

Von der variantenreichen Chemie des Chinoxalins zu chinoiden und indigoiden Chromophoren. I.* Darstellung und Eigenschaften der quartären Salze des 1-substituierten Dimethylchinoxalins und des 1-Methylchinoxalinium-toluol-4-sulfonates

D. Schelz & N. Rötzler[†]

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

(Received 17 August 1988; accepted 3 October 1988)

ABSTRACT

A review of the reactions of quaternary salts of 2,3-dimethylquinoxaline, especially those leading to indigoid or quinoid chromophores, is combined with the presentation of recent results. Part I includes a comprehensive overview followed by the synthesis and properties of the quaternary salts themselves. The pK_a' of the 1-methyl- and the 1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-quinoxalinium-perchlorates observed for an equimolar mixture of H_2O-CH_3OH are correlated with $\sigma_p(X)$. Polarographic results are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Serie verknüpft einen Rückblick auf Arbeiten im Chinoxalin- und Farbstoffgebiet mit bisher unveröffentlicht gebliebenen Ergebnissen.

Teil I beginnt mit einer die fünf Teile der Serie umfassenden Vorausschau: als ein allgemeines Strukturprinzip für langwellig absorbierende Farbstoffe wird die Kombination von Teilchromophoren und ihre Verwirklichung bei indigoiden Chinoxalinfarbstoffen, Hydrindinderivaten, Cyaninfarbstoffen mit Phenazin-Endgruppe, Chinonylmethanfarbstoffen und Dihydro-naphtho-phenazinon-farbstoffen erläutert.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst Synthese und allgemeine

* Als Teil II sollen Beibehaltung der fortlaufenden Bezifferung für Formeln die mit den indigoiden Derivaten befassten Abschnitte folgen.

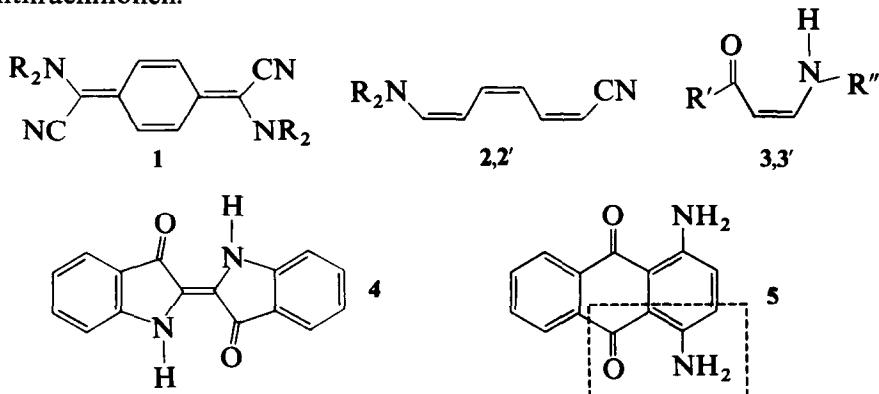
† Gegenwärtige Anschrift Sandoz AG, 4002 Basel.

Eigenschaften der quartären Edukte rückblickend diskutiert und durch pK_a -Messungen, pK_a/σ_p -Korrelationen, sowie polarographische Ergebnisse ergänzt: insbesondere sei auf die polarographische Reduktion des Trimethyl-chinoxalinium-ions in äquimolarer H_2O/CH_3OH -Mischung hingewiesen, die mit den Ergebnissen FURLANIs für ein rein wässriges Medium verglichen wird.

Der experimentelle Teil umfasst u.a. eine auf 4-Dimethylamino-anilin basierende dreistufige Synthese des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-6-dimethylamino-chinoxalinium-perchlorates sowie akzeptorsubstituierte 1-Methyl-derivate samt Vorstufenpräparaten, IR-, UV/Vis- und 1H NMR-Daten.

EINLEITUNG UND UEBERBLICK

Unter den langwellig absorbierenden Farbstoffen finden sich auffällig viele π -Systeme mit einer Kombination zweier Teilchromophore als charakteristischem Strukturmerkmal. Ein jüngstes Beispiel¹ liefern endständig substituierte Chinodimethane des kreuzkonjugierten Typs 1, die aus einer formalen, π -Zentren eliminierenden Verknüpfung der identischen Merocyanine 2 und 2' hervorgehen (Schema 1). Eine analoge eliminierende Verknüpfung führt, wie an der Transformation 3,3' \rightarrow 4 gezeigt wird, zu den indigoiden Farbstoffen. Weitere Varianten findet man, veranschaulicht durch den umrahmten Teilchromophor von 5, unter den substituierten Anthrachinonen.

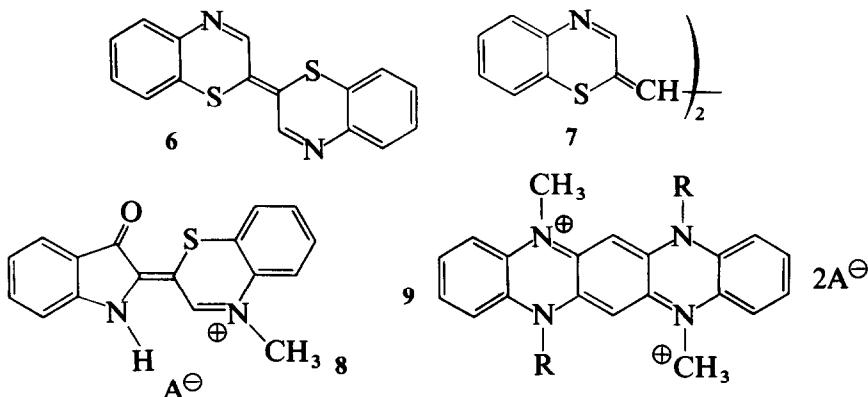


Wie Strukturelemente des Chinoxalins eine Variation dieses Aufbauprinzipes ermöglichen, sei anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Erstes Beispiel: Indigoimide mit cyclisch eingebauter Imidfunktion

Mit 6, 7 und 8 sind heterocyclische Farbstoffe gefunden worden,²⁻⁴ die sich in einem erweiterten Sinn den indigoiden Farbstoffen zurechnen lassen

(Schema 2). Formaler Ersatz von S durch NR führt zu indigoiden Chinoxalinfarbstoffen (Teil II).



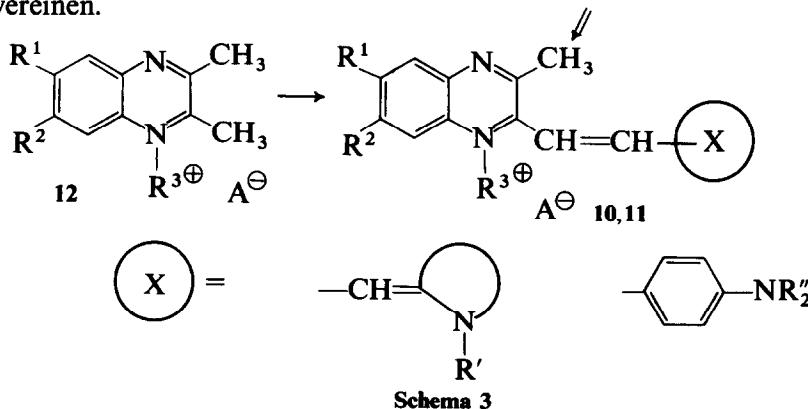
Schema 2

Zweites Beispiel: Hydrindinderivate

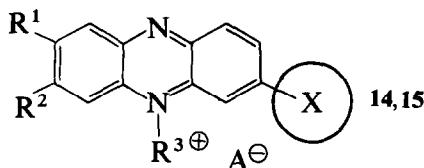
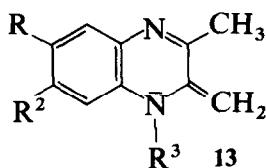
Kondensation von 2,5-Dihydroxybenzochinon mit *N*-substituierten Phenyldiaminen⁵ ergibt ebenso wie eine baseninduzierte Umwandlung quartärer Salze des 1-substituierten 3-Methylchinoxalins⁶ Chinoxalino-phenazine, die sich zu den tieffarbigen Quartärsalzen **9** (Schema 2) alkylieren lassen; die Kombination Cyanin-Chinon-bis-iminium in **9** resultiert formal aus der Verknüpfung zweier Cyanine (ein neuer Zugang: Teil III).

Drittes Beispiel: Phenazinfarbstoffe

Auf quartäre Salze des 2,3-Dimethylchinoxalins **12** stützen sich die 1942 von Cook und Mitarbeitern⁷ beschriebenen Synthesen der Trimethincyanine **10** und Hemicyanine **11** (Schema 3). Formaler Einbau einer kondensationsfähigen Carbonylgruppe führt zu potentiellen Vorstufen der Phenazine **14** und **15**, die Strukturelemente von Cyaninen und Azin-Farbstoffen in sich vereinen.



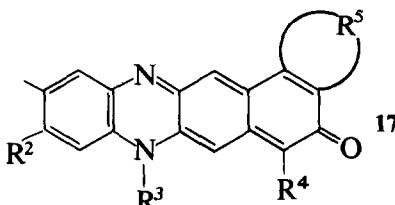
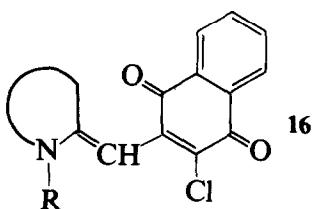
Schema 3



Schema 3—contd.

Viertes Beispiel: Chinonylmethanfarbstoffe

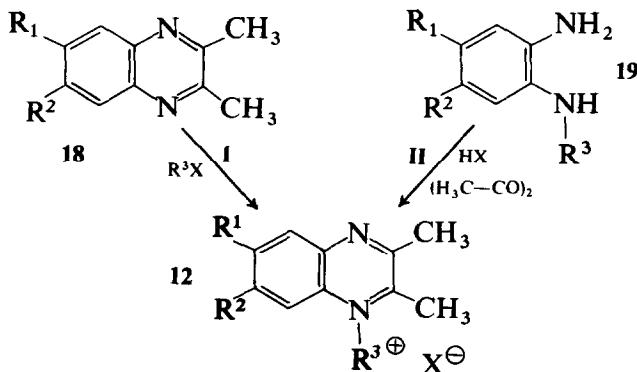
Charakteristisch für **16** und analoge Farbstoffe, die durch nucleophile Substitution in geeigneten Halogenchinonen oder nach einem Additions/Oxydations-Mechanismus leicht zugänglich wurden,^{8–11} ist ein formaler Aufbau aus den ungleichartigen Teilchromophoren Chinon und Polymethin (Schema 4). Das Syntheseprinzip, das sich zwanglos auf Chinoxalinderivate übertragen liess, eröffnete unter anderem den Zugang zu einer Reihe ‘percyclischer’ Farbstoffe wie **17** (Teil IV und Teil V).



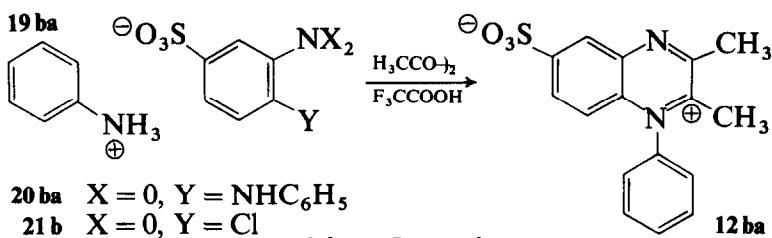
Schema 4

Die Darstellung der 2,3-Dimethyllderivate

Wie anhand von Iodiden bereits in der älteren Literatur gezeigt worden war,^{12,13} stehen für die Synthese quartärer Salze **12** zwei Wege offen (Schema 5). Zu berücksichtigen bleibt stets ein Verfärbungen verursachender Mangel an Persistenz, der im Fall von Akzeptorsubstituenten und ungenügender Acidität die Isolierung von **12**, im Fall von Donorsubsti-



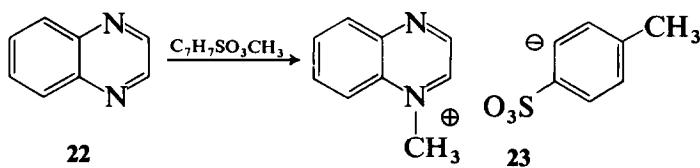
Schema 5



tuenten und ungenügender Basizität die von **13** erschwert.¹⁴ Stärker saure Kondensationsbedingungen im zunächst (partiell) wässrigen Medium ergaben folgerichtig ein hinreichend reines 1-Phenyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat **12aa**, ein Verfahren, das von Priester^{15,16} mit der Variante Eisessig–Perchlorsäure optimiert wurde. Aufmerksamkeit verdienen schliesslich die vierstufige Synthese eines Sulfobetains **12ba**¹⁷ und Kondensationen in $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ -Mischungen,¹⁴ die es gestatteten, das Syntheseprinzip II auf Extremfälle wie den des nitrosubstituierten Kations **12ca** (Tabelle 1) auszudehnen.

Darstellung des 1-Methyl-chinoxalinium toluol-4-sulfonates

Quartäre Salze des 2,3-unsubstituierten Chinoxalins, für welche sich in der Literatur ebenfalls nur wenige, mit einer Ausnahme²¹ unbefriedigende Vorschriften fanden, wurden u.a. als potentielle Vorstufen im Hydrindin Gebiet gesucht. Wie eigene orientierende Versuche zeigten, nimmt mit zunehmender Polarität und Basizität des Solvens die Stabilität des Alkylierungsproduktes **23** ab (Schema 6), ein Kriterium, das abweichend von der Regel²² den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit als zweitrangig erscheinen liess (Experimenteller Teil).



Schema 6

Die Acidität der quartären Salze^{23,24}

Aufgrund vorangegangener Abklärungen durfte für aequimolare Methanol–Wasser-Mischungen ein einfaches Säure-Dissoziationsgleichgewicht formuliert und zur Ermittlung der pK_a' das spektrophotometrische Verfahren²⁵ herangezogen werden. Die Tendenz zu Verfärbungen (siehe oben) stieg zwar in Richtung zunehmender σ -Werte an, die Verwendung sorgfältig gereinigter Proben, eine zweckmässige Auswahl

TABELLE 1
Synthese 1-substituierter 2,3-Dimethylchinoxalinium-perchlorate (tetrafluoroborate) 12

Substitution R^1	$R^2 = H, R^3 = C_6H_5$			$R^2 = H, R^3 = C_6H_{11}$			$R^2 = H, R^3 = CH_3$			Sonstige						
	Code	Ausb. (%)	Lit.	Code	Ausb. (%)	Lit.	Code	Ausb. (%)	Lit.	R^1	R^2	R^3	Aza in Position	Code	Ausb. (%)	Lit.
H	aa	93	16	ab	76	18	ac	71	18	H	H	4ClC ₆ H ₄	—	ad	87	14
SO ₃ ⁻	ba	86	17	—	—	—	ac	87 ^a	11	H	H	Et	—	ae	(73) ^a	11
NO ₂	ca	84	14	—	—	—	cc	95	14	H	H	CH ₂ CH ₂ OH	—	af	62	b
SO ₂ CH ₃	da	95	14	—	—	—	dc	96	^b	H	H	CH ₂ CH ₂ OAc	—	ag	33	16
CN	ea	76	14	—	—	—	ec	94	^b	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	—	ah	35	16
CF ₃	fa	70	14	fb	59	18	fc	85	18	H	CH ₃	4CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	—	ai	49	16
COOEt	ga	76	14	gb	58	18	—	—	—	Cl	Cl	C ₆ H ₁₁	—	pb	54	16
Br	ha	69	14	hb	61	18	—	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	qc	75 ^a	11
Cl	ia	72	14	ib	64	18	ic	85	18	CH ₃	CH ₃	Et	—	rc	89 ^a	11
F	—	—	jb	63	19	—	—	—	—	OCH ₃	OCH ₃	Et	—	re	(89) ^a	11
NHAc	—	—	kb	75	18	—	—	—	—	[—C ₄ H ₄ —]	CH ₃	—	—	se	(81) ^a	20
CH ₃	la	70	14	lb	65	18	—	—	—	^c	H	CH ₃	—	tc	60 ^a	11
OCH ₃	ma	88	14	mb	68	18	mc	50	18	^c	H	Et	—	uc	93 ^a	11
NH ₂	na	55	^b	nb	84	18	nc	76	18	H	H	C ₆ H ₅	—	ue	(79) ^a	11
N(CH ₃) ₂	oa	57	^b	—	—	—	—	—	—	H	H	C ₆ H ₁₁	8 ^a	va	93	14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	H	CH ₃	8 ^a	vb	34	16
								—	—	—	—	—	8 ^a	vc	39	b

^aWeg I.

^bSiehe Experimentellen Teil.

^cBenzannellierung an den Positionen 5 und 6.

^dIn Formel 12 ist HC(8) durch N zu ersetzen.

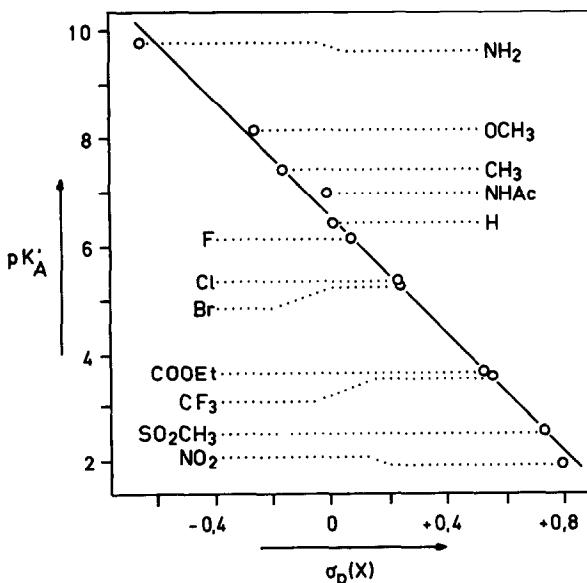


Abb. 1. Die Korrelation $pK'_a = f(\sigma_p)$, gemessen an *N*-Cyclohexylderivaten 12 in aequimolarer H_2O-CH_3OH -Mischung (nach Rotzler²³).

der Messwellenlänge sowie rasches Arbeiten erlaubten es jedoch, das Mass der Störungen klein zu halten (Abb. 1).

Aufmerksamkeit verdienen die (vorhersehbar) hohe Ansprechbarkeit sowie ein $\Delta pK'_a$ von $-0,85$ für den Methyl-Cyclohexyl-Austausch. Offenbar destabilisiert der Einbau des sterisch anspruchsvollen Substituenten hier das Kation stärker als die Methylenbase, während die Modellvorstellung für einen Methyl-Phenyl-Austausch an C(3) 1-aryl-substituierter 2,3-Dimethyl-chinoxaline von einer stärkeren Destabilisierung der Methylenbase ausgeht.²⁶

$$pK'_a = 6,53 - 5,44\sigma_p \quad (R = C_6H_{11}, n = 12, r = 0,997) \quad (1)$$

$$pK'_a = 7,38 - 5,56\sigma_p \quad (R = CH_3, n = 5, r = 0,999) \quad (2)$$

Die elektrochemischen Eigenschaften der quartären Salze

N-Alkyl-Derivate^{23,24}

Elektrochemisch lassen sich die quartären Salze 12 und Basen 13 im Bereich $pH \approx pK'_a$ in getrennten Stufen reduzieren. Aufmerksamkeit verdienen abgeflachte i/pH -Profile, die auf eine mässig schnelle Einstellung des vorgelagerten pK'_a -Gleichgewichtes hinweisen. In Analogie zu 2-Phenyl-chinoxalin²⁷ und anderen Beispielen^{28,29} sind Primärprodukte antiaromatische 1,4-Dihydrochinoxaline, die sich in einer nachgelagerten Reaktion zu 1,2-Dihydrochinoxalinen umlagern. Während aber die

Zur Polarographie des 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinitiumperchlorates 12ac in äquimolarem H₂O-CH₃OH (nach Rotzler²⁴)

Probe Nr.	pH'	Einelektronen-Stufen von 12		Probe Nr.	pH' Zweielektronen- stufen von 12	Zweielektronen- stufen von 13				
		1. Stufe				2. Stufe				
		E _{1/2}	a <i>n</i>			E _{1/2}	a <i>n</i>	i _{grenz}		
1	0,79	132,0	1,02	290,5	1,01	12	6,53	—		
2	1,34	152,9	1,08	312,1	0,97	13	7,05	496,9		
3	1,83	177,6	1,00	339,1	0,98	14	7,26	505,0		
4	2,43	209,4	1,05	370,8	0,96	15	7,43	511,5		
5	2,91	235,5	1,03	398,5	0,94	16	7,59	518,4		
6	3,66	271,9	0,99	435,5	0,95	17	7,74	519,8		
7	3,89	288,0	1,03	450,1	0,98	18	7,94	524,0		
8	4,41	320,4	1,00	476,1	0,95	19	8,14	531,8		
9	4,92	352,4	0,99	494,1	0,92	20	8,63	550,8		
10	5,40	385,5	1,01	509,3	0,90	21	8,97	559,7		
11	5,94	417,7	0,99	516,1	0,91	22	9,50	575,9		
12	6,53	449,5	0,97	514,0	0,86	23	10,21	635,9		

Halbstufenpotentiale gegen Ag-AgCl-3M KCl in H₂O, Grenzstrom in mA 1 mol⁻¹, Tropfzeit 1 s, Hg-Fluss 1,57 mg s⁻¹, T=25°C, μ=0,1,
 $c=2,59 \times 10^{-4}$ M, Puffer nach D. D. Perrin und B. Dempsey (1974).

Reduktionsstufen *N*-unsubstituierter Derivate in saurem Medium stets in zwei reversible Einelektronenstufen aufzuspalten, werden die Radikalbildungskonstanten im vorliegenden Fall zusätzlich durch die *N*-Substituenten und vom Solvens geprägt.

Am besten untersucht ist die Reduktion des 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-ions (Tabelle 2). Im Gegensatz zum rein wässrigen Milieu, für das Furlani³⁰ auch unter extremeren pH-Bedingungen keine Aufspaltung fand, wurde für aequimolare Methanol-Wasser-Mischungen bei $pH' = 0,79$, $\mu = 0,1$ und $T = 25^\circ\text{C}$ eine Bildungskonstante K_{sem} von $4,9 \times 10^3$ ermittelt.

Der Einfluss von R^1 auf das Halbstufenpotential wurde bei $pH' \approx 1,5$ in Methanol-Wasser anhand von *N*-Cyclohexylderivaten untersucht (0,1N Trifluoressigsäure, Tropfzeit 1 s, Hg-Fluss $1,38 \text{ mg s}^{-1}$; $0,92 < \alpha < 0,72$). Gegen $\text{Ag}-\text{AgCl}-3\text{M KCl}$ in H_2O wurden folgende Potentiale gemessen: $-E_{1/2}$ (mV) = 121 (NH_2), 112 (OCH_3), 107 (CH_3), 102 (NHCOCH_3), 94 (H), 74 (F), 72 (Cl), 72 (Br), 66 (COOC_2H_5), 55 (CF_3) und 45 (SO_2CH_3). Unter dem Postulat^{17,29} gemischter Konstanten $a\sigma_p + (1-a)\sigma_m$ wurde bei $a = 0,55$ mit $r = 0,996$ ein Koeffizient von gleicher Größenordnung wie bei anderen $\sigma/E_{1/2}$ -Korrelationen ermittelt (z.B. Lit.³¹). Das zugehörige flache Maximum für $r = f(a)$ bleibt jedoch statistisch irrelevant.

N-Aryl-Derivate

Ausgerichtet auf den Vergleich mit den indigoiden Chinoxalinfarbstoffen (Teil II), wurde die Polarographie der Arylderivate auf zwei Beispiele und Messungen in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CF}_3\text{COOH}$ beschränkt (Tabelle 3). Während die Durchtrittsfaktoren zwischen den entsprechenden Werten von $\alpha = 1$ für *N*-Methylderivate und $\alpha = 0,7$ für *N*-Cyclohexylderivative angesiedelt sind (ein sterischer Effekt?), weisen die ungewöhnlich grossen Potentialdifferenzen

TABELLE 3

Polarographische Daten ausgewählter 1-Aryl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorate mit $5 \times 10^{-2}\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CF}_3\text{COOH}$, 100:1 (v/v), 30°C

Nr.	Substanz			1. Stufe					2. Stufe				
	R^1	R^2	R^3	$E_{1/2}$	A^+	Z	n	α	$E_{1/2}$	A^+	Z	n	α
12aa	H	H	C_6H_5	+88	+8	8	1	0,9	-249	+5	8	1	0,9
12ad	H	H	$4-\text{ClC}_6\text{H}_4$	+122	+9	8	1	0,8	-206	+9	8	1	0,8

$E_{1/2}$ in mV gegen $\text{Ag}-\text{AgCl}-3\text{N KCl}$.

Z: Anzahl Einzelmessungen, je zur Hälfte bei positivem und negativem Spannungsvorschub ermittelt.

A^+ : Typische Abweichungen vom Mittelwert bei positivem Spannungsvorschub.

zwischen den beiden Einelektron-Stufen auf eine stabilisierende Wirkung des Arylsubstituenten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die polarographischen Messungen standen ein Polarecord E506 mit Polarographiestand E505, für die coulometrischen Bestimmungen ein Coulostat E524 mit Integrator E525 der Fa. Metrohm zur Verfügung. Weitere allgemeine Angaben siehe Lit. 32.

Die Darstellung quartärer Salze

Herstellung von 1-Methyl-chinoxalinium-toluol-4-sulfonat (23)

In 60 ml über Molekularsieb getrocknetem Cyclohexan wurden 37,1 g (19,9 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester und 25,9 g (19,9 mol) Chinoxalin 8 Stunden (Stdn.) unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Et₂O wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und im Vak.-Exsiccator über NaOH getrocknet: 59,2 g (94%) **23**, Smp. 154–155°C (Zers.), Lit-Smp.²¹ 150–152°C.

Herstellung von 1-Methylchinoxalinium-perchlorat (23')

Lösen des Tosylates **23** in verdünnter wässriger NaClO₄–HClO₄-Lösung und Einengen ergaben c. 60% **23'**.

Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl–AcOH, 4:1, Smp. 162–163°C (Zers.). FT-¹H NMR (90 MHz, CF₃COOD): 4,97 (3H, s, H₃C—N); 8,32–8,76 (4H, m); 9,39 (1H, d, *J* = 3,9 Hz, HC(3)); 9,70 (1H, d, *J* = 3,9 Hz, HC(2)).
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_4$ Ber. C 44,2; H 3,7; Cl 14,5; N 11,5%
 (244, 6) Gef. C 44,2; H 3,7; Cl 14,6; N 11,4%

Herstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-6-dimethylamino-chinoxalinium-perchlorat (12oa)

In 25 ml Eisessig wurden 10,0 g (47,8 mmol) 4-Dimethylamino-anilindihydrochlorid, 8,0 g (97,5 mmol) NaOAc und 11,4 g (112 mmol) Ac₂O 3 Std. bei 120°C gerührt. Einengen der Lösung, Zugabe von NaHCO₃ in H₂O, Absaugen, Waschen und Trocknen bei 60°C ergaben 7,26 g (85%) 4-Dimethylaminoacetanilid (**I**), Smp. 130–131°C, zur Bildung von 4-Dimethylamino-*N,N*-diacetyl-anilin vgl. Lit.33. Nitrierung von **I** und Hydrolyse erfolgten nach Lit.34: 38% 4-Dimethylamino-2-nitro-anilin (**II**), Smp. 108–110°C, vgl.³⁵

In 15 ml DMSO wurden 4,89 g (27,0 mmol) **II** mit 7 ml C₆H₅Br, 2 ml C₆H₅J, 0,1 g Cu(OAc)₂ und 0,5 g Cu-Pulver 80 Min. bei 180°C gerührt (DC-Kontrolle des Umsatzes mit Kieselgel–CHCl₃). Nach Zugabe von 250 ml CH₃OH wurde filtriert, auf 40 ml eingeeengt, abgesaugt, mit CH₃OH–H₂O

und verd. wässr. NH₃-Lösung gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt von 5,80 g (84%) 4-Dimethylamino-2-nitro-diphenylamin (**20oa**) enthielt eine im DC am Start verbleibende Verunreinigung.

Eine Probe wurde mit Kieselgel-C₆H₆ säulenchromatographisch gereinigt, Smp. 107–109°C. UV–Vis (DMF): 522 (3,6) 282 (4,3); Angaben in nm (log ε). IR: Proben der hier beschriebenen Substanzen wurden der Fa. Sadtler zur Verfügung gestellt; siehe IR-Katalog Nr. 68 167 K, FT-¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): 2,93 (6H, s, H₃C—N), 6,9–7,5 (8 arom H, m), 9,07 (1H, breites s, HN).

C₁₄H₁₅N₃O₂ Ber. C 65,4; H 5,9; N 16,3%
(257,3) Gef. C 65,6; H 6,0; N 16,2%.

In 300 ml EtOH–H₂O, 1:1, wurden 5,80 g (22,5 mmol) **20oa** (Rohprodukt) mit 17,1 g 85% Na₂S₂O₄ und 6,0 g NaOH 30 Min unter Rückfluss gerührt. Nach Einengen auf c. 120 ml, Absaugen und Waschen mit H₂O wurde das oxydationsempfindliche Zwischenprodukt (**19oa**) in wenig verd. wässriger HCl gelöst. Zugabe von 2,5 ml 2,3-Butandion, 15 Min Rühren bei Raumtemperatur (R.T.), Fällen mit c. 4 g NaClO₄, Absaugen und Trocknen ergaben 4,88 g (57%) **12oa**.

Analysenprobe aus CH₃CN–Et₂O, goldgelbe Nadeln, Smp. 263–265°C (Zers.).

UV–Vis (CH₂Cl₂): 526 (3,8), 361 (3,5), 311 (4,6), 281 (4,3).

UV–Vis (CH₂Cl₂–wenig CF₃COOH): 710 (Schulter), 630 (Schulter), 551 (3,7), 360 (Schulter), 314 (4,4). IR: Sadtler 68 183 K; ¹H NMR: Sadtler 40 840 M.

C₁₈H₂₀ClN₃O₄ Ber. C 57,2; H 5,3; Cl 9,4; N 11,1%
(377,8) Gef. C 57,1; H 5,3; Cl 9,4; N 11, 2%.

Herstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-6-aminochinoxalinium-perchlorat (12na)

In EtOH–H₂O–NaOH wurde 2,4-Dinitro-diphenylamin analog Lit.14 mit überschüssigem Na₂S₂O₄ zum 2,4-Diamino-diphenylamin (**19na**) reduziert: 94%, Smp. 129–130°C, zur Reduktion mit Fe–AcOH vgl. Lit.36.

In 145 ml Et₂O–CH₃CN–60% wässr. HClO₄, 20:6:3, wurden 8,88 g (44,6 mmol) **19na** gelöst. Wenige Min. nach Zugabe von 4,15 g (48,2 mmol) 2,3-Butandion in 10 ml Et₂O begann das Product zu kristallisieren. Nach 2 Std. wurde abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und getrocknet: 8,59 g (55%) **12na**, bräunlich gelbe, in CH₃CN–HClO₄ mit blauer Farbe lösliche Kristalle.

Analysenprobe aus 1-BuOH, Smp. 259–260°C (Zers.). Vis (DMF): 449 (3,6).

UV–Vis (CH₂Cl₂–CF₃COOH, 4:1): 590 (Schulter), 490 (3,5), 342 (3,9), 291 (4,3).

IR: Sadtler 68 173 K. FT-¹H NMR (90 MHz, CD₃NO₂): 2,68 (3H, s, H₃C—C(2), allmählicher H/D-Austausch nach D₂O-Zusatz), 2,96 (3H, s, H₃C—C(3)), 5,13 (2H, breites s, H₂N—C(6), schneller H/D-Austausch), 7,12 (1H, dxd, HC(7)), 7,38 (1H, d, HC(5)), 7,4–7,6 (3H, m), 7,8–8,0 (3H, m). C₁₆H₁₆ClN₃O₄ Ber. C 54,9; H 4,6; Cl 10,1; N 12,0%
(349,8) Gef. C 54,8; H 4,7; Cl 9,9; N 11,7%.

Herstellung von 6-Mesyl-1,2,3-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat (12dc)

Eine Suspension von 1,50 g (6,52 mmol) 4-Mesyl-2-nitro-methylanilin (**20dc**)¹⁸ in 50 ml H₂O wurde portionsweise mit 5,33 g c. 85% Na₂S₂O₄ und 2,16 g NaOH versetzt. Rühren bei 90°C führte innerhalb kurzer Zeit zur Entfärbung. Nach Zusatz von wenig Cyclohexan-Et₂O, 5:1, wurde das Gemisch mehrere Tage bei –10°C aufbewahrt, der Niederschlag abgesaugt, mit reichlich H₂O gewaschen und bei 25°C/270 Pa über NaOH getrocknet: 0,68 g (52%) N¹-Methyl-4-mesyl-benzol-1,2-diamin (**19dc**).

Analysenprobe aus Toluol-Ligroin 1:1, Smp. 98–99°C.

C₈H₁₂N₂O₂S Ber. C 48,0; H 6,0; N 14,0; S 16,0%
(200,3) Gef. C 48,2; H 6,1; N 13,7; S 15,8%.

Ein Gemisch aus 12,88 g (56,0 mmol) **20dc**, 46,4 g techn. Na₂S₂O₄ und 16,2 g NaOH wurde mit 400 ml H₂O-EtOH, 1:1, versetzt und 25 Min unter Rückfluss gerührt. Nach Einengen, Extrahieren mit CH₂Cl₂ und Eindampfen der org. Phase hinterblieb ein öliger Rückstand (rohes **19dc**). Lösen in wenig siedendem Aceton, Eindampfen, Aufnehmen mit wenig Cyclohexan, Absaugen und Trocknen bei 270 Pa über NaOH ergaben 8,67 g (65%) 6-Mesyl-1,2,2-trimethylbenzimidazolin (**III**).

IR: Sadtler 68 181 K. FT-¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,46 (3H, s, H₃C—C); 2,79 (3H, s, H₃C—N); 2,97 (3H, s, H₃C—S); 6,15 (1H, d, H—C(8)); 6,80 (1H, d, H—C(5)); 7,26 (1H, dxd, H—C(7)).

Analysenprobe durch Sublimation bei 100°C/13 Pa, Smp. 120–124°C.

C₁₁H₁₆N₂O₂S Ber. C 55,0; H 6,7; N 11,7; S 13,3%
(240,3) Gef. C 55,0; H 6,7; N 11,7; S 13,4%

Eine gerührte Lösung von 1,92 g (7,99 mmol) **III** und 5,63 g c. 70% wässr. HClO₄-Lösung in 20 ml EtOAc wurde mit 1,15 g Butan-2,3-dion, gelöst in 10 ml Et₂O, versetzt. Nach Kristallisationsbeginn wurden 100 ml Et₂O zugetropft. Absaugen, Waschen mit Et₂O und Trocknen bei 270 Pa über H₂SO₄ ergaben 2,69 g (96%) **12dc**, Smp 210–210,5°C (Zers.).

Trocknung der Analysenprobe bei 100°C/13 Pa.

C₁₂H₁₅ClN₂O₆S Ber. C 41,1; H 4,3; Cl 10,1; N 8,0; S 9,1%
(350,8) Gef. C 40,9; H 4,4; Cl 9,8; N 8,2; S 9,1%.

Herstellung von 6-Cyano-1,2,3-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat (12ec)

In 80 ml 12% äthanolischer CH₃NH₂-Lösung wurden 9,13 g (50,0 mmol) 4-

Chlor-3-nitro-benzonitril **14** Stdn. bei 20°C gerührt. Eindampfen, Aufnehmen mit H₂O, Waschen und Trocknen ergaben 8,38 g (95%) 4-Methylamino-3-nitro-benzonitril (**20ec**), Smp. 169–171°C (Subl. ab 140°C). Herstellung aus 4-Methylamino-benzonitril siehe Lit.,³⁷ aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril siehe Lit.³⁸

In 800 ml siedendem H₂O–EtOH, 1:1, wurden 8,38 g (47,3 mmol) **20ec** mit 47,5 g Na₂S₂O₄ und 12,4 g NaOH reduziert. Nach Einengen, Absaugen, Waschen mit H₂O und Trocknen resultierten 4,32 g (62%) 3-Amino-4-methylaminobenzonitril (**19ec**), Smp. 141–142°C (Subl.), Herstellung aus **20ec** mit H₂NNH₂–Ni siehe Lit.³⁷

Eine Lösung von 1,34 g (9,1 mmol) **19ec** in 25 ml EtOAc–60% wässr. HClO₄, 4:1, wurde unter Rühren mit 1,07 g (12,4 mmol) 1,2-Butandion in 10 ml Et₂O versetzt. Nach 20 Min wurde die Kristallisation durch Zutropfen von 100 ml Et₂O vervollständigt. Absaugen, Waschen mit Et₂O und Trocknen ergaben 2,55 g (94%) **12ec**, Smp. 223–223,5°C (Zers.).

C₁₂H₁₂ClN₃O₄ Ber. C 47,8; H 4,2; Cl 11,8; N 14,0%
+0,2 H₂O (301,3) Gef. C 47,9; H 4,1; Cl 11,7; N 14,0%.

Herstellung von 1,2,3-Trimethyl-8-azachinoxalinium-perchlorat (12vc)

(In Formel **12** ist HC(8) durch N zu ersetzen, R¹ = R² = H, R³ = CH₃.)

In 160 ml 10% äthanolischer CH₃NH₂-Lösung wurden 11,1 g (70,1 mmol) 2-Chlor-3-nitro-pyridin portionsweise eingetragen. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde mehrere Stdn. bei R. T. gerührt. Aufarbeitung analog **20ec**: 9,97 g (93%) 2-Methylamino-3-nitro-pyridin (**20vc**), Smp. 64–65°C, zur Herstellung aus 2-Amino-3-nitro-pyridin vgl. Lit.³⁹

In 300 ml siedendem H₂O wurden 9,97 g (65,1 mmol) **20vc** mit 49,7 g Na₂S₂O₄ und 16,8 g NaOH reduziert. Der nach Extrahieren mit ClCH₂CH₂Cl und Eindampfen hinterbliebene ölige Rückstand wurde in 60 ml CH₃CN–60% wässr. HClO₄, 3:1, gelöst, mit 10 ml 1,2-Butandion versetzt und 60 Min bei R.T. gerührt. Eintragen in 200 ml Et₂O, Abtrennen, Aufrühen mit 50 ml EtOAc, Absaugen, Waschen und Trocknen ergaben 6,94 g (39%) **12vc**, Smp. 208–210°C (Zers.).

Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl–EtOAc bei –30°C, Smp. 214–215°C (Zers.).

C₁₀H₁₂ClN₃O₄ Ber. C 43,9; H 4,4; Cl 13,0; N 15,4%
(273,7) Gef. C 44,0; H 4,6; Cl 12,8; N 15,6%.

Herstellung von 1-(2-Hydroxyäthyl)-2,3-dimethylchinoxalinium-perchlorat (12af)

In 1,5 l. siedendem H₂O–EtOH, 1:1, wurden 53,3 g (0,293 Mol) 2-(2-Nitro-anilino)äthanol mit 202 g 85% Na₂S₂O₄ und 84,5 g NaOH reduziert. Einengen, H₂O-Zugabe, Absaugen, Waschen und Trocknen ergaben 27,7 g

(62%) 2-(2-Amino-anilino)äthanol (**19af**), Smp. 105–106,5°C; zur Reduktion mit Zn-NaOH vgl. Lit.⁴⁰

In 165 ml Et₂O–CH₃CN–60% wässr. HClO₄, 20:8:3, wurden 8,39 g (55,1 mmol), **19af** und 5,47 g (63,5 mmol) 1,2-Butandion 30 Min bei 20°C gerührt. Nach Aufnehmen mit 200 ml CH₃NO₂–H₂O, 1:1, wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml CH₃NO₂ extrahiert. Eindampfen, Aufnehmen mit 50 ml CH₃OH, Absaugen und Trocknen ergaben 6,98 g (42%) analysenreines **12af**, Smp. 128–132°C.

FT-¹H NMR (90 MHz, (CD₃)₂CO–wenig D₂O): 3,05 (3H, s, H₃C—C(2); 3,34 (3H, s, H₃C—C(3)); 4,30 (2H, t, H₂C—O); 5,44 (2H, t, H₂C—N(1)); 8,10–8,72 (4 arom H, m).

C₁₂H₁₅ClN₂O₅ Ber. C 47,6; H 5,0; Cl 11,7; N 9,3%
(302,7) Gef. C 47,7; H 5,0; Cl 11,6; N 9,3%.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Gompper, R., Vortrag zum 9. Internationalen Farbensymposium, Engelberg, 23.–26.09.1985, vgl. *Chimia*, **39** (1985) 333.
2. Prota, G., Ponsiglione, E. & Ruggiero, R., *Tetrahedron*, **30** (1974) 2781.
3. Chioccaro, F., Prota, G. & Thomson, R. H., *Tetrahedron Lett.* (1975) 811.
4. Ilchenko, A. Y., *Ukr. Khim. Zh.*, **35** (1969) 1185.
5. Straley, J. M. & Harris, R. C., US Patent 3390948 (1965); *Chem. Abstr.*, **69** (1968) 107610a; Osborne, C. E. & Shelton, E. R., Br. Patent 1168462 (1969); *Chem. Abstr.*, **72** (1970) 122927.
6. Wahl, H., Le Bris, M. T. & Berkovitch, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1973) 1289.
7. Cook, A. H., Garner, J. & Perry, C. A., *J. Chem. Soc.* (1942) 710.
8. Kiprianov, A. I. & Stetsenko, A. V., *Zh. Obshch. Chim.*, **23** (1953) 1912.
9. Petersen, S., *Liebigs Ann. Chem.*, **675** (1964) 102.
10. Buckley, D. & Henbest, H. B., *Chem. Ind.* (1956) 1096.
11. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 1075.
12. Bennett, G. M. & Willis, G. H., *J. Chem. Soc.* (1928) 1974.
13. Anker, R. M. & Cook, A. H., *J. Chem. Soc.* (1944) 489.
14. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 2452.
15. Priester, M., Dissertation, Univ. Basel, 1975.
16. Schelz, D. & Priester, M., *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 317.
17. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **66** (1983) 379.
18. Schelz, D. & Rotzler, N., *Dyes and Pigments*, **4** (1983) 305.
19. Schelz, D. & Rotzler, N., *Helv. Chim. Acta*, **65** (1982) 1990.
20. Schelz, D. & Priester, M., *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 2536.
21. Smith, R. F., Rebel, W. J. & Beach, T. N., *J. Org. Chem.*, **24** (1959) 205.
22. Reichardt, C., *Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1969 (English edition 1979).
23. Rotzler, N., Dissertation, Univ. Basel, 1979.
24. Rotzler, N., bisher unveröffentlicht.

25. Albert, A. & Serjeant, E. P., *The Determination of Ionisation Constants*. Chapman & Hall, London, 1971.
26. Schelz, D., *J. Heterocycl. Chem.*, **21** (1984) 1341.
27. Schellenberg, M., *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 1151, 1169.
28. Curti, R. & Locchi, S., *Ann. Chim.*, **45** (1955) 1244.
29. Strier, M. P. & Cavagnol, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1565.
30. Furlani, C., *Gazz. Chim. Ital.*, **85** (1955) 1668.
31. Zuman, P., *Substituent Effects in Organic Polarography*. Plenum Press, New York, 1967.
32. Schelz, D. & Rotzler, N., *Dyes and Pigments*, **5** (1984) 37.
33. Auwers, K. & Wehr, O., *Liebigs Ann. Chem.*, **334** (1904) 311.
34. Hodgson, H. H. & Crook, J. H., *J. Chem. Soc.* (1932) 2976.
35. Wepster, B. M. & Verkade, P. E., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68** (1949) 77; Chu, K. Y. & Griffith, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1978) 1194.
36. Gibson, C. S., Johnson, J. D. & Vining, D. C., *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **49** (1930) 1006.
37. Bruice, T. C., Chan, T., Tanlane, Y., Yokoe, J., Elliot, D., Williams, R. & Novak, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1977) 6713.
38. Mattaar, T., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **41** (1922) 24.
39. Schickh, O. V., Binz, A. & Schulz, A., *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **69** (1936) 2593; Brown, D. J. & Harper, J. S., *J. Chem. Soc.* (1965) 5542.
40. McManus, J. M. & Herbst, R. M., *J. Org. Chem.*, **24** (1959) 1042.