

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany

Reaktionen einiger Isopropyl-alkylamine mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon/Acetaldehyd

H.-J. KALLMAYER, B. THIERFELDER

Eingegangen am 26. August 2002, angenommen am 25. September 2002

Prof. Dr. Hans-Jörg Kallmayer, Pharmazeutische Chemie, Universität des Saarlandes, Postfach 1150, D-66041 Saarbrücken, Germany

Pharmazie 58: 104–107 (2003)

Die Isopropyl-alkylamine **2** reagieren mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) zu roten 2-Chlor-3-isopropyl-alkylamino-1,4-naphthochinonen **3** und mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon/Acetaldehyd zu blauen 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-vinyl-1,4-naphthochinonen **7**. Offenbar ist die Entstehung von **7** weniger sterisch behindert als die von **3**. Bei der Umsetzung von **2** mit **1** und Acetaldehyd entstehen stets auch die roten Aminochinone **3** sowie blaugrüne 2-Chlor-3-(4-isopropylalkylamino-buta-1,3-dienyl)-1,4-naphthochinone wie **11**.

Reactions between isopropyl-alkylamines and 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone/acetaldehyde

Isopropyl-alkylamines **2** react with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**) to give red 2-chloro-3-isopropyl-alkylamino-1,4-naphthoquinones **3** and with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone/acet-aldehyde to give blue 2-chloro-3-isopropylalkylamino-vinyl-1,4-naphthoquinones **7**. It is evident that the formation of **7** is preferred sterically to the formation of **3**. The reaction between **2**, **1** and acetaldehyde give also red aminoquinones **3** and blue green 2-chloro-3-(4-isopropylalkylamino-buta-1,3-dienyl)-1,4-naphthoquinone like **11**.

1. Einleitung

Die literaturbekannte Reaktion von Dialkylaminen wie **2** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) führt über die Zwischenstufen **4** und **5** nach formaler Eliminierung von Chlorwasserstoff zu roten 2-Chlor-3-dialkylamino-1,4-naphthochinonen **3**, die auch erhalten werden aus Dialkylamin-Arzneistoffen wie Desipramin, Propranolol oder Alprenolol [1–3]. Diese Additions-Eliminierungs-Reaktion kann sehr langsam ablaufen oder in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auch ganz ausbleiben, wie beim Diethylamin [4–6].

Literaturbekannt ist auch die Umsetzung von Dialkylaminen wie **2** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) in Gegenwart von Acetaldehyd, wobei blaue 2-Chlor-3-dialkylamino-vinyl-1,4-naphthochinone **7** entstehen, die auch aus Dialkylamin-Arzneistoffen erhalten werden [3, 7, 8]. Bei dieser Umsetzung kondensieren die Dialkylamine **2** zunächst mit Acetaldehyd zu Dialkyl-vinylaminen **6**, welche dann vinylog addiert werden an 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) zu **8**, aus dem nach Protontransfer zu **9** und formaler Eliminierung von Chlorwasserstoff die blauen 2-Chlor-3-dialkyl-amino-vinyl-1,4-naphthochinone **7** entstehen. Auch diese Umsetzung ist eine, wenn auch vinyloge Additions-Eliminierungs-Reaktion.

Es gibt also zwei Möglichkeiten, Dialkylamine wie **2** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) zu farbigen Aminochinon-Derivaten umzusetzen, die in Schema 1 für Isopropyl-alkylamine **2** formuliert sind und die sinngemäß

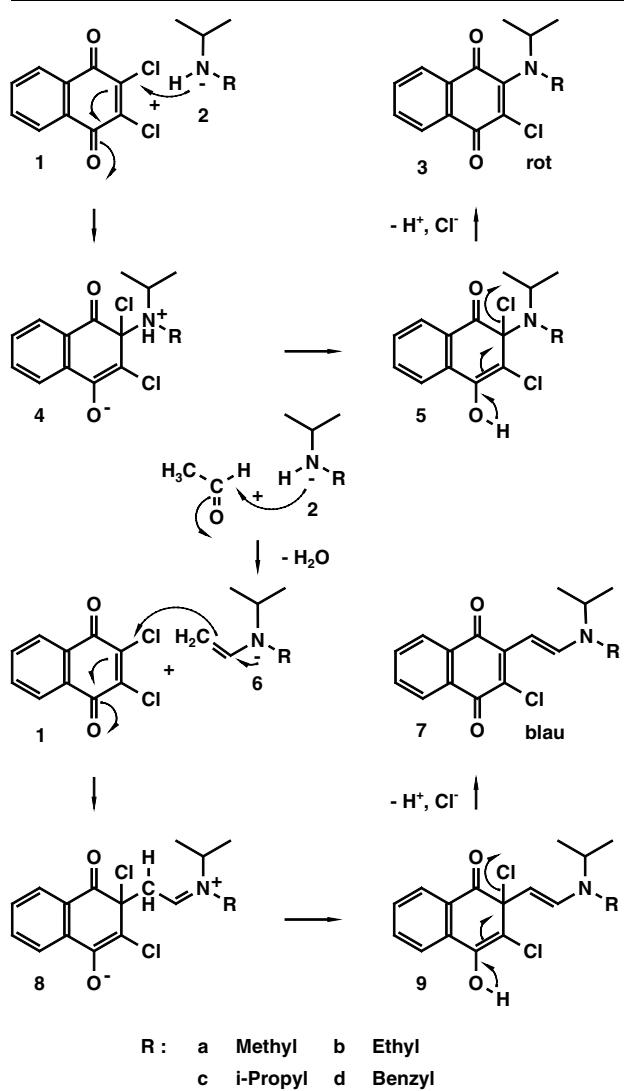
auch für andere Dialkylamine gelten. Der Vergleich der Zwischenprodukte **4** und **5** mit den Zwischenprodukten **8** und **9** lässt erwarten, dass die Entstehung der blauen 2-Chlor-3-isopropylalkyl-amino-vinyl-1,4-naphthochinone **7** weniger sterisch behindert ist als die der roten 2-Chlor-3-isopropylalkyl-amino-1,4-naphthochinone **3**. Dies ist von analytischem Interesse und sollte sich in unterschiedlichen Reaktionszeiten und in unterschiedlichen Ausbeuten an **3** und **7** spiegeln.

Unter diesem Aspekt vergleicht die vorliegende Mitteilung die Umsetzung einiger Isopropyl-alkyl-amine **2** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) zu roten 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-1,4-naphthochinonen **3** mit der Umsetzung derselben Isopropyl-alkylamine **2** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) und Acetaldehyd zu blauen 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-vinyl-1,4-naphthochinonen **7**.

2. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

Die ausgewählten Isopropyl-alkylamine **2a–d** tragen jeweils einen Isopropylsubstituenten und bekommen durch ihren zweiten Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Benzyl-Substituenten einen unterschiedlichen sterischen Anspruch. Sie werden im Molverhältnis 1:1 mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) umgesetzt, die roten 2-Chlor-3-isopropylalkyl-amino-1,4-naphthochinone **3a–d** werden nach acht Stunden Erhitzen unter Rückfluss säulenchromatografisch isoliert und an Hand ihrer spektralen Daten cha-

Schema 1



rakterisiert. Die Aminochinone **3a–d** bilden dunkelrote Kristalle, deren längstwellige und fargebende Absorptionsmaxima in Dichlormethan zwischen 500 und 510 nm liegen. Ihre Massenspektren sind durch Molpeaks charakterisiert, in ihren IR-Spektren erscheinen die C(1)-Carbonylbanden bei 1650 und die C(4)-Carbonylsignale bei 1675 cm⁻¹.

In gleicher Weise werden die Amine **2a–d** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) und Acetaldehyd umgesetzt und die blauen 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-vinyl-1,4-naphthochinone **7a–d** nach einer Stunde Röhren bei Raumtemperatur säulenchromatografisch isoliert. Sie bilden dunkelblaue Kristalle, die sich leicht in Dichlormethan lösen. Die längstwelligen und fargebenden Absorptionsmaxima dieser blauen Lösungen liegen zwischen 570 und 590 nm. Die Massenspektren charakterisieren **7a–d** durch Molpeaks, in den IR-Spektren erscheint das Vinylsignal nur als Schulter bei 1650 cm⁻¹, weil es teilweise durch die C(4)-Carbonylschwingung bei 1665 cm⁻¹ verdeckt wird. Charakteristisch und unterscheidend bezüglich **3a–d** sind auch die Vinylsignale in den ¹H-NMR-Spektren von **7a–d**, die aminbenachbarten Vinylprotonen absorbieren als Doublets zwischen δ 8.50 und 8.70, die chinonbenachbarten erscheinen ebenfalls als Doublets zwischen δ 5.60 und 5.90.

Table: Reaktionszeiten, Ausbeuten und Absorptionsmaxima der Verbindungen **3/7a–d**

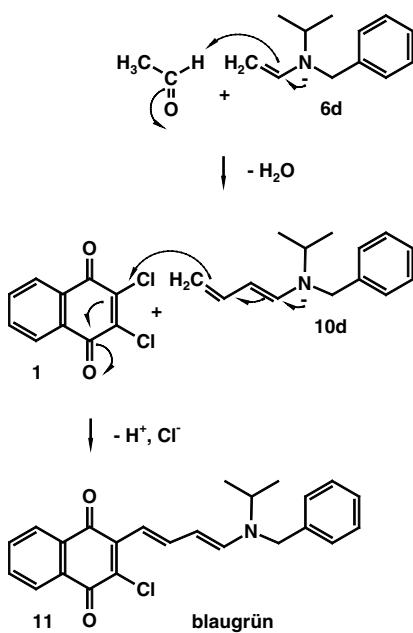
R	Reaktionszeit 8 h, H ₂ CCl ₂ , Rückfluss		Reaktionszeit 1 h, H ₂ CCl ₂ , Raumtemperatur		
	Ausbeute %	Absorptionsmaxima nm	Ausbeute %	Absorptionsmaxima nm	Δ nm
a	17,5%	503 nm	16,0%	576 nm	Δ 73 nm
b	15,9%	507 nm	17,8%	581 nm	Δ 74 nm
c	11,8%	509 nm	12,7%	587 nm	Δ 78 nm
d	13,1%	503 nm	10,9%	572 nm	Δ 69 nm

Die Reaktionsbedingungen, die Reaktionszeiten, die Ausbeuten und die längstwelligen und fargebenden Absorptionsmaxima von **3/7a–d** sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Danach entstehen die blauen 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-vinyl-1,4-naphthochinone **7a–d** deutlich schneller bzw. in höheren Ausbeuten in der Zeiteinheit als die roten 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-1,4-naphthochinone **3a–d**, weshalb wir bei analytischen Fragestellungen der Umsetzung von Dialkylaminen mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) und Acetaldehyd den Vorzug gäben.

Die von **3a** über **3b** zu **3c** abnehmenden und von **3c** zu **3d** wieder zunehmenden Ausbeuten entsprechen dem sterischen Anspruch der Substituenten R. Die Ausbeuten an **7a–d** zeigen diesen Substituenteneinfluss nicht, woraus wir auf eine geringere oder fehlende sterische Beeinflussung der Reaktionen zu **7a–d** schließen.

Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Isopropylalkylamino-vinyl-chinonen **7a–d** beziehen sich, wie üblich, auf die dc rein isolierten Mengen. Die tatsächlich entstandenen Mengen an **7a–d** liegen aber deutlich höher. In den Dünnschichtchromatogrammen der Reaktionsansätze **7a–d** erscheinen mit höchstem R_f-Wert von 0,7 die roten Zonen der 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-1,4-naphthochinone **3a–d**, die durch hier eigentlich nicht erwünschte direkte Reaktion der Isopropylalkylamine **2a–d** mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) entstanden sind. Mit sehr ähnlichen R_f-Werten zwischen 0,5 und 0,6 überschneidet sich nämlich die blaue Zone der 2-Isopropylalkylamino-vinyl-3-chlor-1,4-naphthochinone **7** etwa hälftig mit einer grünblauen Zone eines nur geringfügig nachlaufenden Farbproduktes, das labiler und daher schwerer zu isolieren ist als **7**. Die entsprechenden Reaktionsansätze von Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-n-butyl-, Di-n-pentyl- und Di-n-hexylamin geben gleiche Dünnschichtchromatogramme mit je einer roten, blauen und grünblauen Zone, werden aber nicht aufgearbeitet um den experimentellen Teil überschaubar zu halten. Diese Dünnschichtchromatogramme entsprechen denen der Reaktionsansätze von Dialkylamin-Arzneistoffen mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) und Acetaldehyd [3].

Aus dem Reaktionsansatz des Benzylamins (**2d**) konnte die in Rede stehende grünblaue Verbindung isoliert und an Hand ihrer spektralen Daten als 2-Chlor-3-benzylisopropylamino-butadienyl-1,4-naphthochinon (**11**) identifiziert werden. Sie entsteht wohl, wie in Schema 2 formuliert ist, nach Kondensation des primär entstandenen Enamins **6d** mit einem weiteren Acetaldehyd zum Butadienylamin **10d**, das dann mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) zu **11** reagiert. Nach den R_f-Werten in den Dünnschichtchromatogrammen und der stets gleichen,

Schema 2

grünblauen Farbe entstehen **11** entsprechende 1,4-Naphthochinon-Derivate aus allen Dialkylaminen, auch aus **2a–c**. Manchmal ist eine vierte, nicht grünblaue, sondern blaugrüne Zone zu erkennen, von der wir nur ein Massenspektrum aufnehmen konnten. Es zeigt einen Molpeak, der um eine Vinylseinheit über dem von **11** liegt. Möglicherweise kondensiert ein Butadienylamin wie **10d** mit einem weiteren Acetaldehyd zu einem Hexatrienylamin.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben und Geräte [3]

3.2. 2-Chlor-3-isopropylalkylamino-1,4-naphthochinone 3

Die Lösung von 4 mmol 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) in 40 ml Dichlormethan wird mit 8 mmol Isopropylalkylamin **2a**, **b**, **c** oder **d** versetzt und vor Licht geschützt acht Stunden unter Rückfluss gerührt. Die rote Lösung wird im Vakuum eingeengt und säulenchromatografisch mit Cyclohexan/Diethylether (1 + 1) aufgearbeitet.

3.2.1. 2-Chlor-3-isopropylmethylamino-1,4-naphthochinon (**3a**)

Ausbeute: 203 mg (17,5% d. Th.) rote Kristalle vom Schmpf. 64 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,75$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 265 (M^+ , ^{37}Cl , 3), 263 (M^+ , ^{35}Cl , 9), 229 (4), 214 (5), 191 (5), 158 (3), 149 (20), 115 (100), 71 (69), 45 (49). IR (KBr, cm^{-1}): 2975, 2930, 1675, 1650, 1595, 1560, 1545, 1480, 1460. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,33 (d, $^3J = 6,6$ Hz, 6 H, N–CH(CH_3)₂); 3,03 (s, 3 H, N–CH₃); 4,09 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 7,63–7,71 (m, 2 H, 6, 7-H); 8,00 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,11 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 248 (4,11), 283 (4,23), 503 (3,30). $C_{14}H_{14}ClNO_2$ (265, 3)

3.2.2. 2-Chlor-3-ethylisopropylamino-1,4-naphthochinon (**3b**)

Ausbeute: 195 mg (15,9% d. Th.) rote Kristalle vom Schmpf. 53 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,70$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 279 (M^+ , ^{37}Cl , 38), 277 (M^+ , ^{35}Cl , 100), 264 (31), 262 (88), 248 (16), 236 (37), 220 (53), 191 (30), 172 (14), 163 (19), 129 (15), 105 (18), 85 (18), 57 (46), 43 (74). IR (KBr, cm^{-1}): 2970, 2930, 1680, 1650, 1595, 1550, 1455, 1365. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,00 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3 H, N–CH₂–CH₃); 1,32 (d, $^3J = 6,6$ Hz, 6 H, N–CH(CH_3)₂); 3,59 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 H, N–CH₂–CH₃); 3,94 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 7,63–7,71 (m, 2 H, 6 und 7-H); 8,01 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,11 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 248 (4,08), 286 (4,09), 507 (3,53). $C_{15}H_{16}ClNO_2$ (279, 3)

3.2.3. 2-Chlor-3-diisopropylamino-1,4-naphthochinon (**3c**)

Ausbeute: 151 mg (11,8% d. Th.) rote Kristalle vom Schmpf. 91 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,78$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 293 (M^+ , ^{37}Cl , 52), 291 (M^+ , ^{35}Cl , 89), 264 (53), 262 (40), 248 (22), 226 (30), 222 (51), 220 (87), 191 (36), 157 (30), 149 (100), 71 (44), 55 (51), 43 (76), 41 (81). IR (KBr, cm^{-1}): 2970, 2930, 1680, 1650, 1610, 1595, 1575, 1555, 1470. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,32 (d, $^3J = 6,6$ Hz, 12 H, N–CH(CH_3)₂); 3,93 (m, 2 H, N–CH(CH_3)₂); 7,64–7,72 (m, 2 H, 6, 7-H); 8,02 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,13 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 249 (4,04), 284 (4,09), 509 (3,50). $C_{16}H_{18}ClNO_2$ (293, 3)

3.2.4. 2-Chlor-3-benzylisopropylamino-1,4-naphthochinon (**3d**)

Ausbeute: 196 mg (13,1% d. Th.) rote Kristalle vom Schmpf. 68 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,70$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 341 (M^+ , ^{37}Cl , 7), 339 (M^+ , ^{35}Cl , 19), 298 (9), 296 (23), 248 (16), 226 (95), 198 (37), 191 (100), 163 (92), 135 (68), 99 (50), 87 (41), 50 (55). IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2950, 2940, 1685, 1675, 1650, 1595, 1545, 1495, 1470. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,42 (d, $^3J = 6,6$ Hz, 6 H, N–CH(CH_3)₂); 4,02 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 4,73 (s, 2 H, N–CH₂–C₆H₅); 7,09–7,25 (m, 5 H, aromat.); 7,59–7,65 (m, 2 H, 6, 7-H); 7,91 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,03 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 247 (4,31), 287 (4,31), 503 (3,36). $C_{20}H_{18}ClNO_2$ (341, 3)

3.3. 2-Chlor-3-(2-isopropylalkylamino-vinyl)-1,4-naphthochinone 7

Die Lösung von 4 mmol Dialkylamin **2a**, **b**, **c** oder **d** und 2 mmol Acetaldehyd in 10 ml Dichlormethan wird unter Röhren tropfenweise mit der Lösung von 2 mmol 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**1**) in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach einer Stunde Röhren vor Licht geschützt und bei Raumtemperatur wird die dunkelviolette Lösung im Vakuum eingeengt und säulenchromatografisch mit Cyclohexan/Diethylether (1 + 1) aufgearbeitet.

3.3.1. 2-Chlor-3-(2-isopropylmethylamino-vinyl)-1,4-naphthochinon (**7a**)

Ausbeute: 204 mg (16% d. Th.) blaue Kristalle vom Schmpf 115 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,46$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 291 (M^+ , ^{37}Cl , 47), 289 (M^+ , ^{35}Cl , 87), 274 (32), 255 (38), 246 (50), 212 (28), 149 (39), 115 (28), 84 (37), 71 (44), 41 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2940, 1670, 1595, 1575, 1470, 1440, 1415. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,30 (d, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, N–CH(CH_3)₂); 2,93 (s, 3 H, N–CH₃); 3,73 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 5,62 (d, $^3J = 12,8$ Hz, 1 H, CH=CH–N); 7,58–7,68 (m, 2 H, 6, 7-H); 7,99 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,11 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,58 (d, $^3J = 12,4$ Hz, 1 H, CH=CH–N). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 246 (4,17), 323 (4,24), 576 (3,86). $C_{16}H_{16}ClNO_2$ (291, 3)

3.3.2. 2-Chlor-3-(2-ethylisopropylamino-vinyl)-1,4-naphthochinon (**7b**)

Ausbeute: 118 mg (17,8% d. Th.) blaue Kristalle vom Schmpf. 54 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,50$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 305 (M^+ , ^{37}Cl , 55), 303 (M^+ , ^{35}Cl , 100), 288 (41), 263 (24), 260 (78), 232 (86), 206 (42), 196 (21), 140 (38), 44 (7). IR (KBr, cm^{-1}): 3060, 2980, 2940, 1670, 1595, 1580, 1515, 1425. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,30 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3 H, N–CH₂–CH₃); 1,33 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 6 H, N–CH(CH_3)₂); 3,39 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 H, N–CH₂–CH₃); 3,70 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 5,72 (d, $^3J = 13,2$ Hz, 1 H, CH=CH–N); 7,57–7,68 (m, 2 H, 6, 7-H); 7,99 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,10 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,52 (d, $^3J = 13,7$ Hz, 1 H, CH=CH–N). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 243 (4,07), 338 (4,27), 581 (3,92). $C_{17}H_{12}ClNO_2$ (305, 3)

3.3.3. 2-Chlor-3-(2-diisopropylamino-vinyl)-1,4-naphthochinon (**7c**)

Ausbeute: 178 mg (12,7% d. Th.) blaue Kristalle vom Schmpf. 96 °C. Dc (Cyclohexan/Diethylether (1 + 1)): $R_f = 0,57$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 319 (M^+ , ^{37}Cl , 50), 317 (M^+ , ^{35}Cl , 85), 302 (19), 274 (22), 232 (55), 198 (13), 149 (51), 115 (19), 83 (48), 71 (96), 57 (100). IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2930, 1675, 1660, 1595, 1575, 1510, 1425. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,33 (d, $^3J = 6,7$ Hz, 12 H, N–CH(CH_3)₂); 3,93 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 4,20 (m, 1 H, N–CH(CH_3)₂); 5,86 (d, $^3J = 12,8$ Hz, 1 H, CH=CH–N); 7,57–7,68 (m, 2 H, 6, 7-H); 8,00 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,11 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,62 (d, $^3J = 13,2$ Hz, 1 H, CH=CH–N). UV/Vis (CH_2Cl_2 , nm): λ_{max} (log ϵ) = 248 (4,37), 331 (4,37), 587 (3,80). $C_{16}H_{20}ClNO_2$ (319, 3)

3.3.4 2-Chlor-3-(2-benzylisopropylamino-vinyl)-1,4-naphthochinon (7d)

Ausbeute: 176 mg (10,9% d. Th.) blaue Kristalle vom Schmpt. 36 °C. Dc (Cyclohexan/Diethyl-ether (1 + 1)): $R_f = 0,56$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 367 (M^+ , ^{37}Cl , 99), 365 (M^+ , ^{35}Cl , 100), 332 (28), 331 (50), 274 (43), 232 (87), 196 (20), 168 (16), 140 (30), 113 (20), 91 (94), 65 (30), 43 (28). IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2930, 1665, 1640, 1595, 1580, 1515, 1420. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,33 (d, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, N—CH(CH_3)₂), 3,77 (m, 1 H, N—CH(CH₃)₂); 4,54 (s, 2 H, N—CH₂—C₆H₅); 5,74 (d, $^3J = 13,2$ Hz, 1 H, CH=CH—N); 7,29–7,38 (m, 5 H, aromat.); 7,58–7,68 (m, 2 H, 6, 7-H); 8,00 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 5 oder 8-H); 8,09 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 5 oder 8-H); 8,71 (d, $^3J = 13,2$ Hz, 1 H, CH=CH—N). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 243 (3,99), 285 (4,07), 325 (4,30), 572 (3,96). C₂₂H₂₀CINO₂ (367, 4)

3.4. 2-Chlor-3-(4-benzylisopropylamino-but-1,3-dienyl)-1,4-naphthochinon (11) — Synthese und Isolierung nach 3.3.

Ausbeute: 176 mg (10,9% d. Th.) blaugrüne Kristalle vom Schmpt. 65 °C. Dc (Cyclohexan/Di-ethylether (1 + 1)): $R_f = 0,56$. MS (E. I.) m/z (rel. Int.): 393 (M^+ , ^{37}Cl , 5), 391 (M^+ , ^{35}Cl , 11), 367 (9), 365 (19), 340 (11), 265 (8), 232 (18), 208 (44), 180 (39), 152 (29), 134 (63), 91 (100), 65 (20), 56 (33), 43 (36). IR (KBr, cm^{-1}): 2970, 2930, 1670, 1640, 1615, 1610, 1595, 1495. 1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,27 (d,

$^3J = 6,7$ Hz, 6 H, N—CH(CH₃)₂); 3,66 (m, 1 H, N—CH(CH₃)₂); 4,42 (s, 2 H, N—CH₂—C₆H₅); 5,54 (t, $^3J = 11,9$ Hz, 1 H, CH=CH—CH=CH—N); 6,44 (d, $^3J = 14,5$ Hz, 1 H, CH=CH—CH=CH—N); 7,12 (d, $^3J = 12,4$ Hz, 1 H, CH=CH—CH=CH—N); 7,29–7,38 (m, 5 H, aromat.); 7,62–7,67 (m, 2 H, 6, 7-H); 8,03 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,10 (dd, $^3J = 7,5$ Hz, 1 H, 5 oder 8-H); 8,71 (m, 1 H, CH=CH—CH=CH—N). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 249 (4,12), 366 (4,22), 638 (4,16). C₂₄H₂₂CINO₂ (393, 391).

Literatur

- Ulrich, H.; Richter, R.: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 7/3A, S. 450 ff, Stuttgart 1977
- Kallmayer, H.-J.; Tappe, Chr.: Arch. Pharm. (Weinheim) **314**, 884 (1981)
- Kallmayer, H.-J.; Thierfelder, B.: Pharmazie **57**, 530 (2002)
- Henbest, H. B.; Slade, P.: J. Chem. Soc. 1558 (1960)
- Abou-Ouf, A. A.; Taha, Aly M.; Saidhom, M. B.: J. Pharm. Sci. **62**, 1700 (1973)
- Ulrich, H.; Richter, R.: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 7/3A, 456, Stuttgart 1977
- Bedair, M. M.; Galal, S. M.; El-Yazbi, F. A.: Sci. Pharm. **60**, 235 (1992)
- Alnabari, M.; Bittner, S.: Synthesis **1087** (2000)