2-Amino-3.5.6-trichloro-1.4-benzochinon durch Ammonolyse von Chloranil

2-Amino-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone: the Primary Ammonolysis Product of Chloranil

Helmut Endres*, Elisabeth Rossato und Rainer Balles

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, FRG

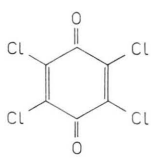
Z. Naturforsch. **39b**, 445–448 (1984); eingegangen am 4. November/28. Dezember 1983

Amino Chloro Substituted Benzoquinone

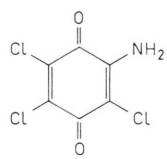
$C_6H_2Cl_3NO_2$, the hitherto unknown intermediate in the preparation of 2,5-diamino-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone by ammonolysis of chloranil, the mono-substituted title compound, was obtained in 18% yield. It crystallizes in the orthorhombic space group $D_2^4-P2_12_12_1$, a = 4.941(3), b = 10.725(4), c = 15.400(5) Å, V = 816.1 Å^3, Z = 4, M_r = 226.44, d_c = 1.84 g cm^{-3}. Final R_w = 0.035 for 780 observed independent reflections.

Einleitung

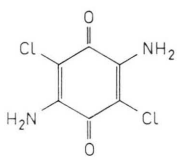
Seit 1844 ist bekannt [1], daß Chloranil (2.3.5.6-Tetrachloro-1.4-benzochinon (**1**)) durch Ammoniak in 2.5-Diamino-3.6-dichloro-1.4-benzochinon (**3**) umgewandelt wird. Diese Reaktion, die auch mit substituierten Aminen die entsprechenden Produkte liefert, wurde 1881 ausführlicher beschrieben [2], eine verbesserte Reaktionsführung 1935 [3]. Das zu erwartende Zwischenprodukt, das Monoaminoderivat (**2**), wurde jedoch bisher noch nicht isoliert und charakterisiert. Wir erhielten diese Verbindung in unerwarteter Weise, als wir Chloranil mit N,N′-Bis-(trimethylsilyl)sulfodiimin, $(CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3$, umsetzten. Ihre Bildung kann durch eine sehr geringe NH_3-Konzentration erklärt werden, die durch teilweise hydrolysiertes Sulfodiimin in das Reaktionssystem gelangte. Da keine Literaturhinweise auf **2** zu finden waren, suchten wir nach einer Methode zur gezielten Darstellung. Wir fanden sie in der Umsetzung von Chloranil mit Ammoniumcarbonat, das die zur Vermeidung der Zweitsubstitution notwendige geringe NH_3-Konzentration bereitstellt.



1



2



3

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Helmut Endres.

0340–5087/84/0400–0445/$ 01.00/0

Experimentelles

Zur Herstellung von 2-Amino-3.5.6-trichloro-1.4-benzochinon (**2**) löst man 2 g (8 mmol) aus Toluol umkristallisiertes Chloranil (**1**) in 250 ml destilliertem Acetonitril. Hierzu gibt man 0,77 g (8 mmol) festes Ammoniumcarbonat. Unter Rühren wird zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Man läßt bei fortgesetztem Rühren auf RT abkühlen und filtriert das unumgesetzte Ammoniumcarbonat ab. Die Lösung wird fast zur Trockne eingeengt und mit einem Gemisch Toluol : Acetonitril = 19:1 aufgenommen. Die Lösung wird auf eine Säule gegeben (100 cm × 5 cm, Kieselgel Merck 60, Körnung 0,04–0,063 mm). Als Laufmittel dient das genannte Toluol-Acetonitril-Gemisch. Als erste Fraktion erhält man unumgesetztes gelbes Chloranil. Die zweite dunkelrote bis violette Zone ist das gewünschte Produkt. (Eine zuweilen auftretende dritte Zone (rot) stellt das Diaminoderivat dar.) Es wird nach Einengen am Rotationsverdampfer durch Eindunsten bei RT auskristallisiert.

Ausbeute: 0,33 g = 18%. Dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 160–163 °C, löslich in Acetonitril, Methanol, Ethanol.

Analyse

Ber. C31,83 H0,89 N6,19 Cl46,97 Rest14,13,
Gef. C31,72 H1,17 N6,18 Cl46,21 Rest14,72.

IR (cm^{-1}): N–H-Valenzschwingung: 3400 (scharf), 3310 (breit); C=O: 1690.

Zur Strukturbestimmung wurde ein quaderförmiger Kristall mit Abmessungen 0,06 × 0,12 × 0,2 mm verwendet. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens AED mit Zr-gefilterter Mo–Kα-Strahlung, Gitterkonstanten wurden aus den Einstellwinkeln von 38 Reflexen ermittelt. Die Intensitätsmessung nach der 5-Wert-Methode erbrachte in einem 2θ-Bereich $<55°$ 780 beobachtete unabhängige Reflexe

mit $I > 2{,}5\sigma(I)$. Bei einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 11\ cm^{-1}$ wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit Fourier-Synthesen vervollständigt. Die Lagen der H-Atome ergaben sich aus einer Differenz-Fouriersynthese. Sie wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einem „Kaskade-Matrix"-Verfahren beruhte auf den F-Werten, die mit Gewichtsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen wurden. Sie konvergierte mit $R(R_w) = 0{,}041\,(0{,}035)$, das maximale Verhältnis Verschiebung zu Fehler war 0,03. Die Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [4] auf einem Nova-3-Rechner durchgeführt. Hierfür wurden Streufaktoren aus den International Tables for X-ray Crystallography [5] verwendet und anomale Dispersion berücksichtigt. Die graphische Darstellung erfolgte auf einem Tektronix-Plotter mit Hilfe von SHELXTL.

* Listen anisotroper Temperaturfaktoren sowie berechneter und beobachteter Strukturfaktoren wurden beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 hinterlegt. Sie können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50682, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion

Tab. I enthält die Atomparameter*. Das Molekül mit Bindungslängen und Winkeln ist in Abb. 1 gezeigt. Abb. 2 liefert einen Vergleich der Bindungslängen des Chloranils [6] mit denjenigen des Mono- und des Diaminoderivates [7]: Mit zunehmender Substitution verlängert sich die formale Doppelbindung a. Bindung d zeigt diese Verlängerung erst bei Zweitsubstitution, beim Ersatz des ersten Cl wird sie

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) äquivalent den verfeinerten anisotropen Werten. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors. H-Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}, U(Å^2)
C(1)	2215(11)	5188(5)	3023(3)	37(2)
C(2)	2236(12)	4215(4)	3586(3)	34(2)
C(3)	4169(12)	4252(5)	4341(3)	38(2)
C(4)	6015(12)	5347(5)	4411(3)	40(2)
C(5)	5858(12)	6276(5)	3845(4)	40(2)
C(6)	3872(12)	6273(5)	3102(4)	38(2)
N(1)	643(13)	3218(5)	3571(4)	49(2)
Cl(1)	−82(4)	5170(1)	2172(1)	53(1)
Cl(2)	8216(3)	5320(2)	5263(1)	60(1)
Cl(3)	7925(3)	7540(1)	3893(1)	61(1)
O(1)	4210(9)	3414(3)	4867(3)	57(2)
O(2)	3772(8)	7174(3)	2619(3)	58(2)
H(1)	343(125)	2746(52)	4050(36)	93(21)
H(2)	−441(112)	3024(43)	3117(31)	58(16)

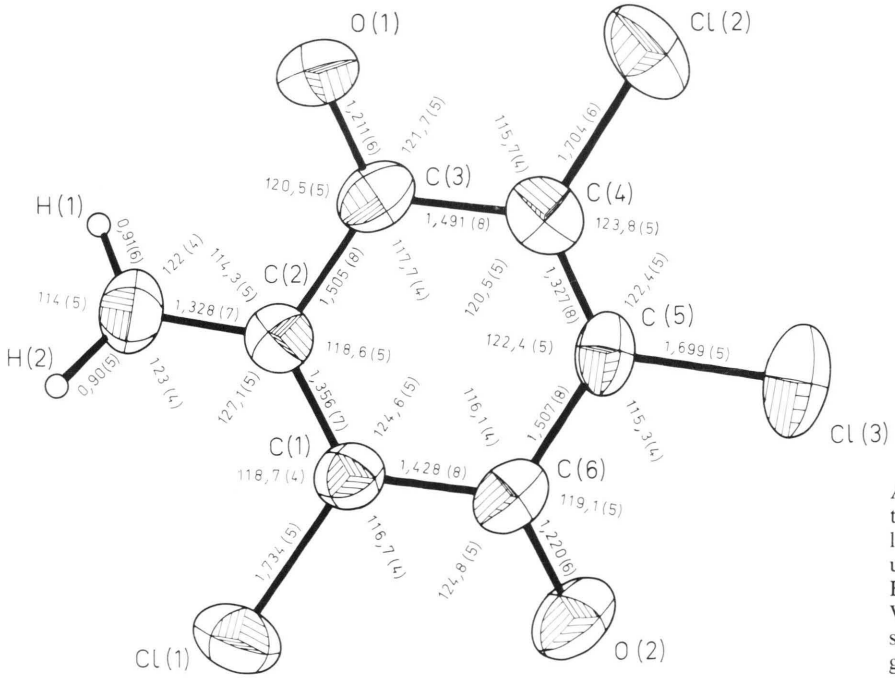


Abb. 1. Das 2-Amino-3,5,6-trichloro-1,4-benzochinonmolekül mit Bindungslängen (Å) und Winkeln (°). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet.

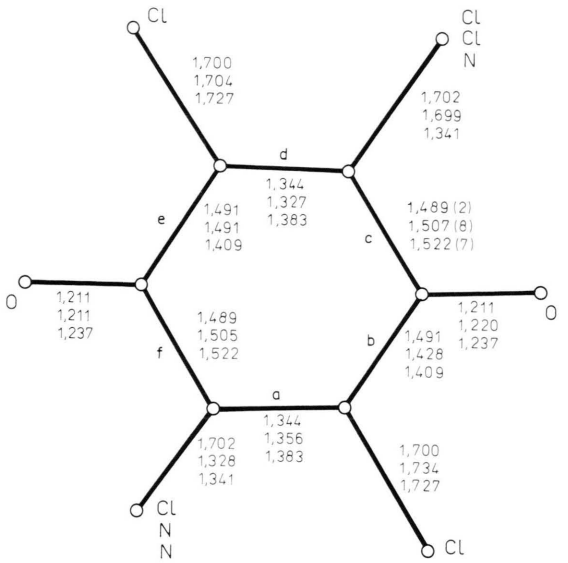


Abb. 2. Vergleich der Molekülgeometrien von Chloranil [6] (obere Werte), mit dem Mono- (mittlere Werte) und dem Disubstitutionsprodukt [7] (untere Werte). Die typischen Standardabweichungen sind bei Bindung *c* angegeben.

zunächst kürzer. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Carbonylgruppe und denjenigen, die in allen drei Verbindungen ein Chloratom tragen (b und e), verkürzen sich mit zunehmender Substitution. Die entsprechenden Bindungen zu den Kohlenstoffatomen, die die Aminogruppen tragen (c und f), werden länger. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit dem von Kulpe [7] diskutierten Polymethincharakter der aminosubstituierten Chinone.

Die Kristallstruktur wird von Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen und den Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle geprägt. Abb. 3 zeigt eine Projektion der Struktur längs der kurzen Achse (*a*-Achse). Die kurze *a*-Achse bedeutet, daß die Moleküle längs dieser Achse zu Stapeln angeordnet sind. Der Winkel zwischen der Normalen der Molekülebene und der Achsenrichtung beträgt 47°. Der Ebenen–Ebenen-Abstand zweier Moleküle, 3,39(2) Å, entspricht dem zu erwartenden van-der-Waals-Abstand.

Die im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen sind für eine hohe Ausbeute an Monosubstitutionsprodukt günstig. Verringern der Ammoniumcarbonatmenge oder kürzere Reaktionszeiten führen zu weniger Produkt. Verlängerte Reaktionszeiten oder größere Ammoniumcarbonatmenge ergeben mehr Disubstitutionsprodukt auf Kosten des Monoaminoderivates.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

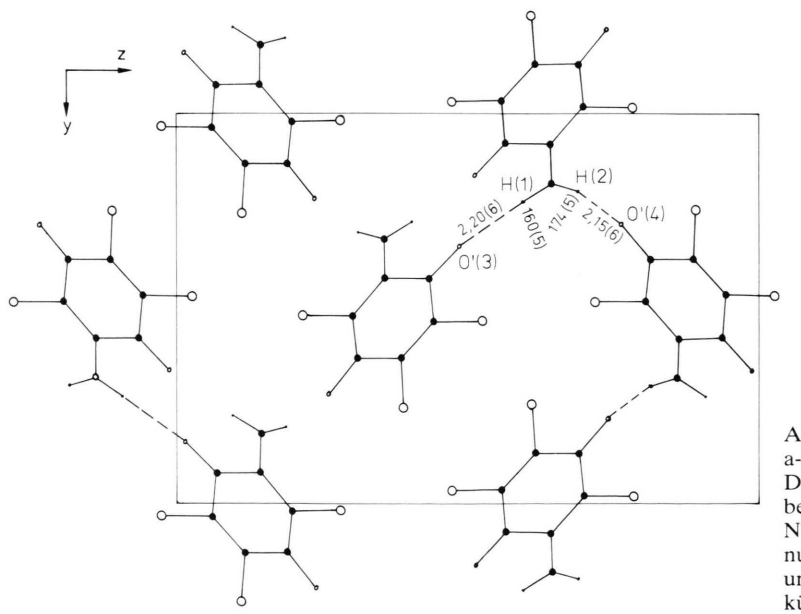


Abb. 3. Projektion der Struktur längs der a-Achse mit einigen Wasserstoffbrücken. Die zugehörigen Schweratomabstände betragen: N(1)–O'(3) 3,058(8), N(1)–O'(4) 3,061(8) Å. In der Zeichnung fehlende Brücken verlaufen zu den um eine *a*-Einheit verschobenen Molekülen.

[1] A. Laurent, C. R. Acad. Sci. **19,** 316 (1844).
[2] H. von Knapp und G. Schultz, Liebigs Annalen **210,** 164 (1881).
[3] L. F. Fieser und E L. Martin, J. Am. Chem. Soc. **57,** 1844 (1935).
[4] G. M. Sheldrick. SHELXTL. An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data. Univ. Göttingen, FRG (1981).
[5] International Tables for X-ray Crystallography. Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham 1974.
[6] K. J. van Weperen und G. J. Visser, Acta Crystallogr. **B 28,** 338 (1972).
[7] S. Kulpe, Acta Crystallogr. **B 25,** 1411 (1969).