3,5-DI-*terc*-BUTYL-1,2-BENZOCHINON JAKO MODELOVÁ LÁTKA PYRIDOXALU

JARMILA VINŠOVÁ[a*] a VÁCLAV HORÁK[b]

[a]*Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika,* [b]*Georgetown University, Washington DC 20057-1227, USA*
e-mail: vinsova@faf.cuni.cz

Došlo 27.7.02, přepracováno 24.4.03, přijato 27.5.03.

Klíčová slova: 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinon, pyridoxal, oxidativní deaminace, aminokyselina, retroaldolová reakce

Práce je věnována Doc. Milanovi Horákovi k jeho 75. narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Charakteristika 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinonu
3. Metody přípravy
4. Reaktivita
   4.1. Reakce s primární aminoskupinou
   4.2. Reakce se sekundárními aminy
   4.3. Reakce s terciárními aminy

1. Úvod

Studium modelových systémů biologicky aktivních látek hraje významnou roli jak v poznávání biologických procesů, tak ve vývoji nových reakčních látek pro organickou syntézu, prováděnou za mírných podmínek obvyklých v živém prostředí. Jednoduché sloučeniny vhodné struktury dokáží napodobit procesy biologických faktorů[1] a jejich častou výhodou je, že jsou stabilnější, snadněji přístupné a podstatně levnější. 3,5-Di-*terc*-butyl-1,2-benzochinon (DTBBQ), sloučenina jejíž reaktivitou se zabýváme, je v některých svých typech reakcí modelovou látkou pyridoxalu, jehož prekurzorem je pyridoxin, vitamin B_6. Úloha vitaminu B_6 je pro živé procesy nesmírně důležitá. Působí jako koenzym pro enzymy důležité v biosyntéze, metabolismu a regulačních funkcích. Jako kofaktor se účastní řady enzymatických transformací zahrnujících také biosyntézu a metabolismus aminokyselin. V této oblasti bylo nalezeno 12 typů reakcí[2], z nichž vzhledem k tématu tohoto článku jsou nejaktuálnější oxidativní deaminace a transaminace (přeměna aminokyseliny na ketokyselinu), C–C-štěpení v α,β-poloze aminokyseliny (dealdolizace), α,β-eliminace, je-li v β-poloze elektronegativní substituent a dekarboxylace aminokyseliny v α-poloze.

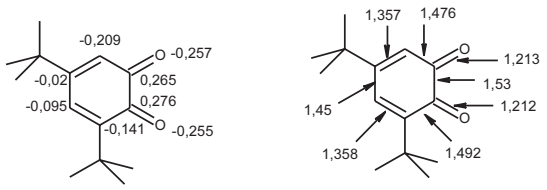
Doposud bylo zjištěno, že DTBBQ napodobuje pyridoxal v oxidativní deaminaci primární aminoskupiny vázané na sekundárním uhlíku, která vede k tvorbě ketonů[3,4], štěpení C–C vazby u vicinálních aminobenzylalkoholů[5], retroaldolové reakci s tryptofanem[6] a dekarboxylaci aminokyselin[7]. Přehledný článek je koncipován šířeji, vedle zmíněných reakcí zahrnuje souhrnně reakce DTBBQ se sloučeninami majícími ve své molekule aminoskupinu.

2. Charakteristika 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinonu

3,5-Di-*terc*-butyl-1,2-benzochinon tvoří temně červené jehlicovité krystaly dobře rozpustné ve všech organických rozpouštědlech. V UV-Vis spektru má charakteristické absorpční maximum s vlnovou délkou λ_{max} 402 nm (ε = 821) (měřeno v methanolu)[4], což dovoluje jeho snadnou a rychlou detekci. Rentgenové spektrum[8] molekuly DTBBQ ukazuje na rozdílné délky vazeb karbonylu, C1–O1 = 1,217(3).10^{-10} m, C2–O2 = 1,214(3).10^{-10} m; délky vazeb odpovídající dvojným vazbám jsou pro C3–C4 1,340(4).10^{-10} m, pro C5–C6 1,344(4).10^{-10} m, u jednoduchých C–C vazeb se pohybují mezi 1,439 a 1,554(5).10^{-10} m. Úhel C1–C2–C3 je 118,3(2)° a C2–C1–C6 je 118,7(2)°. Námi optimalizovaná geometrie molekuly DTBBQ (obr. 1) vykazuje podobnost vzhledem k délkám dvojných a jednoduchých vazeb a udává hodnoty nábojů na atomech chinoidní struktury[9]. Toto elektronové rozložení je zodpovědné za typy reakcí, kterým DTBBQ podléhá.

3. Metody přípravy

DTBBQ byl získán oxidací celé řady výchozích sloučenin. K preparativní přípravě se však hodí pouze některé z nich, z nichž nejvhodnější a nejčastěji používanou sloučeninou je 3,5-di-*terc*-butylbenzen-1,2-diol. Jako činidla slouží oxid olovičitý, oxid stříbrný[10], di-*terc*-butylperoxid za katalýzy chloridu bis(trifenylfosfin)ruthenatého[11], manganistan draselný za podmínek fázového přenosu[12], oxid seleničitý vázaný na polystyrenu[13] nebo kyslík za katalýzy chloridu železitého na silikagelu jako nosiči[14]. Katalytické a fotochemické metody



Obr. 1. **Geometrie molekuly 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinonu**

[*] Autor pro korespondenci

vedou většinou ke složitým směsím, kde vedle DTBBQ vznikají produkty štěpení kruhu[15]; pro ilustraci uvádíme schéma 1.

Jinou vhodnou výchozí látkou se osvědčil 2,4-di-*terc*-butylfenol při použití dimethyldioxiranu[16] (schéma 2). Z dalších výchozích sloučenin lze jmenovat isomerní 3,5-di-*terc*-butylfenol[17], 2-amino-3,5-di-*terc*-butylfenol[18], 2,4,6-tri-*terc*-butylanilin[19], 2,4-di-*terc*-butyl-6-[(dimethylamino)methyl]fenol[20], 2,4,6-tri-*terc*-butyl-4-nitro-cyklohexa-2,5-dien-1-on[21] a 4-azido-2,4,6-tri-*terc*-butyl-cyklohexa-2,5-dien-1-on[22].

4. Reaktivita

DTBBQ vykazuje bohatou a mnohostrannou reaktivitu, jejímž základem je obecná reaktivita *o*-chinonů. Reaktivita se týká na jedné straně karbonylových skupin, na druhé straně zbývajících uhlíků chinoidního systému. Významnou roli hrají objemné *terc*-butylové skupiny (s van der Waalsovými poloměry $3{,}43.10^{-10}$ m)[9] v poloze 3 a 5, které ovlivňují v mnoha případech průběh reakcí. Obecně zamezují reakcím v poloze 4 a způsobují preferenci nukleofilních ataků do polohy 1 a 6. Důsledkem je vysoká selektivita, např. reakce primární aminoskupiny s karbonylem v poloze 1 a sirných nukleofilů v poloze 6 (cit.[23]). Jindy na základě příslušného mechanismu dochází k reakcím na dvou centrech DTBBQ, např. na obou karbonylech nebo na C1 karbonylu a sousedním uhlíku v poloze 6 (cit.[24]). Konjugovaný π-elektronový uhlíkový systém se podílí na řadě 1,2- a 1,4-adičních reakcích. Je zajímavé, že objemné *terc*-butylové skupiny nezabrání průběhu Dielsovy-Alderovy reakce[25,26]. Cyklický systém se zúčastňuje adičně-eliminačních a oxidačně-redukčních reakcí.

DTBBQ hraje často sekundární úlohu v tom, že reaguje s primárním reakčním produktem. Převážně jde o oxidační a dehydrogenační procesy, přičemž DTBBQ přejde na 3,5-di-*terc*-butylbenzen-1,2-diol. Příkladem je štěpení C–C vazby u vicinálních aminoalkoholů, ke kterému dochází teprve v druhé fázi reakčního sledu působením druhé molekuly DTBBQ na benzoxazolin vzniklý v první fázi reakce[5].

4.1. Reakce s primárními aminy

Primární aminoskupina reaguje selektivně na stericky méně stíněném karbonylu v poloze 1 za vzniku chinonmonoiminu. Podle substituce na dusíku často dochází k následným reakcím především k přeměně chinoidní struktury na termodynamicky výhodnější strukturu aromatickou.

Primární aminoskupina vázaná na primární uhlík reaguje s DTBBQ v prvním stupni na nestálý chinonmonoimin, ten se spontánně přesmykuje sigmatropním mechanismem na Schiffovu bázi. V případě nadbytku DTBBQ (DTBBQ/amin v poměru 2:1) nebo za přístupu vzdušného kyslíku je konečným produktem benzoxazol, který vzniká dehydrogenací benzoxazolinu existujícího v rovnováze s Schiffovou bazí (schéma 3).

Takto zreagovala např. aminoskupina benzylaminu[3] a ethanolaminu[5]. U ethan-1,2-diaminu se produkty reakce poněkud liší. U ruských autorů k cyklizaci nedošlo a získaným produktem byl *N*,*N*'-bis(3,5-di-*terc*-butyl-2-hydroxyfenyl)ethan-1,2-diamin[27] (schéma 4). Novější práce[28] popisuje odlišný výsledek reakce stejných komponent, kde vznikl 2-amino-4,6-di-*terc*-butylfenol v 75% výtěžku. Autoři článku reprodukcí reakce za stejných podmínek získali směs aminofenolu, modrého 2,4,6,8-tetra-*terc*-butylfenoxazin-1-onu a 5,5',7,7'-tetra-*terc*-butyl-2,2'-bi(benzoxazol)u[7] (schéma 4).

4-(1,2,3,4-Tetrahydro-9*H*-β-karbolin-1-yl)-butylamin (nazlinin) reaguje s DTBBQ složitým mechanismem. Za ztráty dusíku primární aminoskupiny působením DTBBQ dochází k cyklizaci a za účasti sekundární aminoskupiny vzniká enaminiový kation. Ten redukcí borohydridem dal 1,2,3,4,6,7-hexahydro-12*H*,12b*H*-indolo[2,3-*a*]chinolizin. Prodloužení re-

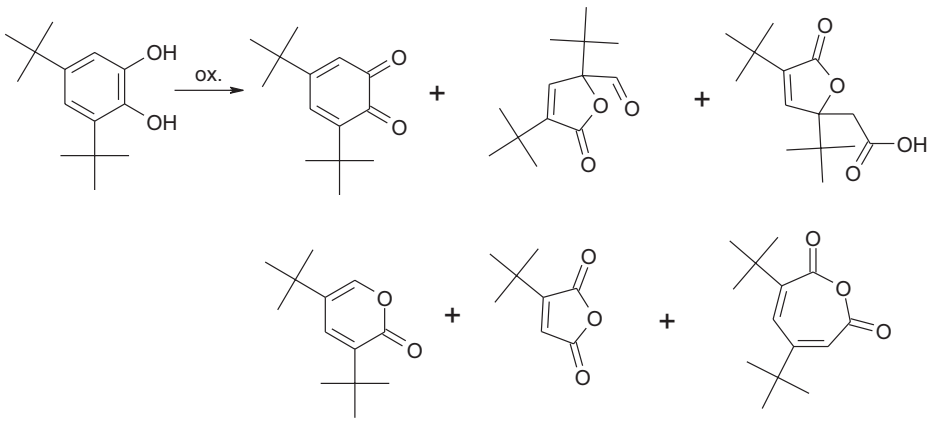


Schéma 1

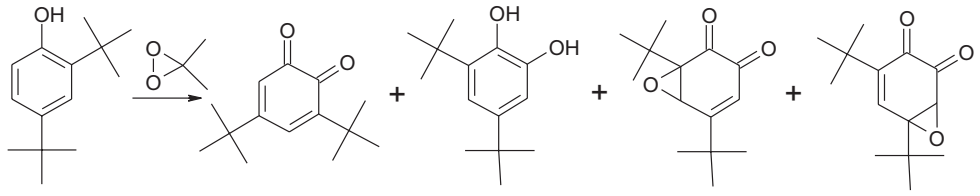


Schéma 2

akční doby a použití přebytku DTBBQ vedlo k cykloadici další molekuly DTBBQ[29] (schéma 5).

U primárních aminů, které mají aminoskupinu vázánu na sekundárním uhlíku je první krok reakce s DTBBQ stejný jako v případě primárních aminů s aminoskupinou vázanou na primární uhlík. Vzniklý chinonimin přesmykne na Schiffovu bázi, která je hydrolyzována na příslušný keton (schéma 6). Tato tzv. Coreyho reakce[3] je analogií oxidační deaminace způsobené pyridoxalem. Ekvimolární množství aminu s DTBBQ reaguje v polárním rozpouštědle (např. ethanol, methanol–tetrahydrofuran 6:1) za laboratorní teploty. Reakce je provázena vznikem intenzivně zbarveného 2,4,6,8-tetra-*terc*-butylfeno-

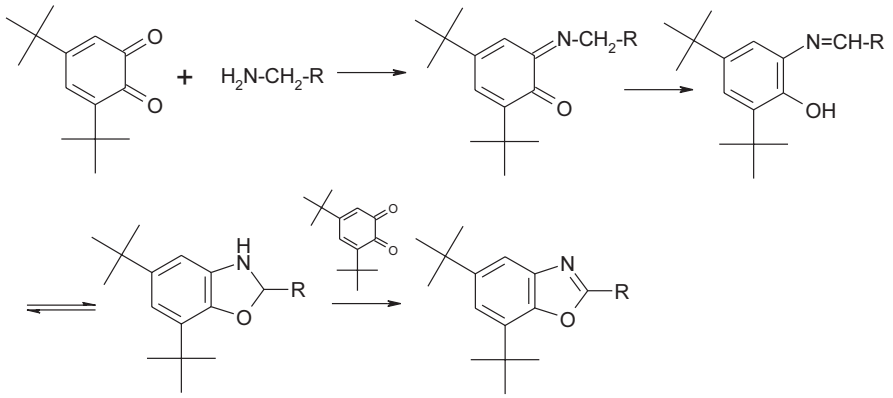


Schéma 3

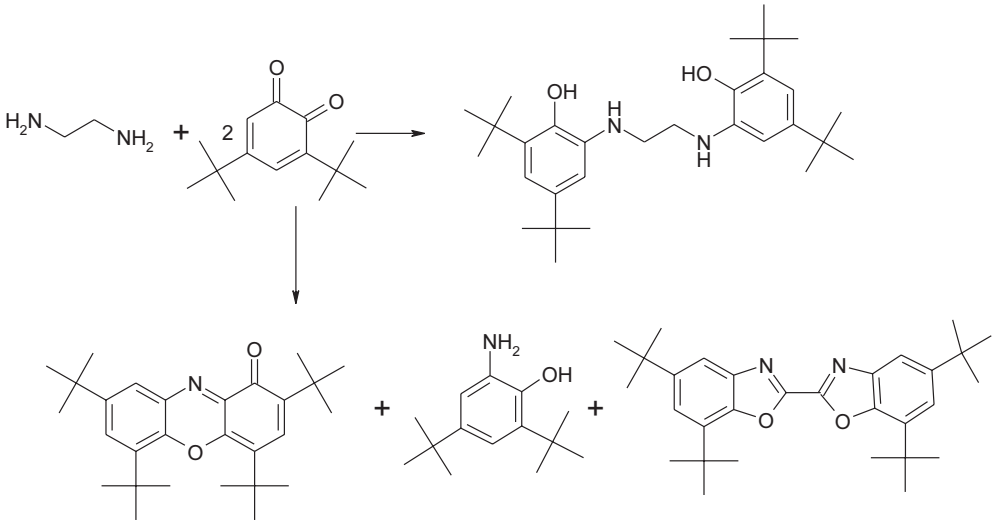


Schéma 4

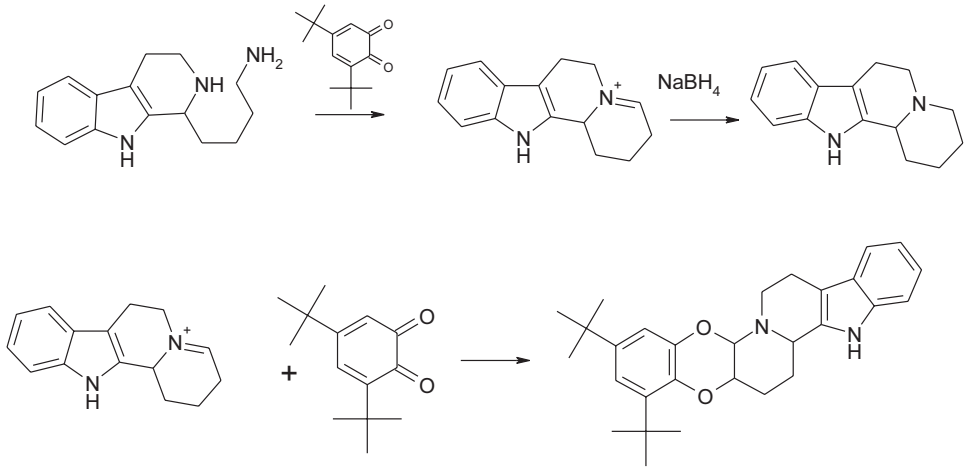


Schéma 5

xazin-1-onu jako vedlejšího produktu. Tento modrý vedlejší produkt, případně další vysoce barevné neidentifikované pigmenty, vzniká reakcí DTBBQ s 2-amino-4,6-di-*terc*-butylfenolem vzniklým rozkladem Schiffovy báze, nebo případně vzdušnou oxidací, a proto je vhodné provádět reakci v atmosféře dusíku. Příkladem použití Coreyho reakce je reakce DTBBQ s cyklopentylaminem, cyklohexylaminem, cykloheptylaminem a 2-aminobutanem[30].

Je zajímavé, že reakce 1,2,3,4-tetrahydro-2-naftylaminu s DTBBQ k oxidativní deaminaci nevede. Dochází k cyklokondenzaci Schiffovy báze a dehydrogenaci na 9,11-di-*terc*-butyl-5,6-dihydro-7*H*-benzo[*c*]fenoxazin[31] (schéma 7).

Vicinální aminoalkoholy reagují s DTBBQ za štěpení C–C vazby mezi uhlíky nesoucími aminoskupinu a hydroxyskupinu. Reakce L-*threo*-2-amino-1-[4-(methylsulfanyl)fenyl]propan-1,3-diolu a 2-amino-1-fenylpropan-1,3-diolu při použití DTBBQ a aminoalkoholu v poměru 2:1 poskytla v dobrém výtěžku příslušné benzaldehydy spolu s 2-(hydroxymethyl)-5,7-di-*terc*-butylbenzoxazolem[5], který byl připraven také reakcí DTBBQ s 2-aminoethan-1-olem) (schéma 8).

Ke štěpení C–C vazby dochází pravděpodobně působením druhé molekuly DTBBQ při dehydrogenaci benzoxazolinu na benzoxazol. Autoři[32] navrhli jako intermediát následující komplex (schéma 9), v němž jsou DTBBQ a benzoxazolin vzájemně vázány dvěma vodíkovými vazbami. V případě, že hydroxyskupina není vázána na benzylový uhlík, ke štěpení nedochází.

3-Fenylserin reaguje jednak mechanismem charakteristickým pro vicinální aminoalkoholy, který vede ke štěpení C–C vazby, jednak mechanismem charakteristickým pro aminokyseliny, který vede ke vzniku benzoxazolového derivátu (viz dále) (schéma 10, cit.[32]).

Reakcí DTBBQ s aminokyselinami, např. alaninem, fenylalaninem, 2-aminoadipovou kyselinou a s cefamycinem C (cit.[33]) vznikly produkty připomínající reakci DTBBQ s primární aminoskupinou vázanou na primárním uhlíku. Několi-

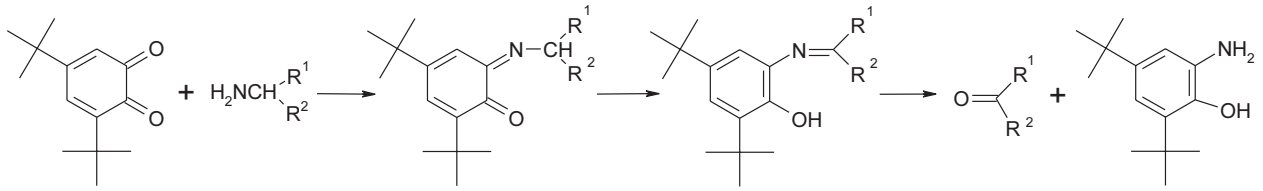


Schéma 6

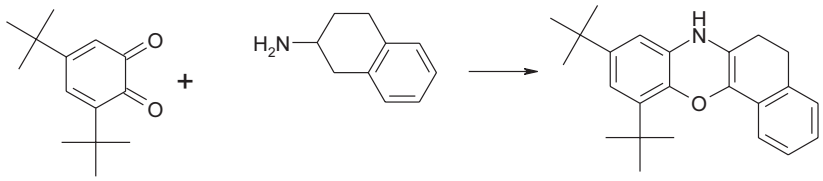


Schéma 7

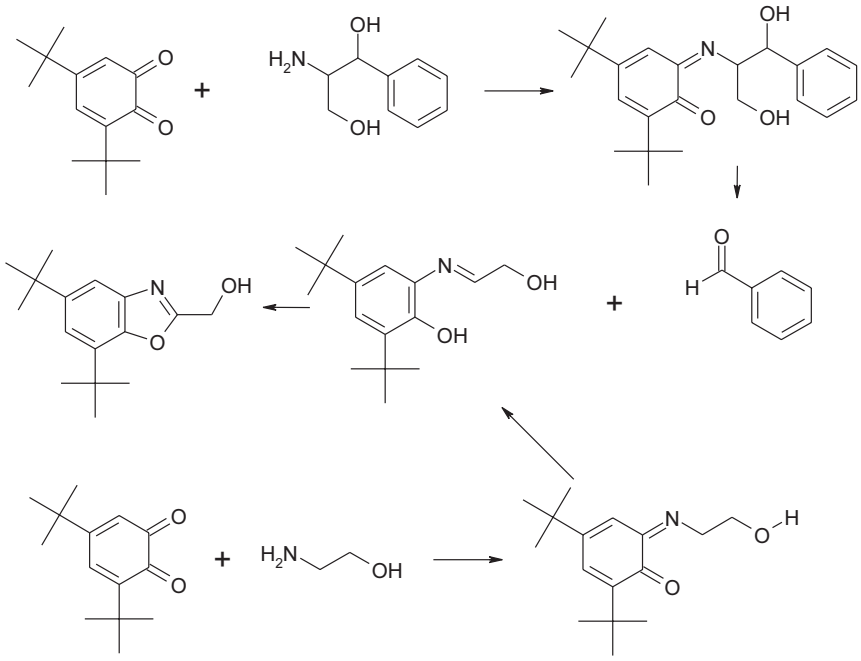


Schéma 8

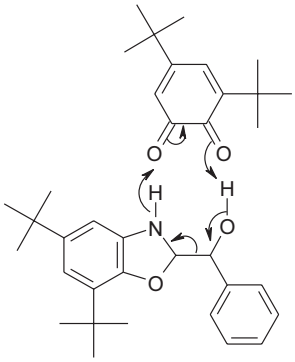


Schéma 9

kastupňový reakční mechanismus zahrnuje vznik chinoniminu, Schiffovy báze a cyklizaci na příslušný benzoxazolin za odštěpení oxidu uhličitého během dehydrogenace druhou molekulou DTBBQ a vzniku 2-substituovaného benzoxazolu (schéma 11). I když některé diony α-aminokyseliny oxidativně deaminují na aldehydy tak zvanou Streckerovou degradací[34], butan-2,3-dion, cyklohexan-1,2-dion, 1,2-naftochinon, 1,2-benzochinon a 4-*terc*-butylbenzochinon podobnou reakci neposkytují.

Reakce leucinamidu však vede ke vzniku 1,4-benzoxazinu, pro jehož vznik autoři[35] navrhují následující mechanismus (schéma 12).

U některých derivátů α-aminokyselin, jako jsou estery, amidy a dipeptidy, u kterých je dekarboxylace vyloučena,

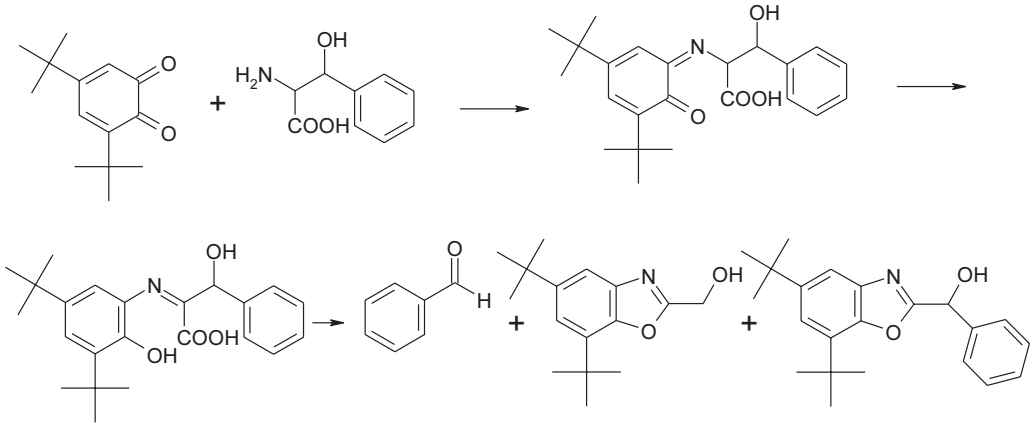


Schéma 10

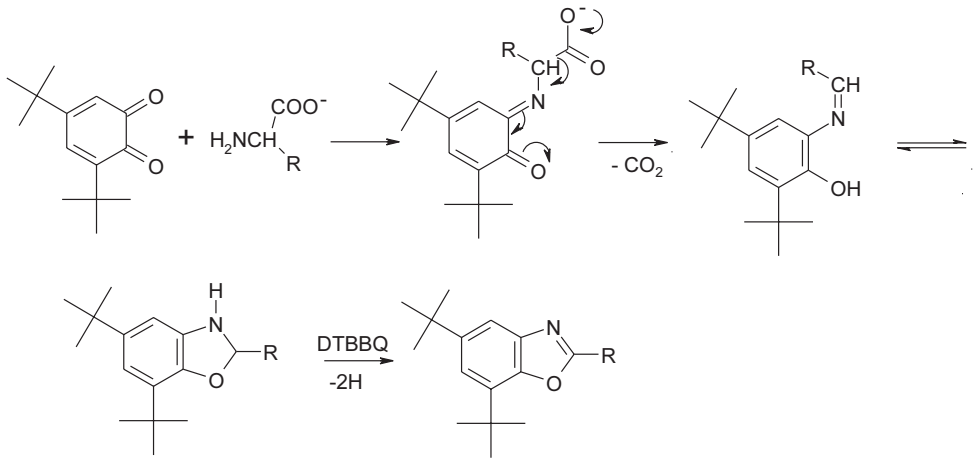


Schéma 11

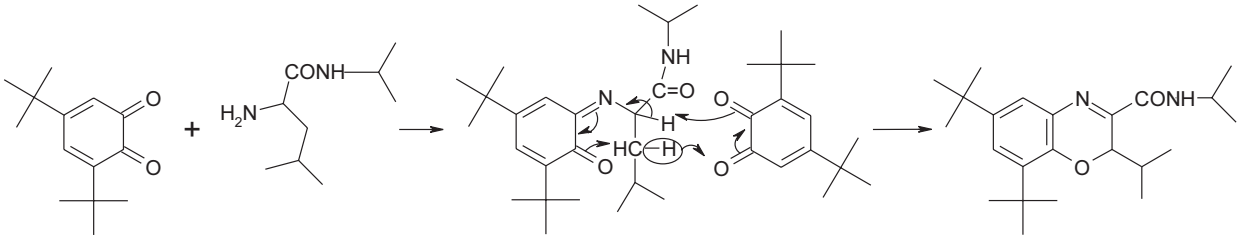


Schéma 12

probíhá s DTBBQ oxidativní deaminace za vzniku derivátů α-ketokyselin (schéma 13, cit.[7]).

Výjimku tvoří dipeptidy mající N-koncový glycin. Jejich reakce s DTBBQ probíhá podobně jako u primárních aminů substituovaných primární alkylskupinou, tj. za vzniku 5,7-di-*terc*-butylbenzoxazolů substituovaných v poloze 2 (schéma 14, cit.[7]).

U peptidů majících ještě další reaktivní skupiny jako např. u γ-glutamylcysteinylglycinu dochází nukleofilně adičním mechanismem ke vzniku pyrokatecholového derivátu. Thiolová skupina se aduje do polohy 6, částečně stericky stíněné *terc*-butylovou skupinou, aniž dochází ke konkurenčním reakcím jako jsou oxidace –SH na –SS– nebo reakce primární aminoskupiny za vzniku benzoxazolového derivátu[23] (schéma 15).

Primární aminoskupina 1-fenylcyklopropylaminu, v němž je vázána na terciární uhlík, zahajuje reakci nukleofilní adicí na karbonyl DTBBQ v poloze 1. Cyklopropanový kruh chinoniminu se otevírá za recyklizace, která vede ke směsi dihydro-1,5-benzoxazepinu a azaspiro[4.5]dekatrienonu[36] (schéma 16).

Aromatická primární aminoskupina 2-amino-4,6-di-*terc*-butylfenolu reaguje s C1-karbonylem DTBBQ v ethanolu, případně v přítomnosti pyridinu, na chinonimin jako primární produkt[37]. V následných přeměnách vzniká 1-hydroxy-

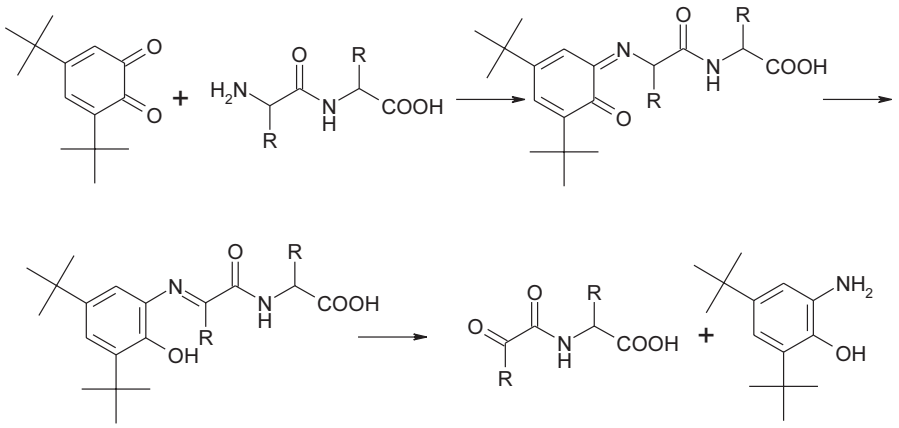


Schéma 13

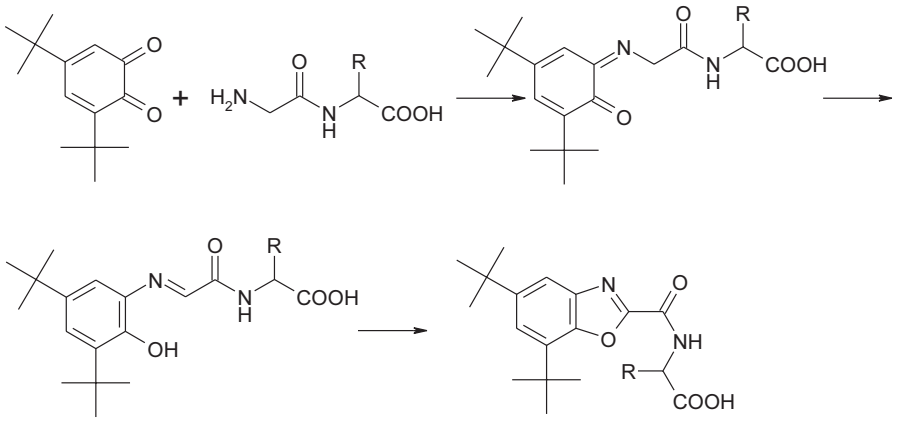


Schéma 14

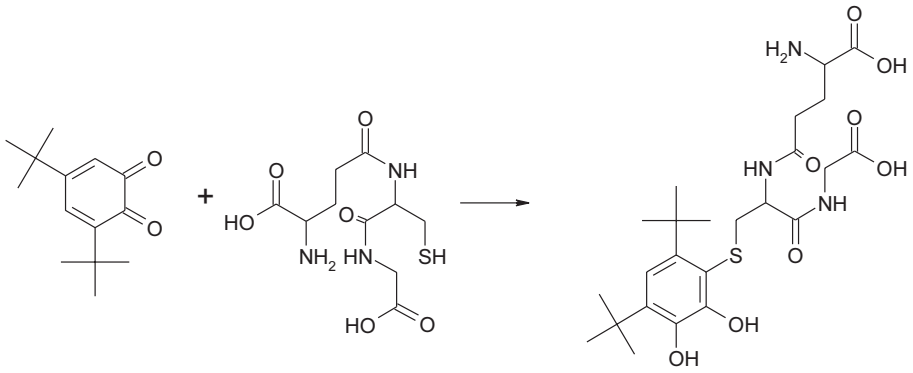


Schéma 15

2,4,6,8-tetra-*terc*-butylfenoxazin-10-ylový radikál, který za přístupu vzduchu dává modrý 2,4,6,8-tetra-*terc*-butylfenoxazin-1-on jako konečný produkt[38,39] (schéma 17). Stejný produkt vzniká vzdušnou oxidací 2-amino-4,6-di-*terc*-butylfenolu[40] a reakcí směsi DTBBQ a 3,5-di-*terc*-butylbenzen-1,2-diolu s 25% vodným amoniakem[41]. V poslední reakci se uplatňují oxidačně redukční rovnováhy mezi chinoniminem a pyrokatecholem. Vznik těchto tmavě modrých derivátů často doprovází oxidativní deaminace aminokyselin a peptidů a znepříjemňuje čištění produktů.

2-Aminobenzen-1-thiol reaguje s DTBBQ podobně jako γ-glutamylcysteinylglycin přednostně SH-skupinou v poloze 6 za vzniku 3-[(2-aminofenyl)sulfanyl]-4,6-di-*terc*-butylbenzen-1,2-diolu. V přítomnosti druhé molekuly 2-aminobenzen-1-thiolu a $FeCl_3$ při prodloužení reakční doby vzniká lineárně anelovaný pětijaderný chinoidní produkt[24] (schéma 18).

Při reakci amidinu s DTBBQ se účastní oba dusíky. Tak z benzamidinu vznikl kaskádou chemických přeměn 5,7-di-*terc*-butyl-2-fenylbenzoxazol[42], když se jeden z dusíků odštěpil jako nestálý nitren (:NH), který případně dimeruje na diimid (HN=NH) (schéma 19).

Hydrazid 4-methylbenzen-1-sulfonové kyseliny reaguje

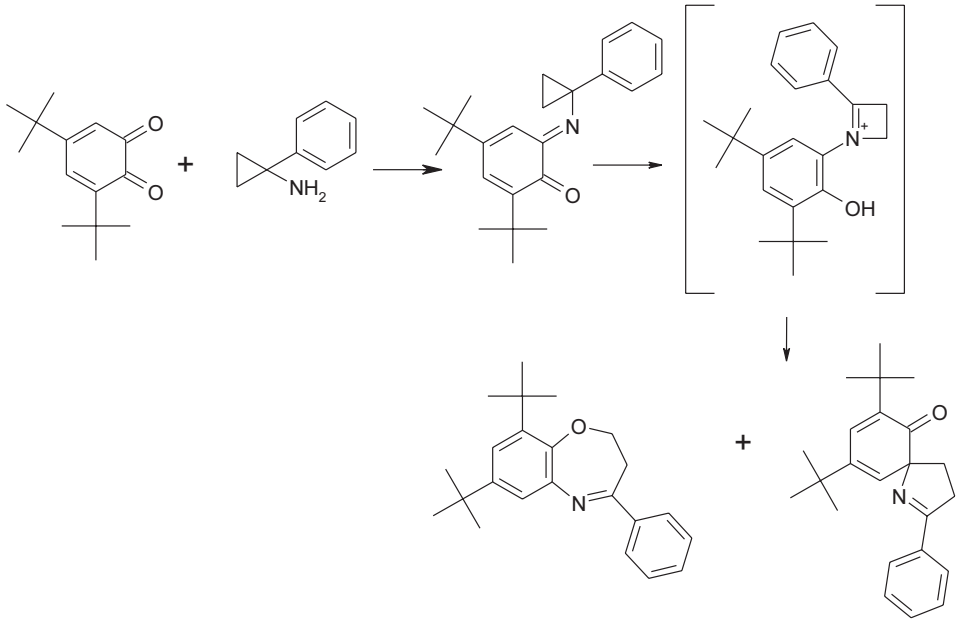


Schéma 16

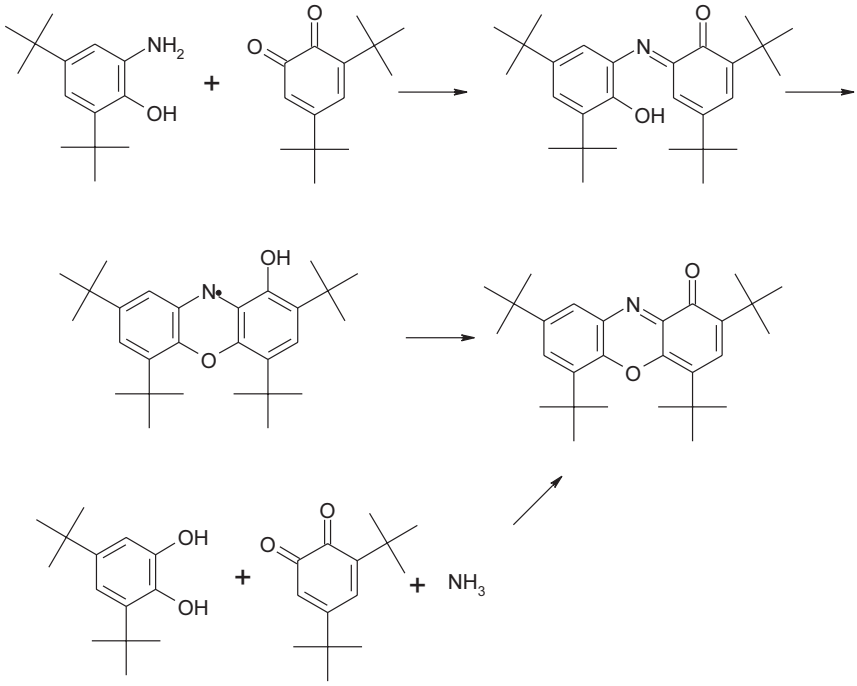


Schéma 17

s C1-karbonylovou skupinou DTBBQ za vzniku tosylhydrazonu[43,44] (schéma 20).

3-Nitrobenzimidhydrazid zahříváním v ethanolu zreagoval s DTBBQ všemi dusíky na 5,7-di-*terc*-butyl-3-(3-nitrofenyl)benzo[*e*][1,2,4]triazin[45] (schéma 21).

Reakcí 2-hydrazino-2-methylpropanové kyseliny s DTBBQ vznikl nejprve příslušný hydrazon, který sigmatropním přesmykem přešel na stabilnější methyl-2-[(*E*)-2-(3,5-di-*terc*-butyl-2-hydroxyfenyl)diazenyl]-2-methylpropanoát[46]. Mechanismus přesmyku je podobný shora diskutovaným přesmykům chinoniminů na Schiffovy báze, přičemž hnací silou přeměny je energie získaná aromatizací (schéma 22).

1,2-Didehydrobenzen vzniklý z 2-aminobenzoové kyseliny reaguje s DTBBQ Dielsovou-Alderovou reakcí za vzniku 1,12-di-*terc*-butyltricyklo[6.2.2.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,11-tetraen-9,10-dionu[47] (schéma 23).

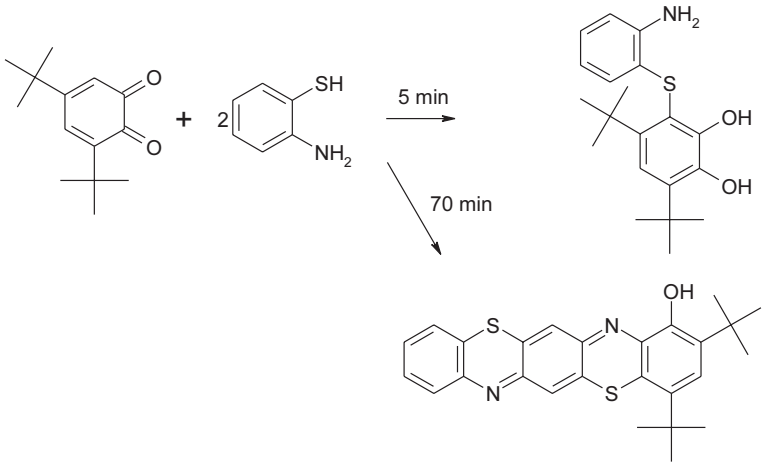


Schéma 18

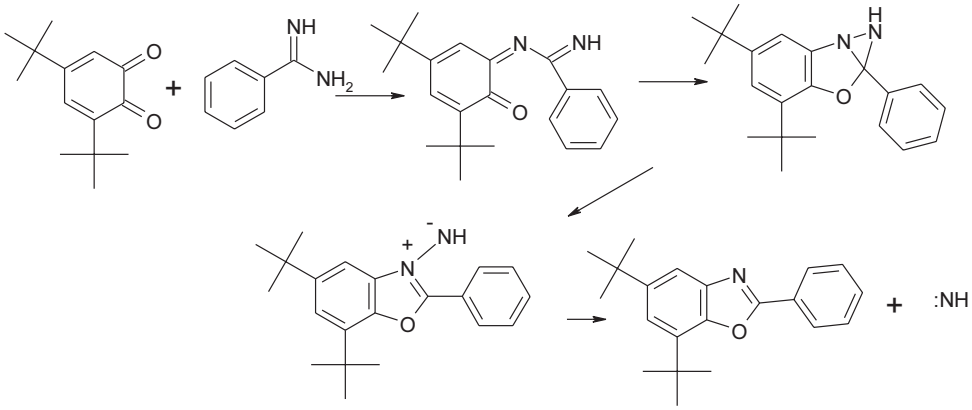


Schéma 19

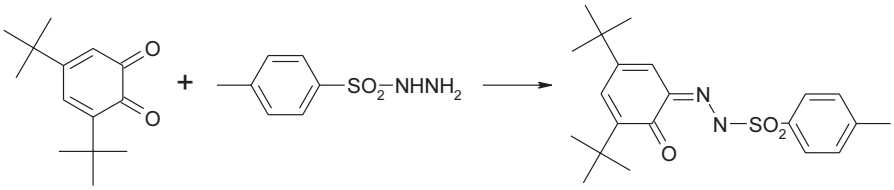


Schéma 20

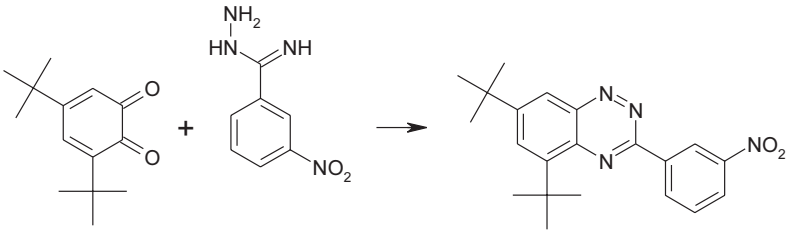


Schéma 21

4.2. Reakce se sekundárními aminy

Reakce DTBBQ s látkami nesoucími sekundární aminoskupinu jsou méně obvyklé nežli s látkami nesoucími primární aminoskupinu. Tak z piperazinu nebo morfolinu zahříváním ve vodě vznikají blíže neobjasněným mechanismem *N*,*N*'-bis(3,5-di-*terc*-butyl-2-hydroxyfenyl)piperazin a 2,4-di-*terc*-butyl-6-morfolinofenol[48] (schéma 24).

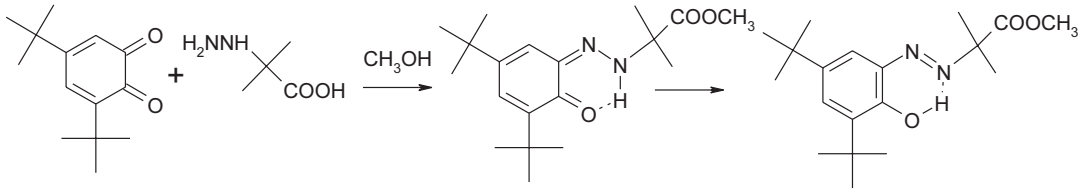


Schéma 22

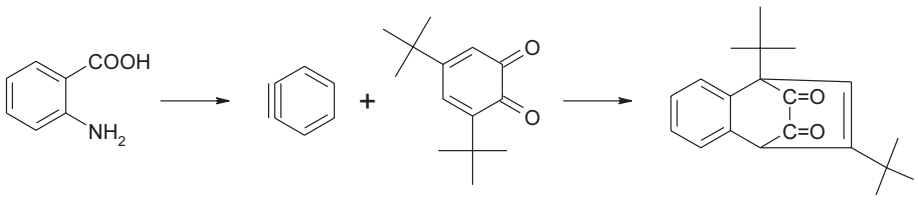


Schéma 23

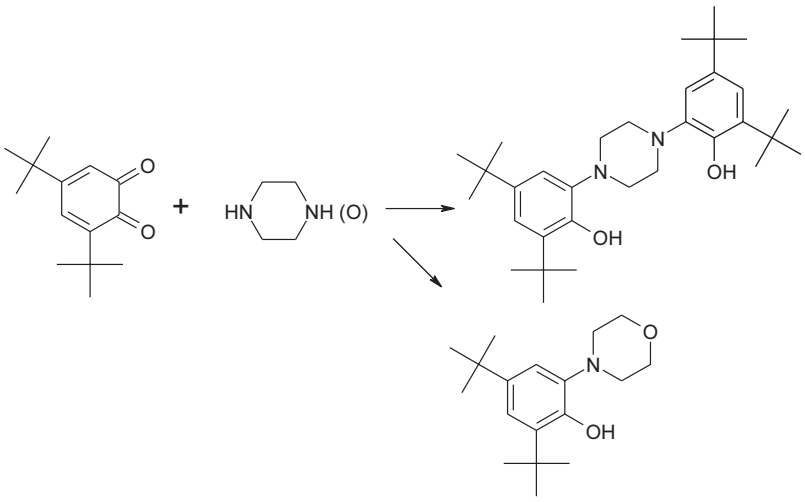


Schéma 24

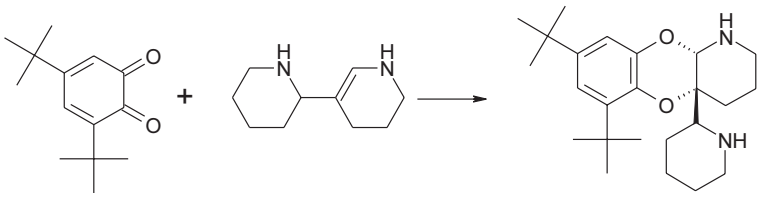


Schéma 25

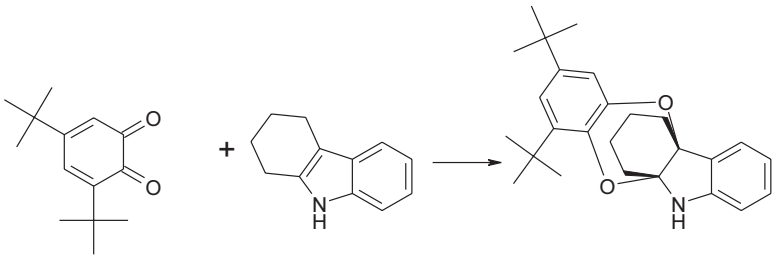


Schéma 26

Je zajímavé, že 3,4,5,6-tetrahydro-3(2-piperidinyl)pyridin (tetrahydroanabazin) zmíněnou reakci neposkytuje, podléhá [4+2] cykloadici[49] (schéma 25).

Reakce s tetrahydrokarbazolem vede rovněž k adici na dvojnou vazbu enaminu, nikoli k reakci sekundární aminoskupiny[50] (schéma 26).

Analogicky reaguje i 2,5-dimethylpyrrol, i když v tomto případě jde o dvojnou vazbu aromatického kruhu. Vzniká tricyklický 6,8-di-*terc*-butyl-2,9a-dimethyl-3a,9a-dihydro-3*H*-[1,4]benzodioxino[2,3-*b*]pyrrol[51] (schéma 27).

4.3. Reakce s terciárními aminy

Terciární aminoskupina do reakce s DTBBQ obvykle nevstupuje, ale aktivuje mnohé transformace v jejím sousedství. Tak např. methylová skupina 4-brom-*N*,*N*-dimethylanilinu se účastní reakce za vzniku 2-{[(4-bromfenyl)methylamino]methoxy}-4,6-di-*terc*-butylfenolu[52] (schéma 28).

Pokud je aminoskupina v sousedství trojné vazby, napomáhá svým elektronovým párem konjugaci elektronů s násobnou vazbou, na které dochází k adici. Například reakcí s 1-(diisopropylamino)-2-fenylacetylenem vznikají při adici *E* a *Z* izomery[53] (schéma 29).

Terciární aminoskupina se vyskytuje také často v kombinaci s fosforem. Do reakcí se zapojuje vždy fosfor, za tvorby různých chelátů. Např. N^4,N^4,N^6,N^6-tetraethyl-1,6a-dihydropyrrolo[3,4-*d*][1,3,2]diazafosfol-4,6-diamin reaguje s DTBBQ oxidativně adičním mechanismem za vzniku komplexniho aniontu[54] (schéma 30).

V literatuře lze nalézt celou řadu podobných reakcí[55,56].

Práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR 203/01/0442, FRVŠ 2261(2002) a MSM 11600001.

LITERATURA

1. Dugas H.: *Bioorganic Chemistry*. Springer-Verlag, New York 1996.
2. Martell A. E.: Acc. Chem. Res. *22*, 115 (1989).
3. Corey E. J., Achiawa K.: J. Am. Chem. Soc. *91*, 1429 (1969).
4. Klein R. F. X., Bargas L. M., Horak V.: J. Org. Chem. *53*, 5994 (1988).

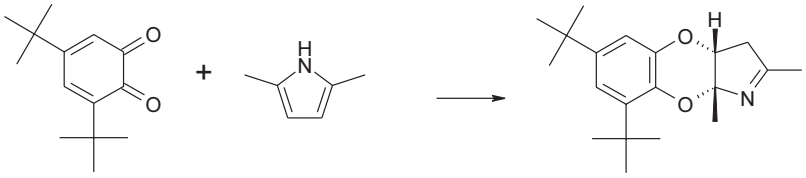


Schéma 27

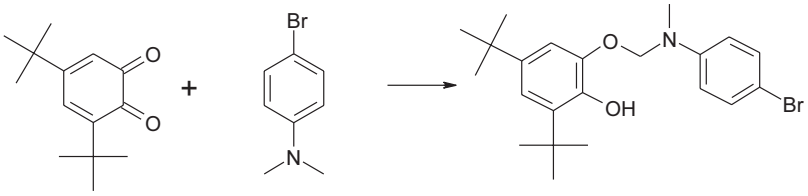


Schéma 28

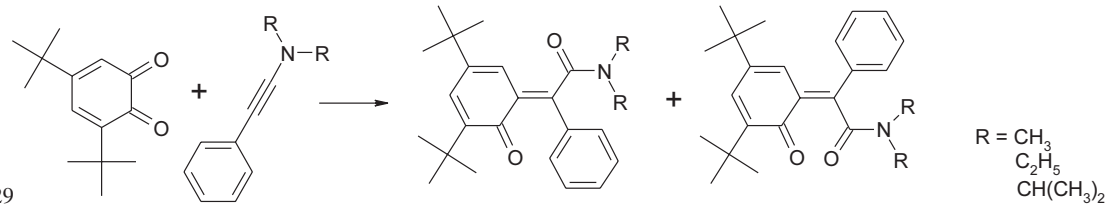


Schéma 29

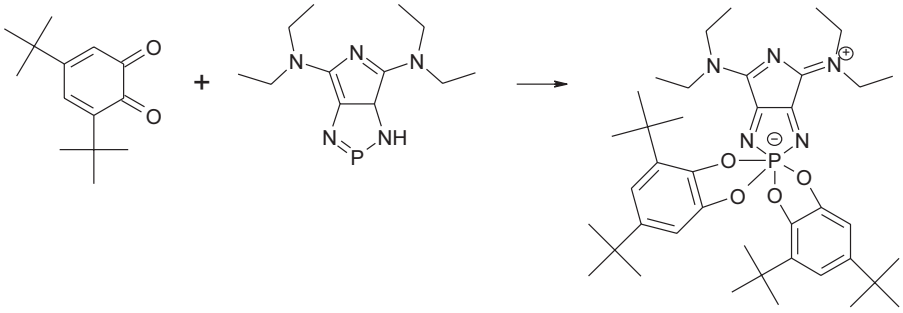


Schéma 30

5. Horák V., Mermersky Y., Guirguis D. B.: Collect. Czech. Chem. Commun. *59*, 227 (1994).
6. Mermersky Y.: *Doktorandská práce*. Georgetown University, Washington 1994.
7. Vinšová J., Horák V.: nepublikované výsledky.
8. Horng D. N., Chyn J. P., Shieh K. J., Chou J. L., Wen Y. S.: Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun *C55*, 652 (1999).
9. Horák V.: nepublikované výsledky.
10. Flaig W., Ploetz T., Biergans H.: Justus Liebigs Ann. Chem. *597*, 196 (1955).
11. Tsuji Y., Ohta T., Ido T., Minbu H., Watanabe Y.: J. Organomet. Chem. *270*, 333 (1984).
12. McKillop A., Mills L. S.: Synth. Commun. *17*, 647 (1987).
13. Hu N. X., Aso Y., Otsubo T., Ogura F.: Chem. Lett. *1985*, 603.
14. Funabiki T., Sugimoto T., Yoshida S.: Chem. Lett. *1982*, 1097.
15. Funabiki T., Konishi T., Kobayashi S., Mizoguchi A., Takano M., Yoshida S.: Chem. Lett. *1987*, 719.
16. Crandall J. K., Zucco M., Kirsh R. S., Coppert D. M.: Tetrahedron Lett. *32*, 5441 (1991).
17. Krohn K., Rieger H., Khanbabaee K.: Chem. Ber. *122*, 2323 (1989).
18. Harmalker S. P., Sawyer D. T.: J. Org. Chem. *49*, 3579 (1984).
19. Knaudt J., Foerster S., Bartsch U., Rieker A., Jaeger E. G.: Z. Naturforsch. B *55*, 86 (2000).
20. Belostotskaya I. S., Voleva V. B., Komissarova N. L., Dekaprilevich M. O., Khrustalev V. N.: Russ. Chem. Bull. *46*, 1272 (1997).
21. Hartshorn M. P., Kennedy J. A., Simpson R. W., Vaughan J., Wright G. J.: Aust. J. Chem. *38*, 735 (1983).
22. Fukata G., Sakamoto N., Tashiro M.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 *12*, 2841 (1982).
23. Maslovskaya L. A., Petrikevich D. K., Timoshchuk V. A., Shadyro O. I.: Russ. J. Gen. Chem. *66*, 1847 (1996).
24. Mackenzie N. E., Surendrakumar S., Thomson R. H., Cowe H. J., Cox P. J.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 *1986*, 2233.
25. Thomas A., Anilkumar G., Nair V.: Tetrahedron *52*, 2481 (1996).
26. Verboom W., Bos H. J. T.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *98*, 559 (1979).
27. Komissarov V. N.,Ukhin L. Yu., Vetoshkina L. V.: J. Org. Chem. USSR *26*, 1888 (1990); Zh. Org. Khim. *26*, 2188 (1990).
28. Jímenez-Perez V. M., Camacho-Camacho C., Gueizado--Rodrigues M., Noeth H., Contreras R.: J. Organomet. Chem. *614*, 283 (2000).
29. Cheng E., Botzem J., Wanner M. L., Burm B. E. A., Koomen G. J.: Tetrahedron *52*, 6725 (1996).
30. Klein R. F. X., Bargas L. M., Horák V., Navarro M.: Tetrahedron Lett. *29*, 851 (1988).
31. Danieli B., Lesma G., Passarella D., Prosperi D., Silvani A., Bombardelli E.: Helv. Chim. Acta *82*, 1502 (1999).
32. Vinšová J., Mermersky Y., Horák V.: Collect. Czech. Chem. Commun., v tisku.
33. Zwan M. C. V., Hartner F. W., Reamer R. A., Tull R.: J. Org. Chem. *43*, 509 (1978).
34. Strecker A.: Justus Liebigs Ann. Chem. *123*, 363 (1862).
35. Lourak M., Vanderesse R., Vicherat A., Jamal-Edrine J., Maurad M.: Tetrahedron Lett. *41*, 8773 (2000).
36. Sayre L. M., Singh M. P., Kokil P. B., Wang F.: J. Org. Chem. *56*, 1353 (1991).
37. Ivakhnenko E. P.: J. Org. Chem. USSR *19*, 784 (1983).
38. Ivakhnenko E. P., Karsanov I. V., Khandrakova V. S., Rubeshov A. Z., Okhlobystin O. Yu.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk *35*, 2526 (1986).
39. Voleva V. B., Prokofeva T. I., Prokofev A. I., Belostotskaya I. S., Komissarova N. L., Ershov V. V.: Russ. Chem. Bull. *44*, 1720 (1995).
40. Olekhnovich L. P., Lyubchenko S. N., Simakov V. I., Shif A. I., Kurbatov S. V., Lesin A. V., Borodkin G. S., Ivakhnenko E. P., Zhadanov Yu. A.: Dokl. Chem. *369*, 292 (1999).
41. Zaletov V. G., Shiff A .I., Ivakhnenko E. P., Prokof'ev A. I.: Russ. Chem. Bull. *44*, 867 (1995).
42. Gilchrist T. L., Harris C. J., King F. D., Peek M. E., Rees Ch. W.: J. Chem. Soc., Perkin Trans.1 *1988*, 2169.
43. Ivakhnenko E. P., Prokofev A. I., Olekhnovich L. P.: J. Org. Chem. USSR *21,* 2347 (1985).
44. Ried W., Dietrich R.: Chem. Ber. *94*, 387 (1961).
45. Repic O., Mattner P. G., Shapiro M. J.: J. Heterocycl. Chem. *19,* 1201 (1982).
46. Ried W., Junker P.: Justus Liebigs Ann. Chem. *709*, 85 (1967).
47. Ried W.: Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 219 (1969).
48. Komissarov V. N., Ukhin L. Yu, Vetoshkina L. V.: J. Org. Chem. USSR *26*, 1888 (1990).
49. Wanner M., Koomen G. J.: J. Org. Chem. *61*, 5581 (1996).
50. Omote Y., Harada K., Tomotake A., Kashima Ch.: J. Heterocycl. Chem. *21*, 1841 (1984).
51. Nair V., Kumar S.: Synth. Commun. *26*, 217 (1996).
52. Abakumov G. A., Chesnokov S. A., Cherkasov V. K., Razuvaev G. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk *34*, 700 (1985).
53. Verboom W., Bos H. J. T.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *98*, 559 (1979).
54. Schmidpeter A., Bansal R. K., Karaghiosoff K., Steinmueller F., Spidler C.: Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. *49/50*, 349 (1990).
55. Maziers M. R., Kim T. C., Wolf R., Sanchez M.: Bull. Soc. Chim. Fr. *1*, 79 (1990).
56. Moriarty R. M., Hiratake J., Liu K.: J. Am. Chem. Soc. *112*, 8575 (1990).

J. Vinšová[a] and V. Horák[b] *([a]Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové, Czech Republic, [b]Georgetown University, Washington, USA):* **3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone as Model Substance of Pyridoxal**

Characteristics of 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone, studied as a pyridoxal-mimicking substance, is given. Its rich reactions remind of the general reactivity of *o*-quinones. Attention is paid to the reactions with primary amino groups bonded to the primary, secondary and tertiary carbon as well as with secondary and tertiary amines. Bulky *tert*-butyl groups in positions 3 and 5 play an important role as they affect the reaction course in many cases. They generally hinder the reactions in position 4 causing the preference given to nucleophilic attacks in positions 1 and 6. Main consideration is given to oxidative deaminations of amino acids and peptides.