

2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinon-Derivate

H.-J. Kallmayer * + und M. Doerr

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes,
Postfach 11 50, D-66041 Saarbrücken

2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzoquinone derivatives

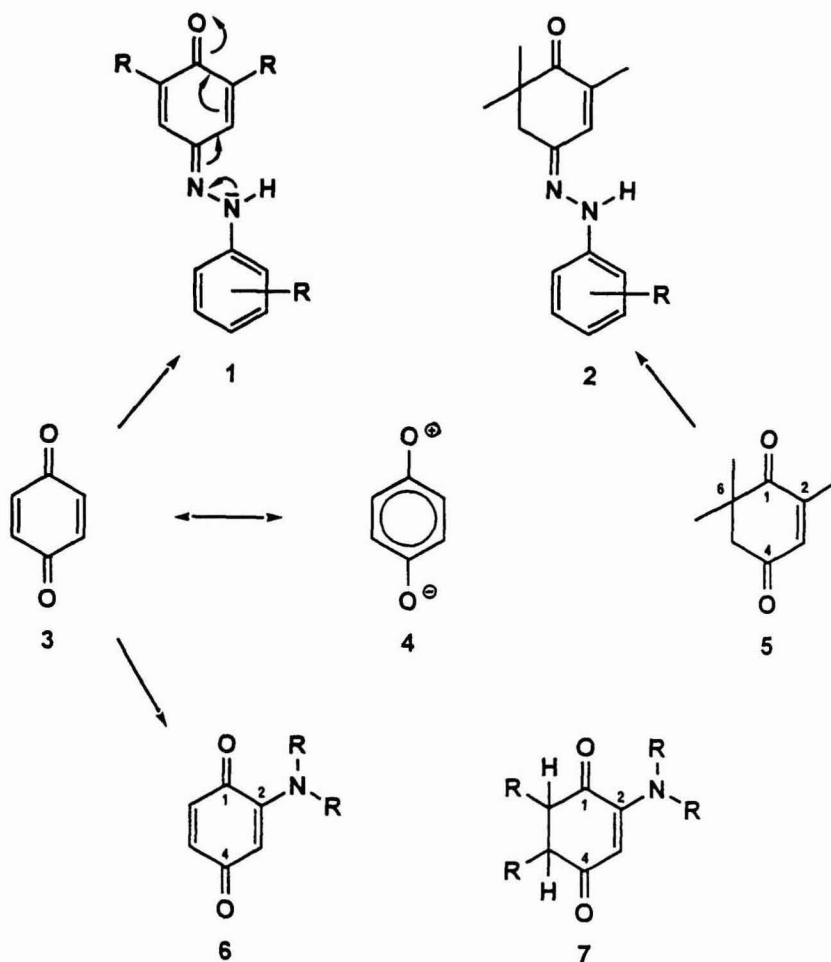
The Diels-Alder-adducts **16A/B** from 1,4-chlor-/1,4-bromanil (**13A/B**) and cyclopentadiene react with amines **8** to give the corresponding 6-amino-7-chloro-/bromo-quinones **17A/B**. 2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion (**5**) and the non methylated Diels-Alder-adduct **11** from 1,4-benzoquinone and cyclopentadiene do not react as dihydroquinones with amines **8**.

(Keywords: 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzoquinones, structure and colour)

Einleitung

2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion (**5**) ist formal ein Derivat des 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinons, dessen Carbonylfunktionen zwar noch konjugiert, aber nicht mehr gekreuzt konjugiert sind. Eine teilaromatische Elektronenverteilung im Sinne der mesomeren Formulierung **4** des 1,4-Benzochinons (**3**) ist damit nicht mehr möglich. Dihydro-1,4-benzochinon (**5**) kondensiert mit Arylhydrazinen zu Arylhydrazonen **2**, die sich von den entsprechenden Arylhydrazonen **1** des 1,4-Benzochinons (**3**) charakteristisch unterscheiden. Während die Arylhydrazone **2** offenbar nur als solche vorliegen, stehen die Arylhydrazone **1**, wie dort angedeutet, mit den entsprechenden tautomeren Azobenzenen im Gleichgewicht oder liegen nur als solche vor. Das farbgebende Absorptionsmaximum der fahlgelben Arylhydrazone **2** liegt im UV-Bereich zwischen 380 und 435 nm, das der entsprechenden gelborangen 1,4-Benzochinon-arylhydrazone **1** im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen 430 und 460 nm. Bei NH-Deprotonierung hingegen zeigen die Arylhydrazone **2** einen Farbwechsel von gelb nach blauviolett, der einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von etwa 140 nm entspricht, während die Deprotonierung der entsprechenden 1,4-Benzochinon-arylhydrazone **1** praktisch keine Farbänderung bewirkt [1].

*Herrn Prof. Dr. H. Becker mit allen guten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.



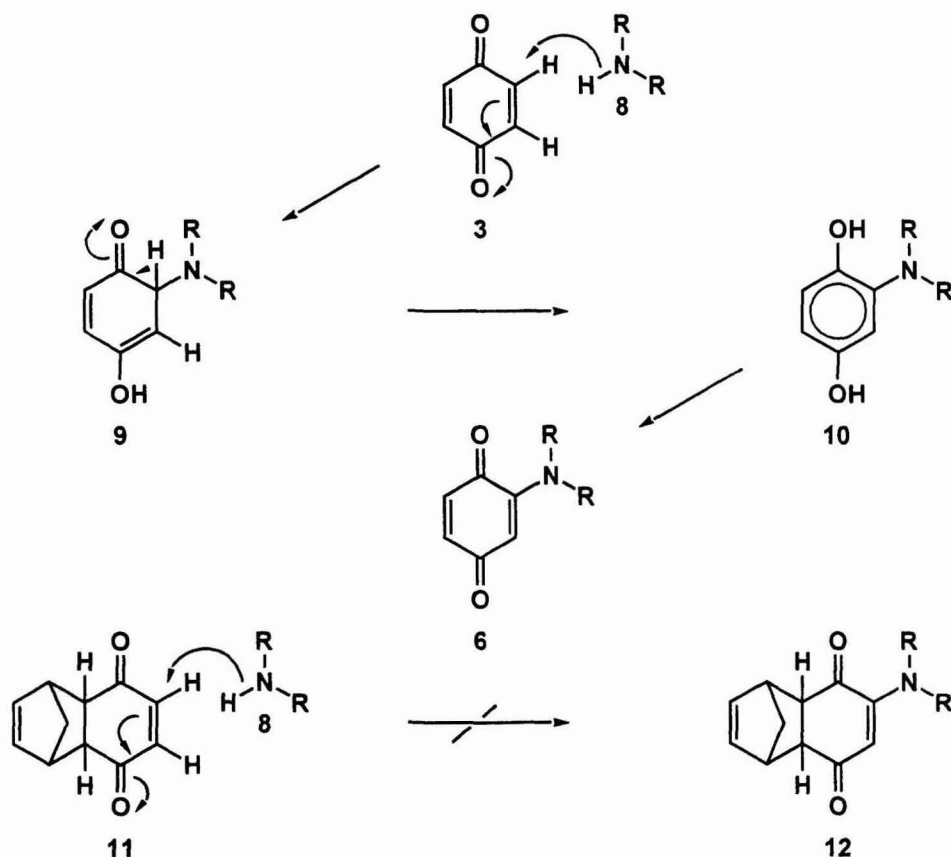
Schema 1

Unter diesem Aspekt der formalen Dihydrierung des 1,4-Benzochinons (3) und dessen Derivaten beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit der Aminierung von Dihydro-1,4-benzochinonen wie 5 und den Eigenschaften der dabei entstehenden 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinone 7 im Vergleich zu den entsprechenden 2-Amino-1,4-benzochinonen 6.

Untersuchungen und Ergebnisse

Chinone können in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster auf zwei verschiedenen Wegen mit Aminen zu Aminochinonen reagieren. Ist das Chinon unsubstituiert, wie 1,4-

Benzochinon (**3**) in Schema 2, so folgt der Addition des Amins **8** zum Addukt **9** dessen Aromatisierung zum 2-Amino-1,4-benzohydrochinon **10**, welches seinerseits zum 2-Amino-1,4-benzochinon **6** dehydriert. Es ist uns nicht gelungen, 2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion (**5**) als Dihydro-1,4-benzochinon auf diese Weise zu aminieren. Die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsansätze zeigen nur die unveränderten Edukte **5** und **8**. Ursache für



Schema 2

das Ausbleiben der Aminierung von **5** kann dessen Dihydrostruktur sein und/oder die sterische Behinderung der C-3-Aminierung durch die benachbarte Methylfunktion an C-2. Um diesen sterischen Effekt auszuschließen, wurde das literaturbekannte, nicht methylierte Diels-Alder-Addukt **11** aus 1,4-Benzochinon und Cyclopentadien als Edukt eingesetzt [2, 3]. **11** hat als Dihydro-1,4-benzochinon eine fahlgelbe Farbe wie **5**, im Unterschied zum goldgelben 1,4-Benzochinon (**3**). Die Aminierung des Dihydro-1,4-benzochinons **11** zum Amino-dihydro-1,4-

benzochinon **12** ist jedoch weder mit primären noch mit sekundären Alkyl- oder Aryl-aminen gelungen. Offenbar ist für die Aminierung von Chinonen wie **3** die aromatische Zwischenstufe **10** von Bedeutung, die bei Dihydro-1,4-benzochinonen wie **11** nicht möglich ist.

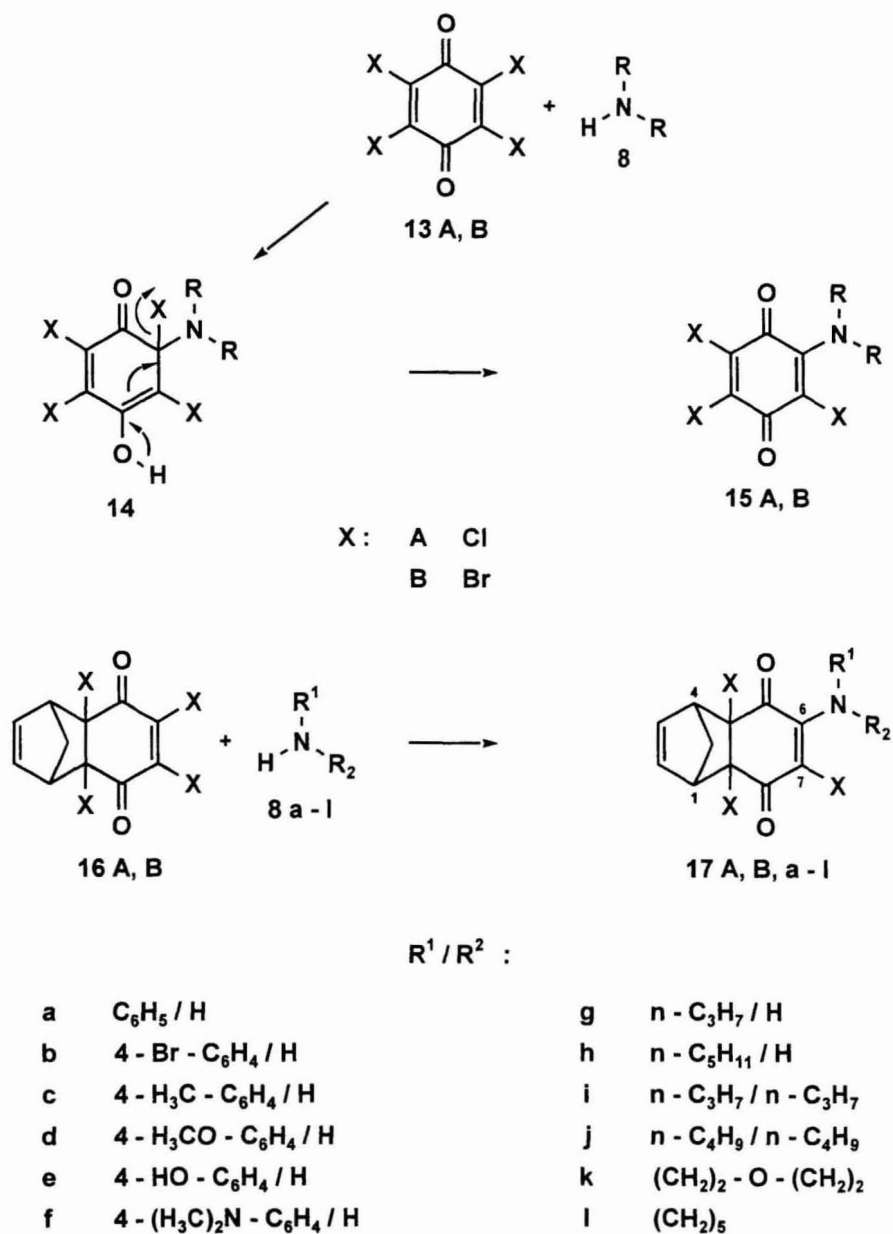
Trägt das zu aminierende Chinon hingegen nukleofuge Abgangsgruppen, Alkoxyfunktionen oder Halogensubstituenten wie 1,4-Chloranil/1,4-Bromanil (**13A/B**) in Schema 3, so folgt der Addition des Amins **8** zum Addukt **14** die Eliminierung von Chlor-/Bromwasserstoff zum 2-Amino-3,5,6-trichlor-/brom-1,4-benzochinon **15A/B**. Diese Art der Chinon-Aminierung beansprucht keine **10** entsprechende aromatische Zwischenstufe und kann auch bei Dihydro-1,4-benzochinonen durchgeführt werden. Für diese Umsetzungen wurden die literaturbekannten Diels-Alder-Addukte **16A/B** aus 1,4-Chloranil/1,4-Bromanil **13A/B** und Cyclopentadien eingesetzt [4]. Sie reagieren mit den Arylaminen **8a - f** in Ausbeuten zwischen 5 und 25 Prozent, mit den nukleophileren Alkylaminen **8g - i** in 30 bis 70%iger Ausbeute zu den entsprechenden 6-Amino-4a,7,8a-trichlor-/brom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dionen **17A/B, a - i**, die so isoliert werden.

Die Massenspektren charakterisieren die isolierten Amino-dihydrochinone **17A/B, a - i** durch Molpeaks sehr geringer Intensität und sprechen für die sukzessive Abgabe der C-4a, 8a - Halogensubstituenten, den Verlust des Amins substituenten sowie die zweifache Decarbonylierung.

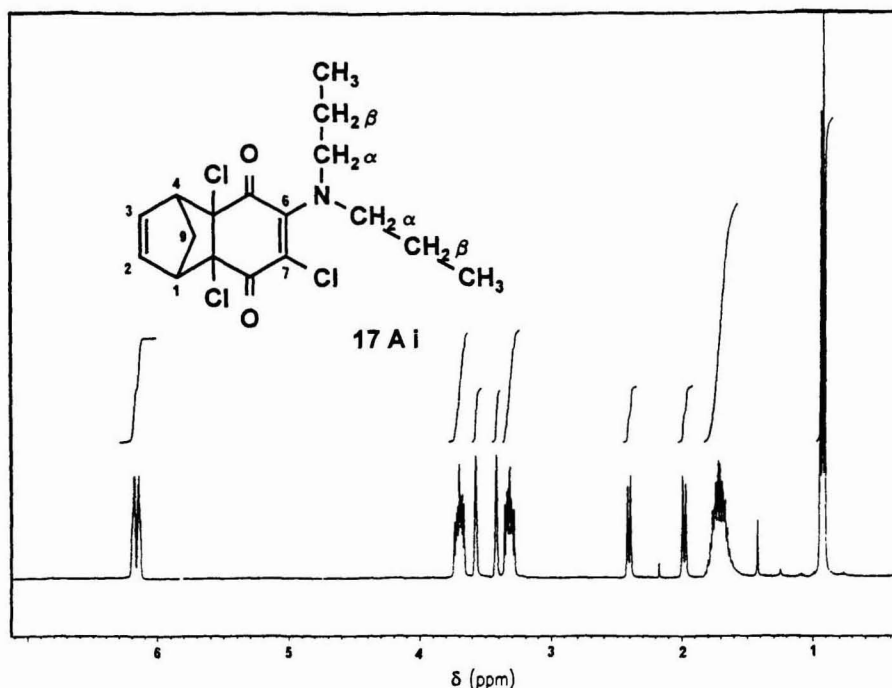
Die IR-Spektren von **17 A/B** zeigen bei 1570 cm^{-1} als intensivstes Signal das der C=C-Valenzschwingung, zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} absorbieren die nicht äquivalenten Carbonylfunktionen.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 6-Amino-dihydrochinone **17 A/B a - i** geben die 1-4- und 9-H-Signale ein einheitliches Muster. Die beiden 1- und 4-H-Singulets liegen zwischen $\delta = 3,40 - 3,65$ und $3,42 - 3,80$, die 2- und 3-H-Multipletts zwischen $\delta = 6,07 - 6,14$ und $6,11 - 6,25$, die beiden 9-H-Dubletts zwischen $\delta = 1,94 - 2,09$ und $2,23 - 2,69$. Diese Signale sind im experimentellen Teil nicht mehr aufgeführt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 6-Dialkylamino-dihydrochinone **17 A/B i - i** zeigen Besonderheiten bei den Absorptionen der Dialkylamin-Protonen, die am Beispiel des Spektrums von **17 A i** in Abbildung 1 gezeigt werden. Das Spektrum zeigt bei $\delta = 0,9$ das Triplett der beiden Propyl-Methylprotonen, bei $\delta = 1,7$ absorbieren die β -Methylenprotonen als stark aufgespaltenes Multiplett, während die α -Methylenprotonen bei $\delta = 3,4$ und $3,7$ absorbieren, ebenfalls als Multipletts und nicht als Triplets.



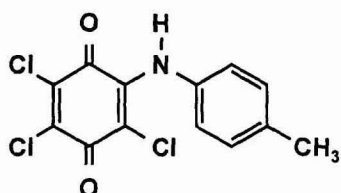
Schema 3

Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum von **17 Ai** in CDCl_3

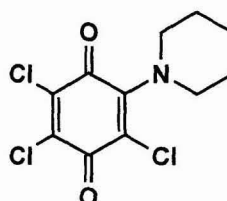
Dieses Signalmuster der Di-n-propylamin-Protonen spricht für eine Einschränkung der freien Drehbarkeit um die C-6/N-Bindung, die wir bislang nur beim 2-Dibutylamino-3,5,6-tribrom-1,4-benzochinon gefunden haben [5]. Berechnungen mit dem *Hyperchem*-Programm bestätigen die literaturbekannte endo-Form [6, 7] und zeigen die sterische Behinderung zwischen Dialkylamin-Funktion und aminbenachbartem Halogen-Substituenten, die erwartungsgemäß bei 7-Brom-Derivaten wie **17Bi** und **j** größer ist als bei den entsprechenden 7-Chlor-Derivaten **17Ai** und **j**.

Die isolierten 6-Amino-7-halogen-dihydrochinone **17 A, B** haben, im Unterschied zu den farblosen Dihydrobenzochinonen **16 A, B**, in kristallinem Zustand eine orangegelbe bis braune Farbe, zu deren Verständnis wir sie als Dihydroderivate der 2-Amino-1,4-benzochinone betrachten. 2-Amino-1,4-benzochinone sind, wie andere donatorsubstituierte Chinone, Donator-Akzeptor-Chromophore [8], bei denen die Wechselwirkung zwischen dem Chinon-Akzeptor und dem Amin-Donator zu einer Elektronenverteilung führt, die im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert. So wie man den hypsochromen Effekt beim formalen Übergang von 2-Amino-1,4-benzochinonen zu 2-Amino-1,4-naphthochinonen auf die geringere Kapazität des 1,4-Naphthochinon-Akzeptors zurückführt, so führen wir den hypso-

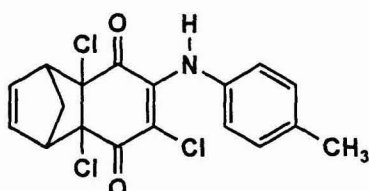
chromen Effekt des formalen Überganges von 2-Amino-1,4-benzochinonen zu den Amino-dihydro-benzochinonen auf die geringere Akzeptor-Kapazität des Endion-Akzeptors zurück. Wie das folgende Formelbild zeigt, ist der Übergang von einem 2-Arylamino-3,5,6-trichlor-1,4-benzochinon wie **15Ac** bzw. einem 2-Dialkylamino-3,5,6-trichlor-1,4-benzochinon wie **15Al** zu den entsprechenden 6-Amino-dihydrochinonen **17Ac** und **I** mit einer hypsochromen Verschiebung des farbgebenden Absorptionsmaximums von 185 bzw. 230 nm verbunden. Die oben erwähnten *Hyperchem*-Berechnungen zeigen eine Beeinflussung der C-6/N-Drehbarkeit nicht nur durch den aminbenachbarten Halogensubstituenten, sondern auch durch die



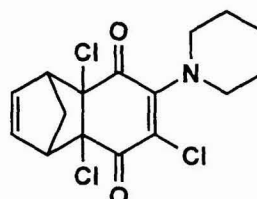
Rote Kristalle
Abs.Max. 550 nm



Rotviolette Kristalle
Abs.Max. 578 nm



Gelborange Kristalle
Abs.Max. 365 nm



Gelbe Kristalle
Abs.Max. 348 nm

Formelbild

1,4-Methylen-Brücken. Diese sterische Wechselwirkung ist am Formelbild nicht direkt erkennbar, kann aber Einfluß auf die Farbe der 6-Amino-dihydrochinone nehmen, weil diese auf der Anregung des oben erwähnten Chromophors beruht, das durch Wechselwirkung zwischen dem Amin-Donator und dem Endion-Akzeptor beruht. Unter diesem Aspekt beschäftigt sich eine folgende Mitteilung mit 6-Amino-dihydrochinonen denen die 1,4-Methylen-Brücke fehlt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte:

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop Thermopan, Reichert, Wien. IR-Spektren: IR-Spektralphotometer 398 Perkin-Elmer. ^1H -NMR-Spektren: AM 400 PFT-NMR-Spektrometer mit Aspect 300 Prozeßrechner, Bruker (400 MHz), TMS-Standard. Massenspektren: MAT 90 und MAT 311, Finnigan. In den Massenspektren sind die intensivsten Molpeaks angegeben, die berechneten Molmassen beziehen sich auf die Isotopen ^{35}Cl und ^{79}Br . Elektronenspektren: Lambda-5 UV/Vis-Spektrophotometer, Perkin-Elmer. Dc: Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} , 20 x 20, Schichtdicke 0,2 mm, Merck, Macherey-Nagel. Sc: Kieselgel 60 (0,063-0,200), Merck, Macherey-Nagel.

6-Amino-4a,7,8a-trihalogen-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dione 17A/B

Die Lösung von 1 mmol **16A/B** in 10 ml Eisessig wird tropfenweise mit der Lösung von 2 mmol Amin **8a-f** in 5 ml Eisessig versetzt. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird auf Wasser gegossen und dreimal mit je 25 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeeengt und sc aufgearbeitet.

Von den Aminen **8g-l** werden 2 mmol in 5 ml Dichlormethan gelöst und zur Lösung von 1 mmol **16A/B** in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird im Vakuum eingeeengt und sc aufgearbeitet. Sc- und Dc-Fließmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}$ (3:1).

6-Amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dione 17A

6-Phenylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Aa)

Ausbeute: 31,3 mg (8,5 %) rotbraune Kristalle vom Schmp. 150°C . Dc: $R_f = 0,72$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 367 (M^+ , 4), 297 (49), 90 (40), 89 (63), 84 (39), 77 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3297, 2955, 1707, 1656, 1562. ^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 7,10 (s, 1H, NH); 7,13 (d, $^3J = 7,9$ Hz, 2H, 2', 6'-H); 7,23 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, 4'-H); 7,35 (t, $^3J = 7,9$ Hz, 2H, 3', 5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} ($\log \varepsilon$) = 285 (3,90), 361 (3,98). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (367,3).

6-(4-Bromphenyl)amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ab)

Ausbeute: 36,5 mg (8,0 %) hellbraune Kristalle vom Schmpt. 159°C. Dc: $R_f = 0,76$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 447 (M^+ , 2), 377 (56), 90 (50), 89 (60), 76 (66), 36 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3297, 1698, 1674, 1595, 1570, 1493. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7,00 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 3H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H und NH); 7,47 (d, 2H, $^3J = 8,4$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 240 (3,89), 288 (3,96), 363 (3,99). $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrCl}_3\text{NO}_2$ (445,3).

6-(4-Methylphenyl)amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ac)

Ausbeute: 37 mg (9,8 %) gelborange Kristalle vom Schmpt. 182°C. Dc: $R_f = 0,72$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 383 (M^+ , 5), 311 (100), 158 (59), 91 (99), 89 (61), 77 (60), 66 (65). IR (KBr, cm^{-1}): 3296, 1701, 1663, 1597, 1569, 1517, 1457. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2,34 (s, 3H, CH_3); 7,02 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 7,11 (s, 1H, NH); 7,14 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 233 (3,88), 288 (3,95), 365 (3,97). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (381,3).

6-(4-Methoxyphenyl)amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ad)

Ausbeute: 97,8 mg (25 %) orangerote Kristalle vom Schmpt. 183°C. Dc: $R_f = 0,45$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 399 (M^+ , 9), 336 (47), 334 (100), 332 (92), 328 (56), 102 (39), 66 (94). IR (KBr, cm^{-1}): 3302, 1699, 1664, 1601, 1577, 1541, 1516, 1457. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,81 (s, 3H, OCH_3); 6,88 (d, $^3J = 9,2$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 7,04 (s, 1H, NH); 7,09 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,02), 364 (3,91). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (397,3).

6-(4-Hydroxyphenyl)amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ae)

Ausbeute: 45,9 mg (13 %) orangerote Kristalle vom Schmpt. 178°C. Dc: $R_f = 0,11$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 383 (M^+ , 1), 149 (88), 147 (100), 119 (46), 118 (61), 95 (47), 86 (40). IR (KBr, cm^{-1}): 3401, 1704, 1645, 1569, 1516, 1485. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,13 (s, 2H, 2, 3-H); 6,71 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 6,96 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H,

2', 6'-H oder 3', 5'-H); 9,51 (s, 1H, NH oder OH); 9,67 (s, 1H, NH oder OH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 292 (3,93), 364 (3,83). C₁₇H₁₂Cl₃NO₃ (383,3).

6-(4-N,N-Dimethylaminophenyl)amino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Af)

Ausbeute: 55 mg (13 %) dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 310°C. Dc: R_f = 0,30. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 412 (M⁺, 15), 346 (71), 344 (76), 340 (42), 120 (80), 119 (64), 76 (49), 66 (74), 63 (68), 42 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3364, 1710, 1655, 1615, 1585, 1567, 1524, 1444. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 2,96 (s, 6H, N(CH₃)₂); 6,65 (d, ³J = 9,2 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 7,02 (d, ³J = 8,8 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 7,09 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 263 (4,16), 321 (4,14), 444 (3,75). C₁₉H₁₇Cl₃N₂O₂ (410,4).

6-n-Propylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ag)

Ausbeute: 217 mg (65 %) hellbraune Kristalle vom Schmp. 112°C. Dc: R_f = 0,71. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 333 (M⁺, 1), 89 (38), 66 (40), 63 (43), 43 (52), 41 (97), 39 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3285, 1699, 1642, 1589, 1562, 1440. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 0,99 (t, ³J = 7,5 Hz, 3H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,65 - 1,71 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,53 - 3,62 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 5,47 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 288 (3,86), 351 (4,03). C₁₄H₁₄Cl₃NO₂ (333,3).

6-n-Pentylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ah)

Ausbeute: 197 mg (54 %) dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 78°C. Dc: R_f = 0,88. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 362 (M⁺, 1), 291 (31), 234 (25), 86 (40), 66 (32), 57 (28), 41 (90), 36 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3288, 1712, 1645, 1558, 1464. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 0,85 - 0,88 (t, ³J = 6,7 Hz, 3H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,29 - 1,31 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,66 - 1,68 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,48 - 3,55 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 5,56 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 288 (3,97), 351 (4,06). C₁₈H₁₈Cl₃NO₂ (361,3).

6-Di-n-propylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ai)

Ausbeute: 162 mg (43 %) grünelbe Kristalle vom Schmp. 94°C. Dc: $R_f = 0,74$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 375 (M^+ , 1), 89 (18), 66 (26), 63 (18), 43 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2968, 1715, 1649, 1550, 1471, 1456. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 0,87 (t, $^3J = 7,52$ Hz, 6H, N- CH_2 - CH_2 - CH_3); 1,63 - 1,67 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,26 - 3,43 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,63 - 3,76 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2 - CH_3). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 349 (4,03). $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (375,4).

6-Di-n-butylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Aj)

Ausbeute: 251 mg (62 %) grünelbe Kristalle vom Schmp. 66°C. Dc: $R_f = 0,73$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 403 (M^+ , 1), 333 (21), 290 (25), 234 (21), 89 (23), 66 (21), 55 (25), 41 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 1712, 1642, 1553, 1464, 1440. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 0,88 (t, $^3J = 7,08$ Hz, 6H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 1,24 - 1,33 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 1,59 - 1,61 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,38 - 3,44 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 , 1, 4-H); 3,67 - 3,74 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 352 (4,45). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (403,4).

6-Morpholino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ak)

Ausbeute: 253 mg (70 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 119°C. Dc: $R_f = 0,46$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 363 (M^+ , 3), 291 (34), 151 (37), 90 (47), 66 (80), 52 (40), 39 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2987, 1703, 1665, 1571, 1447, 1403, 1362. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 3,60 - 3,76 (m, 8H, 2', 3', 5', 6'-H);. UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 345 (4,01). $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (361,3).

6-Piperidino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Al)

Ausbeute: 80 mg (23 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 105°C. Dc: $R_f = 0,60$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 359 (M^+ , 3), 288 (20), 89 (28), 66 (29), 55 (31), 42 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2949, 1695, 1662, 1575, 1507, 1449, 1403. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 1,67 (s, 6H, 3', 4', 5'-H); 3,66 (m, 4H, 2', 6'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 348 (4,08). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (359,3).

6-Amino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dione 17B**6-Phenylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Ba)**

Ausbeute: 165 mg (30 %) grüngelbe Kristalle vom Schmp. 175°C. Dc: $R_f = 0,85$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 501 (M^+ , 2), 90 (27), 89 (46), 77 (100), 65 (21), 51 (69). IR (KBr, cm^{-1}): 3338, 1693, 1666, 1593, 1574, 1496, 1472. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7,12 (s, 1H, NH); 7,24 - 7,27 (m, 3H, 4'-H und 3', 5'-H oder 2', 6'-H); 7,37 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 2H, 3', 5'-H oder 2', 6'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 237 (3,94), 352 (4,04). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (499,3).

6-(4-Bromphenyl)amino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bb)

Ausbeute: 53 mg (9 %) braune Kristalle vom Schmp. 160°C. Dc: $R_f = 0,88$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 581 (M^+ , 1), 149 (99), 89 (59), 77 (52), 65 (94), 57 (99), 43 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3293, 1690, 1669, 1594, 1564, 1507, 1490, 1456. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7,02 (s, 1H, NH); 7,13 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H); 7,47 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 244 (3,89), 353 (3,79). $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Br}_4\text{NO}_2$ (577,3).

6-n-Propylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bg)

Ausbeute: 160 mg (35 %) braune Kristalle vom Schmp. 113°C. Dc: $R_f = 0,76$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 465 (M^+ , 2), 115 (20), 91 (20), 82 (31), 77 (25), 66 (35), 51 (20), 41 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3295, 1703, 1646, 1595, 1558, 1458, 1434, 1340. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ , ppm): 0,86 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 3H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,61 - 1,68 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 3,30 - 3,34 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 7,77 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 337 (4,00). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (465,3).

6-n-Pentylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bh)

Ausbeute: 384 mg (77 %) dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 92°C. Dc: $R_f = 0,82$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 495 (M^+ , 2), 115 (31), 89 (28), 80 (37), 77 (20), 56 (25), 43 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3284, 1706, 1636, 1558, 1462, 1431, 1367. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ , ppm):

0,87 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,23 - 1,31 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,60 - 1,66 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,40 - 3,44 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 7,83 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 336 (4,05). C₁₆H₁₈Br₃NO₂ (493,3).

6-Di-*n*-propylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bi)

Ausbeute: 311 mg (61 %) grüngelbe Kristalle vom Schmpkt. 123°C. Dc: R_f = 0,70. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 509 (M⁺, 2), 322 (12), 320 (10), 115 (19), 90 (11), 80 (13), 63 (11), 43 (90), 41 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 1707, 1637, 1544, 1471, 1452. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 0,88 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,59 - 1,69 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,36 - 3,43 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,80 - 3,87 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 360 (4,12). C₁₇H₂₀Br₃NO₂ (507,3).

6-Di-*n*-butylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bj)

Ausbeute: 304 mg (57 %) grüngelbe Kristalle vom Schmpkt. 85°C. Dc: R_f = 0,73. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 537 (M⁺, 2), 338 (56), 278 (42), 115 (57), 82 (86), 80 (89), 57 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 1703, 1630, 1542, 1452, 1393. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 0,89 (t, $^3J = 7,04$ Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,27 - 1,34 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,57 - 1,63 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,34 - 3,43 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,85 - 3,92 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 361 (4,10). C₁₉H₂₄Br₃NO₂ (535,4).

6-Morpholino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bk)

Ausbeute: 230 mg (46 %) hellgrüne Kristalle vom Schmpkt. 147°C. Dc: R_f = 0,37. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 496 (M⁺, 3), 337 (64), 115 (91), 90 (66), 89 (93), 63 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 2987, 1694, 1655, 1564, 1456, 1446, 1359. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 3,64 - 3,79 (m, 8H, 2', 3', 5', 6'-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 356 (3,95). C₁₅H₁₄Br₃NO₃ (493,3).

6-Piperidino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dion (17Bl)

Ausbeute: 214 mg (43 %) hellgrüne Kristalle vom Schmp. 113°C. Dc: $R_f = 0,38$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 496 (M^+ , 3), 337 (80), 335 (75), 82 (37), 80 (54), 41 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2931, 1699, 1631, 1542, 1448, 1399. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ , ppm): 1,82 - 1,89 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 3,70 - 3,71 (m, 4H, 2', 6'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 360 (4,05). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (491,3).

Literatur

- 1 Kallmayer H.-J., Doerr M., Sci. Pharm. **66**, 297 (1998)
- 2 Green M., Lucken E. A. C., Helv. Chim. Acta **45**, 1870 (1962)
- 3 Albrecht W., Liebig's Ann. Chem. **348**, 31 (1906)
- 4 Belg. Pat. 635723 (1964), Farb. Hoechst; C. A. **61**, 13246 (1964)
- 5 Kallmayer H.-J., Fritzen W., Arch. Pharm. **321**, 293 (1988)
- 6 Alder K., Stein G., Liebig's Ann. Chem. **501**, 247 (1933)
- 7 Wladislaw B., Marzorati L., deArruda Campos I., Viertler H., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1992**, 475
- 8 Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, 1. Aufl., S. 172, London 1976

Eingelangt am 27. August 1999
Angenommen am 6. Oktober 1999