

Reaktionen von 3-Aminomethyl-Derivaten 4-aralkylamino-substituierter 1,2-Naphthochinone

Hans Möhrle* und Gudrun Schulte Herbrüggen

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 28. November 1989

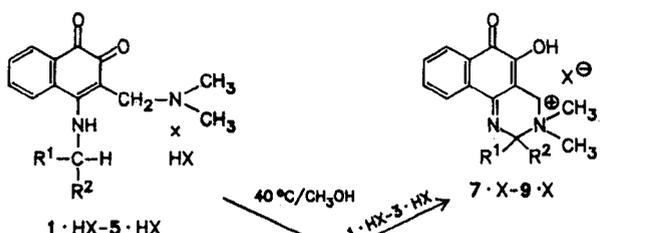
Die labilen Salze der 3-aminomethyl-4-aralkylamino-substituierten 1,2-Naphthochinone **1-5** und **10-12** lagern sich in polaren Lösungsmitteln bei leicht erhöhter Temp. um. In der Hauptsache entstehen dabei Chinazoliniumverbindungen **7-9** und **13-15** mit Naphthochinonimin-Struktur und in geringerem Umfang unter Beibehaltung des 4-Amino-1,2-naphthochinon-Anteils monoquartäre Aminale **16/17**, vinyloge Halbaminalether **18-20** und Methylenbisanaphthochinone **21/22**.

Reactions of 3-Aminomethyl Derivatives of 4-Arylalkylamino Substituted 1,2-Naphthoquinones

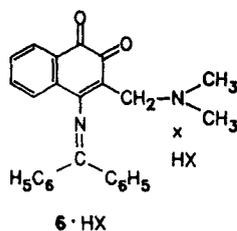
The labile salts of the 3-aminomethyl-4-aralkylamino substituted naphthoquinones **1-5** and **10-12** are transformed in polar solvents at slightly elevated temp., mainly yielding the quinazolinium compounds **7-9** and **13-15** with a naphthoquinone imine structure and to a lesser extent producing the monoquaternary aminals **16/17** retaining the 4-amino-1,2-naphthoquinone part, vinylogous hemiaminalethers **18-20**, and methylenebisanaphthoquinones **21/22**.

Wie wir vor kurzem zeigen konnten¹⁾, ist es zwar grundsätzlich möglich, aus 4-aralkylaminosubstituierten 1,2-Naphthochinonen mit Iminiumsalzen unter genauer Reaktionskontrolle die Salze der *Mannich*-Verbindungen **1-5** darzustellen, wobei sich aber diese Derivate durch eine ungewöhnliche Labilität auszeichnen. Unter üblichen Aminoalkylierungsbedingungen entsteht dagegen ein ganzes Produktspektrum, dessen Trennung nicht möglich ist, das aber offensichtlich aus entspr. Folgeumsetzungen resultiert.

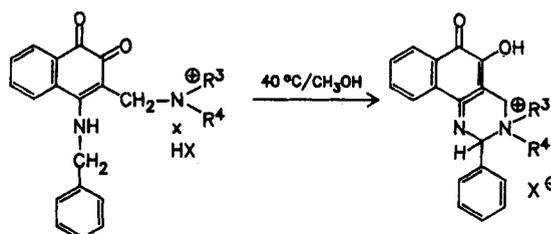
Deshalb wurde versucht, ausgehend von den reinen Abkömmlingen **1-5** unter definierten Parametern eine gezielte Umwandlung zu erreichen.



	R ¹	R ²	
1	H	C ₆ H ₅	7
2	H		8
3	H		9
4	CH ₃	C ₆ H ₅	
5	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	



So konnte in einer methanolischen Lösung der Salze der Aminoalkylierungsprodukte **1-3** unter dc Kontrolle bei 40°C die Bildung von N-quartären Cyclisierungsprodukten **7·X-9·X** beschleunigt werden, welche sich als 2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-6-oxo-benzo[h]-chinazoliniumsalze charakterisieren ließen. Die Tatsache, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen bei **4·HX** jegliche Cyclisierung ausblieb und mit **5·HX** die Umsetzung auf der Stufe des offenkettigen Methylenimins **6** sistierte, muß auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Gleichzeitig ist aber die Isolierung von **6** auch ein entscheidender Hinweis für ein durch direkte oder intermolekulare Dehydrierung resultierendes Intermediat im Bildungsmechanismus der Hydroxychinazolinone. Konsequenterweise wurde deshalb bei Steuerung der Oxidation durch Zusatz von Silber(I)-oxid in Dimethoxyethan²⁾ eine signifikante Ausbeutesteigerung erreicht.



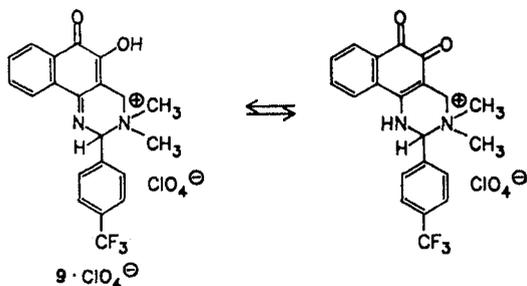
1·HX; 10·HX-12·HX

7·X; 13·X-15·X

	R ³	R ⁴	
1	CH ₃	CH ₃	7
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	13
11			14
12			15

Prinzipiell konnte die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclisierung durch den Einsatz unterschiedlich basischer Aminomethylpartialstrukturen beeinflusst werden. So zeigt aufgrund der vergleichsweise niedrigeren Basizität des Morpholins das Salz von **12** einen erhöhten Anteil an nucleophiler Species, die zur Begünstigung des Ringschlusses führt.

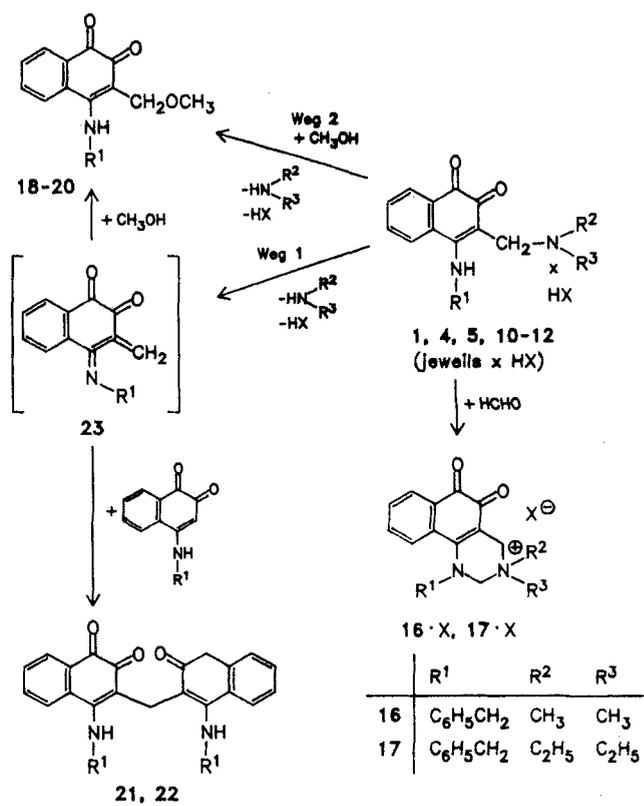
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der quartären Cyclisierungsprodukte **7**, **8**, **13-15** in DMSO-d_6 bzw. CD_3CN ergeben aufgrund des für Chinoniminstrukturen charakteristischen Aufspaltungsmusters der Naphthylprotonen H-7 bis H-10 im Verhältnis 1:1:2 und der Lage des "Aminalprotons"³ 2-H bei 6,0-6,3 ppm die Zuordnung für das Hydroxychinazolinogerüst. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7**, **13** und **14** treten jedoch im tieferfeldigen Bereich - außer einem scharfen Signal bei ca. 179 ppm (C-6) - extrem verbreiterte Signale auf, die erst unter Verwendung großer Feldstärke bei 172-174 ppm für C-5 und 147-149 ppm für den Iminkohlenstoff C-10b lokalisiert werden können.



Eine derartige Signalverbreiterung spricht für eine Gleichgewichtseinstellung, welche auf einen schnellen intra- oder intermolekularen Protonenaustausch zwischen dem Sauerstoff des vinylogenen Iminsystems und dem Stickstoff des tautomeren vinylogenen Amids zurückzuführen ist. Da sich bei der Trifluormethylverbindung **9** dieses Gleichgewicht rascher zugunsten der o-quinoiden Form einstellte, wurden hier - stellvertretend für die Gruppe der Hydroxychinazolionsalze - spektroskopische Untersuchungen über längere Zeiträume mit Hilfe von ^1H - sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen durchgeführt, wobei eine zeitabhängige Verschiebung des tautomeren Gleichgewichtes in Acetonitril- d_3 auf die Seite der vinylogenen Amidform nachweisbar war. Auf Zusatz von geringen Mengen deuterierter Trifluoressigsäure nach entsprechender Meßdauer zeigten die Spektren dagegen nur noch die p-Chinoniminform, was besonders durch Verschärfung der Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kenntlich war.

Neben den Hydroxychinazolinonen oder in Konkurrenz dazu konnten noch andere Reaktionsprodukte in den methanolischen Lösungen der Aminoalkylierungsprodukte beobachtet werden.

So führte nach einer teilweisen Retromannichreaktion bei den Salzen von **1** und **10** der Einbau eines weiteren Mols Formaldehyd unter Quaternisierung in geringem Umfang zu den neuartigen Chinazolidinonen **16**- ClO_4 und **17**- ClO_4 . Da letzteres in etwas größerer Menge anfiel, wurde hieran die Strukturaufklärung vorgenommen, wobei die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale von den verschiedenen Methylengruppen nur mit Hilfe eines COLOC-Experimentes⁴⁾ zu treffen war.



	18	19	20	21	22
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	CH ₂	HC- CH ₃	HC- C ₆ H ₅	CH ₂	HC- CH ₃

Im Falle geringer Ausbeuten an Hydroxychinazolinonen stand die Bildung von vinylogenen Halbaminalethern **18-20** und Methylenbisverbindungen⁵⁾ **20** und **21** bei Kontakt mit alkoholischen Lösungsmitteln im Vordergrund. Während die Entstehung derartiger vinylogener N,O-Acetale zumeist über eine bei erhöhter Temp. eintretende Amineliminierung^{6,7)} mit anschließender *Michael*-Addition des Lösungsmittels als Nucleophil an ein intermediär auftretendes Chinonmethid **23** formuliert wurde (Weg 1), erstaunt hier die niedrige Reaktionstemp. (40°C) und die Abhängigkeit des Auftretens vom polaren Umsetzungsmedium. Da eine zu erwartende Ausbeutesteigerung an Halbaminalethern bei Verwendung höhersiedender Lösungsmittel wie CCl_4 oder Xylol ausblieb, erscheint hier primär eine vinyloge Aminalspaltung der Salze der *Mannich*-Basen als "vinyloge Acylaminale" wahrscheinlicher⁸⁾ (Weg 2). Die nachfolgende Umsetzung mit überschüssigem Alkohol liefert dann die vinylogenen N,O-Acetale.

Herrn Dr. J. Kurz, Bayer AG Wuppertal, und Herrn Prof. Dr. K. Rehse, FU Berlin, danken wir für die Aufnahme von ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, Herrn Dr. C. Wünsche, Bayer AG Wuppertal, für ein FAB-Massenspektrum und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben s.⁹⁾. - ¹H-NMR-Spektren: Varian FT-80A (80 MHz); Bruker AM-250, AM-300 (250; 300 MHz), Bayer AG Wuppertal; Inst. f. Pharmazie der FU Berlin. - ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT-80A (20 MHz); Bruker AM-250, AM-300 (63; 75 MHz), Bayer AG Wuppertal; Inst. f. Pharmazie der FU Berlin; int. Standard TMS. Weitere exp. Angaben, insbes. spektroskopische Daten vgl.¹⁰⁾.

Überführung der Hydrochloride in Hydroperchlorate (AV)

Zu Reinigungszwecken werden die Hydrochloride der Verbindungen in möglichst wenig Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung von NaClO₄ tropfenweise versetzt, woraufhin die entspr. Hydroperchlorate ausfallen.

{[4-(Diphenylmethylidenamino)-1,2-dihydro-1,2-dioxo-naphth-3-yl]-methyl}-dimethylammonium-perchlorat (6·HClO₄)

1 g 5·HCl¹⁾ werden in 150 ml Methanol gelöst und unter DC-Kontrolle 2 h im Wasserbad von 40°C umgesetzt. Anschließend wird Methanol am Rotavapor entfernt und der Rückstand nach der AV aufgearbeitet. Orange, goldglänzende Schuppen aus Ethanol. Schmp. 205-207°C. Ausb. 32%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$ = 3140, 3060, 2970; 1700, 1660 (CO); 1625, 1585 (O=C-C=N=; C=C). - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.93 (s, br; 1H, N⁺H, aust.); 8.09-7.90 (m; 1H, 8-H); 7.79-7.40 (m; 13H, 5,6,7-H; 2 C₆H₅); 3.86 (s, br; 2H, -CH₂-); 2.80 (s; 6H, -N⁺H(CH₃)₂). - ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 177.71 (s; C-1 ?); 177.66 (s; C-2 ?); 168.76 (s; -N=C(C₆H₅)₂); 161.76 (s; C-4); 135.23 (s, d; 2 C-1', C-naphthyl); 132.06, 131.57 (d; C-naphthyl, C-phenyl); 130.92 (s, d; C-4a, C-8a, C-naphthyl); 128.69, 127.70 (d; C-naphthyl, C-phenyl); 109.20 (s; C-3); 51.19 (t; -CH₂-); 43.02 (q; -N⁺H(CH₃)₂). - MS (180°C): m/z (rel.Int./%) = 347 (1), 195 (28), 181 (25), 167 (100), 165 (50), 118 (63), 91 (23), 89 (10), 78 (60). - C₂₆H₂₃N₂O₂⁺ ClO₄⁻ (494.9) Ber. C 63.1 H 4.68 N 5.7 Gef. C 63.0 H 4.57 N 5.5.

2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-3,3-dimethyl-6-oxo-2-phenyl-benzo[h]-chinazolinium-perchlorat (7·ClO₄)

1.) Konventionelle Aminomethylierungsmethode: 530 mg 4-Benzylamino-1,2-naphthochinon werden mit 220 mg wäßriger Dimethylaminlösung und 165 mg wäßriger Formaldehydlösung in 30 ml Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Die entstandene Lösung wird zur Trockne eingedunstet und wiederholt mit Benzol zum Entfernen des Wassers abgezogen. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen und mit Perchlorsäure versetzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ethanol unter Zusatz von Acetonitril wird von Ausgangsverbindung und diversen Begleitprodukten abgetrennt, wodurch sich die Rohausbeute von ca. 30% drastisch verringert. Ausb. 5%.

2.) Aus dem Aminomethylierungsprodukt: 840 mg 1·HClO₄ werden in 200 ml Methanol suspendiert und im Ultraschallbad fast gelöst. Die Lösung wird im offenen Erlenmeyerkolben ca. 2 h unter DC-Kontrolle im Wasserbad von 40-50°C gerührt. Das Ausbeuteoptimum ist erreicht, wenn 1 umgesetzt ist und noch keine weitere Zersetzung auftritt. Beim Einengen der Lösung auf ca. 50 ml fallen Kristalle aus, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausb. 15%.

3.) Mit Silberoxidzusatz: 2.10 g 1·HClO₄ werden in 30 ml Dimethoxyethan mit 2.04 g Ag₂O versetzt und bei 50°C Wasserbadtemp. 15-30 min erwärmt. Der Niederschlag, welcher Ag₂O und Ag⁺ neben 7 enthält, wird abfiltriert und solange mit Methanol gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist. Zu der methanolischen Lösung wird wenig Perchlorsäure hinzugefügt, um z.T. gebildetes Betain 7 in das Salz zu überführen. Beim Reduzieren der Lösungsmittelmenge am Rotavapor beginnt 7·ClO₄⁻ auszufallen. Ausb. 83%. Orangefarbene Kristalle aus Ethanol. Schmp. 204-206°C. - IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$ = 3310 (OH); 3040, 2985; 1695 (CO); 1625, 1590, 1560

(C=N; N=C-C=O; C=C). - ¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 9.77 (s, br; 1H, OH, aust.); 8.15 (d; 1H, 7-H, ³J_{(7,8)}} = 7.6 Hz); 8.09 (dd, 1H, 10-H, ³J_{(9,10)}} = 7.6 Hz, ⁴J_{(8,10)}} = 1.2 Hz); 7.85 (dt; 1H, 8-H, ³J_{(7,8)}} = ³J_{(8,9)}} = 7.6 Hz, ⁴J_{(8,10)}} = 1.2 Hz); 7.76 (t; 1H, 9-H, ³J_{(8,9)}} = ³J_{(9,10)}} = 7.6 Hz); 7.70-7.55 (m; 5H, C₆H₅); 6.30 (s, br; 1H, 2-H); 4.61 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB}} = 15.8 Hz); 4.27 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.24, 3.01 (s; 6H, >N⁺(CH₃)₂). Innerhalb von ca. 24 h wird eine Signalverbreiterung und -verschiebung erkennbar, die auf beginnende Umlagerungen schließen läßt. Auf Zusatz katalytischer Mengen CF₃COOD wird das Ausgangsspektrum wiedererhalten. - ¹H-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 8.22-8.05 (m; 2H, 7,10-H); 7.94-7.48 (m; 7H, 8,9-H; C₆H₅); breit unter Aromatensignal (OH); 6.03 (s; 1H, 2-H); 4.54 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB}} = 15.9 Hz); 4.30 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.12, 2.96 (s; 6H, >N⁺(CH₃)₂); Messung nach 72 h zeigt Umlagerung in die tautomere Form (vgl. 9). - ¹³C-NMR (DMSO-d₆), 75 MHz, DEPT): δ (ppm) = 179.14 (s; C-6); ca. 173 (s ?; br; C-5, kaum sichtbares Signal); 149.1 (s, br; C-10b); 134.31, 131.75 (d; 2 C-naphthyl); 131.44 (d; C-3', C-5'); 130.87, 130.54 (s; C-6a, C-10a); 130.03 (s; C-1'); 129.14 (d; C-2', C-6', C-naphthyl); 128.46 (d; C-4'); 123.99 (d; C-naphthyl); 101.53 (s, br; C-4a); 79.54 (d, br; C-2); 54.45 (t; C-4); 50.57, 47.78 (q; >N⁺(CH₃)₂). - MS (FAB, Matrix 3-Nitrobenzylalkohol): m/z (rel.Int./%) = 320 (36; M+2), 319 (100; M+1), 274 (30), 258 (6), 246 (5), 230 (<1). - C₂₀H₁₉N₂O₂⁺ ClO₄⁻ (418.8) Ber. C 57.4 H 4.57 N 6.7 Gef. C 57.7 H 4.76 N 6.7.

2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-3,3-dimethyl-6-oxo-2-phenyl-benzo[h]-chinazolinium-iodid (7·I⁻)

530 mg 4-Benzylamino-1,2-naphthochinon werden mit 370 mg Dimethylmethyleniminium-iodid in 20 ml Acetonitril 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird wiederholt aus Acetonitril umkristallisiert. Dunkelrote Kristalle. Schmp. 171-173°C. Ausb. 4%. - C₂₀H₁₉N₂O₂⁺ I⁻ · 0.5 H₂O (455.3) Ber. C 52.8 H 4.42 N 6.2 Gef. C 52.6 H 4.21 N 6.8.

2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-3,3-dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-5-hydroxy-6-oxo-benzo[h]-chinazolinium-perchlorat (8·ClO₄)

1.92 g 2·HClO₄ werden in 150 ml Methanol gelöst und 3 h im Wasserbad von 40°C zur Reaktion gebracht, bis laut DC 2 quantitativ umgesetzt ist. Die Lösung wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in CH₂Cl₂/Methanol aufgenommen und mit Ether vorsichtig gefällt. Die relativ aufwendige Trennung von 8 aus einem Gemisch mit dem nicht weiter charakterisierten Chinazolinion (analog 16), welche die Rohausbeute von 50% drastisch vermindert, gelingt durch mehrmaliges Waschen mit heißem CH₂Cl₂, aus dem 8 mit Ether wieder gefällt wird. Orangefarbene Kristalle aus Ethanol/Acetonitril. Schmp. 196-198°C. Ausb. 24%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$ = 3270 (OH); 3045, 3020, 2970, 2920, 2830; 1695 (CO); 1625, 1590 (C=N; N=C-C=O; C=C); 1270. - ¹H-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 8.17-8.03 (m; 1H, 7-H); 7.85-7.56 (m; 3H, 8,9,10-H); 7.31-6.98 (m; 3H, 2',5',6'-H); breit unter Aromatenbereich (OH, aust.); 5.91 (s; 1H, 2-H); 4.43 (s; 2H, 4-H₂); 3.87, 3.86 (2s; 6H, 2-OCH₃); 3.06, 2.97 (2s; 6H, >N⁺(CH₃)₂). - ¹H-NMR (DMSO-d₆), 250 MHz): δ (ppm) = 9.45 (s, br; 1H, OH, aust.); 8.16 (d; 1H, 7-H, ³J_{(7,8)}} = 7.5 Hz); 8.08 (dd; 1H, 10-H, ³J_{(9,10)}} = 7.5 Hz, ⁴J_{(8,10)}} = 1.2 Hz); 7.86 (dt, 1H, 8-H, ³J_{(7,8)}} = ³J_{(8,9)}} = 7.5 Hz, ⁴J_{(8,10)}} = 1.2 Hz); 7.75 (t; 1H, 9-H, ³J_{(8,9)}} = ³J_{(9,10)}} = 7.5 Hz); 7.25-7.16 (m; 2H), 7.11 (d; 1H, "J" = 8.3 Hz, 2',5',6'-H); 6.11 (s, br; 1H, 2-H); 4.54 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB}} = 14.0 Hz); 4.32 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.82, 3.80 (2s; 6H, 2-OCH₃); 3.15, 3.00 (2s, br; 6H, >N⁺(CH₃)₂). - ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 63 MHz): δ (ppm) = 179.21 (s; C-6); 173.64 (s, br; C-5); 151.16 (s; C-3?); 148.68 (s; C-4?); 148.33 (s; C-10b); 134.38 (d; C-naphthyl); 131.80 (s; C-1'); 130.95 (s, br; C-6/C-10a); 128.32, 124.21 (d; 2 C-naphthyl); 123.06 (d; C-naphthyl ?); 121.94 (d; C-6?); 113.62 (d; C-5'); 111.77 (d; C-2'); 101.41 (s, br; C-4a); 79.25 (d; C-2); 55.79, 55.64 (q; 2-OCH₃); 55.25 (t; C-4); 50.39, 46.98 (q; >N⁺(CH₃)₂); * Keine Entscheidung möglich, ob die beiden s zusammenfal-

len oder sich eines unter einem weiteren Aromatensignal befindet. - MS (250°C): m/z (rel.Int./%) = 331 (<1), 209 (7), 195 (3), 182 (8), 165 (60), 151 (16), 108 (11), 102 (7), 77 (42), 44 (100). - $C_{22}H_{23}N_2O_4]^+ ClO_4^-$ (478.9) Ber. C 55.2 H 4.84 N 5.9 Gef. C 55.6 H 4.88 N 5.8.

2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-3,3-dimethyl-6-oxo-2-(4-trifluormethylbenzyl)-benzoh]-chinazolium-perchlorat (9-ClO₄)

1.0 g 4-(4-Trifluormethylbenzylamino)-1,2-naphthochinon wird in 20 ml Acetonitril mit 300 mg Dimethylmethyleniminiumchlorid 20 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und durch 150 ml Methanol ersetzt. Nach 40-50 min ist gebildetes **3** quantitativ zu **9** umgesetzt, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand nach der AV aufgearbeitet. Leuchtend orange, feine Kristalle. Schmp. 193-196°C. Ausb. 45%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3205 (OH); 3065, 3040, 2970; 1695 (CO); 1630, 1605, 1590 (C=N; N=C-C=C-O; C=C). - ¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz, sofort gemessen, Hydroxychinazolium "A"): δ (ppm) = 8.17 (dd; 1H, 7-H, ³J_(7,8) = 7.0 Hz, ⁴J_(7,9) = 1.5 Hz); 7.93-7.72 (m; 8H, 8,9,10-H; C₆H₄; OH, aust.); 6.17 (s, br; 1H, 2-H); 4.54 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 15.9 Hz); 4.35 (d, br; 1H, δ_b , 4-H); 3.18, 2.98 (2s; 6H, -N⁺(CH₃)₂). - ¹H-NMR (CD₃CN, 80 MHz): δ (ppm) = 1. Messung sofort: entspr. 250 MHz-Spektrum; 2. Messung nach 24 h (Chinazolindion "B"; unbekanntes Zersetzungsprodukt "C"): 8.78 (s, br; 0.2 H, OH, NH?, "C"); 8.35-8.04 (m; ca. 1H, 7-H, "B", "C"); 7.95-7.48 (m; ca. 8H; 8,9,10-H; C₆H₄; NH?); 6.59 (s; 0.2H ?; "C"); 6.03 (d, br; 1H, 2-H, "B", ³J_(NH,CH) = 2.7 Hz, nach D₂O s); 4.54 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 15.9 Hz, "B"); 4.54 (s ?; ?; "C"); 4.35 (d, br; 1H, δ_b , 4-H, "B"); 3.22 (s; 0.6H?); 3.17, 3.03 (2s; 6H, -N⁺(CH₃)₂, "B"); 2.81 (s; 1H?, "C"); Umlagerung von "A" in "B" kann durch Zugabe von H₂O beschleunigt werden. 3. Messung: Nach Zugabe von CF₃COOH erhält man das Ausgangsspektrum von "A" mit identischen chem. Verschiebungen wieder. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = Trotz sofortiger Messung drei Formen nebeneinander vorliegend: ca. 9.9-8.2 (br; 1H, OH?, aust., "A"); 9.15 (s, br; 0.2H, OH, NH?, aust., "C"); 8.65 (s, br; 0.2H, OH, NH?, aust., "B"); 8.13-7.60 (m; 9H, 7,8,9,10-H; C₆H₄; NH, aust.); 7.55-7.10 ("Quintett", 0.4H?, "C", nach D₂O q); 6.43 (s, br; 1H, 2-H, "A"); 5.92 (d, br; 0.2H, 2-H, "B", nach D₂O s); 4.77 (s ?; ? ? "C"); 4.66 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 16.4 Hz, "A", "B"); 4.26 (d, br; 1H, δ , 4-H, "A", "B"); 3.25, 3.03 (2s, br; 6H, -N⁺(CH₃)₂, "A", "B"); ca. 2.9 (s; ?; 1H, ? "C"). - ¹H-NMR (CF₃COOD): δ (ppm) = 8.48-8.22 (m; 1H, 7-H); 8.11-7.62 (m; 7H, 8,9,10-H; C₆H₄); 6.58 (s; 1H, 2-H); 4.96 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 16.4 Hz); 4.67 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.54, 3.33 (2s, 6H, -N⁺(CH₃)₂); auch über eine längere Meßzeit stabil. - ¹³C-NMR (CD₃CN, 63 MHz): δ (ppm) = 1. Messung nach 1 h ("A"): 178.89 (s; C-6); 172.5 (s, br; C-5); ? (C-10b); 102.05 (s; C-4a); 80.5 (d, br; C-2); 56.10 (t; C-4); 51.05, 47.02 (q; >N⁺(CH₃)₂). Interpretation der arom. C-Atome erscheint sinnlos, da aufgrund der noch schlechten Auflösung und der Komplikation durch C-F-Kopplungen keine sichere Zuordnung getroffen werden kann. 2. Messung nach 20 h ("B"): 179.22 (s; C-6); 175.3 (s, br; C-5); 148.5 (s, br; C-10b); 134.80 (d; C-naphthyl); 133.36 (s; C-1?); 132.31, 131.28, 128.82 (d; C-naphthyl, C-phenyl); ~ 127 (s, q; -CF₃, ¹J_(C,F) ~ 270 Hz); 123.55 (d; C-naphthyl, C-phenyl); 102.1 (s, br; C-4a); 79.25 (d, br; C-2); 56.50 (t; C-4); 51.13, 47.20 (q; >N⁺(CH₃)₂). Spinsystem resultiert durch die C-F-Kopplung, wobei die Auswertung der weiteren C-F-Kopplungen durch Signalüberlagerung nicht gelang. 3. Messung nach Zugabe von CF₃COOD ("A"): 178.86 (s; C-6), 170.5 (s, br; C-5); 150.10 (s; C-10b); 134.60 (d; C-naphthyl); 133.08 (s; C-1?); 132.58, 132.17, 131.02, 130.53, 128.96, 128.16, 126.09, 126.04, 123.63 (d, s; C-naphthyl, C-phenyl; auch einzelne, zu Spinsystemen gehörige Signale); 101.83 (s; C-4a); 80.38 (d; C-2); 56.14 (t; C-4); 51.08, 47.06 (q; >N⁺(CH₃)₂). Auswertung der C-F-Kopplungssysteme gelang wegen zu hoher Signaldichte nicht. - MS (200°C): m/z (rel.Int./%) = 329 (<1); M - C₃H₈N), 326 (1), 173 (41), 145 (96), 95 (48), 44 (100). - C₂₁H₁₈F₃N₂O₂]⁺ClO₄⁻ (486.8) Ber. C 51.8 H 3.73 N 5.8 Gef. C 52.0 H 3.86 N 5.6.

3,3-Diethyl-2,3,4,6-tetrahydro-5-hydroxy-6-oxo-2-phenyl-benzoh]-chinazolium-perchlorat (13-ClO₄)

Analog 7 · ClO₄⁻ Methode 2.): Aus 1.12 g 10-HClO₄ in 150 ml Methanol, 3 h Rühren. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren 175 mg 17-ClO₄⁻ aus, die abgetrennt werden. Engt man die verbleibende Lösung am Rotavapor auf 50 ml ein, fallen 480 mg Rohprodukt aus, bestehend aus **13** und ca. 15% **17**. Wiederholtes Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ führt zu einheitlichem **13**. Kräftig orange Kristalle. Schmp. 163-164°C. Ausb. 20%. C₂₂H₂₃N₂O₂]⁺ClO₄⁻ (446.9) Ber. C 59.1 H 5.19 N 6.3 Gef. C 59.0 H 5.40 N 6.1.

2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-6-oxo-2-phenyl-spiro[benzoh]-chinazolium-3,1'-piperidinium]perchlorat (14-ClO₄)

Analog 7 · ClO₄⁻ Methode 2.): Aus 1.15 g 11-HClO₄ in 150 ml Methanol, 3 h Rühren. Orange Kristalle aus Ethanol/Acetonitril. Schmp. 184-186°C. Ausb. 33%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3280-2640 (OH); 2990, 2860; 1695 (CO); 1630, 1590, 1535 (C=N; N=C-C=C-O; C=C). - ¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ (ppm) = 9.87 (s, br; 1H, OH, aust.); 8.09 (dd; 1H, 7-H, ³J_(7,8) = 7.5 Hz, ⁴J_(7,9) = 1.4 Hz); 8.05 (d, br; 1H, 10-H, ³J_(9,10) ~ 8 Hz); 7.85 (dt; 1H, 9-H?, ³J_(8,9) = ³J_(9,10) = 7.5 Hz, ⁴J_(7,9) = 1.4 Hz); 7.75 (t; 1H, 8-H?, ³J_(7,8) = ³J_(8,9) = 7.5 Hz); 7.67-7.50 (m; 5H, C₆H₅); 6.22 (s; 1H, 2-H); 4.74 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 14.9 Hz); 3.96 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.70 (d; 1H, 2'-H_{eq}, ²J = 12.1 Hz); 3.42-3.34 (m; 2H, 2',6'-H_{ax}, z.T. von H₂O überdeckt); 2.92 (d; 1H, 6'-H_{eq}, ²J ~ 12 Hz); 1.86-1.70 (m; 5H, 3',5',5'-H_{ax}; 3',5'-H_{eq}; 4'-H_{eq}); 1.47 (s, br; 1H, 4'-H_{ax}). - ¹H-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 8.20-8.05 (m; 2H, 7,10-H); 7.85-7.54 (m; 7H, 8,9-H; C₆H₅); 6.08 (s; 1H, 2-H); 4.69 (dd; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 16.4 Hz, ⁴J_(2,4) = 1.6 Hz); 4.11 (d; 1H, δ_b , 4-H); breit unter dem AB-System befindet sich OH, aust.; 3.75-2.84 (m; 4H, 2',6'-H₂); ca. 2.2-1.3 ("s", br; 6H, 3',5',4'-H₂). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 9.45-9.15 (s, br; 1H, OH, aust.); 8.15-7.82 (m; 2H, 7,10-H); 7.77-7.30 (m; 7H, 8,9-H; C₆H₅); 6.32 (s, br; 1H, 2-H); 4.92 (d; 1H, δ_a , 4-H, ²J_{AB} = 16.3 Hz); 3.87 (d; 1H, δ_b , 4-H); 3.75-3.38 (m; 3H); 3.02-2.78 (m; 1H); 1.90 (s, br; 6H, 2',3',4',5',6'-H₂). - ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 63 MHz, DEPT): δ (ppm) = 178.15 (s; C-6); 174.0 (s, br; C-5); 147.16 (s, br; C-10b); 133.25 (d; C-naphthyl); 130.73 (s, d; C-1?); C-naphthyl); 130.28 (d; C-phenyl); 130.04 (s; C-6a, C-10a?); 128.86, 128.24 (d; C-phenyl); 126.79, 122.67 (d; 2 C-naphthyl); 99.03 (s, br; C-4a); 77.75 (d, br; C-2); 56.73 (t; C-2', C-6'); 44.99 (t; C-4); 19.66 (t; C-4'); 18.61, 18.10 (t; C-3', C-5'). Zuordnung durch C,H-COSY-Spektrum. - MS (230°C): m/z (rel.Int./%) = 258 (3), 188 (20), 105 (100), 103 (50), 91 (10), 84 (40), 77 (90). - C₂₃H₂₃N₂O₂]⁺ClO₄⁻ (458.9) Ber. C 60.2 H 5.05 N 6.1 Gef. C 60.3 H 5.21 N 6.0.

2,3,4,6-Tetrahydro-5-hydroxy-6-oxo-2-phenyl-spiro[benzoh]-chinazolium-3,4'-morpholinium]perchlorat (15-ClO₄)

Analog 7 · ClO₄⁻ Methode 2.): Aus 1.0 g 12-HCl (als Rohprodukt) in 150 ml Methanol, 3 h. Bevor eine Zersetzung des gebildeten **15** in Lösung eintritt, wird der Ansatz vorsichtig eingengt und der Rückstand nach der AV aufgearbeitet, wobei jedoch das Hydroperchlorat nur in geringen Mengen ausfällt. Die wäßrige Mutterlauge muß aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit des Hydroperchlorates mehrmals mit CH₂Cl₂/Isopropanol (5:1) extrahiert werden. Der nach Abziehen des Lösungsgemisches zurückbleibende Kolbeninhalt sowie die nach der AV auf Zusatz von NaClO₄ ausgefallene Substanz werden in wenig CH₂Cl₂ gelöst und nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und anschließendem Filtrieren aus CH₂Cl₂/Ether umgefällt. Orange, amorphe Substanz (in Lösung nur begrenzt stabil). Schmp. 177-179°C. Ausb. 25%. - C₂₂H₂₁N₂O₃]⁺ClO₄⁻ (460.9) Ber. C 57.3 H 4.59 N 6.1 Gef. C 57.0 H 4.54 N 5.8.

1-Benzyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3,3-dimethyl-5,6-dioxo-benzoh]-chinazolium-perchlorat (16-ClO₄)

790 mg 4-Benzylamino-1,2-naphthochinon¹⁾ werden mit 240 mg Dimethylmethyleniminiumchlorid in 20 ml wasserfreiem Acetonitril 1 h zum

Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen 320 mg Rohprodukt aus (29%), welche nach der AV in das Hydroperchlorat überführt werden. Rote Kristalle aus Ethanol/Acetonitril. Schmp. 206-208°C. Ausb. 4%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3030, 2975; 1690 (CO); 1625, 1585 (O=C-C=C-N < C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 8.10-7.95 (m; 1H, 7-H); 7.63-7.41 (m; 8H, 8,9,10-H; C_6H_5); 5.07 (s; 2H, >N- CH_2 - C_6H_5); 4.73 (s; 2H, 2-H₂); 4.35 (s; 2H, 4-H₂); 3.18 (s; 6H, >N⁺(CH_2CH_3)₂). - MS (220°C): m/z (rel.Int./%) = 333 (<1; M⁺), 130 (32), 105 (73), 91 (47), 78 (74), 58 (100). - $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}^+\text{ClO}_4^-$ (432.9) Ber. C 58.3 H 4.89 N 6.5 Gef. C 58.3 H 4.84 N 6.7.

1-Benzyl-3,3-diethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-5,6-dioxo-benzo[h]-chinazolinium-perchlorat (17·ClO₄⁻)

S. Darstellung von 13·ClO₄⁻: Orangerote Kristalle aus Ethanol/Acetonitril. Schmp. 181-183°C. Ausb. 15%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3010, 2980; 1695 (CO); 1625, 1590, 1550 (O=C-C=C-N < C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.07-7.85 (m; 1H, 7-H); 7.68-7.40 (m; 8H, 8,9,10-H; C_6H_5); 5.00 ("s"; 4H, >N- CH_2 - C_6H_5 ; 2-H₂); 4.38 (s; 2H, 4-H₂); 3.52 (q; 4H, >N⁺(CH_2CH_3)₂, $^3\text{J} = 6.8$ Hz); 1.19 (t; 6H, >N⁺(CH_2CH_3)₂, $^3\text{J} = 6.8$ Hz). - $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ (ppm) = 8.06 (d; 1H, 7-H, $^3\text{J}_{(7,8)} = 7.2$ Hz, angespalten als "r", "j" = 1 Hz); 7.65-7.41 (m; 8H, 8,9,10-H; C_6H_5); 5.00 (s; 2H, >N- CH_2 - C_6H_5); 4.69 (s; 2H, 2-H₂); 4.41 (s; 2H, 4-H₂); 3.40, 3.39 (2q; 4H, >N⁺(CH_2CH_3)₂, $^3\text{J} = 7.5$ Hz); 1.23 (t; 6H, >N⁺(CH_2CH_3)₂, $^3\text{J} = 7.5$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 63 MHz, DEPT; COLOC): δ (ppm) = 180.03 (s; C-6); 177.10 (s; C-5); 155.70 (s; C-10b); 136.48 (s; C-1'); 135.99, 132.44 (d; 2 C-naphthyl); 132.44, 131.14 (s; C-6a, C-10a); 130.64 (d; C-7); 130.42 (d; C-3', C-5'); 129.33 (d; C-4'); 127.65 (d; C-2', C-6'); 127.37 (d; C-naphthyl?); 109.53 (s; C-4a); 73.09 (t; C-2); 58.84 (t; >N- CH_2 - C_6H_5); 54.98 (t; C-4); 53.69 (t; >N⁺(CH_2CH_3)₂); 8.04 (q; >N⁺(CH_2CH_3)₂). - MS (200°C): m/z (rel.Int./%) = 362 (<1; M⁺), 291 (1), 233 (5), 120 (37), 105 (65), 102 (11), 91 (95), 73 (24), 58 (100), 45 (67). - $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}^+\text{ClO}_4^-$ (460.9) Ber. C 59.9 H 5.47 N 6.1 Gef. C 59.9 H 5.38 N 6.0.

4-Benzylamino-3-methoxymethyl-1,2-naphthalindion (18)

Aus 1.67 g frisch destilliertem 1,1'-Methylenbis-di-(2-methoxyethyl)-amin und 0.47 g Acetylchlorid wird in Anlehnung an¹¹⁾ das entspr. Methyleniminiumsalz gebildet, welches sofort mit 0.79 g 4-Benzylamino-1,2-naphthochinon in 25 ml wasserfreiem Acetonitril im siedenden Wasserbad umgesetzt wird. Nach 20 min wird die dunkelrote Lösung zur Trockne eingeeengt und in 100 ml Methanol aufgenommen. Diese methanolische Lösung wird 1 h auf dem Wasserbad von 40°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen, um ihn nach der AV aufzuarbeiten. Der relativ große wasserunlösliche Anteil wird aus Ethanol, dann aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Rote Kristalle. Schmp. 140-142°C. Ausb. 14%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3295 (NH); 3100, 3005, 2980, 2880, 2820; 1695 (CO); 1615, 1585 (O=C-C=C-NH; C=C); 1090. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.16-8.06 (m; 1H, 8-H); 7.69-7.41 (m; 3H, 5,6,7-H); 7.38 (s; 5H, C_6H_5); 6.72 (s, br; 1H, NH, aust.); 4.94 (d; 2H, -NH- CH_2 - C_6H_5 , $^3\text{J}_{(\text{NH},\text{CH})} = 5.6$ Hz, nach D_2O s); 4.54 (s; 2H, - CH_2 -O); 3.31 (s; 3H, -O- CH_3). - MS (140°C): m/z (rel.Int./%) = 307 (<1; M⁺), 275 (11), 263 (<1), 144 (32), 115 (100), 102 (22), 91 (94), 78 (33). - $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (307.4) Ber. C 74.3 H 5.58 H 4.6 Gef. C 74.6 H 5.52 N 4.7.

3-Methoxymethyl-4- α -methylbenzylamino-1,2-naphthalindion (19)

Das aus 0.83 g 4- α -Methylbenzylamino-1,2-naphthochinon¹⁾ und Dimethylmethyleneiminiumchlorid in Acetonitril erhaltene 4-HCl wird als Rohprodukt in 100 ml Methanol gelöst. Nach 10 h Rühren im 40°C warmen Wasserbad wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Ether und 20 ml Wasser versetzt. Dieses Zweiphasensystem wird solange im Ultraschallbad behandelt, bis sich 19 quantitativ an der Phasengrenze abgeschieden hat. Orangerote Nadeln aus Ethanol. Schmp. 144-146°C.

Ausb. 27%. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3350 (NH); 3090, 3060, 2970, 2920, 2880, 2810; 1690 (CO); 1605, 1585 (O=C-C=C-NH; C=C); 1080. - $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.38-8.27 ("d", 1H, 8-H); 7.99-7.58 (m; 4H, 5,6,7-H; NH, aust.); 7.55-7.15 (m; 5H, C_6H_5); 5.46 ("Quintett"; 1H, -NH- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ - C_6H_5 , nach D_2O q, $^3\text{J} = 6.7$ Hz); 4.30 (d; 1H, δ_a , - CH_2 -O). $^2\text{J}_{\text{AB}} = 11.4$ Hz); 3.93 (d; 1H, δ_b , - CH_2 -O); 3.23 (s; 3H, -O- CH_3); 1.68 (d; 3H, -NH- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ - C_6H_5 , $^3\text{J} = 6.7$ Hz). - MS (100°C): m/z (rel.Int./%) = 321 (<1; M⁺), 289 (5), 260 (20), 216 (21), 115 (72), 105 (100), 89 (34), 77 (84), 45 (33). - $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (321.4) Ber. C 74.8 H 5.96 N 4.4 Gef. C 75.0 H 6.01 N 4.4.

4-Diphenylmethylamino-3-methoxymethyl-1,2-naphthalindion (20)

1.) Analog 19 aus 1.09 g 5-HCl in 150 ml Methanol; 5 h. - Beim Einengen des Lösungsmittels auf ca. 30 ml fällt ein Niederschlag aus, bestehend aus 4-Diphenylmethylamino-1,2-naphthochinon 20 und Spuren 5-HCl. Sc-Trennung: Sorbens Kieselgel, Korngröße 0.063-0.2 mm, Säule: \varnothing 2 cm; Länge 6 cm; CHCl_3 1/ Toluol 3/ Pyridin 0.5. Als erste Fraktion mit $R_f = 0.49$ wird 20 von 4-Diphenylmethylamino-1,2-naphthochinon ($R_f = 0.44$) getrennt. Ausb. 5%.

2.) 1.09 g 5-HCl werden mit 5 ml Methanol und 20 ml Xylol versetzt und bei 120°C 2 h erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wird abgezogen und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der nicht wasserlösliche Anteil wird in CHCl_3 gelöst und wie bei 1.) sc getrennt. Ausb. 18%. Orange Plättchen aus Ethanol/ H_2O . Schmp. 157-161°C. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3290 (NH); 3090, 2930, 2820; 1695 (CO); 1605, 1585 (O=C-C=C-NH; C=C); 1085. - $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.20-7.05 (m; 15H, 5,6,7,8-H; 2 C_6H_5 ; NH, aust.); 6.64 (d; 1H, -NH- $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $^3\text{J}_{(\text{NH},\text{CH})} = 9.0$ Hz, nach D_2O s); 4.15 (s; 2H, - CH_2 -O); ca. 3.25 (s; 3H?, -O- CH_3 , von H_2O überdeckt). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.19-8.07 (m; 1H, 8-H); 7.57-7.28 (m; 13H, 5,6,7-H; 2 C_6H_5); 6.98-6.88 (d, br; 1H, NH, aust.); 6.24 (d; 1H, -NH- $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $^3\text{J}_{(\text{NH},\text{CH})} = 9.2$ Hz, nach D_2O s); 4.32 (s; 2H, - CH_2 -O); 3.21 (s; 3H, -O- CH_3). - MS (180°C): m/z (rel.Int./%) = 351 (5; M-HO CH_3), 308 (14), 246 (16), 165 (100), 115 (86), 89 (36), 78 (31). - $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (383.4) Ber. C 78.3 H 5.52 N 3.7 Gef. C 78.0 H 5.45 N 3.5.

3,3'-Methylenbis-(4-benzylamino-1,2-naphthalindion) (21)

1.) wie bei 18. Nach 20 min wird die abgekühlte, dunkelrote Lösung solange mit Ether versetzt, bis keine Trübung mehr auftritt. Der Niederschlag wird aus Methanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 3%.

2.) 1 g 12-HCl (als Rohprodukt) wird in 150 ml Methanol gelöst und 5 h im Wasserbad von 40°C gerührt. Nach Einengen des Ansatzes wird der Rückstand aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 2%. Dunkelrote Nadeln. Schmp. 181-183°C. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3240 (NH); 3010, 2915; 1690 (CO); 1620 sh, 1590, 1560 (O=C-C=C-NH; C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 10.70 (t, br; 2H, NH, $^3\text{J}_{(\text{NH},\text{CH})} \sim 3$ Hz); 8.12-8.01 (m; 2H, 8,8'-H); 7.66-7.26 (m; 16H?, 5,6,7-H; 5',6',7'-H; 2 C_6H_5 , z.T. von CDCl_3 überdeckt); 4.95 (d; 4H, 2-NH- CH_2 - C_6H_5 , $^3\text{J}_{(\text{NH},\text{CH})} = 3.3$ Hz, nach D_2O s); 3.80 (s; 2H, >- CH_2 -). - MS (200°C): m/z (rel.Int./%) = 538 (<1; M⁺), 195 (74), 106 (44), 91 (100), 78 (21). - $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (538.6) Ber. C 78.1 H 4.87 N 5.2 Gef. C 78.2 H 4.79 N 5.1.

3,3'-Methylenbis-(4- α -methylbenzylamino-1,2-naphthalindion) (22)

1.) Das aus 0.83 g 4- α -Methylbenzylamino-1,2-naphthochinon und Dimethylmethyleneiminiumchlorid erhaltene 4-HCl wird in 100 ml Methanol gelöst. Nach 4 h Rühren im 40°C warmen Wasserbad wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der nicht wasserlösliche Anteil wird in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert und sc getrennt; Kieselgel, Korngröße 0.063-0.2 mm, Säule: \varnothing 2 cm; Länge 7 cm; CHCl_3 1/ Toluol 3/ Pyridin 0.5. (22: $R_f = 0.61$). Ausb. 5%.

2.) 0.83 g 4- α -Methylbenzylamino-1,2-naphthochinon werden in 70 ml CHCl_3 gelöst. Unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad wird anteilsweise eine Suspension von 500 mg Paraformaldehyd in CHCl_3 , welche 5 Tropfen konz. HCl enthält, zugegeben. Nach 20 min muß die Reaktion wegen beginnender Zers. abgebrochen werden. Nicht umgesetzter Paraformaldehyd wird abfiltriert. Die verbleibende Lösung wird etwas eingengt und mit Ether versetzt, woraufhin 4- α -Methylbenzylamino-1,2-naphthochinon als erste Fraktion ausfällt und abgetrennt wird. Das Lösungsmittelgemisch wird nun gänzlich entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser fällt 22 aus, welches nochmals aus Ethanol/ H_2O umgefällt werden muß. Ausb. 20%. Violette Kristalle, Schmp. 162-165°C. - IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3245, 3195 (NH); 3055, 3015, 2970, 2915; 1690 (CO); 1590, 1565 (O=C-C=C-NH, C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 9.24 (d; 2H, 2 NH, $^3J_{(\text{NH},\text{CH})}$ = 8.5 Hz, aust.); 7.97-7.77 (m; 2H, 8,8'-H); 7.74-7.45 (m; 6H, 5,6,7-H; 5',6',7'-H); 7.45-7.18 (m; 10H, 2 C_6H_5); 5.42-5.20 ("Quintett"; 2H, 2 -NH-CH(CH_3)- C_6H_5 , nach D_2O q; $^3J \sim 6$ Hz); 3.75 (s; 2H, $>\text{CH}_2<$); 1.75 (d; 6H, 2 -NH-CH(CH_3)- C_6H_5 , 3J = 6.5 Hz). - MS (180°C): m/z (rel.Int./%) = 564 (<1);

M-2), 291 (<1), 223 (3), 120 (26), 106 (100), 105 (80), 90 (11), 77 (91). - $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (566.7) Ber. C 78.4 H 5.34 N 4.9 Gef. C 78.1 H 5.64 N 5.2.

Literatur

- 1 H. Möhrle, G. Schulte Herbrüggen und A. Steigel, Arch. Pharm. (Weinheim) 323, 863 (1990).
- 2 K. Hartke und U. Lohmann, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 313 (1984).
- 3 L. Ernst, K. Görlitzer und C. Heinrici, Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 289 (1987).
- 4 H. Kessler, C. Griesinger und J. Lautz, Angew. Chem. 96, 434 (1984).
- 5 H. Möhrle und P. Arz, Z. Naturforsch. 42B, 1035 (1987).
- 6 H. Snyder und J.H. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 70, 4230 (1948).
- 7 H. Möhrle und C. Miller, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 229 (1983).
- 8 H. Böhme und G. Schulte Herbrüggen, Chem. Ber. 91, 340 (1958).
- 9 H. Möhrle und G. Schulte Herbrüggen, Arch. Pharm. (Weinheim) 323, 433 (1990).
- 10 G. Schulte Herbrüggen, Dissertation Düsseldorf 1988.
- 11 H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960). [Ph752]