischen tert.-Butylgruppen im erwähnten Temperaturbereich zu keiner Aufspaltung der Signale.

Allerdings läßt sich damit nur festlegen, welches Signal der allylischen tert.-Butylgruppe zugehört, die Struktur (*o*- oder *p*-chinolid) selbst folgt aus diesen Messungen nicht direkt*. Da die Signale der

Ringprotonen H^1/H^2 zudem bei asymmetrischen *p*-Verbindungen (z. B. **5**) wie bei *o*-Chinolderivaten ein AB-System bilden ($J_{AB} = 2,8$ Hz)⁴⁶, ist in solchen Fällen aus dem NMR-Spektrum allein eine Strukturermittlung vorerst nicht möglich.

3. *o*-Chinolverbindungen

Die *o*-Chinolderivate der Tab. 3 weisen im Gegensatz zu den *p*-Verbindungen zwei Signale für die chinoliden Ringprotonen auf, die eine AB-Kopplung der erwarteten Größe von $2,0$ – $2,8$ Hz zeigen. Im Falle der Bromverbindungen **3e**–**3i** ist diese Kopplung meist nur unterhalb der Raumtemperatur sichtbar, da durch den chemischen Austausch zwischen den beiden *o*-chinoliden Anordnungen des Broms, O und P („Bromtautomerie“), beim Erwärmen Bandenverbreiterung (und schließlich Koaleszenz)

⁴⁶ A. RIEKER, N. ZELLER, H. KESSLER u. W. RUNDEL, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

* Es lassen sich bei beobachteter Rotationshinderung alle Strukturen ausschließen, die am sp^3 -hybridisierten Ring-C-Atom keine tert.-Butylgruppe tragen.

eintritt⁴⁷. Die Zuordnung des AB-Spektralteils zu den Protonen H¹ bzw. H² ist schwierig. Sie kann im Falle der chinoliden Brom-Verbindungen **3e–3i**

jedoch bei der Betrachtung des Substituenteneinflusses von R³ erbracht werden. So zeigt sich, daß eines der AB-Signale ziemlich unabhängig von R³ bei $\tau = 2,6$ erscheint, während das zweite je nach R³ bei höherem oder tieferem Feld liegt. Die Resonanzlage des letzteren folgt dem allgemeinen Gang wie er von PASCUAL et al.⁴⁸ für *cis*-ständige Protonen an der Doppelbindung gefunden wurde. Dieses Signal muß daher dem Proton H¹ zukommen. Damit übereinstimmend findet man für das 2-Brom-4-pentachlorphenoxy-1-oxo-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.4) (analog zu **3e–3i**, aber R³ = O–C₆Cl₅)⁴⁶ das Protonensignal H¹ bei $\tau = 4,91$, während H² bei $\tau = 3,10$ absorbiert (in CS₂ bei -72°)⁴⁹. Infolge der starken Substituentenabhängigkeit wagen wir keine Zuordnung im Falle der Verbindungen **3a** bis **3d**. Doch sind ähnliche Verbindungen bekannt, bei denen das Proton H¹ bei höherem Feld absorbiert als das Proton H² (l. c.⁵⁰).

Die beiden tert.-Butylgruppen in *o*-Stellung zur Oxogruppe unterscheiden sich bei den Verbindungen der Tab. 3 nur wenig. Die Annahme, daß das Hochfeld-Signal von der allylischen tert.-Butylgruppe herrührt, wird durch Temperaturmessungen bestätigt. Bei Temperaturen von -90 bis -120°C beobachtet man durch die gehinderte Rotation dieser Gruppe

wieder eine Aufspaltung der NMR-Signale (vgl. S. 558)⁴⁷.

Zusammenfassung. In bestimmten Temperaturbereichen lassen sich die NMR-Spektren gut zur Unterscheidung *o*- und *p*-chinolider Strukturen heranziehen, da sich die *p*-Verbindungen aus Symmetriegründen durch ihre einfacheren Spektren auszeichnen. Dies gilt allerdings nur für symmetrische *p*-Chinolverbindungen, wie sie bei 2.6-Di-tert.-butyl-Substitution stets vorliegen*.

Die hier gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch auf die NMR-Spektren der Chinolimine übertragen. Der Ersatz des Oxosauerstoffs in den Verbindungen **2** durch NH bewirkt keine prinzipiellen Änderungen der chemischen Verschiebungen, wie der Vergleich von **2b** mit **6** (CCl₄) zeigt. Hierüber wird andernorts ausführlicher berichtet.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der beachtlichen Rolle, die Cyclohexadienone als Reaktions- und Zwischenprodukte in der Phenoloxydation, sowie als Substrate in der Naturstoff- und Photochemie spielen⁷, sind einfache und sichere Methoden zur Ermittlung der *o*- oder *p*-chinoliden Anordnung des konjugierten Systems wünschenswert. Nach den hier mitgeteilten Meßergebnissen erscheint es in der Regel möglich, durch Kombination von UV-, IR- und NMR-Messungen die Zugehörigkeit einer chinoliden Verbindung zur *o*- oder *p*-Reihe festzulegen.

Die ersten Hinweise für die Struktur vermag im allgemeinen das leicht erhältliche *UV-Spektrum* zu liefern, da *o*-Chinolderivate längerwellig und mit niedrigerer Extinktion absorbieren als die entsprechenden *p*-strukturierten Verbindungen. Eine eindeutige Charakterisierung ist jedoch nur dann ge-

⁴⁷ A. RIEKER, N. ZELLER u. H. KESSLER, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6566 [1968].

⁴⁸ C. PASCUAL, J. MEIER u. W. SIMON, Helv. chim. Acta **49**, 164 [1966].

⁴⁹ Bezüglich ähnlicher Verbindungen vgl. F. R. HEWGILL, R. B. KENNEDY u. D. KILPIN, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2904.

⁵⁰ D. Y. CURTIN u. D. H. DYBVIK, J. Amer. chem. Soc. **84**, 225 [1962].

* Bezüglich weiterer NMR-Untersuchungen, bevorzugt an alkylsubstituierten Chinolderivaten, s. l. c. 7, 17, 18, 21, 22, 24–27, 29, 40, 46, 47, 49–57.

⁵¹ R. BARNER, A. BOLLER, J. BORGULYA, E. G. HERZOG, W. v. PHILIPSBORN, C. v. PLANTA, A. FÜRST u. H. SCHMID, Helv. chim. Acta **48**, 94 [1965].

⁵² E. C. FRIEDRICH, J. org. Chemistry **33**, 413 [1968].

⁵³ H. HART u. R. M. LANGE, J. org. Chemistry **31**, 3776 [1966].

⁵⁴ W. KOCH u. H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **48**, 554 [1965].

⁵⁵ H. PERST u. K. DIMROTH, Tetrahedron [London] **24**, 5385 [1968].

⁵⁶ W. REGEL u. W. v. PHILIPSBORN, Helv. chim. Acta **51**, 867 [1968].

⁵⁷ F. WESSELY u. M. GROSSA, Mh. Chem. **97**, 570 [1966].

ben, wenn keine sonstigen Gruppen im Molekül vorhanden sind, die selbst in dem kennzeichnenden Spektralbereich absorbieren. Letzteres gilt analog für die *IR-Untersuchungen*. Hier sollten Lage und Intensitäten der bei guter Auflösung registrierten Bandengruppe um 6μ als Unterscheidungskriterium verwandt werden. Eine eindeutige Zuordnung setzt in der Regel die Kenntnis eines größeren Vergleichsmaterials ähnlich substituierter Verbindungen voraus. Ergänzend kann in günstigen Fällen das *NMR-Spektrum* als Unterscheidungskriterium dienen, so bei den in bestimmter Regelmäßigkeit substituierten Substanztypen der Tabn. 1–3. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erlauben häufig zusätzliche Aussagen über die relative Anordnung von Substituenten im Molekül. Bei unsymmetrisch substituierten (*p*-)Chinol-Verbindungen führt das NMR-Spektrum im allgemeinen zu keiner Entscheidung zwischen *o*- und *p*-Chinolanordnung. Jedoch gestattet die Durchführung temperaturabhängiger NMR-Messungen häufig den Nachweis einer gehinderten Rotation anwesender tert.-Butyl-Substituenten. Solche tert.-Butylgruppen müssen dann allylisch gebunden sein; mit dieser Kenntnis ist in günstigen Fällen auch das *o-p*-Problem zu lösen. Spezielle Beispiele sollen später⁴⁶ behandelt werden.

Abschließend sei nochmals betont, daß die in dieser Arbeit mitgeteilten Meßdaten an einer engeren Gruppe chinolider Verbindungen und von Chinonen (Tabn. 1–3) gewonnen wurden. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, sollten sie in weiterem Umfang nicht ohne sorgfältige Prüfung Anwendung finden.

Beschreibung der Versuche

1. In Tab. 4 sind die Literaturstellen angeführt, nach denen *bekannte Chinone und Chinolderivate* bereitet wurden (H bedeutet Handelspräparat).

Die Literaturangaben¹⁵ zur Synthese von **3 g** aus 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und Brom konnten wir nicht reproduzieren. Selbst bei Verwen-

Subst.-Nr.	1 a	1 b	1 c	1 d	1 e	1 f	1 g	1 i
Lit.-Zit.	58	59	H	60	H	31 b	61	31 b
Subst.-Nr.	1 k	1 l	1 m	1 n	1 o	2 a	2 b	2 c
Lit.-Zit.	31 b	62	31 b	31 b	31 a	31 a	63	23 c
Subst.-Nr.	2 d	2 e	2 g	2 i	2 k	2 l	2 m	2 n
Lit.-Zit.	3 a	3 a	21	63	23 a	31 a	64	23 a
Subst.-Nr.	2 o	2 p	2 q	2 r	3 a	3 b	3 c	3 d
Lit.-Zit.	19	19	65	66	3 b	23 d	67	20
Subst.-Nr.	3 e	3 f	3 g	3 h	4	5		
Lit.-Zit.	15	67	15	15	68	46		

Tab. 4. Literaturbekannte Chinone und Chinolderivate.

dung überschüssigen Broms waren stets erhebliche Mengen an von **3 g** nur schwer abtrennbarem Ausgangs-Aldehyd zugegen, der sich von vorneherein nur zu 40% in der angegebenen Menge Äther löst. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Petroläther $< 0^\circ$ konnte wenig **3 g** in einer Reinheit von ca. 95% isoliert werden. Bei größerem Überschuß an Brom wurden nur das Dibromid **2 s** und 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon erhalten. Letztere Verbindung entsteht auch beim Behandeln der Carbonsäure **3 h** mit wäßriger Kalilauge in quantitativer Ausbeute.

2. 2.5.2'.5'-Tetraoxo-3.3'-di-tert.-butyl-bi-[cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)] (**1 h**)

1 h vom Schmp. $159-160,5^\circ$ entsteht bei der Einwirkung von CrO_3 in Eisessig auf 2.2'-Di-hydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-tert.-butyl-diphenyl²⁶. Inzwischen wurde **1 h** auch von INGOLD¹⁸ erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326,4)

Ber. C 73,59 H 6,79,

Gef. C 73,36 H 6,98.

Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 326.

3. 4-(2.4.6-Trichlorphenoxy)-1-oxo-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) (**2 f**)

2 f entsteht in 41-proz. Ausbeute bei 1-stdg. Dehydrierung von 2.4.6-Trichlorphenol und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol (Molverhältnis ca. 1,2 : 1) in Benzol unter Stickstoff mit überschüssigem Bleidioxid*. Schmp. 124 bis 126° (aus Benzol/Methanol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (457,8)

Ber. C 62,95 H 6,82 Cl 23,24,

Gef. C 63,09 H 6,85 Cl 23,12.

⁵⁸ A. RIEKER, Dissertation, Tübingen 1961; G. A. NIKIFOROW u. W. W. ERSCHOW, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1964**, 176; C. A. **60**, 9188 g [1964].

⁵⁹ A. RIEKER, Habilitationsschrift, Tübingen 1967; S. I. BURMISTROW u. W. N. SAITZEW, Zh. Obshch. Khim. **34**, 3089 [1964]; C. A. **61**, 15999 g [1964].

⁶⁰ H. MÜLLER u. H. LINDE, J. prakt. Chem. **4**, 69 [1957].

⁶¹ N. ZELLER, Dissertation, Tübingen 1968.

⁶² H.-J. TEUBER u. G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 802 [1955].

⁶³ E. MÜLLER, K. LEY u. W. KIEDAISCH, Chem. Ber. **87**, 1605 [1954].

⁶⁴ E. MÜLLER, R. MAYER, B. NARR, A. SCHICK u. K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645**, 1 [1961].

⁶⁵ G. HENES, Diplomarbeit, Tübingen 1968; E. MÜLLER, A. SCHICK u. K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **92**, 474 [1959].

⁶⁶ K. LEY, E. MÜLLER, R. MAYER u. K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **91**, 2670 [1958].

⁶⁷ E. MÜLLER, A. RIEKER, K. LEY, R. MAYER u. K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **92**, 2278 [1959].

⁶⁸ K. LEY, E. MÜLLER u. W. SCHMIDHUBER, Angew. Chem. **70**, 75 [1958].

* Bezüglich der Verwendung von MnO_2 vgl. Lit.-Zit. ³⁴, **2 f** wird bereits in Lit.-Zit. ^{23c} kurz erwähnt.

4. 4-Pentachlorphenylmercapto-1-oxo-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) (**2h**)

Zur Lösung von 1,9 g (6,7 mMol) Pentachlorthiophenol in 70 ml Benzol werden unter Stickstoff 3,52 g (13,5 mMol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy in 95 ml Benzol eingerührt. Nach 2-tägigem Stehen unter Lichtausschluß (N_2 -Atmosphäre) wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der gelbgrüne Rückstand in 50 ml Benzol gelöst und in die 2–3-fache Menge Methanol eingegossen; es scheiden sich 3,9 g gelber Kristalle ab, die laut NMR aus 60% **2h** und 40% **2n** bestehen. Durch Wiederholen der Umfällung erhält man 1,5 g (41% d. Th.) **2h** vom Schmp. 157,5–158°.

$C_{24}H_{29}Cl_5OS$ (542,8)

Ber. C 53,10 H 5,38 S 5,92 Cl 32,66,
Gef. C 53,01 H 5,12 S 6,00 Cl 32,68.

5. 4.4-Dibrom-1-oxo-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) (**2s**)^{15, 69}

14,0 g (50 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol werden in einer Mischung aus 45 ml Methanol und 45 ml Eisessig gelöst. Man kühlt auf –50° ab und tropft im Verlauf von 30 Min. 6,5 ml (260 mMol) Brom (in Methanol/Eisessig) unter Rühren zu. Dann läßt man langsam auf 20° kommen, gießt auf Eis, filtriert den Kristallbrei ab und kristallisiert aus Petroläther um; 10,5 g (42% d. Th.) **2s**, Schmp. 129–131°.

6. 4-Hydroxy-1-oxo-2.6-di-tert.-butyl-4-äthynyl-cyclohexadien-(2.5) (**2t**)

In ca. 200 ml flüssiges Ammoniak werden bei –45° erst etwas $FeSO_4$, dann 0,7 g (0,1 g-Atom) Lithium gegeben. Nunmehr leitet man bis zur Entfärbung Acetylen ein⁷⁰ und fügt erneut so viel Lithium zu, daß die blaue Farbe der Lösung gerade bestehen bleibt. Dann werden bei –60° 15,0 g (ca. 70 mMol) **1a** in Äther gelöst, eingerührt und ca. 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Nach Zugabe von 10 g NH_4Cl läßt man auf 20° kommen und versetzt mit einem Gemisch von 50 ml Essigester, 25 ml Eisessig und 25 ml Wasser. Die organische Phase ergibt nach dem Verdampfen des Solvens 4,97 g (30% d. Th.) **2t** vom Schmp. 108 bis 110,5° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{22}O_2$ (246,3)

Ber. C 78,01 H 9,00,
Gef. C 78,62 H 9,14.

7. 2-Brom-1-oxo-2.6-di-tert.-butyl-4-carbomethoxycyclohexadien-(3.5) (**3i**)

3i wird analog zu **3e** aus 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzoesäuremethylester^{23d} durch Bromierung in Äther/Pyridin/Wasser bei 0° (1 Stde.) bereitet. Das

Reaktionsprodukt wird mit Äther abgetrennt und aus wenig Petroläther umgelöst, Ausb. 14% d. Th. vom Schmp. 43–45°.

$C_{16}H_{23}BrO_3$ (343,3)

Ber. C 55,98 H 6,75 Br 23,38,
Gef. C 56,27 H 6,77 Br 23,30.

8. 4-Methoxy-1-imino-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) (**6**)

2,61 g (10 mMol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-anilin werden fein gepulvert und in 13 ml absol. Methanol gelöst. Dazu fügt man 1,6 g Magnesiumoxid und kühlt auf –5° ab. Unter kräftigem Rühren werden 0,6 ml (23,5 mMol) Brom im Verlauf von 15 Min. so zuge tropft, daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 20 Min. bei dieser Temperatur, gießt anschließend auf Eiswasser und extrahiert sofort mit Äther. Die Ätherlösung wird unter gutem Umrühren mit einem Gemisch aus 2 ml konz. $HClO_4$ und 2 ml H_2O versetzt. Das sich abscheidende Perchlorat wird abgetrennt und sofort mit 5 ml 2-n. Na_2CO_3 verrührt. Nach Abtrennen mit Äther erhält man so 1,15 g (39% d. Th.) **6** vom Schmp. 55–56°⁷¹.

$C_{19}H_{33}NO$ (291,5)

Ber. C 78,29 H 11,41 N 4,81,
Gef. C 78,24 H 11,30 N 5,08.

9. Spektroskopische Untersuchungen

a) UV-Messungen. Diese wurden mit dem Cary-15 bei molaren Konzentrationen von ca. 10^{-4} und Schichtdicken von 1 cm durchgeführt. Als Lösungsmittel diente im allgemeinen reines Methanol (Uvasol-Merck oder käufliches Methanol, 2-mal über Magnesium gereinigt). Bei den *o*-Chinolverbindungen erfolgt in Methanol häufig Zersetzung, daher wurde hier Cyclohexan bevorzugt.

b) IR-Messungen. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät 221 (Bodenseewerk Perkin-Elmer) mit Gitter-Austauscheinheit an 0,05–0,1 m Lösungen⁷² in Tetrachlormethan (Uvasol-Merck) bei 0,21 mm Schichtdicke aufgenommen. Die Registrierung der Spektren erfolgte in % Durchlässigkeit und linear in Wellenzahlen bei 2-facher Abszissenspreizung ($100\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}$) und einer Spektralen Spaltbreite von $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ (Firmenangabe) im interessierenden Bereich. uZr Wellenzahleicheung diente die Wasserdampfbande um 1700 cm^{-1} . Die Genauigkeit der Wellenzahlangaben dürfte $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ betragen. Bei einem Teil der Substanzen wurden die *E*-Werte für mehrere Konzentrationen bestimmt und ϵ graphisch als Steigung der gegen die Konzentration aufgetragenen *E*-Werte ermittelt. Dabei erwies sich die Bandenlage als praktisch konzentrationsunabhängig und das Beersche Gesetz als gültig.

⁶⁹ P. ZIEMEKE, Dissertation, Tübingen 1966.

⁷⁰ Äthinierungsvorschrift analog zu W. RIED, Angew. Chem. **76**, 933 [1964].

⁷¹ Ähnlich wurde **6** auch durch anodische Oxydation von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-anilin erhalten; vgl. G. CAUQUIS, G. FAUVELLOT u. J. RIGAUDY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **264**, 1958 [1967].

⁷² Vereinzelt bei zu geringer Löslichkeit auch niedriger.

c) NMR-Messungen. Die NMR-Messungen erfolgten mit einem Varian-Gerät A60 bzw. HA60 (Meßfrequenz 60 MHz). Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die Konzentrationen betrugen 0,1–0,5 Mol/l⁷². Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in CDCl₃ und CCl₄ ist gering.

Dies wurde am Beispiel von **2b** geprüft. Die Meßtemperaturen betrugen $37 \pm 2^\circ\text{C}$ (bestimmt mit dem Glykol-Thermometer), sofern nicht anders angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Tübingen, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Das Phenoxyethyl-Radikal

HANS-INGO JOSCHEK * und LEONARD I. GROSSWEINER

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen am Rhein
und Department of Physics, Illinois Institute of Technology, Illinois 60616, USA

(Z. Naturforsch. **24b**, 562–564 [1969]; eingegangen am 13. Dezember 1968)

Bei der Bestrahlung von Anisol in Wasser entstehen neben dem hydratisierten Elektron das Phenoxy- und das Phenoxyethyl-Radikal. Das Dimerisationsprodukt des Phenoxyethyl-Radikals, 1,2-Diphenoxyäthan, konnte aus den Produkten der 3660 Å-Bestrahlung identifiziert werden.

Die Photoumlagerung von Arylalkyl- und Diaryl-äthern ist der Photo-Friesumlagerung verwandt.

Nach der Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung verliert sich der abgespaltene Rest entweder im Lösungsmittel oder er wandert in die *o*- und *p*-Stellungen, den beiden Stellungen hoher Elektrendichte. So bilden sich zum Beispiel aus Diphenyläther bei Belichtung Phenol, *o*- und *p*-Phenylphenol, Benzol und, als Folgeprodukt des Lösungsmittels *i*-Propanol, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3^{1–3}. KHARASCH et al.¹ erhalten aus Phenylbenzyläther nur *p*-Benzylphenol. Vermutlich entsteht aber auch *o*-Benzylphenol. Bei der Photoumlagerung von *o*-, *m*- und *p*-Phenoxyphenol werden alle Produkte identifiziert, in denen der Phenylrest zu den jeweiligen *o*- und *p*-Stellungen gewandert ist⁴. Dagegen scheint die Umordnung von *p*-Nitroanisol bei Bestrahlung nach einem anderen Mechanismus zu verlaufen⁵. Kürzlich haben japanische Autoren⁶ Phenoxyäther in *i*-Propanol photochemisch umgelagert: Die Allylgruppe wandert in die *o*- und *p*-Stellungen, wobei eine *cis-trans*-Isomerisierung und eine Wanderung der Doppelbindung eintritt.

Bei der Langzeitbestrahlung von Anisol in Wasser können wir keine Umlagerung zu Kresolen feststellen. Dies ist nicht überraschend; denn ein Methylradikal ist wesentlich energiereicher als die Radikalreste, von denen bekannt ist, daß sie in der Photo-Friesumlagerung wandern. Bei der Blitzlichtphotolyse von Anisol in Wasser entsteht ein hydratisiertes Elektron⁷, das auf einem anderen Weg als nach Reaktion (1) gebildet werden muß. Überdies müssen den neben dem hydratisierten Elektron gebildeten Absorptionen im Bereich von 3000–5000 Å mindestens zwei chemische Individuen zugeschrieben werden; denn die Lebensdauer der Absorption variiert mit der Wellenlänge.

Wir postulierten daher, daß bei der Bestrahlung von Anisol das Phenoxy- und das Phenoxyethyl-Radikal entstehen⁸.

* Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen am Rhein.

¹ M. S. KHARASCH, G. STAMPA u. W. NUDENBERG, Science [Washington] **116**, 309 [1952].

² F. L. BACH u. J. C. BARCLAY, Abstracts of Papers Presented at the 150th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.Y., Sept. 1965, 9 S.

³ F. L. BACH, Abstracts of Papers Presented at the 152th National Meeting of the American Chemical Society, New York, N. Y., Sept. 1966, 34 S.

⁴ H. I. JOSCHEK u. S. I. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3269 [1966].

⁵ S. DE VRIES u. E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 601 [1965].

⁶ G. KOGA, N. KIKUCHI u. N. KOGA, Bull. chem. Soc. Japan **41**, Nr. 3, 745 [1968].

⁷ L. I. GROSSWEINER u. H. I. JOSCHEK, Advances in Chemistry Series, No. 50, „Solvated Electron“, R. F. GOULD, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C. 1965, S. 279.

⁸ H. I. JOSCHEK u. L. I. GROSSWEINER, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3261 [1966].