

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 6

S. 1785—2100

Georg Manecke und Eckhard Graudenz

Über Vinyl-pyrazolonaphthochinone, II¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 20. Dezember 1971)

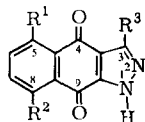
Durch Addition von Vinyldiazomethan an Naphthazarin und Juglon werden polymerisationsfähige, zur Chelatbildung befähigte Vinyl-pyrazolonaphthochinone (1–4) dargestellt. Die Struktur der am Pyrazolring *N*-substituierten Derivate (5–10) wird durch Deutung der IR- und NMR-Spektren möglich.

On Vinyl-pyrazolonaphthoquinones, II¹⁾

Vinyl-pyrazolonaphthoquinones (1–4) were synthesized by addition of vinyldiazomethane to naphthazarine and juglon. They polymerise readily and also form chelates. The structure of the *N*-substituted derivatives (5–10) was identified by means of i. r. and n.m.r. spectra.

Über 1,3-Cycloaddition von Vinyldiazomethan an Chinone ist schon berichtet worden¹⁾. 5,8-Dihydroxy-naphthochinon-(1,4) (Naphthazarin) reagiert zwar mit Vinyldiazomethan unter den angegebenen Bedingungen, doch läßt sich kein reines Produkt isolieren. Durch Umsetzen des Naphthazarindiacetats in Chloroform mit Vinyldiazomethan in Cyclohexen/Ligroin bei tiefen Temperaturen und anschließende Oxydation mit Fe³⁺ jedoch konnte nach häufig schwieriger Reinigung 5,8-Diacetoxy-3-vinyl-4,9-dihydro-1*H*-benz[*f*]indazolchinon-(4,9) (2) gewonnen werden.

	R ¹	R ²	R ³
1	OH	OH	CH=CH ₂
2	OAc	OAc	CH=CH ₂
3a	OH	H	CH=CH ₂
b	H	OH	CH=CH ₂
4	OAc	OAc	CO ₂ C ₂ H ₅

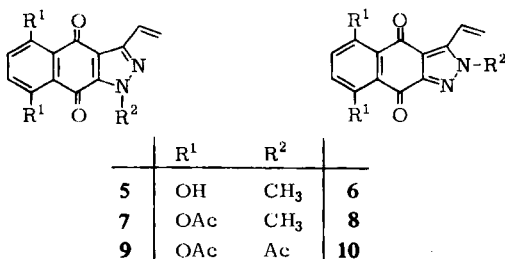


¹⁾ I. Mittel.: G. Manecke, G. Ramlow, W. Storck und W. Hübner, Chem. Ber. **100**, 3413 (1967).

Durch alkalische Verseifung wird die 5.8-Dihydroxy-Verbindung **1** gewonnen, die vor allem im Hinblick auf ihre chelatbildenden Eigenschaften von Interesse ist.

Die Reaktion von Vinyl Diazomethan mit Juglon sollte zu zwei isomeren Verbindungen (**3a, b**) führen. Nach Reinigung des bei der Operation anfallenden Niederschlages wird jedoch nur eine einheitliche Verbindung isoliert.

Erwartungsgemäß reagiert Naphthazarindiacetat mit Diazoessigester erheblich langsamer als mit Vinyl Diazomethan, so daß neben 5.8-Diacetoxy-3-äthoxycarbonyl-4.9-dihydro-1*H*-benz[*f*]indazolchinon-(4.9) (**4**) die gleiche Menge reduziertes Ausgangschinon entsteht²⁾. Die Methylierung von **1** in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat führt zu den erwarteten Isomeren **5** und **6**, die sich durch einfaches Filtrieren der benzolischen Lösung durch eine mit Kieselgel gefüllte Fritte trennen lassen. Das N-2-Isomere bleibt im Kieselgel zurück. Die Isomeren **7** und **8** sind durch Umsetzen von **2** in trockenem Dioxan mit Dimethylsulfat/Triäthylamin zugänglich und können säulenchromatographisch getrennt werden. Die *N*-Acetyl derivative **9** und **10** erhält man durch Behandeln von **2** mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure. Hier, wie bei den vorher beschriebenen Methylisomeren, entsteht das betreffende N-1-Isomere in großem Überschuß. Das gleiche ist bei der *N*-Vinylierung³⁾ von **4** zu beobachten.



Kriterien für die Zuordnung der richtigen⁴⁾ Struktur zu den Isomeren sind bereits früher^{1,3,4)} gegeben worden, doch kann ihnen keine Allgemeingültigkeit zugebilligt werden. Brockmann und Reschke⁴⁾ konnten die Zuordnung der *N*-Methyl-Isomeren des Pyrazolonaphthochinons durch unabhängige Synthesen beweisen.

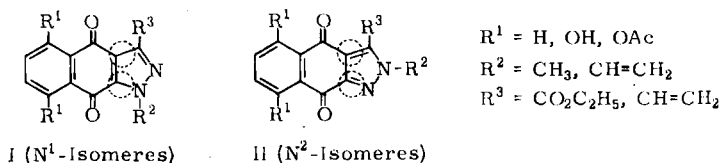
Das N-1-Isomere ist besser löslich und wandert bei chromatographischen Trennungen schneller als die N-2-Verbindung. Außerdem zeigt die N-1-Verbindung die tiefere Farbe und den niedrigeren Schmelzpunkt. Manecke, Ramlow et al.¹⁾ stellten bei den von ihnen dargestellten Verbindungen analoge physikalische Gegebenheiten fest. Die dort angegebenen charakteristischen IR-Banden bei 920–930/cm für die N-1-Verbindungen sowie von 970–990/cm für die N-2-Derivate konnten bei den in dieser Arbeit dargestellten isomeren Verbindungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Dafür zeigte sich im IR-Spektrum der N-2-Derivate eine Aufspaltung der Chinoncarbonylbande, die die N-1-Verbindungen nicht zeigten. Alle von Manecke und Ramlow dargestellten N-1/N-2-Isomerenpaare zeigten die gleiche Aufspaltung der Chinoncarbonylbande. In Tab. 1 sind zwei Isomerenpaare, die den hier dargestellten ähneln, mit aufgeführt.

²⁾ L. F. Fieser und J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1479 (1935).

³⁾ G. Manecke und G. Ramlow, Chem. Ber. **101**, 1987 (1968).

⁴⁾ H. Brockmann und T. Reschke, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4593.

Erklärbar wird die Aufspaltung der Carbonylbanden durch folgende Überlegung:



Tab. 1. Einfluß der Substitution am Stickstoff des Pyrazolrings in den Isomeren I und II auf die Spektren

R ¹	R ²	R ³	N ¹ -Isomeres I			N ² -Isomeres II		
			Schmp.	IR C=O (cm ⁻¹)	NMR OAc (τ)	Schmp.	IR C=O (cm ⁻¹)	NMR OAc (τ)
H	CH ₃	CH=CH ₂ ^{1,2)}	—	1675	—	—	1680 1662	—
H	CH=CH ₂	CH=CH ₂ ^{1,2)}	—	1675	—	—	1682 1670	—
OAc (7, 8)	CH ₃	CH=CH ₂	200–203°	1672	s 7.60 6H	193–196°	1685 1665	s 7.59 s 7.57 6H
OH (5, 6)	CH ₃	CH=CH ₂	200.5°	1628	—	225–230° (Zers.)	1620 1635	—
OAc	CH=CH ₂	CO ₂ C ₂ H ₅	147–148°	1680	s 7.57 6H	155–160°	1690 1675	s 7.58 s 7.53 6H
OAc (9, 10)	Ac	CH=CH ₂	196–197°	1698	s 7.60 6H	193° (Zers.)	1680 1670	s 7.64 s 7.59 6H

Die σ -Elektronen der C—C-Bindung des Pyrazolrings und der C—N-Bindung der Struktur I unterscheiden sich in ihrer Polarisierungstendenz wenig und damit in ihrer Einflußnahme auf die Chinoncarbonylbande. Anders in der Struktur II: Die leicht verschiebbaren π -Elektronen unterscheiden sich merklich in der C=C- und der C=N-Doppelbindung, woraus eine unterschiedliche Beeinflussung der Carbonylbande des Chinons resultieren kann.

So wird auch verständlich, daß im NMR-Spektrum der 5.8-acetoxylierten Verbindungen die Peaks der Acetylgruppen im N-1-Isomeren übereinanderfallen, da die Protonen durch die Carbonylgruppen annähernd gleich beeinflußt werden. Im N-2-Isomerenspektrum wird dem oben angeführten entsprechend eine Aufspaltung des Signals der Acetylprotonen in zwei Singulets beobachtet. Der radikalischen Homopolymerisation mit Azoisobutyronitril als Initiator bei 65° sowie der vernetzenden Polymerisation mit 3.7-Divinyl-dipyrazolobenzochinon¹⁾ und dessen 1.5-Dimethyl-derivat sind die Verbindungen 2, 7, 8, 9 zugänglich; 1, 5, 6 und die N-Vinyl-Isomeren von 4 sind unter diesen Bedingungen nicht zu polymerisieren.

Über weitere Vinyl-indazolchinone-(4.7), deren 2-Alkylderivate ebenfalls zwei IR-Carbonylbanden aufweisen sowie die Polymerisationsversuche, wird in Makromolekulare Chem. in Kürze berichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): Perkin-Chuor-Gerät, Modell 237. NMR-Spektren: Varian A 60-A, CDCl_3 , Tetramethylsilan innerer Standard.

Naphthazarin [5.8-Dihydroxy-naphthochinon-(1.4)]: Unter Rühren und Feuchtigkeitsabschluß werden 30 ccm 7.5proz. *Oleum* und 5.4 g B_2O_3 auf 120° erhitzt. 1.0 g (4.58 mmol) 3-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure⁵⁾ wird zugegeben und noch 15 Min. gerührt. Nach Abkühlen wird in Eis aufgenommen und mit Benzol extrahiert. Ausb. 140 mg (15%), Schmp. $276-280^\circ$ (Subl.).

Vinyldiazomethan: 93 g (0.5 Mol) Methyl- $[\beta$ -(nitroso-allyl-amino)-isobutyl]-keton („Nitroso-N-allylaminoisobutyl-methylketon“⁶⁾) werden unter Ersatz von 75% des Cyclohexens durch Ligroin nach l. c.⁷⁾ alkalisch zersetzt. Ausb. 0.17 Mol (35%).

Vinyl-pyrazolochinone 1-3: Die entsprechenden *Chinone* werden in CHCl_3 gelöst und bei -5° mit einer Lösung von *Vinyldiazomethan* in Cyclohexen/Ligroin versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt, wie in l. c.¹⁾ angegeben.

Die Verseifung von **2** zu **1** erfolgte durch 2stdg. Erhitzen mit 1*n* *NaOH*, Ansäuern mit *HCl* und Ausschütteln mit Benzol (Tab. 2).

Tab. 2. Analysen der dargestellten Verbindungen

...-benz[f]indazolchinon-(4.9)	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			Mol.-Gew. (osmometr.)
				C	H	N	
5.8-Dihydroxy-3-vinyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (1)	256–260° (Zers.) ^{a)}	80	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (256.2)	Ber. 60.90 Gef. 60.73	3.12 3.08	10.93 10.62	256.2 265
5.8-Diacetoxy-3-vinyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (2)	205–214° ^{b)}	70	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (340.3)	Ber. 60.05 Gef. 59.87	3.53 3.27	8.24 8.22	340.3 346
5(8)-Hydroxy-3-vinyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (3a, b)	226–230° (Zers.) ^{c)}	39	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (240.2)	Ber. 65.00 Gef. 65.31	3.36 3.58	11.66 11.81	240.2 252.0
5.8-Diacetoxy-3-äthoxycarbonyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (4)	204° ^{c)}	41	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ (386.3)	Ber. 55.96 Gef. 56.19	3.65 3.99	7.25 7.02	386.3 385.0
5.8-Diacetoxy-1-vinyl-3-äthoxycarbonyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> -	147–148° ^{b)}	52	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (412.3)	Ber. 58.25 Gef. 58.04	3.91 3.87	6.79 6.60	412.3 395
5.8-Diacetoxy-2-vinyl-3-äthoxycarbonyl-4.9-dihydro-2 <i>H</i> -	155–160° ^{b)}	6	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (412.3)	Ber. 58.25 Gef. 57.92	3.91 3.98	6.79 6.55	
5.8-Dihydroxy-1-methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (5)	200.5° ^{c)}	80	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.2)	Ber. 62.22 Gef. 62.27	3.73 3.60	10.37 10.14	
5.8-Dihydroxy-2-methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-2 <i>H</i> - (6)	225–230° ^{c)}	5	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.2)	Ber. 62.22 Gef. 61.75	3.73 3.60	10.37 10.14	
5.8-Diacetoxy-1-methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (7)	200–203° ^{b)}	60	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ (354.3)	Ber. 61.01 Gef. 61.55	3.98 3.98	7.91 8.21	
5.8-Diacetoxy-2-methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-2 <i>H</i> - (8)	193–196° ^{b)}	12	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ (354.3)	Ber. 61.01 Gef. 59.40	3.98 4.10	7.91 7.80	
5.8-Diacetoxy-3-vinyl-1-acetyl-4.9-dihydro-1 <i>H</i> - (9)	196–197° ^{d)}	80	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (382.4)	Ber. 57.90 Gef. 57.78	3.77 3.84	7.34 7.33	382.4 372
5.8-Diacetoxy-3-vinyl-2-acetyl-4.9-dihydro-2 <i>H</i> - (10)	(unrein) 193° (Zers.)	3	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (382.4)	Ber. 57.90 Gef. 56.95	3.77 3.90	7.34 7.05	

Umkristallisiert aus

a) Eisessig/ H_2O .

b) Methanol.

c) Äthanol.

d) n-Butanol.

5) G. Baddeley, S. M. Makar und M. G. Ivinson, J. chem. Soc. [London] 1953, 3969.

6) B. Eistert, Chemie 55, 118 (1942), und zwar S. 120.

7) J. L. Brewbaker und H. Hart, J. Amer. chem. Soc. 91, 710 (1969).

5.8-Diacetoxy-3-äthoxycarbonyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon-(4.9) (4) und die N-Vinylderivate: 27 g (0.1 Mol) *Naphthazarindiacetat* in 500 ccm CHCl_3 werden mit 14 ccm *Diazoessigester* versetzt und 5 Tage gerührt. Vom ausgeschiedenen 5.8-Di-O-acetyl-1.4.5.8-tetrahydroxy-naphthalin wird abgesaugt und das Filtrat auf 150 ccm eingeeengt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. 1 Mol Kristallalkohol wird durch Umfällen aus heißem CHCl_3 entfernt.

Die N-Vinylderivate werden wie in l. c.³⁾ angegeben dargestellt. Die Zersetzung des Katalysators mit Na_2CO_3 unterbleibt, es wird vielmehr mit Benzol aufgenommen und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Die weitere Aufarbeitung und Trennung erfolgt wie angegeben.

Methylierung von 1 zu 5 und 6: 3.4 g (10 mMol) **2** werden mit 50 ccm 1*n* *NaOH* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird unter Rühren mit 2 ccm (20 mMol) *Dimethylsulfat* versetzt und noch 1 Stde. weiter gerührt. Mit 50 ccm 1*n* *HCl* wird angesäuert und mit 3 l Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird durch eine weite Glasfilterfritte, die mit 50 g Kieselgel gefüllt ist, filtriert. Im Filtrat befindet sich reines **5**. Nach Abheben der ersten unreinen Kieselgeschicht wird die obere Hälfte der zweiten Zone abgehoben und daraus das reine **6** mit Aceton extrahiert. Im unteren Teil dieser Schicht befindet sich weiteres **6**, verunreinigt mit einer um eine O-Methylgruppe reicheren Verbindung.

Methylierung von 2 zu 7 und 8: 1.7 g **2** (5 mMol) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ccm absol. Dioxan gelöst, mit 0.74 ccm (10 mMol) *Triäthylamin* und 0.96 ccm (10 mMol) *Dimethylsulfat* versetzt. Unter Rühren wird auf 70° erwärmt, nach 30 Min. erneut mit je 10 mMol *Triäthylamin* und *Dimethylsulfat* versetzt und weitere 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0° wird abfiltriert. Der Niederschlag besteht aus reinem **7**. Das Filtrat wird mit 10 ccm Eisessig versetzt und unter Rühren in Wasser gegeben. Das ausgefallene Isomerengemisch wird mit CHCl_3 als Laufmittel an einer Kieselgelsäule getrennt, die N-1-substituierte Verbindung bildet die schneller laufende Zone.

Acetylierung von 2 zu 9 und 10: **2** wird mit dem 10fachen Überschuß von *Acetanhydrid* und wenigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* behandelt. Nach Eintragen in Wasser und 3stdg. Rühren wird abgesaugt und zweimal aus n-Butanol umkristallisiert. Man erhält **9**. **10** läßt sich durch präparative DC an Kieselgelplatten mit Benzol/Aceton (10:1.5) aus dem Rohprodukt abtrennen, es bildet die schneller laufende Zone.