

## 24. $^{13}\text{C}$ -NMR.-Substituenteninkremente der $\text{N}_3$ -Gruppe in Azido-1,4-benzochinonen

von Richard Neidlein, Walter Kramer und Rolf Leidholdt

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(20. XII. 82)

### $^{13}\text{C}$ -NMR. Substituent Increments of the Azido-group in 1,4-Benzoquinones

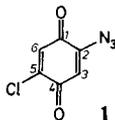
#### Summary

The empirical substituent increments of the azido-group in 1,4-benzoquinones have been derived from the  $^{13}\text{C}$ -NMR. chemical shifts of 2-azido-5-chloro-1,4-benzoquinone. The validity of the obtained values was tested by comparison of the empirical and computed  $^{13}\text{C}$ -NMR. chemical shifts of other azido-chloro-1,4-benzoquinones.

**Einleitung.** – Diazido-1,4-benzochinone lassen sich nach *Weyler jr. et al.* [1] durch Thermolyse zu Cyanoketenen umsetzen, die u.a. zur Herstellung von Fulvenen verwendet werden [2].

Unser Interesse gilt daher der Synthese geeignet substituierter Diazido-1,4-benzochinone, wobei der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektroskopie als Hilfsmittel für den Struktur-beweis eine besondere Bedeutung zukommt. Nicht zuletzt aufgrund der teilweise zu beobachtenden Zersetzung dieser Verbindungen in Lösung, die zu unübersichtlichen  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren führt, ist es wünschenswert, die  $^{13}\text{C}$ -NMR.-chemischen Verschiebungen aller Ring-C-Atome mit Hilfe von Substituenteninkrementen berechnen zu können.

Dies veranlasste uns, das bislang noch unbekannte 2-Azido-5-chlor-1,4-benzochinon (**1**) herzustellen und sein  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum aufzunehmen, um daraus einen empirischen Inkrementsatz der  $\text{N}_3$ -Gruppe für alle sechs C-Atome des *p*-Benzochinonrings zu bestimmen. Die so erhaltenen Verschiebungsanteile werden an zwei weiteren Azido-chlor-1,4-benzochinonen überprüft.



**Ergebnisse.** – Die Signale der zur  $\text{N}_3$ -Gruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atome werden in 1,4-Benzochinonen ähnlich wie durch eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe relativ zum unsubstituiert-

Tabelle. Experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR.-chemische Verschiebungen der 1,4-Benzochinone **1–4** ( $\delta$ ,  $\pm 0,1$  ppm)

Verb.:	<b>1</b> <sup>a)</sup>	<b>2</b>	<b>3</b> <sup>b)</sup>		$\Delta\delta$	<b>4</b> <sup>c)</sup>		$\Delta\delta$
	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$		$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	
C(1)	177,8	179,7	172,8	172,6	0,2	170,0	168,3	+ 1,7
C(2)	147,0	146,6	142,0	144,4	- 2,4	142,8	144,1	- 1,3
C(3)	115,9	116,2	119,4	124,3	- 4,9	120,8	123,8	- 3,0
C(4)	181,8	189,4	172,8	172,6	0,2	173,5	172,3	+ 1,2
C(5)	144,6	137,1	142,0	144,4	- 2,4	140,9	141,7	- 0,8
C(6)	134,0	136,6	119,4	124,3	- 4,9	140,9	141,9	- 1,0

<sup>a)</sup> In THF/(D<sub>8</sub>)THF 4:1.

<sup>b)</sup> In THF/(D<sub>8</sub>)THF 6:1.

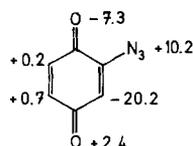
<sup>c)</sup> In (D<sub>6</sub>)DMSO.

ten *p*-Benzochinon zu höherem Feld verschoben (+ M-Effekt) [2]. Damit ergibt sich die in der *Tabelle* angegebene Zuordnung des  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrums von **1**.

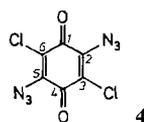
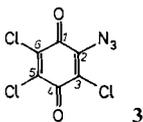
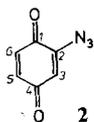
Durch Subtraktion der Verschiebungsanteile des Chlorsubstituenten an C(5) von den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des 2-Azido-5-chlor-1,4-benzochinons können bei Verwendung des von *Höfle* angegebenen Inkrementsatzes [3] die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des 2-Azido-1,4-benzochinons (**2**) berechnet werden (*Tabelle*).

Der Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des *p*-Benzochinons<sup>1)</sup> [3] liefert dann die in dem *Schema* angegebenen Substituenteninkremente der N<sub>3</sub>-Gruppe.

Schema.  $^{13}\text{C}$ -Substituenteninkremente für die N<sub>3</sub>-Gruppe in 2-Azido-1,4-benzochinon (**2**)



Die Brauchbarkeit des Inkrementsatzes wird an zwei Beispielen überprüft (*Tabelle*). Bei 2-Azido-3,5,6-trichlor-1,4-benzochinon (**3**) differieren die experimentellen und berechneten  $\delta$ -Werte zwischen -3,0 und +1,7 ppm. Etwas grössere Abweichungen treten auf bei 2,5-Diazido-3,6-dichlor-1,4-benzochinon (**4**) (4,9 bis +0,2 ppm).



<sup>1)</sup> C(1,4) = 187,0; C(2,3,5,6) = 136,4 ppm.

In beiden Fällen ergibt sich die grösste Differenz bei dem zur  $N_3$ -Gruppe  $\alpha$ -ständigen olefinischen Ring-C-Atom, das jeweils bei höherem Feld absorbiert als dies nach der Inkrementrechnung zu erwarten wäre.

Mit Hilfe eines weiteren Inkrementsatzes für die CN-Gruppe sollte es dann möglich sein, die  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen des als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Dicyanoketen interessanten 2,6-Diazido-3,5-dicyano-1,4-benzochinons zu berechnen bzw. im  $^{13}C$ -NMR.-Spektrum zu identifizieren, wovon aufgrund seiner Zersetzbarkeit bislang noch kein sauberes Spektrum erhalten werden konnte. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen. Weiterhin danken wir der *Basf AG*, der *Bayer AG*, der *Hoechst AG* und der *Fa. Merck* für die Lieferung von Chemikalien.

### Experimenteller Teil

Die  $^{13}C$ -NMR.-Spektren wurden mit einem *Bruker WM 250*-Gerät bei 62,9 MHz in 10-mm-Proberöhrchen aufgenommen. Es wurden gesättigte Lösungen bei 24° vermessen; 1: THF/(D<sub>8</sub>)THF 4:1, 3: THF/(D<sub>8</sub>)THF 6:1, 4: (D<sub>6</sub>)DMSO [2]. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung diente die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels. Es wurden zwischen  $4 \times 10^2$  und  $25 \times 10^3$  Interferogramme mit einer Sweepweite von 15151 Hz akkumuliert und 16 k Datenpunkten akkumuliert. Der Pulswinkel betrug ca. 30°, das Pulsintervall einschliesslich der Acquisitionszeit 2,54 s.

Die untersuchten Verbindungen sind mit Ausnahme von 1 [4] in der Literatur beschrieben: 3: [5], 4: [6].

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Weyler jr., W. C. Duncan & H. W. Moore*, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 6187 (1975).
- [2] *R. Neidlein, W. Kramer & R. Leidholdt*, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [3] *G. Höfle*, *Tetrahedron* 32, 1431 (1976).
- [4] *R. Leidholdt*, gepl. Dissertation, Universität Heidelberg (1983).
- [5] *A. Corczynski*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 35, 1189 (1924).
- [6] *K. Fries & P. Ochwat*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56, 1291 (1923).