

131.2, 132.1, 137.6, 137.8, 138.2, 141.9, 154.0, 155.0, 200.3 (C=S) (two signals are missing due to peak overlapping).
C₂₃H₁₆N₂OS (384.5)

3.2.2.2. 4-Phenyl-2-(2-thienyl)-5-*H*-pyrido[3,2-*d*][1]benzazepine-6(7*H*)-thione (**4b**)

Compound **4b** was prepared following general procedure B starting from **8b** (350 mg, 0.95 mmol) in 1,4-dioxane (30 ml) employing phosphorus pentasulfide (400 mg, 1.8 mmol) and NaHCO₃ (585 mg, 7.0 mmol) to yield 44% colorless crystals, m.p. 281 °C (dec.); IR 3130 cm⁻¹ (NH); ¹H NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO) δ (ppm) = 3.60 (br. s, 1H, azepine-CH₂), 4.67 (br. s, 1H, azepine-CH₂), 7.32–7.35 (m, 1H, H arom.), 7.40 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H arom.), 7.45–7.56 (m, 4H, H arom.), 7.60 (d^{tt}, 1H, J = 7.6/7.6/1.0 Hz, H arom.), 7.86 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H arom.), 8.01 (s, 1H, pyridine-H), 8.18–8.25 (m, 4H, H arom.), 12.44 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]-DMSO) δ (ppm) = 43.4 (azepine-CH₂), 121.7, 122.8, 126.5, 127.7, 129.1, 129.7, 130.0, 131.0, 132.2, 127.8, 133.1, 138.5, 138.8, 139.1, 142.9, 154.9, 156.0, 201.3 (C=S) (two signals are not detectable because of peak overlapping).
C₂₃H₁₆N₂OS (384.5)

3.2.2.3. 7,9-Diphenyl-4-*H*-pyrido[2,3-*d*]thieno[3,2-*b*]azepine-5(6*H*)-thione (**12**)

Compound **12** was prepared following general procedure B starting from **11** (70 mg, 0.19 mmol) in THF (10 ml) employing phosphorus pentasulfide (150 mg, 0.68 mmol) and NaHCO₃ (215 mg, 2.5 mmol) to yield 73% colorless crystals, m.p.: 292 °C (dec.); IR 3140 cm⁻¹ (NH); ¹H NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO) δ (ppm) = 3.92 (s, 2H, azepine-CH₂), 7.10 (d, 1H, J = 5.6 Hz, H arom.), 7.45–7.61 (m, 6H, H arom.), 7.76–7.81 (m, 3H, H arom.), 7.93 (s, 1H, pyridine-H), 8.20 (d, 2H, J = 6.6 Hz, H arom.), 12.74 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]-DMSO) δ (ppm) = 44.0 (azepine-CH₂), 120.7, 122.7, 126.7, 128.2, 128.4, 128.5, 128.7, 129.4, 129.8, 122.6, 130.7, 137.2, 137.6, 150.4, 150.6, 154.7, 196.4 (C=S) (one signal missing due to peak overlapping).
C₂₃H₁₆N₂OS (384.5)

Acknowledgment: The authors are grateful to Prof. Dr. D. Geffken for generous support.

References

- Link, A.; Kunick, C.: J. Med. Chem. **41**, 1299 (1998)
- National Cancer Institute, unpublished results
- Erlenmeyer, H.; Berger, E.; Leo, M.: Helv. Chim. Acta **16**, 733 (1933)
- Engel, J.: Chem. Ztg. **103**, 161 (1979)

- Patani, G. A.; LaVoie, E. J.: Chem. Rev. **96**, 3147 (1996)
- Kunick, C.; Link, A.: J. Heterocycl. Chem. **32**, 803 (1995)
- Kunick, C.: Arch. Pharm. (Weinheim) **324**, 579 (1991)
- Boyd, M. R.: Principles Practice Oncol. **3** (10), 1 (1989)
- Sikic, B. I.: J. Natl. Cancer Inst. **83**, 738 (1991)
- Grever, M. R.; Schepartz, S. A.; Chabner, B. A.: Semin. Oncol. **19**, 622 (1992)
- Skehan, P.; Storeng, R.; Scudiero, D.; Monks, A.; McMahon, J.; Vistica, D.; Warren, J. T.; Bokesch, H.; Kenney, S.; Boyd, M. R.: J. Natl. Cancer Inst. **82**, 1107 (1990)
- Rubinstein, L. V.; Shoemaker, R. H.; Paull, K. D.; Simon, R. M.; Tosini, S.; Skehan, P.; Scudiero, D. A.; Monks, A.; Boyd, M. R.: J. Natl. Cancer Inst. **82**, 1113 (1990)
- Monks, A.; Scudiero, D.; Skehan, P.; Shoemaker, R.; Paull, K.; Vistica, D.; Hose, C.; Langley, J.; Cronise, P.; Vaigro-Wolff, A.; Gray-Goodrich, M.; Campbell, H.; Mayo, J.; Boyd, M.: J. Natl. Cancer Inst. **83**, 757 (1991)
- Paull, K. D.; Shoemaker, R. H.; Hodes, L.; Monks, A.; Scudiero, D. A.; Rubinstein, L.; Plowman, J.; Boyd, M. R.: J. Natl. Cancer Inst. **81**, 1088 (1989)
- Paull, K. D.; Hamel, E.; Malspeis, L.; in: Foyo, W. O. (Ed.): Cancer Therapeutic Agents, Chapter 2, p. 9, American Chemical Society Books, Washington D.C. 1995
- Weinstein, J. N.; Myers, T. G.; O'Connor, P. M.; Friend, S. H.; Fornace, A. J. Jr.; Kohn, K. W.; Fojo, T.; Bates, S. E.; Rubinstein, L. V.; Anderson, N. L.; Buolamwini, J. K.; van Osdol, W. W.; Monks, A. P.; Scudiero, D. A.; Sausville, E. A.; Zaharevitz, D. W.; Bunow, B.; Viswanadhan, V. N.; Johnson, G. S.; Wittes, R. E.; Paull, K. D.: Science **275**, 343 (1997)
- Bates, S. E.; Fojo, A. T.; Weinstein, J. N.; Myers, T. G.; Alvarez, M.; Paull, K. D.; Chabner, B. A.: J. Cancer Res. Clin. Oncol. **121**, 495 (1995)
- Leteurtre, F.; Kohlhagen, G.; Paull, K. D.; Pommier, Y.: J. Natl. Cancer Inst. **86**, 1239 (1994)
- Paull, K. D.; Lin, C. M.; Malspeis, L.; Hamel, E.: Cancer Res. **52**, 3892 (1992)
- Cleaveland, E. S.; Monks, A.; Vaigro-Wolff, A.; Zaharevitz, D. W.; Paull, K.; Ardalán, K.; Cooney, D. A.; Ford, H. Jr.: Biochem. Pharmacol. **49**, 947 (1995)
- The NCI Standard Agent Database is accessible via internet from the address <http://epnws1.ncicfcrf.gov:2345/dis3d/itb/stdagnt.html>

Received June 15, 1998

Accepted July 15, 1998

Dr. Conrad Kunick
Universität Hamburg
Institut für Pharmazie
Bundesstraße 45
D-20146 Hamburg

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany

4-Dialkylamino-1,2-anthracinon-1/2-arylhydrazone

H.-J. KALLMAYER und U. BOCK

Herrn Prof. Dr. C. H. Brieskorn mit allen guten Wünschen zum 85. Geburtstag gewidmet

4-Dialkylamino-1,2-anthracinone **3** kondensieren in salzsaurem DMSO mit dem Arylhydrazinen **4** zu roten 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon-1-arylhydrazonen **5** und zu blauen 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon-2-arylhydrazonen **6**, deren Farbigekeit im Hinblick auf die ähnlich farbigen 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazone diskutiert wird.

4-Dialkylamino-1,2-anthraquinone-1/2-arylhydrazones

4-Dialkylamino-1,2-anthraquinones **3** condense in hydrochloric DMSO with arylhydrazines **4** to give the red 4-dialkylamino-1,2-anthraquinone-1-arylhydrazones **5** and the blue 4-dialkylamino-1,2-anthraquinone-2-arylhydrazones **6**. The colours of these are discussed with regard to the similar coloured 4-dialkylamino-1,2-naphthoquinone-1/2-arylhydrazones.

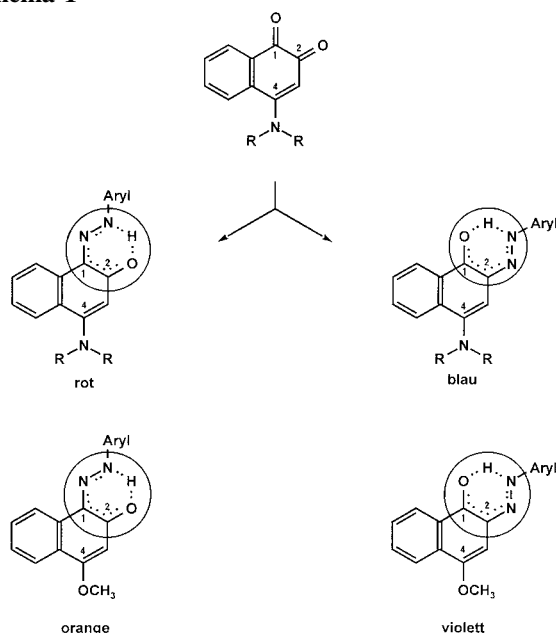
1. Einleitung

4-Dialkylamino-1,2-naphthochinone kondensieren mit Arylhydrazinen in methanolischer Schwefelsäure zu roten 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazonen und zu blauen 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-2-arylhydrazonen, die in Schema 1 formuliert sind und deren unterschiedliche Farbe auf die alternative Anbindung des Phenylen- und Enamin-Strukturelementes an das kreismarkierte Chelatchromophor zurückgeführt wird [1]. Der formale Austausch der Dialkylaminfunktion gegen die Methoxyfunktion, die eine geringere Donorkapazität hat als die Dialkylaminfunktion, bewirkt beim C-1-Arylhydrazon einen Farbwechsel von Rot nach Orange und beim isomeren C-2-Arylhydrazon einen von Blau nach Violett [2]. Im Zusammenhang mit dieser Strukturabhängigkeit der Farbe beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit dem Austausch des Phenylen- gegen das Naphthylen-Strukturelement, der durch Kondensation einiger 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinone mit Arylhydrazinen realisiert wird (Schema 2).

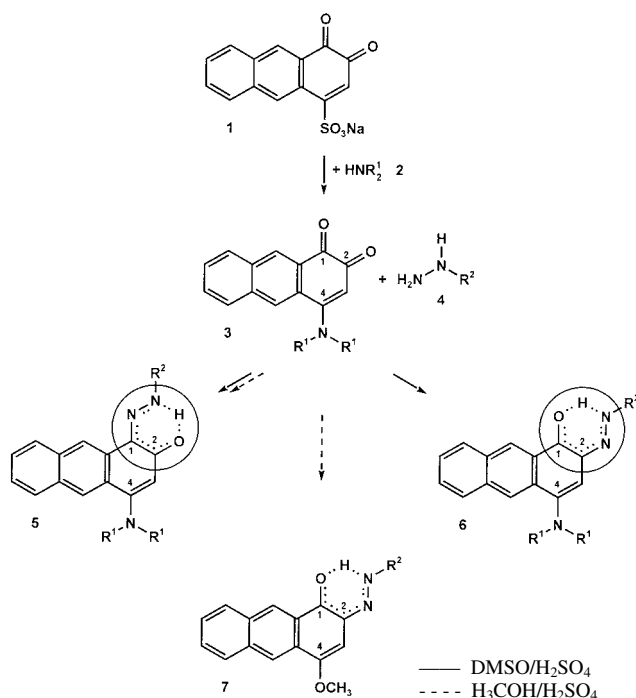
2. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

Die mit den Arylhydrazinen **4** zu kondensierenden 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinone **3** wurden aus dem literaturbekannten 1,2-anthrachinon-4-sulfonsauren Natrium (**1**) [3] und den Dialkylaminen **2** hergestellt. Die Kondensation **3/4** wurde zunächst, entsprechend der Umsetzung der 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinone in Schema 1, in methanolischer Schwefelsäure durchgeführt. Die Untersuchung und sc Aufarbeitung der Reaktionsansätze zeigten jedoch, daß **5** zwar als Hauptprodukt entstanden war, die C-2-Carbonylfunktion von **3** aber nur nach Dialkylamin-/Methoxy-Austausch zu **7** und nicht zum gewünschten **6** reagiert hat [4]. Aus diesem Grund wurden die Kondensationen **3/4** in DMSO durchgeführt, das die Nucleophilie der Arylhydrazine **4** nicht mindert und in dem die Dialkylaminfunktion erhalten bleibt. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen die roten 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-1-arylhydrazone **5** wiederum als Hauptprodukte und in etwas geringerer Ausbeute die blauen 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-2-arylhydrazone **6**, die nach sc Isolierung an Hand ihrer spektralen Daten charakterisiert werden.

Schema 1



Schema 2



	R ¹		R ²
A	Methyl	a	C ₆ H ₅
B	Ethyl	b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
C	n-Propyl	c	4-Br-C ₆ H ₄
D	n-Butyl	d	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
		e	2-NO ₂ -C ₆ H ₄
		f	2,4-di-NO ₂ -C ₆ H ₃

Alle 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazone] **6A–Df** zeigen bei der sc Reinigung ein Phänomen, das wir bislang nicht erklären können. Auf Kieselgel entsteht aus den blauen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen **6A–Df** eine gelbe, nachlaufende Zone, die nach Isolierung durch Massenspektrum ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren als das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Acetons identifiziert wurde. Dieses Arylhydrazone entsteht auch aus den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen des 3-Dimethylaminoacroleins, des 4-Dimethylamino-1,2-naphtho- und -1,2-anthrachinons, wobei wir eine Verunreinigung der Edukte, der Lösungsmittel und des Kieselgels mit Aceton ausschließen konnten. Möglicherweise handelt es sich um eine Photoreaktion oder spielt eine solche eine Rolle, denn bei Lichtausschluß entsteht unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen deutlich weniger Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazone.

Die Massenspektren charakterisieren die Arylhydrazone **5** und **6** jeweils mit einem Molpeak. Die IR-Spektren zeigen bei 3300 cm⁻¹ kein OH/NH-Signal und belegen damit die Chelatstruktur der Arylhydrazone **5** und **6**, die beiden Signale bei 1600 cm⁻¹ können, noch als solche erkennbar, zusammenfallen und werden als C=O- und C=N-Schwingungen gedeutet. In den ¹H-NMR-Spektren stimmt die Lage der OH/NH-Signale zwischen δ = 14–17 mit der Chelatformulierung überein, die 9 und 10-H-Signale erscheinen bei δ = 8–9, die 3-H-Signale um δ = 6 und die Alkylprotonen des jeweiligen Dialkylaminsubstituenten absorbieren zwischen δ = 1–4.

Die isolierten 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-1-arylhydrazone **5** haben in Substanz und in neutraler Lösung eine rote, die isomeren 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-2-aryl-

hydrazone **6** eine blaue Farbe, die von den verschiedenen Dialkyl-Substituenten nur vernachlässigbar beeinflusst wird. Der Farbunterschied Rot-Blau wird auf die alternative Verknüpfung des bei **5** und **6** kreismarkierten Chelatchromophors mit dem Enamin- und dem Naphthylen-Strukturelement zurückgeführt. Wie bei den in Schema 1 formulierten 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazonen, sehen wir für das jeweilige Chelatchromophor nur eine Elektronenverteilung und betrachten die formulierbaren Hydrazon- und Azo-Formen nicht als Tautomere, sondern als Mesomere [2]. In Tabelle 1 sind die längstwelligsten und farbgebenden Absorptionsmaxima der Arylhydrazone **5C** und **6C** vergleichsweise mit denen der entsprechenden 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazone zusammengestellt.

Mit dem formalen Übergang von den 4-Di-*n*-propylamino-1,2-anthracinon-1-arylhydrazonen **5** zu den isomeren 4-Di-*n*-propylamino-1,2-anthracinon-2-arylhydrazonen **6** ist nach Tabelle 1 ein bathochromer Effekt von 60 bis 80 nm verbunden, der auch bei den entsprechenden 4-Di-*n*-propylamino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazonen zu beobachten ist, dort aber über den Bereich von 50 bis 90 nm streut. Die 1,2-Anthracinon-1/2-arylhydrazone **5/6** absorbieren stets längerwellig als die entsprechenden 1,2-Naphthochinon-1/2-arylhydrazone. Wir führen diese bathochrome Verschiebung, die zwischen 12 und 33 nm liegt, auf den größeren Elektronenreichtum und die größere Elektronenbeweglichkeit des Naphthylen-Strukturelementes im Vergleich zum Phenylen-Strukturelement zurück,

Tabelle 1: Längstwellige Absorptionsmaxima der 4-Di-*n*-propylamino-1,2-anthracinon-1/2-arylhydrazone **5C/6C** und der entsprechenden 4-Di-*n*-propylamino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazone in Methylenchlorid

	λ_{\max} [nm] (log ϵ)	λ_{\max} [nm] (log ϵ)
a	487 (4,47)	549 (4,15)
b	494 (4,32)	553 (4,06)
c	489 (4,44)	554 (4,04)
d	499 (4,75)	562 (4,42)
e	501 (4,58)	563 (4,24)
f	495 (4,71)	574 (4,40)

	λ_{\max} [nm] (log ϵ)	λ_{\max} [nm] (log ϵ)
a	468 (4,50)	521 (4,38)
b	475 (4,49)	526 (4,14)
c	469 (4,50)	521 (4,30)
d	480 (4,33)	548 (3,34)
e	483 (4,56)	551 (4,32)
f	479 (4,80)	568 (4,28)

Tabelle 2: Längstwellige Absorptionsmaxima einiger 4-Dialkylamino-1,2-anthracinone und entsprechender 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinone in Methylenchlorid

	λ_{\max} [nm] (log ϵ)	λ_{\max} [nm] (log ϵ)
A	415 (3,77)	458 (3,65)
B	421 (3,85)	465 (3,70)
C	423 (3,79)	466 (3,54)
D	421 (3,71)	466 (3,69)

was den Gedanken nahelegt, Naphthylen- und Phenylen-Strukturelement, wie das Enamin-Strukturelement, als Donatoren des Chelatchromophors anzusehen. Nach dieser Überlegung sollten 4-Amino-1,2-benzochinon-1/2-arylhydrazone kürzerwellig absorbieren als die entsprechenden 4-Amino-1,2-naphthochinon-1/2-arylhydrazone. In diesem Zusammenhang sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima der 4-Dialkylamino-1,2-anthra- naphthochinone in Tabelle 2 von Interesse, bei denen der formale Übergang von den 1,2-Anthracinon- zu den 1,2-Naphthochinon-Derivaten nicht mit einem hypsochromen, sondern mit einem bathochromen Effekt verbunden ist.

Die in Tabelle 2 aufgeführten 4-Dialkylamino-1,2-anthracinone **3A–D** absorbieren um 45 nm hypsochromer als die entsprechenden 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinone, wobei die Farbe beider mit der Wechselwirkung zwischen Dialkylamin-Donator und 1,2-Chinon-Akzeptor korreliert [5]. Der hypsochrome Effekt wird, bei gleichem Amin-Donator, auf die unterschiedliche Akzeptor-Kapazität der 1,2-Chinone zurückgeführt, für die das jeweilige Redoxpotential ein Maß sein kann [6]. Im Hinblick auf das Chelat-Chromophor der Arylhydrazone **5/6** ist es aufschlussreich, die 1,2-Chinon-Akzeptoren als naphthylen- bzw. phenylensubstituierte 1,2-Dicarbonyl-Chromophore zu betrachten, die als Akzeptoren mit dem jeweiligen Enamin-Donator farbgebend wechselwirken. Die unterschiedliche Farbe der 4-Dialkylamino-1,2-anthracinone **3A–D/4-Dialkylamino-1,2-naphthochinone** in Tabelle 2 beruht aus dieser Sicht nur auf der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen 1,2-Dicarbonyl und Naphthylen/Phenylensubstituent, die eine Donator/Akzeptor-Wechselwirkung ist, im Unterschied zur Wechselwirkung zwischen Chelat-Chromophor und Naphthylen/Phenylensubstituent.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben und Geräte

Zu allgemeinen Angaben und Geräten vgl. [4].

3.2. 4-Dialkylamino-1,2-anthracinone **3A–D**

Die Lösung von 2,48 g (8 mmol) 1,2-anthracinon-4-sulfonsaurem Natrium (**1**) [3] in 50 ml H₂O wird nach Zugabe von 8 mmol Dialkylamin **2A–D** 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 420 mg Natriumcarbonat wird das ausgefallene **3** abgesaugt und sc mit CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1) aufgearbeitet.

3.2.1. 4-Dimethylamino-1,2-anthracinon (**3A**)

Ausbeute: 780 mg (39%) orange Kristalle vom Schmp. 172 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂/CH₃OH. Dc (CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1)): R_f = 0,74. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 251 (M⁺, 6), 237 (41), 236 (3), 223 (40), 208 (24), 152 (50), 126 (63), 57 (77), 45 (67), 43 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2950, 1685, 1620, 1600, 1590, 1540, 1465, 1435, 1400. ¹H-NMR

(CDCl₃, δ, ppm): 3,26 (s, 6H, N-CH₃); 6,09 (s, 1H, 3-H); 7,61–7,68 (m, 2H, 6 und 7-H); 7,90 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 7,98 (d, ³J = 7,5 Hz, 5 oder 8-H); 8,04 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,63 (s, 1H, 9 oder 10-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 287 (4,39), 415 (3,77). C₁₆H₁₃NO₂ (251,3)

3.2.2. 4-Diethylamino-1,2-anthracinon (3B)

Ausbeute: 920 mg (41%) orange Kristalle vom Schmp. 131 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1). Dc (CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1)): R_f = 0,76. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 279 (M⁺, 3), 185 (7), 149 (3), 119 (2), 94 (4), 93 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3045, 2980, 2925, 2860, 1690, 1610, 1565, 1535, 1490, 1465, 1445, 1425, 1390. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 1,31 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₃); 3,61 (q, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₃); 6,01 (s, 1H, 3-H); 7,69–7,74 (m, 2H, 6 und 7-H); 8,13 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,17–8,20 (m, 2H, arom.AT.); 8,05 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,56 (s, 1H, 9 oder 10-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 289 (4,44), 421 (3,85). C₁₈H₁₇NO₂ (279,3)

3.2.3. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon (3A) [4]

3.2.4. 4-Di-butylamino-1,2-anthracinon (3D)

Ausbeute: 1020 mg (38%) orange Kristalle vom Schmp. 118 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1). Dc (CH₂Cl₂/CH₃OH (10 + 1)): R_f = 0,84. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 335 (M⁺, 2), 278 (4), 253 (14), 211 (20), 210 (25), 198 (24), 197 (15), 167 (19), 154 (31), 149 (74), 129 (13), 127 (16), 126 (56), 86 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3060, 2980, 2920, 2870, 1690, 1620, 1565, 1535, 1465, 1445, 1410, 1370. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 0,90 (t, ³J = 7,2 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,31–1,37 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,39–1,74 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,57 (t, ³J = 7,4 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 6,01 (s, 1H, 3-H); 7,69–7,73 (m, 2H, 6 und 7-H); 8,13 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,18–8,20 (m, 2H, arom.AT.); 8,06 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,56 (s, 1H, 9 oder 10-H). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 289 (4,34), 421 (3,71). C₂₂H₂₅NO₂ (335,4)

3.3. 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon-1-arylhydrazone 5

a: Die Lösung von 1 mmol Arylhydrazine **4a–e** in 5 ml CH₃OH und 1 ml H₂SO₄ konz. bzw. 1 mmol Arylhydrazin **4f** in 3 ml H₂O und 2 ml H₂SO₄ konz. wird bei RT portionsweise zur Lösung von 1 mmol 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon **3A–D** in 30 ml CH₃OH gegeben. Nach 6 h Rühren bei RT werden die Reaktionsansätze von **4a/b** dreimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und nach Waschen mit H₂O, Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen sc mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet.

Die braunschwarzen Niederschläge der Reaktionsansätze von **4c–f** werden nach 6 h durch Zugabe von 100 ml H₂O vervollständigt, abgesaugt, mit H₂O gewaschen und nach Trocknen mit Na₂SO₄ sc mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet.

b: Die Lösung von 2 mmol 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon **3A–D** in 30 ml DMSO wird portionsweise mit der Lösung von 2 mmol Arylhydrazin **4a–f** in 30 ml DMSO und 1 ml HCl konz. versetzt. Nach 6 h Rühren bei RT und Zugabe von 200 ml H₂O wird der braunschwarze Niederschlag abgesaugt, mit H₂O gewaschen und nach Trocknen mit Na₂SO₄ sc mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet.

3.3.1. 4-Dimethylamino-1,2-anthracinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (5Af)

Ausbeute: 180 mg (42% nach a), 500 mg nach b) rote Kristalle vom Schmp. 282 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,17. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 431 (M⁺, 2), 400 (9), 399 (31), 378 (18), 263 (17), 262 (69), 251 (32), 250 (48), 235 (65), 184 (23), 183 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3420, 3100, 2920, 1610, 1580, 1490, 1330. UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 307 (4,16, 375 (4,22), 477 (4,46). Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums scheidet an der geringen Löslichkeit von **5Af**. C₂₂H₁₇N₅O₅ (431,4)

3.3.2. 4-Diethylamino-1,2-anthracinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (5Bf)

Ausbeute: 180 mg (39% nach a), 480 mg (52% nach b), rote Kristalle vom Schmp. 275 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,30. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 459 (M⁺, 3), 427 (1), 304 (68), 289 (31), 279 (26), 278 (41), 276 (29), 250 (40), 249 (82), 221 (15), 184 (18), 183 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3440, 3110, 2970, 2930, 2870, 1615, 1580, 1490, 1450, 1400, 1355. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,37 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃); 3,58 (q, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₃); 6,13 (s, 1H, 3-H); 7,55–7,61 (m, 2H, 6 und 7-H); 7,89 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,00 (d, ³J = 7,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,15 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,44–8,48 (m, 2H, 5' und 6'-H); 8,72 (s, 1H, 9 oder 10-H); 9,13 (s, 1H, 3'-H); 16,52 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 307 (4,18), 377 (4,27), 480 (4,53). C₂₄H₂₁N₅O₅ (459,5)

3.3.3. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-(phenylhydrazon) (5Ca)

Ausbeute: 160 mg (40% nach a), 420 mg (53% nach b), rote Kristalle vom Schmp. 83 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,74. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 397 (M⁺, 10), 223 (8), 205 (7), 196 (10), 170 (29), 166 (12), 149 (100), 141 (20). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2930, 2870, 1600, 1585, 1575, 1510, 1460, 1370. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,93 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,68–1,77 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,40 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,16 (s, 1H, 3-H); 7,11 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.AT.); 7,40–7,58 (m, 6H, arom.AT.); 7,89 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 7,99 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,24 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,82 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,70 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 259 (4,54), 326 (4,15), 376 (4,21), 487 (4,47). C₂₆H₂₇N₃O (397,5)

3.3.4. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-[(4-methylphenyl)hydrazon] (5Cb)

Ausbeute: 170 mg (41% nach a), 430 mg (52% nach b), rote Kristalle vom Schmp. 73 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,77. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 411 (M⁺, 100), 410 (14), 388 (21), 359 (17), 316 (20), 286 (20), 168 (48), 166 (97), 149 (33), 131 (83). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2920, 2870, 1680, 1600, 1575, 1510, 1365. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,92 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,68–1,75 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 2,37 (s, 3H, arom.AT. CH₃); 3,38 (t, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,17 (s, 1H, 3-H); 7,22 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 7,42–7,54 (m, 4H, arom.AT.); 7,89 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 7,98 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,24 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,80 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,78 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 274 (4,47), 378 (4,07), 494 (4,32). C₂₇H₂₉N₃O (411,6)

3.3.5. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-[(4-bromphenyl)hydrazon] (5Cc) [4]

3.3.6. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (5Cd)

Ausbeute: 190 mg (43% nach a), 460 mg (52% nach b), rote Kristalle vom Schmp. 182 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,49. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 442 (M⁺, 28), 346 (11), 307 (11), 306 (33), 294 (16), 293 (78), 264 (41), 138 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2930, 2870, 1600, 2585, 1580, 1510, 1485, 1450, 1400. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,95 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,74–1,79 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,46 (t, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,07 (s, 1H, 3-H); 7,48–7,59 (m, 4H, arom.AT.); 7,88 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 7,99 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,10 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,16 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,24 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 8,72 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,75 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 327 (4,34), 395 (4,34), 499 (4,75). C₂₆H₂₆N₄O₃ (552,5)

3.3.7. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (5Ce)

Ausbeute: 190 mg (43% nach a), 480 mg (54% nach b), rote Kristalle vom Schmp. 125 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,36. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 442 (M⁺, 35), 425 (15), 389 (18), 388 (83), 360 (26), 359 (100), 317 (32), 194 (56). IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2960, 2930, 2870, 1600, 1570, 1500, 1480, 1445, 1400, 1365. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,93 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,74–1,77 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,40 (t, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,11 (s, 1H, 3-H); 7,01–7,05 (dd, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.AT.); 7,45–7,68 (m, 2H, arom.AT.); 7,66 (dd, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.AT.); 7,84 (d, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.AT.); 7,94 (d, ³J = 8,0 Hz, arom.AT.); 8,11 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,21 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, arom.AT.); 8,36 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, arom.AT.); 8,69 (s, 1H, 9 oder 10-H); 16,25 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 326 (4,26), 376 (4,24), 501 (4,58). C₂₆H₂₆N₄O₃ (552,5)

3.3.8. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (5Cf) [4]

3.4. 4-Dialkylamino-1,2-anthracinon-2-arylhydrazone 6

3.4.1. 4-Dimethylamino-1,2-anthracinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (6Af)

Ausbeute: 250 mg (29% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 137 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,87. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 431 (M⁺, 5), 392 (87), 391 (100), 389 (21), 279 (34), 261 (11), 240 (18), 238 (79), 233 (10), 222 (69). IR (KBr, cm⁻¹): 3440, 3100, 2950, 2920, 620, 1600, 1590, 1580, 1570, 1560, 1510, 1490, 1410, 1355. UV-Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 375 (4,56), 566 (4,25). Die Aufnahme eines ¹H-NMR Spektrums scheidet an der geringen Löslichkeit von **6Af**. C₂₂H₁₇N₅O₅ (431,4)

3.4.2. 4-Diethylamino-1,2-anthracinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (6Bf)

Ausbeute: 270 mg (29% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 280 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,91. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 459 (M⁺, 18), 427 (17), 306 (10), 290 (11), 276 (25), 265 (36), 251 (33), 250 (100), 235 (23), 222 (64), 195 (25). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3110, 2960, 2930, 1620, 1610, 1570, 1490, 1460, 1445, 1410, 1330. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,22 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,31 (q, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,48 (s, 1H, 3-H); 7,59 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.); 7,66 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.); 7,97 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, arom.); 8,06 (d, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.); 8,25 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,40–8,42 (m, 2H, arom.); 9,01 (s, 1H, 9 oder 10-H); 9,14 (s, 1H, 3'-H); 15,90 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 275 (4,40), 385 (4,52), 569 (4,41). C₂₄H₂₁N₅O₅ (459,5)

3.4.3. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-(phenylhydrazon) (6Ca)

Ausbeute: 260 mg (33% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 111 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,96. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 397 (M⁺, 5), 386 (10), 364 (6), 333 (4), 305 (7), 258 (9), 256 (35), 221 (50), 177 (12), 163 (23), 149 (20), 57 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2920, 2860, 1675, 1630, 1595, 1580, 1510, 1455, 1330. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,92 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,59–1,66 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,10 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,67 (s, 1H, 3-H); 7,12 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, 4'-H); 7,40 (dd, ³J = 7,5 Hz, 2H, 3' und 5'-H); 7,49–7,53 (m, 3H, arom.); 7,61 (dd, ³J = 8,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,98 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,06 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,44 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,96 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,37 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 252 (4,68), 274 (4,48), 373 (4,33), 549 (4,15). C₂₆H₂₇N₃O (397,5)

3.4.4. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-[(4-methylphenyl)hydrazon] (6Cb)

Ausbeute: 280 mg (34% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 126 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,96. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 411 (M⁺, 66), 382 (15), 298 (19), 279 (34), 252 (43), 239 (36), 222 (44), 210 (45), 209 (29), 208 (100), 178 (70), 152 (49). IR (KBr, cm⁻¹): 3440, 3050, 2960, 2930, 2860, 1675, 1630, 1605, 1595, 1510, 1460, 1330. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,92 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,58–1,63 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 2,37 (s, 3H, CH₃); 3,09 (t, ³J = 7,0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,68 (s, 1H, 3-H); 7,21 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 7,41 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 7,51 (dd, ³J = 8,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,60 (dd, ³J = 8,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,96 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,06 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,45 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,97 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,51 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 274 (4,41), 381 (4,24), 553 (4,06). C₂₇H₂₉N₃O (411,6)

3.4.5. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-[(4-bromphenyl)hydrazon] (6Cc)

Ausbeute: 320 mg (34% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 130 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,95. MS (C.I.) m/z (rel. Int., für ⁸¹Br): 477 (M⁺, 100), 448 (22), 446 (22), 283 (28), 279 (32), 239 (43), 210 (21), 209 (65), 180 (65). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2920, 2860, 1675, 1630, 1590, 1580, 1570, 1510, 1460, 1440, 1380. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,92 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,60–1,65 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,10 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,61 (s, 1H, 3-H); 7,37 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 7,48–7,55 (m, 3H, arom.); 7,62 (dd, ³J = 8,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,96 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,05 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,42 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,94 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,24 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 252 (4,58), 274 (4,36), 374 (4,22), 554 (4,04). C₂₆H₂₆N₃BrO (477,4; ⁸¹Br)

3.4.6. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (6Cd)

Ausbeute: 310 mg (35% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 259 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,91. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 442 (M⁺, 65), 414 (10), 279 (30), 167 (35), 149 (64), 113 (19), 111 (28), 97 (41), 71 (61), 57 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3050, 2960, 2930, 2870, 1600, 1575, 1510, 1460, 1440, 1325. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm):

0,93 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,62–1,68 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,15 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,53 (s, 1H, 3-H); 7,48 (d, ³J = 8,8 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 7,56 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,64 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H); 7,97 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,05 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 5 oder 8-H); 8,24 (d, ³J = 9,3 Hz, 2H, 2' und 6'-H oder 3' und 5'-H); 8,34 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,90 (s, 1H, 9 oder 10-H); 14,97 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 389 (4,54), 562 (4,42). C₂₆H₂₆N₄O₃ (442,5)

3.4.7. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (6Ce)

Ausbeute: 310 mg (35% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 166 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,91. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 442 (M⁺, 3), 401 (5), 391 (3), 387 (15), 194 (61), 193 (100), 178 (15), 118 (21). IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2960, 2930, 2870, 1640, 1610, 1570, 1485, 1460, 1410, 1335. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,94 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,64–1,69 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,16 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,55 (s, 1H, 3-H); 7,07 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.); 7,52–7,65 (m, 3H, arom.); 7,95 (d, ³J = 8,0 Hz, arom.); 8,04 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, arom.); 8,26–8,31 (m, 3H, arom.); 9,02 (s, 1H, 9 oder 10-H); 15,83 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 276 (4,47), 365 (4,28), 563 (4,24). C₂₆H₂₆N₄O₃ (442,5)

3.4.8. 4-Di-n-propylamino-1,2-anthracinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (6Cf)

Ausbeute: 290 mg (30% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 285 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,93. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 487 (M⁺, 14), 458 (27), 455 (11), 427 (13), 396 (10), 264 (16), 220 (16), 180 (22), 152 (18), 43 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3120, 2960, 2920, 1610, 1600, 1580, 1570, 1510, 1490, 1460, 1405, 1335. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,96 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 1,65–1,72 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 3,22 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃); 6,48 (s, 1H, 3-H); 7,59 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.); 7,66 (dd, ³J = 7,0 Hz, 1H, arom.); 7,96 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, arom.); 8,05 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, arom.); 8,26 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,40 (bs, 2H, arom.); 8,99 (s, 1H, 9 oder 10-H); 9,19 (s, 1H, 3'-H); 15,87 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 275 (4,38), 387 (4,51), 574 (4,40). C₂₆H₂₅N₅O₅ (487,5)

3.4.9. 4-Di-n-butylamino-1,2-anthracinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (6Df)

Ausbeute: 320 mg (31% nach b) blaue Kristalle vom Schmp. 270 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,94. MS (C.I.) m/z (rel. Int.): 515 (M⁺, 16), 388 (19), 345 (13), 335 (18), 291 (34), 278 (39), 277 (40), 183 (32), 153 (17), 69 (22), 55 (40), 41 (100). IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 3100, 2950, 2920, 2860, 1620, 1590, 1570, 1520, 1490, 1460, 1410, 1355, 1335. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,93 (t, ³J = 7,0 Hz, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,34–1,40 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,62–1,68 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,26 (t, ³J = 7,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 6,47 (s, 1H, 3-H); 7,59 (dd, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.); 7,66 (dd, ³J = 7,5 Hz, 1H, arom.); 7,96 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, arom.); 8,05 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, arom.); 8,23 (s, 1H, 9 oder 10-H); 8,39–8,40 (bs, 2H, arom.); 8,99 (s, 1H, 9 oder 10-H); 9,19 (s, 1H, 3'-H); 15,90 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 276 (4,38), 386 (4,50), 576 (4,39). C₂₈H₂₉N₅O₅ (515,6)

Literatur

- 1 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **50**, 112 (1995)
- 2 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie, im Druck
- 3 Fieser, L. F.: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 465 (1928)
- 4 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie, im Druck
- 5 Griffiths, J.: Colour and Constitution of Organic Molecules, 1. Aufl., S. 173, London 1976
- 6 Grundmann, C. in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 1. Aufl., Bd. VII/3b, S. 183, Stuttgart 1979

Eingegangen am 24. Juni 1998
Angenommen am 15. Juli 1998

Prof. Dr. H.-J. Kallmayer
Postfach 1180
D-66041 Saarbrücken