

Methanol/Chloroform 85:15 in 15 ml-Fractionen auftrennen. Fractionen 1–33 enthalten 72 mg (23,8 %) dc-reines, amorphes **7a**, Fractionen 34–497 124 mg (41,3 %) ebenfalls dc-reines, amorphes **7b**.

*1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-hexahydroazepinium-diiodid (Homophenazin-1,4-dimethyliodid) (7c)*

Aus 2,26 g (5 mmol) **7** und 2,84 g (20 mmol) Methyliodid in 20 ml Nitromethan nach 24 h bei 80°. Rohprodukt in 15 ml Methanol lösen und zweimal mit je 200 mg Aktivkohle behandeln. Eindampfrückstand danach dc-rein. Ausb. 3,04 g (84,5 %) rötlichgelbes, amorphes **7c**.

*1-Phenyl-4-(2',3'-dihydroxypropyl)-4-methyl-piperazinium-iodid (Dropropizin-4-methyliodid) (8a)*

Aus 2,36 g (10 mmol) **8** und 1,42 g (10 mmol) Methyliodid in 40 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus 30 ml Ethanol Ausb. 3,21 g (84,8 %) weiße Kristalle von **8a**, Schmp. 121°. Mit einem achtfachen Überschuß von Methyliodid, einer Reaktionszeit von 48 h und auf 80° erhöhter Temp. entsteht ebenfalls nur das monoquartäre **8a** (87,4 %). C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>I (378,3) Ber.: C 44,5 H 6,12 N 7,4 Gef.: C 44,5 H 6,18 N 7,4. <sup>1</sup>H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

#### Literatur

\*\* Aus der Dissertation B. Chung, Bonn 1982.

- 1 B. H. Chung und F. Zymalkowski, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 307 (1984).
- 2 J. Goerdeler, Methodicum Chemicum, Bd. 6, S. 643, dort weitere Lit. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1974.
- 3 S.M. Kupchan, A.J. Liepa, R.L. Baxter und H.P.J. Hintz, J. Org. Chem. 38, 1846 (1973).

[Ph 740]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 329–335 (1984)

### Chinon-Amin-Reaktionen, 7. Mitt.<sup>1)</sup>

## 5-Amino-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-on

Hans-Jörg Kallmayer<sup>\*)</sup> und Karlheinz Seyfang<sup>++)</sup>

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald,  
6600 Saarbrücken  
Eingegangen am 4. Februar 1983

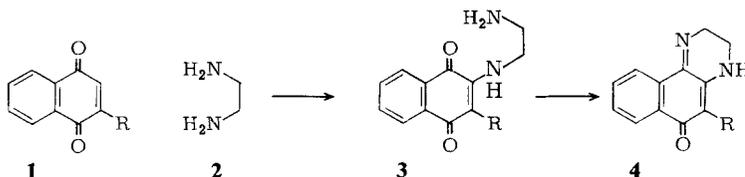
Die Aminolyse von 2.3-Diphthalimido-1.4-naphthochinon (**15**) durch Ethylendiamin (**2**) liefert neben 2.3-Diamino-1.4-naphthochinon (**17**) und 2-Amino-3-phthalimidoethylamino-1.4-naphthochinon (**18**) als Hauptprodukt die Titelverbindung **7**, die auch aus **18** und **2** erhalten wird. Es ist nicht gelungen **7** aus 5-Acetylamino-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-on (**10**) herzustellen, weil **10** im sauren Milieu bevorzugt zu **13** hydrolysiert und im alkalischen zu **12** dehydriert wird.

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr. C.H. Brieskorn mit allen guten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

### Quinone-Amine Reactions, VII: 5-Amino-2,3,4,6-tetrahydrobenzo[f]quinoxalin-6-one

Aminolysis of 2,3-diphthalimido-1,4-naphthoquinone (**15**) by ethylenediamine (**2**) yields the title compound **7** as main product, which is also obtained from **18** and **2**. In addition 2,3-diamino-1,4-naphthoquinone (**17**) and 2-amino-3-phthalimidoethylamino-1,4-naphthoquinone (**18**) are formed. Attempts to produce **7** from 5-acetylamino-2,3,4,6-tetrahydrobenzo[f]quinoxalin-6-one (**10**) did not succeed because in acidic solution **10** is preferentially hydrolyzed to **13** whereas in alkaline solution it is dehydrogenated to **12**.

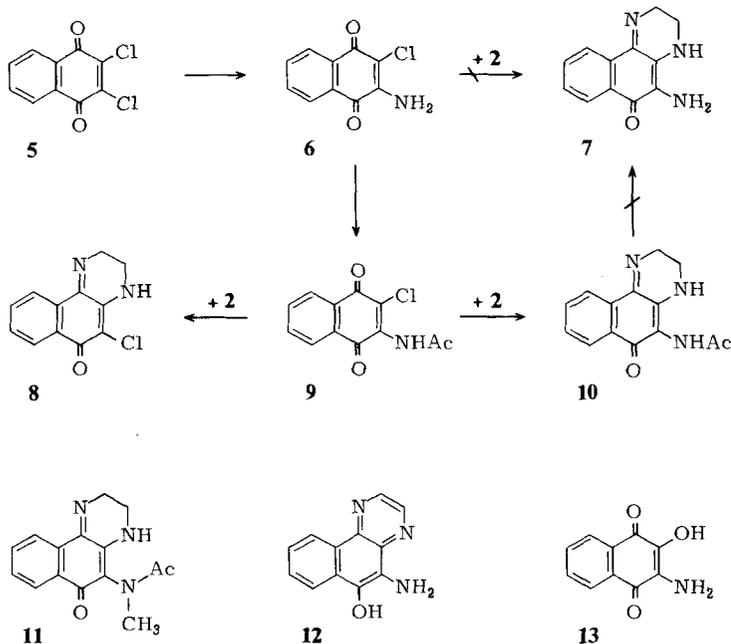
Die Farbe der aus 1,4-Naphthochinonen **1** und Ethylendiamin (**2**) synthetisierten 2,3,4,6-Tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-one **4**<sup>2)</sup> ist abhängig von der Donator-/Acceptor-kapazität des Substituenten R in Position 5. Wegen der ausgeprägten Donoreigenschaft der Aminogruppe interessierte in diesem Zusammenhang das Elektronenspektrum des 5-Amino-benzochinoxalinons (**4**, R = NH<sub>2</sub>). Dieses Benzochinoxalinon kann nicht nach Schema 1 hergestellt werden, weil die C-3-Elektrophilie des einzusetzenden 2-Amino-1,4-naphthochinons (**1**, R = NH<sub>2</sub>) durch die Enaminreaktivität so sehr gesenkt wird, daß mit Ethylendiamin als Nukleophil die Aminochinon-Zwischenstufe (**3**, R = NH<sub>2</sub>) nicht mehr realisiert wird und damit **4** nicht entstehen kann.



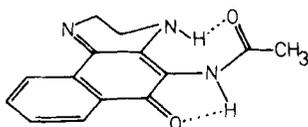
Aus der Literatur ist bekannt, daß Aminochinone bei Reduzierung der Elektronendichte der Aminogruppe durch Acylierung die für die Reaktion **1**→**3** notwendige Elektrophilie wiedergewinnen<sup>3)</sup>. Erwartungsgemäß wird sie besonders groß sein, wenn sie durch den C-3-Substituenten noch erhöht wird. Aus diesem Grund versuchten wir das gewünschte Benzochinoxalinon **7**, wie in Schema 2 formuliert, aus 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**5**) und Ammoniak über 2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon (**6**) herzustellen. **6** wird mit Acetanhydrid/Schwefelsäure in guten Ausbeuten zu 2-Acetamino-3-chlor-1,4-naphthochinon (**9**) acetyliert<sup>4)</sup>, wobei der Farbwechsel der Reaktionslösung von Rot nach Gelb das Ende der Acetylierung und die verringerte Donorstärke der acetylierten Aminogruppe anzeigt. Mit Ethylendiamin (**2**) cyclisiert das gelbe **9** zum roten 5-Acetylamino-2,3,4,6-tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-on (**10**).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10** geben die NH-Protonen breite, austauschbare Signale, deren markante Tieffeldverschiebung auffällt. Während die NH-Signale der übrigen Benzochinoxalinone (**4**, R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, Cl, CN) zwischen δ = 5.0 und 6.0 ppm erscheinen, liegen die von **10** bei δ = 7.3 und 8.8 ppm. Die wahrscheinliche Ursache dieser Tieffeldverschiebung ist die in Abb. 1 wiedergegebene räumliche Fixierung der funktionellen Gruppen von **10**, die zu Wasserstoffbrücken zwischen je einer Carbonylgruppe und einer NH-Funktion führt.

Die Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonylfunktion der Acetamidgruppe und dem Proton des Ringstickstoffs führt zu einem siebengliedrigen Ring und stabilisiert die zweite Brücke zwischen Chinoncarbonyl und Acetamid-NH-Proton. Solche fünfgliedrigen



**Scheme 2:** Syntheseversuch von 5-Amino-benzochinoxalinon **7** aus 2-Amino-3-chloro-1,4-naphthochinon (**6**)



[Ph 741.1]

**Abb. 1:** Räumliche Anordnung der funktionellen Gruppen von **10**

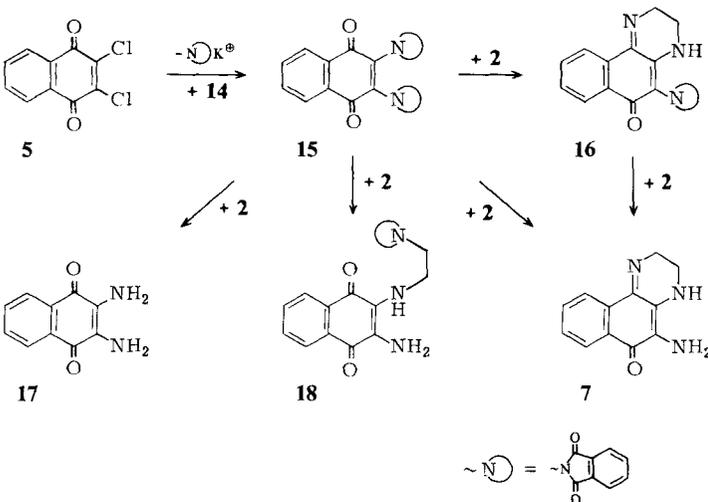
Wasserstoffbrücken sind aufgrund der geringen O-N-Distanz von ca.  $2.8 \text{ \AA}$  bei allen NH-Aminochinonen zu finden<sup>5)</sup>. **10** besitzt zwei verschiedene NH-Funktionen, deren Signale im IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht sicher zuzuordnen sind. Aus diesem Grund wurde aus **5** und Methylamin über das N-Methylderivat von **9** 5-(N-acetyl-N-methyl-amino)-2,3,4,6-tetrahydro-benzof[7]chinoxalin-6-on (**11**) hergestellt. Das IR-Spektrum von **11** zeigt nur noch eine NH-Valenzschwingung bei  $3250/\text{cm}$ , die damit auch im IR-Spektrum von **10** der NH-Schwingung des Heterocyclus zuzuordnen ist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** liegt das NH-Signal so dicht beim Multiplett der C-7/10-Protonen, daß es erst nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch an Hand der Integration eindeutig lokalisiert werden kann. Leider liegt sein ppm-Wert genau zwischen den Werten der NH-Protonen von **10** und erlaubt deshalb nicht die gewünschte Entscheidung.

Bei der Umsetzung von **9** mit **2** entsteht neben **10** noch in geringer Ausbeute das 5-Chlor-benzochinoxalinon **8**, das auch aus **5** und **2** erhalten wird<sup>2)</sup>. Da **6** und **9**

nachweislich nicht mit **5** verunreinigt waren, kann das Entstehen von **8** nur als Aminolyse des Imins **9** verstanden werden. Das dabei entstehende Aminochinon (**3**, R = Cl) cyclisiert dann zu **8**.

**10** wurde mit dem Ziel synthetisiert durch Hydrolyse seiner N-Acetylfunktion das gewünschte 5-Amino-benzochinoxalinon **7** zu erhalten. Bei der dc-Untersuchung der Hydrolyseansätze von **10** mit später synthetisiertem **7** ist **7** auch stets in geringen Mengen nachweisbar, wird aber offenbar wie alle übrigen Benzochinoxalinone im sauren Milieu zum Hydroxynaphthochinon **13** hydrolysiert und im alkalischen zum Hydroxybenzochinoxalinon **12** dehydriert<sup>6)</sup> und ist daher auf dem in Schema 2 skizzierten Weg nicht zugänglich. **12** und **13** wurden nicht isoliert.

Erfolgreich war hingegen der Versuch zur Synthese des Aminobenzochinoxalinons **7** Phthalimid als NH<sub>2</sub>-äquivalenten Synthesebaustein einzusetzen. Von ihm ist bekannt, daß seine Alkalisalze **14** mit Naphthochinonen zu Phthalimido-1.4-naphthochinonen reagieren, deren Phthalylrest auf schonende Weise durch Hydrazinolyse wieder entfernt werden kann<sup>7)</sup>. Auf diese Weise haben wir wie in Schema 3 formuliert aus 2.3-Dichlornaphthochinon (**5**) und Phthalimid-Kalium (**14**) in Acetonitril 2.3-Diphthalimido-1.4-naphthochinon (**15**) erhalten, das mit Ethylendiamin (**2**) in Dichlormethan/Ethanol zu einem Gemisch mehrerer farbiger Produkte reagiert, das chromatografisch in eine an Kieselgel orangefarbene und drei an Kieselgel violette Verbindungen aufgetrennt wird.

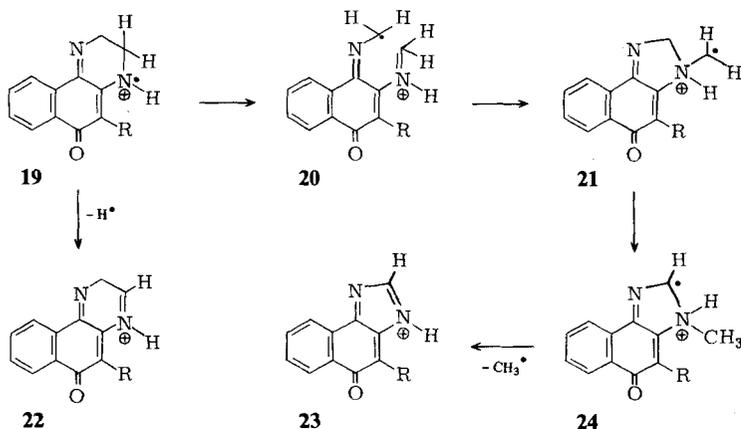


**Schema 3:** Synthese des 5-Amino-benzochinoxalinons **7** aus 2.3-Diphthalimido-1.4-naphthochinon (**15**)

Die orangefarbene Verbindung ist das 5-Phthalimido-benzochinoxalinon **16** und entsteht bei der Aminolyse eines vinylogenen Amidsystems von **15** durch Ethylendiamin mit anschließendem Ringschluß. Von den drei violetten Substanzen ist diejenige mit mittlerem R<sub>f</sub>-Wert an Kieselgel 2.3-Diamino-1.4-naphthochinon (**17**), das bei der Aminolyse beider Phthalimidsysteme von **15** durch Ethylendiamin entstanden ist und zu dem auch die Hydrazinolyse von **15** führt. Das violette Produkt mit dem höchsten R<sub>f</sub>-Wert

ist 2-Amino-3-(phthalimido-ethyl-amino)-1.4-naphthochinon (**18**). Es entsteht durch Aminolyse eines vinylogenen Amidsystems von **15** und dessen Phthalimidrestes durch das gleiche Molekül Ethylendiamin. **17** und **18** besitzen das gleiche chromophore System und haben ihre langwelligen Absorptionsmaxima bei 518 bzw. 535 nm. Ursache der bathochromen Verschiebung des Maximums von **18** um 17 nm ist die N-Alkylierung.

Die Aminolyse des einen vinylogenen Amidsystems und des Phthalimidrestes des anderen von **15** durch Ethylendiamin führt zum gewünschten 5-Amino-2.3.4.6-tetrahydro-benzof]chinoxalin-6-on (**7**). Auf Kieselgel hat **7** eine rotviolette Farbe und einen Rf-Wert, der nur wenig kleiner ist als der von **16**. Die Hydrazinolyse des aus dem Reaktionsansatz **15/2** erhaltenen Phthalimido-benzochinoxalinons **16** ist eine weitere Synthesemöglichkeit für **7**. Das IR-Spektrum von **7** zeigt eine scharfe NH-Bande bei 3370/cm. Die Signale der Iminfunktion, der C=C-Doppelbindung und der Carbonylgruppe erscheinen zwischen 1640 und 1570/cm, sind aber im einzelnen nicht sicher zuzuordnen. Im Massenspektrum von **7** stammen die intensivsten Signale vom Molpeak, sowie den Fragmenten M-1, -15 und -28. Das Signal M-1 wird auf den Verlust eines Wasserstoffradikals des ionisierten Benzochinoxalinons **19** (Schema 4) zurückgeführt. Diese Fragmentierung ist bei Heterocyclen wie **7** am NH-benachbarten Kohlenstoff zu erwarten, weil seine positive Ladung durch den NH-Stickstoff im Sinne der mesomeren Grenzstruktur **22** stabilisiert wird<sup>8)</sup>. Die zweite, zum M-2-Signal führende Eliminierung eines Wasserstoffradikals, muß an der iminbenachbarten Methylengruppe erfolgen. Die Massenspektren von Benzochinoxalinonen, bei denen beide Methylengruppen je zweifach methylysubstituiert sind<sup>9)</sup>, zeigen nämlich weder ein M-1- noch ein M-2-Signal. In Analogie zu anderen N-Heterocyclen handelt es sich beim Ion der Masse M-15 wohl um **23**, das bei Eliminierung eines Methylradikals aus **19** bzw. **20** entstehen könnte. Es ist anzunehmen, daß dabei die Zwischenstufen **20**, **21** und **24** durchlaufen werden. Signale, die durch den Verlust von Bruchstücken der Masse 28 entstehen, sind nicht so eindeutig zu interpretieren. Möglicherweise handelt es sich um die Eliminierung von HCN, entstanden aus C-3 und N-4, denkbar ist aber auch die bei Chinonen beobachtete Fragmentierung von C=O<sup>10)</sup>.



**Schema 4:** Entstehung der Fragmente M-1 und M-15

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** zeigt bei  $\delta = 4.02$  und  $3.25$  ppm die charakteristischen Multipletts der C-2/3-Methylenprotonen und bei  $\delta = 6.10$  bzw.  $5.60$  ppm die breiten, austauschbaren NH- und  $\text{NH}_2$ -Signale. In den Elektronenspektren von **7** liegt das langwellige Maximum im neutralen Milieu bei  $478$  und im sauren bei  $584$  nm. **7** absorbiert damit langwelliger als alle anderen Benzochinoxalinone und liefert einen wesentlichen Beitrag zu der eingangs erwähnten Abhängigkeit der Benzochinoxalinon-Farbe vom C-5-Substituenten<sup>11</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

## Experimenteller Teil

Allg. Angaben und Geräte s.<sup>2)</sup>

### Umsetzen des 1.4-Naphthochinonderivates **9**, dessen N-Methylderivat und **15** mit Ethylendiamin (**2**)

Die Lösung von  $20$  mmol des jeweiligen 1.4-Naphthochinonderivates in  $20$  ml Dichlormethan wird mit der Lösung von  $10$  mmol Ethylendiamin in  $10$  ml Ethanol versetzt und  $2$  h bei Raumtemp. vor Licht geschützt gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (9+1) aufgearbeitet.

### 5-Acetylamino-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[*f*]chinoxalin-6-on (**10**)

Ausb.:  $790$  mg ( $31\%$  d. Th.). Orangerote Kristalle, Schmp.  $203\text{--}205^\circ$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  Ber.: C  $65.9$  H  $5.10$  N  $16.5$  Mol.-Masse  $255.1$  Gef.: C  $63.3$  H  $5.19$  N  $16.1$  Mol.-Masse  $255$  (ms). IR (KBr) =  $3570$ ,  $3450$ ,  $3300$ ,  $3240$ ,  $1665$ ,  $1635$ ,  $1610$ ,  $1565$ ,  $1370$ ,  $1340$ /cm. MS ( $20$  eV): m/e (rel. Int. %) =  $255$  ( $\text{M}^+$ ,  $100$ ),  $213$  ( $98$ ),  $212$  ( $82$ ),  $198$  ( $23$ ),  $185$  ( $21$ ). UV/Vis ( $\text{H}_2\text{CCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\log\epsilon$ ) =  $287$  ( $4.34$ ),  $455$  ( $3.46$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $2.07$  (s,  $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $3.23$  (m,  $2\text{H}$ , C-3),  $4.05$  (m,  $2\text{H}$ , C-2),  $7.30$  (m,  $1\text{H}$ , N-4),  $7.50\text{--}8.25$  (m,  $4\text{H}$ , C-7-10),  $8.28$  (m,  $1\text{H}$ , Acetyl-NH).

### 5-(N-acetyl-N-methyl-amino)-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[*f*]chinoxalin-6-on (**11**)

Ausb.:  $700$  mg ( $26\%$  d. Th.). Orangerote Kristalle, Schmp.  $232^\circ$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  Ber.: C  $66.9$  H  $5.57$  N  $15.6$  Mol.-Masse  $269.1$  Gef.: C  $65.9$  H  $5.55$  N  $15.2$  Mol.-Masse  $269$  (ms). IR (KBr) =  $3250$ ,  $1660$ ,  $1620$ ,  $1585$ ,  $1570$ ,  $1335$ ,  $1255$ ,  $1000$ ,  $945$ ,  $720$ ,  $705$ /cm. MS ( $20$  eV): m/e (rel. Int. %) =  $271$  ( $33.9$ ),  $269$  ( $\text{M}^+$ ,  $38.7$ ),  $267$  ( $23.2$ ),  $252$  ( $16.1$ ),  $229$  ( $17.1$ ),  $228$  ( $51.6$ ),  $227$  ( $48.4$ ),  $226$  ( $75.8$ ),  $225$  ( $100$ ),  $224$  ( $37.1$ ),  $210$  ( $45.2$ ),  $197$  ( $48.4$ ). UV/Vis ( $\text{H}_2\text{CCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\log\epsilon$ ) =  $234$  ( $4.25$ ),  $266$  ( $4.36$ ),  $417$  ( $3.48$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =  $1.90$  (s,  $3\text{H}$ , Acetyl- $\text{CH}_3$ ),  $3.08$  (s,  $3\text{H}$ , N- $\text{CH}_3$ ),  $3.48$  (m,  $2\text{H}$ , C-3),  $4.17$  (m,  $2\text{H}$ , C-2),  $7.43\text{--}8.20$  (m,  $4\text{H}$ , C-7-10).

### 5-Phthalimido-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[*f*]chinoxalin-6-on (**16**)

Ausb.:  $620$  mg ( $18\%$  d. Th.). Orangegelbe Kristalle, Schmp.  $>300^\circ$  (Zers.).  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  Ber.: C  $70.0$  H  $3.79$  N  $12.2$  Mol.-Masse  $343.2$  Gef.: C  $70.4$  H  $3.98$  N  $12.7$  Mol.-Masse  $343$  (ms). IR (KBr) =  $3380$ ,  $1720$ ,  $1615$ ,  $1575$ ,  $1560$ ,  $1350$ ,  $1280$ ,  $930$ ,  $880$ ,  $715$ /cm. MS ( $70$  eV): m/e (rel. Int. %) =  $345$  ( $7.1$ ),  $344$  ( $10.0$ ),  $343$  ( $\text{M}^+$ ,  $43.1$ ),  $342$  ( $25.7$ ),  $341$  ( $71.4$ ),  $299$  ( $22.9$ ),  $298$  ( $37.1$ ),  $297$  ( $100$ ),  $296$  ( $21.4$ ). UV/Vis ( $\text{H}_2\text{CCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\log\epsilon$ ) =  $231$  ( $4.47$ ),  $265$  ( $4.33$ ),  $290$  (Schulter),  $408$  ( $3.53$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =  $3.30$  (m,  $2\text{H}$ , C-3),  $4.15$  (m,  $2\text{H}$ , C-2),  $7.45\text{--}8.30$  (m,  $8\text{H}$ , C-7-10 und Phthalylprotonen).

**2-Amino-3-(phthalimido-ethylamino)-1.4-naphthochinon (18)**

Ausb.: 350 mg (17 % d. Th.). Violette Nadeln, Schmp. 160–163°.  $C_{20}H_{15}N_3O_4$  Ber.: C 66.5 H 4.15 N 11.6 Mol.-Masse 361.2 Gef.: C 66.0 H 4.17 N 11.7 Mol.-Masse 361 (ms). IR (KBr) = 3470, 3420, 3370, 3210, 1780, 1740, 1710, 1620, 1585, 1390, 1310, 1055, 715/cm. MS (70 eV): m/e (rel. Int. %) = 362 (2.5), 361 ( $M^+$ , 8.8), 202 (19.8), 201 (100), 180 (9.9), 160 (10.7), 133 (6.1), 105 (7.4), 104 (5.6). UV/Vis ( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) (log $\epsilon$ ) = 230 (4.46), 238 (4.37), 293 (4.37), 535 (3.10).  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.60–3.85 (m, 4H,  $CH_2$ - $CH_2$ ), 5.15 und 5.47 (m, 2H, bzw. 1H, N-H ( $D_2O$ -Austausch)), 7.45–7.95 (m, 8H, Aromatenprotonen).

**5-Amino-2.3.4.6-tetrahydro-benzof[*f*]chinoxalin-6-on (7)**

Ausb.: 235 mg (11 % d. Th.). Rotviolette Kristalle, Schmp. 167–170°.  $C_{12}H_{11}N_3O$  Ber.: C 67.6 H 5.16 N 19.7 Mol.-Masse 213.1 Gef.: C 66.8 H 5.17 N 19.3 Mol.-Masse 213 (ms). IR (KBr) = 3360, 3280, 3210, 1615, 1575, 1415, 1330, 1245, 760, 690/cm. MS (20 eV): m/e (rel. Int. %) = 214 (14.7), 213 ( $M^+$ , 100), 212 (56.8), 211 (26.1), 198 (15.9), 185 (8.6), 182 (4.1). UV/Vis ( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) (log $\epsilon$ ) = 246 (4.20), 293 (4.21), 478 (3.49).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ /DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.25 (m, 2H, C-3), 4.02 (t,  $^3J$  = 6Hz, 2H, C-2), 4.58 (m, 2H,  $NH_2$ ), 6.10 (m, 1H, N-4), 7.33–8.20 (m, 4H, C-7-10).

**2.3-Diamino-1.4-naphthochinon (17)<sup>6)</sup>**

Ausb.: 205 mg (11 % d. Th.). Violette Nadeln, Schmp. 220°.  $C_{10}H_8N_2O_2$  (188,1) Gef.: Mol.-Masse 188 (ms). IR (KBr) = 3460, 3380, 1640, 1565, 1385, 1225, 705/cm. UV/Vis ( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) (log $\epsilon$ ) = 238 (4.20), 290 (4.35), 518 (3.36).

**Literatur**

++ Aus der Dissertation K. Seyfang, Würzburg 1983.

6. Mitt. H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 283 (1983).
- H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 603 (1980).
- H. Ulrich und R. Richter in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7/3a, S. 420, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- F. Claudi, M. Felici, M. Ferappi und M. Grifantini, Farmaco Ed. Sci. 24, 725 (1969).
- J. Donouhe, J. Phys. Chem. 56, 502 (1955).
- H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Publikation in Vorbereitung.
- E. Winkelmann, Tetrahedron 25, 2427 (1968).
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi und H.D. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, S. 311, Holden-Day Verlag, San Francisco–Amsterdam 1967.
- H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Publikation in Vorbereitung.
- W. Benz, Massenspektrometrie Organischer Verbindungen, S. 186, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1969.
- H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Publikation in Vorbereitung.