

Von der variantenreichen Chemie des Chinoxalins zu chinoiden und indigoiden Chromophoren. III. Synthesen mit 1-Methylchinoxalinium-toluol-4-sulfonat*

Dieter Schelz

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 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 III includes the synthesis of a novel indigoid dye together with a new route to hydrindines. On heating the title salt with thiophenols in all probability the 2,2'-dimer was isolated. This is related, as a parent compound, to the cationic dyes 24 described in Part II, but could not be obtained by conventional methods. 1H NMR and mass spectra are presented and reaction mechanism is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

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

Im Teil III wird *einerseits* eine durch Erhitzen mit Thiophenol im neutralen aprotonischen Solvens induzierte Dimerisierung des 1-Methyl-chinoxalinium-Ions beschrieben. Wahrscheinlichstes Produkt ist hier 4-Methyl-3-(4-methyl-3,4-dihydro-chinoxalinio-3-yliden)-3,4-dihydrochinoxalinium-bis-perchlorat 45, reaktives Agens höchstwahrscheinlich ein kationisches Ylid. Das basenempfindliche Dikation addiert Thiophenol, wenn man der Reaktionslösung vor der Aufarbeitung ein tertiäres Amin

* Als Teil IV sollen unter Beibehaltung der fortlaufenden Bezifferung für Formeln die mit der Chemie der Naphtho- und Anthracenophenazinone befassten Abschnitte folgen. Teil II siehe Ref. 1.

zusetzt. Versuche, die korrespondierende indigoide Farbbase freizusetzen, blieben erfolglos. Gleiches gilt für einen alternativen Syntheseweg, der durch die bekannte baseninduzierte Umwandlung anderer heterocyclischer Quartärsalze vorgezeichnet schien.

Mit 1,3,3-Trimethyl-2-methyliden-3H-indolenin reagiert 1-Methyl-chinoxalinium-toluolsulfonat *andererseits* zum erwarteten Monomethincyanin. Die Umsetzung mit quartären Salzen des 2,3-Dimethylchinoxalins eröffnete hingegen einen neuen Zugang zu asymmetrisch substituierten 5,12-Dihydrochinoxalino[2,3-b]phenazinen, die in höchst überraschender Weise anstelle der postulierten zwitterionischen Produkte anfallen. Auf analogem Wege wurde 14-Phenyl-7-methyl-chinoxalino[2,3-g]pyrido[2,3-b]chinoxalin gewonnen.

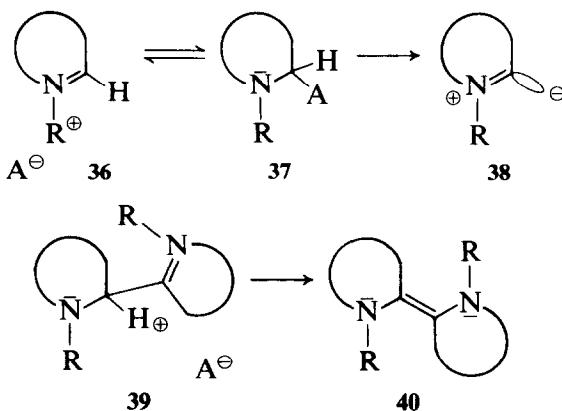
Die Produkte werden durch UV/Vis-Spektren, Elementaranalyse und soweit möglich durch ^1H NMR- und/oder Massenspektren charakterisiert.

ALLGEMEINER TEIL

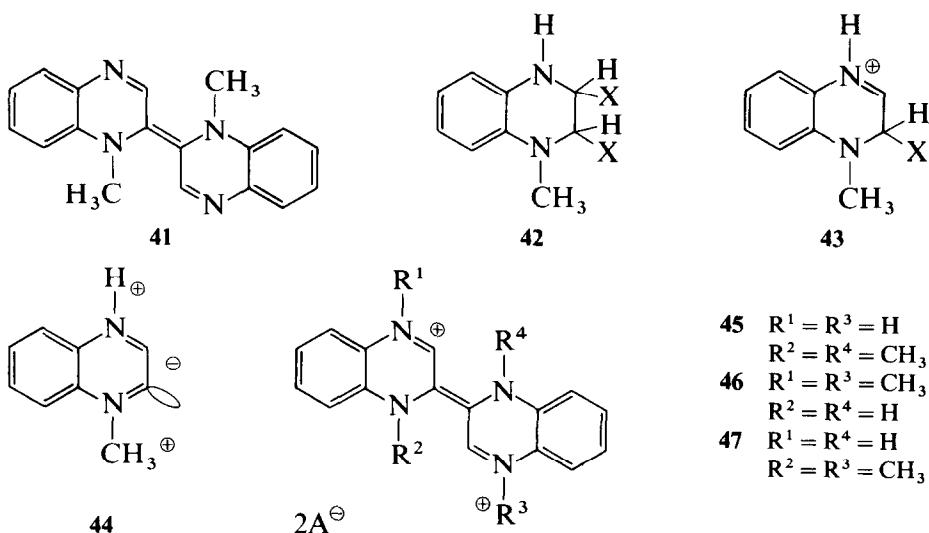
Probleme der basenkatalysierten Dimerisierung

Heterocyclische Quartärsalze **36** lassen sich wie die entsprechenden Pseudobasen **37** unter Abspaltung von HA^- über die Stufe der Ylide ('nucleophile Carbene') **38** in 'Dimere' **40** umwandeln (Schema 1).² Da die Uebertragung dieses Reaktionsprinzipes auf 1-Methyl-chinoxalinium-toluol-4-sulfonat (**23**) vermutlich³ an der Bildung von **42** scheiterte, konzentrierte sich die Suche nach einer Alternative auf schwache Säuren mit nucleophilem Anion, deren Einwirkung auf **23** über die Addukte **43** und die hypothetischen Ylide **44** zu den Farbsalzen **45** führen sollte (Schema 2).

Nach Einwirkung eines Thiophenols auf **23** fiel tatsächlich ein blauer Farbstoff mit der erwarteten Bruttoformel an. Isomere Strukturen wie **46**



Schema 1



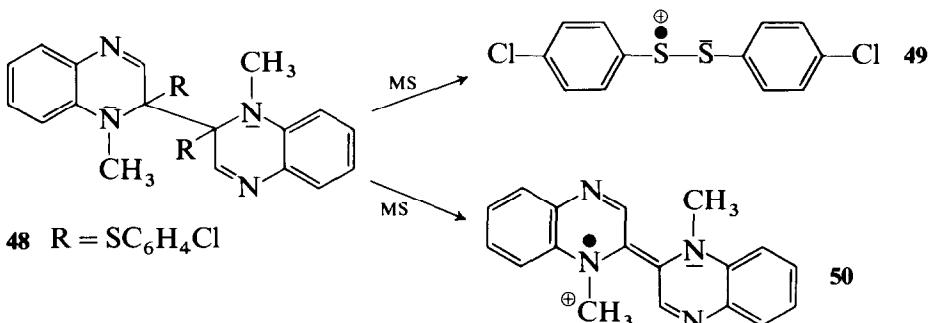
Schema 2

und **47** konnten jedoch nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da die ¹H NMR-Signale analog Teil II durch paramagnetische Verunreinigungen gestört wurden, ein Befund, der auch als Hinweis auf einen alternativen Bildungsmechanismus verstanden werden mag.

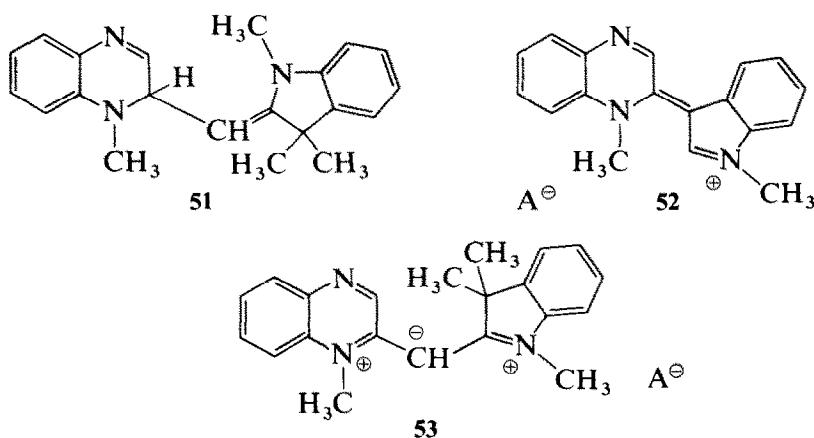
Einem nach alkalischer Aufarbeitung isolierten Additionsprodukt ist im Einklang mit der bevorzugten MS-Eliminierung von R_2S_2 und dem ¹H NMR-Spektrum eine symmetrische Struktur—vermutlich **48**—zuzuordnen (Schema 3).

Eine Exkursion ins Hydrindingebiet

Grosse LUMO-Koeffizienten und eine beträchtliche Partialladung an C(2) unterstreichen die hohe Bereitschaft von **23** zur (intermediären) Bildung von



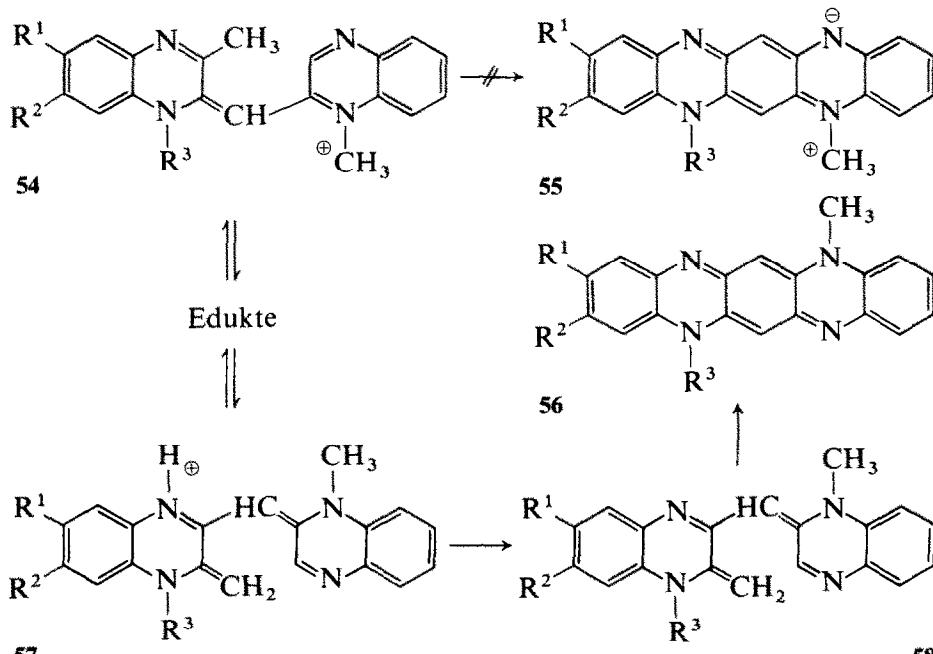
Schema 3



Schema 4

Dihydrochinoxalinen wie **51**. In Uebereinstimmung mit einer vergleichbaren⁴ Bildung von **52** konnte tatsächlich eine kleine Menge des Cyanins **53** gewonnen werden (Schema 4).

Die Uebertragung dieses Reaktionsprinzipes auf bifunktionelle En-Basen wie beispielweise 1,3-Dimethyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin (**13 ac**) liess gemäss Schema 5 einen neuen interessanten Zugang zum Hydrindin-gebiet erwarten. Anstelle des postulierten zwitterionischen **55** fiel jedoch das



Schema 5

auch auf anderen Wegen zugängliche (Refs 5, 6, Teil I) isomere **56** an, ein Befund, der überraschen muss, wenn man den Reaktionsablauf ausschliesslich über die Grenzorbitale von **13** und **23** zu erklären versucht. Offenbar kommt im dipolaren, schwach basischen Reaktionsmedium die entscheidende Rolle anderen Faktoren wie beispielsweise dem Deprotonierungsschnitt **57** → **58** zu, von dem sich vorhersehen lässt, dass er die vorgelagerten Gleichgewichte quasi irreversibel zu ungunsten von **54** → **55** zu verschieben vermag; vgl. die analoge Orientierung der Reaktionspartner bei der schon zitierten Bildung eines persistenten Tetrahydrochinoxalinophenazines (Ref. 3, Teil II).

EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzungen des 1-Methyl-chinoxalinium-toluol-4-sulfonates (**23**) mit 4-Methyl-thiophenol, Isolierung des Farbsalzes (**45?**), Umsalzen ins Perchlorat

In 50 ml ClCH₂CH₂Cl wurden 6,03 g **23** und 2,37 g 4-Methyl-thiophenol (je 19,1 mmol) 90 min unter Rückfluss erhitzt. Eintragen in 250 ml Et₂O, Absaugen und Waschen mit Aceton ergaben 4,25 g (70%) tiefblaue Kristalle von begrenzter Beständigkeit (**45?**), Smp. 210–215°C (Zers.).

Analysenprobe aus (CH₃)₂CHCN–CHCl₃, Smp. c. 240°C (zähflüssige Schmelze, Zers.).

C₃₂H₃₂N₄O₆S₂ Ber. C 60,7; H 5,1; N 8,9; S 10,1%
(632,7) Gef. C 60,6; H 5,2; N 8,8; S 10,1%

Nach Lösen in CHCl₃ und Schütteln mit verd. wässriger HClO₄-Lösung ergab ein zweiter Ansatz mit 7,17 g **23** und 3,51 g 4-Methylthiophenol 3,21 g (58%) des Perchlorates, Smp. 310–314°C.

Analysenprobe aus CH₃CN–Et₂O, Smp. 320–321°C (lebhafte Zers., rotbraune Schmelze); Vis (Lösen in 5 ml HCOOH–DMF, 1:1, mit CH₂Cl₂ auf 25 ml stellen, 4 Stdn. stehen lassen): 654 (3,7), 608 (3,6), 365 (4,3), 286 (4,4).

C₁₈H₁₈Cl₂N₄O₈ Ber. C 44,2; H 3,7; Cl 14,5; N 11,5%
(489,3) Gef. C 44,2; H 3,7; Cl 14,4; N 11,3%.

Umsetzung mit 4-Chlor-thiophenol; Isolierung des Thiophenolat-Adduktes (≡ **48?**)

In 50 ml ClCH₂CH₂Cl wurden je 6,50 mmol (2,06 g/0,94 g) **23** und 4-Chlor-thiophenol 2,5 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 0,84 g Aethyl-diisopropylamin wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand mit CH₃CN aufgenommen. Absaugen, Waschen mit wenig

CH₃CN und Trocken über NaOH ergaben 0,56 g (30%) goldgelbe Kristalle (48%).

Analysenprobe aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Ligroin, Smp. 172–173°C (Zers.); MS (70 eV, 200°C): 288(12), 286(16), 160(6), 158(15), 146(37), 145(21), 144(100), 143(37), 108(56), 107(44); FT- ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3) 3,15 ($n \times 1$ H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 6,61–7,70 ($n \times 3$ H, m, HC(3) und arom H); $n = 6(?)$.

$C_{30}H_{24}Cl_2N_4S_2$ Ber. C 62,6; H 4,2; Cl 12,3; N 9,7; S 11,1%
 (575,6) Gef. C 62,7; H 4,4; Cl 12,3; N 9,6; S 11,0%.

Herstellung von 2-[(1,3,3-Trimethyl-3H-indolio-2-yl)-carbeniato]-1-methyl-chinoxalinium-perchlorat (53)

In 25 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden 5,11 g (16,2 mmol) 23 und 1,40 g (8,1 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methyliden-3H-indolenin 20 Stdn. bei c. 20°C gerührt. Eintragen in 300 ml H₂O, Absaugen und Waschen mit reichlich CH₃OH ergaben 0,37 g einer nicht identifizierten, in acetonischer Lösung gelben, an Kieselgel blauen Substanz, Smp. 215–220°C (Subl. ab c. 180°C).

Nach Ansäuern des Filtrates mit verd. wässriger HClO_4 -Lösung werde erneut filtriert und der Rückstand in $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ gelöst. Säulenchromatographische Trennung an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 2) mit 0–5% CH_3OH in $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und separate Aufarbeitung (Eindampfen, Aufnehmen mit EtOAc , Absaugen, Trocknen) ergaben drei Fraktionen unterschiedlichen Reinheitsgrades, zusammen 0,42 g (12%) **53**.

Analysenfraktion (0,11 g), Smp. 317–320°C. UV–Vis (CH_2Cl_2 : 500(4,5), 340(4,0). FT- ^1H NMR (90 MHz, CD_3NO_2 ; Positionsbezeichnung im Chin-oxalinteil mit 1' bis 8'): 1,65 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,69 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$); 4,18 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1')$); 5,80 (1H, s, HC^-); 7,37–8,13 (8 arom H, m); 8,73 (1H, breites s, $\text{HC}(3')$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{ClO}_4$ Ber. C 59,4; H 5,5; Cl 8,3; N 9,9%
 $+ 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (424,9) Gef. C 59,4; H 5,4; Cl 8,5; N 9,6%.

Anmerkung zur Nomenklatur

Der Nomenklatur von Cyaninfarbstoffen sollten stets diejenigen Grenzformeln zugrunde liegen, welche die Ladungsverteilung entlang der Polymethinkette am besten widerspiegeln, vgl. Lit.⁵ Im Fall ungleicher Endgruppen gestattet die tripolare Grenzformel eine—hier analog JUPAC-Regel B-3 getroffene—freie Wahl des Stammnamens, während die mit Chinoxalin als Stammnamen konforme monopolare Grenzformel den Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Endgruppen widerspricht.

Herstellung von 5,12-Dimethyl-5,12-dihydrochinoxalino[2,3-b]phenazin (56ac)

In 20 ml DMF–DMSO, 1:1, wurden 1,49 g (5,46 mmol) 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-perchlorat (**12ac**) und 1,73 g (5,46 mmol) **23** 30 Min bei 120°C gerührt. Nach Eintragen in 300 ml Aceton–verd. wässrige HClO₄-Lösung, 1:1, wurde eingeengt, der Niederschlag abgesaugt, in CH₂Cl₂ gelöst und über eine kurze, mit Al₂O₃ beschickte Säule filtriert. Eindampfen der Filtrate, Aufnehmen mit EtOAc, Absaugen, Waschen und Trocknen ergaben 0,65 g (38%) **56ac**. Einsatz der Methylidenbase **13ac** (Ref. 3, Teil II) anstelle von **12ac** ergab eine Steigerung der Ausbeute auf 47% des eingesetzten **23**.

Analysenprobe aus C₆H₄Cl₂, Smp. 310–312°C, Subl. ab c. 260°C. UV–Vis (EtOH; log ε übersteigt die Lit.-Angaben beträchtlich!): 560(5,0), 519(4,7), 485(4,3), 288(5,1). FT-¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): 3,35 (6H, s, H₃C–N); 5,97 (2H, s, HC(5) und HC(12)); 6,91–7,28 (8 arom H, m). ¹H NMR (60 MHz, CF₃COOH): identisch mit Ref. 5, Teil I.

C₂₀H₁₆N₄
(312,4) Ber. C 76,9; H 5,2; N 17,9%
 Gef. C 76,7; H 5,3; N 17,7%.

Herstellung von 5-(4-Chlorphenyl)-12-methyl-5,12-dihydro-chinoxalino-[2,3-g]phenazin (56ad)

In 15 ml DMF wurden 0,34 g (1,27 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin (**13ad**) (Ref. 14, Teil I) und 0,40 g (1,26 mmol) **23** bei 35°C 27 Stdn. gerührt. Eintragen in verdünnte wässrige Na₂CO₃-Lösung, Absaugen, Waschen mit H₂O und Trocknen über NaOH ergaben 0,36 g (69%) **56ad**.

Analysenprobe aus 1-Butanol–Ligroin, Smp. 323–326°C (Subl. ab c. 280°C). UV–Vis (DMF–Et₃N 125:1): 558(4,5), 518(4,3), 484(3,9), 294(4,6). UV–Vis (CHCl₃–CF₃COOH, 250:1): 636(4,4), 586(4,2), 544(3,9), 290(4,6). MS (70 eV, 120°C): 408 (100, M⁺), 393 (72, —CH₃), 357 (21), 297 (32, —C₆H₄Cl), 282(50), 256(42), 227(42), 213(64), 185(75), 181(79).

C₂₃H₁₇ClN₄
+ 0,3 C₄H₉OH (431,1) Ber. C 73,0; H 4,7; Cl 8,2; N 13,0%
 Gef. C 73,2; H 4,8; Cl 8,2; N 12,8%.

Herstellung von 14-Phenyl-7-methyl-chinoxalino[2,3-g]pyrido-[2,3-b]chinoxalin (56va)

In 10 ml DMF–CH₃CN, 1:1, wurden 0,39 g (1,17 mmol) 1-Phenyl-2,3-dimethyl-8-aza-chinoxalinium-perchlorat (**12va**), 0,27 g (1,15 mmol) 1-Phenyl-3-methyl-2-methyliden-8-aza-1,2-dihydrochinoxalin (**13va**) (Ref. 14,

Teil I) und 0,36 g (1,14 mmol) **23** bei 30°C 7 Stdn. gerührt. Nach Eintragen in H₂O, Absaugen und Trocknen wurde mit reichlich Aceton–CH₃OH aufgekocht, das unlösliche Produkt abgetrennt, mit Aceton gewaschen und getrocknet: 0,19 g (34%) **25va**, vgl. Ref. 5, Teil II.

Der Eindampfrückstand der Mutterlaugen wurde mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Et₃N, 30:1, an Kieselgel fraktioniert, wobei nach einer **25va**-haltigen Fraktion zwei **56va**-haltige Fraktionen eluiert wurden. Eindampfen der mittleren Fraktion, Aufnehmen mit *n*-Hexan, Absaugen und Trocknen ergaben 0,15 g (35%) **56va**.

Analysenprobe aus Ligroin-1-Propanol, 2:1, Smp. 325–330°C (Zers., Subl. ab 250°C). UV–Vis (DMF–Et₃N, 125:1): 558(4,9), 519(4,7), 485 (Schulter), 289(4,9). UV–Vis (CHCl₃–CF₃COOH, 250:1): 635(4,8), 585(4,7), 543(4,4), 507 (Schulter), 358(3,8), 286(4,9). MS (70 eV, 50°C): 376(22), 375 (63, M⁺), 360(48), 275(26), 234(100), 208(70), 184(80), 146(94), 145(94), 131(94). FT–¹H NMR (90 MHz, CDCl₃–wenig CF₃COOH): 4,22 (3H, s, H₃C–N): 6,47 (1H, s, HC(13)); 7,22 (1H, s, HC(6)): 7,3–8,9 (10H, m).

$C_{24}H_{17}N_5$ + 0,7 H₂O (388,0) Ber. C 74,3; H 4,8; N 18,0%
Gef. C 74,5; H 4,7; N 17,8%.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Schelz, D., *Dyes and Pigments*, **11** (1989) 201–11.
 2. Quast, H. & Hüning, S., *Chem. Ber.*, **99** (1966) 2017.
 3. Bunting, J. W. & Meathrel, W. G., *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 917.
 4. Chupakhin, O. N., Sidorov, O. E. & Postovskii, I. Y., *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (1975) 1433.
 5. Schelz, D. & Balli, H., *Dyes and Pigments*, **7** (1986) 187.