

4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone

H.-J. KALLMAYER und U. BOCK

2-Naphthol (**5**) und seine Derivate **4**, **6** und **11** werden mit den Aryldiazoniumsalzen **10a–f** zu den Chelaten **1–3**, **7** und **9** gekuppelt. Die formale Hydrierung von **1** zu **3** und von **2** zu **7** zeigt einen deutlichen hypsochromen Effekt.

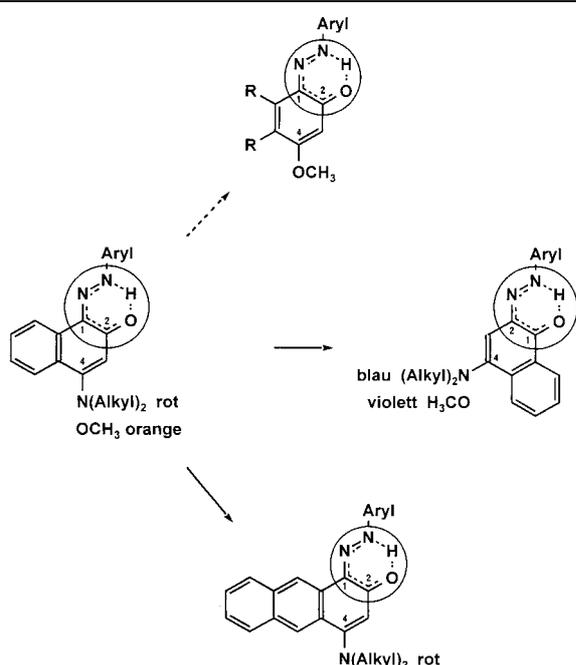
4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthoquinone-1-arylhydrazones

2-Naphthol (**5**) and its derivatives **4**, **6** and **11** are coupled with the aryldiazonium salts **10a–f** to give the chelates **1–3**, **7** and **9**. The formal hydrogenation of **1** to **3** and of **2** to **7** results in a significant hypsochromic shift.

1. Einleitung

Die rote Farbe der 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone kann auf die Wechselwirkung des in Schema 1 kreismarkierten Chelat-Akzeptors mit dem Phenyl- und dem Enamin-Donator zurückgeführt werden. Beim Übergang zu den entsprechenden, orangen 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazonen entspricht der Farbwechsel von rot nach orange der geringeren Donatorkapazität des Enolmethylethers im Vergleich zu der des Enamins. Beim Wechsel zu den 4-Dialkylamino-1,2-anthrachinon-1-arylhydrazonen bleibt augenscheinlich die rote Farbe erhalten, doch zeigen die Elektronenspektren eine bathochrome Verschiebung der farbgebenden Absorptionsmaxima von 20 nm, die auf die höhere Donatorkapazität des Naphthylen-Donators im Vergleich zu der des Phenyl-Donators zurückgeführt wird [1–3]. Diese Überlegungen gelten sinngemäß auch für die blauen 4-Dialkylamino-1,2-naphthochinon-2-arylhydrazone und die entsprechenden, violetten 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-2-arylhydrazone in Schema 1, deren kreismarkiertes Chelat-Chromophor alternativ mit Phenyl- und Enamin-Donator verknüpft ist.

Schema 1

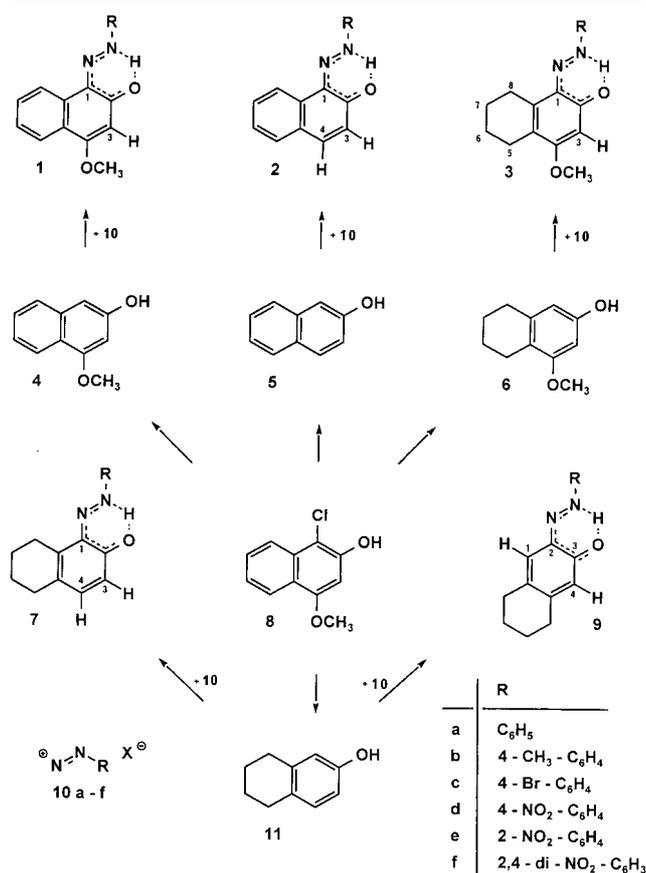


Die Beobachtungen zu Phenyl- und Naphthylen-Donator lassen für den in Schema 1 punktiert angedeuteten Übergang vom 1,2-Naphthochinon-1-arylhydrazone mit Phenyl-Donator zum 1,2-Benzochinon-1-arylhydrazone mit Ethylen-Donator eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen und farbgebenden Absorptionsmaxima erwarten. Unter diesem Aspekt wurden einige 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone hergestellt, die wir formal als dialkylierte 4-Methoxy-1,2-benzochinon-1-arylhydrazone betrachten.

2. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

Die angesprochenen 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone **1** wurden, wie in Schema 2 formuliert, hergestellt durch Kupplung der Aryldiazoniumsalze **10** mit 4-

Schema 2



Methoxy-2-naphthol (**4**), das, literaturbekannt, bei der Reduktion des 1-Chlor-4-methoxy-2-naphthols (**8**) mit Raney-Nickel entsteht [4]. Wie die Kontrolle und die Aufarbeitung dieses Reaktionsansatzes zeigen, entstehen neben **4** auch 2-Naphthol (**5**), 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthol (**11**) und 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**6**). Die chromatografische Isolierung dieser Reduktionsprodukte ist, nicht zuletzt durch deren Farblosigkeit, erschwert, weshalb die nicht getrennten Reduktionsprodukte als Gemisch mit den Aryldiazoniumsalzen **10** umgesetzt und die orangefarbenen Kupplungsprodukte **1–3**, **7** und **9** so mit Dichlormethan in der Reihenfolge **9**, **7**, **2**, **3** und **1** isoliert wurden. Die Ausbeuteangaben im experimentellen Teil beziehen sich auf die Kupplung der Aryldiazoniumsalze **10a–f** mit den einzelnen 2-Naphthol-Derivaten **4**, **5** [4], **6** [6] und **11** [5]. Die Kupplungsprodukte werden als Arylhydrazone angesprochen, obwohl wir für das Chelat eine einheitliche Elektronenverteilung annehmen, wonach Hydrazon- und Azo-Formulierung Mesomere beschreiben [1]. Die IR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit der Chelatstruktur keine NH-Signale und wenig intensive Carbonylschwingungen. In den ¹H-NMR-Spektren von **3** und **7** läßt die Lage der NH-Signale den Einfluß der Hydrierung auf das jeweilige Chelat erkennen. Die NH-Signale der aromatischen Arylhydrazone **1** liegen bei $\delta = 16,10$, die der hydrierten Arylhydrazone **3** zwischen $\delta = 15,30$ und $15,90$. Die formale Hydrierung von **2** zu **7** verschiebt die NH-Signale sogar von $\delta = 16,03–16,28$ nach $\delta = 13,44$ to $13,68$. In diese Überlegungen können die 2-Nitro- und 2,4-Dinitrophenylhydrazone **e** und **f** nicht einbezogen werden, weil deren 2-ständige Nitrogruppe die NH-Funktion zusätzlich chelatisiert. Die NH-Signale von **7d–f** zwischen

Tabelle 1: Farbgebende Absorptionsmaxima der Arylhydrazone 1 und 3

	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	$\Delta\lambda$ (nm)
a	459 (4,36)	390 (4,11)	69
b	467 (4,48)	397 (4,26)	70
c	462 (4,46)	395 (4,31)	67
d	466 (4,50)	405 (4,35) [468 nm]	61
e	476 (4,24)	385 (4,72) [472 nm]	91
f	459 (4,52)	406 (4,34)	53

	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)
1	532 (3,90)

$\delta = 13,61$ und $13,85$ und die von **9d–f** zwischen $\delta = 12,17$ und $12,97$ zeigen, daß auch die isomere Alkylierung das Chelat beeinflusst. Die Formulierung der Isomeren **7** und **9** in Schema 2 orientiert sich am kreismarkierten Chelat als Grundkörper. Auf diese Weise kommt die unterschiedliche Alkylsubstitution der 1,2-Benzochinonarylhydrazone zum Ausdruck, die auch einen erkennbaren Einfluß auf die Farbe von **7** und **9** hat, was im Hinblick auf die eingangs geführte Diskussion der chromophoren Strukturelemente von Interesse ist.

Wie die längstwelligen und farbgebenden Absorptionsmaxima der Arylhydrazone **1** und **3** in Tabelle 1 zeigen, bewirkt der Phänylen-Ethylen-Austausch eine hypsochrome Verschiebung von 50 bis 90 nm, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die des Überganges von den 4-Methoxy-1,2-anthracinon-1-arylhydrazonen zu **1**. Die in Klammer angegebenen Absorptionsmaxima von **3d** und **e** sind auf die leichte Dehydrierbarkeit zu **1d** und **e** zurückzuführen.

Die farbgebenden Absorptionsmaxima der Arylhydrazone **2** und **7** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigt, daß der gleiche Phänylen-Ethylen-Austausch bei diesen nicht methoxysubstituierten Arylhydrazonen einen deutlich größeren hypsochromen Effekt bewirkt, der zwischen 120 und 150 nm liegt.

Tabelle 2: Farbgebende Absorptionsmaxima der Arylhydrazone 2 und 7

	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	$\Delta\lambda$ (nm)
a	479 (4,13)	343 (4,21)	136
b	482 (4,23)	347 (4,27)	135
c	479 (4,18)	350 (4,39)	129
d	486 (4,41)	364 (4,38)	122
e	501 (4,26)	358 (4,12)	143
f	479 (4,27)	329 (3,89)	150

Tabelle 3: Längstwellige Absorptionsmaxima der Arylhydrazone 7 und 9

	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (nm) (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)
d	364 (4,38)	357 (4,29)
e	358 (4,12)	344 (3,99)
f	329 (3,89)	382 (4,08)
	[480 nm]	[480 nm]

Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Arylhydrazone **7** und **9d–f** in Tabelle 3 lassen einen Einfluß der isomeren Alkylsubstitution auf die Farbe erkennen. Die Effekte sind jedoch deutlich geringer und nicht einheitlich.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben und Geräte [2]

3.2. Arylhydrazone 1–3, 7 und 9

Die Lösung von 3 mmol **10** entsprechendem Arylamin in 10 ml HOAc und 2 ml Salzsäure konz. wird bei 0 °C tropfenweise mit der Lösung von 3 mmol (207 mg) NaNO₂ versetzt. Zur Diazotierung des 2,4-Dinitranilins werden 3 mmol (550 mg) von diesem in 10 ml siedender HOAc gelöst, auf 100 g Eis gegossen und abgesaugt. Der noch feuchte Niederschlag wird in 5 ml H₂SO₄ konz. und 5 ml H₂O eingetragen und bei 0 °C mit der gekühlten Lösung von 3 mmol (207 mg) NaNO₂ in 5 ml H₂O versetzt. Die Suspension des jeweiligen Aryldiazoniumsalzes **10a–f** wird unter N₂ bei 5 °C zur Lösung von 3 mmol **4**, **5**, **6** oder **11** in 50 ml H₂O und 30 ml wäßrige Natronlauge getropft. **1–3**, **7** und **9** werden i. Vak. abgesaugt, getrocknet und sc aufgearbeitet.

3.2.1. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone 1

3.2.1.1. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-(phenylhydrazon) (**1a**) [4]

3.2.1.2. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(4-methylphenyl)hydrazon] (**1b**)
Ausbeute: 430 mg (49%) rote Kristalle vom Schmp. 172 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,55. IR (KBr, cm⁻¹): 3030, 1610, 1600, 1585, 1565, 1500. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 2,37 (s, 3H, C–CH₃), 3,99 (s, 3H, O–CH₃), 6,11 (s, 1H, 3-H), 7,22 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 7,37 (dd, ³J = 8,0 Hz, 1H, 6 oder 7-H), 7,52 (dd, ³J = 7,0 Hz, 6 oder 7-H), 7,46–7,55 (m, 2H, arom.), 7,95 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H), 8,39 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H), 16,27 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 319 (3,83), 467 (4,48).
C₁₈H₁₆N₂O₂ (296,3)

3.2.1.3. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(4-bromphenyl)hydrazon] (**1c**)

Ausbeute: 520 mg (49%) orange Kristalle vom Schmp. 205 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,60. IR (KBr, cm⁻¹): 3070, 1610, 1600, 1585, 1565, 1500. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 4,01 (s, 3H, O–CH₃), 6,08 (s, 1H, 3-H), 7,37–7,44 (m, 3H, arom.), 7,50–7,56 (m, 3H, arom.), 7,95 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H), 8,35 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, 5 oder 8-H), 16,10 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 306 (3,86), 462 (4,46).
C₁₇H₁₃N₂BrO₂ (362,3; 360,3)

3.2.1.4. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (**1d**) [3]

3.2.1.5. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (**1e**) [3]

3.2.1.6. 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**1f**) [3]

3.2.2. 1,2-Naphthochinon-1-arylhydrazone 2

3.2.2.1. 1,2-Naphthochinon-1-(phenylhydrazon) (**2a**) [7]

3.2.2.2. 1,2-Naphthochinon-1-[(4-methylphenyl)hydrazon] (**2b**) [7]

3.2.2.3. 1,2-Naphthochinon-1-[(4-bromphenyl)hydrazon] (**2c**) [7]

3.2.2.4. 1,2-Naphthochinon-1-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (**2d**) [7]

3.2.2.5. 1,2-Naphthochinon-1-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (**2e**) [7]

3.2.2.6. 1,2-Naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**2f**) [8]

3.2.3. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone 3

3.2.3.1. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-(phenylhydrazon) (**3a**)

Ausbeute: 70 mg (8%) rote Kristalle vom Schmp. 157 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,66. IR (KBr, cm⁻¹): 3040, 1610, 1595, 1580, 1500. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,75–1,83 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,54 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,08 (t, ³J = 5,6 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,85 (s, 3H, O–CH₃), (s, 1H, 3-H), 7,31 (dd, ³J = 7,5 Hz, 1H, 4'-H), 7,44 (dd, ³J = 7,5 Hz, 2H, 3' und 5'-H), 7,69 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2' und 6'-H), 15,60 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 390 (4,11).
C₁₇H₁₈N₂O₂ (286,4)

3.2.3.2. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-methylphenyl)hydrazon] (**3b**)

Ausbeute: 70 mg (8%) rote Kristalle vom Schmp. 170 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,69. IR (KBr, cm⁻¹): 3020, 1615, 1605, 1590, 1580, 1505. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,77–1,79 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,38 (s, 3H, C–CH₃), 2,53 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,09 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,83 (s, 3H, O–CH₃), 6,17 (s, 1H, 3-H), 7,24 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 7,59 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 15,37 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 258 (3,94), 397 (4,26).
C₁₈H₂₀N₂O₂ (300,4)

3.2.3.3. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-bromphenyl)hydrazon] (**3c**)

Ausbeute: 70 mg (6%) rote Kristalle vom Schmp. 166 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,74. IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 1610, 1605, 1585, 1500. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,75–1,78 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,53 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,03 (t, ³J = 5,6 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,86 (s, 3H, O–CH₃), 6,15 (s, 1H, 3-H), 7,42 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 7,75 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 15,40 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 395 (4,31).
C₁₇H₁₇N₂BrO₂ (366,3; 364,3)

3.2.3.4. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (**3d**)

Ausbeute: 70 mg (7%) rote Kristalle vom Schmp. 212 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,51. IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 1620, 1600, 1590, 1580. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,75–1,78 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,46 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 2,86 (t, ³J = 5,6 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,85 (s, 3H, O–CH₃), 5,95 (s, 1H, 3-H), 7,59 (d, ³J = 8,8 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 8,24 (d, ³J = 8,24 (d, ³J = 8,8 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 15,90 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 405 (4,35), 468 (4,41).
C₁₇H₁₇N₃O₄ (335,3)

3.2.3.5. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (**3e**)

Ausbeute: 72 mg (7%) rote Kristalle vom Schmp. 166 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,29. IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 1630, 1605, 1590, 1570. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,75–1,78 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,46 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 2,83 (t, ³J = 5,6 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,84 (s, 3H, O–CH₃), 5,92 (s, 1H, 3-H), 7,18 (dd, ³J = 8,5 Hz, 1H, 4', 5'-H), 7,66 (dd, ³J = 8,5 Hz, 1H, 4', 5'-H), 8,23 (m, 2H, 3', 6'-H), 16,68 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 385 (4,72), 472 (4,17).
C₁₇H₁₇N₃O₄ (335,3)

3.2.3.6. 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**3f**)

Ausbeute: 80 mg (7%) rote Kristalle vom Schmp. 256 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,43. IR (KBr, cm⁻¹): 3060, 1630, 1615, 1600, 1590, 1580. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,77–1,79 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,48 (t, ³J = 5,3 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 2,78 (t, ³J = 5,3 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,86 (s, 3H, O–CH₃), 5,86 (s, 1H, 3-H), 8,35 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, 6'-H), 8,45 (d, ³J = 8,8 Hz, 1H, 5'-H), 9,19 (s, ⁴J = 2,7 Hz, 1H, 3'-H), 16,30 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 406 (4,34).
C₁₇H₁₆N₄O₆ (372,3)

3.2.4. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone 7

3.2.4.1. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-(phenylhydrazon) (**7a**)

Ausbeute: 80 mg (11%) rote Kristalle vom Schmp. 55 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,89. IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 1600, 1490, 1480. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,75–1,78 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,53 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,03 (t, ³J = 5,6 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,86 (s, 3H, O–CH₃), 6,15 (s, 1H, 3-H), 7,42 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 7,75 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 15,40 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{max} (log ε) = 343 (4,21).
C₁₇H₁₇N₂BrO₂ (366,3; 364,3)

3.2.4.2. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-methylphenyl)hydrazon] (**7b**)

Ausbeute: 90 mg (11%) rote Kristalle vom Schmp. 107 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. Dc (CH₂Cl₂): R_f = 0,87. IR (KBr, cm⁻¹): 3040, 1600, 1570, 1500, 1480. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,82–1,87 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,43 (s, 3H, C–CH₃), 2,75 (t, ³J = 6,2 Hz, 5 oder 8-H), 3,27 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, 5 oder 8-H), 6,77 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,07 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,29 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, 2', 6'-H)

oder 3', 5'-H), 7,74 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 13,68 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 347 (4,27).
C₁₇H₁₈N₂O (266,3)

3.2.4.3. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-bromphenyl)hydrazon] (7c)

Ausbeute: 80 mg (8%) rote Kristalle vom Schmp. 123 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,87. IR (KBr, cm⁻¹): 3020, 1595, 1570, 1485. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,79–1,84 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,72 (t, $^3J = 6,2$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,20 (t, $^3J = 6,2$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 6,75 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,06 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,59 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 7,67 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 13,44 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 350 (4,39).
C₁₆H₁₅N₂BrO (332,3; 330,3)

3.2.4.4. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (7d)

Ausbeute: 80 mg (9%) rote Kristalle vom Schmp. 146 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,89. IR (KBr, cm⁻¹): 3040, 1610, 1585, 1520, 1490. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,81–1,87 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,74 (t, $^3J = 5,8$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,23 (t, $^3J = 5,8$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 6,79 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,15 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,92 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 8,35 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 13,61 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 364 (4,38).
C₁₆H₁₅N₃O₃ (297,3)

3.2.4.5. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (7e)

Ausbeute: 80 mg (9%) rote Kristalle vom Schmp. 158 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,72. IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 1600, 1570, 1515, 1480. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,83–1,87 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,69 (t, $^3J = 5,3$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 3,17 (t, $^3J = 5,3$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 6,76 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,12 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,50 (dd, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 4' oder 5'-H), 7,71 (dd, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 4' oder 5'-H), 7,99 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, 3' oder 6'-H), 8,09 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, 3' oder 6'-H), 13,85 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 358 (4,1).
C₁₆H₁₅N₃O₃ (297,3)

3.2.4.6. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (7f)

Ausbeute: 90 mg (9%) rote Kristalle vom Schmp. 202 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,69. IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 1625, 1610, 1590, 1580, 1520. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,81–1,84 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,57 (t, $^3J = 5,8$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 2,92 (t, $^3J = 5,6$ Hz, 2H, 5 oder 8-H), 6,57 (d, $^3J = 9,8$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 7,09 (d, $^3J = 9,3$ Hz, 1H, 3 oder 4-H), 8,34 (d, $^3J = 9,3$ Hz, 1H, 6'-H), 8,50 (s, $^3J = 9,3$, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, 5'-H), 9,12 (s, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, 3'-H), 13,85 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 329 (3,89).
C₁₆H₁₄N₄O₅ (342,3)

3.2.5. 5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-naphthochinon-2-arylhydrazon 9

3.2.5.1. 5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-naphthochinon-3-[(4-nitrophenyl)hydrazon] (9d)

Ausbeute: 30 mg (3%) rote Kristalle vom Schmp. 145 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,91. IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 1630, 1605, 1515, 1485. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,82–1,86 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,80–2,85 (m, 4H, 5 und 8-H), 6,76 (s, 1H, 1 oder 4-H), 7,66 (s, 1H, 1 oder 4-H), 7,97 (d, $^3J = 9,3$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 8,37 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 2H, 2', 6'-H oder 3', 5'-H), 12,42 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 357 (4,29).
C₁₆H₁₅N₃O₃ (297,3)

3.2.5.2. 5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-naphthochinon-3-[(2-nitrophenyl)hydrazon] (9e)

Ausbeute: 30 mg (3%) rote Kristalle vom Schmp. 122 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,89. IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 1625, 1580, 1565, 1520, 1480. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,81–1,83 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,80–2,83 (m, 4H, 5 und 8-H), 6,76 (s, 1H, 1 oder 4-H), 7,55 (dd, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 4' oder 5'-H), 7,63 (s, 1H, 1 oder 4-H), 7,72 (dd, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 4' oder 5'-H), 7,95 (d, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 3' oder 6'-H), 8,06 (d, $^3J = 7,0$ Hz, 1H, 3' oder 6'-H), 12,17 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 344 (3,99).
C₁₆H₁₅N₃O₃ (297,3)

3.2.5.3. 5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-naphthochinon-3-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (9f)

Ausbeute: 40 mg (4%) rote Kristalle vom Schmp. 152 °C nach sc Isolierung mit CH₂Cl₂. DC (CH₂Cl₂): R_f = 0,83. IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 1610, 1600, 1570, 1520, 1485. ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 1,81–1,83 (m, 4H, 6 und 7-H), 2,81–2,83 (m, 4H, 5 und 8-H), 6,74 (s, 1H, 1 oder 4-H), 7,51 (s, 1H, 1 oder 4-H), 8,21 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 6'-H), 8,53 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1H, 5'-H), 8,89 (s, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, 3'-H), 12,97 (bs, 1H, OH/NH). UV/Vis (CH₂Cl₂, nm): λ_{\max} (log ϵ) = 382 (4,08).
C₁₆H₁₄N₄O₅ (342,3)

Literatur

- 1 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **53**, 307 (1998)
- 2 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **53**, 418 (1998)
- 3 Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **54**, 166 (1999)
- 4 Iskander, G. M.; Sarrag, S. A.; Stansfiel, F.: J. Chem. Soc. (C) 1701 (1970)
- 5 Morley, J.; Woolsey, N.: J. Org. Chem. **57**, 6487 (1992)
- 6 Schroeter, G.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1040 (1938)
- 7 Mustroph, H.; Marx, J.; Epperlein, J.: Acta polymerica **34**, 336 (1983)
- 8 Bachmann, B.; Hokama, T.: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4370 (1957)

Eingegangen am 14. August 1998
Angenommen am 15. September 1998

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