

Literatur

- 1 H. Möhrle und J. Gerloff, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **311**, 381 (1978).
- 2 H. Möhrle und J. Gerloff, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **311**, 672 (1978)
- 3 R.C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 4, S. 139, John Wiley & Sons Inc., New York – London 1960.
- 4 S. Forsen und M. Nilsson in S. Patai und J. Zabicky, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Vol. 2, S. 163 ff., Interscience Publishers, New York – London 1970.
- 5 N.J. Leonard und W.K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5631 (1959).
- 6 H. Möhrle, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **299**, 122 (1966) und frühere Mitt.
- 7 H. Möhrle und P. Gundlach, *Tetrahedron* **27**, 3695 (1971).
- 8 H. Möhrle und S. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 889 und 1471.
- 9 H. Bader, A.R. Hansen und F.J. McCarty, *J. Org. Chem.* **31**, 2319 (1966).
- 10 Dissertation *J. Gerloff*, FU Berlin 1976.
- 11 M. Karayanagi, *C.A.* **44**, 1987a (1950); Keine Angabe für den Schmp. des Methojodids.

[Ph 986]

Arch. Pharm. (Weinheim) **312**, 230–239 (1979)

Chinon-Amin-Reaktionen, 1. Mitt.**Reaktionen zwischen 2-Methyl-1,4-naphthochinon und 4-Aminophenol*****Hans-Jörg Kallmayer**

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
8700 Würzburg.

Eingegangen am 18. April 1978

2-Methyl-1,4-naphthochinon (**1**) reagiert mit 4-Aminophenol zu 2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-hydroxyphenyl)-imin (**6**), 2-Methyl-3-(4'-hydroxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (**7**) und 2-(N-4'-Hydroxyphenyl)-aminomethyl-1,4-naphthochinon (**8**) (MS, ¹H-NMR, IR, UV/S). Tautomere der Reaktionsprodukte werden diskutiert. Die Farbe von **8** wird auf intramolekulare CT-Wechselwirkung zwischen Chinon- und Anilinteil des Moleküls zurückgeführt.

Quinone-Amine-Reactions, I:**Reactions Between 2-Methyl-1,4-naphthoquinone and 4-Aminophenol**

2-Methyl-1,4-naphthoquinone (**1**) reacts with 4-aminophenol to yield 2-methyl-1,4-naphthoquinone-4-[(4-hydroxyphenyl)imine] (**6**), 2-methyl-3-[(4-hydroxyphenyl)amino]-1,4-naphthoquinone (**7**) and 2-[(4-hydroxyphenyl)aminomethyl]-1,4-naphthoquinone (**8**) (MS, ¹H-NMR, IR, UV/Vis). Tautomeric forms of the reaction products are discussed. The color of **8** is explained by intramolecular charge transfer interaction of the quinone and aniline parts of the molecule.

* Herrn Prof. Dr. C. H. Brieskorn zum 65. Geburtstag gewidmet.

Beim Umsetzen von 1,4-Naphthochinonen mit Aminen werden als Reaktionsprodukte entweder 1,4-Naphthochinonimine^{1, 2)} oder 2/3-Amino-1,4-naphthochinone^{3, 4)} oder 2/3-Aminomethyl-1,4-naphthochinone^{5, 6)} isoliert. Das Entstehen der letztgenannten Produkte setzt Methylsubstitution des Chinons an C-2 und/oder C-3 voraus. Es ist keine Umsetzung eines Naphthochinons beschrieben, bei der diese drei Reaktionsprodukte gleichzeitig entstehen, obwohl es Naphthochinone gibt, welche die strukturellen Voraussetzungen dafür erfüllen. Ein solches Chinon ist 2-Methyl-1,4-naphthochinon (1). Von 1 ist in der Literatur jedoch lediglich bekannt, daß es mit Aminen zu 2-Methyl-3-amino-1,4-naphthochinonen reagiert^{**7-9)}. Diese Aminochinone fallen aus der Reaktionslösung aus und werden bisher bei der Beurteilung der Umsetzungen als die alleinigen Reaktionsprodukte angesehen.

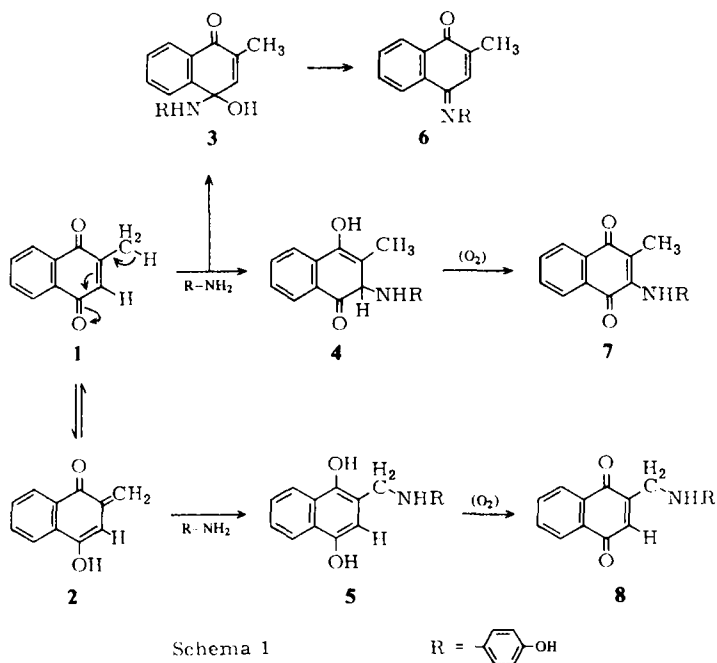
Die vorliegende Mitteilung berichtet von der Umsetzung des 2-Methyl-1,4-naphthochinons (1) mit 4-Aminophenol, das für Synthese und Analytik des Paracetamols von Bedeutung ist. Es sollte geprüft werden, ob unter den gegebenen Reaktionsbedingungen außer dem zu erwartenden 2-Methyl-3-amino-1,4-naphthochinon auch die beiden anderen Reaktionsprodukte entstehen. Möglicherweise sind sie bei den bisher ausgeführten Reaktionen nicht ausgefallen und wurden deshalb nicht erkannt. Nachdem das Dc des Reaktionsansatzes drei farbige Reaktionsprodukte zeigte, wurde der Ansatz so aufgearbeitet. Dabei zeigte sich, daß die eingangs beschriebenen Reaktionen hier tatsächlich realisiert werden. Sie sind in Schema 1 zusammengestellt.

1 reagiert mit dem Arylamin formal als Keton zu 3 und im Sinne einer *Michael*-Addition als vinyloges Keton zu 4. Das dem Chinon 1 entsprechende Dienol 2 ermöglicht als o-Chinonmethid eine weitere vinyloge Addition des Amins zu 5. Solche o-Chinonmethide sind teilweise in Substanz bekannt^{10,11)} und werden bei einer Reihe von Chinonreaktionen als Zwischenstufen diskutiert^{5, 12-16)}, weil sie nach Addition des N-^{9, 12, 17, 18)} oder C-Nukleophils^{15,19-22)} die formale Substitution der Methylgruppe des jeweiligen Chinons erklären. Die Beweglichkeit eines CH₃-Wasserstoffs, Voraussetzung einer Enolisierung $1 \rightleftharpoons 2$ in Schema 1, ist bei Tetramethylbenzo- und Dimethylnaphthochinon durch Isotopenaustausch belegt²³⁾. Während 3 zum 2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-hydroxyphenyl)-imin (6) dehydratisiert, liefert 4 nach Enolisieren und Oxidieren 2-Methyl-3-(N-4'-hydroxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (7). Aus 5 entsteht durch Oxidation 2-(N-4'-Hydroxyphenyl)-amino-methyl-1,4-naphthochinon (8).

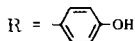
2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-hydroxyphenyl)-imin (6)

¹H-NMR- und Massenspektren kennzeichnen 6 eindeutig als Kondensationsprodukt, lassen aber nicht erkennen, welche der nicht äquivalenten Carbonylgruppen des

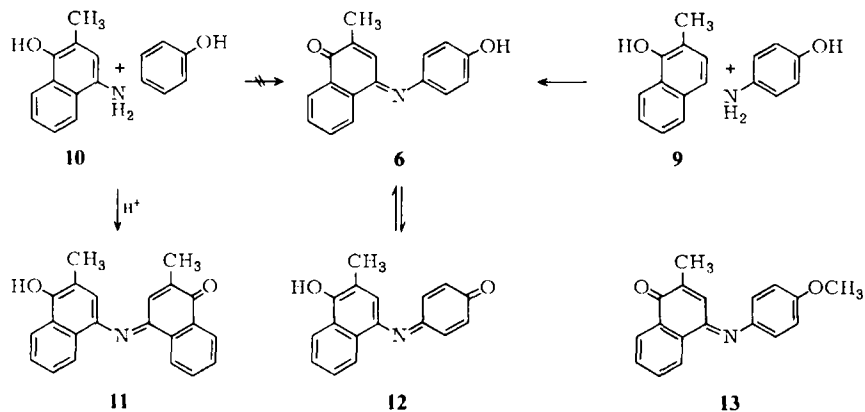
** Eine Ausnahme ist die Umsetzung von 1 mit 4-Aminoantipyrin, bei der wegen sterischer Behinderung der Aminogruppe ein 2-Methyl-1,4-naphthochinon-imin entsteht²⁾.



Schema 1



Chinons reagiert hat. Deshalb wurde 6 analog der Heller'schen Indophenolsynthese²⁴⁾ aus 2-Methyl-naphthol (9) und 4-Aminophenol hergestellt (Schema 2). Als Oxidationsmittel sind außer Natriumhypochlorit auch Kaliumhexacyanoferrat(III) oder Luftsauerstoff geeignet, wobei Luftsauerstoff bei höheren Ausbeuten an 6 die wenigsten Nebenprodukte liefert.



Schema 2

Bei dieser Synthese kann ausgeschlossen werden, daß intermediär entstandenes 2-Methyl-1,4-naphthochinon mit 4-Aminophenol zu **6** reagiert, weil **6** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus diesen Komponenten nicht erhalten wird. Das synthetisierte **6** stimmt mit dem isolierten in allen Eigenschaften überein, vor allem Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie dc-Verhalten bezüglich der Fließmittel Benzol/Aceton (9+1), Petrolether (40–60°)/Diethylether (1+1) und Chloroform/Essigsäureethylester (95+5). Wie in Schema 2 formuliert, kann **6** unter den gegebenen alkalischen Reaktionsbedingungen nicht analog aus 2-Methyl-4-amino-naphthol-(1) (**10**) und Phenol synthetisiert werden. In saurer Lösung hingegen liefern die gleichen Komponenten in guter Ausbeute 2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-2'-methyl-4'-hydroxy-naphthyl-1')-imin (**11**). Dabei ist die Phenolkomponente offenbar notwendig, denn aus **10** allein wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen kein **11** erhalten. Die Synthese von **11** aus 2-Methyl-1,4-naphthochinon und **10** ist bereits beschrieben¹⁾.

Es kann ausgeschlossen werden, daß **6** als **12** vorliegt oder mit ihm im Gleichgewicht steht, denn Methylieren mit Diazomethan/Diethylether liefert als einziges Reaktionsprodukt 2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-methoxyphenyl)-imin (**13**). **13** ist identisch mit dem Kondensationsprodukt aus 2-Methyl-1,4-naphthochinon und 4-Methoxyanilin (Schema 2). Die Elektronenspektren von **6** in neutraler und alkalischer Lösung sind in Abb. 1 wiedergegeben.

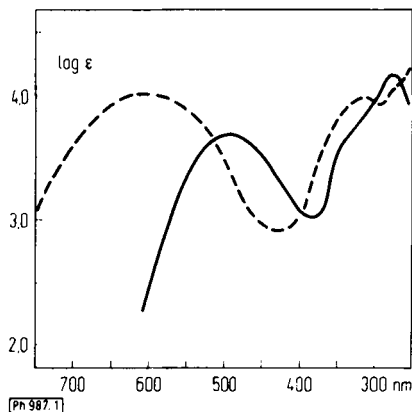


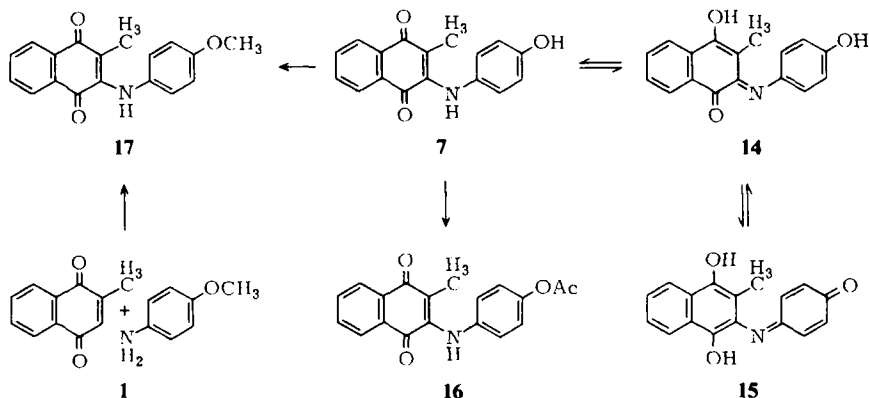
Abb. 1: Elektronenspektren von **6** in Methanol ———, in 0,05 N methanol. NaOH — — — —

In neutraler Lösung hat **6** ein Absorptionsmaximum bei 492 nm. Es wird beim Wechsel ins Alkalische um 118 nm bathochrom nach 610 nm verschoben, wie es für ein Indophenolderivat zu erwarten ist.

2-Methyl-3-(N-4'-hydroxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (**7**)

Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** ist das chinoide Strukturelement am Quartett des vinylichen Protons bei 7,15 ppm und am Dublett der Methylgruppe bei 2,05 ppm

zu erkennen. Bei **7** ist das Signal des vinylichen Protons verschwunden, und die Methylgruppe erscheint als Singulett bei 1,55 ppm. Dies stimmt wie der Molpeak im Massenspektrum bei m/e 279 sowohl mit Struktur **7** als auch mit den in Schema 3 formulierten Tautomeren **14** und **15** überein.



Schema 3

Im Hinblick auf eine mögliche Tautomerie zwischen **7**, **14** und **15** sind die vor kurzem veröffentlichten Ergebnisse von Matsunaga et al.²⁵⁾ von Interesse. Den Autoren gelang bei einer Reihe von arylsubstituierten 2-Arylamino-1,4-naphthochinonen die Isolierung sowohl gelber als auch roter „Formen“. Dies war bereits vorher schon Hauschka²⁶⁾ gelungen, der die unterschiedliche Farbe im Sinne der Tautomerie $7 \rightleftharpoons 14$ deutete. Es gibt jedoch keine Hinweise dafür, daß es sich bei **7** um **14** oder **15** handelt oder daß **7** erkennbar mit **14** und **15** im Gleichgewicht steht. So wird beim Acetylieren mit Pyridin/Acetanhydrid nur das einfach acetylierte **16** erhalten. Beim Acetylieren einer Verbindung der Struktur **14** oder **15** wäre die Veresterung beider OH-Gruppen, also ein zweifach acetyliertes Produkt zu erwarten. Die NH-Funktion wird offenbar als Folge der verminderten Nukleophilie des Stickstoffs, der Teil des vinylogenen Amidsystems ist, nicht acetyliert. Beim Methylieren von **7** mit Diazomethan/Diethylether wird als einziger Reaktionsprodukt das in Schema 3 formulierte 2-Methyl-3-(N-4'-methoxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon **17** erhalten, das auch aus **1** und 4-Methoxyanilin entsteht. Die NH-Funktion wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen also auch nicht methyliert. Einen weiteren Beweis für Struktur **7** liefert dessen IR-Spektrum. Es zeigte nahe 1500/cm eine NH-Schwingung, die nach Wallenfels und Draber²⁷⁾ charakteristisch für eine NH-Funktion in 2/3-Stellung eines 1,4-Naphthochinons ist. Die Elektronenspektren von **7** sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Nachdem gesichert ist, daß es sich bei **7** nicht um ein Tautomer **14** oder **15** handelt, muß seine Farbe im Neutralen als die eines 2-Amino-1,4-naphthochinons verstanden werden. Es sei hier jedoch nicht entschieden, ob die Konzeption von Kulpe²⁸⁾

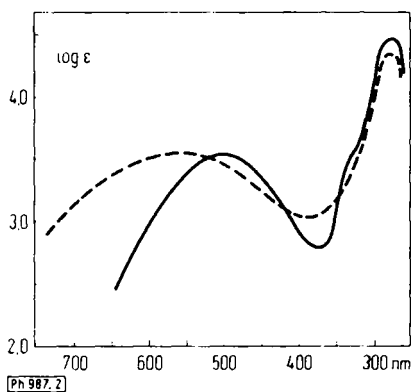
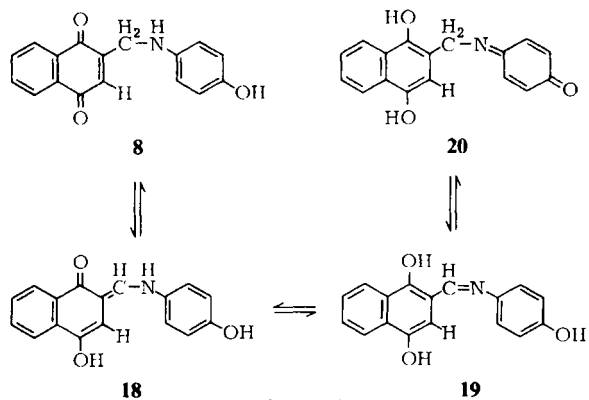


Abb. 2: Elektronenspektren von **7** in Methanol ———, in 0,05 N methanol. NaOH - - - - -

bzw. Wallenfels und Draber²⁷⁾ der von Dähne und Leupold²⁹⁾ vorzuziehen ist³⁰⁾. Ob im Alkalischen die **14** und **15** entsprechenden Anionen für die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 500 nm nach 560 nm verantwortlich sind, wird z.Zt. untersucht. **7** und **17** sind bereits beschrieben⁸⁾.

2-(N-4'-Hydroxyphenyl)-aminomethyl-1,4-naphthochinon (**8**)

8 hat das gleiche Molekulargewicht 279 und ein sehr ähnliches Massen- und IR-Spektrum wie **7**, unterscheidet sich von **7** aber im ¹H-NMR-Spektrum. Das Signal des vinylichen Protons von **8** erscheint bei 6,05 ppm und ist komplexer aufgebaut als das entsprechende Signal von **6** bei 7,15 ppm. Das Signal der Methylengruppe von **8** ist ebenfalls komplexer als das der Methylgruppe von **6** und erscheint bei 2,50 ppm. Dieses Methylensignal ist nicht vereinbar mit den in Schema 4 formulierten Tautomeren **18** und **19**, deren ¹H-NMR-Spektren außerdem nicht zwei, sondern drei austauschbare OH/NH-Protonen zeigen sollten.



Übereinstimmend mit Struktur 8 wird mit Pyridin/Acetanhydrid nur eine einfach acetylierte Verbindung erhalten. Die NH-Funktion wird wie bei 7 nicht acetyliert. Als Alternative für 8 scheidet auch Struktur 20 aus, weil sie nicht mit dem Ergebnis der Acetylierung übereinstimmt und ihr IR-Spektrum keine NH-Schwingung nahe 1500/cm zeigen sollte. Außerdem entsteht beim Methylieren als einziges Reaktionsprodukt der Methylether von 8, der auch aus 1 und 4-Methoxyanilin erhalten wird.

Auf den ersten Blick überrascht die Farbe von 8, dessen Chinon- und Hydroxyanilin-Teil, wie gerade gezeigt, durch eine Methylengruppe getrennt sind. Abb. 3 zeigt die Elektronenspektren von 8 in neutraler und alkalischer Lösung.

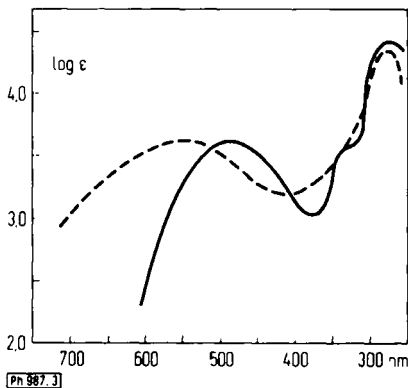


Abb. 3: Elektronenspektren von 8 in Methanol ———, in 0,05 N methanol. NaOH - - - - -

Das Absorptionsmaximum liegt im Neutralen bei 485 nm und im Alkalischen bei 552 nm. Die geringe Abhängigkeit der $\lambda_{\max}$ im Neutralen von der Solvens-DK ($\lambda_{\max}$ Methanol 485 nm, $\lambda_{\max}$ Dichlormethan 476 nm und $\lambda_{\max}$ Benzol 474 nm) sowie die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration sprechen für eine intramolekulare CT-Wechselwirkung zwischen dem Chinon- und dem Anilin-Teil von 8. Damit kann 8 als Chinhydron aufgefaßt werden, das in seiner Struktur zwischen den intermolekularen Chinhydronen und den intramolekularen vom 2.2-Paracyclophan-Typus³¹⁾ steht. Im Unterschied zu den 2.2-Paracyclophanen sind bei 8 Donator und Acceptor zwar gebunden, aber nicht räumlich fixiert. Wie in Abb. 4 wiedergegeben kann das Molekülmodell von 8 so angeordnet werden, daß die räumliche Nähe von Donator und Acceptor anschaulich wird.

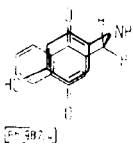


Abb. 4: Räumliches Strukturmodell von 8

Carruthers et al.⁶⁾ und *Liepins*³²⁾ erklären auf diese Weise das gleiche Farbphänomen bei 2-Methyl- und 2-Chlor-3-(arylamino)-methyl-1,4-naphthochinon, die jedoch nicht in allen Eigenschaften mit 8 übereinstimmen. So betragen die ϵ -Werte der Absorptionsmaxima von 8 im Sichtbaren das 10-fache der *Carruthers*schen Chinone, die im Sauren farblos sind. Die Lösung von 8 hingegen nimmt bei Zugabe von Mineralsäuren eine beständige, intensiv violette Farbe an. Eine folgende Arbeit soll zeigen, ob diese Unterschiede auf den OH-Substituenten von 8 zurückzuführen sind, denn die genannten Autoren haben bei den Synthesen ihrer Chinone kein 4-Aminophenol eingesetzt.

Experimenteller Teil

Massenspektren: LKB 9000; *¹H-NMR-Spektren:* Jeol JNM-60 HL; *IR-Spektren:* Beckmann Spektralphotometer IR 10; *Elektronenspektren:* Zeiss Spektralphotometer DMR 21; *Sc:* Kieselgel 60 (0,063–0,2 mm) „Merck“; *DC:* Dc-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ „Merck“; *Schmp.:* Heiztischmikroskop nach Kofler, nicht korrr..

1. Umsetzung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon (1) mit 4-Aminophenol

1,72 g (10 mmol) 1 und 550 mg (5 mmol) 4-Aminophenol werden bei +50° in 50 ml Methanol/Eisessig (1+1) gelöst. Nach 36 h Stehen bei Raumtemp. und vor Licht geschützt, werden 50 ml Benzol zugegeben und Methanol/Eisessig sorgfältig mit Wasser ausgeschüttelt. Im Dc der mit Natriumsulfat getrockneten Benzolphase haben 6/7 und 8 die R_f-Werte 0,25/0,2 und 0,14 (Fließmittel: Benzol/10 % Aceton). Sc-Trennung mit Benzol/0–5 % Aceton. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte 4-Aminophenol.

2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-hydroxyphenyl)-imin (6)

Ausb. 200 mg (15 % d. Th.), Ethanol, Schmp. 173°. C₁₇H₁₃NO₂ Ber.: C 77,6 H 4,94 N 5,3 Mol.-Masse 263; Gef.: C 77,6 H 4,93 N 5,3 Mol.-Masse 263 (ms). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ (ppm) = 2,0 (d, 3H, CH₃, J 1,5 Hz), 7,18 (q, 1H, C-3, J 1,5 Hz), 7,6–8,45 (m, 8 Aromatenprotonen), 9,55 (s, 1H, OH an C-4). IR (KBr): 3330, 1675, 1630, 1610, 1585, 1570, 1490, 1260/cm.

2-Methyl-3-(N-4'-hydroxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (7)

Ausb. 237 mg (17 % d. Th.), Ethanol, Schmp. 215–216°. C₁₇H₁₃NO₃ Ber.: C 73,1 H 4,66 N 5,0 Mol.-Masse 279; Gef.: C 73,1 H 4,65 N 5,0 Mol.-Masse 279 (ms). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ (ppm) = 1,52 (s, 3H, CH₃), 6,6–7,0 (m, 4H, C-2',3',5',6'), 7,6–8,02 (m, 4H, C-5-8), 8,42 (s, 1H, NH), 9,48 (s, 1H, OH). IR (KBr): 3300, 1655, 1600, 1585, 1550, 1505, 1485, 1430/cm.

2-Methyl-3-(N-4'-acetoxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (16)

Durch Acetylierung von 7 mit Pyridin/Acetanhydrid. Ausb. prakt. quantitativ, Chloroform, Schmp. 163,5–165°. C₁₉H₁₅NO₄ Ber.: C 71,0 H 4,67 N 4,4 Mol.-Masse 321; Gef.: C 71,0 H 4,66 N 4,4 Mol.-Masse 321 (ms). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ (ppm) = 2,3 (s, 3H, H₃C-CO-). IR (KBr): H₃C-CO- 1750, 1200/cm.

2-(N-4'-Hydroxyphenyl)-aminomethyl-1,4-naphthochinon (8)

Ausb. 167 mg (12 % d. Th.), Ethanol, Schmp. 225–230°. $C_{17}H_{13}NO_3$ Ber.: C 73,1 H 4,66 N 5,0 Mol.-Masse 279 Gef.: C 73,0 H 4,66 N 5,0 Mol.-Masse 279 (ms).

1H -NMR (CD_3COCD_3): δ (ppm) = 2,5 (m, 2H, CH_2), 6,0–6,06 (m, 1H, C-4), 6,75–7,6 (m, 4H, C-2', 3', 5', 6'), 7,56–8,06 (m, 4H, C-5-8), 9,05–9,15 (m, 1H, NH), 9,68 (s, 1H, OH). IR (KBr): 3280, 1660, 1620, 1590, 1560, 1525, 1470, 1350, 1230/cm.

2-(N-4'-Acetoxyphenyl)-aminomethyl-1,4-naphthochinon

Durch Acetylieren von 8 mit Pyridin/Acetanhydrid. Ausb. prakt. quantitativ, Chloroform, Schmp. 175–177°. $C_{19}H_{15}NO_4$ Ber.: C 71,0 H 4,67 N 4,4 Mol.-Masse 321; Gef.: C 71,0 H 4,65 N 4,4 Mol.-Masse 321 (ms).

1H -NMR (CD_3COCD_3): δ (ppm) = 2,3 (s, 3H, H_3C-CO-). IR (KBr): H_3C-CO- 1750, 1200/cm.

2. Umsetzung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon (1) mit 4-Methoxyanilin

Umsetzung und Isolierung erfolgen nach 24 h wie unter 1. beschrieben. Die Reaktionsprodukte sind identisch mit den aus 6, 7, 8 und Diazomethan erhaltenen Methylethern und haben Rf-Werte von 0,25, 0,15 und 0,1 (Fließmittel Benzol). Sc-Trennung mit Benzol/ 0–1 % Aceton. Ausb. bez. auf 4-Methoxyanilin.

2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-4'-methoxyphenyl)-imin (13)

Ausb. 220 mg (16 % d. Th.), Benzol, Schmp. 98–100°. $C_{18}H_{15}NO_2$ Ber.: C 78,0 H 5,42 N 5,1 Mol.-Masse 277; Gef.: C 78,0 H 5,43 N 5,1 Mol.-Masse 277 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3): δ (ppm) = 3,75 (s, 3H, $-OCH_3$). IR (KBr): $-OCH_3$ 1250, 1040/cm.

2-Methyl-3-(N-4'-methoxyphenyl)-amino-1,4-naphthochinon (17)

Ausb. 220 mg (15 % d. Th.), Benzol, Schmp. 179–180°. $C_{18}H_{15}NO_3$ Ber.: C 73,7 H 5,12 N 4,8 Mol.-Masse 293; Gef.: C 73,5 H 5,11 N 4,8 Mol.-Masse 293 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3): δ (ppm) = 3,8 (s, 3H, $-OCH_3$). IR (KBr): $-OCH_3$ 1250, 1040/cm.

2-(N-4'-Methoxyphenyl)-aminomethyl-1,4-naphthochinon

Ausb. 162 mg (11 % d. Th.), Benzol, Schmp. 244–248°. $C_{18}H_{15}NO_3$ Ber.: C 73,7 H 5,12 N 4,8 Mol.-Masse 293; Gef.: C 73,7 H 5,10 N 4,8 Mol.-Masse 293 (ms).

1H -NMR (CD_3COCD_3): δ (ppm) = 3,6 (s, 3H, $-OCH_3$). IR (KBr): $-OCH_3$ 1250, 1040/cm.

3. 2-Methyl-1,4-naphthochinon-4-(N-2'-methyl-4'-hydroxynaphthyl-1')-imin (11)

Die Lösung von 2,1 g (10 mmol) 2-Methyl-4-amino-naphthol-(1)-hydrochlorid und 940 mg (10 mmol) Phenol in 50 ml Essigsäure wird innerhalb 1 h tropfenweise und unter Rühren mit der Lösung von 40 mmol NaOCl versetzt. Nach weiteren 15 Min. Rühren wird das violette Farbprodukt in Benzol aufgenommen und die Essigsäure mit Wasser/Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt: 11 hat einen Rf-Wert von 0,3 (Fließmittel: Benzol/5 % Aceton) und wird sc mit Benzol/0–5 % Aceton isoliert. Ausb. 1,15 g (70 % d. Th.), Benzol, Schmp. 197–199°. $C_{22}H_{17}NO_2$ Ber.: C 80,7 H 5,20 N 4,3 Mol.-Masse 327; Gef.: C 80,7 H 5,18 N 4,3 Mol.-Masse 327 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3): δ (ppm) = 2,0 (d, 3H, CH_3 an C-2, J 1,5 Hz), 2,38 (s, 3H, CH_3 an C-3'), 6,65–6,72 (q, 1H, C-3, J 1,5 Hz), 7,2–8,5 (m, 9H, Aromatenprotonen), 9,15 (s, 1H, OH). IR (KBr): 3500, 1650, 1610, 1580, 1515, 1400, 1375, 1330/cm.

Literatur

- 1 I. Knobloch, Collect. Czech. Chem. Commun. *14*, 508 (1967).
- 2 H. Thielemann, Sci. Pharm. *40*, 40 (1972).
- 3 H. Ulrich und R. Richter in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7/3, S. 404, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 4 K. Th. Finley in S. Patai, Chemistry of the Quinonoid Compounds, S. 1090, Interscience, London-New York 1974.
- 5 D. W. Cameron, P. M. Scott und Lord Todd, J. Chem. Soc. (C) *1964*, 42.
- 6 R. Carruthers, F. M. Dean, L.E. Houghton und A. Ledwith, Chem. Commun, *1967*, 1206.
- 7 N. Y. Golanova, Zh. Obshch. Khim. *18*, 835 (1948); ref.: C. A. *43*, 204 (1949).
- 8 I. Oeriu, Stud. Cercet. Chim. *9*, 315 (1961); ref.: C. A. *59*, 6326 (1963).
- 9 D. W. Cameron und P. M. Scott, J. Chem. Soc. (C) *1964*, 5569.
- 10 A. M. Detsina, V. V. Russkikh und E. P. Fokin, Zh. Org. Khim. *13*, 224 (1977); ref. C. A. *87*, 38964b (1977).
- 11 A. M. Detsina, V. V. Russkikh und E. P. Fokin, Zh. Org. Khim. *13*, 2398 (1977).
- 12 D. W. Cameron, R. G. F. Giles und R. B. Titman, J. Chem. Soc. (C) *1969*, 1245.
- 13 F. M. Dean und L. E. Houghton, J. Chem. Soc. (C) *1968*, 2060.
- 14 L. I. Smith und J. W. Horner, J. Am. Chem. Soc. *60*, 676 (1938).
- 15 L. I. Smith und F. J. Dobrovolny, J. Am. Chem. Soc. *48*, 1693 (1926).
- 16 L. I. Smith und E. W. Kaiser, J. Am. Chem. Soc. *62*, 138 (1940).
- 17 D. W. Cameron, R. I. T. Cromarti, Y. K. Hamied, P. M. Scott und Lord Todd, J. Chem. Soc. (C) *1964*, 62.
- 18 F. M. Dean, L. E. Houghton und R. B. Morton, J. Chem. Soc. (C) *1968*, 2065.
- 19 L. I. Smith und I. M. Webster, J. Am. Chem. Soc. *59*, 662 (1937).
- 20 L. I. Smith und D. Tenenbaum, J. Am. Chem. Soc. *59*, 667 (1937).
- 21 L. I. Smith und D. Y. Bryers, J. Am. Chem. Soc. *63*, 612 (1941).
- 22 H. J. Kallmayer, Arch. Pharm. (Weinheim) *305*, 16 (1972).
- 23 V. M. Clark, D. W. Hutchinson und R. G. Wilson, Chem. Commun. *1968*, 52.
- 24 G. Heller, Justus Liebigs Ann. Chem. *392*, 16 (1912).
- 25 Y. Matsunaga, N. Miyajima und A. Togashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. *50*, 2234 (1977).
- 26 R. Hauschka, J. Prakt. Chem. (2) *90*, 447 (1914).
- 27 K. Wallenfels und W. Draber, Tetrahedron *1964*, 1889.
- 28 S. Kulpe, J. Prakt. Chem. (2) *312*, 909 (1970).
- 29 S. Dähne und D. Leupold, Angew. Chem. *78*, 1029 (1966).
- 30 M. Klessinger, Theor. Chim. Acta *5*, 251 (1966).
- 31 W. Rebafka und H. A. Staab, Angew. Chem. *86*, 234 (1974).
- 32 E. Liepins, J. Freimanis und J. Dregeris, Zh. Obshch. Khim. *1977*, 2117; ref.: C. A. *88*, 21553q (1978).

[Ph 987]