

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

D. Schelz und N. Rotzler‡

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

(Received 25 August, 1982)

SUMMARY

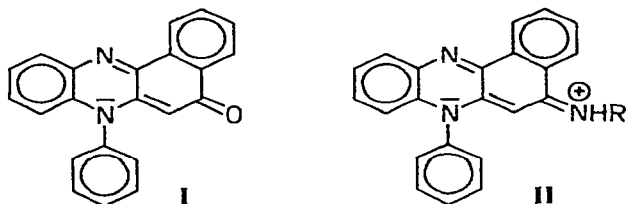
The naphthophenazinones 1b–1k were obtained from the reaction of 6-substituted 1-cyclohexyl-1,3-dimethyl-quinoxalium-perchlorates with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone. The syntheses are limited by acceptor-substituents X as well as by $X = NH_2$. The influence of X on general properties, lightfastness 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 I wird die langwellige Absorptionsbande bathochrom verschoben.⁵ Die vorliegende Arbeit befasst sich nun

† Teil 6 siehe Ref. 1

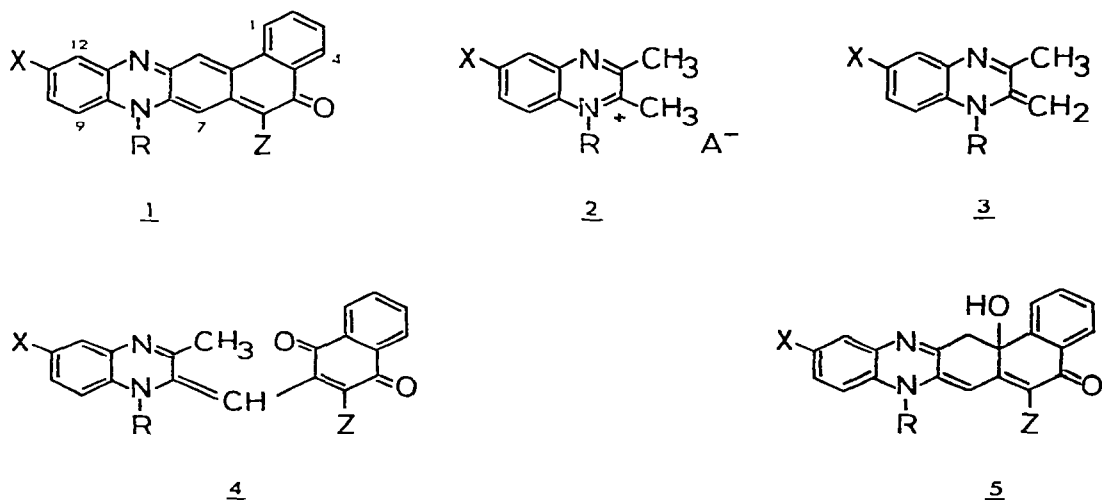
‡ Aus der Dissertation N. Rotzler.²



erstmals mit dem Einfluss der Substituenten X auf die Synthese und die Eigenschaften von **1**, wobei die Wahl des Restes $R = C_6H_{11}$ zu einer verbesserten Löslichkeit von **1** beitragen sollte (vgl. 6)

SYNTHESEN

Der von den quartären Salzen **2**⁷ über **3** zu **1** 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 $R = C_6H_{11}$ und $Z = Cl$ 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 unvorhersehbarer Weise beeinträchtigen.



Wie Dünnschichtchromatogramme zeigten, enthielten die Mutterlaugen neben neuartigen Produkten¹ stets wechselnde Anteile von **5**. In einigen Reaktionslösungen (X = 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 $H_2C=C(2)$ abnimmt. Überraschenderweise schranken dabei auch Donorsubstituenten die Synthesemöglichkeiten ein. Bei der Umsetzung von **2b** (X = OCH₃) deutete die anfangs auftretende olivgrüne Farbe auf eine zusätzliche Zwischenstufe, vermutlich einen Charge-Transfer-Komplex. Im Fall **2a** (X = NH₂) bricht die Reaktion auf dieser Stufe ab.

Auf der Seite der Akzeptorsubstituenten wird die Reaktivitätsgrenze mit **2k** (X = CF₃) erreicht. Als die Versuche später auf Beispiele mit R = CH₃ ausgedehnt wurden, liessen sich hohe Ausbeuten an **1** sogar mit X = NO₂ 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** and **1i** konnten Lösungsmiteleinlagerungen 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 Überführungszahlen 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, CH₃CN, CH₂Cl₂ oder deren Mischungen durch das Auftreten intensiver Strommaxima gestört.

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

Nr	X	Verschiebung δ		J _{9,10} [Hz]	J _{10,12} [Hz]	Verschiebung δ		H Atom in X	
		H-C(9) [ppm]	H-C(10) [ppm]			H-C(11) [ppm]	H-C(14) [ppm]	H-C(1)	
1b	6-OCH ₃	(7.5)	(7.2)	—	—	7.19	8.16	4.64	H ₃ C-O 3.91 ppm
1c	6-CH ₃	(7.6)	7.17	8.8	1.6	7.22	8.21	4.65	H ₃ C-C(11) 2.46 ppm
1d	6-NHAc	7.47	(7.5 bis 7.9)	9.7	—	7.18	8.06	4.62	H ₃ C-CO 2.27 ppm Kristallacetat 2.17 ppm
1e	H ^a	(7.3 bis 8.0)		—	—	7.24	8.21	4.65	
1f	6-F ^b	(7.2 bis 7.8)		—	—	7.20	8.18	4.60	
1g	6-Cl	7.48	7.48	—	1.9	7.17	8.12	4.53	
1h	6-Br	7.43	7.60	9.1	2.2	7.18	8.13	4.55	
1i	6-COOEt	7.56	8.15	9.0	2.0	7.22	8.12	4.59	H ₃ C-C-O 1.44 ppm J = 7.2 Hz
1k	6-CF ₃	(7.5 bis 7.9)		—	—	7.21	8.12	4.56	C-CH ₃ -O 4.43 ppm

H-C(1), H-C(4) 8.5 bis 8.2 ppm (Multiplett)

H-C(2) H-C(3) 7.8 bis 7.5 ppm (Multiplett)

H₃C(2) bis H₃C(6) 1.0 bis 1.3 ppm (Multiplett)^a Nach Ref. 5 dargestellt^b Siehe Ref. 1

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 $\delta = 8.2$ ppm und ein scharfes Singulett bei 8.1 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 7.5 und 7.8 ppm entspricht den restlichen H-Atomen der chinoiden Teilstruktur
3. Ein asymmetrisches Dublett (1H, *o*-Kopplung) bei 7.5 ppm entspricht H—C(9).
4. Ein infolge dynamischer Prozesse im Cyclohexylrest leicht verbreitertes Singulett (1H) bei 7.2 ppm entspricht H—C(7).
5. Ein symmetrisches Multiplett (1H) mit der für H—CR₂—N typischen Verschiebung von 4.6 ppm entspricht HC—N(8).
6. Breitbandige Multipletts zwischen 1.3 und 3.0 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 $\log \epsilon_{\min} = 2.6$ bis 2.9 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

TABELLE 2
UV/VIS-Daten von Naphthophenazinonen **1** in Chloroform

<i>Nr</i>	<i>X</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log ε</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log ε</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log ε</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log ε</i>	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹]	<i>log ε</i>
1b	6-OCH ₃	13 190	4 27	21 100	Schulter	23 300	4 14	26 200	4 54	—	—
1c	6-CH ₃	13 620	4 26	21 200	3 97	—	—	26 000	4 51	26 500	4 51
1d	6-NHAc	13 550	4 23	21 300	Schulter	23 800	Schulter	26 100	4 54	—	—
1e	H ^a	13 950	4 23	21 500	4 00	23 100	Schulter	26 100	4 47	27 000	4 47
1f	6-F ^b	13 830	4 20	21 400	3 87	24 200	4 18	—	—	27 000	4 48
1g	6-Cl	13 950	4 23	21 400	3 88	24 400	4 20	26 500	Schulter	27 000	4 51
1h	6-Br	13 930	4 22	21 400	3 87	24 400	4 20	26 300	4 49	27 000	4 50
1i	6-COOEt	14 470	4 24	21 500	3 82	—	—	25 500	4 59	26 400	Schulter
1k	6-CF ₃	14 530	4 16	21 700	3 87	24 800	Schulter	26 200	4 46	27 300	4 45

^a Nach Ref. 6 dargestellt

^b Siehe Ref. 1

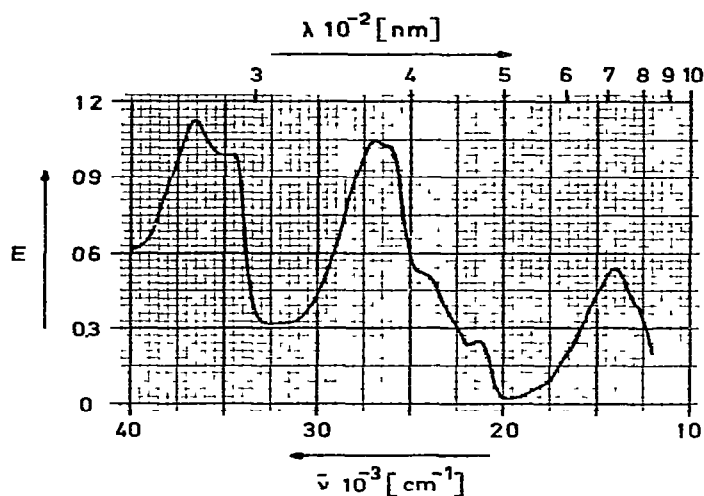


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von 1h (X = Br) in CHCl_3 ($d = 1 \text{ cm}$, $c = 3.32 \times 10^{-5} \text{ M}$)

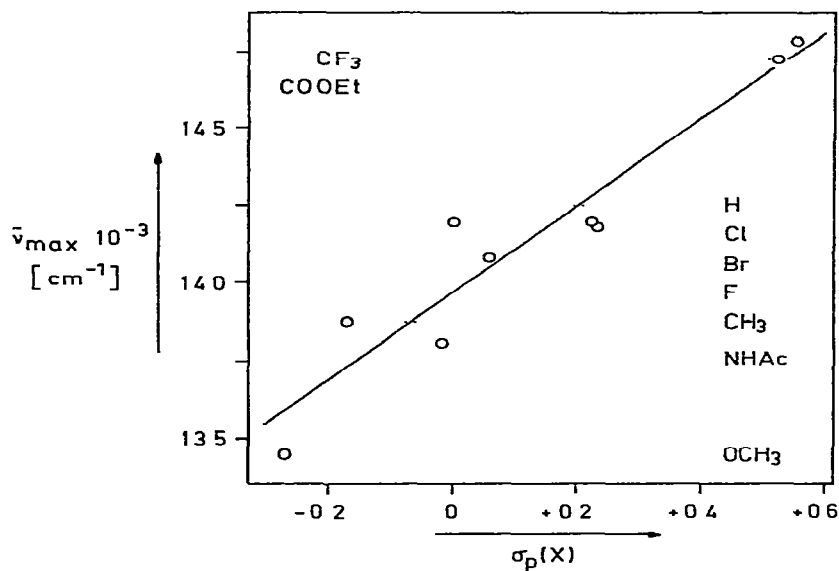


Fig. 2. Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{max}}$ des langwelligsten Absorptionsmaximums von Naphthophenazinonen 1 als Funktion von $\sigma_p(X)$, σ -Werte nach Ref. 14

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

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

Mit zunehmend positiven Werten von $\sigma_p(\text{X})$ steigt die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe 1 an. Während DC-Flecken von **1b** ($\text{X} = \text{OCH}_3$) auf Kieselgel, Licht und Luft ausgesetzt, sich nach maximal zwei Tagen braun verfärben, blieb **1k** ($\text{X} = \text{CF}_3$) unter den gleichen Bedingungen mehrere Wochen unverändert. Belichten von **1b** in feuchtem Äthylacetat, 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 ^1H -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 Synthesevorschrift 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-chinoxaliniumperchloraten **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 Xylol. Reaktionsablauf und Reinheit der Proben wurden im DC an Kieselgel in der Regel mit CH_2Cl_2 /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 Äthylenchlorid/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]phenazinon-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]-phenazinon-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-Äthoxycarbonyl-6-chlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazinon-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 gerührt. Die blaue organische Phase wurde abgetrennt und eingedampft, der Rückstand mit 250 ml Aceton aufgenommen und nach Zusatz von 10 ml Pyridin/AcOH 1:1 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. 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-trifluormethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]-phenazinon-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, Universität 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)