

CHINONIMINIUMSALZE UND AMINOCHINONMETHIDE

Rudolf Gompper* und Nesrin Sengüler

Institut für Organische Chemie der Universität München

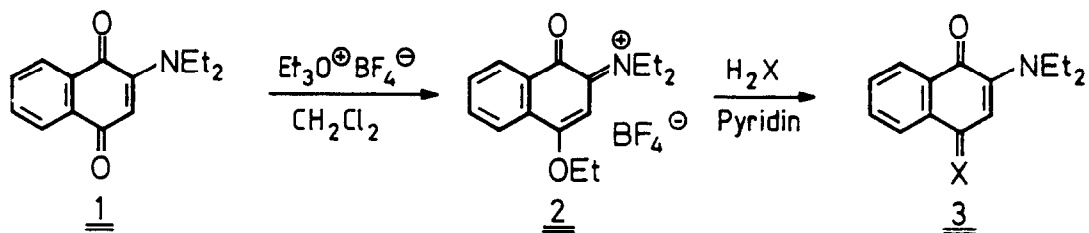
Karlstraße 23, D-8000 München 2

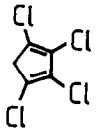
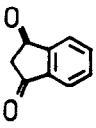
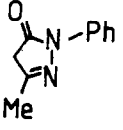
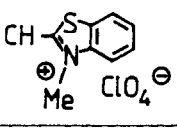
Aminonaphthoquinones and a phenothiazinquinone can be O-alkylated to quinone iminium salts which in turn can be transformed into new quinone methides.

1-Acyl-3-dialkylaminovinyl-ketone setzen sich wie andere β -Aminovinylcarbonylverbindungen mit Alkylierungsmitteln zu 3-Acyl-3-alkoxypropeniminiumsalzen um (O-Alkylierung), die mit sek. Aminen in 1-Acylvinamidiniumsalze umgewandelt werden können¹⁾. Diese 1-acceptorsubstituierten Vinamidiniumsalze reagieren mit Nucleophilen am C-3 und bestätigen damit die Anwendbarkeit des Allopolarisierungsprinzips²⁾ auch bei diesem Typ von Allylkationen. Um Aufschluß über den Einfluß von Acceptorresten auf die Ladungsverteilung und die daraus resultierende Reaktivität cyclischer Vinamidiniumsalze zu erhalten, haben wir versucht, aus Aminochinonen Chinoniminiumsalze herzustellen.

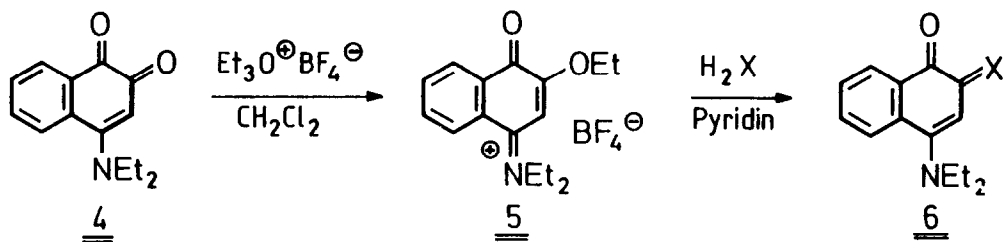
2,5-Diamino-p-benzochinone stellen zwar formal doppelte β -Aminovinyl-ketone dar, doch weisen sie bindungsmäßige Besonderheiten auf ("polymethinische Carbonylgruppen")³⁾. Die Alkylierung von 2,5-Bis-dialkylamino-benzochinonen ist uns tatsächlich auch nicht gelungen, obwohl sie andererseits glatt mit Ketenen, Isocyanaten und Senfölen reagieren⁴⁾. Keine Schwierigkeiten bereitet aber die O-Alkylierung der beiden Naphthochinone 1 und 4, denen der polymethinische Charakter fehlt und in denen die sterische Abschirmung der mit der Aminogruppe konjugierten CO-Gruppe auch schwächer ist. Die gebildeten Chinoniminiumsalze 2 (Ausbeute 85 %, Fp. 128-129°C; UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 265 (4.35), 305 (3.92), 465 nm (3.67)) und 5 (91 %, Fp. 192°C (Zers.); UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 253 (4.16), 300 (4.17), 400 nm (S, 3.35)) zeigen gegenüber vergleichbaren (monocyclischen) 4-Ring-Systemen⁵⁾ die erwartete bathochrome Farbverschiebung. 2 und 5 erlauben zahlreiche Umsetzungen mit prim. Aminen und vor allem methylen-

aktiven Verbindungen in Pyridin. Die Chinonmethide 3a-e und 6a sind deutlich "tiefer" farbig als 1 ($\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$) und 4 ($\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$). Besonders ausgeprägt ist der bathochrome Effekt bei dem in Lösung dunkelgrünen Fulvenderivat 3c. - Die Salze 3f und 6b enthalten jeweils die Kombination eines Cyanin- und Merocyanin-Chromophors.



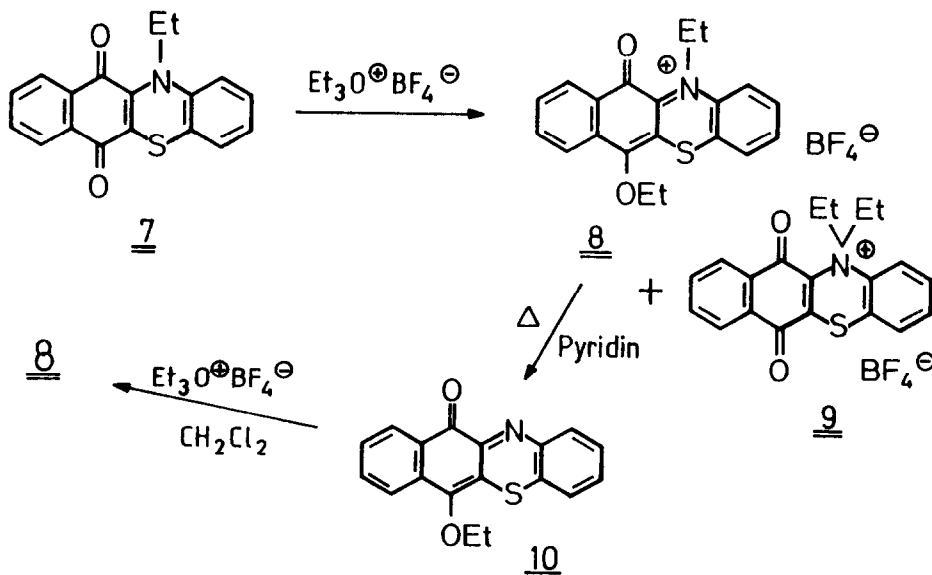
<u>3</u>	X	Ausb. %	Fp (Kp) °C	UV/VIS (CHCl ₃) λ_{\max} [nm] (lg ϵ)
a	C(CN) ₂	65	153-154	255 (4.42), 320 (4.11), 390 (3.87), 540 (4.13)
b	C(CN)CO ₂ Et	34	90-91	255 (4.33), 320 (4.05), 380 (3.73), 553 (4.02)
c		42	> 300	267 (4.06), 355 (3.92), 460 (3.75), 670 (4.29)
d		75	164-165	270 (4.38), 340 (4.10), 400 (2.86), 630 (4.20)
e		55	136-137	255 (4.45), 340 (3.97), 400 (3.75), 620 (3.97)
f		70	223-224	260 (4.30), 355 (3.97), 425 (3.96), 625 (4.41)
g	(OEt) ₂	40	180 (0.01 Torr)	

Wie die Bildung des vinylenhomologen Amidacetals 3g (mit Na-Ethylat in Ether) zeigt, gelingen auch reine Additionen an 2.



<u>6</u>	X	Ausb. %	Fp °C	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (lg ε)
a	C(CN)CO ₂ Et	40	118-119	250 (3.97), 305 (4.20), 575 (4.05)
b		72	195-196	250 (4.37), 284 (4.22), 325 (4.31), 620 (4.33)
c		41	213-214	295 (4.08), 378 (4.31), 560 (4.27)

Die Möglichkeit der O-Alkylierung von Aminochinonen ist nicht nur durch elektronische und sterische Effekte, sondern auch durch die konkurrierende N-Alkylierung eingeschränkt. Aus dem rotvioletteten N-Ethyl-benzo[e]phenothiazin-6,11-quinon 7 (Fp. 196-197°C (Zers.)), UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 280 (4.43), 507 nm



(4.62), hergestellt aus dem blauen Benzo[e]phenothiazin-6,11-chinon (UV/VIS (DMF): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 315 (4.31), 700 nm (3.01)) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat; vgl. das entsprechende N-Methylderivat⁶⁾) erhält man mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat ein orangefarbenes Kristallpulver (86 %), das nach dem ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch von (überwiegend) 8 (O-Alkylierung) und 9 (N-Alkylierung) darstellt. Erhitzt man dieses Gemisch mit Pyridin, so tritt Farbänderung von orangerot nach blau ein und es entsteht (Zugabe von Wasser, Chromatographie an Kieselgel, Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan) 6-Ethoxy-benzo[e]phenothiazin-11-on 10 (79 %, schwarzblaue Kristalle, Fp. 128-130°C; UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 240 (4.35), 312 (4.27), 630 nm (4.08)). Das reine Chinoniminiumsalz 8 (63 %, orangefarbene Kristalle, Fp. 211-212°C (Zers.); UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 260 (4.26), 460 nm (4.64)) entsteht dann aus 10 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

LITERATUR:

- 1) R.Gompper, R.Sobotta, Angew.Chem. 90 (1978), 808; Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978), 760.
- 2) R.Gompper, H.-U.Wagner, Angew.Chem. 88 (1976), 389; Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15 (1976), 321.
- 3) S.Kulpe, Angew.Chem. 93 (1981), 283; Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20 (1981), 271.
- 4) R.Gompper, B.Pöpperl, unveröffentlicht; vgl. B.Pöpperl, Dissertation, Universität München, 1974.
- 5) H.Morck, R.Schmiedel, G.Seitz, Chem.-Ztg. 103 (1979), 188; G.Seitz, Privatmitteilung (1982).
- 6) K.Fries, F.Kerkow, Liebigs Ann.Chem. 427 (1922), 281.

(Received in Germany 25 May 1983)