

wendig^[5]. Zur Oxidation der bei der 1,4-Addition intermediately entstehenden substituierten Hydrochinone wurde Sauerstoff in Gegenwart von Kupfersulfat empfohlen^[6, 7]; die Methode ist jedoch nur mit sekundären Alkylaminen erfolgreich. 4,5-Dianilino-1,2-benzochinon entsteht aus Brenzatechin in Anwesenheit von Anilin mit Silberoxid in Eisessig^[8].

Wir fanden, daß die Darstellung substituierter 2,5-Bis(arylmino)-1,4-benzochinone (1) mit hoher Ausbeute und Reinheit durch Oxidation der (2) entsprechenden Hydrochinone mit Natriumjodat in Anwesenheit der Amine gelingt (Tabelle 1).

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Lösung von 0.1 mol Hydrochinon und 0.22 mol Arylamin wird in 2 bis 3 Liter Methanol/Wasser (Menge und Mischungsverhältnis richten sich nach der Löslichkeit der Komponenten) mit 0.3 mol Natriumjodat 5 bis 20 Std. stürmisch gerührt, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Man saugt vom Niederschlag ab, trocknet und kristallisiert aus Alkohol um.

Tabelle 1. Durch oxidative Aminierung dargestellte 2,5-Bis(arylmino)-1,4-benzochinone (1).

R ¹	R ² =R ³	Zers.-P. (°C)	Ausb. (%)
COCH ₃	C ₆ H ₅	199	91
	C ₆ H ₄ -o-CH ₃	183	85
	C ₆ H ₄ -m-Cl	179	83
	C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	216	86
	2-Pyridyl	222	81
COOCH ₃	C ₆ H ₅	202	89
	C ₆ H ₄ -o-CH ₃	217	87
	C ₆ H ₄ -m-Cl	212	89
	C ₆ H ₄ -o-Cl	193	88
	C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	226	89
CH ₃	C ₆ H ₅	147	72
Br	C ₆ H ₅	307	63
CON(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	245	80

In (1), R¹=COCH₃ oder CO₂CH₃, R²=R³=Aryl, ist die Arylaminogruppe an C-2 des Chinonsystems gegen primäre Amine austauschbar; mit Alkylaminen verläuft die Reaktion in wenigen Minuten quantitativ (bei Acetylchinonen schneller als bei Esterchinonen), mit Arylaminen

Tabelle 2. Durch Aminaustausch synthetisierte substituierte 2-Alkylamino-5-arylmino- und 2,5-Bis(arylmino)-1,4-benzochinone (1).

R ¹	R ²	R ³	Zers.-P. (°C)
COCH ₃	H	C ₆ H ₅	282
	CH ₃	C ₆ H ₅	138
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	128
	H	C ₆ H ₄ -p-CH ₃	270
	CH ₃	C ₆ H ₄ -p-CH ₃	146
	CH ₃	C ₆ H ₄ -p-Cl	219
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -p-Cl	162
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -m-Cl	186
	C ₆ H ₄ -p-CH ₃	C ₆ H ₅	207
COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	263
	CH ₃	C ₆ H ₅	221
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	161
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ -p-CH ₃	147
	H	C ₆ H ₄ -m-Cl	254
	CH ₃	C ₆ H ₄ -m-Cl	223
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -m-Cl	188
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ -p-F	156
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ -p-CN	194
	CH ₃	C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	245
	CH ₃	C ₆ H ₄ -p-F	249
	C ₆ H ₄ -p-Cl	C ₆ H ₅	209

kann die Substitution mit einem Überschuß an Reagens und erhöhter Reaktionstemperatur (siedendes Methanol oder Butanol) erzwungen werden. Die Konstitution der Produkte (Tabelle 2) hinsichtlich der ausgetauschten Aminogruppe ist gesichert^[9]. Durch den Austausch der Aminogruppen werden unsymmetrisch substituierte 2,5-Diamino-1,4-benzochinone erstmals leicht zugänglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 0.1 mol (1), R¹=COCH₃ oder CO₂CH₃, R²=R³=Aryl, in Methanol oder Methanol/Tetrahydrofuran gibt man 0.2 mol Alkylamin, verfolgt die Reaktion dünnenschichtchromatographisch, konzentriert die Lösung, sobald das Ausgangsmaterial verschwunden ist, und kristallisiert die Rohprodukte aus Methanol oder Eisessig um.

Eingegangen am 25. März 1971 [Z 403a]

[1] 8. Mitteilung über die Chemie substituierter Benzochinone. – 7. Mitteilung: W. Schäfer, Chem. Ber., im Druck. Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung, Hamburg, am 16. März 1971.

[2] K. H. König, Chem. Ber. 92, 257 (1959).

[3] W. Gauß, Chem. Ber. 91, 2216 (1958).

[4] W. Schäfer u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4307.

[5] W. Schäfer, R. Leute u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4303; Chem. Ber., im Druck.

[6] W. Brackmann u. E. Havinga, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 74, 1021, 1070 (1955).

[7] A. H. Crosby u. R. H. Leitz, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1233 (1956).

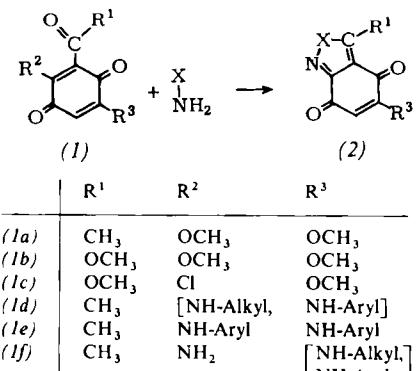
[8] F. Kehrmann u. M. Cordone, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3009 (1913); V. B. Barry, J. G. Belton, J. F. O. Sullivan u. D. Towney, J. Chem. Soc. 1958, 859.

[9] W. Schäfer, A. Aguado u. U. Sezer, Angew. Chem. 83, 442 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971).

Ein neues Prinzip zur Darstellung heterocyclischer Chinone^[1]

Von Wolfram Schäfer, Antonio Aguado und Utku Sezer^[1]

Substituierte Chinone (1a) bis (1e)^[2-4] sind Ausgangsstoffe zur Synthese heterocyclischer Chinone (2) bis (4) durch Ankondensation eines Heterocyclus.

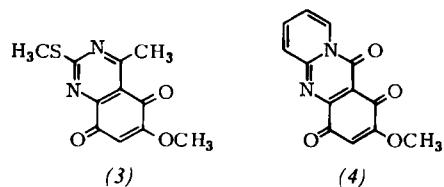


(1a) reagiert mit Hydrazinen und Hydraziden in Methanol bei Raumtemperatur über die 2-Hydrazino-benzochinone glatt zu Indazolchinonen (2a), die an N-2 substituiert sind. Chinone vom Typ (1d) und (1e) reagieren mit Hydrazin selbst, mit Hydrazinen, Hydraziden, Semicarba-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Schäfer, Dr. A. Aguado und Dipl.-Chem. U. Sezer
Max-Planck-Institut für Biochemie
8 München 15, Goethestr. 31

zid und Thiosemicarbazid in siedendem Methanol analog zu Indazolchinonen (2b) mit einer substituierten Aminogruppe an C-5, die auch in (2a) durch Ersatz der Methoxygruppe eingeführt werden kann. Die Ausbeuten liegen zwischen 73 und 95%. Bei 2-Acylindazolchinonen lässt sich der Acylrest wie bei den Acylimidazolen^[5] leicht durch Hydrolyse abspalten. Bei der Umsetzung von (1d) und (1e) mit Acetylhydrazin, Semicarbazid und Thiosemicarbazid wird der Acylrest abgespalten.

Das Benzisoxazolchinon (2c) entsteht mit 80% Ausbeute aus (1c) mit Natriumazid in Methanol. Die 3-Acetyl-2,5-bis(arylamino)-1,4-benzochinone (1e)^[1] reagieren mit Hydroxylamin in siedendem Methanol mit ca. 90% Ausbeute zu den Benzisoxazolchinonen (2d). Die reduktive Ringöffnung des Isoxazolrings mit Phenylhydrazin oder durch katalytische Hydrierung und anschließende Oxidation der intermedial entstehenden Hydrochinone mit Luft führt zu den 2-Amino-1,4-benzochinonen (1f), die auch aus (1d) und (1e) mit Ammoniak erhalten werden. Die Reaktion ist für die Konstitution der Chinone (2) (Tabelle 1) beweisend.



(1a) und (1b) reagieren mit Verbindungen, die das Strukturelement des Amidins enthalten, zu Chinonen mit an kondensiertem sechsgliedrigem Heterocylus: aus (1a) entsteht mit S-Methylthiuroniumsulfat in Gegenwart von einem Moläquivalent Natriummethanolat in Methanol das 6-Methoxy-4-methyl-2-methylthioindazolin-5,8-chi-

Tabelle 1. Synthetisierte Indazolchinone und Benzisoxazolchinone.

R ¹	R ³	X	Zers.-P. (°C)
(2a)	CH ₃	N—CH ₃	183
	CH ₃	N—C ₆ H ₅	217
	CH ₃	N—C ₆ H ₄ —p-NO ₂	ca. 260
	CH ₃	N—COCH ₃	193
	CH ₃	N—COC ₆ H ₅	222
	CH ₃	N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —p-CH ₃	178
	CH ₃	N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —p-NO ₂	210
(2b)	CH ₃	NH ₂ C ₆ H ₅	228-230
	CH ₃	N(CH ₃) ₂	220
	CH ₃	NHCH ₃	251
	CH ₃	NHC ₆ H ₅	191
	CH ₃	N(CH ₃) ₂	248-260
	CH ₃	NHC ₆ H ₅	277-281
(2c)	OCH ₃	OCH ₃	241
(2d)	CH ₃	NHC ₆ H ₅	0
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —p-CH ₃	197
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —m-Cl	180
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —o-Cl	199
			185

[1] 9. Mitteilung über die Chemie substituierter Benzochinone. – 8. Mitteilung: W. Schäfer u. A. Aguado, Angew. Chem. 83, 441 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971). – Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung, Hamburg, am 16. März 1971.

[2] W. Schäfer u. R. Leute, Chem. Ber. 99, 1632 (1966).

[3] W. Schäfer, R. Leute u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4303.

[4] W. Schäfer u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4307, 4313.

[5] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

non (3) mit 65% Ausbeute (Fp = 188 °C), und (1b) reagiert mit 2-Aminopyridin zum 7-Methoxy-5-oxo-5H-pyrido[2,1-b]chinazolin-6,9-chinon (4) mit 79% Ausbeute (Zersetzungspunkt: ca. 290 °C).

Die Konstitution der Verbindungen ist außer durch den Syntheseweg durch Elementaranalysen und spektroskopische Messungen (MS, IR, UV, NMR) gesichert.

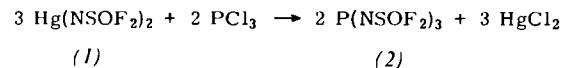
Eingegangen am 25. März 1971 [Z 403b]

Neue Darstellungsmethode für Imidoschwefeloxid-difluoride

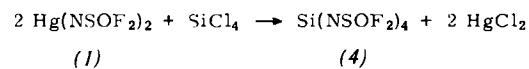
Von Wolfgang Sundermeyer, Achim Roland und Konrad Seppelt^[1]

Nicht immer gelingt es, ein gewünschtes Imidoschwefeloxid-difluorid nach der bislang am meisten angewendeten Methode^[1] der Umsetzung einer NH₂-Gruppe mit Schwefeloxidtetrafluorid darzustellen. Dies ist sowohl durch die relativ große Stabilität des OSF₄ bedingt, als auch dadurch, daß die entsprechenden Amine teils nicht reagieren, teils nicht existent sind, insbesondere solche mit zwei oder mehr NH₂-Gruppen an einem Atom. Folglich sind auch Verbindungen mit mehr als einer NS(O)F₂-Gruppe an einem Atom bisher nur in drei Fällen bekannt und nur durch spezielle Reaktionen zugänglich geworden, nämlich F₂C(NSOF₂)₂, OC(NSOF₂)₂^[2] und das Quecksilber-bis-(imidoschwefeloxid-difluorid), Hg(NSOF₂)₂ (1)^[3].

Die Synthese letzterer Verbindung und deren Umsetzung mit polaren Halogeniden ergab nunmehr eine Methode zur Einführung der NSOF₂-Gruppe, nach der eine Vielzahl neuer Imidoschwefeloxid-difluoride darstellbar ist. So reagiert Phosphortrichlorid mit (1) in Methylchlorid zum Phosphor-tris(imidoschwefeloxid-difluorid) (2).



Gleichermaßen erhält man aus Arsentrichlorid das Arsentrivs-tris(imidoschwefeloxid-difluorid), As(NSOF₂)₃ (3), während Siliciumtetrachlorid sich zur bisher höchstsubstituierten Verbindung, dem Silicium-tetrakis(imidoschwefeloxid-difluorid) (4) umsetzen läßt.



Es ist evident, daß auch Alkyl- oder Aryl-Elementhalogenide dieser Umsetzung unterworfen werden können. Beispielsweise wurden alle Glieder der Reihe (CH₃)_xSi(NSOF₂)_{4-x} dargestellt [(4a) bis (4c)], und es konnte somit erstmals gezeigt werden, daß auch Verbindungen mit mehr als zwei NSOF₂-Gruppen stabil sind, obgleich die Si—N-Bindung an sich leicht mit S—F-Verbindungen reagiert.

Als bisher interessantestes Beispiel eines Imidoschwefeloxid-difluorids eines Elementes der VI. Hauptgruppe des Periodensystems ist das durch Reaktion von Thionylchlorid entstehende Thionyl-bis(imidoschwefeloxid-difluorid) (5) anzusehen.

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. A. Roland und Dr. K. Seppelt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7