

DIE STRUKTUR DER N-METHYL-1in-NAPHTHINDAZOLCHINONE-(4.9)

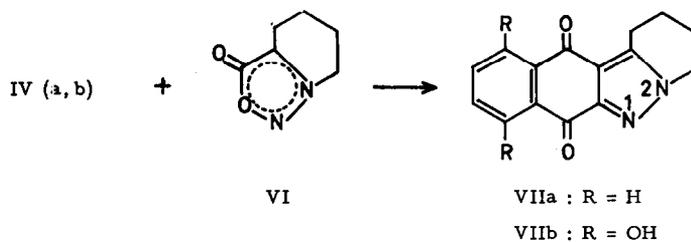
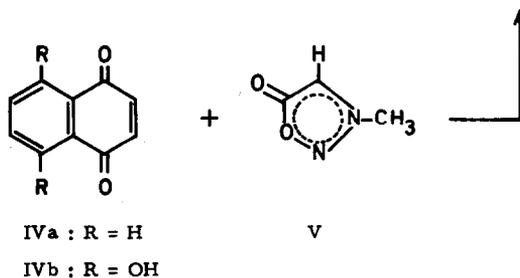
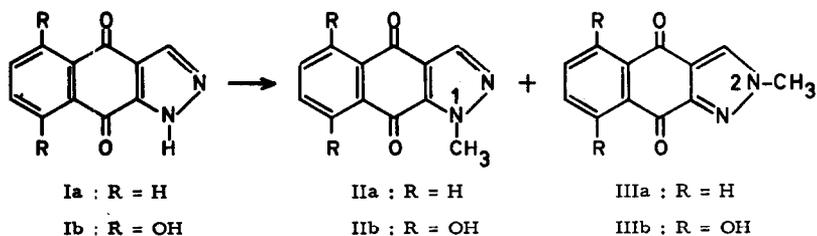
Hans Brockmann und Till Reschke

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Received 11 October 1965)

1in-Naphthindazolchinon-(4.9) (Ia) bildet beim Methylieren mit Diazomethan oder Dimethylsulfat zwei N-Methyl-Derivate ¹⁾, deren Zuordnung zu den Strukturformeln IIa und IIIa bisher fehlte. Das N-Methyl-1in-naphthindazolchinon-(4.9) vom Schmp. 312-314^o ^{2,3)} konnten wir jetzt auch aus α -Naphthochinon (IVa) und N-Methylsydnon ⁴⁾ (V) durch Kochen in Dioxan in 48 proz. Ausbeute synthetisieren. Um sicher zu sein, daß bei dieser Addition keine Methyl-Verschiebung eintritt, setzten wir in gleicher Weise IVa mit Piperidinosydnon ⁴⁾ (VI) um, bei dem die Tetramethylen-Brücke des Piperidinringes eine Alkyl-Wanderung zum benachbarten N-1 aus räumlichen Gründen verhindert. Wir erhielten das erwartete 2.3-[1'.2'-Piperidino]-1in-naphthindazolchinon-(4.9) (VIIa ; Schmp. 272^o). Dessen UV-Spektrum in Cyclohexan ist dem des N-Methyl-1in-naphthindazolchinon-(4.9) vom Schmp. 312-314^o sehr ähnlich, während das erst kürzlich gefundene, bei 181^o schmelzende Isomere ein anderes Kurvenbild zeigt. Damit ist bewiesen, daß das Isomere vom Schmp. 312-314^o das 2-Methyl-Derivat IIIa und das bei 181^o schmelzende das 1-Methyl-Derivat IIa ist.

In gleicher Weise ließ sich auch die Zuordnung der Naphthazarin-Analoga treffen. Durch Addition von Naphthazarin (IVb) an V erhielten wir das 2-Methyl-5.8-dihydroxy-1in-naphthindazolchinon-(4.9) (IIIb), welches das bei 287^o schmelzende Isomere ist. Auch hier wurde das



2.3-[1'.2'-Piperidino]-5.8-dihydroxy-1H-naphthindazolchinon-(4.9) (VIIb; Schmp. 269°) zum Vergleich dargestellt. Die Absorptionskurven von IIIb und VIIb in Cyclohexan sind zwischen 350 m μ und 520 m μ deckungsgleich. Das bei 223° schmelzende 1-Methyl-5.8-Dihydroxy-1H-naphthindazolchinon-(4.9) (IIb), welches bei der Methylierung von Ib mit Diazomethan neben IIIb entsteht¹⁾, zeigt das gleiche Kurvenbild, jedoch um 20 m μ nach längeren Wellen verschoben.

Damit ist auch die Zuordnung zweier Abbauprodukte des Actinorhodins ⁵⁾ gegeben, die Derivate von IIb und IIIb sind.

REFERENCES

1. H. Brockmann, K. van der Merwe und A. Zeeck, Chem. Ber. 97, 2555 (1964).
2. L. F. Fieser und M. A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 53, 4080 (1931).
3. W. J. Awad und A. Boulos, Canad. J. Chem. 42, 2665 (1964).
4. D. Ll. Hammick, D. J. Voaden, J. chem. Soc. [London] 1961, 3303.
5. K. van der Merwe, Dissertat. Univ. Göttingen 1961.