

Chinon-Amin Reaktionen, 26. Mitt.¹⁾**Zum hypsochromen Effekt der C-3-Debromierung einiger 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone**Hans-Jörg Kallmayer*+ und Wolfgang Fritzen⁺⁺Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

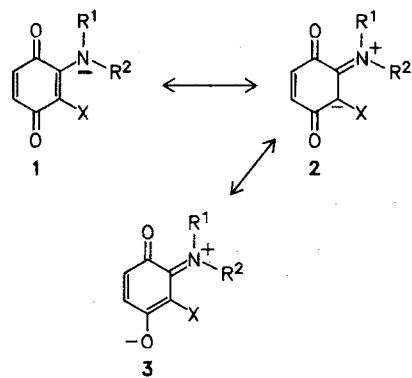
Eingegangen am 1. Oktober 1987

Die blauen 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4a–m** werden am Tageslicht zu den entspr. violetten 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinonen **5a–m** debromiert. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **4a–m** zeigt, daß dieser hypsochrome Effekt nicht zurückzuführen ist auf Änderungen der Elektronendichte des Grundzustandes, sondern des angeregten Zustandes und/oder auf sterische Wechselwirkung zwischen Aminfunktion und C-3-Bromsubstituent.

Quinone-Amine Reactions, XXVI: Concerning the Hypsochromic Effect of the C-3-Debromination of some 2-Amino-3,5,6-tribromo-1,4-benzquinones

The blue 2-amino-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinones **4a–m** are debrominated at C-3 by daylight yielding the violet 2-amino-5,6-dibromo-1,4-benzoquinones **5a–m**. A comparison of the ¹³C-NMR-spectra of **4a–m** with those of **5a–m** shows that this hypsochromic effect is not due to changes of the electron density of the ground state but to that of the excited state and/or to sterical interactions between the amine function and the bromine substituent at C-3.

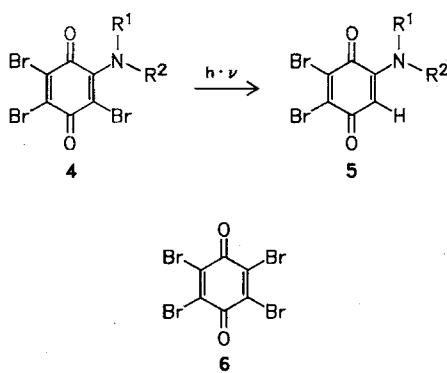
Die rote bis blaue Farbe der 2-Amino-1,4-benzochinone **1** wird als Folge der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Chinonakzeptor und dem Amindonator interpretiert²⁾. Nach IR³⁾ und ¹³C-NMR-Spektren⁴⁾ sowie Röntgenstrukturanalysen⁵⁾ wird diese CT-Wechselwirkung hinreichend repräsentiert durch die mesomere Formulierung **2**, während experimentelle Hinweise auf eine Elektronenverteilung im Sinne der mesomeren Formulierung **3** fehlen.



Bei C-3-substituierten 2-Amino-1,4-benzochinonen beeinflußt auch der aminbenachbarte C-3-Substituent X CT-Wechselwirkung und Farbe elektronisch, entsprechend der Formulierung **2** und seiner Donator/Akzeptorkapazität. Darüber hinaus wird hier auch ein Einfluß der sterischen Wechselwirkung zwischen C-2-Aminfunktion und C-3-Substituent X auf CT-Wechselwirkung und Farbe diskutiert⁶⁾. Mit zunehmender sterischer Hinderung zwischen C-2-Amin-

funktion und C-3-Substituent X soll die C-2/3-Bindung Doppelbindungscharakter verlieren zugunsten eines Einfachbindungsanteiles, womit die gleichzeitig zu beobachtende bathochrome Verschiebung des längstwelligen und fargebenden Absorptionsmaximums erklärt wird.

Das entgegengesetzte Phänomen wird bei 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen **4a–m** beobachtet. Wie die vorgegangene¹⁾ und die vorliegende Mitteilung zeigen, sind sie blau und werden am Tageslicht am aminbenachbarten C-3 zu violetten 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinonen **5a–m** debromiert, in Abhängigkeit vom Aminsubstituenten verschieden schnell und in unterschiedlichen Ausbeuten.



Schema 2: Debromierung von 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen am Tageslicht

Die längstwelligen und fargebenden Absorptionsmaxima der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4a–m** und deren Debromierungsprodukte **5a–m** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

+ Herrn Prof. Dr. C. H. Brieskorn mit allen guten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

++ Teil der Diplomarbeit W. Fritzen, Saarbrücken 1985.

Tab. 1: Längstwellige Absorptionsmaxima der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4a–m** und ihrer Debromierungsprodukte **5a–m**

4/5	NR ^{1,2}	λ_{max} (nm) (log ϵ) (H ₂ CCl ₂) 4	λ_{max} (nm) (log ϵ) (H ₂ CCl ₂) 5	Δ nm 4/5
a		564 (3.45)	537 (3.31)	27
b		586 (3.44)	536 (3.46)	50
c		581 (3.49)	533 (3.45)	48
d		580 (3.48)	531 (3.46)	49
e		569 (3.55)	515 (3.33)	54
f	N(CH ₃) ₂	570 (3.41)	525 (3.26)	45
g	N(C ₂ H ₅) ₂	570 (3.33)	535 (3.43)	35
h	N(C ₃ H ₇) ₂	559 (3.09)	536 (3.23)	23
i	N(C ₄ H ₉) ₂	565 (3.01)	540 (3.39)	25
k	N(C ₅ H ₁₁) ₂	572 (3.25)	540 (3.43)	32
l	N(C ₆ H ₁₃) ₂	571 (3.31)	539 (3.40)	32
m	N(CH ₃) ₂ (C ₄ H ₉)	577 (3.34)	530 (3.35)	47

In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, ob die Debromierung von **4a–m** zu **5a–m** bzw. die formale Bromierung von **5a–m** zu **4a–m** die Elektronendichte der Chinonkohlenstoffe, vor allem die von C-3 im Grundzustand, im ¹³C-NMR-Spektrum erkennbar verändert, oder ob der hypsochrome Effekt der Debromierung bzw. der bathochrome der formalen Bromierung auf eine elektronische Beeinflussung des angeregten Zustandes und/oder auf die sterische Wechselwirkung zwischen Aminfunktion und Bromsubstituenten zurückzuführen ist.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Tetrabrom-1,4-benzochinons **6** zeigt zwei Signale bei 137.5 und 169.5 ppm, die den Kohlenstoffen 2,3,5 und 6 bzw. 1 und 4⁷⁾ zugeordnet werden. Die Aminierung von **6** mit den den Aminsubstituenten von **4/5a–m** in Tab. 1 entsprechenden Aminen **A–M** zu 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen **4a–m** führt in den ¹³C-NMR-Spektren zu teils markanten Verschiebungen dieser Signale, die der mesomeren Formulierung **2** in Schema 1 entsprechen. Da diese strukturelle Vorstellung den Elektronentransfer vom Amindonorator zum Chinonakzeptor jedoch nur angenähert wiedergeben kann, ist in den ¹³C-NMR-Spektren von **4a–m** und **5a–m** die Lage aller Chinonsignale zu beachten. So erfahren die C-5-Signale beim Übergang von **6** zu **4a–m** eine Tieffeldverschiebung von 1.7 bis 5.0 ppm, während die C-6-Signale um 1.5 bis 8.6 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Die C-1/4-Signale sind stets tieffeldverschoben, C-1 um 0.5 bis 1.7 ppm, C-4 um 4.7 bis 7.0 ppm. Die Verschiebung der C-2/3-Signale erfolgt beim Übergang von **6** zu **4a–m** nicht gleichsinnig. Während die C-2-Absorptionen um 11.7 bis 18.7 ppm nach tieferem Feld verschoben sind, erscheinen die C-3-Signale um 25.9 bis 39.7 ppm hochfeldverschoben. Diese C-2/3 Signallagen belegen eine Elektronenverteilung im Sinne der Formulierung **2** in Schema 1

und werden auch bei der Aminierung von Tetrachlor-1,4-benzochinon zu 2,5-Bisamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinonen gefunden⁸⁾. Abb. 1 zeigt als Beispiel das ¹³C-NMR-Spektrum des 2-(4-Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinons (**4d**).

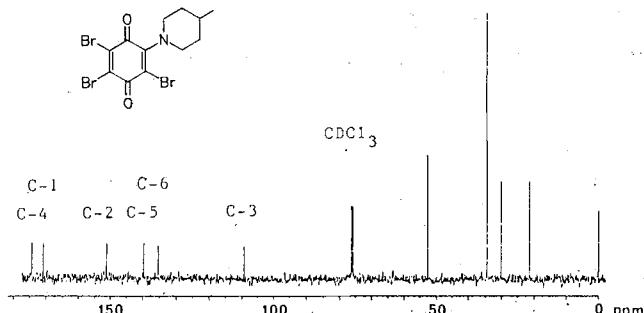


Abb. 1: ¹³C-NMR-Spektrum von **4d** in CDCl₃.

Die aminbenachbarte Debromierung der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4a–m** zu den entsprechenden 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinonen **5a–m** verändert die Lage der C-5/6-Signale nicht gleichsinnig (Tab. 2). Während die C-5/6-Signallage von **4h** nicht verändert wird, erscheinen die C-5-Signale der übrigen Tribromchinone **4a–g** und **i–m** um 1.8 bis 3.3 ppm tieffeldverschoben. Die C-6-Signale von **4e** und **k** erfahren ebenfalls eine Tieffeldverschiebung um 0.3 bis 5.6 ppm, die der übrigen Tribromchinone hingegen eine Hochfeldverschiebung um 0.1 bis 1.4 ppm. Abb. 2 zeigt als Beispiel das ¹³C-NMR-Spektrum des 2-(4-Methyl-piperidino)-5,6-dibrom-1,4-benzochinons (**5d**).

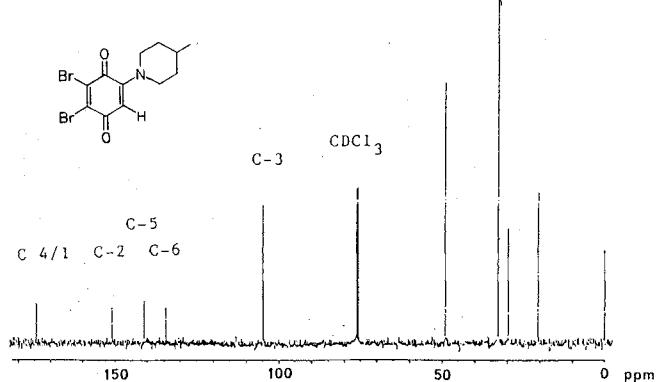


Abb. 2: ¹³C-NMR-Spektrum von **5d** in CDCl₃.

Die Tieffeldverschiebung der C-1-Signale von **4a–m** beträgt 3.6 bis 4.8 ppm und die der C-4-Signale von **4b–m** 1.0 bis 1.7 ppm, während das C-4-Signal von **4a** um 1.0 ppm hochfeldverschoben erscheint. Bei den C-2-Absorptionen von **4b–e** bewirkt die Debromierung eine Tieffeldverschiebung von 0.2 bis 1.4 ppm, bei denen von **4a** und **f–m** eine Hochfeldverschiebung von 0.2 bis 7.2 ppm.

Im Hinblick auf die CT-Formulierung **2** in Schema 1 ist die Verschiebung der C-3-Absorptionen besonders zu beachten. Mit Ausnahme von **4a** werden sie teils nach höherem, teils nach tieferem Feld verschoben, obwohl jede Debromierung einen hypsochromen Effekt bewirkt, wie Tab. 1 zeigt. So sind die C-3-Signale von **5b–h** und **m** um 0.1 bis 10.1 ppm hochfeldverschoben, die von **5i–l** hingegen um 2.9 bis

Tab. 2: Einfluß der Debromierung von **4a–m** zu **5a–m** auf die Lage der C-1–6-Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
4a	170.0	149.6	100.6	176.5	141.0	133.8
5a	174.4	146.8	100.6	175.5	144.0	133.6
4b	171.2	151.9	105.2	174.4	139.4	135.9
5b	175.5	152.1	105.3	175.6	141.9	135.2
4c	170.9	150.9	109.4	174.2	139.7	135.4
5c	175.4	151.5	105.6	175.5	141.9	135.3
4d	171.0	151.0	109.6	174.3	139.8	135.5
5d	175.4	151.8	105.9	175.6	141.8	135.4
4e	171.1	150.0	111.1	174.2	139.7	135.8
5e	175.0	151.4	107.6	175.9	141.5	136.1
4f	170.9	151.3	106.9	174.6	139.9	135.1
5f	174.9	150.3	102.6	175.6	142.7	134.6
4g	170.8	151.3	111.6	174.5	139.2	135.7
5g	174.8	149.0	101.5	175.7	142.5	134.6
4h	171.2	149.2	102.0	174.8	142.5	134.6
5h	174.8	149.0	101.8	175.8	142.5	134.6
4i	171.1	152.0	98.1	174.8	139.7	136.0
5i	174.9	149.4	101.9	175.9	142.7	134.6
4k	170.0	156.2	97.8	174.8	140.4	128.9
5k	174.8	149.0	101.7	175.8	142.7	134.5
4l	171.1	151.9	98.8	174.8	139.5	135.9
5l	174.8	149.0	101.7	175.8	142.6	134.5
4m	170.7	151.7	108.6	174.3	139.4	135.2
5m	174.8	149.8	102.3	175.6	142.6	134.6

3.9 ppm tieffeldverschoben, obwohl die Debromierungen von **4h** und **i** bzw. **4g, k** und **l** ähnliche hypsochrome Verschiebungen der fargebenden Absorptionsmaxima um 25 bzw. 35 nm bewirken. Dies zeigt anschaulich, daß der hypsochrome Effekt der Debromierung von **4a–m** zu **5a–m** bzw. der bathochrome Effekt der formalen Bromierung von **5a–m** zu **4a–m** nicht als Folge der Änderungen von Elektronendichten im Grundzustand interpretiert werden kann. Ursachen dieser Effekte müssen vielmehr Änderungen der Elektronendichten des angeregten Zustandes und/oder sterische Wechselwirkungen zwischen Amin- und Bromsubstituent sein.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte:¹⁾

2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4a–e**¹⁾

2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4f–m**

Die Lösung von 2 mmol Amin **F–M** in 20 ml Dichlormethan wird unter Lichtschutz zur Lösung von 1 mmol Tetrabrom-1,4-benzochinon (**6**) in 60 ml Dichlormethan getropft. Im Kontroll-Dc erscheint nicht umgesetztes Chinon **6** als gelbe Zone, die Zone der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **4f–m** hat eine blaue und die der entspr. 2,5-Bisamino-3,6-dibrom-1,4-benzochinone eine bräunlich-gelbe Farbe, wobei die Rf-Werte in dieser Reihenfolge abnehmen.

2-Dimethylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4f**)

Ausb. 48 mg (12 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan. Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 130 °C. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 387.9, gef. 385 (ms).* – IR(KBr): 2960; 2920; 1685; 1635, 1585; 1550; 1440; 1420; 1260; 1200; 1115; 1035;

* Die Molmassen wurden auf ^{79}Br berechnet

900; 715; 660; 540/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 3.2 (s, 6H, Methyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 44.9 (Aminkohlenstoffe); 106.9 (C-3); 135.1 (C-6); 139.9 (C-5); 151.3 (C-2); 170.9 (C-1); 174.6 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 252 (3.99); 280 (3.86); 328 (3.77); 570 (3.41).

2-Diethylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4g**)

Ausb. 254 mg (66 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan. Blauschwarzes Harz. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 415.9, gef. 413 (ms). – IR (Film): 2980; 2920; 1680; 1590; 1555; 1445; 1190; 1125; 1050; 855; 830; 720; 600/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 1.15 (t, 6H, Methyl-H); 3.45 (q, 4H, Methylen-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.6; 47.0 (Aminkohlenstoffe); 111.6 (C-3); 135.7 (C-6); 139.2 (C-5); 151.3 (C-2); 170.8 (C-1); 174.5 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 250 (sh, 3.92); 305 (3.87); 570 (3.33).

2-Dipropylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4h**)

Ausb. 298 mg (67 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Toluol/Cyclohexan/Aceton (5+5+1). Blauschwarzes Harz. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 444.0, ms nicht bestimmbar. – IR (Film): 2960; 2930; 2880; 1680; 1645; 1590; 1550; 1465; 1440; 1190; 1125; 720; 665; 600/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.8–1.1 (m, 6H, Methyl-H); 1.3–1.9 (m, 4H, N- β -Methylen-H); 3.3–3.6 (m, 4H, N- α -Methylen-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 11.1; 20.6; 55.1 (Aminkohlenstoffe); 102.0 (C-3); 134.6 (C-6); 142.5 (C-5); 149.2 (C-2); 174.8 (C-1); 175.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 248 (sh, 3.91); 312 (3.93); 559 (3.09).

2-Dibutylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4i**)

Ausb. 253 mg (54 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan/Cyclohexan (1+1). Blauschwarzes Harz. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 472.0, gef. 469 (ms). – IR (Film): 2980; 2940; 2870; 1680; 1650; 1590; 1550; 1465; 1440; 1180; 1130; 1040; 770; 735; 720; 665/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, Methyl-H); 0.97 (t, 3H, Methyl-H); 1.2–1.7 (m, 8H, N- β , γ -Methylen-H); 3.39 (t, 2H, N- α -Methylen-H); 3.48 (t, 2H, N- α -Methylen-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.8; 20.1; 30.8; 53.0 (Amin-C); 98.1 (C-3); 136.0 (C-6); 139.7 (C-5); 152.0 (C-2); 171.1 (C-1); 174.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 246 (sh, 3.98); 311 (4.00); 565 (3.01).

2-Dipentylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4k**)

Ausb. 238 mg (48 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan/Cyclohexan (1+1). Blauschwarzes Harz. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 500.1, gef. 497 (ms). – IR (Film): 2960; 2940; 2880; 1685; 1650; 1590; 1555; 1465; 1260; 1180; 1130; 1045; 720; 660/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.7–1.1 (m, 6H, Methylprotonen); 1.1–1.7 (m, 12H, Methylenprotonen); 3.2–3.6 (m, 4H, N- α -Methylenprotonen). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.9; 22.4; 27.0; 29.0; 53.5 (Aminkohlenstoffe); 97.8 (C-3); 128.9 (C-6); 140.4 (C-5); 156.2 (C-2); 170.0 (C-1); 174.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 252 (sh, 3.92); 310 (3.93); 572 (3.25).

2-Dihexylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (**4l**)

Ausb. 262 mg (50 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan/Cyclohexan (1+1). Blauschwarzes Harz. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 528.1, gef. 525 (ms). – IR (Film): 2960; 2930; 2860; 1680; 1650; 1590; 1555; 1470; 1250; 1175; 1130; 1050; 780; 725; 670/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.6–1.0 (m, 6H, Methyl-H); 1.0–1.7 (m, 16H, Methylen-H); 3.1–3.5 (m, 4H, N- α -Methylen-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.9; 22.5; 26.6; 28.6; 31.5; 53.4 (Aminkohlenstoffe); 98.8 (C-3); 135.9

(C-6); 139.5 (C-5), 151.9 (C-2); 171.1 (C-1); 174.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 253 (sh, 3.95); 309 (3.89); 571 (3.31).

2-Butylmethylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (4m)

Ausb. 203 mg (47 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Dichlormethan. Blauschwarzes Harz, das nach 4 Wochen Stehen kristallisiert zu blauschwarzen Kristallen vom Schmp. 68 °C. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}_2$, Molmasse ber. 429.9, gef. 427 (ms). – IR (Film): 2960, 1680; 1550; 1465; 1260; 1180; 1120; 1030; 720; 660; 600/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.8–1.1 (m, 3H, N- δ -Methyl-H); 1.2–1.8 (m, 4H, N- β , γ -Methylen-H); 3.15 (s, 3H, N- α -Methyl-H); 3.50 (t, 2H, N- α -Methylen-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.6; 19.6; 30.2; 42.5; 55.6 (Amin-C); 108.6 (C-3); 135.2 (C-6); 139.4 (C-5); 151.7 (C-2); 170.7 (C-1); 174.3 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 253 (3.96); 302 (3.88); 577 (3.34).

2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone 5a–e¹

2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone 5f–m

2-Dimethylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5f)

Die Lösung von 53 mg 4f in 10 ml Dichlormethan wird nach 58 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Aceton (15+1) aufgearbeitet. Ausb. 8.2 mg (19 % d. Th.) weinrote Kristalle vom Schmp. 87–91 °C. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 309.0, gef. 307 (ms). – IR (KBr): 2960; 2920; 1680; 1610; 1590; 1550; 1430; 1390; 1270; 1120; 1000; 890; 810; 770; 755; 570/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 3.20 (s, 6H, Methyl-H); 5.78 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 42.9 (Amin-C); 102.6 (C-3); 134.6 (C-6); 142.7 (C-5); 150.3 (C-2); 174.9 (C-1); 175.6 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 231 (4.11); 321 (3.87); 525 (3.26).

2-Diethylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5g)

Die Lösung von 300 mg 4g in 30 ml Dichlormethan wird nach 46 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Aceton (15+1) aufgearbeitet. Ausb. 141 mg (58 % d. Th.) weinrote Kristalle vom Schmp. 91 °C. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 337.0, gef. 335 (ms). – IR (KBr): 3020; 2980; 2920; 1675; 1610; 1570; 1550; 1470; 1460; 1425; 1250; 1190; 1120; 1020; 970; 810; 770; 730; 570; 500/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 1.3 (t, 6H, Methyl-H); 3.5 (q, 4H, Methylen-H); 5.8 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 12.5; 47.2 (Amin-C); 101.5 (C-3); 134.6 (C-6); 142.5 (C-5); 149.0 (C-2); 174.8 (C-1); 175.7 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 232 (4.22); 321 (3.98); 535 (3.43).

2-Dipropylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5h)

Die Lösung von 300 mg 4h in 30 ml Dichlormethan wird nach 30 h Stehen am Tageslicht sc mit Toluol/Cyclohexan/Aceton (5+5+1) aufgearbeitet. Ausb. 47.2 mg (19 % d. Th.) tiefviolette Harz. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 365.1, ms nicht bestimmbar. – IR (Film): 2970; 2940; 2880; 1685; 1620; 1590; 1555; 1470; 1430; 1270; 1190; 1130; 1010; 810; 740; 600/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.7–1.1 (m, 6H, Methyl-H); 1.2–1.9 (m, 4H, N- β -Methylen-H); 3.1–3.5 (m, 4H, N- α -Methylen-H); 5.7 (Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 11.2; 20.6; 55.1 (Amin-C); 101.8 (C-3); 134.6 (C-6); 142.5 (C-5); 149.0 (C-2); 174.8 (C-1); 175.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 230 (4.10); 318 (3.82); 536 (3.23).

2-Dibutylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5i)

Die Lösung von 232 mg 4i in 30 ml Dichlormethan wird nach 30 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Cyclohexan/Aceton (10+10+1) aufgearbeitet. Ausb. 19.7 mg (10 % d. Th.) tiefviolette Harz. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 393.1, gef. 391 (ms). – IR (Film): 2960; 2940; 2880; 1685; 1620; 1590; 1555; 1470; 1430; 1270; 1190; 1130;

1020; 810; 775; 735; 600/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.8–1.1 (m, 6H, Methyl-H); 1.1–1.7 (m, 8H, N- β , γ -Methylen-H); 3.1–3.5 (m, 4H, N- α -Methylen-H); 5.75 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.8; 20.2; 29.4; 53.3 (Amin-C); 101.9 (C-3) 134.6 (C-6); 142.7 (C-5); 149.4 (C-2); 174.9 (C-1); 175.9 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 233 (4.16); 319 (3.90); 540 (3.39).

2-Dipentylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5k)

Die Lösung von 235 mg 4k in 30 ml Dichlormethan wird nach 30 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Cyclohexan/Aceton (10+10+1) aufgearbeitet. Ausb. 55.4 mg (28 % d. Th.) tiefviolette Harz. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 421.2, gef. 419 (ms). – IR (Film): 2960; 2940; 2880; 1685; 1620; 1590; 1555; 1465; 1425; 1280; 1260; 1170; 1130; 1015; 810; 775; 670/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.7–1.1 (m, 6H, Methyl-H); 1.1–1.6 (m, 12H, Methylen-H); 3.2–3.6 (m, 4H, N- α -Methylen-H); 5.75 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.9; 22.4; 27.0; 29.1; 53.5 (Amin-C); 101.7 (C-3); 134.5 (C-6); 142.7 (C-5); 149.0 (C-2); 174.8 (C-1); 175.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 234 (4.20); 250 (4.09); 322 (3.93); 540 (3.43).

2-Dihexylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5l)

Die Lösung von 260 mg 4l in 25 ml Dichlormethan wird nach 30 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Cyclohexan/Aceton (10+10+1) aufgearbeitet. Ausb. 97.5 mg (44 % d. Th.) tiefviolette Harz. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 449.2, gef. 447 (ms). – IR (Film): 2960; 2930; 2860; 1685; 1620; 1590; 1555; 1465; 1270; 1170; 1130; 1035; 810; 775/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.7–1.1 (m, 6H, Methyl-H); 1.1–1.6 (m, 16H, Methylen-H); 3.2–3.6 (m, 4H, N- α -Methylen-H); 5.75 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.9; 22.6; 26.6; 27.3; 31.7; 53.5 (Amin-C); 101.7 (C-3); 134.5 (C-6) 142.6 (C-5); 149.0 (C-2); 174.8 (C-1); 175.8 (C-4). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 230 (4.24); 240 (4.09); 320 (3.95); 539 (3.40).

2-Butylmethylamino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5m)

Die Lösung von 222 mg 4m in 35 ml Dichlormethan wird nach 64 h Stehen am Tageslicht sc mit Dichlormethan/Aceton (30+1) aufgearbeitet. Ausb. 103 mg (57 % d. Th.) weinrote Kristalle vom Schmp. 66 °C. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_2$, Molmasse ber. 351.0, gef. 349 (ms). – IR (KBr): 2950; 2920; 2860; 1675; 1620; 1590; 1550; 1460; 1405; 1265; 1175; 1120; 1075; 1005; 890; 815; 775; 600; 535/cm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 0.9–1.2 (m, 3H, N- δ -Methyl-H); 1.2–1.9 (m, 4H, N- β , γ -Methylen-H); 3.1 (s, 3H, N- α -Methyl-H); 3.5 (t, 2H, N- α -Methylen-H); 5.8 (s, 1H, Chinon-C-3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 100 MHz): δ (ppm) = 13.8; 20.0; 29.8; 41.0; 54.8 (Aminkohlenstoffe); 102.3 (C-3); 134.6 (C-6); 142.6 (C-5); 149.8 (C-2); 174.8 (C-1); 175.6 (C-4). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$) = 232 (4.19); 320 (3.92); 530 (3.35).

Literatur

1. 25. Mitt.: Kallmayer, H.-J., Fritzen, W., Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 769 (1987).
2. J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, S. 172 ff., London, New York 1976.
3. K. Wallenfels und W. Draber, Tetrahedron 20, 1889 (1964).
4. R. Radeglia und S. Dähne, Z. Chem. 13, 474 (1973).
5. S. Kulpe, J. prakt. Chem. 312, 909 (1970).
6. K.-Y. Chu und J. Griffiths, J. Chem. Soc. Perkin I 1978, 1083.
7. R. Neidlein, W. Kramer und R. Leidholdt, Helv. Chim. Acta 66, 2285 (1983).
8. St. Berger und A. Rieker, Tetrahedron 28, 3123 (1972). [Ph 419]