**Die Reaktion des 2,3,4a,8a-Tetrachlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinons
mit Aminen**

H.-J. Kallmayer* und M. Doerr

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

*The Reaction between 2,3,4a,8a-Tetrachloro-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-
naphthoquinone and Amines*

2,3,4a,8a-Tetrachloro-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone (**5**) reacts with arylamines **8a-e** to give 2-amino-dihydroquinones **4a-e**. Alkylamines **8f** and **h** give 2-amino-dihydroquinones **4f**, **h** and 2-amino-1,4-naphthoquinones **7f**, **h**, dialkylamines **9f**, **g**, **i** and **j** give 2-amino-dihydroquinones **3f**, **g**, **i**, **j**, 2-amino-1,4-naphthoquinones **6f**, **g**, **i**, **j** and the photodesalkylated products **10f** and **g**.

(Keywords: 2-amino-5,6-dihydro-1,4-benzoquinone derivatives, preparation and colour)

Einleitung

Das Diels-Alder-Addukt aus 1,4-Chloranil und Cyclopentadien reagiert mit Dialkylaminen, wie in Schema 1 formuliert, zu 6-Dialkylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dionen, die formal betrachtet werden als Dialkyl-Derivate des 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinons und in deren ¹H-NMR-Spektren die aminbenachbarten Methylenprotonen nicht gleichwertig in Form eines Triplets absorbieren, sondern in Form zweier getrennter Multipletts. Nach Berechnungen mit dem *Hyperchem* Programm ist diese Nichtäquivalenz zunächst auf die sterische Wechselwirkung zwischen der Aminfunktion und dem aminbenachbarten Chlorsubstituenten zurückzuführen. Die Lagedifferenz der Methylen-signale beträgt bei den 6-Dialkylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dionen in Schema 1 0,4 ppm und ist erwartungsgemäß bei den entsprechenden, nicht formulierten 6-Dialkylamino-4a,7,8a-tribrom-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dionen mit 0,7 ppm größer [1].

Nach unseren Berechnungen ist die Aufspaltung des ¹H-NMR-Signals der aminbenachbarten Methylenfunktionen aber auch auf die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die C-6/N-

Bindung durch die in Schema 1 kreuzmarkierte Methylenbrücke zurückzuführen, was wir mit Blick auf die Strukturformel eigentlich nicht erwartet haben. Da die mit Pfeilen angedeutete Wechselwirkung zwischen dem Dialkylamin-Donator und dem Endion-Akzeptor über die in Rede stehende C-6/N-Bindung, wie bei den 2-Amino-1,4-benzochinonen und 2-Amino-1,4-naphthochinonen [2], Voraussetzung für die Farbe der 6-Dialkylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dione ist, sollte die Methylenfunktion auch deren Farbe beeinflussen.

Unter diesem Aspekt beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit der Aminierung eines Diels-Alder-Adduktes ohne Methylenbrücke, um im Vergleich mit den 6-Dialkylamino-4a,7,8a-trichlor-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methano-naphthalen-5,8-dionen in Schema 1 festzustellen zu können, ob und wenn ja in welcher Weise deren kreuzmarkierte Methylenbrücke die jeweilige Farbe beeinflusst.

Schema 1

Untersuchungen und Ergebnisse

Für diese Untersuchung wurde als Diels-Alder-Addukt 2,3,4a,8a-Tetrachlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (**5**) ausgewählt, dessen Herstellung aus 1,4-Chloranil (**2**) und Dimethylbutadien (**1**) literaturbekannt ist [3]. Das schwefelgelbe Dihydro-1,4-chinon **5** reagiert mit den Aminen **8** und **9** zu verschiedenen Produkten, die, mit Ausnahme von **7h**, isoliert wurden und die in Schema 2 zusammengestellt sind. Die primären Arylamine **8a-e** liefern in Ausbeuten um 10 Prozent goldgelbe 2-Arylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinone **4a-e**, deren vergleichsweise geringe Ausbeute auf die geringere Nukleophilie der Amine **8** zurückgeführt wird. Die primären Alkylamine **8f** und **h** reagieren mit **5** in höheren Ausbeuten zu ebenfalls goldgelben 2-Alkylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinonen **4f, h** und, in etwas geringerer Ausbeute, zu orangen 2-Alkylamino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinonen **7f** und **h**. Nach unserer Vorstellung führt zu diesen 2-Amino-1,4-naphthochinonen **7** die bei **4** formulierte, zweifache Eliminierung von Chlorwasserstoff durch die basischeren Alkylamine

R:	a	C_6H_5	f	$n - C_3H_7$
	b	$4 - Cl - C_6H_4$	g	$n - C_4H_9$
	c	$4 - Br - C_6H_4$	h	$n - C_5H_{11}$
	d	$4 - CH_3 - C_6H_4$	i	$(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2$
	e	$4 - CH_3O - C_6H_4$	j	$(CH_2)_5$

Schema 2

8f und **h**. Die Aromatisierung von **4** zu **7** mit Triethylamin belegt diese Möglichkeit, schließt aber nicht aus die Aromatisierung von **5** zum entsprechenden 2,3-Dichlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon, das leicht einen Chlorsubstituenten gegen eine Aminfunktion austauscht. Zur Absicherung der Struktur von **7** haben wir 2,3-Dichlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon hergestellt durch Reduktion von **5** mit Zink/Salzsäure zum farblosen 2,3-Dichlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthohydrochinon, das mit Chromsäure oxidiert wird zum goldgelben 2,3-Dichlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon, welches seinerseits mit Aminen zu orangen 2-Amino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinonen wie **7** reagiert [3]. Die dc Untersuchungen der Reaktionsansätze der schwächer basischen Arylamine **4a-e** mit **5** geben keinen Hinweis auf eine solche Aromatisierung. Auch bei der Umsetzung von **5** mit den Dialkylaminen **9f**, **g**, **i** und **j** entstehen 2-Amino-dihydrochinone **3** und deren Aromatisierungsprodukte **6**. Die N-Desalkylierung von **6** zu **10** am Tageslicht ist eine literaturbekannte photochemische Reaktion [4], die hier nur bei den 2-Amino-1,4-naphthochinonen **6** beobachtet wird und nicht bei 2-Amino-dihydrochinonen **3**. Diese Photodesalkylierung der Aminfunktion unterscheidet offensichtlich 2-Amino-1,4-naphthochinone von den entsprechenden 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinon-Derivaten.

Die Massenspektren der 2-Amino-dihydrochinone **3** und **4** zeigen Molpeaks geringer Intensität und stimmen in ihrer Fragmentierung mit der sukzessiven Abgabe der Chlorsubstituenten und der chinontypischen, zweifachen Decarbonylierung überein [5]. Die aromatischen 2-Amino-1,4-naphthochinone **6**, **7** und **10** hingegen verlieren nach der Dechlorierung und vor der Decarbonylierung ihren Amins substituenten.

Die IR-Spektren der 2-Amino-dihydrochinone **3** und **4** zeigen CO-Signale bei 1670 und 1720 cm^{-1} , die CO-Funktionen der aromatischen 2-Amino-1,4-naphthochinone **6**, **7** und **10** absorbieren bei 1650 und 1670 cm^{-1} . In den Spektren von **3** und **4** ist die Valenzschwingung des vinylogenen Amidsystems bei 1560 cm^{-1} jeweils das intensivste Signal [6].

In den ^1H -NMR-Spektren der 2-Amino-dihydrochinone **3** und **4** absorbieren die C-6,7-Methylenprotonen als Singulett bei $\delta = 1,65$, die drei Dubletts der 5,8-Methylenprotonen erscheinen zwischen $\delta = 2,50 - 3,00$. In den Spektren der aromatischen 2-Amino-1,4-naphthochinone **6**, **7** und **10** absorbieren die C-6,7-Methylenprotonen als Singuletts zwischen $\delta = 2,0 - 2,5$, die Singuletts der 5,8-Methylenprotonen liegen zwischen $\delta = 7,5 - 8,0$.

Diese Signale werden im experimentellen Teil nicht mehr angegeben. In den Spektren der 2-Dialkylamino-dihydrochinone **3** absorbieren die N-benachbarten Methylenprotonen in Form eines Multipletts bei $\delta = 3,50$, im Unterschied zu den in Schema 1 formulierten 6-Dialkylamino-dihydrochinonen, deren N-benachbarte Methylenprotonen in Form zweier Multipletts

bei $\delta = 3,4$ und $3,7$ absorbieren [1]. Wir gehen deshalb davon aus, daß die Methylenfunktion die Drehbarkeit um die C-6/N-Bindung einschränkt und so die Aufspaltung des Aminomethylensignals bewirkt, die bei **3** und **4** nicht möglich ist. In diesem Sinne sind auch die UV/Vis-Spektren von **3** und **4** und deren Farbe zu verstehen. In Tabelle 1 sind zunächst die längstwelligen und farbgebenden Absorptionsmaxima von **3** und **4** in Schema 2 sowie die der methylenverbrückten Analoga von Schema 1 gegenübergestellt.

<div> </div>		<div> </div>	
R	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	Δ [nm]
C ₆ H ₅	361	393	32
4 - Cl - C ₆ H ₄	361	393	32
4 - Br - C ₆ H ₄	361	393	32
4 - CH ₃ - C ₆ H ₄	365	400	35
4 - CH ₃ O - C ₆ H ₄	364	405	41
n - C ₃ H ₇	351	380	29
n - C ₅ H ₁₁	351	380	29
<div> </div>		<div> </div>	
n - C ₃ H ₇	349	425	76
n - C ₄ H ₉	352	423	71
(CH ₂) ₂ - O - (CH ₂) ₂	345	416	71

Tabelle 1

Wie eingangs erwähnt, betrachten wir die 2-Amino-5,6-dihydro-1,4-benzochinone als Donator-Akzeptor Chromophore, bei denen durch die in Schema 1 angegebene Wechselwirkung zwischen dem Amin-Donator und dem Endion-Akzeptor über die C-6/N-Bindung hinweg eine Elektronenverteilung entsteht, die leichter anregbar und Voraussetzung für die Farbe dieser Verbindungen ist. Der durch die jeweilige Methylenbrücke verursachte hypsochrome Effekt liegt zwischen 30 und 80 nm und ist, bei gleicher Kapazität des Amin-Donators und des Endion-Akzeptors, auf deren eingeschränkte Wechselwirkung über die C-6/N-Bindung zurückzuführen. Offensichtlich zwingt die Methylenfunktion den Endion-Akzeptor in eine Konformation, welche dessen für die Farbe wichtige Wechselwirkung mit dem Amin-Donator behindert. Dies kann auch erklären, dass sich bei den methylenverbrückten Dialkylamino-Derivaten die erhöhte Kapazität des Amin-Donators nicht in der Lage der $\lambda_{\max}$ -Werte spiegelt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte: [1]

Umsetzung des 2,3,4a,8a-Tetrachlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinons (5) mit den Aminen 8 und 9

Die Lösung von 1 mmol **5** in 10 ml Eisessig wird tropfenweise mit der Lösung von 2 mmol Arylamin **8a-e** 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 wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeengt und sc aufgearbeitet.

Von den Alkylaminen **8f** und **h** und den Dialkylaminen **9f**, **g**, **i** und **j** werden 2 mmol in 5 ml Dichlormethan gelöst und zur Lösung von 1 mmol **5** in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird im Vakuum eingeengt und sc aufgearbeitet. Sc- und Dc-Fließmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}$ (10:1).

6-Amino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinone 3, 4

2-Phenylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4a)

Ausbeute: 51 mg (13,3 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 168°C. Dc: $R_f = 0,69$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 385 (M^+ , 17), 350 (61), 348 (82), 314 (99), 312 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 3348, 3285, 1720, 1677, 1579. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7,03 (d, $^3J = 8 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H); 7,21 - 7,25 (m, 2H, 4'-H, NH); 7,35 (t, $^3J = 8 \text{ Hz}$, 2H, 3',5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 238 (3,93), 269 (4,17), 393 (4,04). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (383,3).

2-(4-Chlorphenyl)amino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4b)

Ausbeute: 37,3 mg (9,0 %) orange Kristalle vom Schmp. 113°C. Dc: $R_f = 0,71$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 421 (M^+ , 14), 349 (26), 347 (52), 346 (100), 310 (34). IR (KBr, cm^{-1}): 3280, 1731, 1668, 1575, 1517. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,98 (d, $^3J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,17 (s, 1H, NH); 7,32 (d, $^3J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 269 (4,05), 393 (3,87). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{NO}_2$ (417,3).

2-(4-Bromphenyl)amino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4c)

Ausbeute: 44 mg (9,5 %) orange Kristalle vom Schmp. 147°C. Dc: $R_f = 0,69$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 463 (M^+ , 7), 394 (29), 392 (100), 390 (83), 311 (14). IR (KBr, cm^{-1}): 3272, 1730, 1673, 1592, 1574. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,90 (d, $^3J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,15 (s, 1H, NH); 7,46 (d, $^3J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 270 (4,08), 393 (3,87). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrCl}_3\text{NO}_2$ (461,3).

2-(4-Methylphenyl)amino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4d)

Ausbeute: 45 mg (11,3 %) dunkelorange Kristalle vom Schmp. 159°C. Dc: $R_f = 0,67$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 397 (M^+ , 11), 362 (17), 328 (54), 326 (100), 311 (17). IR (KBr, cm^{-1}): 3286, 1724, 1663, 1574, 1520. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2,35 (s, 3H, CH_3); 6,93 (d, $^3J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,14 (d, $^3J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,25 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 272 (3,96), 400 (3,81). $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (397,3).

2-(4-Methoxyphenylamino)-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4e)

Ausbeute: 39 mg (9,3 %) braune Kristalle vom Schmpkt. 168°C. Dc: $R_f = 0,43$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 413 (M^+ , 14), 345 (15), 342 (100), 326 (18), 306 (20). IR (KBr, cm^{-1}): 3277, 1726, 1656, 1575, 1522. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,82 (s, 3H, OCH_3); 6,85 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,00 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2',6'-H oder 3'-,5'-H); 7,21 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 276 (3,96), 405 (3,75). $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (413,4).

2-n-Propylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4f)

Ausbeute: 150 mg (43 %) orange Kristalle vom Schmpkt. 89°C. Dc: $R_f = 0,63$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 351 (M^+ , 28), 280 (47), 278 (199), 250 (58). IR (KBr, cm^{-1}): 3317, 1729, 1655, 1589, 1558. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0,99 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 3H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,63 - 1,70 (m, 8H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ und 6, 7- CH_3); 3,68 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 5,73 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 262 (3,85), 380 (3,88). $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (349,3).

2-n-Pentylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (4h)

Ausbeute: 200 mg (52,8 %) rotoranger Lack. Dc: $R_f = 0,65$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 382 (M^+ , 22), 342 (41), 308 (74), 306 (100), 305 (36). IR (KBr, cm^{-1}): 3347, 1718, 1670, 1591, 1520. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0,90 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 3H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,33 - 1,35 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,61 - 1,63 (m, 8H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ und 6, 7- CH_3); 3,69 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 5,66 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 262 (3,89), 380 (3,89). $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (377,4).

2-Di-n-propylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (3f)

Ausbeute: 109 mg (27,8 %) dunkelroter Lack. Dc: $R_f = 0,83$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 391 (M^+ , 7); 364 (26); 356 (21); 322 (43); 320 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 1717, 1679, 1554, 1457. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0,85 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,51 - 1,56 (m, 4H, N-

CH₂-CH₂-CH₃); 3,34 - 3,36 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 281 (3,84), 425 (3,75). C₁₈H₂₄Cl₃NO₂ (391,4).

2-Di-n-butylamino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (3g)

Ausbeute: 72 mg (18 %) rotbrauner Lack. Dc: R_f = 0,76. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 424 (M⁺, 41), 348 (100), 250 (35), 248 (60), 219 (53). IR (KBr, cm⁻¹): 1717, 1675, 1596, 1557. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 0,89 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,26 - 1,31 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,48 - 1,55 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,38 - 3,42 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 264 (4,20), 289 (4,18), 359 (3,47), 423 (3,50). C₂₀H₂₈Cl₃NO₂ (419,5).

2-Morpholino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (3i)

Ausbeute: 272 mg (72 %) gelborange Kristalle vom Schmp. 57°C. Dc: R_f = 0,20. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 379 (M⁺, 3), 308 (57), 306 (100), 114 (37), 90 (69). IR (KBr, cm⁻¹): 1709, 1684, 1563, 1438. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 3,43 - 3,56 (m, 4H, 2',6'-H); 3,80 - 3,87 (m, 4H, 3',5'-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 274 (3,90), 416 (3,89). C₁₆H₁₈Cl₃NO₃ (377,3).

2-Piperidino-3,4a,8a-trichlor-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (3j)

Ausbeute: 239 mg (63,4 %) dunkelorange Kristalle vom Schmp. 109°C. Dc: R_f = 0,63. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 375 (M⁺, 9); 342 (27); 307 (42); 304 (100); 268 (40). IR (KBr, cm⁻¹): 1727, 1666, 1564, 1448. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,68 - 1,73 (m, 6H, 3',4',5'-H); 3,35 - 3,43 (m, 4H, 2',6'-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 280 (3,84), 421 (3,85). C₁₇H₂₀Cl₃NO₂ (375,4).

2-Amino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinone 6, 7, 10

2-Di-n-propylamino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (6f)

Ausbeute: 74 mg (23 %) rotes Harz. Dc: R_f = 0,91. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 321 (M⁺, 23), 185 (24), 77 (26), 53 (21), 43 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 1727, 1676, 1599, 1551, 1509. ¹H-

NMR (CDCl₃, δ , ppm): 0,87 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,56 - 1,58 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,45 - 3,48 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 250 (4,18), 289 (4,11), 338 (3,64), 509 (3,24). C₁₈H₂₂ClNO₂ (319,4).

2-Di-*n*-butylamino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (6g)

Ausbeute: 96 mg (25 %) rote Kristalle vom Schmp. 94°C. Dc: $R_f = 0,96$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 349 (M⁺, 35); 348 (23); 347 (100); 304 (53); 250 (21); 133 (25). IR (KBr, cm⁻¹): 1676, 1649, 1554, 1455. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 0,88 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,25 - 1,34 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,49 - 1,57 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,50 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 257 (4,28), 291 (4,25), 340 (3,68), 514 (3,25). C₂₀H₂₆ClNO₂ (347,4).

2-Morpholino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (6i)

Ausbeute: 104 mg (30 %) rote Kristalle vom Schmp. 142°C. Dc: $R_f = 0,35$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 307 (M⁺, 91); 270 (53); 250 (49); 249 (100); 77 (71). IR (KBr, cm⁻¹): 1667, 1596, 1583, 1553, 1324. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 3,60 (t, $^3J = 4,4$ Hz, 4H, 2',6'-H); 3,82 (t, $^3J = 4,4$ Hz, 4H, 3',5'-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 255 (4,20), 283 (4,28), 334 (3,87), 498 (3,59). C₁₆H₁₆ClNO₃ (305,3).

2-Piperidino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (6j)

Ausbeute: 129 mg (43 %) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 138°C. Dc: $R_f = 0,84$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 303 (M⁺, 65), 288 (68), 238 (35), 185 (51), 127 (60), 83 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 1671, 1647, 1599, 1298. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,70 - 1,75 (m, 6H, 3',4',5'-H); 3,51 (t, $^3J = 4,4$ Hz, 4H, 2',6'-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 256 (3,97), 287 (3,98), 332 (3,58), 508 (3,34). C₁₇H₁₈ClNO₂ (303,3).

2-*n*-Propylamino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (7f)

Ausbeute: 97 mg (35 %) rote Kristalle vom Schmp. 165°C. Dc: $R_f = 0,74$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 277 (M⁺, 33), 250 (20), 149 (27), 127 (27), 57 (34), 43 (100). IR (KBr, cm⁻¹):

1677, 1596, 1567, 1508, 1464. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 1,02 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 3H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,66 - 1,75 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 3,77 - 3,82 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 6,07 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 280 (4,36), 315 (3,98), 476 (3,35). $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$ (277,3).

10f und **7f** sind identisch.

2-n-Butylamino-3-chlor-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon (10g)

Ausbeute: 119 mg (41 %) orange Kristalle vom Schmp. 133°C . Dc: $R_f = 0,74$. MS (E.-I.) m/z (rel. Int.): 291 (M^+ , (84), 251 (11), 249 (36), 248 (100), 200 (14). IR (KBr, cm^{-1}): 1682, 1596, 1564, 1507, 1447. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0,97 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 3H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,40 - 1,46 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,63 - 1,70 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 3,80 - 3,86 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 6,04 (s, 1H, NH). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 280 (4,40), 315 (4,03), 475 (3,40). $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClNO}_2$ (290,3).

Literatur

- 1 Kallmayer H.-J., Doerr M., Sci. Pharm. (im Druck)
- 2 Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, 1. Aufl., S. 172, London 1976
- 3 Gaertner R., J. Am. Chem. Soc. **76**, 6150 (1954)
- 4 Kallmayer H.-J., Fritzen W., Pharm. Acta Helv. **67**, 210 (1992)
- 5 Ulrich H., Richter R., Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 1. Aufl., Band 7/3a, S. 729, Stuttgart 1977
- 6 Teuber H.-J., Hasselbach M., Chem. Ber. **92**, 674 (1959)

Eingelangt am 19. Oktober 1999
Angenommen am 13. Dezember 1999