

## 6-/7-Methoxy-1,2-naphthochinon-Chromophore

H.-J. KALLMAYER und U. BOCK

6-Methoxy- und 7-Methoxy-1,2-naphthochinone **4** und **7** sowie deren 1- und 2-Arylhadrazone **2**, **5** und **3**, **6** werden synthetisiert. Der Einfluß der Methoxy-Substituenten auf die Farbe der nicht methoxysubstituierten Chromophore wird diskutiert.

### 6-/7-Methoxy-1,2-naphthoquinone-chromophores

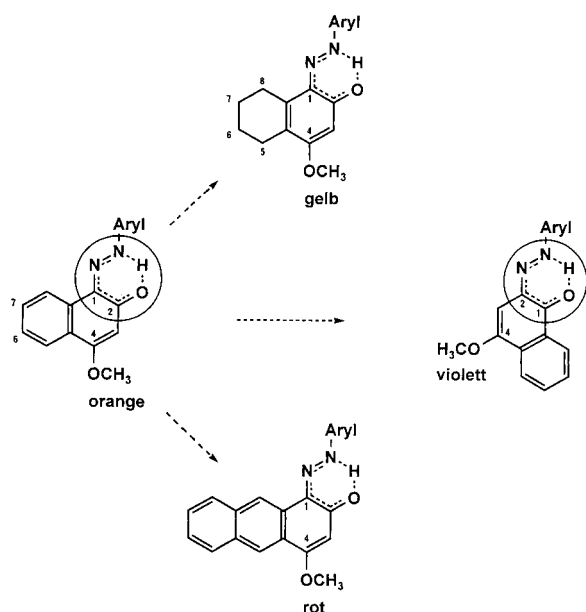
6-Methoxy- and 7-methoxy-1,2-naphthoquinones **4** and **7** and their 1- and 2-arylhydrazones **2**, **5** and **3**, **6** are synthesized. The influence of methoxy substituents on the colour of the non methoxylated chromophores is discussed.

### 1. Einleitung

Die orange Farbe der 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone beruht letztlich auf der Wechselwirkung des in Schema 1 kreismarkierten Chelat-Akzeptors mit dem Phenylen- und dem Enolether-Donator. Beim Übergang zu den entsprechenden, roten 4-Methoxy-1,2-anthrachinon-1-arylhydrazonen ist der Farbwechsel von orange nach rot auf die höhere Donorkapazität des Naphthylen-Donators im Vergleich zu der des Phenylen-Donators zurückzuführen. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazone, die wir formal als dialkylierte 1,2-Benzochinon-1-arylhydrazone auffassen, haben eine gelbe Farbe, die der geringeren Donorkapazität des Ethylen-Donators, im Vergleich zu der des Phenylen-Donators, entspricht. Diese Überlegungen gelten sinngemäß auch für die violetten 4-Methoxy-1,2-naphthochinon-2-arylhydrazone in Schema 1, deren kreismarkiertes Chelat-Chromophor alternativ mit Phenylen- und Enolether-Donator verknüpft ist [1–3].

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit den in Schema 1 angedeuteten 6- und 7-Methoxy-1,2-naphthochinon-Chromophoren, wobei sich der Einfluß der Methoxy-Substituenten auf die Kapazität des Phenylen-Donators auch farblich zeigen sollte.

### Schema 1



### 2. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

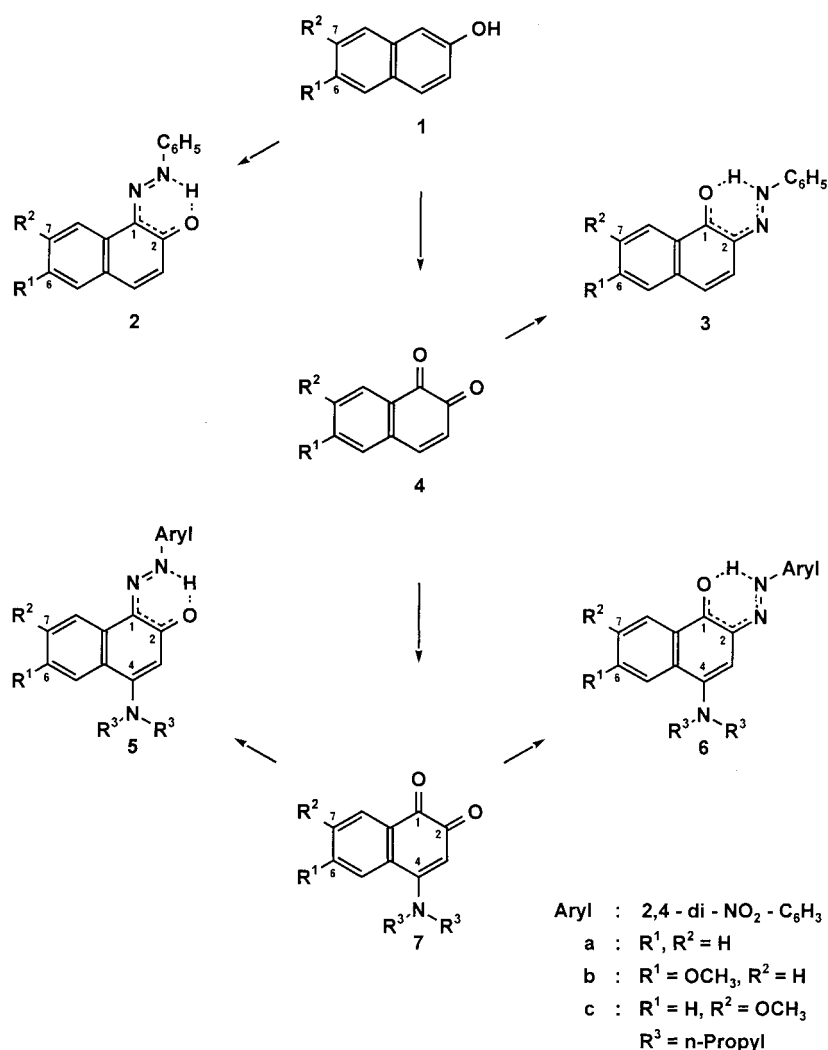
Die literaturbekannten 2-Naphthole **1a–c** kuppeln mit Phenyldiazoniumchlorid zu roten 1,2-Naphthochinon-1-arylhydrazonen **2a–c**. Zur Herstellung der isomeren Arylhidrazone **3** werden die 2-Naphthole **1** zunächst mit Frey'schem Salz oxidiert zu den entsprechenden 1,2-Naphthochinonen **4a–c**, die in saurer Lösung mit Phenylhydrazin zu den gleichfalls roten 1,2-Naphthochinon-2-arylhydrazonen **3a–c** kondensieren. Mit Di-n-propylamin reagieren die gelben 1,2-Naphthochinone **4** zu den roten 4-Amino-1,2-naphthochinonen **7a–c**, die in saurer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu den ebenfalls roten 4-Amino-1,2-naphthochinon-1-arylhydrazonen **5a–c** und zu den isomeren, blauen 4-Amino-1,2-naphthochinon-2-arylhydrazonen **6a–c** kondensieren.

Alle 1,2-Naphthochinon-Derivate **2–7** sind in ihren Massenspektren durch Molpeaks charakterisiert. Die IR-Spektren der Arylhidrazone **2**, **3**, **5** und **6** zeigen auf Grund ihrer Chelat-Struktur praktisch keine NH/OH-Schwingung, in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Verbindungen erscheinen NH/OH-Signale bei sehr tiefem Feld zwischen  $\delta = 16$  und 17. Die 1,2-Naphthochinone **4** haben eine gelbe Farbe, deren 4-Amino-Derivate **7** sind rot, wie die Arylhidrazone **2**, **3** und **5**, die Arylhidrazone **6** sind blau. Ausgehend vom jeweiligen nicht methoxysubstituierten Grundkörper **4a–7a**, bewirken die Methoxy-Substituenten einen bathochromen oder einen hypsochromen Effekt, nach Maßgabe ihrer Verknüpfung mit dem Chelat-Chromophor. In Tabel-

Tabelle 1: Längstellige und farbgebende Absorptionsmaxima der Verbindungen **2a–c** und **5a–c**

2		5	
	$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
a	479 (4,13)	a	479 (4,80)
b	496 (4,11)	b	487 (4,66)
c	463 (4,08)	c	474 (4,63)

Schema 2



le 1 sind die längstwelligen und farbgebenden Absorptionsmaxima der 1,2-Naphthochinon-1-arylhyazone **2** und **5** zusammengestellt.

Ein Methoxy-Substituent als R<sup>1</sup> an C-6, bewirkt beim Übergang von **2a** bzw. **5a** zu **2b** bzw. **5b** einen bathochromen Effekt, während ein Methoxy-Substituent als R<sup>2</sup> an C-7, mit einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums verbunden ist. Beide Effekte können mit der mesomeren Arylhyazone-Formulierung des kreismarkierten Chelat-Chromophors in Schema 3 erklärt werden. Solche Chromophore sind Azatrimethin-Merocyanine mit einem Arylamin-Donator und einem Carbonyl-Akzeptor [4]. Ein Methoxy-Substituent an C-6 (R<sup>1</sup>) erhöht nun die Kapazität des Arylamin-Donators, während ein Methoxy-Substituent an C-7 (R<sup>2</sup>) die Kapazität des Carbonyl-Akzeptors senkt. Beide Effekte sind in Schema 3 mit Pfeilen angedeutet und gelten sinngemäß auch für die mesomere Azo-Formulierung des Chelat-Chromophors mit einem Hydroxy-Donator und einem Azo-Akzeptor [5].

Auf die gleiche Weise sind auch die umgekehrten Effekte der Methoxy-Substituenten bei den 1,2-Naphthochinon-2-arylhyaazonen **3** und **6** zu erklären, deren längstwellige Absorptionsmaxima in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Hier bewirken Methoxy-Substituenten als R<sup>1</sup> an C-6 eine hypsochrome Verschiebung, Methoxy-Substituenten als R<sup>2</sup> an C-7 hingegen eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima.

5- und 8-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-/2-arylhyazone konnten nicht hergestellt werden, doch haben die Methoxy-Substituenten des 5- und des 8-Methoxy-1,2-naphthochinons sinngemäß den gleichen Einfluß auf das Absorptionsmaximum des 1,2-Naphthochinons. Nach Tabelle 3 üben Methoxy-Substituenten an C-5 und an C-7 einen bathochromen Effekt aus, indem sie formal die Elektrodichte der C-2-Carbonylfunktion erhöhen, während

Tabelle 2: Längstwellige Absorptionsmaxima der Verbindungen 3a-c und 6a-c

3	$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	6	$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
a	496 (3,99)	a	568 (4,28)
b	486 (4,30)	b	543 (4,16)
c	515 (4,07)	c	579 (4,05)

Schema 3

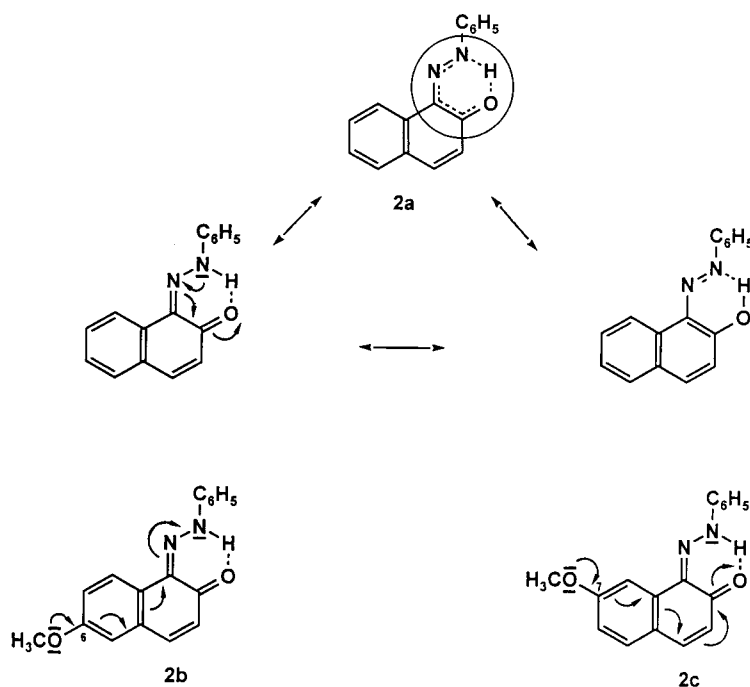


Tabelle 3: Absorptionsmaxima der Verbindungen 4

	$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
1,2-Naphthochinon	402 (3,25)
4-OCH <sub>3</sub>	405 (3,04)
5-OCH <sub>3</sub>	456 (3,57)
6-OCH <sub>3</sub>	367 (3,85)
7-OCH <sub>3</sub>	464 (3,32)
4, 8-di-OCH <sub>3</sub>	395 (3,75)

Methoxy-Substituenten an C-6 und an C-8 einen hypsochromen Effekt ausüben, indem sie formal die Elektronendichte der C-1-Carbonylfunktion erhöhen. Dabei wird die C-1-Carbonylfunktion als Akzeptor und die C-2-Carbonylfunktion als Donator des 1,2-Dicarbonyl-Chromophors angesehen. Übereinstimmend mit dieser Vorstellung kondensiert 1,2-Naphthochinon mit Arylhydrazinen nur zu 1,2-Naphthochinon-2-arylhydrazonen. Diese Kondensationen sind seit hundert Jahren bekannt [6]. Nach unseren Untersuchungen und sc Aufarbeitungen solcher Ansätze entstehen keine isomeren 1,2-Naphthochinon-1-arylhydrazone.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeine Angaben und Geräte [1]

#### 3.2. 1,2-Naphthochinon-1-phenylhydrazon 2

3 mmol Anilin werden in 10 ml Eisessig und 2 ml Salzsäure konz. gelöst und durch tropfenweise Zugabe der Lösung von 3 mmol (207 mg) Natriumnitrit in 5 ml Wasser diazotiert. Unter Stickstoff werden 3 mmol 2-Naphthol **1a**, **b** oder **c** in 50 ml Wasser und 30 ml 2-N-Natronlauge gelöst

und bei 5 °C tropfenweise mit der Suspension des Phenylhydrazoniumchlorids versetzt. Die ausgefallenen Arylhydrazone **2** werden abgesaugt, gewaschen, getrocknet und sc mit Dichlormethan gereinigt.

#### 3.2.1. 1,2-Naphthochinon-1-phenylhydrazon (**2a**) [7]

#### 3.2.2. 6-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-phenylhydrazon (**2b**)

Ausbeute: 670 mg (80%) rote Kristalle vom Schmp. 133 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>F</sub> = 0,68. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 278 (M<sup>+</sup>, 74), 173 (52), 145 (92), 130 (25), 115 (22), 77 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3050, 1605, 1560, 1490, 1465, 1450. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 3,88 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,85 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, 3-H); 6,97 (s, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz, 1 H, 5-H); 7,15 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 4 oder 6-H); 7,27 (dd, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 1 H, 4'-H); 7,45 (dd, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 2 H, 3' und 5'-H); 7,61 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, 7 oder 8-H); 7,69 (d, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2 H, 2' und 6'-H); 8,45 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, 7 oder 8-H); 15,96 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 331 (3,94), 496 (4,11). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (278,3)

#### 3.2.3. 7-Methoxy-1,2-naphthochinon-1-phenylhydrazon (**2c**)

Ausbeute: 680 mg (81%) rote Kristalle vom Schmp. 178 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>F</sub> = 0,68. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 278 (M<sup>+</sup>, 99), 173 (100), 145 (65), 129 (46), 115 (42), 77 (90). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3040, 1615, 1565, 1500, 1400. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 3,97 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,70 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, arom.); 6,98 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 6-H); 7,30 (dd, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 1 H, 4'-H); 7,45–7,50 (m, 3 H, arom.); 7,62 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, arom.); 7,70 (d, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2 H, 2' und 6'-H); 7,97 (s, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 8-H); 16,24 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 307 (3,89), 463 (4,08). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (278,3)

### 3.3. 1,2-Naphthochinone **4** [8]

Die Lösung von 5 mmol 2-Naphthol **1a**, **b** oder **c** in 50 ml Methanol wird portionsweise mit der Lösung von 3 g Fremy'schem Salz und wäßriger 0,2 N-Kaliumdihydrogenphosphat versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und Abkühlen auf 0 °C wird das ausgefallene 1,2-Naphthochinon **4** abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sc mit Dichlormethan/Methanol (10 + 1) aufgearbeitet.

#### 3.3.1. 1,2-Naphthochinon (**4a**) [9]

#### 3.3.2. 6-Methoxy-1,2-naphthochinon (**4b**) [10]

#### 3.3.3. 7-Methoxy-1,2-naphthochinon (**4c**) [11]

### 3.4. 1,2-Naphthochinon-2-phenylhydrazon **3**

Die Lösung von 1 mmol Phenylhydrazin in 5 ml Methanol und 1 ml Schwefelsäure konz. wird bei Raumtemperatur portionsweise zur Lösung

von 1 mmol 1,2-Naphthochinon **4a**, **b** oder **c** gegeben. Die braunrote Lösung wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und sc mit Dichlormethan aufgearbeitet.

### 3.4.1. 1,2-Naphthochinon-2-phenylhydrazon **3a** [12]

### 3.4.2. 6-Methoxy-1,2-naphthochinon-2-phenylhydrazon **3b**

Ausbeute: 220 mg (79%) rote Kristalle vom Schmp. 108 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,83. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 278 (M<sup>+</sup>, 68), 201 (11), 173 (44), 145 (68), 130 (25), 115 (15), 77 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3050, 1610, 1565, 1500, 1475, 1405. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 3,90 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,86 (d, <sup>3</sup>J = 9,6 Hz, 1 H, 3-H); 6,90 (s, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 5-H); 7,00 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 4 oder 6-H); 7,11 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, 7 oder 8-H); 7,20 (dd, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 1 H, 4'-H); 7,41 (dd, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2 H, 3' und 5-H); 7,56 (d, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 2 H, 2' und 6'-H); 8,32 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, 1 H, 7 oder 8-H); 16,20 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 387 (4,12), 486 (4,30). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (278,3)

### 3.4.3. 7-Methoxy-1,2-naphthochinon-2-phenylhydrazon **3c**

Ausbeute: 230 mg (83%) rote Kristalle vom Schmp. 119 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,83. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 278 (M<sup>+</sup>, 9), 250 (6), 218 (6), 178 (14), 173 (91), 145 (30), 115 (32), 77 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3030, 1610, 1595, 1490, 1435, 1415. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 3,95 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,99 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, arom.); 7,15 (d, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz, 1 H, arom.); 7,22–7,29 (m, 2 H, arom.); 7,44–7,52 (m, 3 H, arom.); 7,65 (d, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2 H, 2' und 6'-H); 7,83 (s, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz, 1 H, 8-H); 16,17 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 375 (4,15), 515 (4,07). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (278,3)

## 3.5. 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinone **7**

Die Suspension von 5 mmol 1,2-Naphthochinon **4a**, **b** oder **c** in 50 ml Ethanol wird unter Rühren mit 5 mmol Di-n-propylamin versetzt und 5 h bei RT gerührt. Nach Abzug des Ethanols wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat sc mit Dichlormethan/Methanol (10 + 1) aufgearbeitet.

### 3.5.1. 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinon (**7a**) [13]

### 3.5.2. 4-Di-n-propylamino-6-methoxy-1,2-naphthochinon (**7b**)

Ausbeute: 790 mg (55%) rote Kristalle vom Schmp. 61 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (10 + 1)): R<sub>f</sub> = 0,88. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 287 (M<sup>+</sup>, 2), 229 (29), 188 (14), 174 (32), 159 (21), 131 (41), 72 (94), 30 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3060, 1685, 1630, 1620, 1595, 1580, 1535, 1465. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,93 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,69 to 1,78 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,40 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,93 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 5,97 (s, 1 H, 3-H); 6,98 (d, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, 1 H, 7 oder 8-H); 7,05 (s, 1 H, 5-H); 8,08 (d, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, 1 H, 7 oder 8-H). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 350 (3,94), 464 (3,41). C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (287,4)

### 3.5.3. 4-Di-n-propylamino-7-methoxy-1,2-naphthochinon (**7c**)

Ausbeute: 670 mg (47%) rote Kristalle vom Schmp. 80 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (10 + 1)): R<sub>f</sub> = 0,82. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 287 (M<sup>+</sup>, 1), 260 (35), 244 (15), 188 (14), 135 (21), 159 (21), 135 (21), 77 (19), 43 (97), 30 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3080, 1690, 1610, 1580, 1525, 1465. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,93 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,72–1,77 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,43 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,89 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 5,92 (s, 1 H, 3-H); 7,11 (d, <sup>3</sup>J = 8,6 Hz, 1 H, 6-H); 7,48 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, 1 H, 5-H); 7,54 (s, <sup>4</sup>J = 2,9 Hz, 1 H, 8-H). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 368 (3,72), 481 (3,35). C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (287,4)

## 3.6. 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinon-1-/2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] **5/6**

Die Lösung von 200 mg (1 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml Schwefelsäure konz. und 3 ml Wasser wird nach Abkühlen mit 20 ml Methanol versetzt und portionsweise zur Lösung von 1 mmol 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinon **7a**, **b** oder **c** gegeben. Nach 6 h werden 100 ml Wasser zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sc mit Dichlormethan/Methanol (40 + 1) aufgearbeitet.

### 3.6.1. 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**5a**) [14]

### 3.6.2. 4-Di-n-propylamino-6-methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**5b**)

Ausbeute: 240 mg (51%) rote Kristalle vom Schmp. 150 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,37. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 467 (M<sup>+</sup>, 100), 439 (41), 396 (11),

285 (27), 255 (91), 243 (30). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3100, 1610, 1590, 1545, 1495, 1445, 1400. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,94 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,71–1,76 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,40 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,92 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,05 (s, 1 H, 3-H); 7,07–7,14 (m, 2 H, arom.); 8,25 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, 1 H, arom.); 8,39–8,40 (m, 2 H, arom.); 9,13 (s, <sup>4</sup>J = 2,6 Hz, 1 H, 3'-H); 16,60 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 345 (3,91), 487 (4,66).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (467,5)

### 3.6.3. 4-Di-n-propylamino-7-methoxy-1,2-naphthochinon-1-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**5c**)

Ausbeute: 240 mg (51%) rote Kristalle vom Schmp. 188 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,27. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 467 (M<sup>+</sup>, 100), 438 (95), 379 (9), 285 (10), 257 (12), 243 (21). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3100, 1610, 1590, 1490. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,93 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,71–1,76 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,40 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,98 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 5,96 (s, 1 H, 3-H); 7,00 (d, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 1 H, arom.); 7,58 (d, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 1 H, arom.); 7,77 (s, <sup>4</sup>J = 2,6 Hz, 1 H, 8-H); 8,36–8,44 (m, 2 H, arom.); 9,13 (s, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, 1 H, 3'-H); 16,84 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 288 (4,24), 474 (4,63).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (467,5)

### 3.6.4. 4-Di-n-propylamino-1,2-naphthochinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**6a**) [14]

### 3.6.5. 4-Di-n-propylamino-6-methoxy-1,2-naphthochinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**6b**)

Ausbeute: 150 mg (32%) blaue Kristalle vom Schmp. 105 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,83. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 467 (M<sup>+</sup>, 100), 465 (10), 438 (50), 396 (15), 285 (31), 266 (70), 238 (24). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3110, 1610, 1580, 1510, 1500, 1480, 1445. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,93 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,59–1,66 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,11 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,96 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,42 (s, 1 H, 3-H); 7,01 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, 1 H, arom.); 8,36–8,39 (m, 3 H, arom.); 9,17 (s, <sup>4</sup>J = 2,6 Hz, 1 H, 3'-H); 16,08 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 403 (4,27), 543 (4,16).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (467,5)

### 3.6.6. 4-Di-n-propylamino-7-methoxy-1,2-naphthochinon-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**6c**)

Ausbeute: 150 mg (32%) blaue Kristalle vom Schmp. 183 °C. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): R<sub>f</sub> = 0,85. MS (70 eV) m/z (rel. Int.): 467 (M<sup>+</sup>, 30), 438 (39), 398 (15), 203 (10), 183 (57), 153 (34), 57 (100). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3120, 1625, 1600, 1560, 1500, 1420. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0,91 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 6 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,60–1,65 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,12 (t, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,95 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 6,32 (s, 1 H, 3-H); 7,26 (d, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, 1 H, arom.); 7,77 (d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz, 1 H, arom.); 7,88 (s, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz, 1 H, 8-H); 8,41–8,42 (m, 2 H, arom.); 9,19 (s, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, 1 H, 3'-H); 16,00 (bs, 1 H, NH/OH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub> (log ε) = 387 (4,14), 579 (4,05).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (467,5)

## Literatur

- Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **53**, 419 (1968)
- Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie (im Druck)
- Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie (im Druck)
- Hamer, F.: The Cyanine Dyes and related Compounds, 1. Aufl., 511, 583, New York 1964
- Hamer, F.: The Cyanine Dyes and related Compounds, 1. Aufl., 511, 583, New York 1964
- Bamberger, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 513 (1897)
- Mustroph, H.; Marx, J.; Epperlein, J.: Acta polymerica **34**, 336 (1983)
- Teuber, H. J.; Staiger, G.: Chem. Ber. **87**, 1251 (1954)
- Teuber, H.-J.; Götz, N.: Chem. Ber. **87**, 1236 (1954)
- Gates, M.; Webb, W.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1186 (1958)
- Thielemann, H.: Z. Chem. **14**, 60 (1974)
- Noelting, E.; Grandmougin, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1592 (1891)
- Kallmayer, H.-J.; Petesch, N.: Pharm. Acta Helv. **66**, 102 (1991)
- Kallmayer, H.-J.; Bock, U.: Pharmazie **50**, 112 (1995)

Eingegangen am 24. August 1998  
Angenommen am 22. September 1998

Prof. Dr. Hans-Jörg Kallmayer  
Postfach 1150  
D-66041 Saarbrücken