

24. ^{13}C -NMR.-Substituenteninkremente der 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}C -NMR. Substituent Increments of the Azido-group in 1,4-Benzoquinones

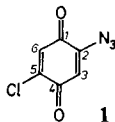
Summary

The empirical substituent increments of the azido-group in 1,4-benzoquinones have been derived from the ^{13}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}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}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}C -NMR.-Spektren führt, ist es wünschenswert, die ^{13}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}C -NMR.-Spektrum aufzunehmen, um daraus einen empirischen Inkrementsatz der 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 N_3 -Gruppe α -ständigen C-Atome werden in 1,4-Benzochinonen ähnlich wie durch eine NH_2 -Gruppe relativ zum unsubstituiert-

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

Verb.:	1 ^{a)}	2	3 ^{b)}		$\Delta\delta$	4 ^{c)}		$\Delta\delta$
	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$		$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	
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

^{a)} In THF/(D₈)THF 4:1.

^{b)} In THF/(D₈)THF 6:1.

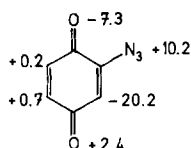
^{c)} In (D₆)DMSO.

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

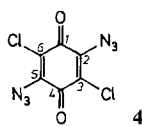
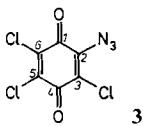
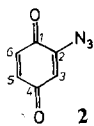
Durch Subtraktion der Verschiebungsanteile des Chlorsubstituenten an C(5) von den ^{13}C -chemischen Verschiebungen des 2-Azido-5-chlor-1,4-benzochinons können bei Verwendung des von Höfle angegebenen Inkrementsatzes [3] die ^{13}C -chemischen Verschiebungen des 2-Azido-1,4-benzochinons (2) berechnet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

Der Vergleich mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen des *p*-Benzochinons¹⁾ [3] liefert dann die in dem *Schema* angegebenen Substituenteninkremente der N₃-Gruppe.

Schema. ^{13}C -Substituenteninkremente für die N₃-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 δ -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).



¹⁾ 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 α -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/(D₈)THF 4:1, 3: THF/(D₈)THF 6:1, 4: (D₆)DMSO [2]. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung diente die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels. Es wurden zwischen 4×10^2 und 25×10^3 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).