# Archiv der Pharmazie

320. Band September 1987

Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 769--775 (1987)

Chinon-Amin Reaktionen, 25. Mitt.<sup>1)</sup>

# 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone und ihre Labilität am Tageslicht

Hans-Jörg Kallmayer\* und Wolfgang Fritzen+

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken Eingegangen am 5. November 1986

Tetrabrom-1,4-benzochinon (2) reagiert mit den Aminen A-F zu blauen 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen **3a-f**, die sc isoliert werden. Die gleichzeitig entstehenden bräunlich-gelben 2,5-Bisamino-3,6dibrom-1,4-benzochinone **4a-f** sind nicht Gegenstand dieser Mitteilung. Die Aminochinone **3a-f** sind am Tageslicht instabil und werden in Abhängigkeit von ihrer Aminfunktion verschieden schnell am aminbenachbarten C-3 debromiert. Die dabei entstehenden violetten 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone **5a-e** sind nach dc Untersuchungen der Reaktionsansätze nicht aus 2,3-Dibrom-1,4-benzochinone (6) und den Aminen A-F zu erhalten. 2-Amino-3,5,6-tribrom- und 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone sind mit Ausnahme der beiden von uns beschriebenen Derivate des Desipramins (1) bislang unbekannt.

# Quinone-Amine Reactions, xxv: 2-Amino-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinones and their instability in daylight

Tetrabromo-1,4-benzoquinone (2) reacts with the amines A-F to give the blue 2-amino-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinones **3a-f**, which were isolated by column chromatography. Additionally, the brownish yellow 2,5-diamino-3,6-dibromo-1,4-benzoquinones **4a-f** are formed. All 2-amino-3,5,6-tribromo-1,4benzoquinones (**3a-f**) are unstable in daylight. Debromination from the amine-neighboring C-3 gives the 2-amino-5,6-dibromo-1,4-benzoquinones **5a-e**. The rate of debromination depends on the nature of the amine function. Analysis by thin-layer chromatography indicates that the reaction between 2,3-dibromo-1,4-benzoquinone (**6**) and the amines A-f does not yield **5a-e**. 2-Amino-3,5,6-tribromo- and 2-amino-5,6dibromo-1,4-benzoquinones were previously unknown, except for derivatives of Despiramine (1).

Die chromatografische Aufarbeitung der Lösung des Tribrom-1,4-benzochinon-Derivates 3 des Psychopharmakons Desipramin (1) in  $CH_2Cl_2$  hat gezeigt, daß 3 am Tageslicht bei Raumtemp. selektiv am aminbenachbarten C-3 zum entspr. 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon 5 debromiert wird<sup>2</sup>). Wie die vorliegende Mitt. zeigt, sind

0365-6233/87/0909-769 \$ 02.50/0

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987

auch die Aminochinon-Derivate **3a–e** der in Tabelle 1 aufgeführten Amine **A–F** am Tageslicht instabil und werden in der gleichen Weise debromiert. Die dabei entstehenden 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone **5a–e** sind mit Ausnahme des erwähnten Desipramin-Derivates bislang unbekannt und können auch bei chromatografischer Aufarbeitung nicht als Reaktionsprodukt von 2,3-Dibrom-1,4-benzochinon (6) mit den Aminen A–F nachgewiesen werden.



# 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone 3a-f

Die zu debromierenden 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **3a-f** werden aus 2 und den Aminen **A-F** hergestellt und sind, wie ihre debromierten Derivate **5a-e**, mit den entspr. Kleinbuchstaben gekennzeichnet; aus den Ansätzen der Amine **G-M** wurden keine Produkte isoliert.

Tab. 1: Amine A-M, die mit Tetrabrom-1,4-benzochinon (2) umgesetzt wurden.

<ul> <li>A Pyrrolidin</li> <li>B 2-Methyl-piperidin</li> <li>C 3-Methyl-piperidin</li> <li>D 4-Methyl-piperidin</li> <li>E Morpholin</li> <li>F Piperazin</li> </ul>	<ul> <li>G 4-Chlor-anilin</li> <li>H 4-Brom-anilin</li> <li>I 4-Dimethylamino-anilin</li> <li>K 4-Methyl-anilin</li> <li>L 4-Methoxy-anilin</li> <li>M 2,5-Dimethoxy-anilin</li> </ul>
--	--

Die Aminierung von 2 ist noch nicht näher untersucht<sup>3)</sup> und führt nach unseren dc Untersuchungen immer zu 2-Amino-3,5,6-tribrom- und 2,5-Bisamino-3,6-dibrom-1,4benzochinonen 3/4a-f. Es ist vorteilhaft, die Amine A-F mit 2 im Molverhältnis 2:1 umzusetzen, was im Hinblick auf den entstehenden Bromwasserstoff interpretiert werden kann. Aus den prim. Arylaminen G-M in Tabelle 1 entstehen jedoch auch unter diesen günstigen Bedingungen die entspr. Monoaminochinone 3 in so geringen Ausbeuten, daß diese zwar dc erkennbar, aber nicht sc isolierbar sind. Hauptprodukte sind hier wie bei vielen Umsetzungen von 2 mit Aminen Bisaminochinone 4, von denen einige mit anderen Aminfunktionen beschrieben sind<sup>4-6)</sup>.

Die blauen 2-Aminochinone **3a-f** haben bei Verwendung der angegebenen Fließmittel auf Kieselgel höhere Rf-Werte als die bräunlich-gelben Bisaminochinone **4a-f** und können sc isoliert werden. Ihre IR-Spektren zeigen zwischen 1500 und 1700/cm das für 2-Amino-1,4-benzo- und -naphthochinone typische Signalmuster. Die nicht äquivalenten Carbonylfunktionen absorbieren bei 1640 und 1680/cm, während das weniger intensive Signal der C-2/3-Doppelbindung bei 1600/cm erscheint. Das Signal bei 1550/cm ist stets von hoher Intensität und wird der Enaminon-Struktur zugeordnet. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind aufgrund fehlender Chinon-H nur zur Identifizierung des Aminsubstituenten geeignet und erlauben keine Unterscheidung zwischen **3a-f** und **4a-f**. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind einander recht ähnlich und zeigen im Bereich 18-60 ppm die Signale des C-2-Aminsubstituenten, während die sechs Chinon-Signale bei 100-180 ppm erscheinen. Die Massenspektren zeigen alle einen Molpeak und charakterisieren die isolierten Verbindungen eindeutig als 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **3a-f**, vor allem im Hinblick auf ihre leichte Debromierung am Tageslicht und die gleichzeitig entstehenden 2,5-Bisamino-3,6-dibrom-1,4benzochinone **4a-f**, die zwar isoliert wurden, aber nicht Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sind. Unsere Vorstellung zur Fragmentierung von **3a-f** ist in Schema 2 für die isomeren 2-(Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **3b-d** formuliert.



Schema 2: Fragmentierung der isomeren 2-(Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone 3b-d

Alle Spektren zeigen alternative Br $-/CH_3$ -Abspaltung, die bei **3b-d** über m/z 360 und m/z 424 zum Fragment m/z 345 führt. Im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Farbe der 2-Amino-3,5,6-tribrom-/5,6-dibrom-1,4-benzochinone haben wir das dem Fragment m/z 345 entspr. 2-Piperidino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon synthetisiert. Da die entsprechenden Fragmente seines MS auch in den Spektren von **3b-d** zu finden sind, werden **3a-f** wahrscheinlich, wie in Schema 2 formuliert, bevorzugt am aminbenachbarten C-3 debromiert. Im Unterschied zu den nachfolgend beschriebenen 2-Amino-5,6-dibrom-1,4benzochinonen **5a-e**, zeigen **3a-f** eine  $\alpha$ -Fragmentierung des Bruchstücks m/z 424 zu einem Fragment m/z 371.

## 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone 5a-f

Die blauen, in  $CH_2Cl_2$  gelösten 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone **3a-e** sind am Tageslicht unbeständig und debromieren zu den violetten 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinonen **5a-f**. Die Debromierung kann anhand der unterschiedlichen Farben leicht dc verfolgt werden, und ihre Geschwindigkeit variiert mit dem Aminsubstituenten. So ist 2-Pyrrolidino-chinon **3a** schon nach 3 h zu einem deutlich größeren Anteil debromiert als das 2-Morpholino-chinon **3e** nach 290 h. Die Beständigkeit der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone wird also auffallend durch den Aminsubstituenten bestimmt. Auch das 2-Piperazino-chinon **3f** ist am Tageslicht instabil, doch entsteht aus ihm kein 2-Piperazino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon **(5f)**, sondern in guter Ausbeute eine kristalline, farblose Verbindung, die noch nicht untersucht ist. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten von **3f** scheint dessen NH-Funktion zu sein, denn seine N-Alkyl- und N-Carboxyethyl-Derivate debromieren am Tageslicht wieder zu den entspr. 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinonen.

Die sc isolierten 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone **5a-e** unterscheiden sich in ihren IR-Spektren nur wenig von den entspr. 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen **3a-e**. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hingegen ist die Debromierung deutlich am Chinon-C-3-H bei 5.8–6.0 ppm zu erkennen. Dieses Signal und seine Lage zeigen<sup>7</sup>), daß es sich bei den Debromierungsprodukten um 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone handelt und schließen die alternative bzw. zusätzliche Debromierung von C-5 und/oder C-6 aus.

In ihren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterscheiden sich die Dibromchinone **5a-e** von Tribromchinonen **3a-e** in dem um 1-5 ppm hochfeldverschobenen C-3-Chinonsignal und in dem bei tieferem Feld fast mit dem C-4-Signal zusammenfallenden C-1-Chinonsignal. Die MS von **5a-e** zeigen die gleiche Fragmentierung wie **3b-d** (Schema 2). Unsere Untersuchungen sollten Aufschluß geben über die Stabilität der 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinone gegenüber Tageslicht. Darüber hinaus haben wir das hier nicht beschriebene 2-(Diethylamino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon mit einer 100 Watt Osramlampe bestrahlt: dieses Chinon war schon nach 4 h praktisch quantitativ und ohne dc erkennbare Nebenprodukte C-3 debromiert. Sollten laufende Untersuchungen bei weiteren 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinonen zu gleichen oder ähnlichen Ergebnissen führen, so wäre die Aminierung von Tetrabrom-1,4-benzochinon und die nachfolgende Photodebromierung ein allgemeines Prinzip zur Herstellung der bislang nicht zugänglichen 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone.

#### **Experimenteller** Teil

#### Allgemeine Angaben und Geräte

DC: Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 mm, "Merck". – SC: Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, "Merck". Alle chromatografischen Trennungen unter Lichtschutz. – IR-Spektren: IR-Spektrophotometer 398 Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (60 MHz): High Resolution NMR-Spectrometer R-24 Hitachi/Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: AM-400 Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 311; CH 7. 1 mmol Tetrabrom-1,4-benzochinon (2) in 60 ml  $CH_2Cl_2$  wird langsam und unter Lichtschutz mit 2 mmol Amin A-F in 20 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. dc-Kontrolle zeigt nicht umgesetztes Chinon als gelbe Zone, die Zone des 2-Amino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinons 3 ist blau und die des 2,5-Bisamino-3,6-dibrom-1,4-benzochinons 5 bräunlich-gelb, wobei die Rf-Werte in dieser Reihenfolge abnehmen.

#### 2-Pyrrolidino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3a)

Ausb. 170 mg (41 % d.Th.) nach 0.5 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit  $CH_2Cl_2/Aceton (9+1)$ . Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 165°.  $C_{10}H_8Br_3NO_2$ , Molmasse ber. 413.9, gef. 412 (M<sup>+</sup> + 1, ms). – IR (KBr): 2980; 2940; 1690; 1620; 1590; 1520; 1450; 1260; 1250; 1190; 1160; 1050; 1030; 890; 860; 775; 720; 685; 610; 550; 460/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.93–1.99 (m, 4H, N- $\beta$ -Methylen-H), 3.87–3.94 (m, 4H, N- $\alpha$ -Methylen-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 25.7, 54.9 (Amin-C), 100.6 (C-3), 133.8 (C-6), 141.0 (C-5), 149.6 (C-2), 170.0 (C-1), 176.5 (C-4). – UV/ Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 244 (4.10), 253 (4.08), 261 (4.06), 269 (3.99), 301 (4.05), 564 (3.45).

#### 2-(2-Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3b)

Ausb. 150 mg (34 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Cyclohexan/Aceton (20+1). Blauschwarzes Harz.  $C_{12}H_{12}Br_3NO_2$ , Molmasse ber. 442.0, gef. 442 (M<sup>+</sup>+1, ms). – IR (Film): 2940; 2860; 1680; 1645; 1590; 1545; 1450; 1400; 1250; 1170; 1125; 1040; 720; 670/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 1.27 (d, 3H, Methyl-H), 1.50–1.80 (m, 6H, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -Methylen-H), 3.13–3.26 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.58–3.73 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 4.05–4.26 (m, 1H, Methin-H), – <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 18.0; 18.9; 27.1; 30.8; 49.0; 54.6 (Amin-C), 105.2 (C-3), 135.9 (C-6), 139.4 (C-5), 151.9 (C-2), 171.2 (C-1), 174.4 (C-4). – UV/Vis(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 259 (3.97, 282 (sh, 3.89), 336 (sh, 3.60), 586 (3.44).

#### 2-(3-Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3c)

Ausb. 163 mg (37 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Cyclohexan/Aceton (20+1). Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 81°.  $C_{12}H_{12}Br_3NO_2$ , Molmasse ber. 442.0, gef. 439 (ms). – IR (KBr): 2920; 2840; 1680; 1645; 1630; 1590; 1550; 1440; 1250; 1170; 1130; 1055; 1030; 720; 670/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.85–0.95 (breit, 3H, Methyl-H), 1.10–1.25 (m, 1H, Methin-H), 1.70–1.95 (m, 4H, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -Methylen-H), 2.77–2.90 (breit, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.10–3.25 (breit, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.57–3.72 (breit, 2H, N- $\alpha$ -Methylen-H). – <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 18.8; 26.1; 32.1; 32.3; 53.0; 59.8 (Amin-C), 109.4 (C-3), 135.4 (C-6), 139.7 (C-5), 150.9 (C-2), 170.9 (C-1), 174.2 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 258 (4.01), 278 (sh, 3.90), 335 (3.69), 581 (3.49).

#### 2-(4-Methyl-piperidino)-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3d)

Ausb. 220 mg (50 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit Cyclohexan/Aceton (20+1). Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 99°.  $C_{12}H_{12}Br_3NO_2$ , Molmasse ber. 442.0, gef. 439 (ms). – IR (KBr): 2920; 2860; 1685; 1675; 1645; 1635; 1590; 1555; 1445; 1400; 1260; 1180; 1130; 1050; 720; 660/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 1.00 (d, 3H, Methyl-H), 1.44 (m, 2H, N-β-Methylen-H), 1.60–1.72 (m, 1H, Methin-H), 1.72–1.80 (m, 2H, N-β-Methylen-H), 3.25 (m, 2H, N-α-Methylen-H), 3.73 (m, 2H, N-α-Methylen-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 21.7; 30.3; 34.9; 52.8 (Amin-C), 109.6 (C-3), 135.5 (C-6), 139.8 (C-5), 151.0 (C-2), 171.0 (C-1), 174.3 (C-4). – UV/ Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ max (nm) (log ε) = 257 (4.02), 278 (sh, 3.90), 334 (3.70), 580 (3.48).

# 2-Morpholino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3e)

Ausb. 82.6 mg (19 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (9+1). Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 141°. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, Molmasse ber. 429.9, gef. 427 (ms). – IR (KBr): 2910; 2870; 1670; 1630; 1590; 1550; 1440; 1265; 1235; 1180; 1155; 1110; 1050; 885; 870;770; 715; 655; 500/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 60 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.5–3.7 (m, 4H, N-α-Methylen-H), 3.7–4.0 (m, 4H, N-β-Methylen-H).– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 52.3, 67.3 (Amin-C), 111.1 (C-3), 135.8 (C-6), 139.7 (C-5), 171.1 (C-1), 174.2 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\epsilon$ ) = 256 (4.01), 343 (3.74), 569 (3.55).

# 2-Piperazino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon (3f)

Ausb. 44 mg (10 % d. Th.) nach 2 h Reaktionszeit und sc Isolierung mit  $CH_2Cl_2$ . Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 240°.  $C_{10}H_9Br_3N_2O_2$ , Molmasse ber. 428.9, ms-Bestimmung nicht durchführbar. – IR (KBr): 2920; 1680; 1630; 1570; 1540; 1435; 1405; 1350; 1340; 1275; 1230; 1165; 1135; 1050; 1035; 1000; 890; 770; 715; 660; 600; 540; 470/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 60 MHz): δ (ppm) = 2.4–2.6 (m, 4H, N-β-Methylen-H), 3.2–3.3 (m, 4H, N-α-Methylen-H): – UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 257 (4.06), 333 (3.86), 580 (3.57).

# 2-Amino-5,6-dibrom-1,4-benzochinone 5a-e

# 2-Pyrrolidino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5a)

210 mg **3a** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nach 4 h Stehen am Tageslicht (Duran) sc mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (15+1) aufgearbeitet. Ausb. 97 mg (75 % d. Th.) dunkelviolette Kristalle, die zwischen 125 und 131° unter Zers. schmelzen. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Molmasse ber. 335.0, gef. 333 (ms). – IR (KBr): 2980; 2960; 1680; 1610; 1590; 1550; 1450; 1415; 1260; 1170; 1100; 1050; 1010; 880; 800; 770; 535; 460/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 1.95–2.05 (m, 4H, N-β-Methylen-H), 3.2–3.5 (m, breit, 2H, N-α-Methylen-H), 3.7–4.0 (m, breit, 2H, N-α-Methylen-H), 5.68 (s, 1H, Chinon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 28.7; 50.4 (Amin-C), 100.6 (C-3), 133.6 (C-6), 144.0 (C-5), 146.8 (C-2), 174.4 (C-1), 175.5 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ max (nm) (log ε) = 234 (4.11), 322 (3.83), 537 (3.31).

# 2-(2-Methyl-piperidino)-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5b)

150 mg **3b** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nach 100 h Stehen am Tageslicht sc mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Ausb. 55.2 mg (45 % d. Th.) rotbraune Kristalle vom Schmp. 89°. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Molmasse ber. 363.1, gef. 361 (ms). – IR (KBr): 2940; 2860; 1685; 1620; 1595; 1560; 1425; 1280; 1170; 1125; 1035; 1010; 860; 820; 775; 730; 705; 560; 495/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.30 (d, 3H, Methyl-H), 1.55–1.90 (m, 6H, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -Methylen-H), 3.17 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.68 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 4.21 (m, 1H, Methin-H), 5.93 (s, 1H, Chinon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 14.2; 17.5; 24.4; 29.6; 43.3; 51.7 (Amin-C), 105.3 (C-3), 135.2 (C-6), 141.9 (C-5), 152.1 (C-2), 175.5 (C-1), 175.6 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 234 (4.19), 325 (3.89), 536 (3.46).

# 2-(3-Methyl-piperidino)-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5c)

162 mg **3c** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nach 114 h Stehen am Tageslicht sc mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Ausb. 50 mg (37 % d. Th.) rotbraune Kristalle vom Schmp. 103°. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Molmasse ber. 363.1, gef. 361 (ms). – IR (KBr): 2940; 2860; 1680; 1620; 1590; 1555; 1455; 1445; 1410; 1280; 1250; 1170; 1135; 1010; 875; 855; 820; 775; 755; 705; 550; 490/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (d, 3H, Methyl-H), 1.18 (m, 1H, Methin-H), 1.58–1.90 (m, 4H, N- $\beta$ , γ-Methylen-H), 2.65 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 2.94 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.78 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 3.86 (m, 1H, N- $\alpha$ -Methylen-H), 5.92 (s, 1H, Chinon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 17.9; 24.1; 30.3; 31.7;

49.3; 56.1 (Amin-C), 105.6 (C-3), 135.3 (C-6), 141.9 (C-5), 151.5 (C-2), 175.4 (C-1), 175.5 (C-4). – UV/ Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  max (nm) (log  $\varepsilon$ ) = 234 (4.18), 325 (3.89), 533 (3.45).

#### 2-(4-Methyl-piperidino)-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5d)

220 mg **3d** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nach 110 h Stehen am Tageslicht sc mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Ausb. 70 mg (39 % d. Th.) rotbraune Kristalle vom Schmp. 88°. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Molmasse ber. 363.1, gef. 363. – IR(KBr): 3060; 2980; 2930; 2870; 1680; 1640; 1600; 1555; 1435; 1400; 1285; 1240; 1135; 1045; 1010; 865; 780; 720; 630; 560; 495/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 0.98 (d, 3H, Methyl-H), 1.34 (m, 2H, N-β-Methylen-H), 1.64–1.73 (m. 1H, Methin-H), 1.73–1.82 (m, 2H, N-β-Methylen-H), 2.98 (m, 2H, N-α-Methylen-H), 3.92 (m, 2H, N-α-Methylen-H), 5.94 (s, 1H, Chinon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 20.5; 29.7; 32.9; 49.1 (Amin-C), 105.9 (C-3), 135.4 (C-6), 141.8 (C-5), 151.8 (C-2), 175.4 (C-1), 175.6 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ max (nm) (log ε) = 234 (4.20), 325 (3.92), 531 (3.46).

## 2-Morpholino-5,6-dibrom-1,4-benzochinon (5e)

80 mg **3e** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nach 290 h Stehen am Tageslicht sc mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (15+1) aufgeabbeitet. Ausb. 23 mg (35 % d. Th.) rotbraune Nadeln vom Schmp. 166°. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, Molmasse ber. 351.0, gef. 349 (ms). – IR (KBr): 3060; 2980; 2920; 2860; 1670; 1635; 1595; 1550; 1445; 1390; 1285; 1245; 1170; 1140; 1120; 1040; 1005; 890; 855; 780; . 715; 630; 495/cm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 3.42–3.47 (m, 4H, N-α-Methylen-H), 3.80–3.85 (m, 4H, N-β-Methylen-H), 5.95 (Chinon-C-3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 400 MHz): δ (ppm) = 49.4; 66.2 (Amin-C), 107.6 (C-3), 136.1 (C-6), 141.5 (C-5), 151.4 (C-2), 175.0 (C-1), 175.9 (C-4). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ max (nm) (log ε) = 230 (4.16), 327 (3.90), 515 (3.33).

## Literatur

- + Teil der Diplomarbeit W. Fritzen, Saarbrücken 1985.
- 1 24. Mitt.: H.-J. Kallmayer und Chr. Tappe, Dtsch. Apoth. Ztg. 126, 11 (1986).
- 2 H.-J. Kallmayer und Chr. Tappe, Pharmazie, im Druck.
- 3 H. Ulrich und R. Richter, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 1. Aufl., Bd. 7/3a, S. 437, Stuttgart 1977.
- 4 K. Wallenfels und W. Draber, Liebigs Ann. Chem. 667, 55 (1963).
- 5 R. Foster, N. Kulevsky und D. Wanigasekera, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 1318.
- 6 Ger. Pat 963, 153 (1957); C. A. 53, 13173 (1959).
- 7 W. Brügel, Handbook of NMR-Spectral Parameters, 1. Aufl., Bd. 1, S. 81, London 1979.

[Ph 286]