

SYNTHESE UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 4,6-DIANILINO-  
2-PHENYLCHINOLIN-5,8-CHINON

Alfred Gieren [\*], Friedrich Schanda, Wolfram Schäfer und Christine Falkner,  
Max-Planck-Institut für Biochemie, 8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

(Received in Germany 29 October 1976; received in UK for publication 13 December 1976)

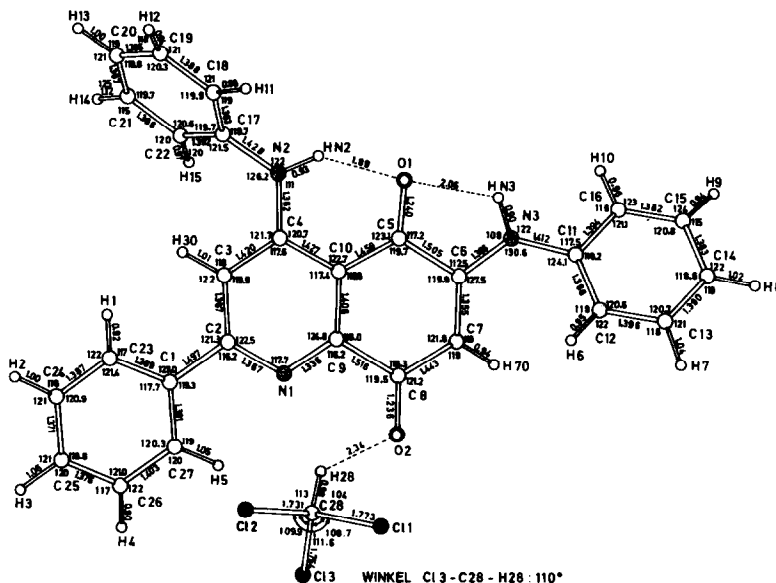


Abb.1: Molekülstruktur von  $C_{27}H_{19}N_3O_2 \cdot CHCl_3$ . Die gemittelten Standardabweichungen der Bindungsabstände betragen 0.009 Å (mit H-Atomen: 0.08 Å), diejenigen der Winkel 0.5° (mit H-Atomen: 5°)

Die Reaktion von 3-Acetyl-2,5-dianilino-1,4-benzochinon (2) mit Benzamidinen liefert Chinazolinchinone [1]. Trägt man jedoch in die Schmelze von N-Phenylbenzamidin (1) bei 120° (2) ein, so entsteht in 54% Ausbeute (3), dessen Struktur durch chemische Reaktionen und spektroskopische Daten nicht eindeutig geklärt werden konnte [2]. Die zweifelsfreie Aufklärung der Struktur lieferte eine Röntgenstrukturanalyse.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  mit einem

Molekül  $\text{CHCl}_3$  pro (3). ( $a=12.41_2$ ,  $b=23.69_5$ ,  $c=8.58_2 \text{ \AA}$ ,  $\beta=93.67^\circ$ ;  $D_{\text{exp}}=1.37 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $Z=4$ ,  $D_{\text{ber}}=1.37 \text{ gcm}^{-3}$ ). Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden 4754 unabhängige Reflexe ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; Ni-Filter;  $\theta_{\text{max}}=70^\circ$ ;  $\theta/2\theta$  Abtastung; 5-Wert-Messung) vermessen. 1273 Reflexe waren unbeobachtet ( $I \leq 2\sigma_I$ ). Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden (Programm PHASDT<sup>[3]</sup>). Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte unter Ein-schluß der H-Atome bei einem R-Wert von 5.5% (beobachtete Reflexe).

Das Chinolinchinongerüst (Abb.1) ist in erster Näherung eben. Da beide Stickstoffatome der Anilinreste in der Ebene ihrer drei Bindungspartner liegen, sind sie  $sp^2$ -hybridisiert. Der Phenylrest an N(2) bildet mit der Ebene des Chinolinchinongerüsts einen Winkel von  $60^\circ$ , der Phenylring an N(3) einen solchen von  $28^\circ$ , wobei die Drehung fast ausschließlich um die Bindung C(17)-N(2), bzw. C(11)-N(3) erfolgt. Der Phenylring an C(2) ist um  $11^\circ$  um C(1)-C(2) verdreht.

Im Chinolinchinongerüst existieren zwei durch Einfachbindungen getrennte  $\pi$ -Resonanzsysteme. Während die Bindungen C(5)-C(6) und C(8)-C(9) mit 1.505 und 1.516  $\text{\AA}$  als reine Einfachbindungen des Typs  $sp^2$ - $sp^2$  anzusehen sind, besitzen alle anderen Bindungen im Chinolinchinongerüst unterschiedlichen Doppelbindungscharakter. Wie die C-N-Bindungsabstände zu den Anilinresten (C(4)-N(2): 1.362  $\text{\AA}$  und C(6)-N(3): 1.366  $\text{\AA}$ ) zeigen, sind die  $p_z$ -Orbitale an den Anilinstickstoffen in die  $\pi$ -Resonanzsysteme des Chinolinchinonbicyklus einbezogen; hingegen ist die  $\pi$ -Resonanz über die C-N-Bindungen zu den Phenylresten weitgehend unterbrochen.

Die Konfiguration an den exozyklischen C-N-Bindungen C(4)-N(2) und C(6)-N(3) wird stabilisiert durch zwei innermolekulare H-Brücken zwischen den N-H-Gruppen als Donor und O(1) als Doppelakzeptor, wobei einmal ein innermolekularer Sechsering, zum anderen ein Fünfring gebildet wird. Das Chloroformmolekül ist über eine schwache Wasserstoffbrücke an das Chinolinchinonmolekül gebunden.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1]: W. Schäfer und C. Falkner, Liebigs Ann. Chem. 1976, im Druck  
 [2]: Diss. C. Falkner, Uni. München, 1975  
 [3]: K. Zechmeister u. W. Hoppe, Z. Kristallogr. **132**, 458, 1970