

Strukturen ladungsgestörter oder räumlich überfüllter Moleküle, 80 [1 - 3] Strukturänderungen von *p*-Benzochinon durch Donator- und Akzeptor-Substituenten

Structures of Charge-Perturbed or Sterically Overcrowded Molecules, 80 [1 - 3]
Structural Changes of *p*-Benzoquinone by Donor and Acceptor Substituents

Hans Bock*, Sabine Nick, Wolfgang Seitz, Christian Näther, Jan W. Bats

Chemische Institute der Universität Frankfurt,
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **51 b**, 153–171 (1996); eingegangen am 29. Mai 1995

Crystal Structure, Oxo- and Alkylamino-Substituted *p*-Benzoquinone Derivatives, Substituent Effects, Cyanine Distortion, AM1 Calculations

The structures of seven di- or tetrasubstituted *p*-benzoquinone derivatives $O=C(XC=CH)_2C=O$ and $O=C(XC=CX)_2C=O$ with substituents $X = -OCH_3, -N(CH_2)_5, -N(CH_2CH_2)_2O, -Cl, -CN$ and $-^{\oplus}N(HC=CH)_2C-N(CH_3)_2$ are presented and discussed in comparison with published ones substituted by $X = -Si(CH_3)_3, -C_6H_5, -N(CH_3)_2, -^{\oplus}N(HC=CH)_2C-N(CH_3)_2, -O^{\ominus}$, and $-NO_2$. Based on the introduction, in which halfwave-reduction potentials, geometry-optimized quantum-chemical calculations on substituent perturbation and known structural data of *p*-benzoquinone derivatives are used to characterize their molecular ground states. The structural changes indicate how substituent perturbations might be rationalized. Of the categories defined - imperturbed, donor, donor/acceptor and acceptor perturbed - the donor-substituted *p*-benzoquinones do exhibit the largest differences, often called cyanine distortions. In very satisfactory agreement with extensive semiempirical calculations, all effects determined experimentally are discussed in terms of varying charge distribution. With respect to the biochemical importance of *p*-benzoquinone derivatives, this first structural summary points out important facets.

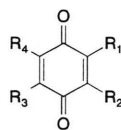
Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkte

Chinone finden sich in der Natur in großer Vielfalt [4]. Zahlreiche biologisch wichtige Redox-Vorgänge verlaufen über chinoide Verbindungen [5-7], welche sich leicht reduzieren und reoxidieren lassen, dehydrieren können [5, 6] und photochemischen Elektronen- und Wasserstoff-Transfer ermöglichen. [8, 9]. Die Veränderung ihrer Eigenschaften und insbesondere auch ihrer Strukturparameter durch Effekte von Donator- und Akzeptor-Substituenten sind daher von Interesse.

Halbstufen-Reduktionspotentiale als Maß für Substituenten-Effekte: Das Redox-Verhalten von Chinonen [9], hier aufgezeigt an *p*-Benzochinon-Derivaten unter aprotischen Bedingungen, wird

erwartungsgemäß vor allem durch ihre Substituenten, wegen der ausgeprägten Tendenz zur Kontaktionenpaar-Bildung mit Semichinon-Anionen und Hydrochinon-Dianionen jedoch auch durch Lösungsmittel und das ausgewählte Leitsalz beeinflusst [9]. Hier sind vor allem die beeindruckenden Substituenten-Effekte von Interesse:



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	[Lit.]	E _{1/2} ^{Red I} (V)	E _{1/2} ^{Red II} (V)
H	H	H	H	[9]	-0.51	-1.14
H	H	H	Cl	[9]	-0.34	-0.92
H	H	Cl	Cl	[9]	-0.18	-0.81
H	Cl	Cl	Cl	[9]	-0.08	-0.78
Cl	Cl	Cl	Cl	[9]	+0.01	-0.71
H	H	H	CN	[11]	-0.12	-0.83
H	H	CN	CN	[12]	+0.31	+0.05
CN	CN	CN	CN	[13]	+0.90	+0.09
Cl	Cl	CN	CN	[9]	+0.51	-0.30

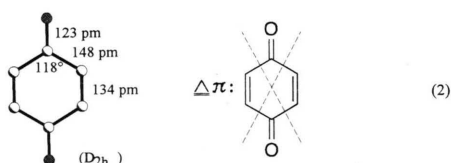
(1)

Wie ersichtlich werden durch Akzeptor-Substituenten bereits Bereiche $\Delta_{1/2}^{Red I} = 1.41$ V und $\Delta_{1/2}^{Red II} = 1.23$ V (!) überstrichen: Vierfacher Austausch $H \rightarrow Cl$ erhöht um 0.52 V und 0.43 V, vierfache

* Sonderdruckanforderungen an
Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.

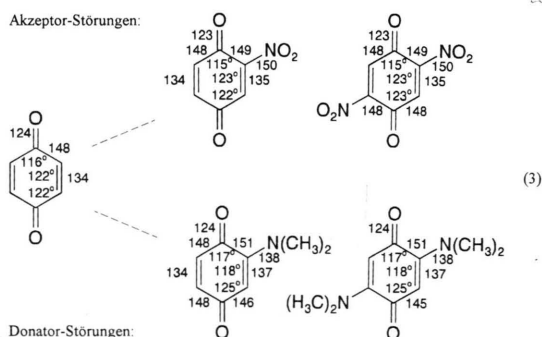
Cyan-Substitution steigert um weitere 0.89 V und 0.80 V (1) [10]. Bekanntlich ist Dichlor-dicyano-*p*-benzochinon [9] (DDQ) mit Halbstufen-Reduktionspotentialen von +0.51 V und -0.30 V eines der wichtigsten Oxidationsmittel in der organisch-chemischen Synthese [11].

AM1-Modellrechnungen zu Substituentenstörungen: Die für Chinone typische Topologie ihres Bindungsgerüsts enthält sowohl (Sechs)Ringe als auch von ihnen ausgehende Verzweigungen. Das zugehörige π -System läßt sich trotz seiner Planarität nicht als cyclisch delokalisierte Perimeter beschreiben, da hierbei die ausgeprägte Bindungsalternanz übersehen würde: für die Grundverbindung *p*-Benzochinon ließen sich sogar α, β -ungesättigte „Acrolein“-Untereinheiten definieren [12, 13]:



Die CC-Einfach- und die CC-Doppelbindungen unterscheiden sich um $148 - 134 = 14$ pm.

Die Substituenteneinflüsse auf die Molekülstruktur von *p*-Benzochinon sollen zunächst für die Donator- und Akzeptor-substituierten Modellverbindungen Dimethylamino-, 2,5-Bis(dimethylamino)-, Nitro- sowie 2,5-Dinitro-*p*-benzochinon durch geometrieoptimierte AM1-Rechnungen [17] abgeschätzt werden. Die Reproduktion von Chinon-Strukturen durch semiempirische Rechnungen wird anhand des unsubstituierten *p*-Benzochinon beurteilt, dessen Elektronenbeugungsdaten (2) [13] mit Abweichungen von maximal ± 1 pm oder $\pm 2^\circ$ zufriedenstellend reproduziert werden.

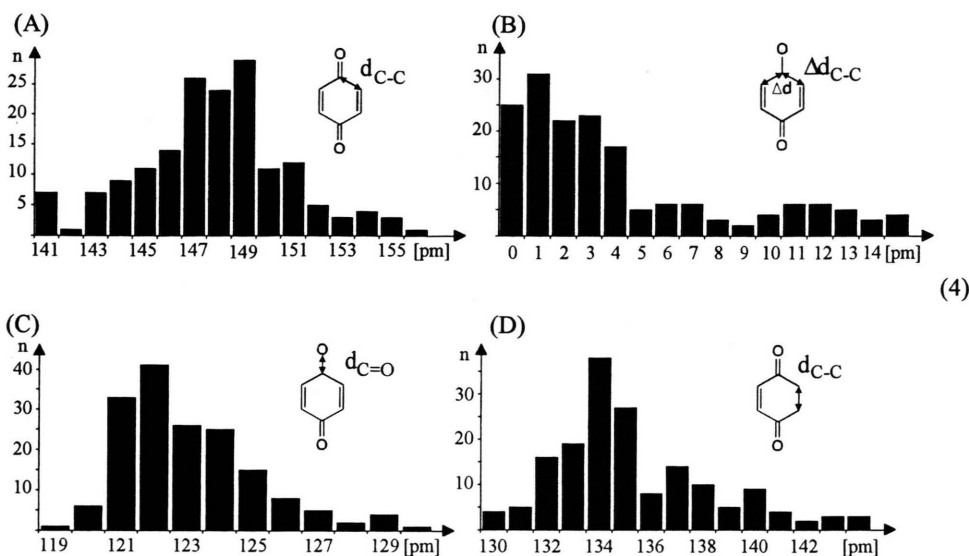


Die unter vollständiger Geometrieoptimierung durchgeführten AM1-Modellrechnungen (3) liefern folgende Störungsvoraussagen (3):

- Akzeptor-Substituenten wie die Nitro-Gruppe sollten den planaren Sechsring geringfügig in Richtung einer Twist-Konformation verzerren. Bindungslängen und -winkel bleiben jedoch auch bei nachträglicher Ringeinebnung weitgehend konstant. 2,5-Dinitro-Substitution verstärkt die geringfügige Ringkonformationsänderung. Insgesamt sollten chinoide Systeme gegen Akzeptorsubstituenten-Störungen nur wenig empfindlich sein.
- Donator-Substituenten bewirken demgegenüber beträchtliche Strukturänderungen: Bereits Monosubstitution verlängert die angrenzenden CC-Bindungen um 3 pm und die mit 138 pm relativ kurze Bindung C-NR₂ spricht für n_N/π-Wechselwirkungen. 2,5-Disubstitution erzeugt bereits eine deutliche Cyanin-Verzerrung [2] infolge der Verteilung einer geraden Anzahl von 6π-Elektronen über die ungerade Anzahl von je 5 Zentren NCCCO in den Untereinheiten (3). Die Längen der die Carbonylgruppe flankierenden C-C-Bindungen unterscheiden sich nunmehr (3) um 6 pm (!), die ipso-Winkel im Ring werden durch den Donatorsubstituenten auf 118° verengt und an den unsubstituierten Ring-C-Zentren auf 125° aufgeweitet. Die vollständige Optimierung liefert für das mono-Dimethylamino-*p*-Benzochinon einen planaren Sechsring, sagt für das 2,5-disubstituierte dagegen eine geringfügige Twist-Konformation voraus.

Die geringe Störung durch Akzeptor-Substituenten und die stärkere durch Donator-Gruppen (3) sind Ausgangspunkt für die hier beschriebene Darstellung, Kristallzüchtung und Strukturanalyse weiterer Donator-substituierter *p*-Benzochinone.

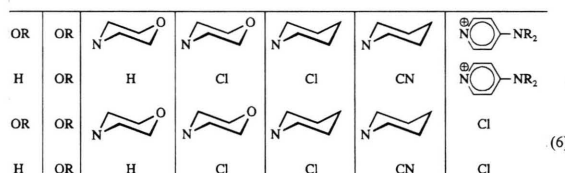
Literaturbekannte Molekülstrukturen von p-Benzochinon-Derivaten: Eine Recherche in der Cambridge Structural Database [15] nach substituierten *p*-Benzochinon-Derivaten ermittelt 183 Einträge. Nach Abzug der mehrfach bestimmten Strukturen sowie der Einträge mit Fehlermeldungen verbleiben 168, deren Strukturparameter analysiert werden: Hiernach ergeben sich für die C-C-Einfachbindungslängen 141 bis 156 pm, für die C=C-Doppelbindungen 130 bis 144 pm und für die



C–O-Bindungen 118 bis 130 pm. Die deutlich erkennbaren Durchschnittswerte liegen um $\overline{d_{C-C}} \sim 148$ pm (4: A), $\overline{d_{C=C}} \sim 135$ pm (4: B) sowie $\overline{d_{C=O}} \sim 123$ pm (4: C) und gleichen den Strukturdaten des unsubstituierten *p*-Benzochinons (2). Die Unterschiede der C–C-Bindungslängen Δd_{C-C} (4: B) beidseits der Carbonylgruppen sind nur in wenigen Fällen stark ausgeprägt, können jedoch zumindest bei allen cyanin-verzerrten Chinonen als Maß für die Substituenten-Donatorstörung (3) dienen.

Der vorstehende Versuch, die Vielfalt bekannter Chinone und ihrer vielfältigen interessanten Moleküleigenschaften durch drei Streiflichter - das Redox-Verhalten, die vorausberechenbaren Substituenten-Störungen und literaturbekannte Strukturdaten - zu skizzieren ist auch unser Ausgangspunkt gewesen. Die bereits veröffentlichten Struktur-Untersuchungen an den 2,5-di-

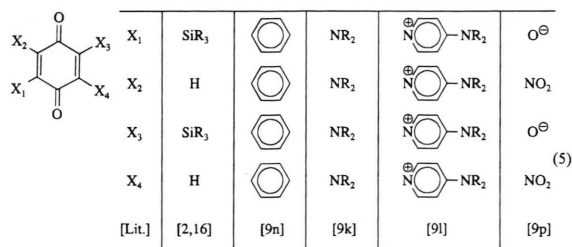
und tetra-substituierten *p*-Benzochinon-Derivaten (5; R = CH₃) sind durch Darstellung, Kristallisation und Molekülstrukturbestimmung folgender weiterer (6; R = CH₃) ergänzt worden:

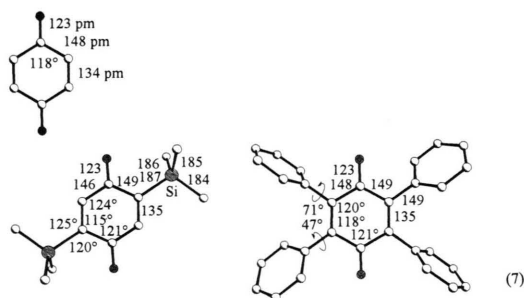


Die Strukturen der Derivate (6) (vgl. Exp. Teil) werden erstmals beschrieben und vergleichend mit denen der Derivate (5) in der Reihenfolge zunehmender Störungen (3) diskutiert: (A) Ungestörte *p*-Benzochinon-Gerüste, (B) Donator-, (C) Donator/Akzeptor- und (D) Akzeptor-substituierte Derivate.

(A) *p*-Benzochinone mit unverzerrten Molekülgerüsten

Ausgehend von der unsubstituierten Grundverbindung (2) seien zunächst das 2,5-Bis(trimethylsilyl)- [2, 16] und das Tetraphenyl-*p*-benzoquinon [9n] vorgestellt, deren beider Strukturen keine nennenswerten Veränderungen erkennen lassen:



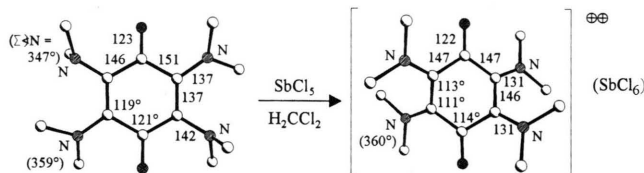


Wie ersichtlich unterscheiden sich in 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinon [16] die C–C-Bindungen beiderseits des Carbonyl-Kohlenstoffs lediglich um 3 pm (4: B) und die ipso-Winkel werden durch die Si-Donatorwirkung infolge der unterschiedlichen effektiven Kernladungen $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) \ll Z_{\text{eff}}(\text{C})$ [17] um 5° verengt. Berechnungen nach verschiedenen semiempirischen Verfahren [16] ergeben, daß der verringerte ipso-Winkel von MNDO mit 117° und der aufgeweitete am unsubstituierten Ringzentrum mit 125° zufriedenstellend reproduziert werden; PM3 liefert um 1 pm differierende CC-Bindungslängen. Insgesamt sind die Störungen durch die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten gering.

Die Strukturparameter von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon [9n] lassen außer einer geringfügig andersartigen Ringinnenwinkel-Verzerrung keinerlei andere, Substituenten-bedingte Verzerrungen erkennen. Die sperrigen Phenylringe verdrillen sich um 47° und 71° und üben daher einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Molekülstruktur aus.

(B) Donator-substituierte *p*-Benzoquinone

Literaturbekannt bewirken O- und N-Donator-Substituenten starke Strukturveränderungen des *p*-Benzoquinon-Molekülgerüsts [2, 9k]. Als Prototyp sei Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon [9k] zitiert, in der die starke Cyanin-Verzerrung infolge der R_2N -Donatorwirkungen durch zusätzliche, räumliche Überfüllung verstärkt wird. Diese drückt beide $\text{O}=\text{C}$ -Gruppen um jeweils 12° aus der Ringebene [2, 9k]. Hier unterscheiden sich die $\text{O}=\text{C}$ -flankierenden CC-Bindungen bereits um 5 pm (!) und die CN-Bindungen zeigen mit 137 pm Länge bereits deutliche n_{N}/π -Wechselwirkungen mit den eingebneten R_2N -Gruppen an [18]. Die Oxidation unter aprotischen Bedingungen mit $\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$



erzeugt das Dikation, dessen Molekülhälften nunmehr um $\omega = 35^\circ$ gegeneinander und durch zwei von 137 auf 146 pm um 9 pm (!) gedehnte C–C-Bindungen verknüpft sind [2, 9k]. Dieses markante Beispiel eines N-Donator-substituierten *p*-Benzoquinons soll hier durch drei weitere Derivate ergänzt werden, das di- und das tetra(methoxy)-substituierte sowie das 2,5-Dimorpholino-*p*-benzoquinon (6), welche entweder nicht oder weit weniger räumlich überfüllt sind.

Kristallstruktur von 2,5-Dimethoxy-*p*-benzoquinon: Die trikline Einheitszelle (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$) enthält ein Molekül um ein kristallographisches Inversionszentrum (Abb. 1: A); die Stapelung erfolgt entlang der kristallographischen *a*-Achse. Mit deren Länge von nur 394 pm läßt sich 2,5-Dimethoxy-*p*-benzoquinon den in der Literatur [19, 20, 22] so bezeichneten „4 Å“-Strukturen zurechnen. Die Molekül-Stapel werden durch zwei verschiedenartige Wasserstoffbrücken $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ zu Schichten mit einem Abstand von 338 pm verbunden. Die Abstände und Winkel betragen zwischen Carbonylsauerstoffen und Chinonringen $d_{\text{C} \cdots \text{O}} = 343$ pm und $\angle \text{CHO} = 167^\circ$ und zwischen Carbonylsauerstoff und den Methylwasserstoff-Zentren $d_{\text{C} \cdots \text{O}} = 351$ pm und $\angle \text{CHO} = 163^\circ$ (Abb. 1: B). Diese Strukturparameter $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ liegen in literaturüblichem Bereich [21–24]. Alle intramolekularen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Kontaktabstände überschreiten 228 pm.

Der Chinonring von 2,5-Dimethoxy-*p*-benzoquinon ist planar; die Carbonyl-Sauerstoffe weichen maximal ± 0.5 pm und die Methoxy-Sauerstoffe um maximal ± 1 pm aus der Ringebene ab. Auffällig sind vor allem die 7 pm verschiedenen CC-Bindungslängen beidseits der Carbonylgruppe, welche für π -Konjugation entlang der $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_3$ -Ketten sprechen. Die Bindungswinkel $\angle \text{CCO}$ der Methoxy-Substituenten weichen mit 112° und 128° erheblich vom 120° -Standardwert ab. Der „nichtbindende“ Abstand zwischen Carbonyl- und Methoxy-Sauerstoffen beträgt 261 pm und liegt damit rund 40 pm innerhalb der Summe

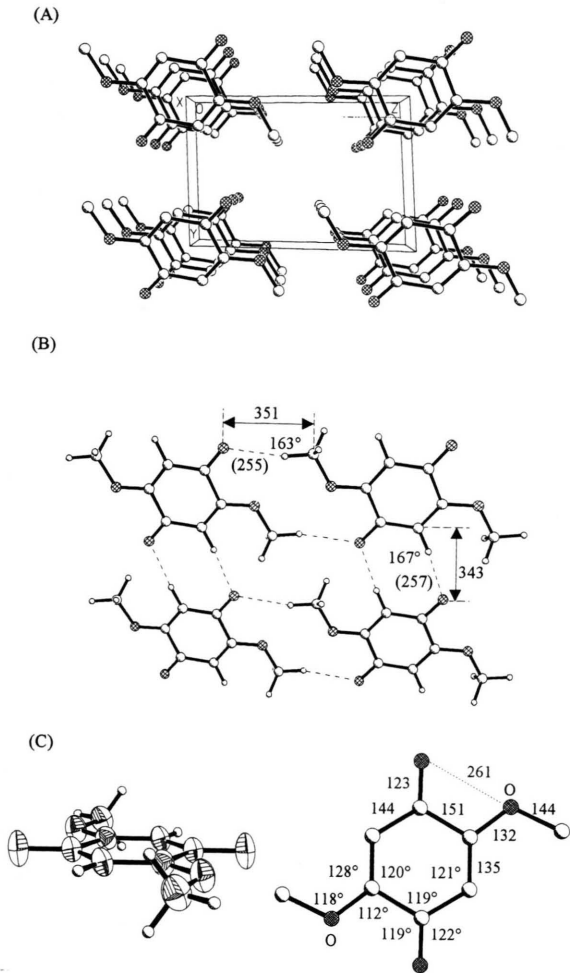
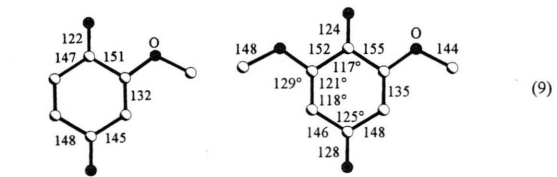


Abb. 1. Einkristallstruktur von 2,5-Dimethoxy-*p*-benzoquinon, ($T = 293$ K, triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$): (A) Einheitszelle in *a*-Richtung, (B) H-Brücken-Netzwerk senkrecht zu Stapelrichtung und (C) Molekülstruktur in Seitenansicht mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden und in Aufsicht mit ausgewählten Bindungslängen (pm) und Bindungswinkeln ($^{\circ}$) (\times -schraffierte Kreise: O, leere Kreise: C).

zweier van der Waals-Radien von Sauerstoff ([25]: $r_{\text{O}}^{\text{vdW}} = 150$ pm).

Strukturvergleiche mit Monomethoxy- [26] und 2,6-Dimethoxy-*p*-benzoquinon [27] belegen, daß die Methoxy-Donator-Substituenten stets Molekül-Verzerrungen bewirken (9). Hingewiesen sei ferner auf die verlängerten Ring-C-C-Einfachbindungen neben den Methoxy-Gruppen: Ihre Längen betragen gegenüber unsubstituiertem *p*-Benzoquinon mit 148 pm nunmehr 151 sowie 152 und 155 pm.



Kristallstruktur von Tetramethoxy-*p*-benzoquinon: Die Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ enthält 4 Formeleinheiten. Die Moleküle sind entlang der kristallographischen

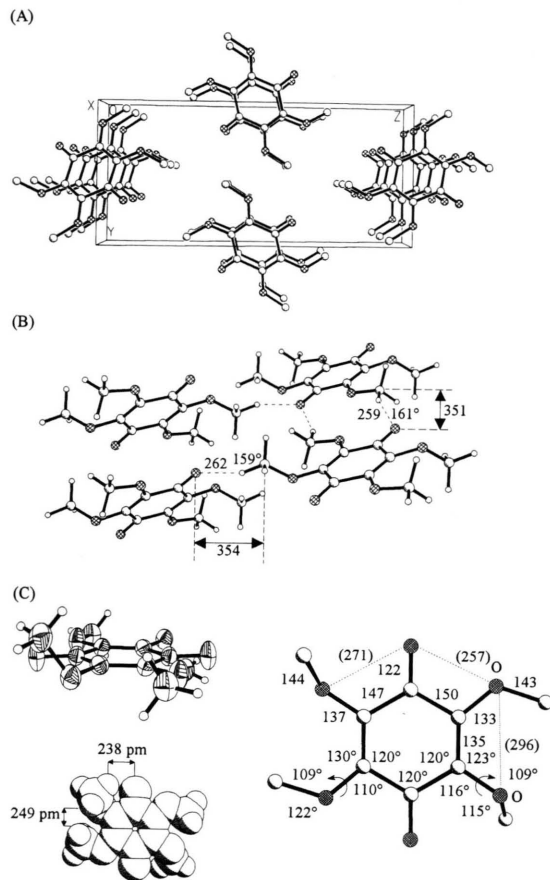


Abb. 2. Einkristallstruktur von Tetramethoxy-*p*-benzoquinon ($T = 293$ K, monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$): (A) Einheitszelle in *a*-Richtung, (B) H-Brücken-Netzwerk schräg zur Stapelrichtung und (C) Seitenansicht der Molekülstruktur mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden sowie Aufsicht mit ausgewählten Bindungslängen (pm) und Bindungswinkeln ($^{\circ}$) und van der Waals-Kalotten-Modell mit H··H-Kontaktabstand der Methylgruppen (\times -schraffierte Kreise: O, leere Kreise: C).

a-Achse gestapelt, benachbarte Stapel lassen sich sowohl durch *n*-Gleitspiegelebenen als auch durch 2_1 -Schraubenachsen ineinander überführen. Nach der 401 pm langen kristallographischen *a*-Achse läßt sich die Struktur als β -Typ klassifizieren [19, 20, 22]. Die Stapel sind durch zwei unterschiedliche Wasserstoffbrücken $C-H \cdots O$ zwischen Carbonylsauerstoffen und Methylwasserstoffen miteinander verbunden, deren Abstände und Winkel $d_{C \cdots O} = 354$ pm und $\angle CHO = 159^\circ$ sowie $d_{C \cdots O} = 351$ pm und $\angle CHO = 161^\circ$ betragen. Die unterschiedlichen Lagen der Methoxygruppen bedingen 257 sowie 271 pm lange intramolekulare Kontakte zwischen den Sauerstoffzentren, welche innerhalb der van der Waals-Radiensummen liegen [25]. Der kleinste intramolekulare $H \cdots H$ -Abstand zwischen verschiedenen Methylgruppen beträgt 249 pm und der kleinste intramolekulare $O \cdots H$ -Abstand 238 pm.

Tetramethoxy-*p*-benzochinon liegt auf einem Inversionszentrum, der Chinonring ist mit Abweichungen $< \pm 0.6$ pm planar und kann nach einer Schomaker/Trueblood-Librationskorrektur als starrer Körper betrachtet werden (vgl. Exp. Teil). Zwei para-ständige Methoxygruppen sind mit ihren Sauerstoffzentren um 8 pm und ihren Kohlenstoffzentren um 109 pm aus der Ebene herausgedreht, die beiden anderen weichen ± 2 pm aus der Ringebene ab und die C–O-Bindungen zu den Methoxy-Substituenten unterscheiden sich um 4 pm. Die in der Ebene liegenden Methoxygruppen weisen Ring-Außenwinkel von 110° und 130° und einen Winkel $\angle C-O(CH_3)$ von 122° auf. Die Bindungswinkel $\angle COC$ der herausgedrehten Methoxysubstituenten entsprechen mit 122° und 115° Standardwerten [18].

Tetramethoxy-*p*-benzochinon zeigt insgesamt eine deutlich geringere räumliche Überfüllung als das Tetrakis(dimethylamino)-Derivat (8), in welchem beide $O=C$ -Gruppen um jeweils 12° aus der Ringebene gedrückt werden [2, 9k]. Trotzdem ist auch hier eine koplanare Anordnung der vier Methoxy-Gruppen für optimale n_N/π -Wechselwirkungen nicht möglich: Auf jeder Chinon-Seite wird eine um 108° aus der Ringebene gedreht (Abb. 3: C), da die Abstände $O \cdots O$ zwischen 257 und 296 pm betragen und die van der Waals-Radien $C-H \cdots O$ teils erheblich überlappen.

Die Substituentenstörungen des Chinon-Gerüsts sind geringer als in den ungleich 2,5- (Abb. 1: C) oder 2,6-disubstituierten (9) Derivaten und zeigen

gegenüber R_2N -Gruppen verringerte Donatorwirkungen an.

Kristallstruktur von 2,5-Dimorpholin-*p*-benzochinon: Die Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ enthält zwei Formeleinheiten (Abb. 3: A). Die Moleküle stapeln entlang der kristallographischen *a*-Achse, deren Länge von

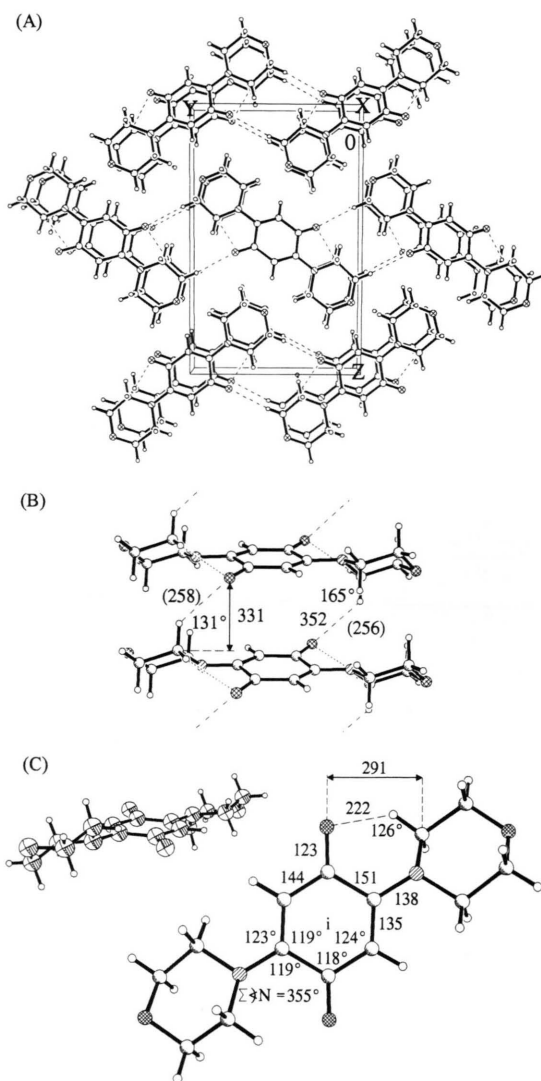
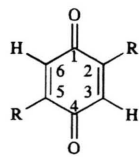


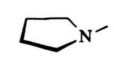




Abb. 3. Einkristallstruktur von 2,5-Dimorpholin-*p*-benzochinon ($T = 293$ K, monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$): (A) Einheitszelle in *a*-Richtung mit (B) intra- und intermolekularen Kontakten $C-H \cdots O$ und (C) Molekülstruktur in Seitenansicht mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden sowie in Aufsicht mit Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) (\times -schraffiert: O, //schraffiert: N).



R	[Lit]	d_{C1-C2}	d_{C1-C6}	d_{C2-C3}	$d_{C=O}$	d_{C2-R}	$\Sigma \delta N$ [°]
	[28]	151	143	137	124	136	358
	[29]	152	143	137	124	136	345
	[29]	152	141	137	125	134	350
	[29]	151	141	138	125	133	360
	[30]	152	146	135	122	138	303

416 pm eine Zuordnung zu den „4Å“-Strukturen [19, 20, 22] nahelegt. In den Stapeln liegen die Moleküle als Wasserstoffbrückendimere mit Bindungen C–H···O zwischen den Methylwasserstoffen und den Carbonylsauerstoffen vor, welche Abstände $d_{C...O} = 331$ pm und Winkel $\angle CHO = 131^\circ$ aufweisen (Abb. 3: B). Benachbarte Stapel werden durch Wasserstoffbrücken C–H···O mit $d_{C...O} = 352$ pm und $\angle CHO = 165^\circ$ zu unendlichen gewellten Schichten verbunden.

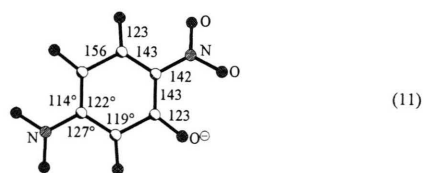
2,5-Dimorpholin-*p*-benzochinon liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum (Abb. 3: C). Der Kohlenstoff-Sechsring weist eine Twistkonformation mit Verdrillungswinkeln von maximal 4° auf. Die Carbonylsauerstoffzentren befinden sich 14 pm ober- und unterhalb einer durch die sechs Kohlenstoff-Zentren definierten, idealen Ebene. Die Morpholin-Substituenten besitzen Sesselkonformation, und das Stickstoffzentrum ist mit einer Winkelsumme von 355° annähernd planar (Abb. 3: B). Die Strukturparameter belegen eine starke Cyanin-Störung durch die 2,5-Dimorpholin-Donator-Substituenten: Die C–C-Bindungen beidseits der Carbonylgruppen unterscheiden sich um 6 pm (4: B) und die nur 138 pm lange C–N-Bindungslänge besitzt Doppelbindungscharakter. Angemerkt sei auch, daß der kurze Kontaktabstand $d_{O...C} = 291$ pm zwischen Carbonyl-Sauerstoffzentrum und Methyl-Kohlenstoff für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke C–H···O spricht, deren Winkel $\angle CHO$ allerdings 126° betragen würde.

Ein abschließender Struktur-Vergleich mit literaturbekannten N-Donator-substituierten *p*-Benzo-

chinon-Derivaten (10) zeigt, daß die im 2,5-Dimorpholin-*p*-benzochinon gefundene Cyanin-Verzerrung im Erwartungsbereich derartiger Verbindungen liegt (Bindungslängen in [pm] und Winkel in [°]). Wie ersichtlich betragen die Längenunterschiede der C–C-Bindungen beidseits der Carbonylgruppe 6 bis 11 pm (4: B) und die kurzen C–N-Bindungen von 133 bis 138 pm lassen auf starke Wechselwirkungen schließen.

(C) Donator/Akzeptor-substituierte *p*-Benzochinone

Donator/Akzeptor-Substitution von *p*-Benzochinonen bewirkt ebenfalls meist starke Cyanin-Verzerrungen: Als ein Prototyp kann das Nitranilat-Dianion (11) gelten, welches identische C–O-Bindungslängen und entlang der OC···C···CO-Kette einen für Cyanin-Systeme charakteristischen Bindungslängenausgleich aufweist [9p]:



Das Dinatriumsalz weist als einziges Nitranilat-Dianion eine bei cyanin-verzerrten Molekülen häufig anzutreffende Twist-Konformation des Chinon-Ringes auf.

Weitere Beispiele für Donator/Akzeptor-substituierte *p*-Benzochinon-Derivate sind die hier erstmals strukturell charakterisierten 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-, 2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin- sowie 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinone.

Kristallstruktur von 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-*p*-benzochinon: Die Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ enthält 4 Formeleinheiten (Abb. 4: A); das Einzelmolekül besetzt eine allgemeine Lage. Kurze Kontakte $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ von 325 pm Länge und Winkeln $\angle \text{CClCl}$ von 135° charakterisieren Molekül-Stapel (Abb. 4: A und B), zwischen denen sich zwei unterschiedliche Wechselwirkungen erkennen lassen: Alle 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-*p*-benzochinone mit einander zugewandten Morpholin-Resten werden durch Wasserstoffbrücken $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ zwischen Carbonyl-Sauerstoffzentren und Methylenwasserstoffen mit Abständen $d_{\text{C} \cdots \text{O}} = 315$ pm und Winkeln $\angle \text{CHO} = 127^\circ$ zu 2_1 -schraubensymmetrischen Bändern verknüpft, welche zusammen mit den Kontakten $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ parallel zur Chinonring-Ebene ein „herringbone“-Packungsmotiv ergeben wie es sich beispielsweise in Halogen-substituierten Benzol-Derivaten findet [31].

Der Chinonring ist um 5° in eine Twist-Konformation verdrillt und die Sauerstoff-Zentren um 16 und 25 pm sowie die Chlor-Zentren um 12 und 15 pm aus einer durch die sechs Kohlenstoffe definierten, idealen Ebene ausgelenkt. Die Morpholinringe weisen eine Sesselkonformation auf und die Stickstoffzentren sind mit Winkelsummen $\Sigma \angle \text{N}$ von 359° und 360° planar. Zwischen den Carbonylsauerstoff-Zentren und Methylenwasserstoffen der Morpholin-Reste werden intramolekulare Wasserstoffbrücken $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ mit Abständen $d_{\text{C} \cdots \text{O}} = 276$ pm ($\angle \text{CHO} = 96^\circ$) und $d_{\text{C} \cdots \text{O}} = 284$ pm ($\angle \text{CHO} = 146^\circ$) ausgebildet (Abb. 4: C). Die sterische Wechselwirkung zwischen den voluminösen Chlorzentren und den Morpholin-Substituenten verringert den Bindungswinkel $\angle (\text{O})\text{CCN}$ auf 115° und weitet den benachbarten Winkel $\angle \text{NCC}(\text{Cl})$ auf 127° auf.

Das Molekülgerüst von 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-*p*-benzochinon ist stark cyanin-verzerrt: Die beiden C–C-Bindungen beiderseits der Carbonylgruppe unterscheiden sich um 6 pm, die C–N-Bindung zum Morpholin-Substituenten sowie die benachbarte C=C-Doppelbindung weisen mit 136 und 137 pm innerhalb der Standardabweichung

identische Längen (!) auf. Die N-Donatorwirkung der Morpholin-Reste läßt sich zusätzlich durch den auf 117° verkleinerten ipso-Winkel am substituierten Kohlenstoffzentrum stützen, während der Elektronenakzeptor Chlor erwartungsgemäß [2] einen, mit 123° leicht aufgeweiteten ipso-Winkel bewirkt.

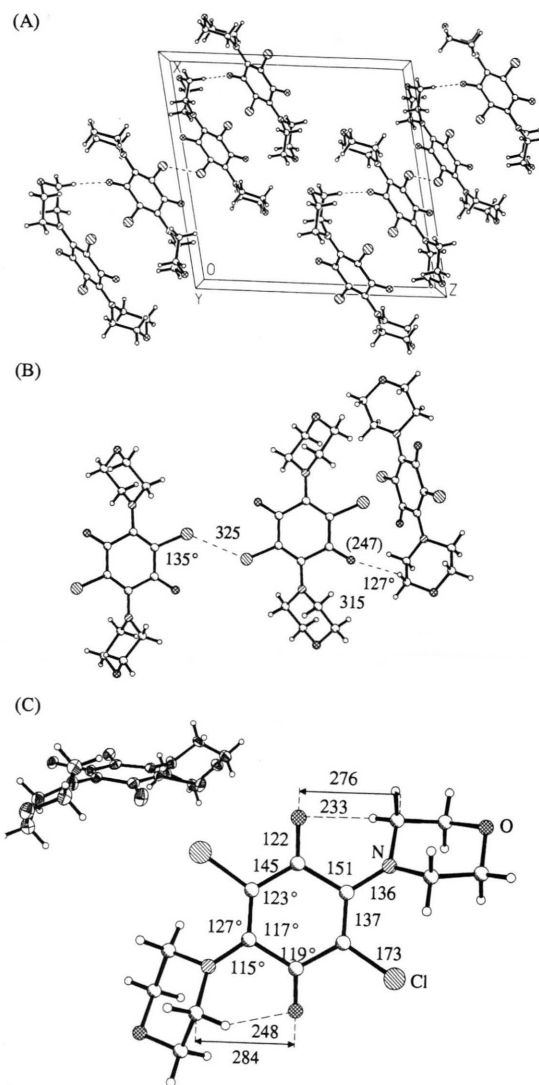


Abb. 4. Einkristallstruktur von 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-*p*-benzochinon ($T = 150$ K, monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$): (A) Einheitszelle in *b*-Richtung, (B) intramolekulare Kontakte $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ und (C) Molekülstruktur in Seitenansicht mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden, sowie Aufsicht mit Bindungslängen (pm) und Bindungswinkeln ($^\circ$) (\times -schraffiert: O, \backslash -schraffiert: Cl, $//$ -schraffiert: N).

Kristallstruktur von 2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon: Die Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ enthält zwei Formeleinheiten (Abb. 5: A); die Moleküle, welche um ein kristallographisches Inversionszentrum liegen, stapeln entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Stapel werden durch Wasserstoffbrücken-Dimere ($C-H \cdots Cl$)₂ mit Abständen $d_{C \cdots Cl} = 380$ und Winkeln $\angle CHCl = 158^\circ$ zu unendlichen Bändern verknüpft. Zusätzliche Wasserstoffbrücken $C-H \cdots Cl$ mit $d_{C \cdots Cl} = 339$ pm und $\angle CHCl = 137^\circ$ erzeugen eine dreidimensionale Netzstruktur, die eine „herringbone“-artige Anordnung der Chinonringe erkennen läßt.

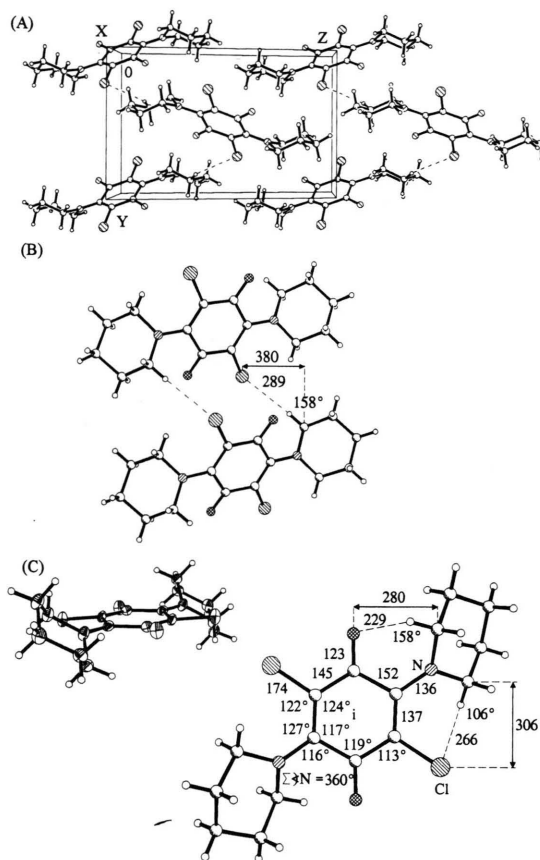


Abb. 5. Einkristallstruktur von 2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon ($T = 150$ K, monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$): (A) Einheitszelle in *a*-Richtung, (B) H-Brücken-Netzwerk und (C) Molekülstruktur in Seitenansicht mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden sowie in Aufsicht mit Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) (\times -schraffiert: O, \parallel -schraffiert: Cl, $\backslash\backslash$ -schraffiert: N).

Der Chinonring in 2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon besitzt eine Twist-Konformation mit Torsionswinkeln von 5° . Die Chlor- und die Sauerstoff-Zentren sind alternierend jeweils 19 pm ober- und unterhalb einer idealisierten Chinonring-Ebene angeordnet. Die Piperidinringe weisen Sesselkonformation auf, und die Winkelsummen $\Sigma \angle N$ der Stickstoff-Zentren betragen 360° . Die Strukturparameter (Abb. 5: C) belegen eine starke Cyanin-Störung des Chinon-Gerüsts: Die C–C-Bindungslängen zum Carbonylkohlenstoff unterscheiden sich um 7 pm (4: B) und die C=C-Bindungen im Kohlenstoff-Sechsring sowie die C–N-Bindungen zu den Substituenten sind innerhalb der Standardabweichung erneut (Abb. 3 und 4) vergleichbar lang. Die offensichtlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Chlorzentren und den Piperidyl-Resten führen zwar zu einer Winkelaufweitung $\angle NCC(Cl)$ auf 127° und einer Abnahme des Winkels $\angle (O)CCCl$ auf 113° , jedoch wird die Summe der van der Waals-Radien ($r_C^{vdW} + r_{Cl}^{vdW} = 345$ pm [25]) noch deutlich unterschritten. Im Molekül ist eine kurze intramolekulare Wasserstoffbrücke $C-H \cdots O$ zwischen dem Carbonylsauerstoff und einem Methylenwasserstoff des Piperidyl-Restes zu erkennen, deren Abstand $d_{C \cdots O} = 280$ pm und deren Winkel $\angle CHO = 158^\circ$ betragen (Abb. 5: C).

Kristallstruktur von 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon: Die Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ enthält zwei Formeleinheiten (Abb. 6: A) und die Moleküle, welche jeweils um ein kristallographisches Inversionszentrum liegen, stapeln entlang der kristallographischen *a*-Achse. Innerhalb der Stapel finden sich zwischen den Stickstoffzentren der Nitrilgruppen und den Methylenwasserstoffen der Piperidin-Substituenten Wasserstoffbrücken $C-H \cdots N$ angedeutet, deren Abstand $d_{C \cdots N} = 347$ pm allerdings ziemlich lang ist und deren Winkel $\angle CHN = 147^\circ$ beträgt (Abb. 6: B). Benachbarte Stapel könnten durch ebenfalls lange Wasserstoffbrücken $C-H \cdots N$ mit $d_{C \cdots N} = 341$ pm und $\angle CHN = 128^\circ$ verbunden sein und so die erkennbare schichtartige Struktur ausbilden.

Der Chinonring von 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon weist eine Twistkonformation mit Verdrehungswinkeln $< 7^\circ$ auf. Die Chinon-Sauerstoffzentren sind um 22 pm, die Nitril-Stickstoffzentren um 34 pm aus einer idealisierten Sechsring-Ebene ausgelenkt. Die Piperidin-Reste liegen in

Sesselkonformation vor, und ihre Stickstoff-Zentren sind mit einer Winkelsumme $\Sigma \angle N = 360^\circ$ planar. Der Piperidinring ist gegenüber der Chinon-Ringebene um 31° verdreht. Die Strukturparameter (Abb. 6: C) lassen eine starke Cyanin-Verzerrung des Molekülgerüsts erkennen: Hervorgehoben seien insbesondere die beiden um 8 pm verschiedenen C–C-Bindungslängen zum Carbonylkohlenstoff (4: B) sowie die Verlängerung der C=C-Doppelbindung auf 139 pm. Die N-Donatorwirkung

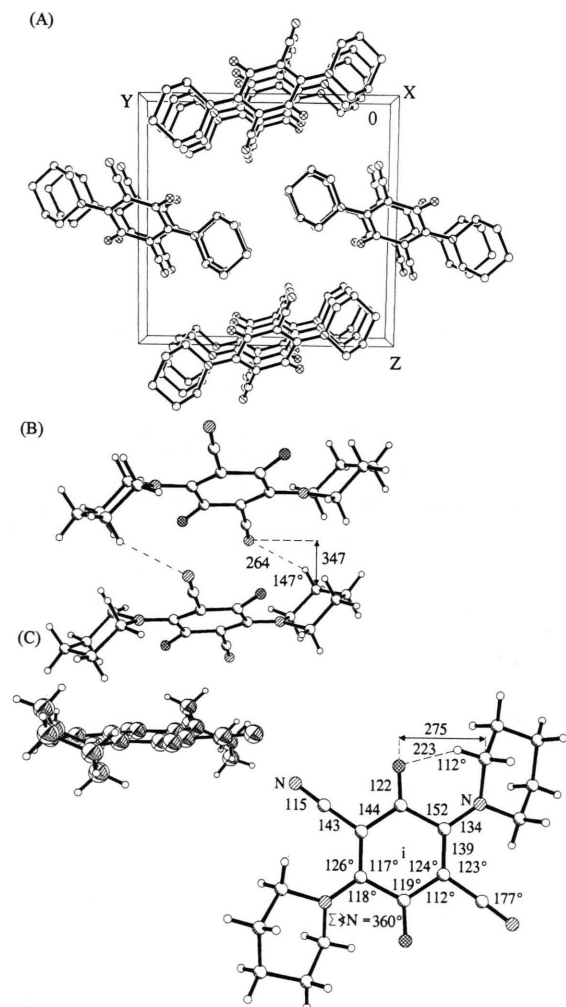


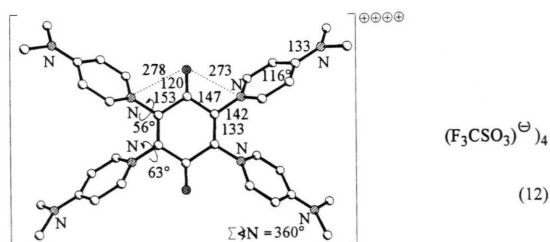
Abb. 6. Einkristallstruktur von 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzoquinon ($T = 293$ K, monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$): (A) Einheitszelle in *a*-Richtung, (B) mutmaßliche H-Brücken-Kontakt und (C) Molekülstruktur in Seitenansicht mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden sowie in Aufsicht mit Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) (\times -schraffiert: O, //schraffiert: N).

des Piperidin-Substituenten wird sowohl durch die 134 pm kurze C–N-Bindung als auch den auf 117° verringerten ipso-Winkel belegt [2, 32] und die Akzeptorwirkung des Cyansubstituenten zeigt sich an der Winkelaufweitung um 4° am ipso-Kohlenstoffzentrum (Abb. 6: C). Zwischen Carbonylsauerstoff-Zentrum und Methylene-Wasserstoff findet sich eine intramolekulare C–H...O-Wasserstoffbrücke mit $d_{C...O} = 275$ pm ($\angle CHO = 112^\circ$).

Insgesamt läßt die Struktur des 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzoquinons zwei 5 Zentren/6 π -Elektronen-Cyanin-Untereinheiten entlang der $O \cdots C \cdots C(CN) \cdots C \cdots N$ -Ketten erkennen.

(D) Akzeptor-Substituierte *p*-Benzoquinone

Nach den AM1-Modell-Rechnungen (3) sollte ein Ersatz von Ring-Wasserstoffen durch Elektronenakzeptor-Substituenten nur zu geringen Störungen des *p*-Benzoquinon-Gerüsts führen. Ein literaturbekanntes Beispiel ist das Tetrakis(4-dimethylaminopyridinium)-*p*-benzoquinon-Tetrakis(trifluormethylsulfonat) [9k]. Das Chinon-Gerüst des Tetrakations ist strukturell unerwartet wenig verzerrt, die CC-Bindungslängen-Differenz beidseits der Carbonylgruppe beträgt allerdings 6 pm (4: B) und die CN-Ringverknüpfungsabstände von nur 133 pm (!) entsprechen n_N/π -Doppelbindungen. Diese extreme Störung wird jedoch auch infolge der Verdrehungswinkel der 4-Dimethylaminopyridinium-Substituenten von 56° und 63° nur geringfügig an den Chinonring weitergegeben: hier betragen die NC-Bindungslängen der Pyridinium-Substituenten 142 pm und die ipso-Winkel 119° . Der starken, literaturbekannten [33] Strukturstörung in den Dimethylaminopyridinium-Substituenten steht somit nur eine geringe cyaninartige Verzerrung der Chinon-Gerüsts gegenüber: Wie für Nitro-Akzeptorgruppen vorausberechnet (3), üben somit auch 4-Dimethylaminopyridinium-



(12)

Substituenten keine markante (N^{\oplus})-Störung auf den Chinonring aus.

Die sterischen Wechselwirkungen im Tetrakation, in welchem die intramolekularen Kontaktabstände zwischen Carbonylsauerstoffzentrum und Pyridinium-Stickstoff die van der Waals-Radiensumme $r_O^{vdW} + r_N^{vdW} = 290$ pm [2] um 12 und 17 pm unterschreiten (12), ließen nach geeigneteren Beispielen Akzeptor-substituierter Chinone Ausschau halten.

Kristallstruktur von 2,3-Dichlor-5,6-bis(dimethylaminopyridinium)-p-benzochinon-bis(triflat)-Acetonitril: Die Elementarzelle der tetragonalen Raumgruppe $I4_2d$ enthält acht Formeleinheiten (Abb. 7: A). Die um eine zweizählige Drehachse angeordneten Dikationen stapeln entlang der kristallographischen c -Achse. Zwischen den Triflat-Sauerstoffzentren und den Pyridinium-Wasserstoffzentren bilden sich Wasserstoffbrücken $C-H \cdots O$ mit Abständen $d_{C \cdots O} = 304, 325$ und 346 pm sowie Winkeln $\angle CHO = 136, 132$ und 162° aus (Abb. 7: B)

Der Chinonring des Dikations ist mit Abweichungen von ± 2 pm planar, die Cl-, O-, und Pyridinium-N-Zentren sind jeweils alternierend um 8, 4 und 4 pm aus dieser Ebene ausgelenkt. Der intramolekulare $Cl \cdots Cl$ -Abstand von nur 319 pm, welcher die Summe der van der Waals Radien von Chlor ($r_{Cl}^{vdW} = 175$ pm) [25] um rund 31 pm unterschreitet, führt zur Aufweitung des Winkels $CCCl$ auf 123° (Abb. 7: C). Die restlichen Strukturparameter des Chinonringes entsprechen Standardwerten. Die Verdrillung der 4-Dimethylamino-Substituenten um 61° reduziert nach $\cos^2 \omega = 0.24$ die konjugative π -Wechselwirkung zum chinoiden System erheblich. Der erneut (12) kurze CN-Bindungsabstand, welcher mit 133 pm im Bereich einer Doppelbindung liegt, der auf 116° verringerte ipso-Winkel des Pyridin-Ringes an der 4-Dimethylamino-Gruppe, sowie der planare Amino-Stickstoff deuten darauf hin, daß die positive Ladung überwiegend im 4-Dimethylaminopyridinium-Substituenten lokalisiert ist, dessen Strukturstörungen denen in protonierten 4-Dimethylaminopyridinium-Salzen vergleichbar sind [9], 33, 34].

Insgesamt zeigt das sterisch weniger überfüllte (12) 2,3-Dichlor-5,6-bis(4-dimethylaminopyridinium)- p -benzochinon-Dikation in Übereinstimmung mit den Störungsberechnungen für Akzeptor-

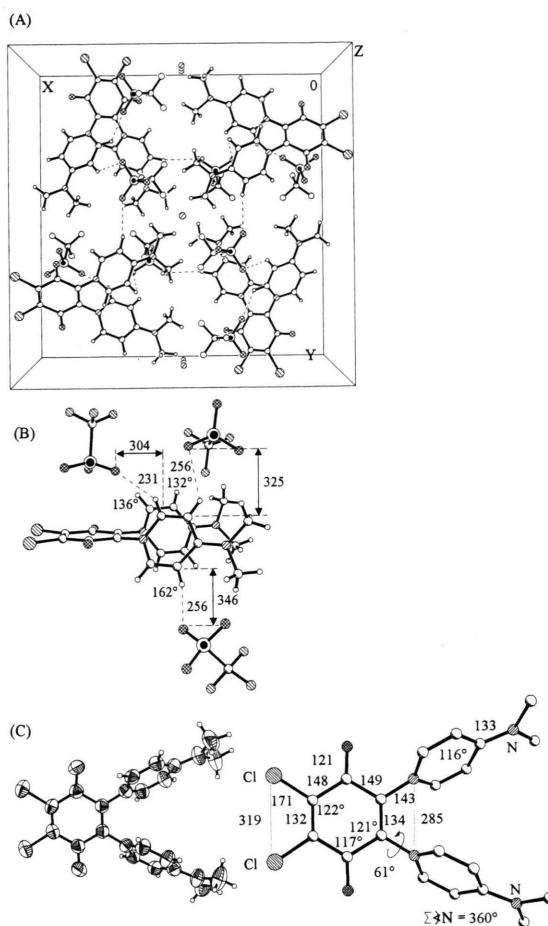


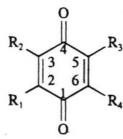










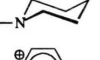

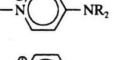
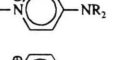
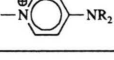
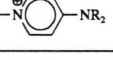
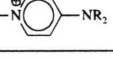
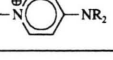
Abb. 7. Einkristallstruktur von 2,3-Dichlor-5,6-bis(4-dimethylaminopyridinium)- p -benzo-chinon-bis(triflat)-Acetonitril, ($T = 293$ K, tetragonal, $I4_2d$, $Z = 8$): (A) Kristallstruktur entlang der c -Achse, (B) Wasserstoffbrücken $C-H \cdots O$ und (C) Molekülstruktur mit 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoiden und Aufsicht mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Winkeln [$^\circ$] (\times -schraffiert: O; $\backslash\backslash$ -schraffiert: F und Cl, \odot : S).

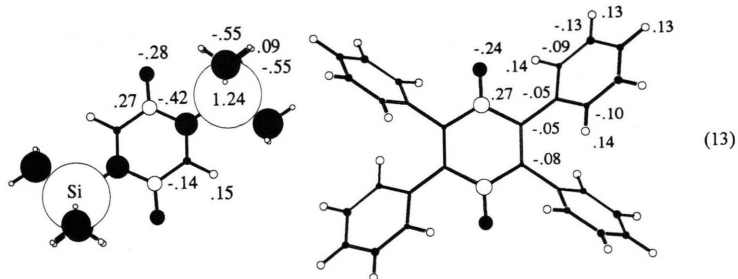
Substituenten (3) keine Cyanin-Verzerrung des chinoiden π -Systems, insbesondere sind die beiden, die Carbonylgruppe flankierenden CC-Bindungen mit 148 pm und 149 pm (Abb. 7: C) gleich lang.

Diskussion der Strukturen Donator/Akzeptor-substituierter Chinone anhand von AM1-Berechnungen

Vorab sei allgemein festgestellt, daß die experimentell bestimmten Strukturparameter der vorgestellten Chinon-Derivate durch geometrie-

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen d_{XY} (pm) in AM1-optimierten Molekülstrukturen Donor/Akzeptor-substituierter *p*-Benzochinon-Derivate.

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	d_{C1-C2}	d_{C1-C6}	d_{C2-C3}	$d_{C=O}$	d_{C2-R_1}	d_{C3-R_2}
 (R = CH ₃)					149	149	135	124	146	146
	-SiR ₃	-H	-SiR ₃	-H	148	148	134	124	182	-
	-NR ₂	-NR ₂	-NR ₂	-NR ₂	152	148	138	124	138	143
	-OR	-H	-OR	-H	150	146	135	123	137	-
	-OR	-OR	-OR	-OR	150	147	136	123	136	138
	-NO ₂	-O [⊖]	-NO ₂	-O [⊖]	152	144	144	124	143	124
		-H		-H	151	146	136	124	139	-
		-Cl		-Cl	151	148	137	123	139	169
		-Cl		-Cl	152	147	137	123	138	169
		-CN		-CN	152	144	139	122	134	143
			-Cl	-Cl	152	148	137	123	142	142
					153	147	133	120	142	144



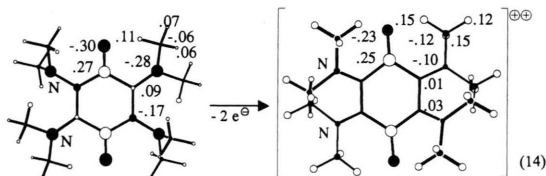
optimierte AM1-Berechnungen [14] der Molekülstrukturen zufriedenstellend reproduziert werden (Tab. I). Bemerkenswert ist insbesondere die gute Übereinstimmung bei den O- und N-substituierten Chinonen, für welche die AM1-Methode starke Cyanin-Verzerrungen ermittelt.

Ausgehend von Kristallstrukturdaten berechnete AM1-Ladungsdichten liefern Zusatzinformationen zum Verständnis der beobachteten Molekülstruktur-Verzerrungen. In 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon weisen die Silicium-Zentren aufgrund ihrer geringen effektiven Kernladung hohe positive Ladungsanteile auf, welche benachbarte Zentren

vergleichbar stark polarisieren und somit eine durch hohe Ladungsdichten einzelner Zentren bedingte Molekülverzerrung unterbinden. Auch die weitgehend unverzerrte Molekülstruktur von Tetraphenyl-*p*-benzochinon (7) läßt sich mit den geringen AM1-Teilladungen aller Zentren erläutern.

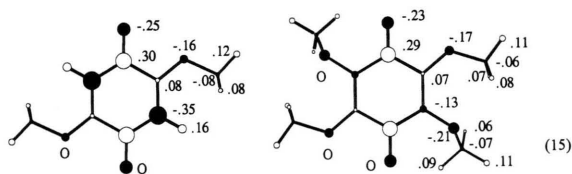
In allen O- und N-Donator-substituierten *p*-Benzochinonen können die cyaninartigen Verzerrungen plausibel damit erklärt werden, daß beträchtliche lokale Polarisierungen zu kurzen C-C-Bindungen und eine Unterbrechung der Ladungsalternanz im Ring durch benachbarte positive Teilladungen zu ihrer Verlängerung führen: So werden für

den Prototyp Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon an allen N-Zentren beträchtliche negative Teilladungen, dagegen für die Chinon-C-Zentren teils positive und vor allem beiderseits der Carbonylgruppen ungleiche Teilladungen vorausgesagt, welche sowohl mit den beobachteten kurzen N-C_{Ring}- wie mit den um 5 pm differenzierenden Ring-CC-Bindungen (8) in Einklang sind:



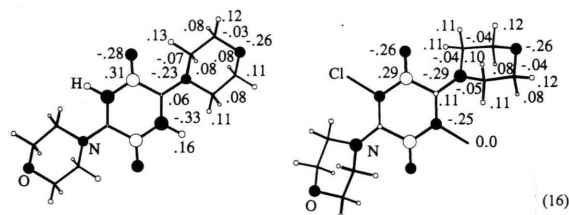
Zweielektronen-Entnahme zum Dikation (8), für das die verzerrte Gerüst-Struktur (Tab. I) mit ihrer 35°-Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander durch die AM1-Geometrieoptimierung zu friedensstellend wiedergegeben wird [9k], führt nach den AM1-Ladungsordnungen (14) zu erheblichen verringerten N-Teilladungen und insbesondere zu alternierender Ladungsverteilung im Ring. Hiermit stimmen die nunmehr identischen (O)C-C-Bindungslängen (8) ebenso überein wie die Streckung der Ring-CC-Doppelbindung, für die nur eine geringe Elektronendichte berechnet wird (14).

Für die hier erstmals vorgestellten Methoxy-substituierten *p*-Benzochinon-Derivate (Abb. 1 und 2) stehen wie im Tetrakis(dimethylamino)-Derivat (14) die berechneten Teilladungen mit der strukturell aufgefundenen cyanin-artigen Verzerrung im Einklang:



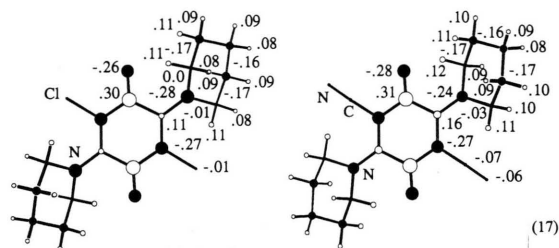
Insbesondere für das sterisch weitgehend unbeeinträchtigte 2,5-Derivat wird eine Cyanin-Polarisierung von (O)C^{+0.30} - C^{-0.35} und für die 151 pm lange CC-Bindung auf der anderen Seite der OC-Gruppe eine geringe Elektronendichte C^{+0.30} - C^{+0.08} berechnet - in perfekter Übereinstimmung mit den Strukturdaten (Abb. 1: C).

Für das 2,5-Dimorpholin-substituierte *p*-Benzochinon (Abb. 3) sowie für sein ebenfalls erstmals strukturell charakterisiertes 3,6-Dichlor-Derivat werden an allen O-Zentren beträchtlich negative Teilladungen berechnet.



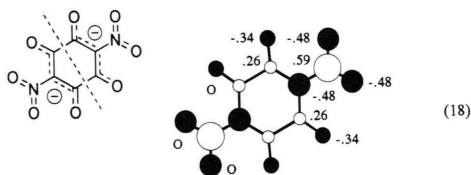
Die Chinon-CH-Bindungen sind gegenüber den unerwartet unpolaren CCl-Bindungen stark polarisiert und führen über hohe negative Ladungsdichten der Nachbar-C-Zentren zu erheblicher Ladungsalternanz im Ring, welche mit den aufgefundenen Strukturunterschieden (Abb. 3: C) korreliert.

Die neuen Dipiperidin-substituierten *p*-Benzochinon-Derivate zeigen in ihren Strukturen (Abb. 4 und 5) wie in ihren AM1-Ladungsverteilungen analoge Trends:



Erneut werden für die als Akzeptoren angenommenen Cl- und NC-Substituenten keine nennenswerten Teilladungen, dagegen eine ausgeprägte Ladungsalternanz im Chinon-Ring und geringe Elektronendichten für seine beiden langen CC-Bindungen (Abb. 4: C und 5: C) berechnet - in frappierender Übereinstimmung mit den Strukturdaten.

Im Nitranilat-Dianion sollte nach den ausgehend von den Strukturdaten (11) berechneten Ladungsordnungen die negative Ladung der Phenolatgruppen durch die zusätzliche Akzeptorwirkung der Nitro-Substituenten in die Ketten $\delta^{\ominus}\text{OCCCO}\delta^{\ominus}$ delokalisiert und hierdurch die Cyanin-Verzerrung - wie beobachtet - verstärkt werden:



Hingewiesen sei beispielsweise auf die hier positive Ladung der Nitro-N-Zentren und auf die enorm negativen, identischen O(C)-Ladungsordnungen. Der Chinon-Ring ist - wie auch im 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon mit seinen noch positiveren Si-Zentren (13) - extrem polarisiert.

In den beiden hier vorgestellten Akzeptor-substituierten *p*-Benzochinon-Derivaten, dem 1992 veröffentlichten [91] Tetrakis(4-dimethylamino)-*p*-benzochinon-Tetrakation (12) und dem noch unveröffentlichten (Abb. 7, vgl. Exp. Teil) 2,3-Dichlor-5,6-bis(4-dimethylaminopyridinium)-Dikation weisen die AM1-Berechnungen für den Chinonring positive Teilladungen an den Carbonyl-C-Zentren und negative für die C-Zentren mit den positiven Cl-Substituenten aus (19). Ins Auge fallen die insgesamt hohen Ladungsdichten der Dimethylamino-Gruppen, deren Einzelkomponenten $N^{-.18}$ - $C^{-.10}$ - $H^{+.10/+.15}$ sich zu rund +4 pro $(H_3C)_2N$ -Substituent addieren. Die demgegenüber geringe und negative Ladung der Pyridinium-Stickstoffe von ~ -0.12 ist im Einklang mit den geringen Substituenteneffekten der verdrehten Heterocyclen-Ringe auf den nahezu ungestörten *p*-Benzochinon-Sechsring (Abb. 7: C und (2)).

Zusammenfassung und Ausblick

Die größten Strukturstörungen von *p*-Benzochinon-Derivaten werden durch starke Elektronen-

donator-Substituenten, wie Alkylamino- und Oxo-gruppen und insbesondere bei 2,5-Substitutions-mustern beobachtet, welche eine cyanin-artige Verzerrung des Chinongerüsts bewirken.

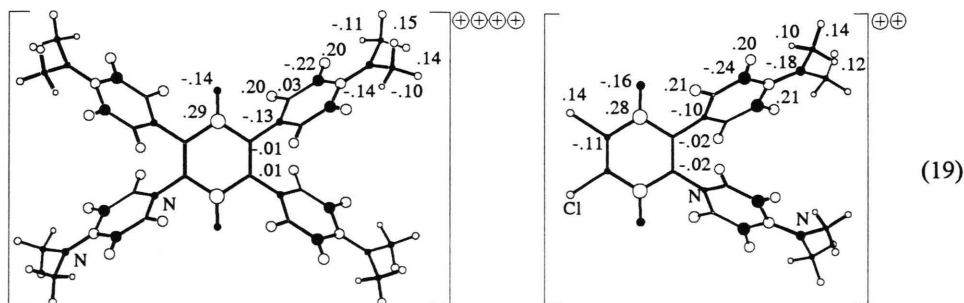
Ausgehend von Redox-Eigenschaften, AM1-vorausgerechneten Störungen und Histogrammen der CSD-gespeicherten Strukturdaten werden fünf bekannte und sieben noch unveröffentlichte Strukturbestimmungen zur Klassifizierung und Illustration von (A) unverzerrten *p*-Benzochinon-Gerüsten und charakteristischen Störungen durch (B) Donator-, (C) Donator/Akzeptor- sowie (D) Akzeptor-Substituenten herangezogen.

Von Vorteil für Voraussage und Diskussion der Substituentenstörungen des *p*-Benzochinon-Molekülgerüsts erweisen sich geometrie-optimierte AM1-Berechnungen, die selbst für Kationen und Anionen verlässliche Resultate liefern. Ausgehend von den experimentellen Strukturdaten berechnete AM1-Ladungsdichte-Verteilungen erlauben darüberhinaus, als Ursachen die verschieden starke Polarität bestimmter Bindungen und insbesondere die Ladungsalternanz zu diskutieren.

Molekül-Grundzustandsbetrachtungen - wie die hier ausgehend von Strukturdaten für *p*-Benzochinon-Derivate durchgeführte - sollten nicht nur zum besseren Verständnis bestimmter Moleküleigenschaften beitragen, sondern damit zugleich auch Anwendungsaspekte bezüglich von Redox-Reaktionen, der Bildung von Kontaktionenpaaren und sogar innerhalb biologischer Fragestellungen aufdecken.

Experimenteller Teil

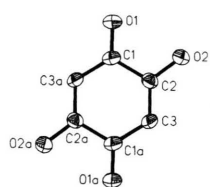
2,5-Dimethoxy-*p*-benzochinon [35]: Zu 2.0 g (145 mmol) 1,4-Dimethoxybenzol in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird unter Argon, Rühren und Eisbadkühlung eine Lösung von 5.0 g (290 mmol)



m-Chlorperbenzoesäure in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugetropft. Die gelbgefärbte Reaktionsmischung wird bei R. T. 24 h gerührt, bei 1 mbar eingedunstet und der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen. Bei +4°C kristallisieren innerhalb eines Tages 280 mg (11 %) gelbe Blättchen mit Schmp. 217°C unter Sublimation (Lit.[35] 220°). Ber. 57.14 % C, 4.79 % H; Gef. 56.02 % C, 4.89 % H; IR-Spektrum (KBr): 2940 cm⁻¹ (m) OCH₃; 3040 cm⁻¹ (m) C=C-H; 1650 cm⁻¹ (s) C=O; 1590 cm⁻¹ (s) C=C.

Einkristalle der Verbindung, welche sich zur Strukturbestimmung eignen, lassen sich durch Umkristallisation aus Essigsäure erhalten.

Kristallstrukturbestimmung 2,5-Dimethoxy-*p*-benzochinon: C₈H₈O₄, gelbe Blättchen, Kristallgröße: 0.02 · 0.15 · 0.80 mm³, MG = 168.15, *a* = 394.0 (1), *b* = 568.35 (5), *c* = 853.18 (8) pm, α = 86.421 (7)°, β = 78.13 (2)°, γ = 85.68 (2)°, V = 186.2 (1) 10⁶ · pm³, (T = 293 K), ρ_{ber} = 1.499 g cm⁻³, triklin, P1̄ (Nr. 2), Z = 1, Cu-K_α-Strahlung, λ = 154.184 pm, μ = 9.9 cm⁻¹. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 812 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 140°, davon 786 unabhängige mit I > 0σ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung von 681 Reflexen mit Differenz-Fouriermethode (SHELXS). R_w = 6.0 für 72 Parameter. Restelektronendichte < 0.28 e/Å³. O- und C-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Die Kristalle der Titelverbindung weisen eine systematische Zwillingsbildung auf, welche sich durch eine zweizählige Rotation um die reziproke c*-Achse beschreiben läßt. Für *h* - *k* = -7, 0, 7 überlappen die Zwillingsdomänen, so daß diese Reflexe nicht zur Verfeinerung verwendet wurden. Angegeben seien Librationskorrekturen [36] und korrigierte Bindungslängen [pm] (RG = 0.069):



Zentren		Δd _{XY}	d _{XY} [pm]
C1	O1	0.5	123.1
O2	C2	0.4	132.4
C1	C2	0.7	151.5
C2	C3	0.6	135.8
C1	C3A	0.4	144.0

(20)

1,2,3-Trimethoxybenzol [37]: Eine Suspension von 38 g (300 mmol) 1,2,3-Trihydroxybenzol in 50 ml Wasser wird unter Rühren mit 200 ml einer 20-proz. Natriumhydroxid-Lösung versetzt und zur schwarzgefärbten Reaktionsmischung werden innerhalb von 30 min 51 ml

(550 mmol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach Abklingen der starken Wärmeentwicklung wird 2 h unter Rückfluß gekocht, eine Lösung von 10 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser hinzugegeben und weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Nach 12 h Stehen bei R. T. bilden sich 31.6 g (63 %) eines braunen Niederschlages, der abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen wird.

2,6-Dimethoxy-*p*-benzochinon [37]: Zu einer schwarzbraun gefärbten Lösung von 31 g (190 mmol) 1,2,3-Trimethoxybenzol in 150 ml Ethanol werden unter Rühren 150 ml einer Lösung aus 75 ml konz. Salpetersäure in 75 ml Wasser zugetropft. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird 3 h bei R. T. gerührt, wobei aus der zunächst roten, dann orangefarbenen Reaktionslösung ein orangefarbener Niederschlag ausfällt, der mit Ethanol gewaschen und bei 10⁻² mbar getrocknet wird; Ausbeute: 19 g (61 %).

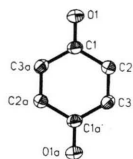
2,6-Dimethoxy-3,5-dibrom-*p*-benzochinon [38]: Zur Suspension von 19 g (110 mmol) 2,6-Dimethoxy-*p*-benzochinon in 200 ml wasserfreiem Chloroform werden unter Argon und Rühren innerhalb von 30 min 17.5 ml Brom in 80 ml wasserfreiem Chloroform zugetropft. Nach 5 h Rühren bei R. T. wird das bromhaltige Chloroform abdestilliert und der verbleibende dunkelrote Feststoff aus Eisessig umkristallisiert; 27 g (75 %).

Tetramethoxy-*p*-benzochinon [38]: Zu einer Suspension von 27 g 2,6-Dimethoxy-3,5-dibrom-*p*-benzochinon in 250 ml Methanol wird unter Argon und Rühren eine Lösung von 7 g (304 mmol) Natrium in 300 ml Methanol (etwa 300 mmol Natriummethanolat) langsam zugetropft. Nach 3 h Rühren bei R. T. wird 30 min auf 60°C erwärmt und nach dem Erkalten mit etwa 200 ml 2 N Salzsäure angesäuert. Der orangerot gefärbte Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert; 8 g (41 %) orange Nadeln mit Schmp. 135° (Lit. [38]: 130°). IR-Spektrum (KBr): 2920 cm⁻¹ (m) und 2810 cm⁻¹ (w) OCH₃; 3000 cm⁻¹ (m) C=C-H; 1650 cm⁻¹ (s) C=O; 1590 cm⁻¹ (s) C=C.

Einkristalle der Verbindung lassen sich durch isotherme Destillation von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von Tetramethoxy-*p*-benzochinon in Benzol erhalten.

Kristallstrukturbestimmung Tetramethoxy-*p*-benzochinon: C₁₀H₁₂O₆, hellrote Nadeln, Kristallgröße: 0.15 · 0.15 · 0.7 mm³, MG = 228.20, *a* = 401.2 (1), *b* = 747.7 (1), *c* = 1678.1 (1) pm, β = 94.09 (1)°, V = 520.21 10⁶ pm³, (T = 293 K), ρ_{ber} = 1.457 g cm⁻³, monoklin, P2₁/n (Nr. 14), Z = 4, Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, μ = 0.012 cm⁻¹. Siemens AED-II 4-Kreis-Diffraktometer, 1045 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°, davon 921 unabhängige und 737 unabhängige mit I > 1σ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriermethode (SHELXTL PLUS). R_{int} = 0.0202, R_w = 0.0368

für 77 Parameter. $W = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001 F^2)$, $GOOF = 2.3947$, $\text{Shift/Error} \leq 0.001$, Extinktionskorrektur $x = 0.0130$ (11), Restelektronendichte $0.20/-0.13 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die C- und O-Zentren werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (Gruppenweise für Methyl-Substituenten) nach dem Reitermodell verfeinert. Librationskorrekturen [36] und korrigierte Bindungslängen [pm] (RG = 0.032):



Zentren	Δd_{XY}	d_{XY} [pm]
C1 O1	0.8	122.7
C2 C1	0.8	150.8
C2 C3	0.8	135.6
C3A C1	0.9	147.9

(21)

2,5-Dimorpholin-p-benzochinon: Zu 5 g (31.24 mmol) 2,3-Dicyanhydrochinon in 10 ml Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 0.55 ml ($\rho = 1, 62.5$ mmol) Morpholin in 5 ml wasserfreiem Diethylether zugetropft. Die rotbraun gefärbte Reaktionsmischung wird bei R. T. 24 h gerührt, und mit weiteren 20 ml Diethylether versetzt. Es kristallisieren innerhalb von zwei Tagen zuerst 2.26 g (29.27 %) braune Quader des [Morpholinium]⁺[2,3-Dicyanhydrochinon]⁻ mit Schmp. 170°C unter Zers.. Ber. 58.28% C, 5.3% H; Gef. 58.74 % C, 5.13 % H; IR-Spektrum (KBr): 3220 cm^{-1} (s) O-H, 2240 cm^{-1} (s) C≡N, 1620 cm^{-1} (m) C=C, 1050 cm^{-1} (m) C-O-C und anschließend 1.24 g (14.26 %) rote Nadeln des 2,5-Dimorpholin-p-benzochinons mit Schmp. 248°C unter Zers. (Lit.[39]: 250°C). Ber. 60.4% C, 6.52% H; Gef. 60.93 % C, 6.67 % H; IR-Spektrum (KBr): 3040 cm^{-1} (m) C=C-H; 2840 cm^{-1} (m) CH₂-O-CH₂; 1630 cm^{-1} (s) C=O; 1560 cm^{-1} (s) C=C.

Einkristalle der Verbindung werden wie beschrieben aus der methanolischen Reaktionslösung erhalten.

Kristallstrukturbestimmung 2,5-Dimorpholin-p-benzochinon: C₁₄H₁₈N₂O₄, rote Nadeln, Kristallgröße: 0.10 · 0.15 · 0.90 mm³, MG = 278.31, $a = 416.7$ (1), $b = 1004.1$ (2), $c = 1564.4$ (3) pm, $\beta = 95.12$ (2)°, $V = 652.0$ (4) 10⁶ pm³, (T = 293 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.418 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, P2₁/c (Nr. 14), Z = 2, Cu-K_α-Strahlung, $\lambda = 154.184$ pm, $\mu = 9.9 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 2218 Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, davon 971 unabhängige mit $I > 0 \sigma$ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung von 788 Reflexen mit Differenz-Fourierteknik (SHELXS). $R_w = 3.4$ für 72 Pa-

rameter. Restelektronendichte $< 0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$. O- und C-Lagen werden anisotrop, die Wasserstoffe mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Die Kristalle der Titelverbindung weisen eine systematische Zwillingsbildung um die „100“-Ebene auf. Für $h = 3$ überlappen die Zwillingsdomänen, so daß diese Reflexe nicht zur Verfeinerung verwendet wurden.

2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-p-benzochinon [40]: 246 mg (1 mmol) Chloranil in 10 ml Dioxan wird unter Rühren mit 0.5 ml ($\rho = 1, 5.74$ mmol) Morpholin versetzt. Nach 10 min werden 10 ml Methanol zugegeben. Nach weiteren 15 min wird ein schwarzer Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisation aus einem 1:1-Ethanol/H₂O-Gemisch und Trocknen bei 50°C und 10⁻² mbar können 247 mg (71.18 %) rotbraune Quader isoliert werden. Schmp. 203°C (Lit.[40]: 200-203°C). Ber. 48.55 % C, 4.66 % H; Gef. 49.0 % C, 4.77 % H; IR-Spektrum (KBr): 3045 cm^{-1} (m), C=C-H; 2940 cm^{-1} (m) -CH₂; 1655 cm^{-1} (s) C=O; 1570 cm^{-1} (s) C=C; 1410 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} (m) C-C; 1210 cm^{-1} (m) Q-N-C; 1175 cm^{-1} (m) C-O-C; 1070 cm^{-1} (m) C-Cl.

Einkristalle der Verbindung werden wie beschrieben bei der Umkristallisation erhalten.

Kristallstrukturbestimmung 2,5-Dichlor-3,6-dimorpholin-p-benzochinon: C₁₄H₁₆Cl₂N₂O₄, rotbraune Würfel, Kristallgröße: 0.2 · 0.2 · 0.2 mm³, MG = 347.19, $a = 1499.1$ (1), $b = 627.4$ (1), $c = 1570.6$ (1) pm, $\beta = 100.61$ (1)°, $V = 1452.0$ (3) 10⁶ pm³, (T = 150 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.588 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, P2₁/n (Nr. 14), Z = 4, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu = 0.012 \text{ cm}^{-1}$. Siemens AED-II 4-Kreis-Diffraktometer, 3535 Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, davon 2524 unabhängige und 1990 unabhängige mit $I > 1 \sigma$ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourierteknik (SHELXTL PLUS). $R_{\text{int}} = 0.0300$, $R_w = 0.0576$ für 77 Parameter. $W = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001 F^2)$, $GOOF = 1.6614$, $\text{Shift/Error} \leq 0.001$, Extinktionskorrektur $x = 0.0019$ (4), Restelektronendichte $0.80/-0.55 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Zentren C, N, O und Cl werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und isotropen Auslenkungsparametern (Gruppenweise für Methyl-H-Atome) nach dem Reitermodell verfeinert.

2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin-p-benzochinon [41]: 200 mg (0.81 mmol) Chloranil in 5 ml Dimethylformamid wird unter Rühren mit 2 ml ($\rho = 0.862, 20.25$ mmol) Piperidin versetzt. Nach 1 h wird ein schwarzer Niederschlag abfiltriert und mit dest Wasser gewaschen. Durch Umkristallisation aus einem 1:1-Gemisch Ethanol/H₂O und Trocknen bei 50°C und 10⁻² mbar können 260 mg (93.19 %) rotbraune Quader isoliert werden; Schmp. 136°C (Lit.[41]: 134-136°C). Ber. 56.13 % C, 5.89 % H;

Gef. 56.58 % C, 5.96 % H; IR-Spektrum (KBr): 3045 cm^{-1} (m), C=C-H; 2940 cm^{-1} (m) -CH₂; 1645 cm^{-1} (s) C=O; 1550 cm^{-1} (s) C=C; 1405 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} (m) C-C; 1200 cm^{-1} (m) Q-N-C; 1090 cm^{-1} (m) C-Cl.

Einkristalle der Verbindung werden wie beschrieben bei der Umkristallisation erhalten.

Kristallstrukturbestimmung 2,5-Dichlor-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon: C₁₆H₂₀Cl₂N₂O₂, rotbraune Würfel, Kristallgröße: 0.2 · 0.2 · 0.2 mm³, MG = 343.24, *a* = 640.1 (1), *b* = 893.8 (1), *c* = 1378.0 (1) pm, β = 94.09 (1)°, *V* = 776.69 (9) 10⁶·pm³, (*T* = 150 K), ρ_{ber} = 1.468 g cm⁻³, monoklin, P2₁/c (Nr. 14), *Z* = 2, Mo-K α -Strahlung, λ = 71.073 pm, μ = 0.012 cm⁻¹. Siemens AED-II 4-Kreis-Diffraktometer, 1704 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2 θ ≤ 52°, davon 1401 unabhängige und 1192 unabhängige mit *I* > 1 σ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriertechnik (SHELXTL PLUS). *R*_{int} = 0.0137, *R*_w = 0.0364 für 77 Parameter. *W* = 1/(σ^2 (F) + 0.0001 F²), GOOF = 1.5534, Shift/Error ≤ 0.001, keine Extinktionskorrektur, Restelektronendichte 0.30/-0.27 e/Å³. Die Zentren C, N, O und Cl werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (Gruppenweise für Methyl-H-Atome) nach dem Reitermodell verfeinert.

2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon [42]: 1g (3.17 mmol) 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-*p*-benzochinon werden unter Argon mit 20 ml (ρ = 0.79, 0.624 mol) wasserfreien Methanol für 5 min unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf R. T. wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Erhalten werden 670 mg (97 %) zitronengelbe Kristalle mit Schmp. > 232°C unter Zers. (Lit. [42]: > 230°C). Ber. 55.05 % C, 2.67 % H; Gef. 55.29 % C, 2.73 % H; IR-Spektrum (KBr): 2185 cm^{-1} (s) C≡N; 1670 cm^{-1} (s) C=O.

2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon [42]: 150 mg (0.69 mmol) 2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon werden in 20 ml heißem wasserfreiem Acetonitril gelöst und unter Rühren mit 0.12 ml (ρ = 0.862, 1.5 mmol) Piperidin versetzt. Nach kurzem Erhitzen wird die tiefrote Lösung abfiltriert, der rote Niederschlag mit kaltem Acetonitril gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Es werden 171 mg (84 %) rote Kristalle erhalten. Schmp. 191°C (Lit. [42]: 190-191°C). Ber. 66.63 % C, 6.22 % H; Gef. 66.81 % C, 6.39 % H; IR-Spektrum (KBr): 3045 cm^{-1} (m), C=C-H; 2935 cm^{-1} (m) -CH₂; 2185 cm^{-1} (s) C≡N; 1625 cm^{-1} (s) C=O; 1555 cm^{-1} (s) C=C; 1405 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} (m) C-C; 1210 cm^{-1} (m) Q-N-C.

Einkristalle der Verbindung werden bei der Umkristallisation aus einem 1:1-Gemisch Ethanol/Wasser erhalten.

Kristallstrukturbestimmung 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidin-*p*-benzochinon: C₁₈H₂₀N₄O₂, rote, transparente Nadeln, Kristallgröße: 0.04 · 0.07 · 1.20 mm³, MG = 324.39, *a* = 527.7 (1), *b* = 1246.6 (2), *c* = 1214.9 (2) pm, β = 98.49 (2)°, *V* = 790.3 (5) 10⁶·pm³, (*T* = 293 K), ρ_{ber} = 1.363 g cm⁻³, monoklin, P2₁/n (Nr. 14), *Z* = 2, Cu-K α -Strahlung, λ = 154.184 pm, μ = 9.9 cm⁻¹. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 2620 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2 θ ≤ 120°, davon 1161 unabhängige mit *I* > 0 σ (I). Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung von 1147 Reflexen mit Differenz-Fouriertechnik (SHELXS). *R*_w = 4.5 für 72 Parameter. Restelektronendichte < 0.17 e/Å³. O- und C-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.

2,3-dichlor-5,6-bis(4-dimethylaminopyridinium)-*p*-benzochinon-bis(triflat) [43]: 0.49 g (2 mmol) Chloranil werden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und unter Argon innerhalb von 30 min mit einer Mischung von 0.49 g (4 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 0.77 ml (4 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester in 25 ml trockenem Methylenchlorid versetzt. Nach 12 h Rühren bei R. T. wird der hellrote Niederschlag abgetrennt, mit trockenem Methylenchlorid gewaschen und aus wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert. Nach Trocknung bei 10⁻² mbar verbleiben 1.33 g (93 %) rote Nadeln mit Schmp. 275 °C (Lit. [43] 260 °C unter Zers.). Gef. 36.58 % C, 3.0 % H, 7.84 % N; ber.: 36.83 % C, 2.81 % H, 7.81 % N. IR-Spektrum: 1690 cm^{-1} (m) C=O, 1650 cm^{-1} (vs) C=C, 1580 cm^{-1} (s) C=C, 1410 cm^{-1} (s) SO₃. ¹³C-NMR (D₂SO₄): δ = 40.5 ppm, δ = 108.7 ppm, δ = 136.9 ppm, δ = 140.0 ppm, δ = 140.9 ppm, δ = 156.7 ppm, δ = 172.7 ppm (Lit. [30] δ = 40.6, δ = 109.3, δ = 136.9, δ = 140.0, δ = 141.5, δ = 156.6, δ = 172.5). In der Literatur [43] wird das Produkt als 2,5-Bis(4-dimethylaminopyridinium)-3,6-dichlor-*p*-benzochinon-ditriflat beschrieben. Die Kristallstrukturanalyse zeigt jedoch, daß keine 2,5- sondern eine 2,3-Substitution erfolgt.

Einkristallzüchtung gelingt durch Umkristallisation aus wasserfreiem Acetonitril.

Kristallstrukturbestimmung von 2,3-Dichlor-5,6-(4-dimethylaminopyridinium)-*p*-benzochinon-bis(triflat): C₂₀H₂₀Cl₂N₄O₂ · 2 F₃CSO₃ · CH₃CN, rote, transparente Quader, Kristallgröße: 0.8 · 0.24 · 0.28 mm³, MG = 714.42, *a* = 1281.6(1), *c* = 1437.7(1) pm, *V* = 622.988 10⁶·pm³, (*T* = 293), ρ_{ber} = 1.523 g cm⁻³, tetragonal I4₂d (Nr. 122), *Z* = 8, Mo-K α -Strahlung, λ = 71.073 pm, μ = 0.09 mm⁻¹. Mit einem Siemens AED-II Vierkreis-Diffraktometer wurden 4127 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2 θ ≤ 50° gemessen, davon 2585 unabhängige und 2040 unabhängige mit *I* > 2 σ (I). Strukturlösung mit

direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL PLUS). $R_{\text{int}} = 0.0185$, $R_w = 0.0456$ für 213 Parameter. $W = 1/(\sigma^2(F) + 0.0003 F^2)$, $\text{GOOF} = 1.9137$, $\text{Shift/Error} \leq 0.001$, Restelektronendichte $0.39/-0.39 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Lagen C, N, O und Cl wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren (gruppenweise für Methyl-Substituenten) nach dem Reitermodell verfeinert. Die hohen anisotropen Auslenkungsparameter des Triflat-Anions deuten auf eine geringfügige Fehlordnung der Sauerstoff- und insbesondere der Fluor-Zentren um die C-S-Bindungsachse hin. Die bestimmte absolute Struktur bestätigt die hier gewählte Aufstellung.

Weitere Einzelheiten zu den mit den Programmen SHELXS-86 [44] und SHELXTL-Plus 93 [45] durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD59206 angefordert werden.

Dank

Unsere Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A. Messer-Stiftung gefördert worden.

- [1] 79. Mitteilung: H. Bock, C. Ziemer, C. Näther, J. Organomet. Chem. (1995), im Druck.
- [2] Vgl. hierzu H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [3] Teil der Dissertationen S. Nick, W. Seitz, Universität Frankfurt, (1994) und (1995).
- [4] Vgl. z. B. R. H. Thomson, *Naturally Occuring Quinones*, Rutledge, Chapman and Hall, London (1987).
- [5] Vgl. z. B. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, 2. Aufl., Akad. Verlag, Heidelberg (1994).
- [6] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution, Application to Organic and Biological Chemistry*, VCH Publishers Inc., New York (1988) und Lit. zit.; Vgl. auch J. A. Pedersen, *Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols*, CRC Press, Boca Raton (1985).
- [7] H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **47b**, 533 (1992).
- [8] Vgl. z. B. *The Chemistry of Quinoid Compounds*, (Ed.: S. Patai), Wiley, London (1974), insbesondere S. 335, S. 465 und S. 737 ff.
- [9] Ausgewählte eigene CV-, ESR/ENDOR- und Struktur-Untersuchungen an Chinonen und insbesondere über Kontaktionenpaar-Bildung an Semichinon-Radikalanionen:
- a) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984);
- b) H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984);
- c) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf, *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, (Ed.: H. Sakurai), E. Horwood Lim., Chichester (1985), S. 45-73; vgl. auch H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627 (1989), oder *Rev. L'Actualite Chim.* **33** (1986), oder *Polyhedron* **7**, 2429 (1988);
- d) H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 791 (1987);
- e) H. Bock, B. Hierholzer, *Angew. Chem.* **100**, 1127 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1069 (1988);
- f) H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1240 (1988);
- g) H. Bock, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1247 (1988);
- h) H. Bock, H.-F. Herrmann, *Helv. Chim. Acta* **72**, 1171 (1989);
- i) H. Bock, P. Hänel, *Z. Naturforsch.* **43b**, 288 (1988);
- k) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **103**, 1194 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1180 (1991);
- l) H. Bock, S. Nick, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **33**, 5941 (1992);
- m) H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **105**, 410 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 411 (1993);
- n) H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther, J. W. Bats, *Z. Naturforsch.* **49b**, 529 (1994);
- o) H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1939 (1994);
- p) H. Bock, S. Nick, C. Näther, J. W. Bats, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1021 (1994).

- [10] C. Vazquez, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Org. Chem.* **58**, 65 (1993) und zit. Lit.
- [11] M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis* **11**, Wiley, New York (1984), S. 166 und zit. Lit.
- [12] J. Bernstein, M. D. Cohen, L. Leiserowitz, *The Chemistry of Quinoid Compounds*, (Ed.: S. Patai), S. 34, Wiley, London (1974).
- [13] K. Hagen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **59**, 158 (1973).
- [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [15] F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comp. Sci.* **31**, 187 (1991), Version 5.08, October (1994).
- [16] H. Bock, S. Nick, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Naturforsch.* **50b**, 595 (1995).
- [17] H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627 (1989) und Lit. Zit.
- [18] Vgl. *Structure Correlation* (Ed. Bürgi, H.-B.; Dunitz, J. D.), Vol. 2, VCH Verlag, Weinheim (1994), Appendix A.
- [19] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [20] A. Gavezotti, G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr. Sect. B* **44**, 427 (1988).
- [21] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063 (1982).
- [22] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **19**, 222 (1986).
- [23] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **40**, 159 (1984).
- [24] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24**, 290 (1991).
- [25] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [26] E. M. D. Keegstra, A. L. Spek, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1633 (1994).
- [27] H. Schmale, O. Jarchow, B. M. Hausen, *Naturwissenschaften* **64**, 534 (1977).
- [28] L. R. Nassimbeni, M. P. Plessis, R. G. F. Giles, *S. Afr. J. Chem.* **34**, 23 (1981).
- [29] J. C. van Niekerk, R. G. F. Giles, L. R. Nassimbeni, *S. Afr. J. Chem.* **32**, 107 (1979); vgl. auch S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **316**, 199 (1974).
- [30] T. Ito, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1594 (1973).
- [31] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4910 (1994).
- [32] A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 221 (1975).
- [33] Chlorid-Salz: M. Chao, E. Schempp, R. D. Rosenstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1820 (1977); Triflat-Salz: H. Bock, S. Nick, K. Ruppert, unveröffentlicht, vgl. Diplomarbeit S. Nick, Universität Frankfurt (1989).
- [34] Vgl. auch G. L. Bryant, J. A. King, *Acta Crystallogr. Sect. B* **48**, 2036 (1992) sowie I. Majertz, Z. Malarski, T. Lis, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **37**, 81 (1989).
- [35] S. L. Friess, A. H. Soloway, B. K. Morse, W. C. Ingersoll, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1305 (1952).
- [36] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 63 (1968).
- [37] F. Mauthner, *J. Prakt. Chem.* **147**, 287 (1936).
- [38] R. Robinson, C. Vasey, *J. Chem. Soc.* 660 (1941).
- [39] R. A. Henry, W. M. Dehn *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 278 (1952).
- [40] H. B. Henbest, D. Buckley, P. Slade *J. Chem. Soc.* 4891 (1957).
- [41] K. Fickentscher, *Arch. Pharm.* **302**, 119 (1969).
- [42] K. A. Wallenfels, G. Bachmann, *US Pat.-Nr.* 3,114,756, (1963).
- [43] R. Weiss, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **98**, 925 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 917 (1986).
- [44] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986).
- [45] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS 93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).