

Von der variantenreichen Chemie des Chinoxalins zu chinoiden und indigoiden Chromophoren. II. Darstellung und Eigenschaften der indigoiden Derivate*

Dieter Schelz

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

(Received 17 August 1988; accepted 3 October 1988)

ABSTRACT

A review of reactions of quaternary salts of 2,3-dimethylquinoxaline, especially those leading to indigoid or quinoid chromogens, is combined with the presentation of recent results. Part II includes the syntheses and properties of vinylene-diquinoxalinium-bis-perchlorates and of indigo imide-type indicator bases. An unexpected chromogen was obtained on the oxidative dimerization of 6-dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenylquinoxalinium-perchlorate. Reaction mechanisms and polarographic results are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

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

Im Teil 2 werden lösungsmittel-induzierte Umwandlungen der quartären Salze gezielten Synthesen der indigoiden Chinoxalinfarbstoffe rückblickend gegenübergestellt; die mechanistischen Aspekte der Farbstoffbildung werden ausführlich diskutiert, die Postulate einer Zwischenstufe und eines konkurrierenden Oxydationsmechanismus anhand von Extinktions/Zeit-Kurven erläutert.

Der anschliessende Rückblick umfasst die Indikatoreigenschaften der Farbbasen, die Tautomerie der konjugaten Farbsäuren und ihre Oxydation zu Vinylendichinoxalinium-perchloraten. Das mehrstufige Redox-System Dehydroform–Radikalkation–Farbbase/Farbsalz–Leukoform wird mittels weniger polarographischer und voltammetrischer Messungen charakterisiert;

* Als Teil III sollen unter Beibehaltung der fortlaufenden Bezifferung für Formeln die mit farbigen Folgeprodukten des 1-Methyl-chinoxalinium-toluolsulfonates befassten Abschnitte folgen. Teil I siehe Ref. 1.

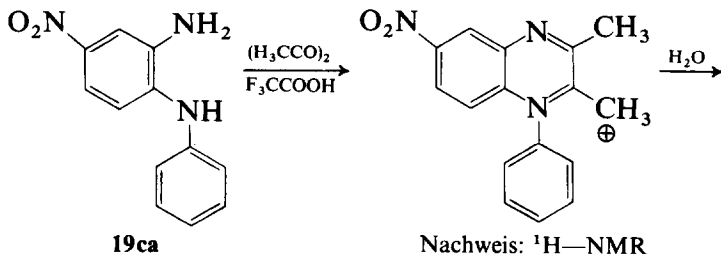
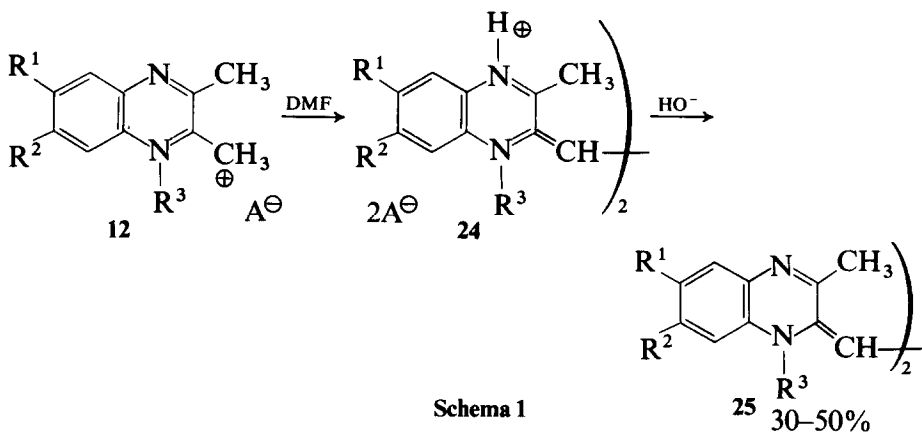
Diskrepanzen zwischen den Halbstufenpotentialen der Dehydroformen und der Farbsalze werden auf Rotationseffekte zurückgeführt.

Im experimentellen Teil wird die oxydative Dimerisierung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorates zum 3,3'-Dimethyl-6,6'-bis-dimethylamino-1,1'-diphenyl- 2,2'-vinyl-bis-perchlorat beschrieben, das infolge seines neuartigen chromophoren Systems eine unerwartet langwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei 630 nm und einem Ausläufer bis 820 nm aufweist.

ALLGEMEINER TEIL UND RUECKBLICK

Spontane Umwandlung der quartären Edukte

Obwohl dem Schema 1 und 2 entsprechende Farbreaktionen von **12** seit 1892 bekannt waren,² wurde die erste Farbbase **25ac** ($R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$), die nach Einwirkung stöchiometrischer Mengen Natriumacetat



Schema 2

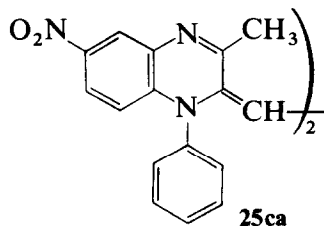


TABELLE 1

Synthese der indigoiden Farbstoffe **24** und **25**, Tautomeren **30** sowie der Vinylendi-chinoxalinium-perchlorate **31**

Code	R ¹	R ²	R ³	Azasubst. in Position	Farbsalz 24		Farbbase 25		Tautomer 30		Dehydroform 31	
					Ausb. ^a (%)	Lit. ^d	Ausb. (%)	Lit. ^d	Ausb. (%)	Lit. ^d	Ausb. (%)	Lit.
aa	H	H	C ₆ H ₅		(77)	17	63	5	89	17	94	6
ba	SO ₃ ⁻	H	C ₆ H ₅		—		49	17	—			
ca	NO ₂	H	C ₆ H ₅		80	17	72	16	—		91	6
da	SO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅		(18)	17	46	5	—		93	6
ea	CN	H	C ₆ H ₅		72	17	59	5	—		87	6
fa	CF ₃	H	C ₆ H ₅		95	17	55	5	—		64	6
ga	COOEt	H	C ₆ H ₅		(21)	17	58	5	—		76	6
ha	Br	H	C ₆ H ₅		81	17	48	5	78	17	82	6
ia	Cl	H	C ₆ H ₅		95	17	50	5	64	17	90	6
la	CH ₃	H	C ₆ H ₅		89	17	54	5	90	17	87	6
ma	OCH ₃	H	C ₆ H ₅		—		66	5	51	17	93	6
oa	N(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅		—		—		—		60	^b
va	H	H	C ₆ H ₅	8	—	—	46	5	—		50	6
ab	H	H	C ₆ H ₁₁		(21)	17	—		—		—	
ac	H	H	CH ₃		—		46	5	—	3	—	3
cc	NO ₂	H	CH ₃		89	17	65	5	—		92	6
qc	Cl	Cl	CH ₃		64	17	37	5	—		—	
rc	CH ₃	CH ₃	CH ₃		—		24	5	—	6	6	6
ad	H	H	4ClC ₆ H ₄		(75)	17	50	5	—		89	6

^a In () bezogen auf **12**.

^b Experimenteller Teil.

^c Im Gemisch mit **31**.

^d 16 und 17 (Teil I).

neben 60% eines Tetrahydrochinoxalinophenazins anfällt, erst 1970 von Le Bris beschrieben.³ Unter vergleichbaren Bedingungen liefert das Betain **12ba** die disulfonierte Farbbase **25ba** in 50% Ausbeute (Lit. 17, Teil I), während **25ca** anstelle von **12ca** bei der Kondensation in AcOH-HClO₄ in nahezu quantitativer Ausbeute anfällt (Lit. 16, Teil I). Schliesslich neigten auch die Basen **13** zu spontanen Umwandlungen, z.B. beim Erhitzen (mässig) akzeptorsubstituierter Vertreter in Eisessig-Aethanol. Eine breitere Anwendung fanden basische, dipolare Lösungsmittel wie DMF oder DMSO,^{4,7} vgl. auch Tabelle 1.

Gezielte Synthesen

Erwartungsgemäss konnte die Ausbeute der Farbstoffe **24/25** durch Zugabe externer Oxydationsmittel gesteigert werden. Als besonders geeignet erwiesen sich die Kombinationen (a) Ag₂O-DMF oder Ag₂O-DMSO bei

20°C bis 30°C zur Synthese donorsubstituierter *N*-Alkyl und *N*-Arylderivate und (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{-CH}_3\text{CN}$ bei 60°C bis 80°C zur Darstellung der *N*-Aryl- sowie einiger akzeptorsubstituierter *N*-Alkyl-Derivate.⁵ Probleme resultierten stets aus der Dosierung des Oxydationsmittels, die jeweils von neuem optimiert werden musste (Lit. 17, Teil I, 5). Oxydation mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung führte schliesslich zu einem Verlust der 2-ständigen Methylgruppe von **12** und zur Isolierung des entsprechenden Chinoxalins,⁶ eine Umwandlung, die sich mit Hilfe des c,d-Konzeptes von Viehe⁷ plausibel erklären liess.

Zum Mechanismus der Farbstoff-Bildung

Während die Analogie mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolenin⁸ eine initiiierende Oxydation von **13** zum Radikalkation erwarten lässt, erfordert die elektrochemische Oxydation von **13ad** ein Potential⁶ von mehr als +0,8 V gegen Ag-AgCl, ein krasser Gegensatz zu den äusserst milden Bedingungen, unter denen insbesondere die spontanen Reaktionen ablaufen. Zudem erfolgt die Bildung der Farbstoffe **24/25** bevorzugt im Pufferbereich des Säure-Base-Gleichgewichtes **12/13**. Mit hoher Wahr-

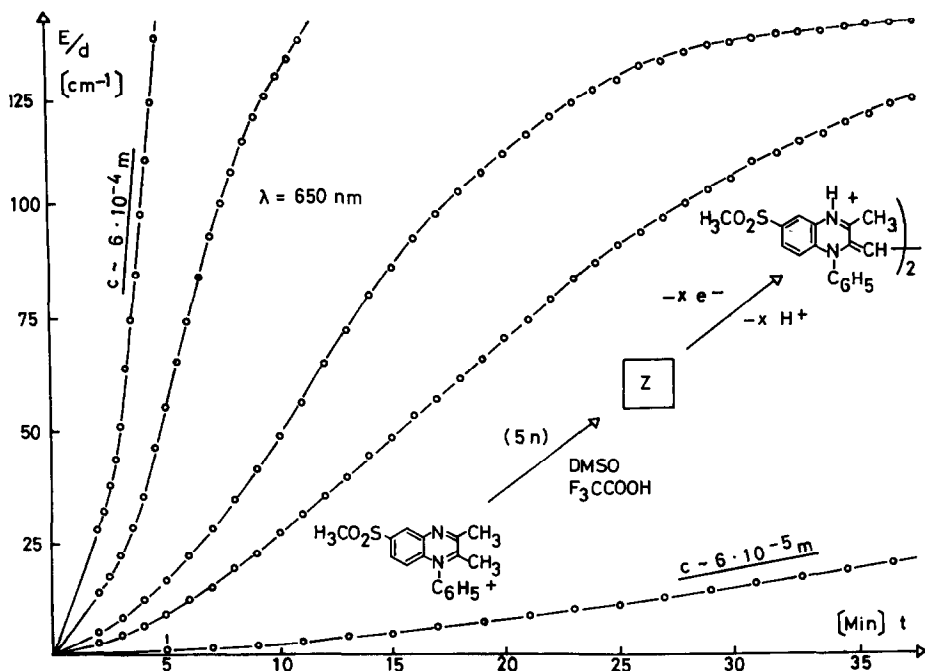
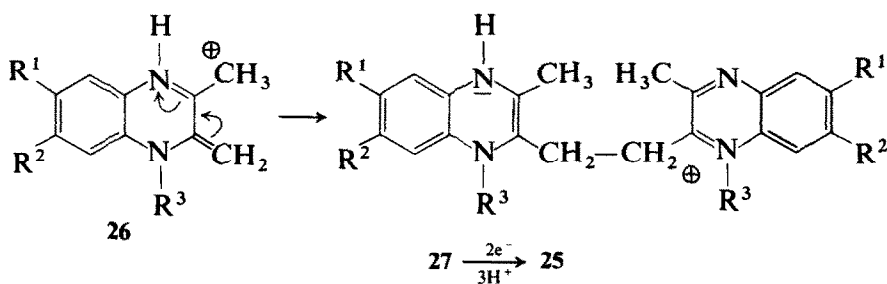


Abb. 1. Die Funktion $E = f(c, t)$, gemessen im langwelligen Absorptionsmaximum von **24ad**.

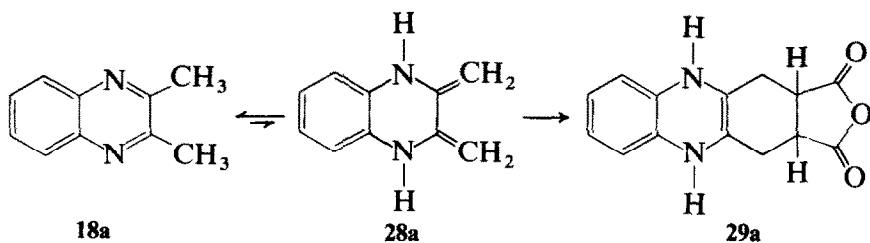
scheinlichkeit ist es deshalb der Dimerisierungsschritt, der die Farbstoff-Bildung einleitet. Gestützt wird diese Annahme durch eine spektralphoto-metrische Reaktionskontrolle am Beispiel **12da** → **24da**, deren S-förmige Extinktions-Zeit-Kurven, gemessen in der langwelligen Absorptionsbande von **24da**, auf die intermediäre Bildung einer (farblosen) Zwischenstufe schliessen lassen (Abb. 1).

Schlüsselsubstanz zum Verständnis des Primärschrittes dürfte deshalb das quartäre Salz **26** (Schema 3) sein. Mit einer (kleinen) positiven



Schema 3

Partialladung und einem relativ grossen Koeffizienten eines tiefliegenden LUMO an der exocyclischen Methylidengruppe weist **26** die zur Reaktion mit dem Enamin **13** prädestinierenden Voraussetzungen auf. Erste Versuche zur Synthese einer Modellschubstanz scheiterten an einer Ausweichreaktion (Lit. 26, Teil I), doch sind analoge Tautomeriegleichgewichte, wie im Schema 4 dargelegt,¹⁰ bestens ausgewiesen.



Schema 4

Versuche unter Ausschluss potentieller externer Oxydationsmittel und ein Vergleich mit der polarographischen Reduktion von **12** und **24** lassen schliesslich die Oxydation der Zwischenstufe durch entsprechende Anteile des eingesetzten **12** plausibel erscheinen. Sieht man vom CuX_2 -Zusatz oder Ag_2O -Zusatz ab, so sind Hinweise auf konkurrierende Oxydationsprozesse selten. Aufmerksamkeit verdienen die hohen Ausbeuten, die im Fall **25ca** auf eine Beteiligung des Nitrosubstituenten deuten, und die Bedingungen der Abb. 2, welche die Konkurrenz eines rasch erschöpften, schnellen und eines langsamen Prozesses deutlich zu erkennen gibt.

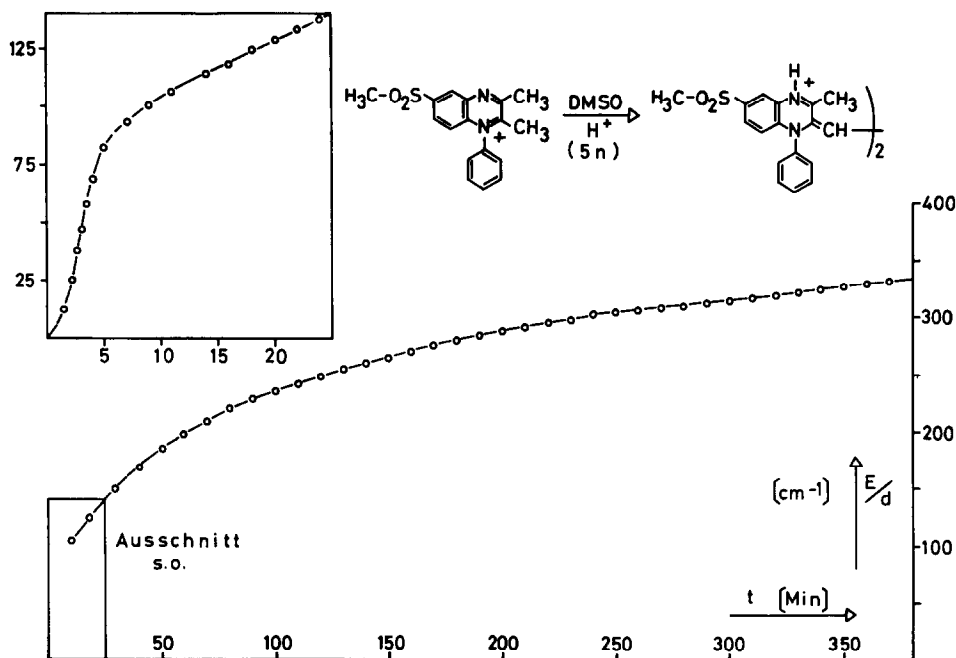
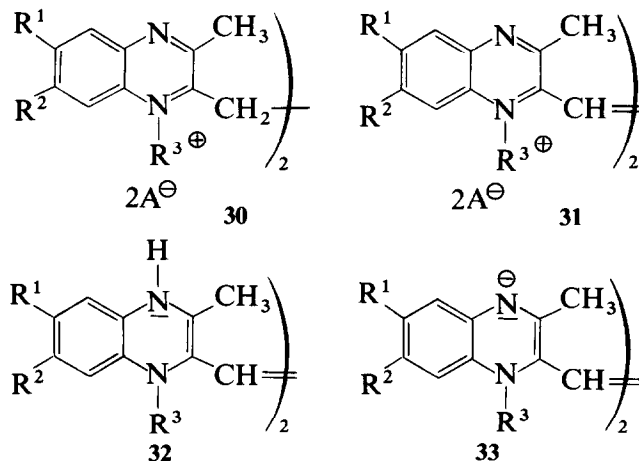


Abb. 2. Ein Hinweis auf eine Ueberlagerung konkurrierender Farbbildungsprozesse.

Die Indikatoreigenschaften der Farbbasen und die Tautomerie der konjugaten Farbsäuren (Lit. 17, Teil I)

Suspensionen der Farbbasen **25** in CH_3CN –70% wässriger HClO_4 liefern nach einstündigem Rühren tiefblaue Farbsalze **24**, während nach Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit wässriger NaClO_4 -Lösung isomere Salze **30** anfallen (Schema 5). Wie sich ^1H NMR-spektroskopisch leicht



Schema 5

demonstrieren lässt, werden die Farbbasen beim Ansäuern neutraler Lösungen generell an den Imid-*N*-Atomen protoniert. Die bathochrome Verschiebung beträgt im Mittel 200 nm das Maximum der bisher längstwelligen Absorption (**24ma**, $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde bei 736 nm registriert.

In Chloroform–Trifluoressigsäure werden in einer nachgelagerten, in der Regel in einen Gleichgewichtszustand mündenden Reaktion farblose tautomere Kationen gebildet. Während Akzeptorsubstituenten die Ausgangslage, Donorsubstituenten das Ausbleichen begünstigen, liess sich das Maximum der Ausbleichgeschwindigkeit, das in gepufferten wässrigen Lösungen von **25ba** bei pH = 5,0 erreicht wird, und der Substituenteneinfluss auf die Ausbleichgeschwindigkeit mit einem komplexen Schema mono- und dikationischer Spezies befriedigend deuten.

Vinylendichinoxalinium-bis-perchlorate⁶

Die Umwandlung der indigoiden Farbstoffe **24** und **25** zu Analogen des Dehydroindigos, den quartären Salzen **31**, erfolgt zweckmässigerweise im sauren Milieu. Wegen der unumgänglichen wässrigen Aufarbeitung ist die Anwendungsbreite von Kombinationen wie (a) $\text{HgO} \cdot \text{HClO}_4$ in CH_3NO_2 und (b) $\text{MnO}_2 \cdot \text{HClO}_4$ in CH_3CN limitiert, da akzeptor-substituierte Quartärsalze **31** in protonischen Lösungsmitteln schon bei relativ niedrigen pH-Werten zu farbigen Folgeprodukten noch ungeklärter Struktur umgewandelt werden. Als weitaus günstiger erwies sich die Oxydation mit Nitrosyltetrafluoroborat in $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{HClO}_4$; nach Fällern mit Äther resultierten stets hohe Ausbeuten an reinem **31**.

Aufmerksamkeit verdienen Lösungen von **24** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ oder CD_3NO_2 , deren ^1H NMR-Signale durch Radikalbildung gestört werden; nach Zusatz von Säure erfolgt rasche Oxydation zu **31**.

Die elektrochemischen Eigenschaften der indigoiden Chinoxalinfarbstoffe und Vinylendichinoxalinium-ionen

Für eine systematische Analyse des Substituenteneinflusses auf die elektrochemischen Eigenschaften mehrstufiger Redoxsysteme schienen die Verbindungsklassen **24/25/31/32** prädestiniert, weil Substituenten—wie oben gezeigt—nach einfachen synthetischen Verfahren sowohl in die mittlere Oxydationsform **25** als auch in die Dehydroform **31** eingebaut werden können. Eine noch ausstehende Reihenuntersuchung wird jedoch durch mehrere Umstände erschwert:

(1) Im Einklang mit unvorteilhaften pK_a -Werten für den Deprotonierungsschritt **32** → **33** sind reine Elektronenübertragungen nur für die

TABELLE 2

Polarographische und voltammetrische Daten ausgewählter Farbbasen **25** und Vinylendichinoxaliniumsalze **31**

Substanz				Methode ^a	1.(2.) Stufe ^b					3. Stufe				
Nr.	R ¹	R ²	R ³		E _{1/2}	Z	i _{rel}	n	α	E _{1/2}	Z	i _{rel}	n	α
25aa	H	H	C ₆ H ₅	A	+418	12	+100	2	0,7	−159	14	−100	2	0,4
31aa	H	H	C ₆ H ₅	A	+417	18	−100	2	0,6	−179	18	−100	2	0,4
25ad	H	H	4-ClC ₆ H ₄	A	+432	13	+50	1	1	−182	16	−100	2	0,3
					+102	18	+50	1	0,7					
31ad	H	H	4-ClC ₆ H ₄	A	+431	18	−100	2	0,6	−137	12	−100	2	0,4
25ad	H	H	4-ClC ₆ H ₄	B	+223	12	+100	2	0,5	—				
31ad	H	H	4-ClC ₆ H ₄	B	+230	12	−100	2	0,5	—				

^a A: Polarographisch in CH₃CN–CF₃COOH, 100:1 (V/V).

B: Voltammetrisch in CH₃CN–CH₂Cl₂, 2:1 (V/V).

Leitsalz je 5×10^{-2} M Bu₄NClO₄; T = 30°C.

^b E_{1/2} in mV gegen Ag–AgCl–3N KCl.

Z: Anzahl Einzelmessungen, je zur Hälfte bei positivem und negativem Spannungsvorschub gemessen; Oxydationsstufen durch pos. i_{rel}, Reduktionsstufen durch neg i_{rel} gekennzeichnet.

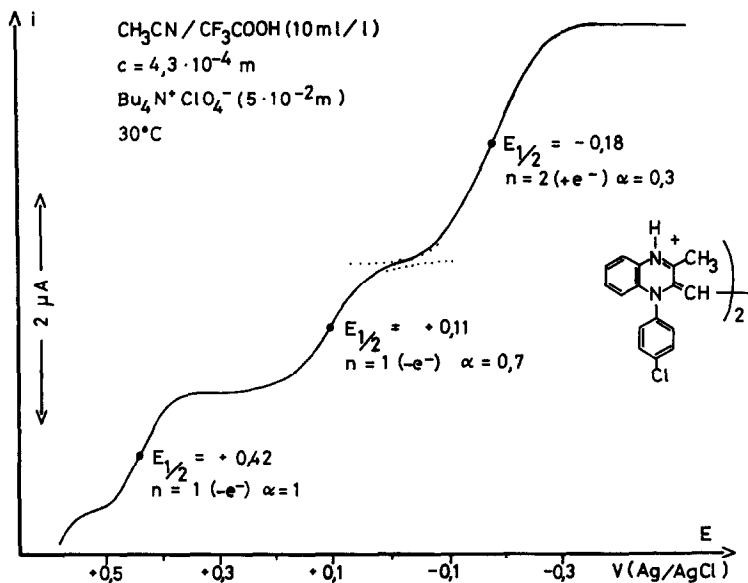
Im Gegensatz zu den Halbstufenpotentialen der Abb. 3, welche als Einzelmessungen mit einer grösseren Fehlerbreite behaftet sind, resultieren die hier wiedergegebenen E_{1/2} aus einer Mittelwertbildung über mindestens 12 Einzelwerte. Typische Abweichungen vom Mittelwert liegen für positiven Spannungsvorschub bei +7 mV, für negativen Vorschub bei −7 mV.

Teilschritte **25** → **31** und **24** → **32** zu erwarten, so dass die Umwandlung der Dehydro- zur Leukoform (**31** → **32**) stets mit Protonenübertragung gekoppelt sein wird.

In der Tat zeigen Polarogramme der Farbbasen **25** in neutralen aprotonischen Lösungsmitteln bis c. 1 V gegen Ag–AgCl keine Reduktionsstufe; in entsprechender Weise endet die Reduktion von **31ad** nach der Uebertragung eines Elektronenpaares (Tabelle 2), während in Acetonitril–Trifluoressigsäure 100:1 die Oxydationswelle in die Nachbarschaft der Hg-Oxydation rückt.

(2) Im Polarogramm von **25aa** erscheint zwischen der Oxydations- und der Reduktionsstufe eine kleinere mittlere Welle. Ihr allmähliches Anwachsen weist auf das oben besprochene Tautomeriegleichgewicht, das Messungen mit stärker donorsubstituierten Vertretern in saurer Lösung erheblich beeinträchtigen dürfte.

(3) Im Polarogramm von **24ad**, **25ad** (Abb. 3) wird mit zwei anodischen und einer kathodischen Stufe und Stufenhöhen im Verhältnis 1:1:2 nicht

Abb. 3. Polarogramm der Farbbase **25ad** in saurer Lösung.

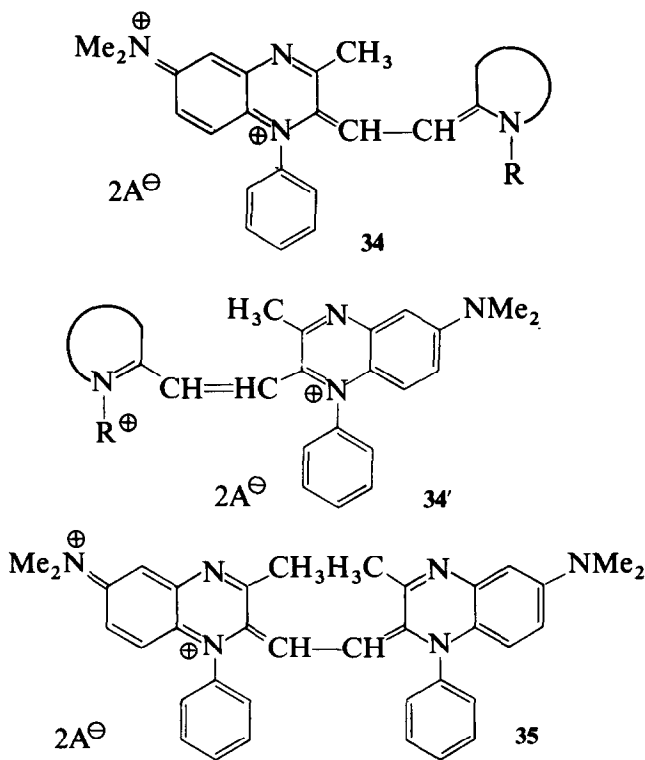
nur ein Beispiel für Einelektronen-schritte präsentiert; mit dem aus der logarithmischen Analyse des Kurvenverlaufes folgenden $n\alpha = 1$ und einer Reduktionsstufe mit identischem Halbstufenpotential in Polarogramm der Dehydroform **31ad** (Tabelle 2) wird für die Einelektronstufe bei $E_{1/2} = +0,42 \text{ V}$ (anscheinend) der Nachweis für eine reversible Elektrodenreaktion erbracht.

Die coulometrisch gemessene Ueberführungszahl beträgt für die Reduktion von **31ad** aber $n = 2$, während eine Stufe bei $+0,11 \text{ V}$ fehlt und erste orientierende Versuche mit cyclischer Voltammetrie auf einen extrem irreversiblen Vorgang hinweisen. Auffällig ist ferner die Differenz von -20 mV ($+45 \text{ mV}$), mit der sich die dritte, kathodische Stufe im Vergleich von **24aa/25aa** mit **31aa** (**24ad/25ad** mit **31ad**) verschiebt.

Unerwartet sind die unter (3) beschriebenen Resultate keineswegs, denn aus der Reduktion des (annähernd) planaren Cyanins **24** sollte eine ebenfalls planare Leukoform hervorgehen, während das (mit hoher Wahrscheinlichkeit) um die exocyclischen Bindungen verdrehte **31** bei der 4-Elektronenreduktion eine ebenfalls verdrehte Leukoform liefern sollte.

Eine ungewöhnliche Farbstoff-Struktur

Aufmerksamkeit verdienen dikationische Cyaninstrukturen wie **34**, die in idealer Weise durch einen bei der oxydativen Dimerisierung von **12oa** in hohen Ausbeuten anfallenden Farbstoff realisiert werden.



Schema 6

Während eine symmetriegerechte Grenzformel **310a** ($R^1 = \text{Me}_2\text{N}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) ihn als zweifach dimethylaminosubstituiertes Vinylendichinoxalinium-salz ausweist, weckt Grenzformel **35** Assoziationen an Malachitgrün und andere Di- und Triphenyl-carbeniumfarbstoffe, die den Sprung in der Absorption von (fast) farblos für $R^1 = \text{OCH}_3$ nach tiefblau für $R^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ weniger dramatisch erscheinen lassen.

Abgerundet wird das Bild der Absorptions-Struktur-Beziehung durch grosse LUMO-Koeffizienten für die Positionen 4,4' der Chinoxalinteilstrukturen, die den wesentlichen Beitrag der N-Atome zur Farbigkeit unterstreichen. Für analoge Farbstoffe der Chinolinreihe wird so eine kürzerwellige Absorption vorhersehbar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Oxydative Dimerisierung

(Synthesevorschrift für 3,3'-Dimethyl-6,6'-bis-dimethylamino-1,1'-diphenyl-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**310a**)).

In 3 ml CH_3CN wurden 1,19 g (3,15 mmol) **12oa** mit 0,19 g Pyridin und 0,49 g (2,70 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 15 Min bei 90°C gerührt. Nach Zusatz von 400 ml Aceton–Xylol, 3:1, wurde filtriert, eingengt, abgesaugt, mit konz. wässr. NaClO_4 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Eindampfen der Extrakte, Aufnehmen mit EtOH–konz. wässr. HClO_4 , 15:1, Absaugen und Waschen mit CH_3OH und Et_2O ergaben 0,71 g (60%) **31oa**.

Analysenprobe aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ – EtOAc , 1:1, Smp. $> 350^\circ\text{C}$ (Zers. ab c. 250°C). UV–Vis (CH_2Cl_2 ; 1,9 mg/20 ml; $\epsilon = f(c)$): 632 (4,4), 393 (Schulter), 321 (4,5), 280 (4,4); Ausläufer der langwelligen Bande bis c. 820 nm. FT- ^1H NMR (90 MHz, CD_3CN): 2,43 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,21 (12H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 6,78 (2H, s, $\text{HC}-\text{C}(2)$); 7,11 (2H, d, $\text{HC}(8)$); 7,18 (2H, d, $\text{HC}(5)$); 7,39–7,94 (12 arom H, m); $\Delta\delta$ im Vergleich mit **31ma** ($\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, Lit. 14, Teil I): 0,23 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 0,94 (H-Atome in R^1); 0,50 ($\text{HC}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8$ Ber. C 57,5; H 4,8; N 11,2; O 17,0%
(751,6) Gef. C 57,2; H 5,0; N 10,9; O 16,9%.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Schelz, D. & Rotzler, N., *Dyes and Pigments*, **9** (1988) 147–61.
2. Kehrmann, F. & Messinger, J., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **25** (1892) 1627.
3. Le Bris, M. T., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1970) 2277.
4. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **60** (1977) 2082.
5. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **64** (1981) 2665.
6. Schelz, D., *Helv. Chim. Acta*, **65** (1982) 1607.
7. Viche, H. G., Merenyi, R., Stella, L. & Janusek, Z., *Angew. Chem.*, **91** (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18** (1979) 917.
8. Linhart, F. & Hünig, S., *Chem. Ber.*, **104** (1971) 913; Hünig, S., Linhart, F. & Scheutzow, D., *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 2089.
9. Deuchert, K. & Hünig, S., *Angew. Chem.*, **90** (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17** (1978) 875; Hünig, S. & Berneth, H., *Topics Curr. Chem.*, **92** (1980) 43.
10. Schönberg, A. & Mustafa, A., *J. Chem. Soc.* (1943) 654.