

## Untersuchungen über Chinone, 9. Mitt. Über Acetylderivate von *p*-Indazolchinonen

R. Ott\* und E. Pinter

Institut für Pharmazeutische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

### Studies on Quinones, IX. About Acetyl Derivatives of *p*-Indazolquinones

**Summary.** Acetylation of the indazolquinones **1a** (6-anilino-), **b** (6-*p*-toluidino-), **c** (6-N-methylanilino-), **g** (6- or 5-methylthio-), and **k** (benz[*f*]-) by heating with acetic anhydride yields the 2-acetylindazolquinones **4a**, **b**, **c**, **g**, and **k**. Reductive acetylation of the quinones **1c**, **g**, **h/h<sub>1</sub>** (6/5-methyl), **k** and – for structure elucidation – their 1-N- (**2c**) and 2-N- (**3c**, **3e**)-methyl derivatives with acetic anhydride, zinc powder, and sodium acetate gives the 1-acetyl- (**7c**, **g**, **h/h<sub>1</sub>**, **k**), resp. 1-methyl- (**8c**), and 2-methyl- (**9c**, **e**) diacetoxyindazoles. In case of **1k**, two diacetyl derivatives were isolated in addition to the already known triacetyl derivative **7k**, regardless of the conditions chosen. Acetylation of the intermediate product of the reaction from phenylthio-benzoquinone with diazomethane also yields a triacetylhydroquinone (**7f**). UV/Vis, IR, and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy were used for structure determination. Comparison of the UV/Vis spectra of the acetyl derivatives **4** with those of **1**, **2**, **3**, and of compounds **7** with those of analog substituted indazols shows that the acetyl group is located in position 2 with compounds **4** and in position 1 with compounds **7**. By means of <sup>1</sup>H NMR spectra the position of the acetyl group can be determined by the effect of the carbonyl group on the proton in position 3.

**Keywords.** *p*-Indazolquinones; Hydroquinones; Acetyl derivatives; Spectroscopic studies; Structure elucidation.

### Einleitung

In der vorhergehenden Mitt. [1] wurde über Synthese, Eigenschaften und Untersuchungen zur Struktur der *p*-Indazolchinone **1** und ihrer Methylierungsprodukte berichtet. Bei den Methylderivaten, denen in der Literatur oft verschiedene Strukturen (N-1- (**3**), N-2- (**2**) oder O-Methyl-Derivat (**6k**)) zugeordnet wurden, konnte durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und elektronenspektroskopische Untersuchungen an einer größeren Zahl von Verbindungen Klarheit geschaffen und aufgezeigt werden, daß mit Hilfe der beiden letztgenannten Verfahren eine Festlegung als 1-N- oder 2-N-Methylderivat möglich ist. Ähnlich widersprüchliche Ansichten wie bei den Methylderivaten finden sich in der Literatur über die Struktur der – allerdings in geringerer Zahl hergestellten – Acetylderivate.

Damit besteht eine Parallele bei den Acetyl- und Methyl- bzw. Alkyl-derivaten der Indazolchinone und der Indazole: wie bei den Alkylindazolen gab es auch um das Problem der Konstitution der von verschiedenen Autoren erhaltenen Acylindazole Widersprüchlichkeiten, welche für eine Periode von

etwa 30 Jahren viel Verwirrung verursachten. Zudem werden je nach Herstellungsverfahren verschiedenartige Acetylundazole erhalten [2].

Die Struktur der Acetyl-derivate der Chinone **1** wurde in der Literatur meist aus Elektronen-, IR- und auch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitet. So wird für das aus Benzindazolchinon **1k** erhaltene Acetyl-derivat [3] die Struktur aufgrund von IR- und UV-Spektren sowohl als N- wie O-Acetyl-Verbindung diskutiert, aber keine Struktur angegeben. Beim 5-, 8-Diacetoxy-3-vinyl – benzindazolchinon-(4,9) wurden zwei Acetyl-erivate im Verhältnis 80:3 isoliert [4], wobei aufgrund der IR- und NMR-Spektren ersteres das N-1-, das zweite das N-2-Isomere ist. Dagegen ist das Acetyl-derivat von 6-*tert*-Butylindazolchinon **1i**, für das in Lit. [5] IR-Daten, aber keine Struktur angegeben ist, nach Lit. [6] gemäß seinen NMR- und IR-spektroskopischen Daten das 6-*tert*-Butyl-4-acetyl-7-oxindazol **6i**. Das bei der Acetylierung des 5-Anilino-3-methyl-indazolchinons **1a<sub>1</sub>** erhaltene und durch NMR- und UV-Spektren charakterisierte Produkt ist nach [7] das 2-Acetyl-derivat **4a<sub>1</sub>**, das durch Acetylierung von 5-Amino-6-chloroindazolchinon **1j** isolierte diacetylierte Produkt nach [8] – ebenfalls ohne Begründung – hingegen das 1-Acetyl-derivat **5j** (vermutlich, weil erstere die Indazolchinone als 2*H*-, letztere als 1*H*-Verbindungen formulieren; vgl. [1]).

Auch Acetyl-derivate der *p*-Indazolhydrochinone finden sich in der Literatur: sie werden einerseits bei der Acetylierung von isolierten Zwischenprodukten der Synthese von *p*-Indazolchinonen erhalten (z. B. **7i** [6], **7k** [3], s.a. [9a]), andererseits durch reduzierende Acetylierung der *p*-Indazolchinone (z. B. **7i** [6], **7k** [3], **7h** bzw. **7h/h<sub>1</sub>** [9], **7h<sub>2</sub>** [9a]). Soweit Strukturen angegeben sind, scheinen sie als 1-Acetyl-derivate auf.

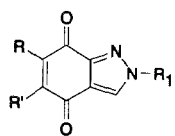
Wir haben von einigen der in [1] beschriebenen Indazolchinone und einigen ihrer Hydrochinone Acetyl-derivate hergestellt und die erhaltenen sowie auch einige der in der Literatur beschriebenen Produkte elektronen-, IR- und NMR-spektroskopisch untersucht, um Klarheit über die Stellung der Acetylgruppe zu schaffen und auch den Einfluß verschiedenartiger Substituenten in 6- oder 5-Stellung auf die Spektren aufzuzeigen.

## Ergebnisse und Diskussion

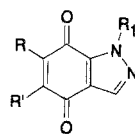
Die Acetylierung der Indazolchinone **1a–c**, **1g** und **1k** (s.a. [3]) erfolgte durch Kochen mit Acetanhydrid. Die so erhaltenen Acetyl-derivate werden alle leicht hydrolytisch gespalten, was bei **1k** schon in [3], bei **1a<sub>1</sub>** in [7], bei **1i** in [5] und bei **1d** sowie drei weiteren Verbindungen in [10] festgestellt wurde. Nach unseren spektroskopischen Untersuchungen sind die auf diesem Weg hergestellten Verbindungen (wie für **1d** schon in [10] angegeben) die 2-Acetyl-derivate **4**.

Auch die in Lit. [6] angegebenen Daten für das auf anderem Wege (Reaktion mit Acetylchlorid und Triethylamin) erhaltene Acetyl-derivat von **1i** sprechen für das 2-Acetyl-derivat **4i** und nicht – wie in [6] aufgrund der NMR- und IR-Daten festgestellt wird – für ein „acetyliertes Produkt der Form **6i**“. Ebenso ist das nach [8] hergestellte Acetylierungsprodukt von **1j** demnach nicht **5j**, sondern **4j**; die angegebenen IR- und NMR-Daten sind mit dieser Struktur besser vereinbar.

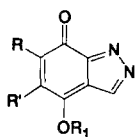
Durch Kochen mit Acetanhydrid und Zinkstaub haben wir **1c** und – um die Zuordnung der Acetylsignale in IR- und NMR-Spektren abzusichern – seine beiden



- 1  $R_1 = H$   
 2  $R_1 = CH_3$   
 4  $R_1 = COCH_3$

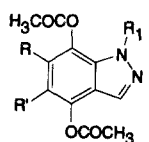
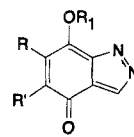


- 3  $R_1 = CH_3$   
 5  $R_1 = COCH_3$

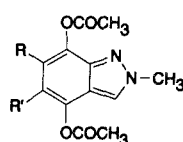


- 6i  $R_1 = COCH_3$   
 6k  $R_1 = CH_3$

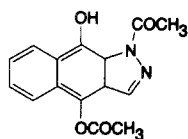
oder



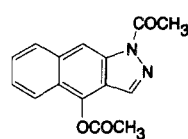
- 7  $R_1 = COCH_3$   
 8  $R_1 = CH_3$



9



10



11

1-9	R, R'
a	$NHC_6H_5, H$
a <sub>1</sub>	$H, NHC_6H_5, \text{ in Pos. 3 } CH_3 \text{ statt } H$
b	$NHC_6H_4CH_3 (p), H$
c	$NCH_3C_6H_5, H$
d	$NCH_3C_6H_4OR'' (p), H$
e	$Nn-C_3H_7C_6H_4OR'' (p), H$
f	$SC_6H_5, H$
g	$SCH_3, H \text{ oder } H, SCH_3$
h	$CH_3, H$
h <sub>1</sub>	$H, CH_3$
h <sub>2</sub>	$CH_3, CH_3$
i	$C(CH_3)_3, H$
j	$Cl, NHR''$
	$R'' \text{ bei 1 u. 3: } H, \text{ bei 4 u. 8: } COCH_3$
k	

N-Methylderivate **2c** und **3c** sowie dessen Analoges **3e**, weiters **1g**, das Isomerengemisch **1h/h<sub>1</sub>** (in Lit. [9a, b] ist das Isomerengemisch **1h/h<sub>1</sub>** als **1h** bezeichnet; vgl. Lit. [9c] und [1]) und **1k** reduzierend acetyliert, was bei den beiden letztgenannten in der Literatur ([9a, b] bzw. [3]) schon beschrieben ist. So erhielten wir die 4,7-Diacetoxyindazole **9c**, **8c** und **8e** bzw. bei den nicht N-methylierten Indazolchinonen **1c**, **1g**, **1h/h<sub>1</sub>** und **1k** entsprechend die zusätzlich N-acetylierten Verbindungen, denen auf Grund der Spektren Struktur **7** zukommt. Ein entsprechendes Diacetoxy-N-acetylderivat **7f** erhielten wir auch bei der Acetylierung des bei der Umsetzung von Phenylthiobenzochinon mit Diazomethan isolierten Zwischenproduktes (s. Lit. [1]), analog wie bei der Acetylierung des Zwischenproduktes der Umsetzung von Naphthochinon und Diazomethan beschrieben [3]. Diese Triacetylderivate der Indazolhydrochinone sind bedeutend hydrolyseunempfindlicher als die Acetylderivate der Indazolchinone.

Bei der reduzierenden Acetylierung von **1k** beobachteten wir neben dem in Lit. [3] beschriebenen Diacetoxy-N-acetylderivat **7k** dünnschichtchromatographisch stets die Bildung zweier weiterer Reaktionsprodukte **A** und **B**. Nach Lit. [3] entsteht **7k** auch bei der Acetylierung des gelben Zwischenproduktes, das bei der Addition von Diazomethan an Naphtochinon nach Isomerisierung erhalten wird, unter Stickstoff, unter Luftzutritt jedoch **4k**. Beim Nacharbeiten dieser beiden Reaktionen, über die in [3] bezüglich Reaktionsdauer und Aufarbeitung keine Angaben gemacht werden, stellten wir bei der Verfolgung des Reaktionsablaufs mittels DC fest, daß jeweils zunächst **4k** und die Verbindung **A** gebildet wurden, wobei die Menge an **A** mit zunehmender Reaktionsdauer abnahm; ab etwa zwei Stunden war die Bildung von **7k** erkennbar, dessen Menge mit der Abnahme von **A** zunahm. Nach etwa 30 min Reaktionsdauer ist **A** aus dem Reaktionsgemisch in präparativem Maßstab isolierbar. Bei der reduzierenden Acetylierung dieses Reaktionsgemisches, wie auch des oben genannten gelben Zwischenproduktes und von Acetylbenzindazolchinon **4k**, enthält die Reaktionslösung nach 20 min **7k**, **A** und **B** als Reaktionsprodukte. **A** wird durch Kochen in Acetanhydrid langsam in **7k** umgewandelt. Nach Elementaranalysen und Spektren ist **A** ein Diacetyl-hydroxy-, **B** ein Diacetylderivat des Benzindazols, wobei nach den Spektren und den genannten Reaktionsabläufen unter den möglichen Stellungsisomeren **A** Formel **10** und **B** Formel **11** zukommt. Ein 1-Acetyl-4-acetoxy-7-hydroxyindazol (41.2%) neben dem 1-Acetyl-4,7-diacetoxyindazol **7i** (28.3%) erhielt man auch bei der reduzierenden Acetylierung (Zn-Staub, Ac<sub>2</sub>O, wenige Tropfen Triethylamin, eine Std.) von 6-*tert*-Butylindazolchinon **1i** und bei der Acetylierung (Eisessig, Acetylchlorid, 100 °C, zwei Std.) des entsprechenden Hydrochinonhydrochlorids (34.5% bzw. 21.2%) [6]. Bei der reduzierenden Acetylierung der 2-Acetylverbindung **4k** zu den 1-Acetylverbindungen **7k**, **10** und **11** mußte demnach eine Acetylgruppenwanderung stattfinden.

Isomerisierungen sind bei Acetylderivaten von Indazolen in der Literatur schon seit langem bekannt [11]. Bezüglich der Bildung der Verbindungen **A** und **B** bei der reduzierenden Acetylierung ähnelt Benzindazolchinon dem Anthrachinon, das ebenfalls über die Anthrahydrochinonstufe hinaus zum Anthron/Anthranol-Isomerengemisch reduziert werden kann [12]; weitere Ähnlichkeiten: siehe Elektronenspektren.

### Elektronenspektren

Die Spektren der Acetylderivate der Indazolchinone **1a–c**, **1g** und **1k** in Methanol sind nahezu identisch mit jenen von **1** bzw. **2**; möglicherweise liegen in der Meßlösung diese leicht hydrolysierenden Acetylverbindungen aber weitgehend gespalten vor. Die Spektren wurden daher auch in Chloroform aufgenommen (wie auch schon bei **4d** in [10]; vgl. Berichtigung in [1].), wobei etwas veränderte Kurven erhalten wurden, was auch – zumindest zum Teil – durch einen Lösungsmittelleffekt bedingt sein könnte. Auch diese stimmen mit denen der entsprechenden Indazolchinone **1** und deren 2-Methylderivaten **2** überein und unterscheiden sich deutlich von denen der 1-Methylderivate **3** (vgl. Lit. [1], Tabelle 1 und weitere Hinweise in Lit. [1]). Ebenso liegen die in [7] für das Acetylderivat von **1a**<sub>1</sub> angegebenen  $\lambda$ -Werte (in Methanol) näher denen von **1a**<sub>1</sub> bzw. **2a**<sub>1</sub> als von **3a**<sub>1</sub>. Demnach sind die so hergestellten Acetylderivate die 2-Acetylverbindungen **4a–c**, **4g** und **4k**, wie bei **4d** schon in [10] und bei **4a**<sub>1</sub>-allerdings ohne Begründung – in [7] angegeben.

Die Reaktionsprodukte der reduzierenden Acetylierungen der Chinone **1** (bzw. **2c**, **3c** und **3e**), wie auch das Acetylierungsprodukt des Dihydroderivates von **1f** sind N- und (bei **2c**, **3c** und **3e** nur) O-acetylierte Indazole und ihre Spektren sollten den entsprechend substituierten Indazolen gleichen (vgl. auch Lit. [13]). So zeigt die Kurve von **7h/h**<sub>1</sub> Ähnlichkeit mit jenen von 7- bzw. 5-Acetoxy-1-acetyl-6-(bzw. 4,7-di)methyl-indazol und unterscheidet sich von denen der entsprechenden 2-Acetylindazole (siehe Lit. [14]). Die Kurve von **7k** ähnelt mit ihrer ausgeprägten Feinstruktur der des 3-Methylbenzindazols ([15]; bei Benzindazol ist nur das IR-, aber kein Elektronenspektrum angegeben [16]), sowie der des Anthracens [17], als dessen heteroanaloges, aromatisches kondensiertes Ringsystem Benzindazol anzusehen ist. Auf die Ähnlichkeit der Spektren von Benzindazolchinon und Anthrachinon wird schon in [3] hingewiesen. Die Amino- und die Thio-substituierten Reaktionsprodukte zeigen zwar analoge Bandenlagen, unterscheiden sich aber deutlich von den vorhin genannten, was offenbar auf eine Beeinflussung des Elektronenspektrums durch die Amino- bzw. Thio-Gruppe zurückzuführen ist. So gleichen die Kurven von **8c** und **8e** einander vollkommen, während jene von **9c** und **7c** (bei letzterer zurückzuführen auf die N-Acetylgruppe), ein etwas abweichendes Bild zeigen, sodaß dadurch bei **7c** die Position der Acetylgruppe z. Zt. nicht mittels Elektronenspektrum festgelegt werden kann. Die Spektren der thiosubstituierten Verbindungen **7f** und **7g** ähneln einander weitgehend und eher denen der methyl- als denen der aminosubstituierten; doch ist auch hier infolge Fehlens von Spektren entsprechend thiosubstituierter 1- bzw. 2-Acetylindazole die Festlegung der Struktur mittels UV/Vis-Spektren derzeit noch nicht möglich.

### IR-Spektren

Die IR-Spektren der Acetylderivate der Indazolchinone **1** zeigen eine starke Bande im Bereich 1750–70 cm<sup>-1</sup> und eine etwa gleich starke im Bereich 1670–1705 cm<sup>-1</sup>, die der Acetylhydrochinone der Chinone **1** ebenfalls eine im erstgenannten Bereich und eine – ausgenommen die vorher methylierten Chinone **2** und **3** – im Bereich 1730–40 cm<sup>-1</sup>. Demnach ist die Bande im Bereich 1750–70 cm<sup>-1</sup> bei den erstgenannten, die laut Elektronenspektren Indazolchinonderivate **4** sind, der N-Acetylgruppe zuzuordnen, bei den zweitgenannten, die als Indazolderivate aufzufassen sind, der O-Acetylgruppe (s.a. beim Acetylhydrochinon von **3e**, bei dem die Bande mit der des Acetoxyanilinoestes zusammenfällt) und die tieferliegende der N-Acetylgruppe. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß es sich bei den Indazolchinon-Acetylderivaten um 2-Acetylderivate, bei den Indazol-Acetylderivaten um 1-Acetylderivate handelt. Die besonders tiefe Lage der N-Acetyl-Bande bei **10** (s.a. analoge Verbindung in Lit. [6]) wäre mit der Wasserstoffbrücke von der peri-ständigen OH-Gruppe zu erklären. Die Bande im Bereich 1670–1705 cm<sup>-1</sup> bei den Acetylderivaten von **1** ist den Chinon-Carbonylen zuzuordnen und liegt jeweils etwas höher als bei den nicht acetylierten Chinonen (vgl. Tabelle 1 in [1]). Eine Aufspaltung der Chinon-Carbonylbande (ausgenommen bei **4k**) oder ein Unterschied zwischen 1- und 2-substituierten Derivaten im Bereich 920–30 cm<sup>-1</sup> bzw. 970–90 cm<sup>-1</sup> wurden auch hier in keinem Fall beobachtet (siehe diesbezüglich [1] und dort zitierte Literatur).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten

L	Elektronenspektren		IR-Daten (KBr, cm <sup>-1</sup> )		C=C/C=N	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (δ/ppm)	
	Absorptionsmaxima in nm	CO <sub>oAc</sub>	CO <sub>NaC</sub>	CO <sub>Chin</sub>		CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO
4a	a	465 310 sh 262		1754 s	1700 s	1625 s	1599 m 1585 m
	b	464 304 278					
4a <sub>1</sub> [7]	a	450 290 245					
4b	a	473 314 sh 262		1758 m, 1753 s	1703 s	1628 s	1612 m 1586 s
	b	473 307 268					8.67
4c	a	468 315 sh 264		1762 s	1705 s	1625 s	1595 w 1540 s
	b	455 315 273					8.61
4d	a	467 312 sh 266					
	b	454 309 sh 271 sh	1760 s, sh	1752 s	1693 m	1645 m	1628 s
4g	a	413 298 241		1753 s, 1714 w	1683 s	1653 s	1643 s 1568 m
	b	413 302 241					8.63*
4i	[5]			1755 s	1670, 1660 s	1575, 1560 m	
	[6]	249		1770	1680		8.56 (CCl <sub>4</sub> )
4j	[8]			1746 s	1673 s	1690 s (5-acetamido CO)	8.40 (CD <sub>3</sub> OD)
4k	a	318 262 242		1764 s	1688 s, 1678 s	1592 m	1576 m 1554 m
	b	323 266 244		1761	1684		8.94
7c	a	332 311 sh 293		1742 s		1620 w	1599 m
8c	a	320 sh 297 268				1630 m	1599 m
8e	a	320 sh 298 266				1630 w	1608 w
9c	a	330 290 sh 273				1640 w	1595 s
7f	a	313 sh 301 294		1758 s		1617 m	1576 w
7g	a	314 sh 304 sh 296		1770 s		1619 m	1579 m
7h/h <sub>1</sub>	a	304 260 sh 254 sh 228		1765 m, sh, 1753 s		1625 s	7.95, 7.88 (side peak)
	[6]	232		1770		1640 (in [6]: C=O)	7.94 (CCl <sub>4</sub> )
7k	a	371 356 330 315 302 277 sh 269		244 232	1758 s, 1745 s	1632 w	1610 w
	[3]				1754		8.87
10	a	385 374 340 sh 330 sh 285 sh 275		240 215	1755 s	1636 m	1611 m
11	a	365 350 330 sh 320 306 294 270 sh 263 247 225		1707 s	1765 s	1638 m	1613 m

L = Lösungsmittel; a Methanol, b Chloroform;

\*in [10]: 8.73 = Druckfehler, richtig 8.63

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*

Ähnlich wie bei den Methylderivaten [1] lassen sich auch bei den Acetylderivaten die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen [18] an Indazolen auf die Indazolchinone **1** und – entsprechend abgeändert – auch auf ihre Hydrochinone übertragen. Nach [18] ist die Unterscheidung zwischen 1- und 2-Acetylderivaten bei den Indazolen durch den Effekt der Acetyl-CO-Gruppe auf das benachbarte H-7 bzw. H-3 möglich: es kommt jeweils zu einer starken Tieffeldverschiebung (0.7 bis 0.9 ppm) im gleichen Lösungsmittel, wogegen diese beim jeweils anderen Proton sehr gering ist (0.1 bis 0.2 ppm). Da sich bei den Indazolchinonen **1** und den zugehörigen Hydrochinonen in 7-Stellung ein O-Atom befindet, ist nur der Effekt beim H-3 möglich. Die Spektren der Acetylderivate der Chinone **1** zeigen eine starke Erhöhung der  $\delta$ -Werte von H-3 im Vergleich mit den Grundkörpern (vgl. Tabelle 2 in Lit. [1]), während jene der Acetylderivate der Hydrochinone kaum verändert sind. Demnach sind erstere 2-Acetylverbindungen (**4**) und letztere 1-Acetylderivate (**7**), was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Elektronenspektren steht. Somit läßt sich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zwischen 1- und 2-Position der Acetylgruppe unterscheiden.

**Experimentelles** [19]

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Mikroheiztisch (K) bzw. Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli (T). Elementaranalysen: Analyt.-Chem. Abt. des Inst. f. Org. Chemie, Karl-Franzens-Univ. Graz und Mikroanalyt. Lab. des Inst. f. Phys. Chemie, Univ. Wien. Dünnschichtchromatographie: DC-Plastikfolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schicht 0.2 mm (Merck); Laufmittel: (1) Benzol:Chloroform:Methanol = 5:5:1, (2) Benzol:Chloroform = 2:1. Elektronenspektren (UV/Vis): Perkin-Elmer UV/Vis Spektrophotometer 402; IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Gitter-Spektrophotometer 225, KBr-Preßlinge, Banden in cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Perkin-Elmer-NMR-Spektrometer R 32 (90 MHz) und Hitachi Perkin-Elmer R24 B (60 MHz), (1) in CDCl<sub>3</sub>, (2) in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, innerer Standard TMS,  $\delta$ -Werte (ppm).

*Acetylderivate der p-Indazolchinone**Acetylierung der Indazolchinone 1*

1g Chinon **1** in 20 ml (**1b** in 30 ml) Acetanhydrid wurde 30 min zum Sieden erhitzt. **4b** und **4k** fallen beim Erkalten aus, **4g** scheidet sich innerhalb 12 h bei 0 °C ab; bei **4a** und **4c** wurde das Acetanhydrid im Vakuum entfernt.

*2-Acetyl-6-anilino-4,7(2H)-indazolchinon (4a)*

84%; rote, nadelförmige Blättchen aus Chloroform, Schmp. (T): 340 °C, ab 210 °C Dunkelfärbung. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.05, H 3.94, N 14.93; gef. C 64.10, H 3.76, N 14.73. IR: 3230s (NH), 3155 m, 3105 sh, 2925 m, 2855 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): unlöslich; (2): Hydrolyse.

*2-Acetyl-6-p-toluidino-4,7(2H)-indazolchinon (4b)*

93%; glänzende, rote, rechteckige bis quadratische Plättchen aus Acetanhydrid, Schmp. (T): 320 °C (Zers.), ab 210 °C Dunkelfärbung. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.08, H 4.44, N 14.23; gef. C 65.10, H 4.35, N 14.14. IR: 3230s (NH), 3155 m, 3100 sh, 2925 m, 2815 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): 2.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (s, 3 H, NCOCH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 1 H, CH<sub>chin</sub>), 7.22 (s, 4 H, arom. H), 7.49 (b, 1 H, NH), 8.67 (s, 1 H, =CH-N).

*2-Acetyl-6-(N-methylanilino)-4,7(2H)-indazolchinon (4c)*

74%; rotbraune Stäbchen aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther, Schmp. (K): ab 160 °C Zers. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.08, H 4.44, N 14.23; gef. C 64.71, H 4.42, N 14.10. IR: 3095 w, 2925 w, 2855 w

(CH).  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.76 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ), 3.42 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 5.99 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{chin}}$ ), 7.08–7.50 (m, 5H, arom. H), 8.61 (s, 1H,  $=\text{CH-N}$ ).

*2-Acetyl-5-oder 6-methylthio-4,7(2H)-indazolchinon (4g)*

49%; orangegelbe Nadelchen aus Acetanhydrid, Schmp. (T): 198 °C.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 50.84, H 3.41, N 11.86, S 13.57; gef. C 50.92, H 3.58, N 11.71, S 13.64. IR: 3140 m, 3110 w, 3075 w, 3025 w, 2920 m, 2855 w (CH).  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.40 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.84 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ), 6.48 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{chin}}$ ), 8.70 (s, 1H,  $=\text{CH-N}$ ).

*2-Acetyl-4,9(2H)-benz[*f*]indazolchinon (4k) (s.a. [3])*

42%; farblose Nadelchen aus Acetanhydrid, Schmp. (T): 216 °C, Lit. [3]: schwach gelbe Nadeln, Schmp.: 218–220° (Zers.). IR: 3120 m, 3090 m, 2925 w (CH)  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.92 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ), 7.86 (m, 2H), 8.34 (m, 2H) (aromat. H), 8.94 (s, 1H,  $=\text{C-N}$ ); (2): 2.82, 7.94, 8.16, 9.14.

*Acetylderivate der p-Indazolhydrochinone*

*Reduzierende Acetylierung der Indazolchinone*

Das Gemisch von Chinon **1** bzw. **2** bzw. **3**, Acetanhydrid, Zinkstaub und einer Spatelspitze Natriumacetat wurde zum Sieden erhitzt, nach angegebener Zeit hieß filtriert und unter Rühren mit Eiswasser das Acetanhydrid hydrolysiert, wobei sich kristalline Produkte (außer bei **9c**) abschieden.

*4,7-Diacetoxy-1-acetyl-6-(N-methylanilino)-indazol (7e)*

0.3 g **1c**, 1 g Zinkstaub, 10 ml Acetanhydrid, 1 h Rückfluß, 81%. Farblose, schmale Plättchen aus Benzol/Petroläther, Schmp. (K): 165–7 °C.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 62.98, H 5.02, N 11.02; gef. C 62.79, H 5.03, N 10.82. IR: 3120 w, 3060 w, 2930 w (CH).  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.07 (s, 3H), 2.35 (s, 3H) (2  $\text{OCOCH}_3$ ), 2.72 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ), 3.27 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.79 (m, 4H), 7.08 (m, 2H) (aromat. H), 7.98 (s, 1H,  $-\text{CH=N}$ ); (2): 1.96, 2.35, 2.66, 3.18, 6.72, 7.18, 8.52.

*4,7-Diacetoxy-1-methyl-6-(N-methylanilino)-indazol (8c)*

0.4 g **3c**, 0.5 g Zinkstaub, 10 ml Acetanhydrid, 2 h Rückfluß, 57%. Farblose, schmale Plättchen aus Ethanol/Wasser, Schmp. (K): 115–6 °C. DC:  $R_f = 0.82$  (1).  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 64.58, H 5.41, N 11.89; gef. C 64.76, H 5.46, N 11.92. IR: 3110 w, 2940 w, 2920 w (CH).  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.05 (s, 3H), 2.34 (s, 3H) (2  $\text{OCOCH}_3$ ), 3.24 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.10 (s, 3H, 1- $\text{NCH}_3$ ), 6.80 (m, 4H), 7.20 (m, 2H) (aromat. H), 7.80 (s, 1H,  $-\text{CH=N}$ ); (2): 2.25, 2.45, 3.28, 4.15, 6.88, 8.14.

*4,7-Diacetoxy-2-methyl-6-(N-methylanilino)-indazol (9c)*

0.32 g **2c**, 0.5 g Zinkstaub, 10 ml Acetanhydrid, 2 h Rückfluß; die ölige Abscheidung wurde durch Anreiben mit Cyclohexan kristallin, 66%. Farblose, schmale Plättchen aus Benzol/Petroläther, Schmp. (K): 111 °C. DC:  $R_f = 0.65$  (1).  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 64.58, H 5.41, N 11.89; gef. C 64.80, H 5.47, N 11.80. IR: 3122 w, 3060 w, 3035 w, 2995 w, 2920 w (CH).  $^1\text{H-NMR}$  (1): 2.13 (s, 3H), 2.31 (s, 3H) (2  $\text{OCOCH}_3$ ), 3.25 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.15 (s, 3H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 6.76 (m, 4H), 7.14 (m, 2H) (aromat. H), 7.77 (s, 1H,  $=\text{CH-N}$ ); (2): 2.09, 2.28, 3.13, 4.10, 6.69, 7.12, 8.37.

*4,7-Diacetoxy-1-methyl-6-(N-n-propyl-p-acetoxyanilino)-indazol (8e)*

0.2 g **3e**, 0.6 g Zinkstaub, 10 ml Acetanhydrid, 1 h Rückfluß, 76%. Farblose Nadeln (1 × aus Cyclohexan und 2 × aus Ethanol/Wasser), Schmp. (K): 124 °C.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6$ . Ber. C 62.86, H 5.73, N 9.56; gef. C



62.72, H 5.71, N 9.40. IR: 2960 m, 2930 w, 2875 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (2): 0.92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.40 (s, 3H) (3 OCOCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 3H, 1-NCH<sub>3</sub>), 6.68–7.01 (m, 5H, arom. H), 8.08 (s, 1H, –CH=N).

*4,7-Diacetoxy-1-acetyl-5-oder 6-methylthio-indazol (7g)*

0.3 g **1g**, 1 g Zinkstaub, 3 ml Acetanhydrid, 1 h Rückfluß, 52%. Farblose rhombische Plättchen aus Cyclohexan, Schmp. (T): 155 °C. DC: *R<sub>f</sub>* = 0.72 (1). C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 52.16, H 4.38, N 8.69, S 9.95; gef. C 52.40, H 4.51, N 8.70, S 10.02. IR: 3105 w, 3082 w, 3020 w, 2925 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): 2.36 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 6H, 2 OCOCH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 7.06 (s, 1H, arom. H), 7.93 (s, 1H, –CH=N).

*4,7-Diacetoxy-1-acetyl-6-/5-methyl-indazol Isomerengemisch (7h/h<sub>1</sub>) (s.a. [9])*

0.3 g **1h/h<sub>1</sub>**, 1 g Zinkstaub, 10 ml Acetanhydrid, 30 min Rückfluß. Farblose rhombische Plättchen und Nadelbüschel aus Methanol, Schmp. (T): 162 °C, Lit. [9a] 161–2 °C, [9b] 165–6 °C. DC: *R<sub>f</sub>* = 0.78 (1), 0.13 (2, zweimal entwickelt). C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. (s.a. [9a]) C 57.93, H 4.86, N 9.65; gef. C 58.38, H 5.05, N 9.61. IR: 2920 w, 2850 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): 2.18 (s, side peak), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, side peak), 2.41 (s, 3H), 2.45 (s, 3H) (2 OCOCH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 7.05 (s, 1H, arom. H), 7.88 (s, side peak), 7.95 (s, 1H, –CH=N).

*4,9-Diacetoxy-1-acetyl-benz[ f ]indazol (7k) (s.a. [3]), 4-Acetoxy-1-acetyl-9-hydroxy-benz[ f ]indazol (10, Verbdg. A) und 4-Acetoxy-1-acetyl-benz[ f ]indazol (11, Verbdg. B)*

2.5 g **1k**, 3.75 g Zinkstaub, 125 ml Acetanhydrid, 0.5 g Natriumacetat, 20 min Rückfluß; beim Erkalten Abscheidung von ca. 1.2 g, nach Hydrolyse des Filtrats weitere ca. 1 g eines Gemisches dreier Verbindungen, wobei **7k** im Hydrolysat etwas angereichert ist. Die Auftrennung erfolgte mittels präparativer DC (Platten 40/20 cm, Kieselgel GF 254, Schichtdicke 0.4 mm, Laufmittel: (2), Markierung der farblosen Zonen im UV bei 254 nm).

Unterste Zone, *R<sub>f</sub>* = 0.13 (2): **7k**, ca. 69% (im Hydrolysat). Farblose feine Nadelchen aus Ethanol, Schmp. (T): 190 °C, Lit. [3] 182–3 °C. IR: 3070 w, 2917 w, 2840 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (2): 2.54 (s, 3H), 2.64 (s, 3H) (2 OCOCH<sub>3</sub>), 2.75 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 7.75 (m, 2H), 8.22 (m, 2H) (arom. H), 8.87 (s, 1H, –CH=N).

Oberste Zone, *R<sub>f</sub>* = 0.31 (2): Verbdg. A (**10**), ca. 14% (im Hydrolysat). Hellgelbe Nadelchen aus Benzol, Schmp. (T): 215 °C, ab 210 °C Braunfärbung. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.38, H 4.26, N 9.85; gef. C 63.16, H 4.31, N 9.86. IR: 3070 w, 2920 w, 2855 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): unlöslich; (2): 2.57 (s, 3H, OCOCH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 7.45 (m, 2H), 7.76 (m, 1H), 8.06 (m, 1H) (arom. H), 8.36 (s, 1, –CH=N), 11.90 (s, 1H, OH).

Mittlere Zone, *R<sub>f</sub>* = 0.23 (2): Verbdg. B (**11**), ca. 22% (in der Abscheidung). Farblose rechteckige Blättchen aus Chloroform/Methanol, Schmp. (T): 214–6 °C. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.16, H 4.51, N 10.44; gef. C 67.05, H 4.59 N 10.45. IR: 3098 m, 2922 w, 2850 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): 2.56 (s, 3H, OCOCH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 7.47 (m, 2H), 8.00 (m, 2H), 8.10 (s, 1H) (arom. H), 8.79 (s, 1H, –CH=N); (1 + 2): 2.61, 2.83, 7.59, 8.05, 8.23, 8.85.

*4,7-Diacetoxy-1-acetyl-6-phenylthio-indazol (7f)*

0.7 g frisch hergestelltes Dihydroderivat von **1f** (s. Lit. [1]), 1 Spatelspitze Natriumacetat und 5 ml Acetanhydrid wurden 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein schwach gelbliches Kristallisat ab, 23%. Farblose Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther, Schmp. (T): 155 °C. DC: *R<sub>f</sub>* = 0.75 (1). C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 59.37, H 4.19, N 7.29, S 8.34; gef. C 59.47, H 4.20, N 7.27, S 8.24. IR: 3120 w, 3075 w, 2925 w (CH). <sup>1</sup>H-NMR (1): 2.28 (s, 3H), 2.40 (s, 3H) (2 OCOCH<sub>3</sub>), 2.72 (s, 3H, NCOCH<sub>3</sub>), 6.80 (s, 1H, C5-H), 7.37 (m, 5H, arom. H), 7.92 (s, 1H, –CH=N).

## Literatur

- [1] Ott R., Pinter E. (1992) *Monatsh. Chem.* **123**: 713
- [2] Elderfield R. C. (1957) Indazoles. In: Elderfield R. C. (ed.) *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5. Wiley, New York, p. 182 ff
- [3] Dean F. M., Jones P. G. (1963) *J. Chem. Soc. (London)*: 5342
- [4] Manecke G., Graudenz E. (1972) *Chem. Ber.* **105**: 1785
- [5] Rundel W., Kästner P. (1970) *Liebigs Ann. Chem.* **737**: 87
- [6] Bannikov G. F., Nikiforov G. A., Ershov V. V. (1979) *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **28**: 1807 (Engl. Übersetz. (1980) *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*: 1668)
- [7] Kumar G., Bhaduri A. P., Dhar M. L. (1974) *Indian J. Chem.* **12**: 129
- [8] Conway G. A., Loeffler L. J., Hall I. H. (1983) *J. Med. Chem.* **26**: 876
- [9] a) Spruit C. J. P. (1955) *Rec. trav. chim.* **74**: 737; darin sind falsche ber. Werte (solche für  $C_{15}H_{16}N_2O_5!$ ) angegeben, weshalb die darin geführte Diskussion um die unbefriedigende Analyse hinfällig ist. b) Budzikiewicz H., Ibrahim O. S. (1960) *Monatsh. Chem.* **91**: 1052; siehe auch c) Conway G. A., Loeffler L. J. (1983) *J. Heterocycl. Chem.* **20**: 1315
- [10] Pinter E., Ott R. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 605
- [11] v. Auwers K., Allard H. G. (1926) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**: 90; s. a. Lit. [2] und [18]
- [12] Bayer O. (1979) 9,10-Anthrachinone, 10-Anthrone und 1,9-Cyclo-Anthrone-(10), In: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Band VII/3c, Chinone, Teil III. G. Thieme, Stuttgart, S. 270
- [13] Derkosch J., Polansky O. E., Rieger E., Derflinger G. (1961) *Monatsh. Chem.* **92**: 1131
- [14] Spitteller G., Wessely F. (1959) *Monatsh. Chem.* **90**: 660; siehe auch Wessely F., Schinzel E., Spitteller G., Klezl P. (1959) *Monatsh. Chem.* **90**: 96
- [15] Duewell H., Haig T. J. (1968) *J. Chem. Soc. (C)*: 169
- [16] Belykh V. S., Burmistrov S. I. (1972) *Zhurn. Org. Khim.* **8**: 848
- [17] *UV-Atlas Organischer Verbindungen* (1971), Vol. III, E 2/1, T1. Verlag Chemie, Weinheim, Butterwords, London
- [18] Elguero J., Fruchier A., Jacquier R. (1966) *Bull. Soc. Chim. France*: 2075
- [19] Unter Verwendung von Teilen der Diplomarbeiten von Angerger H. 1980, Fassel E. 1982, Breitegger M. 1984, Feiertag E. 1984

## Erratum

In Lit. [1] sind eine Reihe von Unstimmigkeiten und Druckfehlern zu korrigieren; davon sind wesentlich: S. 715, 12. Z.v.o. [27c] statt [27], 10. Z.v.u. [14, 26] statt [13, 24], 9. Z.v.u. [23, 24] statt [22, 24], 3. Z.v.u. **2e**<sub>1</sub> statt **2e**, 2. Z.v.u. S- statt 5-substi-; S. 717, 16. Z.v.u. [25] statt [23]; S. 718 in Tabelle bei **31** und **3n** C=O Banden verschoben, 2. Z.v.u. [13] statt [12]; S. 721, 7. Z.v.o. [20] statt [18]; S. 722, 12. Z.v.u.  $R_f$  statt  $R_r$ ; S. 723, 6. Z.v.u. **2e**<sub>1</sub> statt **2e**; S. 724, bei Dihydroderivat von **2i** N 11.17 statt 11.7 und Absatz ab: Dieses Produkt ..., weiters (~ 10 ml) statt (- 10 ml), H<sub>8</sub> statt H<sub>5</sub>, bei Dihydroderivat von **2j** (~ 4H) statt (- 4H), C<sub>8</sub> statt C<sub>5</sub>, 3. Z.v.u. ~ 10 ml statt - 10 ml; S. 725, bei **41**, **n** fehlt nach (1:1). IR: S. 726, 1. Z.v.o. D<sub>2</sub>O statt D<sub>20</sub>, bei **4g** 3. Z. 4.01 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) statt 1H, bei **3i** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S statt C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>22</sub>; S. 727, bei **2j** 2:1 statt 1:1, bei **3j** fehlt nach 143°. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: bei **4o** ~ 310° statt - 310°, letzte Z. [41] statt [35]; S. 728, bei [9] Webb G. A. statt Webb B. A., bei [11] fehlt nach Joncheray G., Elguero J., bei [14] muß zuerst die Bemerkung "Die... benannt." und dann die Lit. "Eistert..." stehen, bei [20] gehört die Bemerkung "den in dieser Arbeit... verwirrt." nach 2665; und dann "Siehe auch Eistert...", bei [24] Bannikov statt Bannikou; S. 729, bei [31] [26] statt [24], bei [32] fehlt nach 2. zu, bei [34] p. 23. - Dort weitere Lit. statt p. 235 (dort weitere Lit.).