

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 307–313 (1984)

## Regiospezifische N-Monoalkylierungen ditertiärer Diamine

Byung-Ho Chung<sup>\*\*+)</sup> und Felix Zymalkowski\*

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn-Poppelsdorf, Kreuzbergweg 26, D-5300 Bonn 1  
Eingegangen am 3. Februar 1983

N-Monoalkylierungen ditertiärer Diamine gelangen am besten in Nitromethan oder Ethanol bei niedriger Temperatur. Unsymmetrische Modellverbindungen aus der Reihe der 1,3-Diaminopropane reagierten unter diesen Bedingungen ausschließlich am sterisch weniger behinderten Stickstoffatom.

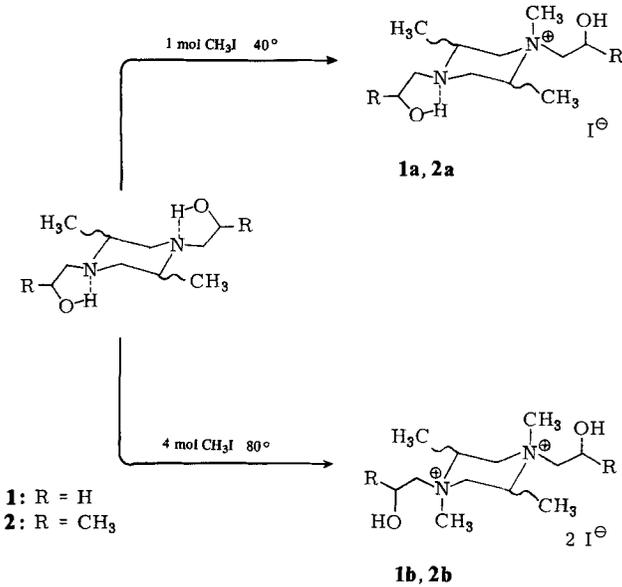
### Regiospecific N-Monoalkylations of Ditertiary Diamines

N-Monoalkylations of ditertiary diamines succeed best in nitromethane or ethanol at low temperatures. Unsymmetrical 1,3-diaminopropanes as model compounds react selectively under these conditions at the sterically less hindered nitrogen atom.

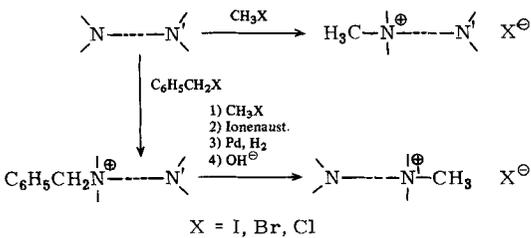
Über regiospezifische Monoalkylierungen ditertiärer Diamine haben wir in der uns zugänglichen Literatur keine systematischen Untersuchungen gefunden. Man weiß zwar, daß die *Menschutkin*-Reaktion an stark basischen und wenig abgeschirmten Stickstoff-Atomen besonders glatt verläuft<sup>1)</sup> und daß auch die Alkylierungsmittel – im allgemeinen Ester starker Säuren – unterschiedliche Aktivitäten entfalten<sup>2)</sup>. Wie groß nun aber die Unterschiede der Basizitäts- und Abschirmungseffekte mindestens sein müssen, damit bei Diaminen ein Stickstoff-Atom ohne Angriff auf das andere quaterniert wird, ist im Zusammenhang anscheinend noch nicht diskutiert worden. Wir haben deshalb an einigen Modellverbindungen solche Grenzen aufzufinden versucht. Anlaß dazu waren unterschiedliche Ergebnisse, die bei der N-Monomethylierung des Bisbenzylisochinolin-Alkaloids Tetrandrin im Arbeitskreis von *Kupchan*<sup>3)</sup> und in unserem eigenen<sup>4)</sup> erhalten worden waren.

Zur Ermittlung optimaler Versuchsbedingungen für N-Monoalkylierungen standen uns zufällig die rotationssymmetrischen Piperazin-Derivate **1** und **2** zur Verfügung. Bemühungen, durch Einsatz möglichst unpolarer Solventien monoquartäre Salze auszufällen und so weiterer Einwirkung zu entziehen, mißlangen. Dagegen bewährten sich die für N-Quaternierungen grundsätzlich günstigsten Lösungsmittel Methanol, Ethanol und Nitromethan auch bei partiellen Alkylierungen. Mit 1 mol Alkylierungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur (40°) entstanden die monoquartären Verbindungen **1a** und **2a**; von den bisquartären Derivaten **1b** und **2b** zeigten sich im DC nur Spuren. Durch überschüssiges Alkylierungsmittel und höhere Temperatur (80°) wurden **1b** und **2b** zu Hauptprodukten, die nur mit Spuren von **1a** bzw. **2a** verunreinigt waren. Lediglich die Gewinnung analysenreiner Chargen war entweder aufwendig (SC) oder verlustreich (Umkristallisation), zumal es sich bei Ausgangs- und Umsetzungsprodukten um Stereoisomeren-Gemische handelte:

+1) College of Pharmacy, Chonnam National University, 300 Yong Bong Dong, Gwang ja, Chonnam, Korea



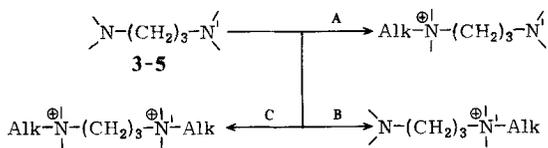
Ob selektive N-Monoalkylierungen auch regiospezifisch gelingen, überprüften wir zunächst an den 1,3-Diaminopropan-Derivaten **3–5**, deren N-Atome reaktiver sind und deshalb schon bei Raumtemperatur angegriffen werden. Die Ergebnisse waren überraschend eindeutig. Wie Tab. 1 zeigt, sind die sterischen Verhältnisse von ausschlaggebendem Einfluß und wichtiger als die Basizitäten von N und N'. So reagiert bei **4** der schwächer basische, aber weniger behinderte Morpholin-Stickstoff vor dem der Seitenkette. Die pc abtrennbaren, isomeren Monoalkylierungsprodukte wurden nicht beobachtet; man erhält sie stattdessen auf dem Umweg über eine primär eingeführte Benzyl-Schutzgruppe, die nach Methylierung des zweiten Stickstoffs wieder abhydriert wird. Alle Stufen verlaufen mit 80–90 % Ausbeute:

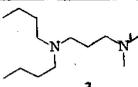
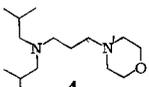
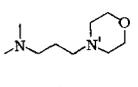


Nach diesen viel versprechenden Anfangserfolgen haben wir inzwischen auch Modellverbindungen gefunden, die sich zwar monoalkylieren lassen, aber im Gegensatz zu ganz ähnlichen Verbindungen nicht mehr regiospezifisch; wir berichten darüber in Kürze.

Herrn Dr. H.J. Rimek danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

Tab. 1: Alkylierungen von 1,3-Diaminopropanen in Nitromethan



Verb.	Mol-Reagens	Temp.°	Zeit(h)	A	B	C
3		1-CH <sub>3</sub> I	20	24	1a: 92%	1b: 64%
		4-CH <sub>3</sub> I	60	16		
		1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	20	24		
4		2-CH <sub>3</sub> I	60	0,5	2a: 98%	2b: 89%
		6,6-CH <sub>3</sub> I	100-110	19		
		2,2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	50	0,5		
5		1-CH <sub>3</sub> I	20	15	3a: 83%	3b: 90%
		4-CH <sub>3</sub> I	60	4		
		1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	0-4	24		

### Experimenteller Teil

Schmp.: Heitzschmikroskop nach Opfer-Schaum, uncorr. IR: Beckmann IR 33 und Perkin-Elmer 550 S. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360 A. DC: AlF- und Si F-Fertigplatten. Elementaranalysen: Chem.Inst.Univ.Bonn und Mikroanalyt. Lab. Dr. P. Pascher.

#### 1,2,5-Trimethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethyl)-piperazinium-iodid (1a)

Aus 2,02 g (10 mmol) 2,5-Dimethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethyl)-piperazin (**1**) und 1,42 g (10 mmol) Methyljodid in 20 ml Methanol nach 24 h bei 40°. Der aus **1a** bestehende, ölige Eindampfrückstand enthält Spuren des bisquartären **1b**, die durch SC mit basischem Aluminiumoxid beseitigt werden (für 100 mg Rohprodukt Säule 70 × 2 cm, Methanol/Chloroform 8:2, Fraktionen 8 ml). Aus den Fraktionen 21-55 werden 74,1 mg (70,1 %) öliges **1a** erhalten. <sup>1</sup>H-NMR-Signale vgl. Tab. 2.

#### 1,2,4,5-Tetramethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethyl)-piperazinium-diiodid (1b)

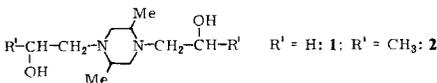
Aus 2,02 g (10 mmol) **1** und 5,68 g (40 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 14 h bei 80° (Badtemp.). Eindampfrückstand 4,39 g kristallines, noch schwach verunreinigtes **1b**. Zur Analyse Umkristallisation aus 150 ml Methanol/Nitromethan 20:1: Ausb. 1,69 g (34,7 %) reines **1b**, Schmp. 208-210°. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (486,2) Ber.: C 29,6 H 5,80 N 5,8 Gef.: C 29,8 H 5,94 N 5,6. <sup>1</sup>H-NMR-Signale vgl. Tab. 2.

#### 1,2,5-Trimethyl-1,4-bis-(2'-hydroxypropyl)-piperazinium-iodid (2a)

Aus 2,30 g (10 mmol) 2,5-Dimethyl-1,4-bis-(2'-hydroxypropyl)-piperazin (**2**) und 1,42 g (10 mmol) Methyljodid in 20 ml Methanol nach 24 h bei 40° Badtemp. 3,89 g Eindampfrückstand erhalten außer einem Isomeren-Gemisch von **5a** Spuren von **5b**, die durch SC mit basischem Aluminiumoxid entfernt werden (100 mg Rohprodukt, Säule 80 × 2 cm, Methanol/Chloroform 8:2, Fraktionen 10 ml). Fraktionen 11-29 enthalten 73,3 mg (76 %) amorphes, dc-reines **2a**. <sup>1</sup>H-NMR-Signale vgl. Tab. 2.

**1,2,4,5-Tetramethyl-1,4-bis-(2'-hydroxypropyl)-piperazinium-diiodid (2b)**

Aus 2,30 g (10 mmol) **2** und 5,68 g (40 mmol) Methyljodid in 20 ml Methanol nach 24 h bei 80° Badtemp. Das Rohprodukt enthält Spuren von **2a**, die durch SC (vgl. **2a**) abgetrennt werden. Ausbeute an dc-reinem **2b** 64,7%, <sup>1</sup>H-NMR-Signale vgl. Tab. 2.

**Tab. 2:** <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen **1–2b** (D<sub>6</sub>-DMSO, δ = ppm)

Protonen	1	1a	1b	2	2a	2b
C-Methyl (Ring)	0,93 (d)	1,25(d); 1,01(d)	1,31 (d)	0,98	1,06	1,30
C-Methyl (Seitenket- ten)	—	—	—	0,98	1,06	1,30
N-Methyl	—	3,03 (s)	3,31(s); 3,18(s)	—	3,00	3,41
OH	4,16 (t)	5,21(t); 4,43(t)	5,33(t)	4,28; 4,00	5,25; 4,40	5,36

**1-Di-n-butylamino-3-dimethylamino-propan (3)**

Aus 27,9 g (0,15 mol) 1-Di-n-butylamino-3-amino-propan, 34,5 g (0,75 mol) Ameisensäure und 10 g (0,33 mol) Formaldehyd (~ 30 g einer 35proz. Lösung) nach 24 h bei 80°. Durch übliche Aufarbeitung 21,24 g (66,1 %) dc-reines **3**, Sdp.<sub>10</sub> 122°, vgl. Tab. 3.

**1-Di-n-butylamino-3-trimethylammonium-propan-iodid (3a)**

Aus 1,07 g (5 mmol) **3** und 0,71 g (5 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan gem. Tab. 1. SC-Reinigung des öligen Rohproduktes mit basischem Aluminiumoxid (300 mg Substanz, Säule 80 × 2 cm, 450 ml Methanol/Ammoniak (25 %) 97:3). Nach Digestion des Eindampfrückstandes mit Aceton und Trocknen i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> 260 mg **1a**. Strukturabsicherung durch Spektren, vgl. Tab. 3.

**1-(Di-n-butyl-methylammonium)-3-trimethylammonium-propan-diiodid (3b)**

Aus 0,856 g (4 mmol) **3** und 2,272 g (16 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan gem. Tab. 1. Rohprodukt mit Aceton waschen und aus 10 ml Ethanol/Aceton 1:10 kristallisieren. Ausb. 1,28 g, Schmp. 193°. Strukturabsicherung durch Spektren, vgl. Tab. 3.

**1-Di-n-butylamino-3-(benzyl-dimethylammonium)-propan-iodid (3c)**

Aus 2,14 g (10 mmol) **3** und 1,71 g (10 mmol) Benzylbromid in 25 ml Nitromethan gem. Tab. 1. 900 mg Rohprodukt in 1 ml Methanol lösen, auf 4 20×20 cm Aluminiumoxid-PSC-Fertigplatten auftragen und mit Methanol/Ammoniak (26 %) 97:3 einmal entwickeln. Das Hauptprodukt (*Dragendorff*-positiv, Rf~0,6) isolieren, in 5 ml Ethanol lösen, nach Zusatz von 45 ml Aceton eindampfen und i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> trocknen. Ausb. 684,3 mg (88,8 %), Strukturabsicherung durch Spektren, vgl. Tab. 3.

*1-(Di-n-butyl-methylammonium)-3-(benzyl-dimethylammonium)-propan-bromidiodid (3d)*

Aus 509 mg (1,32 mmol) **3c** und 1,87 g (13,2 mmol) Methyljodid in 30 ml Ethanol nach 24 h bei 60°. Das dc-reine Rohprodukt über  $\text{CaCl}_2$  trocknen. Strukturabsicherung durch Spektren, vgl. Tab. 3.

*1-(Di-n-butyl-methylammonium)-3-dimethylamino-propan-chlorid-hydrochlorid (3e)*

690 mg (1,3 mmol) **3d** an stark basischem Ionenaustauscher in das Dichlorid überführen, Ausb. 500 mg. 220 mg Dichlorid in 35 ml Ethanol mit 50 mg 5proz. Pd-Kohle unter Normalbed. hydrieren, Dauer 40 min. Nach üblicher Aufarbeitung und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  160 mg **1e** als gelbliche, amorphe Substanz. Strukturabsicherung durch Spektren, vgl. Tab. 3.

*1-(Di-isobutylamino)-3-(N-methylmorpholinium)-propan-iodid (4a)*

Aus 1,28 g (5 mmol) 1-(Di-isobutylamino)-3-(N-morpholino)-propan (**4**) und 1,42 g (10 mmol) Methyljodid in 60 ml Nitromethan nach 30 min bei 60°. Zunächst öligen Eindampfrückstand in 3 ml Ethanol lösen und mit 100 ml Ether fällen. Ausb. 1,94 g (97,6 %) weiße Kristalle, Schmp. 112°.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OI}$  (398,4) Ber.: C 48,2 H 8,85 N 7,0 Gef.: C 48,1 H 8,86 N 6,9.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

*1-(Di-isobutyl-methylammonium)-3-(N-methylmorpholinium)-propandiiodid (4b)*

Aus 2,56 g (10 mmol) **4** und 9,37 g (66 mmol) Methyljodid in 70 ml Nitromethan nach 19 h bei 100–110° Badtemp. Gelblichen Eindampfrückstand aus 70 ml Ethanol umkristallisieren. Ausb. 4,8 g (88,8 %) **4b**, Schmp. 199°.  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{OI}_2$  (540,3) Ber.: C 37,8 H 7,08 N 5,2 Gef.: C 38,0 H 7,08 N 5,1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

*1-(Di-isobutylamino)-3-(N-benzylmorpholinium)-propan-bromid (4c)*

Aus 2,56 g (10 mmol) **4** und 3,76 g (22 mmol) Benzylbromid in 45 ml Nitromethan nach 30 min bei 50°. Kristallinen Eindampfrückstand mit Ether waschen und aus 50 ml Aceton umkristallisieren. Ausb. 3,82 g (89,4 %) **4c**, Schmp. 176°.  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{OBr}$  (427,5) Ber.: C 61,8 H 9,19 N 6,6 Gef.: C 61,4 H 9,28 N 6,3.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

*1-(Di-isobutyl-methylammonium)-3-(N-benzylmorpholinium)-propan-dichlorid (4d)*

Aus 1,06 g (2,5 mmol) **4c** und 10 ml Methyljodid nach 10 d bei Raumtemp. (Lichtschutz!). Der gelbliche Niederschlag wird durch Anionenaustausch in das Dichlorid **2d** verwandelt. Ausb. an dc-reiner, amorpher Substanz 1,32 g (83,5 % bez. auf **4**).  $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  (442,5) Ber.: C 62,4 H 9,79 N 6,3 Gef.: C 62,5 H 9,76 N 6,8.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

*1-(Di-isobutyl-methylammonium)-3-(N-morpholino)-propanchlorid-hydrochlorid (4e)*

4,33 g (2,31 mmol) **4d** werden mit 50 mg 5proz. Pd-Kohle in 25 ml Ethanol unter Normalbedingungen hydriert, Dauer 12 min. Nach üblicher Aufarbeitung und Trocknen über festem NaOH hinterbleiben 323 mg **2e**.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (361,4) Ber.: C 53,2 H 10,59 N 7,8 Gef.: C 53,3 H 10,43 N 8,1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

*1-Dimethylamino-3-(N-morpholino)-propan (5)*

Aus 14,4 g (0,1 mol) 1-Amino-3-(N-morpholino)-propan mit 23 g (0,5 mol) Ameisensäure und 6,6 g (2,2 mol) Formaldehyd (~ 19 g einer 35proz. Lösung) nach 24 h bei 80°. Übliche Aufarbeitung ergibt 14,0 g (81,3 %) **3**, Sdp.<sub>33</sub> 123°.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale vgl. Tab. 3.

**1-Trimethylammonium-3-(N-morpholino)-propan-iodid (5a)**

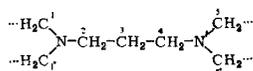
Aus 0,86 g (5 mmol) **5** und 0,78 g (5,5 mmol) Methyljodid in 15 ml Nitromethan nach 15 h bei Raumtemp. 2,02 g Eindampfrückstand in 7 ml Ethanol lösen und mit Ether fällen. Ausb. 1,31 g (83,3 %) dc-reine Kristalle von **5a**, Schmp. 147°.  $C_{10}H_{23}N_2OI$  (314,2) Ber.: C 38,2 H 7,37 N 8,9 Gef.: C 38,1 H 7,35 N 8,8.  $^1H$ -NMR-Signale vgl. Tab. 3.

**1-Trimethylammonium-3-(N-methylmorpholinium)-propan-diiodid (5b)**

Aus 0,86 g (5 mmol) **5** und 2,84 g (20 mmol) Methyljodid in 15 ml Nitromethan nach 4 h bei 60°. Eindampfrückstand aus 70 ml Methanol umkristallisieren. Ausb. 2,053 g (90 %) **5b**, Schmp. 279°.  $C_{11}H_{26}N_2OI_2$  (467,1) Ber.: C 29,0 H 5,74 N 6,1 Gef.: C 29,1 H 5,76 N 6,2.  $^1H$ -NMR-Signale vgl. Tab. 3.

**1-(Benzyl-dimethylammonium)-3-(N-morpholino)-propan-bromid (5c)**

Aus 2,58 g (15 mmol) **5** und 2,57 g (15 mmol) Benzylbromid in 15 ml Nitromethan nach 24 h bei 0–4°. Eindampfrückstand aus Ethanol/Ether 3:20 kristallisieren. 4,81 g gelbliche Kristalle werden durch SC über basischem Aluminiumoxid von Spuren des doppelt benzylierten Derivates von **5** gereinigt (1,6 g Kristalle, Säule 70×2,5 cm, Ethanol/Ammoniak (25 %) 96:4, Eluat 500 ml). Nach Eindampfen 1,44 g (84,2 %) **5c** als weiße Kristalle, Schmp. 125°.  $C_{16}H_{27}N_2OBr$  (343,3) Ber.: C 56,0 H 7,92 N 8,2 Gef.: C 55,9 H 7,99 N 8,2.  $^1H$ -NMR-Signale vgl. Tab. 3.

**Tab. 3:**  $^1H$ -NMR-Signale von 1,3-Diaminopropanen ( $D_6$ -DMSO,  $\delta = ppm$ )

Verbindung	C-Atom 1,1' (2)	C-Atom 5,5' (4)
<b>3</b>	2,66–2,10	2,1 (s)
<b>3a:</b> N'-Methyl-1-iodid	2,66–2,10	3,13 (s)
<b>3c:</b> N'-Benzyl-1-bromid	2,66–2,10	3,00 (s)
<b>3b:</b> N,N'-Dimethyl-1-iodid	3,76–2,96	3,16 (s)
<b>3d:</b> N'-Benzyl-N-methyl-1-bromid/iodid	3,50–2,90	3,08 (s)
<b>3e:</b> N-Methyl-1-chlorid-hydrochlorid	3,73–2,93	2,80 (s)
<b>4</b>	2,31–1,93	2,63–2,25 (t)
<b>4a:</b> N'-Methyl-2-iodid	2,46–2,00	3,70–3,30 (t)
<b>4c:</b> N'-Benzyl-2-bromid	2,46–2,00	3,68–3,10 (t)
<b>4b:</b> N,N'-Dimethyl-2-diiodid	3,45–3,23	3,83–3,45 (t)
<b>4d:</b> N'-Benzyl-N-methyl-2-dichlorid	3,50–3,30	3,83–3,50 (t)
<b>4e:</b> N-Methyl-2-chlorid-hydrochlorid	3,50–3,30	3,60–3,13 (t)
<b>5</b>	2,13 (s)	2,50–2,20
<b>5a:</b> N-Methyl-3-iodid	3,13 (s)	2,53–2,20
<b>5c:</b> N-Benzyl-3-bromid	3,10 (s)	2,63–2,20
<b>5b:</b> N,N'-Dimethyl-3-diiodid	3,20 (s)	3,80–3,40
<b>5d:</b> N-Benzyl-N'-methyl-3-dichlorid	3,10 (s)	3,80–3,40
<b>5e:</b> N'-Methyl-3-chlorid-hydrochlorid	2,86 (s)	3,73–2,86

*1-(Benzyl-dimethylammonium)-3-(N-methylmorpholinium)-propan-dichlorid (5d)*

Aus 0,69 g (2 mmol) **5c** und 1,14 g (8 mmol) Methyljodid in 15 ml Nitromethan nach 3 h bei 60°. Kristallinen Niederschlag durch Einengen vervollständigen. 1 g Rohprodukt durch Lösen in 8 ml Methanol und Zugabe von 10 ml Ether umfällen, dann Schmp. 208°. Durch Anionenaustausch 0,88 g des Dichlorids **5d** (71 % bez. auf **5**), Schmp. 229°.  $C_{17}H_{30}N_2OCl_2$  (349,3) Ber.: C 58,4 H 8,65 N 8,0 Gef.: C 58,1 H 8,63 N 8,0.  $^1H$ -NMR-Signale vgl. Tab. 3.

*1-Dimethylamino-3-(N-methylmorpholinium)-propan-chlorid-hydrochlorid (5e)*

974 mg (2 mmol) **5d** in 25 ml Ethanol mit 175 mg 5proz. Pd-Kohle unter Normalbedingungen hydrieren. Dauer etwa 10 h. Durch übliche Aufarbeitung quantitativ dc-reines **3e**. Aus Ethanol Schmp. 252°, Ausb. 73%.  $C_{10}H_{24}N_2OCl_2$  (259,2) Ber.: C 46,3 H 9,33 N 10,8 Gef.: C 46,4 H 9,29 N 10,9.

**Literatur**

\*\*\*) Aus der Dissertation *Byung-Ho Chung*, Bonn 1982.

- 1 J. Goerdeler, *Methodicum Chemicum*, Bd. VI, S. 638, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974.
- 2 M.G. Ahmed, R.W. Alder, G.H. James, M.L. Sinnot und M.C. Whiting, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* 1958, 1533.
- 3 S.M. Kupchan, A.J. Liepa, R.L. Baxter und H.P.J. Hintz, *J.Org.Chem.* 38, 1846 (1973).
- 4 B. Hoffstadt, D. Moecke, P. Pachaly und F. Zymalkowski, *Tetrahedron* 30, 307 (1974).

[Ph 738]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 313–323 (1984)

## Unabhängige Synthese der violetten Farbstoffe aus 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure und primären aliphatischen Aminen sowie eines Nebenproduktes

Ulrike Lohmann und Klaus Hartke\*\*\*)

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6,  
D-3550 Marburg/Lahn  
Eingegangen am 3. Februar 1983

4-Dimethylamino-1,2-naphthochinon (**8**) und 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinon (**10**) liefern durch O-Methylierung mit Methylfluorsulfonsäure die stabilen Iminiumsalze **9** und **11**. In analoger Weise werden die 2-Alkylamino-1,4-naphthochinone **13** in die Iminiumsalze **14** übergeführt, die mit 3-Amino-4-hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure (**15**) zu den violetten 3-[(3-Alkylamino-4-oxo-1-naphthyliden)amino]-4-hydroxy-1-naphthalinsulfonsäuren **2** kondensieren. Das Iminiumsalz **14c** reagiert mit Benzylamin zum vinylogenen Amidiniumsalz **19**, das von Silberoxid in Pyridin zum N-Benzyl-

\*) Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Böhme, zum 75. Geburtstag gewidmet.