

Synthese von zweifach überbrückten Tetraamino-1,4-benzochinonen

Gottfried Schill ^{*a}, Ulrich Keller^a und Hans Fritz^b

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel^b

Eingegangen am 28. Februar 1983

Ausgehend von dem einfach überbrückten 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon **1** werden die zweifach überbrückten Tetraamino-1,4-benzochinone **5a–e** synthetisiert. Durch reduktive Acetylierung von **5c** und nachfolgende Methylierung wird Verbindung **7** erhalten.

Synthesis of Doubly-Bridged Tetraamino-1,4-benzoquinones

Starting with the bridged 2,5-diamino-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone **1** the doubly-bridged tetraamino-1,4-benzoquinones **5a–e** are synthesised. The reductive acetylation of **5c** followed by methylation affords compound **7**.

Nach einem früher dargelegten Konzept sind zweifach überbrückte Tetraamino-1,4-benzochinone des Typs **6** Bausteine zur Synthese von Catenanen und Molekülen mit Knotenstruktur nach dem Prinzip des Möbius-Bandes¹⁾. Über die Synthese von **5c** haben wir berichtet. Hierzu wurde Chloranil mit 1,12-Diaminododecan in Dimethylformamid unter Verdünnungsbedingungen zu **1** cyclisiert²⁾. Nach reduktiver Acetylierung zu **2c**, Verseifung zu **3c** und Dehydrierung zu **4c** wurde durch erneute Cyclisierung mit 1,12-Diaminododecan das zweifach überbrückte Tetraamino-1,4-benzochinon **5c** erhalten.

Wir konnten nunmehr die beiden Cyclisierungsreaktionen, die zu **1** und **5c** führen, durch Verwendung von Isopropylalkohol anstelle von Dimethylformamid entscheidend vereinfachen und verbessern. Während **1** mit etwa der gleichen Ausbeute erhalten wurde, konnte die Ausbeute bei der Cyclisierung von **4c** mit 1,12-Diaminododecan auf diese Weise von 31 auf 80% gesteigert werden.

Es läßt sich NMR-spektroskopisch beweisen, daß die Cyclisierung von Chloranil mit 1,12-Diaminododecan zu der postulierten Verbindung **1** und nicht zu den prinzipiell auch möglichen 2,3- bzw. 2,6-verknüpften Isomeren **1'** und **1''** führt. Die Untersuchungen konnten aus Löslichkeitsgründen allerdings nicht an **1** direkt vorgenommen werden, sondern wurden an dem aus **1** über **3c** zugänglichen **3g** durchgeführt. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren läßt sich das 2,6-überbrückte Produkt direkt ausschließen. Für dieses wären vier Signale für aromatische Kohlenstoffatome und je zwei ¹H- und ¹³C-Signale für die OCH₃-Gruppen zu erwarten. Beobachtet werden jedoch nur drei Signale für aromatische Kohlenstoffatome und je ein ¹H- ($\delta = 3.82$) und ¹³C-Signal (Tab. 1) für die OCH₃-Gruppen. Eine zufällige Überlappung von drei Signalen erscheint bei den hohen Meßfrequenzen von 360 MHz für ¹H und 90.5 MHz für ¹³C außerordentlich unwahrscheinlich.

Dagegen sollten für das 2,3-überbrückte Produkt nur zwei solche AB-Spektren auftreten, da hier C-2 und C-3 bzw. C-5 und C-6 äquivalent sind. Beobachtet werden drei AB-Spektren mit $J(1,2) = 72.5$, $J(2,3) = 73.5$ und $J(3,4) = 73.3$ Hz, womit die 2,5-Überbrückung bewiesen ist.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen **3f** und **g** in CDCl_3 ^{a)}

C-Atom	Verbindung 3f			Verbindung 3g
	<i>2E,5Z</i>	<i>2E,5E</i>	<i>2Z,5Z</i>	
1	150.99	150.88	150.75	152.41
2	135.14	135.58	134.46	138.58
3	128.40	128.62	127.97	128.27
4	150.53	150.88	150.75	152.41
5	134.84	135.58	134.46	138.58
6	128.21	128.62	127.97	128.27
OCH ₃	61.49; 61.23	61.46	b)	61.08
NCH ₂ -2	47.02	46.93	50.50	51.20
NCH ₂ -5	50.38	46.93	50.50	51.20
COCH ₃ bzw.	170.53; 22.25	169.80	170.27	49.28
CH ₂ CH ₃	170.17; 21.74	22.09	b)	13.90
[CH ₂] ₁₀	c)	c)	b)	27.92
				27.82
				27.00
				26.62
				25.69

^{a)} δ -Werte in ppm (± 0.02 ppm) bei 90.53 MHz, interner Standard TMS ($\delta_{\text{TMS}} = 0$), Konzentration ca. 100 mg/ml, Meßtemperatur 290 K. – ^{b)} Nicht beobachtet. – ^{c)} Im Bereich von 27.77 – 25.36 ppm treten 10 Signale für diese Kohlenstoffatome auf, die nicht den einzelnen Rotameren zugeordnet werden können.

Auch die Spektren der Diacetylverbindung **3f** sind im Einklang mit der Struktur. Für diese Verbindung ist wegen behinderter Rotation um die Amid-CO-Bindung mit dem Auftreten von drei Rotameren zu rechnen, die wir als *2E,5Z* (*E*-Konfiguration der Acetylgruppe an C-2, *Z*-Konfiguration an C-5), *2E,5E* und *2Z,5Z* bezeichnen. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treten Signale für die drei Rotameren auf und können in konsistenter Weise aus den bekannten Abhängigkeiten der ^1H -⁴⁾ und ^{13}C -⁵⁾ chemischen Verschiebungen der NCH₂-Gruppen von der Konfiguration der Acetylgruppe zugeordnet werden: so ist das (unsymmetrische) *2E,5Z*-Rotamere zu 55% vorhanden, das *2E,5E*-Isomere zu 45% (und ergibt wegen seiner zweizähligen Symmetrie die höchsten Signale in den Spektren) und schließlich das *2Z,5Z*-Isomere zu 5%. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der drei Rotameren sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Die dort gegebenen Zuordnungen sind durch selektive ^1H -Entkopplungsexperimente abgesichert. In den ^1H -Spektren fällt die beträchtliche Anisochronie der Protonensignale der (*E*)-NCH₂-Gruppe auf, offensichtlich hervorgerufen durch starke Entschirmung eines der Protonen durch die räumlich nahe Carbonylgruppe. So absorbieren diese Protonen im *2E,5E*-Isomeren bei 4.03 und 3.42 ppm und im *2E,5Z*-Rotameren bei 4.09 und 3.32 ppm. Die Signale der (*Z*)-NCH₂-Gruppe finden sich bei ca. 3.6 ppm und weisen praktisch keine Anisochronie auf.

Durch reduktive Acetylierung von **5c** wurde das Tetraacetat **6** erhalten, dessen Methylierung die Verbindung **7** ergab. Für diese Verbindung sind sieben Rotamere zu erwarten, deren Bezeichnung in Tab. 2 angegeben ist. Im festen Zustand liegt **7** allerdings nur als ein Rotamerer vor: Löst man nämlich **7** bei ca. 240 K in CDCl_3 , so treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Signale für ein Rotamerer auf. Erst nach längerem Stehenlassen in Lösung bei ca. 280 K treten Signale von drei weiteren Rotameren auf. In Lösungen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, treten die Signale der vier Spezies sofort auf, ändern aber im Verlauf von etwa 30 min ihre relativen Intensitäten, bis das Rotameren-Gleichgewicht eingestellt ist. Das im festen Zustand vorhandene Rotamere ist mit ca. 60% Anteil die Hauptkomponente. Wie aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Tab. 2. Rotamere von **7**^{a)}

Rotamerer	C-Atom				Symmetrie
	2	3	5	6	
I	Z	Z	Z	Z	D_2
II	E	E	E	E	D_2
III	E	E	Z	Z	C_2
IV	E	Z	E	Z	C_2
V	E	Z	Z	E	C_2
VI	E	Z	Z	Z	C_1
VII	Z	E	E	E	C_1

^{a)} E oder Z bezeichnet die Konfiguration der N-Acetylgruppe am entsprechenden Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes, z. B. E Z Z Z = E-Konfiguration an C-2, Z-Konfiguration an C-3, C-5 und C-6.

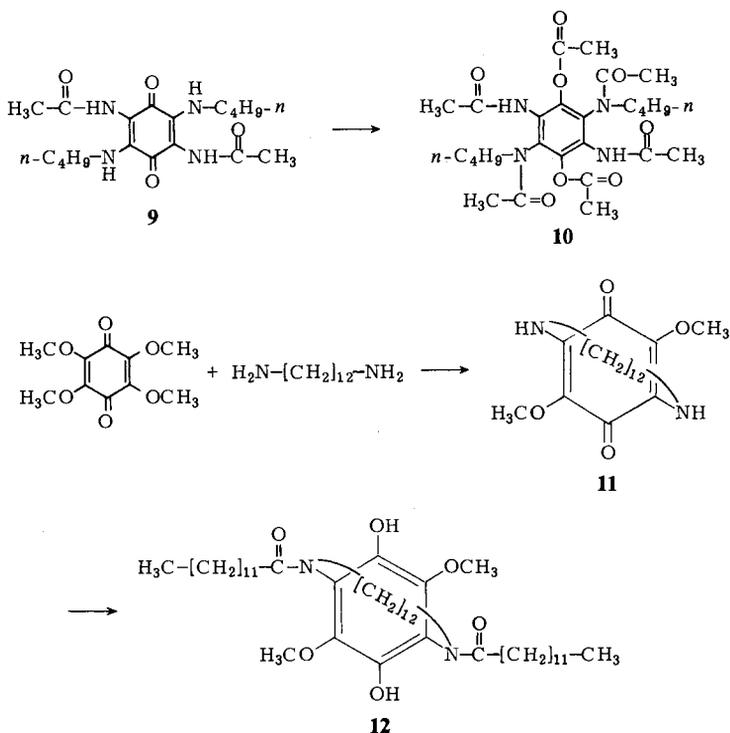
Tab. 3. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Rotameren von **7** in CDCl_3 ^{a)}

C-Atom ^{b)}	Rotamerer			
	III	IV	VI ^{c)}	VII ^{c)}
1	151.53	150.99	152.33	150.08
2	131.97	133.48	134.03	134.45
3	131.97	133.44	133.40	132.24
4	151.53	150.99	150.58	151.31
5	134.53	133.48	132.77	133.47
6	134.53	133.44	132.47	133.11
OCH ₃ -1	61.83	61.25	60.48	61.81
OCH ₃ -4	61.83	61.25	60.36	61.78
NCH ₂ -2	45.77	46.19	d)	51.49
-3	45.77	50.62	51.06	46.97
-5	51.21	46.19	50.82	46.75
-6	51.21	50.62	49.76	45.36
COCH ₃	171.53	170.49	d)	d)
	170.97	170.32		
	22.30	21.81		
	22.06	21.66		

^{a)} Siehe Fußnote a), Tab. 1. – ^{b)} Numerierung entsprechend Formel **7**. – ^{c)} Zuordnung nicht in allen Fällen gesichert. – ^{d)} Nicht beobachtet.

hervorgeht, hat es C_2 -Symmetrie mit drei Signalen für aromatische Kohlenstoffatome und je einem ^1H - und ^{13}C -Signal für die OCH_3 -Gruppen. Das Rotamere V kommt daher nicht in Betracht, da für dieses mehr Signale zu erwarten wären. Die Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten III und IV gelingt wiederum mit Hilfe der Spektren für die $^{13}\text{C}_2$ -Isotopomeren: für III erwartet man für die aromatischen Kohlenstoffatome nur zwei ^{13}C -Isotopomere, die Anlaß zu AB-Spektren mit Kopplung über eine Bindung geben, für IV dagegen sollten drei solche Isotopomere auftreten. Beobachtet werden nur zwei AB-Spektren mit $^1J(1,2) = 73.7$ und $^1J(1,6) = 74.3$ Hz, woraus Konfiguration III für das im festen Zustand vorliegende Rotamere folgt. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen, die wiederum durch ^1H -unentkoppelte und selektiv entkoppelte Spektren eindeutig zugeordnet werden konnten, sind in Tab. 3 angegeben. In den ^1H -NMR-Spektren treten im Einklang mit der Erwartung die Signale der (*E*)- NCH_2 -Gruppe bei 4.40 und 2.69 ppm, die der (*Z*)- NCH_2 -Gruppe bei ca. 3.45 ppm auf. Neben III ist als weiteres Isomeres IV zu etwa 15% vorhanden, wie aus Zahl und chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale gefolgert werden kann (Tab. 3). Schließlich lassen sich weitere Signale mit dem Vorkommen von etwa 15% VII und etwa 10% VI sehr gut in Einklang bringen. Allerdings ist für diese Spezies eine individuelle Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale nicht allgemein möglich. Die drei anderen Rotameren I, II und V müssen zu weniger als 5% vorhanden sein.

Die reduktive Acetylierung der Modellverbindung **9** unter analogen Bedingungen wie für **5** ergab das Hexaacetat **10**. In diesem Fall werden also auch die phenolischen



OH-Gruppen acetyliert. Die Abspaltung der *N*-Acetylreste ist uns nach verschiedenen Methoden weder bei **5c** noch bei **7** gelungen. Wir haben deshalb ausgehend von **1** zunächst die Bis-formyl-Verbindung **5a** synthetisiert. Aber auch in diesem Fall ließ sich bisher keine Hydrolyse der Formylgruppen ohne Zerstörung des Moleküls erreichen. In Fortsetzung unserer Bemühungen haben wir auf analogem Weg dann die Bis-methoxycarbonyl-Verbindung **5b** hergestellt. Allerdings ist es uns bisher nicht gelungen, Verbindungen des Typs **5** mit Benzoyloxycarbonyl- oder Trifluoracetyl-Resten zu erhalten. Das aus **1** durch Reduktion erhältliche Hydrochinon-Derivat ließ sich nicht mit Benzoyloxycarbonylchlorid bzw. Trifluoacetanhydrid acylieren, obgleich sich bei nicht überbrückten Verbindungen dieses Typs eine Acylierung mit Benzoyloxycarbonylchlorid erreichen ließ⁶⁾.

Zur weiteren Verwendung von Verbindungen des Typs **5** oder **7** in dem Konzept zur Synthese von Catenanen und Verbindungen mit Knotenstruktur haben wir deshalb ausgehend von **1** die Verbindungen **5d, e** synthetisiert. Die Verbindung **5e** besitzt bereits eine funktionelle Gruppe in ω -Stellung der Alkylreste und sollte sich deshalb für weitere Umsetzungen verwenden lassen.

Zur Abschätzung der synthetischen Möglichkeiten, wie sie zweifach überbrückte Tetraamino-1,4-benzochinone bieten, haben wir die Verbindung **5c** mit Lithiumalanat reduziert. Durch Dehydrierung des Reaktionsproduktes, die bereits beim Luftzutritt erfolgt, wurde **8** erhalten. Schließlich haben wir zur Erschließung eines weiteren Zugangs zu Verbindungen des Typs **5** Tetramethoxy-1,4-benzochinon mit 1,2-Diaminododecan zu **11** cyclisiert. Die Substitution von zwei Methoxygruppen in Tetramethoxy-1,4-benzochinon durch primäre Amine ist bekannt⁷⁾. Durch Reduktion von **11** und Umsetzung mit Dodecanoylchlorid wurde **12** erhalten.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

2,5-Dichlor-3,6-(dodecamethylendiamino)-1,4-benzochinon (1): Zu 3.2 l Isopropylalkohol, welcher unter Stickstoff und Rühren unter Rückfluß erhitzt wird, gibt man in Abständen von 1 h jeweils 1.28 g (6.4 mmol) 1,12-Diaminododecan und 0.787 g (3.2 mmol) Chloranil. Insgesamt werden 28.15 g (140.8 mmol) 1,12-Diaminododecan und 17.31 g (70.4 mmol) Chloranil in 22 Portionen zugegeben. Man filtriert und dampft i. Vak. ein. Die gesamten Rückstände werden mit Chloroform extrahiert und die Chloroform-Extrakte auf etwa 500 ml eingeengt. Man filtriert die Lösung über eine Säule (40 × 6 cm) von Kieselgel und extrahiert so lange, bis das Eluat nahezu farblos ist. Nach Umkristallisieren aus Toluol werden 13.9 g (52%) braune Kristalle mit Schmp. 268–270°C (Lit.¹⁾ 276°C erhalten. — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 80°C, 90.52 MHz): δ = 171.32 (CO), 146.55 (CCl), 43.18 (NHCH₂), 28.16, 27.81, 27.74, 27.13 (CH₂), 23.97 (NCH₂CH₂).

2,5-[N,N'-Bis(methoxycarbonyl)dodecamethylendiamino]-3,6-dichlor-O,O'-bis(methoxycarbonyl)hydrochinon (2b): Zu einer Mischung von 105 mg (0.28 mmol) **1**, 6 ml Benzol, 200 mg Zinkstaub und 1.5 ml Chlorameisensäure-methylester werden unter Rühren 7 Tropfen Triethylamin gegeben. Nach 5 min gibt man nochmals 1 ml Chlorameisensäure-methylester zu und erwärmt 45 min auf 40°C. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit absol. Methanol und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird an einer Kieselgel-Säule (25 × 5 cm) mit Dichlormethan/Chloro-

form (1:1) chromatographiert. Anschließend wird aus wenig Methanol umkristallisiert; 45 mg (26%) farblose Kristalle mit Schmp. 129–132 °C.

$C_{26}H_{36}Cl_2N_2O_{10}$ (607.5) Ber. C 51.40 H 5.97 N 4.61 Gef. C 51.31 H 5.95 N 4.51

2,5-[N,N'-Bis(methoxycarbonyl)dodecamethylendiamino]-3,6-dichlorhydrochinon (3b): Wie bei **2b** beschrieben, werden 420 mg (1.13 mmol) **1** mit Chlorameisensäureester umgesetzt. Der erhaltene rohe Rückstand von **2b** wird in 20 ml Methanol unter Fließwasserkühlung mit 1 g Kaliumhydroxid versetzt. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, mit verd. Salzsäure angesäuert und abfiltriert. Man erhält 479 mg (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 223–226 °C, die ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden.

2,5-Dichlor-3,6-[N,N'-didodecanoyl(dodecamethylendiamino)]hydrochinon (3d): In eine Mischung von 500 mg (1.34 mmol) **1** und 25 mg Palladium/Aktivkohle (10proz.) in 40 ml absol. Tetrahydrofuran wird Wasserstoff bis zur Entfärbung der Lösung geleitet. Unter Stickstoff und Rühren werden anschließend 1 ml Pyridin und 1.15 g (5.2 mmol) Dodecanoylchlorid zugegeben, 30 min wird bei 40 °C gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird unter Stickstoff in 10 ml Ethanol, 15 ml Wasser und 3 g Kaliumhydroxid 10 min unter Rückfluß gerührt. Nach Erkalten säuert man mit verd. Salzsäure an, filtriert den ausfallenden Niederschlag ab, löst ihn in Ethylacetat, filtriert über eine Säule von Kieselgel (20 × 1.5 cm) und kristallisiert zweimal aus Chloroform um. Ausb. 757 mg (76%) farblose Kristalle mit Schmp. 238–241 °C, die weiter umgesetzt werden.

2,5-[N,N'-Bis(11-hydroxyundecanoyl)dodecamethylendiamino]-3,6-dichlorhydrochinon (3e): In die Suspension von 2.4 g (6.43 mmol) **1** und 100 mg Palladium/Aktivkohle (10proz.) in 200 ml Tetrahydrofuran wird Wasserstoff geleitet, bis sich die Lösung entfärbt hat. Man gibt 5.6 g (21.5 mmol) 11-Acetoxyundecanoylchlorid und 5 ml Pyridin zu und rührt 30 min bei 40 °C und 15 h bei Raumtemperatur. Dann dampft man i. Vak. ein, versetzt den Rückstand unter Stickstoff und Rühren mit 80 ml Ethanol, gibt hierzu eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxid in 80 ml Ethanol und 80 ml Wasser, erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlt ab, säuert mit verd. Salzsäure an und filtriert ab. Der Rückstand wird mit Tetrahydrofuran über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Anschließend wird aus Chloroform umkristallisiert: 3.2 g (67%) nahezu farblose Kristalle mit Schmp. 190–192 °C.

$C_{40}H_{68}Cl_2N_2O_6$ (743.9) Ber. C 64.58 H 9.21 Cl 9.53 N 3.77

Gef. C 64.47 H 9.18 Cl 9.50 N 3.73

2,5-Dichlor-3,6-[N,N'-diacetyl(dodecamethylendiamino)]hydrochinon-dimethylether (3f): Eine Mischung von 920 mg (2.0 mmol) **3c**, 50 ml Aceton, 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat und 2.0 g Kaliumcarbonat wird unter Stickstoff und Rühren 15 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, dampft ein und chromatographiert den Rückstand mit Ethylacetat an einer Aluminiumoxidsäule (20 × 1.5 cm). Ausb. 930 mg (95%) farbloses Öl.

$C_{24}H_{36}Cl_2N_2O_4$ (487.5) Ber. C 59.13 H 7.44 Gef. C 59.07 H 8.04

2,5-Dichlor-3,6-[N,N'-diethyl(dodecamethylendiamino)]hydrochinon-dimethylether (3g): Eine Lösung von 975 mg (2.0 mmol) **3f** in 30 ml einer 1 M Lösung von Diboran in Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff 20 h auf 70 °C erwärmt. Man kühlt ab, versetzt vorsichtig mit 10 ml Methanol und anschließend mit 0.5 N NaOH, ethert aus, wäscht die etherische Phase mit Wasser und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether (60–70 °C) an einer Aluminiumoxidsäule (20 × 2.5 cm) chromatographiert. Ausb. 640 mg (69%) farbloses Öl.

$C_{24}H_{40}Cl_2N_2O_2$ (459.5) Ber. C 62.73 H 8.77 Gef. C 62.45 H 8.89

2,5-[N,N'-Diformyl(dodecamethylendiamino)]-3,6-(dodecamethylendiamino)-1,4-benzochinon (5a)

a) **2,5-Dichlor-3,6-[N,N'-diformyl(dodecamethylendiamino)]hydrochinon (3a)**: Eine Mischung von 1.0 g (2.68 mmol) **1** und 20 ml Ameisensäure wird unter Stickstoff mit 700 mg Zinkstaub versetzt und 15 min bei 80°C gerührt. Man kühlt ab, versetzt mit 5 ml Acetanhydrid und 300 mg wasserfreiem Natriumacetat, rührt 2 h bei 50°C, filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein, filtriert den Rückstand mit Ethylacetat über eine Säule (10 × 1.5 cm) von Kieselgel und dampft ein. Der Rückstand wird mit 12 ml Eisessig und 15 ml Wasser 12 min bei 90°C gerührt. Man gibt Wasser zu und filtriert den nach Erkalten ausgefallenen Niederschlag ab. Ausb. 770 mg (66%) rosafarbene Kristalle mit Schmp. 227–228.5°C.

b) **Dehydrierung von 3a und Cyclisierung**: 256 mg (0.593 mmol) **3a** in 23 ml Isopropylalkohol werden mit 740 mg (1.3 mmol) Silbercarbonat auf Celit⁸) 1.5 h im Dunkeln gerührt. Man filtriert und wäscht den Rückstand mit Isopropylalkohol. Das Filtrat wird mit Isopropylalkohol auf 600 ml aufgefüllt, mit 216 mg (1.08 mmol) 1,12-Diaminododecan versetzt und 15 h gerührt. Man dampft i. Vak. ein, filtriert den Rückstand mit Dichlormethan über eine Säule von Aluminiumoxid (13 × 2 cm), kristallisiert aus *n*-Propanol um und erhält 174 mg (52%) karminrote Kristalle mit Schmp. 252.5–254°C.

$C_{32}H_{52}N_4O_4$ (556.8) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 Gef. C 68.62 H 9.54 N 9.79

2,5-[N,N'-Bis(methoxycarbonyl)dodecamethylendiamino]-3,6-(dodecamethylendiamino)-1,4-benzochinon (5b): Die Lösung von 245 mg (0.50 mmol) rohem **3b** in 5 ml Eisessig wird mit 0.3 ml Salpetersäure (konz. Salpetersäure/Wasser 1:9) versetzt. Nach 90 s wird Wasser zugegeben und ausgeethert. Die etherische Lösung wird mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. eingedampft. Der Rückstand wird in 30 ml Isopropylalkohol gelöst und zu einer gerührten Mischung von 200 mg (1.0 mmol) 1,12-Diaminododecan in 500 ml Isopropylalkohol gegeben. Nach 15 h wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan über eine Säule von Aluminiumoxid (15 × 2 cm) filtriert und anschließend aus *n*-Propanol umkristallisiert. Ausb. 204 mg (66%) karminrote Blättchen mit Schmp. 300–302°C.

$C_{34}H_{56}N_4O_6$ (616.9) Ber. C 66.20 H 9.15 N 9.08 Gef. C 65.96 H 9.45 N 8.97

2,5-[N,N'-Diacetyl(dodecamethylendiamino)]-3,6-(dodecamethylendiamino)-1,4-benzochinon (5c): In 10 ml heißem Eisessig werden 980 mg (2.13 mmol) **3c**¹) gelöst. Die Lösung wird rasch abgekühlt, mit 1 ml Salpetersäure (1 ml konz. Salpetersäure und 10 ml Wasser) versetzt und 2 min gerührt. Man versetzt mit 50 ml Wasser, filtriert, wäscht den gelben Rückstand mit Wasser und löst ihn in etwa 30 ml Isopropylalkohol. Die so erhaltene Lösung von **4c** wird zu 760 mg (3.8 mmol) 1,12-Diaminododecan in 2 l Isopropylalkohol gegeben. Nach 4 h werden nochmals die gleichen Mengen von **4c** und 1,12-Diaminododecan zugegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemp., dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert über eine Säule (20 × 1.5 cm) von Kieselgel. Nach Umkristallisieren aus *n*-Propanol werden 1.97 g (80%) karmirotes **5c** mit Schmp. 264–266°C erhalten. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 278–280°C (Zers.) (Lit.¹) 290–293°C).

2,5-[N,N'-Didodecanoyl(dodecamethylendiamino)]-3,6-(dodecamethylendiamino)-1,4-benzochinon (5d)

a) **2,5-Dichlor-3,6-[N,N'-didodecanoyl(dodecamethylendiamino)]-1,4-benzochinon (4d)**: Eine Lösung von 600 mg (0.81 mmol) **3d** in 30 ml absol. Benzol wird bei 45°C mit 1.2 g (0.52 mmol) Silberoxid 6.5 h gerührt. Man filtriert, dampft i. Vak. ein, filtriert den Rückstand mit Benzol/Ether (6:1) über eine kleine Kieselgel-Säule und erhält nach Eindampfen i. Vak. 558 mg (93%) gelbes Öl, das direkt weiter umgesetzt wird.

b) **Cyclisierung**: Zu 700 ml absol. Dimethylformamid werden bei 60°C unter Stickstoff und Rühren in 5 h gleichzeitig eine 80°C warme Lösung von 440 mg (2.2 mmol) 1,12-Diaminododecan

in 210 ml Dimethylformamid und eine Lösung von 814 mg (1.1 mmol) **4d** in 210 ml absol. Dimethylformamid getropft. Man rührt weitere 2 h bei 60 °C und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Chloroform/Tetrahydrofuran (2:1) über eine kleine Kieselgel-Säule filtriert. Anschließend wird aus *n*-Propanol umkristallisiert; Ausb. 438 mg (46%) karminrote Kristalle mit Schmp. 260 – 261 °C.

$C_{54}H_{96}N_4O_4$ (865.4) Ber. C 74.95 H 11.18 N 6.47 Gef. C 75.22 H 11.41 N 6.22

2,5-[N,N'-Bis(11-hydroxyundecanoyl)dodecamethyldiamino]-3,6-(dodecamethyldiamino)-1,4-benzochinon (5e): Eine Mischung von 827 mg (1.11 mmol) **3e** und 1.7 g (7.3 mmol) Silberoxid in 100 ml absol. Benzol wird unter Lichtausschluss 12 h gerührt. Man filtriert und dampft i. Vak. bei Raumtemp. ein. Zu 700 ml absol. Dimethylformamid werden bei 60 °C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 10 h gleichzeitig eine Lösung der oben erhaltenen Verbindung **4e** in 400 ml absol. Dimethylformamid sowie eine warme Lösung von 445 mg (2.22 mmol) 1,12-Diaminododecan in 200 ml absol. Dimethylformamid getropft. Man rührt weitere 2 h bei 60 °C und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Tetrahydrofuran über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und anschließend zweimal aus *n*-Propanol umkristallisiert. Ausb. 320 mg (33%) karminrote Kristalle mit Schmp. 219 – 221 °C.

$C_{52}H_{92}N_4O_6$ (869.3) Ber. C 71.84 H 10.67 N 6.45 Gef. C 71.80 H 10.58 N 6.22

2,5:3,6-Bis[N,N'-diacetyl(dodecamethyldiamino)]hydrochinon-dimethylether (7): Eine Mischung von 340 mg (0.58 mmol) **5c**, 80 ml Acetanhydrid, 2.6 g wasserfreiem Natriumacetat, 80 ml Benzol und 2.6 g Zinkstaub wird unter Rühren 6 h auf 40 °C erwärmt. Man filtriert die warme Lösung, wäscht den Rückstand mit Benzol und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit wenig verd. Salzsäure digeriert, abfiltriert und getrocknet. Die so erhaltene Verbindung **6** wird mit 50 ml Aceton, 100 mg Natriumdithionit, 2.5 ml Dimethylsulfat und 3 g Kaliumcarbonat 12 h unter Rühren und Rückfluß gekocht (Stickstoffatmosphäre). Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Aceton und dampft ein. Der Rückstand wird mit 10 ml Methanol und 5 ml 2 N NaOH 10 min auf 60 °C unter Rühren erwärmt. Man versetzt mit Wasser und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser werden 286 mg (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 203.5 – 207 °C erhalten.

$C_{40}H_{66}N_4O_6$ (699.0) Ber. C 68.73 H 9.52 Gef. C 68.95 H 9.72

2,5-[N,N'-Diethyl(dodecamethyldiamino)]-3,6-(dodecamethyldiamino)-1,4-benzochinon (8): Zu einer Mischung von 2.0 g (52 mmol) Lithiumalanat in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff und Rühren eine warme Lösung von 234 mg (0.40 mmol) **5c** in 250 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Man kocht 3 d unter Rückfluß, versetzt unter Eiskühlung mit 5 ml Methanol und 6 ml Wasser, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Chloroform und *n* H₂SO₄ gerührt, die organische Phase abgetrennt und i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit Benzol über eine Kieselgel-Säule (20 × 1.5 cm) filtriert. Anschließend wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 70 mg (31%) dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. 118 – 123 °C.

$C_{34}H_{60}N_4O_2$ (556.9) Ber. C 73.33 H 10.86 N 10.06 Gef. C 73.40 H 10.87 N 10.44

2,5-Bis(acetylamino)-3,6-bis(acetylbutylamino)hydrochinon-diacetat (10): Eine Mischung von 1.0 g (2.74 mmol) **9⁹**, 20 ml Benzol, 20 ml Acetanhydrid, 0.5 ml Eisessig und 4 g Zinkstaub wird unter Stickstoff bei 80 °C gerührt, bis Entfärbung eintritt. Man kühlt ab, versetzt mit 5 ml Triethylamin, kocht 2 h unter Rückfluß, filtriert die heiße Lösung, wäscht den Rückstand mit heißem Acetanhydrid, dampft i. Vak. ein und erhält nach Umkristallisieren aus 10 ml Eisessig und 40 – 60 ml Wasser 650 mg (44%) farblose Kristalle mit Schmp. 193 – 194.5 °C.

$C_{26}H_{38}N_4O_8$ (534.6) Ber. C 58.41 H 7.16 N 10.48 Gef. C 58.22 H 6.86 N 10.54

2,5-(Dodecamethylendiamino)-3,6-dimethoxy-1,4-benzochinon (**11**): Zu einer unter Rückfluß kochenden Mischung von 850 ml Ethanol und 50 ml Dimethylformamid werden in Abständen von 12 h 6mal jeweils 114 mg (0.50 mmol) Tetramethoxy-1,4-benzochinon¹⁰⁾ und 100 mg (0.50 mmol) 1,12-Diaminododecan gegeben. Man rührt weitere 12 h und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, auf eine Kieselgel-Säule (25 × 1.5 cm) gegeben und mit Tetrahydrofuran eluiert. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (90–100°C) werden 400 mg (36%) violettes **11** mit Schmp. 216–220°C erhalten. $R_F = 0.26$ (Kieselgel, Dichlormethan).

$C_{20}H_{32}N_2O_4$ (364.5) Ber. C 65.91 H 8.85 N 7.69 Gef. C 65.87 H 8.79 N 7.68

2,5-[N,N'-Didodecanoyl(dodecamethylendiamino)]-3,6-dimethoxyhydrochinon (**12**): In eine gerührte Mischung von 250 mg (0.68 mmol) **11**, 20 ml absol. Tetrahydrofuran und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10proz.) wird Wasserstoff geleitet, bis sich die Lösung entfärbt hat (etwa 30 min). Unter Stickstoff und Rühren gibt man 0.58 g (2.65 mmol) Dodecanoylchlorid und 0.5 ml absol. Pyridin zu und rührt 30 min bei 40°C und 15 h bei Raumtemp. Man filtriert, dampft i. Vak. ein und erhält nach Umkristallisieren aus Methanol 340 mg (68%) farblose Kristalle mit Schmp. 205–208°C. Eine nochmals umkristallisierte Probe schmilzt bei 207–210°C.

$C_{44}H_{78}N_2O_6$ (731.1) Ber. C 72.28 H 10.75 N 3.83 Gef. C 72.12 H 10.77 N 3.98

¹⁾ G. Schill und L. Tafelmair, *Synthesis* **1971**, 546.

²⁾ *Erratum*: Die in Lit.¹⁾ abgedruckte Arbeitsvorschrift zur Synthese von **1** (dort von **13**) ist wie folgt abzuändern: Eine Lösung von Chloranil (2.46 g, 0.01 mol) in absol. Dimethylformamid (250 ml) und eine 50°C warme Lösung von 1,12-Diaminododecan (4.0 g, 0.02 mol) in absolutem Dimethylformamid (250 ml) werden

³⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6021 (1972).

⁴⁾ H. Paulsen und K. Todt, *Chem. Ber.* **100**, 3385 (1967).

⁵⁾ H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler und E. Logemann, *Org. Magn. Reson.* **9**, 108 (1977).

⁶⁾ G. Schill, *Chem. Ber.* **98**, 3439 (1965).

⁷⁾ K. Y. Zee-Cheng und C. C. Cheng, *J. Med. Chem.* **13**, 264 (1970).

⁸⁾ V. Balogh, M. Fétizon und M. Golfier, *J. Org. Chem.* **36**, 1339 (1971).

⁹⁾ A. Marxer, *Helv. Chim. Acta* **44**, 762 (1961).

¹⁰⁾ H. Junek, B. Unterweger und R. Peltzmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1201 (1978).