

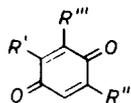
ÜBER DIE CHEMIE SUBSTITUIERTER p-BENZOCHINONE IV
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN SUBSTITUIERTER AMINOCHINONE

W.Schäfer und H.Schlude

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Received in Germany 25 July 1967)

In der III. Mitteilung berichteten wir über die Synthese substituierter p-Benzochinone des Typs I



$R', R'' = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{OC}_6\text{H}_5,$

$R''' = \text{COCH}_3, \text{COOR}, \text{COCF}_3, \text{C}^{\text{H}}=\text{C}^{\text{H}}-\text{COCH}_3$
 $\text{CH}_2\text{OH}, \text{Hal.}$

Ist bei diesen Chinonen R''' ein elektronenabziehender Substituent, (COCH_3 , COOR , COCF_3 usw.), so beobachtet man einen deutlichen Reaktivitätsunterschied zwischen C-3 und C-6 gegenüber nucleophiler Substitution. Durch stufenweisen Austausch der Reste R' und R'' gegen Aminogruppen erhält man C-2-substituierte 3-Amino- bzw. 3.6-Diamino-p-benzochinone. Mit 1 Moläquiv. Amin wird stets R' substituiert. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

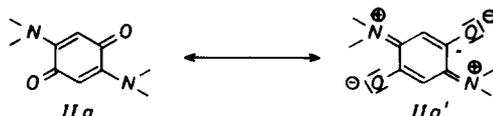
TABELLE 1

Substituierte Amino-p-benzochinone

	R'	NH ₂	NH ₂	NHCH ₃	NH ₂	NHCH ₃	NHC ₆ H ₅	NH(CH ₃) ₂	NH(CH ₃) ₂
	R''	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	NH ₂	NHCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	NH(CH ₃) ₂
	Fp	260°	164°	173°	>300°	197°	177°	123°	180°
	R'	N(CH ₃) ₂	NH ₂						
	R''	N(CH ₃) ₂	OCH ₃						
	Fp	150°	237°						
	R'	N(CH ₃) ₂	NH ₂	NH ₂	NHC ₆ H ₅				
	R''	OCH ₃	NH ₂	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃			
	Fp	129°	270-280°	196°	157°	129°			
	R'	NH ₂	N(CH ₃) ₂						
	R''	N(CH ₃) ₂	NH ₂	OCH ₃	OCH ₃				
	Fp	148°	140°	93°	104°				

Die Lösungen der Chinone I in absol. Methanol werden mit 1 bzw. 2,5 Moläquiv. Amin in absol. Methanol versetzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch (System Chloroform/Aceton 9+1 oder Chloroform/Methanol 9+1) verfolgt. Nach 30-60 Min. ist die Umsetzung vollständig. Die Aminoquinone fallen z.T. aus dem Reaktionsansatz aus; bleiben sie in Lösung, so entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert um. Gemischte Aminoquinone können im Eintopfverfahren dargestellt werden, wenn man unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle die beiden Amine nacheinander zusetzt. Eine Reaktion der Estergruppe mit Aminen haben wir nicht beobachtet. Die Ausbeuten der Aminoquinone liegen zwischen 70% und 90%.

Nach Dähne und Mitarbeitern²⁾ sind unsubstituierte 2,5-Diamino-p-benzochinone als Quadrupol-Merocyanine (IIa \leftrightarrow IIa') mit einem hohen Anteil der dipolaren Struktur IIa' am tatsächlichen Zustand aufzufassen.



Quantenmechanische Berechnungen nach der LCAO-MO-Methode, Protonenresonanzuntersuchungen, IR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse bestätigen diese Auffassung.

Bei den von uns dargestellten unsymmetrisch substituierten Aminochinonen werden die Substituenten Rⁿ teilweise in die Resonanz des Systems einbezogen. Dies wird durch die in Tabelle 2 und 3 zusammengestellten KMR- und IR-Spektren einiger substituerter Aminochinone deutlich. Das 3,6-Di-dimethylamino-2-acetyl-p-benzochinon (IIb, Tabelle 2) zeigt ein dem 2,5-Di-dimethylamino-p-benzochinon (IIa) sehr ähnliches NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum beobachtet man im Bereich um 6 μ drei intensive Absorptionsbanden bei 6,16 μ , 6,37 μ und 6,49 μ . Ungeachtet der Zuordnung dieser Banden zu C=O, C=N und C=C-Valenzschwingungen lehrt das Spektrum, daß die Acetylgruppe in die Resonanz des gesamten Systems im Sinne der mesomeren Grenzstrukturen IIb₁ - IIb₄ einbezogen ist:

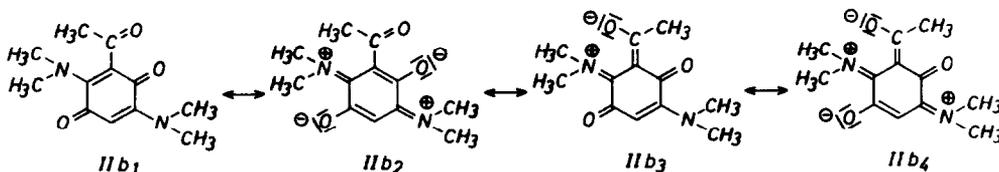
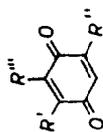


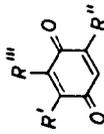
TABELLE 2

Chemische Verschiebungen der Amino-benzochinone
 δ (ppm) in CDCl_3 *

	Substituenten		Chinon-Protonen		Alkyl-Protonen		NH-Protonen		Zit.
	R'	R''	R''	R'''	R'	R''	R'	R''	
IIa	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H		5,32		3,19		2
IIb	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COCH_3		5,35		3,20		
IIc	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	COCH_3		5,76		3,18		
IId	OCH_3	OCH_3	COCH_3		5,90		4,07		
IIe	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COOCH_3		5,39		3,18		
IIIf	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	COOCH_3		5,75		3,18		
<hr/>									
IIIa ⁺	NHCH_3	NHCH_3	H		5,28		2,9		7,75
IIIb ⁺	NHCH_3	NHCH_3	COCH_3		5,47		2,9		13,40
IVa ⁺	NH_2	NH_2	H		5,32		-		7,25-7,4
IVb ⁺	NH_2	NH_2	COOC_2H_5		5,62		-		7,5;9,25
IVc ⁺	NH_2	OCH_3	COOC_2H_5		5,93		-		8,17;8,58
IVd ⁺	NH_2	OCH_3	COCH_3		6,22		-		7,05;9,20
							-		8,93;10,6

* gemessen in d_6 -DMSO
bezogen auf Tetramethylsilan $\delta=0$ (ppm)

TABELLE 3

IR-Spektren der Aminochinone im Bereich 5,5-6,5 μ (gemessen in CH_2Cl_2 cm^{-1} (μ))

Nr.	R'	R''	R'''			
IIb	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COCH_3		1624(6,16)	1570(6,37) 1540(6,49)
IIc	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	COCH_3	1656(6,04)	1610(6,21)	1540(6,49)
IId	OCH_3	OCH_3	COCH_3	1709(5,83)	1634(6,12)	1592(6,28)
IIe	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COOCH_3	1720(5,81)	1608(6,22)	1545-50(6,47-6,45)
IIf	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	COOCH_3	1720(5,81)	1620(6,17)	1565(6,39)
-	OCH_3	OCH_3	COOCH_3	1730(5,78)	1664(6,01)	1598(6,26)

Das NMR-Spektrum des 3,6-Di-dimethylamino-2-carbomethoxy-p-benzochinons (IIe) ist vom gleichen Typus wie das des Chinons IIb. Im IR-Spektrum ist die C=O-Valenzschwingung der Estergruppe bei 5,81 μ nur wenig bathochrom verschoben gegenüber der analogen Absorptionsbande (5,78 μ) des 3,6-Dimethoxy-2-carbomethoxy-p-benzochinons. Die Esterfunktion ist offenbar nicht in die Resonanz des Quadrupol-Merocyanins einbezogen.

Die Aminochinone IIc und II f sind Beispiele für die ebenfalls von Dähne und Mitarbeitern diskutierte Polyen-Polymethinkopplung: $O=C-CH=C-OCH_3 / (CH_3)_2\dot{N}=C-CR=C-O$. Die NMR-, IR- und UV-Daten stimmen mit dieser Auffassung überein.

Bei den Aminochinonen III und IV wird die Resonanz des Quadrupol-Merocyanins durch die Wasserstoffbrückenbindung der Aminogruppen R' gestört.

Die NMR-Spektren wurden mit dem NMR-Spektrometer Varian A 60 die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 225 gemessen.

Herrn Professor Dr. A. Butenandt danken wir für die großzügige Förderung der Arbeit.

- 1) III. Mitteil. W.Schäfer, R.Leute und Hj.Schludt, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- 2) Zusammenfassung: S.Dähne und D.Leupold, Angew. Chemie 78, 1029 (1966).