

Ringschlüsse an Chinonylmethan-Farbstoffen und Analogon Merocyaninen: Teil 7†—Synthese und Eigenschaften von 6-Chlor-8-cyclohexyl-11-X-5,8-dihydroronaphtho[1,2-b]phenazin-5-onen

D. Schelz und N. Rötzler‡

Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
St. Johannvorstadt 10, CH-4056 Basel, Switzerland

(Received 25 August, 1982)

SUMMARY

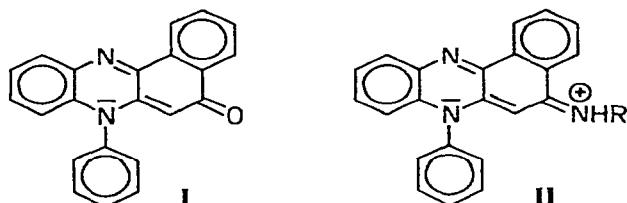
The naphthophenazinones **1b-1k** were obtained from the reaction of 6-substituted 1-cyclohexyl-1,3-dimethyl-quinoxalinium-perchlorates with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone. The syntheses are limited by acceptor-substituents X as well as by X = NH₂. The influence of X on general properties, lightfastness and on UV/VIS- and ¹H-NMR-spectra is discussed.

Cyclisch konjugierte Farbstoffe, die Strukturelemente von Merocyaninen mit denen von Chinonen oder Chinoniminen vereinen, sind unter der Bezeichnung 'Phenazinfarbstoffe' bekannt. Beispielsweise wurde Rosindon **I** durch Kondensation von 2-Aminodiphenylamin mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure und Hydrolyse des intermediären Betains gewonnen.³ Der rote Farbstoff erlangte keine technische Bedeutung. Hingegen wurde das zweifach sulfonierte Derivat des Rosindulins **II** ($R = C_6H_5$) unter dem Namen Azocarmin G (C.I. Acid Red 101) als Säurefarbstoff verwendet.⁴

Durch die formale Vergrösserung des π -Systems beim Übergang zu den Naphthophenazinonen **1** wird die langwellige Absorptionsbande bathochrom verschoben.⁵ Die vorliegende Arbeit befasst sich nun

† Teil 6 siehe Ref 1

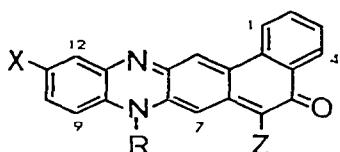
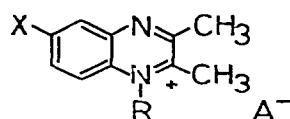
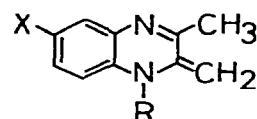
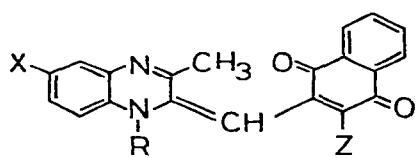
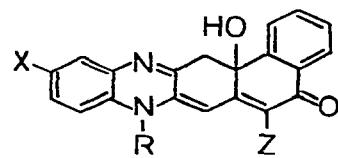
‡ Aus der Dissertation N. Rötzler²



erstmals mit dem Einfluss der Substituenten X auf die Synthese und die Eigenschaften von **I**, wobei die Wahl des Restes $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ zu einer verbesserten Löslichkeit von **I** beitragen sollte (vgl. 6)

SYNTHESEN

Der von den quartären Salzen **2**⁷ über **3** zu **I** führende Reaktionsablauf wurde durch die Isolierung der Zwischenstufen **4** und **5** belegt (vgl. 5, 6). Da mit steigender Raumerfüllung von R und Z die intermediären Chinonylmethanfarbstoffe **4** zunehmend instabiler werden,¹ war im vorliegenden Fall mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Z} = \text{Cl}$ das früher beschriebene,⁵ die Isolierung von **4** involvierende Syntheseverfahren durch neue Varianten zu ersetzen. Die ausgearbeiteten Verfahren (siehe exper Teil) garantieren keine optimalen Ausbeuten, zumal als weniger wichtig erachtete Randbedingungen wie z.B. Ansatzgrösse oder Lösungsvolumen den Reaktionsablauf häufig in unvorhersehbbarer Weise beeinträchtigen.

12345

Wie Dünnschichtchromatogramme zeigten, enthielten die Mutterlaugen neben neuartigen Produkten¹ stets wechselnde Anteile von **5**. In einigen Reaktionslösungen ($X = \text{Akzeptor}$) wurden Verunreinigungen mit Indikatorcharakter, vermutlich vom Typ der indigoiden Chinoxalinfarbstoffe,⁸ nachgewiesen. Zusätzlich traten meist mehrere unbekannte Komponenten auf.

Über den ersten, die Substitution von Halogen in Dichlornaphthochinon involvierenden Reaktionsschritt entscheidet die Reaktivität von **3**, die mit zunehmender Größe des Restes R und sinkender, durch X bestimmter Elektronendichte an $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$ abnimmt. Überraschenderweise schränken dabei auch Donorsubstituenten die Synthesemöglichkeiten ein. Bei der Umsetzung von **2b** ($X = \text{OCH}_3$) deutete die anfangs auftretende olivgrüne Farbe auf eine zusätzliche Zwischenstufe, vermutlich einen Charge-Transfer-Komplex. Im Fall **2a** ($X = \text{NH}_2$) bricht die Reaktion auf dieser Stufe ab.

Auf der Seite der Akzeptorsubstituenten wird die Reaktivitätsgrenze mit **2k** ($X = \text{CF}_3$) erreicht. Als die Versuche später auf Beispiele mit $R = \text{CH}_3$ ausgedehnt wurden, ließen sich hohe Ausbeuten an **1** sogar mit $X = \text{NO}_2$ erzielen. Der Vergleich mit dem vergeblichen Versuch von Petersen, 1,3,3-Trimethyl-2-methyliden-6-nitroindolin mit entsprechenden Chinonen zu kondensieren,⁹ belegt trotz abweichender Reaktionsbedingungen eine unerwartet hohe Reaktivität von **3**.

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Wie Beispiele mit anderen Resten R besitzen die hier beschriebenen Naphthophenazinone **1** keine definierten Schmelzpunkte. Unabhängig von X zersetzen sie sich oberhalb 220 °C im festen Zustand. Bei **1d**, **1g**, **1k** und **1i** konnten Lösungsmittelleinlagerungen beim Trocknen der Proben nicht restlos entfernt werden.

Mit kraftigen Reduktionsmitteln lassen sich Leukoformen gewinnen, die jedoch rascher Autoxydation unterliegen. Die polarographische Reduktion erfolgt mit Überfuhrungszahlen von je $n = 1$ in zwei getrennten Stufen.¹⁰ Im Gegensatz zu diesen früheren Befunden wurde die Ermittlung der Halbstufenpotentiale von **1b–1k** in DMF, DMSO, CH_3CN , CH_2Cl_2 oder deren Mischungen durch das Auftreten intensiver Strommaxima gestört.

TABELLE I
FT-¹H-NMR-Spektren (90 MHz) von Naphthophenazinonen 1 in CDCl₃

<i>Nr</i>	<i>t</i>	<i>H-C(9)</i> [ppm]	<i>Verdauung δ</i> <i>H-C(10)</i> [ppm]	<i>H-C(12)</i> [ppm]	<i>J₉₋₁₀</i> [Hz]	<i>J₉₋₁₁</i> [Hz]	<i>H-C(7)</i> [ppm]	<i>Verdauung δ</i> <i>H-C(14)</i> [ppm]	<i>H-C(1)</i> [ppm]	<i>H Atom in t</i>
Ib	6OC ₂ ₁ ₃	(7.5)	(7.2)	(7.1)	—	—	7.19	8.16	4.64	H ₃ C—O
Ic	6CH ₃	(7.6)	7.17	(7.7)	8.8	16	7.22	8.21	4.65	H ₃ C—C(11)
Id	6NHAC	7.47	(7.5 bis 7.9)	9.7	—	—	7.18	8.06	4.62	H ₃ C—CO
Le	H ^r	(7.1 bis 8.0)	(7.2 bis 7.8)	—	—	—	7.24	8.21	4.65	Kristallisation
If	6I ⁿ	—	—	—	—	—	7.20	8.18	4.60	
Ig	6Cl	7.48	7.48	7.82	—	—	7.17	8.12	4.53	
Ih	6Br	7.45	7.60	7.98	9.1	22	7.18	8.13	4.55	
Ii	6COOEt	7.36	8.15	8.48	9.0	20	7.22	8.12	4.59	H ₃ C—C—O
Ij	6CF ₃	(7.5 bis 7.9)	(7.5 bis 7.9)	8.08	—	—	7.21	8.12	4.56	C—CH ₂ —O
Ik	6CF ₃	(7.5 bis 7.9)	(7.5 bis 7.9)	8.08	—	—	7.21	8.12	4.43 ppm	C—CH ₂ —O

Nach Ref 5 dargestellt

¹H-NMR-SPEKTREN

Die Signale von H—C(10) und H—C(12) liessen sich, sofern nicht von anderen Signalen überlagert, aufgrund ihrer stark von X abhängigen chemischen Verschiebung leicht identifizieren (Tabelle 1). Die Verschiebungen der restlichen Signale, die von H-Atomen in X ausgenommen, werden nur unwesentlich beeinflusst. Sie wurden mittels folgender Kriterien zugeordnet:

1. Ein vielfach aufgespaltenes Multiplett (2H) bei $\delta = 8\cdot2$ ppm und ein scharfes Singulett bei $8\cdot1$ ppm wurden den H-Atomen in den phenanthren-typischen Positionen und dem zum O-Atom periständigen H-Atom zugeordnet.
2. Ein fünffach aufgespaltenes, symmetrisches Signal (2H) zwischen $7\cdot5$ und $7\cdot8$ ppm entspricht den restlichen H-Atomen der chinoiden Teilstruktur
3. Ein asymmetrisches Dublett (1H, *o*-Kopplung) bei $7\cdot5$ ppm entspricht H—C(9).
4. Ein infolge dynamischer Prozesse im Cyclohexylrest leicht verbreitertes Singulett (1H) bei $7\cdot2$ ppm entspricht H—C(7).
5. Ein symmetrisches Multiplett (1H) mit der für H—CR₂—N typischen Verschiebung von $4\cdot6$ ppm entspricht HC—N(8).
6. Breitbandige Multipletts zwischen $1\cdot3$ und $3\cdot0$ ppm entsprechen den restlichen aliphatischen H-Atomen.

UV/VIS-SPEKTREN UND LICHTBESTÄNDIGKEIT

Wie Fig. 1 zeigt, absorbieren die Farbstoffe **1** sowohl im langwelligen wie im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes, während im grünen Bereich mit $\log \epsilon_{min} = 2\cdot6$ bis $2\cdot9$ eine Absorptionslücke vorhanden ist. Nach Zusatz von Säure weicht die grüne Farbe der Lösungen einem dunklen, fast schwarzen Farbton.

Die Wellenzahl des langwelligen Absorptionsmaximums wird von den Substituenten X in **1** systematisch beeinflusst (Fig. 2, Tabelle 2). Obwohl die Substituenten hier nicht wie bei bestimmten Triphenylmethanfarbstoffen,¹¹ Phenylazocyaninen¹² oder Phenylazoazulen¹³ in einer Seitenkette variiert werden, die Voraussetzungen für eine Korrelation mit Hammett-Werten $\sigma_p(X)$ also nicht ideal sind, bleiben die Abweichungen

IABELLE 2
UV/VIS-Daten von Naphthophenazinonen 1 in Chloroform

<i>N</i>	<i>X</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log</i> <i>t</i>								
1b	6-OCH ₃	13190	4.27	21100	Schulter	23300	4.14	26200	4.54	—	—
1c	6-CH ₃	13620	4.26	21200	3.97	—	—	26000	4.51	26500	4.51
1d	6-NHAc	13550	4.23	21300	Schulter	23800	Schulter	26100	4.54	—	—
1e	H ^a	13950	4.23	21500	4.00	23100	Schulter	26100	4.47	27000	4.47
1f	6-F ^b	13830	4.20	21400	3.87	24200	4.18	—	—	27000	4.48
1g	6-Cl	13950	4.23	21400	3.88	24400	4.20	26500	Schulter	27000	4.51
1h	6-Br	13930	4.22	21400	3.87	24400	4.20	26300	4.49	27000	4.50
1i	6-COOEt	14470	4.24	21500	3.82	—	—	25500	4.59	26400	Schulter
1k	6-CF ₃	14530	4.16	21700	3.87	24800	Schulter	26200	4.46	27300	4.45

^a Nach Ref. 6 dargestellt

^b Siehe Ref. 1

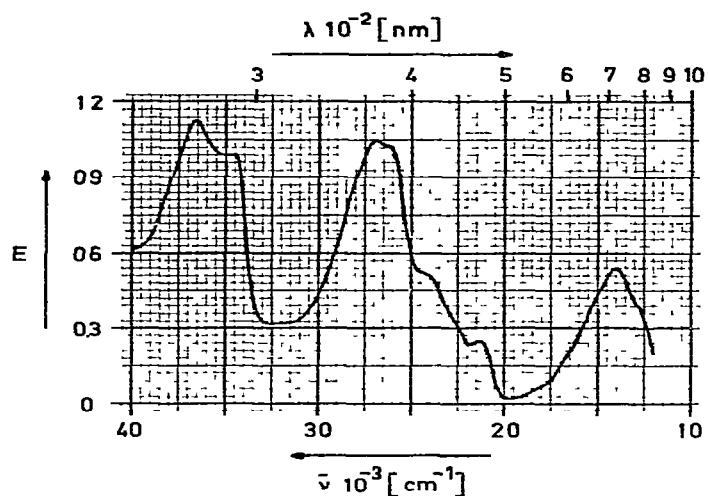


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von **1h** ($X = \text{Br}$) in CHCl_3 ($d = 1 \text{ cm}$, $c = 3.32 \times 10^{-5} \text{ M}$)

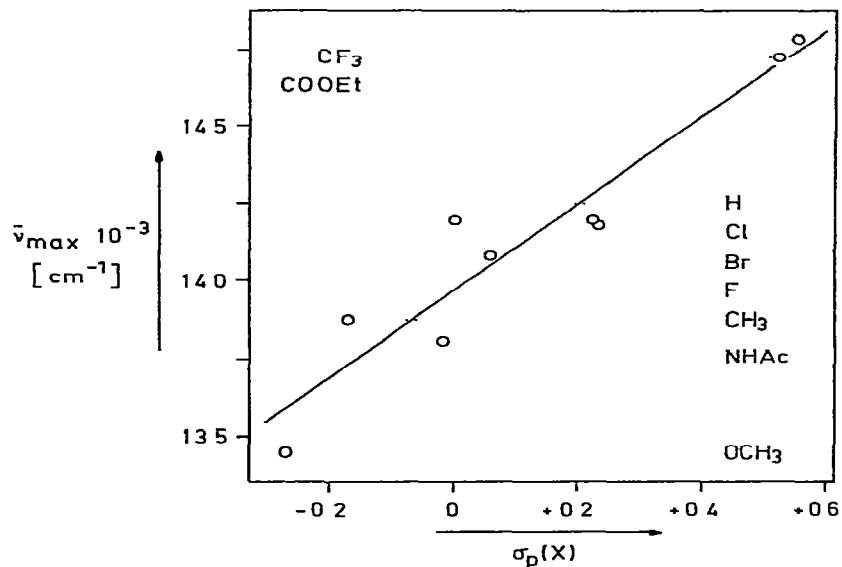


Fig. 2. Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ des langstwelligen Absorptionsmaximums von Naphthophenazinonen **1** als Funktion von $\sigma_p(X)$, σ -Werte nach Ref. 14

von der Regressionsgeraden verhältnismässig klein (Fig. 2). Vergleichsweise gross ist hingegen die Ansprechbarkeit:

$$\tilde{v}_{\max}(X) = 13\,710 + 1420\sigma_p(X) [\text{cm}^{-1}]$$

Mit zunehmend positiven Werten von $\sigma_p(X)$ steigt die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe 1 an. Während DC-Flecken von **1b** ($X = \text{OCH}_3$) auf Kieselgel, Licht und Luft ausgesetzt, sich nach maximal zwei Tagen braun verfärbten, blieb **1k** ($X = \text{CF}_3$) unter den gleichen Bedingungen mehrere Wochen unverändert. Belichten von **1b** in feuchtem Athylacetat, das als Modellsubstanz für Polyester gewählt wurde, führte zu einem Gemisch mehrerer Produkte, auf deren Identifizierung infolge von Trennproblemen verzichtet wurde.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung, insbesondere für die Besoldung von N.R., sowie den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG für die Ausführung der Elementaranalysen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Basel auf den Geräten Varian A 60 und WH-90 Bruker aufgenommen.

Für die UV/VIS-Spektren standen Beckman Spektrometer Acta CIII und Acta MIV zur Verfügung; die Farbstoffe 1 wurden am Beispiel **1c** in CHCl_3 bei Konzentrationen zwischen 3×10^{-6} bis 5×10^{-4} mol/liter auf Erfüllung des Gesetzes von Beer und Lambert überprüft.

Die Schmelzpunkte wurden auf Mikroheiztischen der Firmen Reichert und Leitz bestimmt, die Überprüfung der Thermometer mittels Eichsubstanzen ergab keine nennenswerten Abweichungen.

Synthese der Chinoxaliniumperchlorate⁷

Allgemeine Syntheselorschift für die Farbstoffe **1b–1d**, **1g**, **1h** und **1k** (abweichende Vorschrift für **1i** siehe unten, **1e** siehe Ref. 6, **1f**, siehe Ref. 1) Äquimolare Mengen von 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchloraten **2** und 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon **6** wurden mit über-

schüssigem 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]-octan (DABCO) in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der individuell angegebenen Reaktionsdauer wurden am Glas haftende Kristalle abgelöst, die Rohprodukte abfiltriert, mit Acetonitril und Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Nachreinigung eigneten sich folgende Methoden: (A) Durch **5** verunreinigte Proben wurden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$ 3:1 gelöst und c. 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung wurde filtriert und mit EtOH gewaschen. (B) Lösen in siedendem CHCl_3 , Zusatz des 2-3 fachen Volumens EtOH und Einengen. (C) und (D) Umkristallisieren aus Aceton oder Xylool. Reaktionsablauf und Reinheit der Proben wurden im DC an Kieselgel in der Regel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{wenig Aceton}$, bei **1d** mit CHCl_3/DMF 25:1 kontrolliert.

*6-Chlor-8-cyclohexyl-11-methoxy-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazinon-5 **1b***

Aus 1.85 g (5 mmol) **2b**, 1.14 g **6**, 3.0 g DABCO in 100 ml CH_3CN . Nach 48 Std ohne zu rühren und Reinigung (A + B): 0.90 g (41 %) **1b** Analysenprobe aus Äthylchlorid/Äthanol:

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$	Ber.	C 73.2	H 5.2	Cl 8.0	N 6.3 %
(442.9)	Gef.	C 73.0	H 5.3	Cl 8.0	N 6.3 %

*6-Chlor-8-cyclohexyl-11-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazinon-5 **1c***

Aus 8.87 g (25 mmol) **2c**, 5.86 g **6**, 5.6 g DABCO in 750 ml CH_3CN . Nach 72 Std. ohne zu rühren 6.4 g Rohprodukt, nach Reinigung (B) 5.90 g (55 %) **1c**. Analysenprobe aus Chloroform/Äthanol, einige Tage i. HV bei 120 °C getrocknet:

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$	Ber.	C 76.0	H 5.4	Cl 8.3	N 6.6 %
(426.9)	Gef.	C 76.2	H 5.4	Cl 8.4	N 6.6 %

*11-Acetylamino-6-chlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazinon-5 **1d***

Aus 1.99 g (5 mmol) **2d**, 1.14 g **6** und 1.12 g DABCO in 200 ml CH_3CN . Nach 4 Tagen unter Rühren und nach Reinigung (C) 0.60 g (25 %) **1d**. Analysenprobe aus Aceton:

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_2 + 1\text{Aceton}$	Ber.	C 70.5	H 5.7	Cl 6.7	N 8.0 %
(528.1)	Gef.	C 70.5	H 5.7	Cl 6.8	N 7.9 %

6,11-Dichlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazimon-5 1g
 Aus 9.36 g (25 mmol) **2g**, 5.68 g **6** und 5.6 g DABCO in 650 ml CH₃CN.
 Nach 72 Std. ohne zu rühren 5.75 g Rohprodukt; nach Reinigung (B)
 4.20 g (37 %) **1g** Analysenprobe aus Chloroform/Äthanol:

C₂₆H₂₀Cl₂N₂O + 0.015CHCl₃ Ber C 69.6 H 4.5 Cl 16.1 N 6.2 %
 (449.1) Gef C 69.7 H 4.5 Cl 16.3 N 6.3 %

11-Brom-6-chlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazimon-5 1h

Aus 2.10 g (5 mmol) **2h**, 1.14 g **6** und 1.12 g DABCO in 200 ml CH₃CN.
 Nach 7 Tagen unter Rühren 1.50 g Rohprodukt, nach Reinigung (B + D)
 0.90 g (37 %) **1h** Analysenprobe aus Xylol:

C₂₆H₂₀BrClN₂O Ber C 63.5 H 4.1 Br 16.2 Cl 7.2 N 5.7 %
 (491.8) Gef C 63.8 H 4.3 Br 16.2 Cl 7.2 N 5.7 %

11-Äthoxy carbonyl-6-chlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazimon-5 1i

Eine Mischung aus 2.06 g (5 mmol) **2i**, 1.14 g (5 mmol) **6**, 5.0 g krist
 (3H₂O) Natriumacetat, 100 ml H₂O und 100 ml CH₂Cl₂ wurde 70 Std.
 bei Raumtemperatur geruhrt. Die blaue organische Phase wurde
 abgetrennt und eingedampft, der Rückstand mit 250 ml Aceton auf-
 genommen und nach Zusatz von 10 ml Pyridin/AcOH 1:1 24 Std. bei
 Raumtemperatur geruhrt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit wenig
 Aceton 1.0 g Rohprodukt, nach Reinigung (B) 0.8 g (33 %) **1i**
 Analysenprobe aus Chloroform/Äthanol.

C₂₉H₂₅ClN₂O₃ + 0.015CHCl₃ Ber C 71.6 H 5.2 Cl 7.6 N 5.8 %
 (486.8) Gef. C 71.4 H 5.1 Cl 7.4 N 5.8 %

6-Chlor-8-cyclohexyl-11-trifluoromethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazimon-5 1k

Aus 2.04 g (5 mmol) **2k**, 1.14 g **6** und 1.12 g DABCO in 200 ml CH₃CN.
 Nach 19 Tagen unter Rühren 1.10 g Rohprodukt; nach Reinigung (B)
 0.83 g (35 %) **1k**. Analysenprobe aus Xylol:

C₂₇H₂₀ClF₃N₂O
 + 0.1Xylol Ber C 68.0 H 4.3 Cl 7.2 F 11.6 N 5.7 %
 (492.6) Gef C 68.1 H 4.3 Cl 7.1 F 11.6 N 5.8 %

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 D Schelz und N Rotzler, *Helv Chim Acta*, **65**, 1990 (1982)
- 2 N. Rotzler, '1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate: Acidität, Polarographisches Verhalten und Farbstoffsynthesen,' Dissertation, Universität Basel (1979)
- 3 F Kehrmann und C. Locher, *Ber deutsch chem Ges*, **31**, 2428 (1898).
- 4 *Colour Index*, 3rd ed., The Chemical Society (1971)
- 5 D Schelz, *Helv Chim. Acta*, **57**, 1075 (1974).
- 6 D Schelz und M Priester, *Helv Chim Acta*, **58**, 2529 (1975)
- 7 D. Schelz und N Rotzler, *Dyes and Pigments*, **4**, 305 (1983)
- 8 D Schelz, *Helv Chim Acta*, **64**, 2665 (1981).
- 9 S. Petersen, *Liebigs Ann Chem.*, **675**, 102 (1964)
- 10 M Priester, 'Ringschlussreaktionen an Chinonylmethanfarbstoffen, Synthese und Polarographie,' Dissertation, Universitat Basel (1975)
- 11 C C Barker in *Steric Effects in Conjugated Systems*, ed W Gray, Butterworth, London (1958).
- 12 C Reichardt und W Grahn, *Chem Ber*, **103**, 1072 (1970)
- 13 F Gerson und E Heilbronner, *Helv Chim Acta*, **42**, 1877 (1959)
- 14 H H Jaffé, *Chem Rev*, **53**, 191 (1953)