

## 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. <sup>1</sup>H 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 aprotischen Solvens induzierte Dimerisierung des 1-Methylchinoxalinium-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-methylen-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.

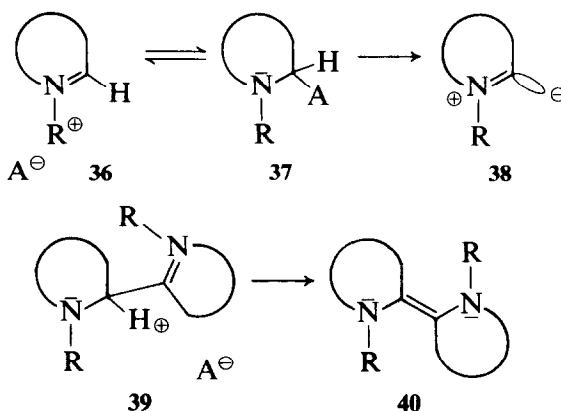
Die Produkte werden durch UV/Vis-Spektren, Elementaranalyse und soweit möglich durch  $^1\text{H}$  NMR- und/oder Massenspektren charakterisiert.

## ALLGEMEINER TEIL

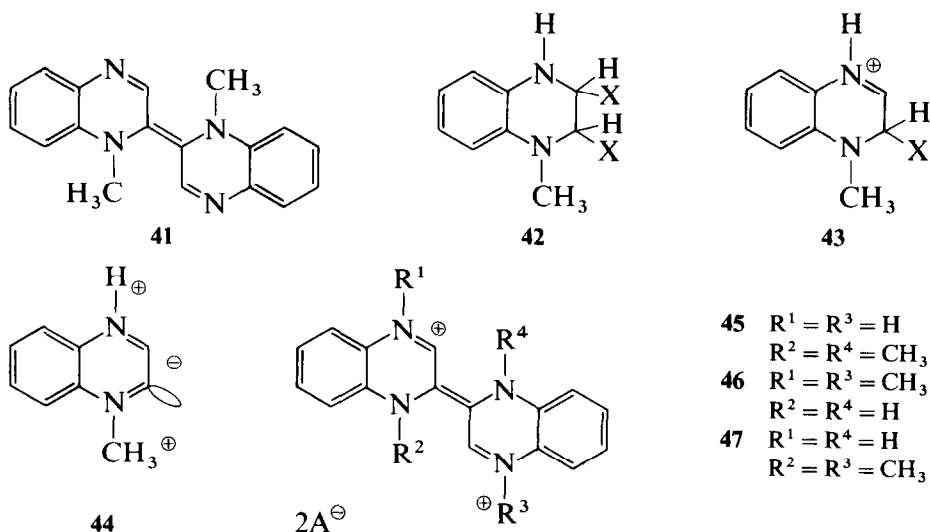
### Probleme der basenkatalysierten Dimerisierung

Heterocyclische Quartärsalze **36** lassen sich wie die entsprechenden Pseudobasen **37** unter Abspaltung von HA über die Stufe der Ylide ( $\text{'nucleophile Carbene'}$ ) **38** in  $\text{'Dimere'}$  **40** umwandeln (Schema 1).<sup>2</sup> Da die Uebertragung dieses Reaktionsprinzipes auf 1-Methyl-chinoxalinium-toluol-4-sulfonat (**23**) vermutlich<sup>3</sup> 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



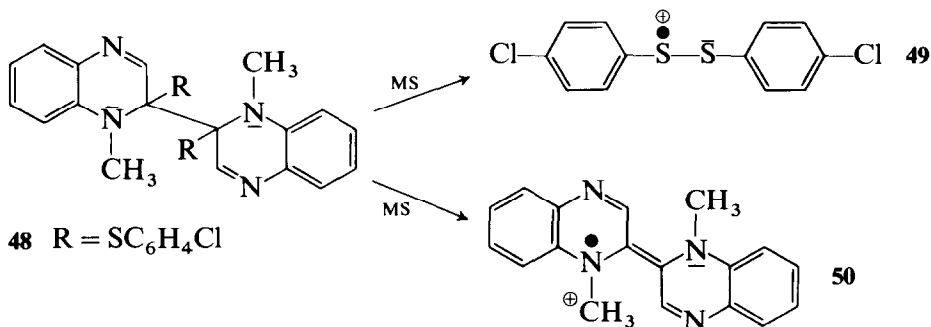
Schema 2

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

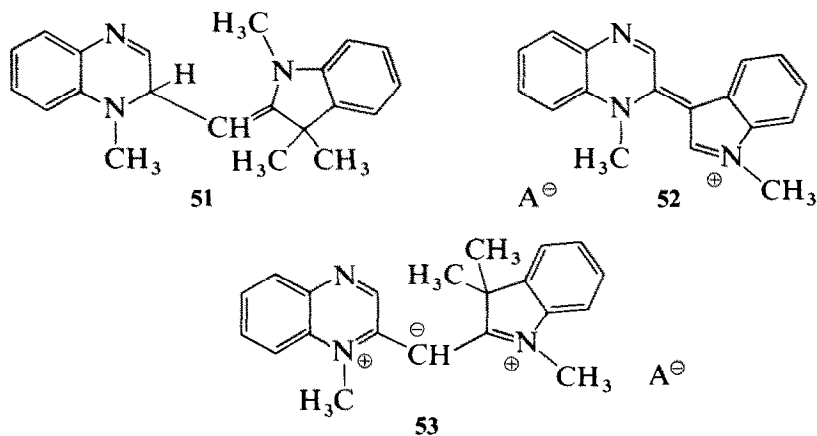
Einem nach alkalischer Aufarbeitung isolierten Additionsprodukt ist im Einklang mit der bevorzugten MS-Eliminierung von R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und dem <sup>1</sup>H NMR-Spektrum eine symmetrische Struktur—vermutlich **48**—zuzuordnen (Schema 3).

### Eine Exkursion ins Hydrindengebiet

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



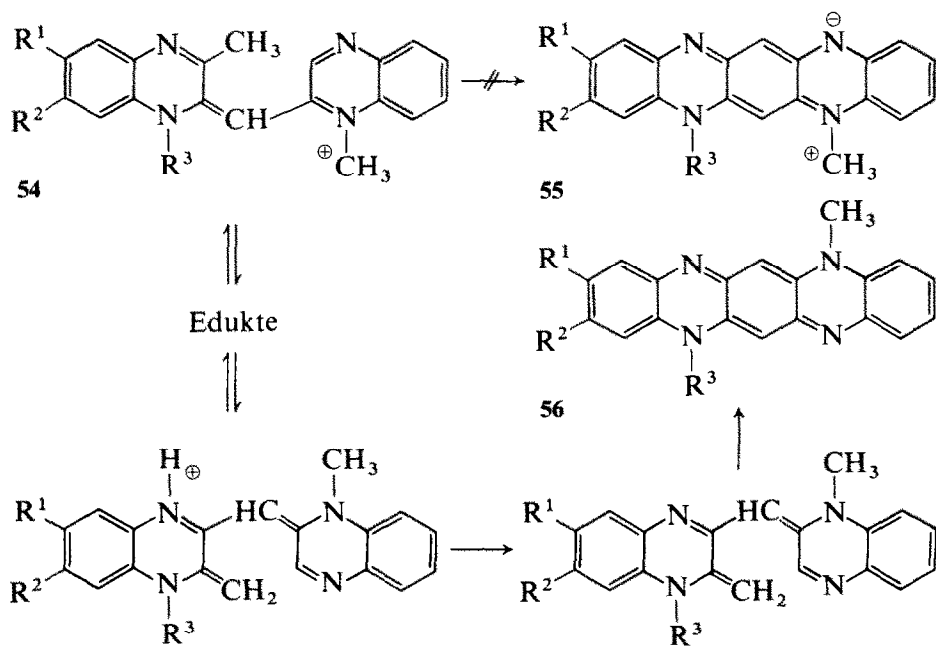
Schema 3



Schema 4

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

Die Uebertragung dieses Reaktionsprinzipes auf bifunktionelle En-Basen wie beispielsweise 1,3-Dimethyl-2-methylen-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  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  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  $\text{Et}_2\text{O}$ , Absaugen und Waschen mit Aceton ergaben 4,25 g (70%) tiefblaue Kristalle von begrenzter Beständigkeit (**45?**), Smp. 210–215°C (Zers.).

Analysenprobe aus  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}-\text{CHCl}_3$ , Smp. *c.* 240°C (zähflüssige Schmelze, Zers.).

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ | 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  $\text{CHCl}_3$  und Schütteln mit verd. wässriger  $\text{HClO}_4$ -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  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 320–321°C (lebhaft Zers., rotbraune Schmelze); Vis (Lösen in 5 ml  $\text{HCOOH}-\text{DMF}$ , 1:1, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf 25 ml stellen, 4 Stdn. stehen lassen): 654 (3,7), 608 (3,6), 365 (4,3), 286 (4,4).

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ | 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 ( $\equiv$ **48?**)

In 50 ml  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  aufgenommen. Absaugen, Waschen mit wenig

$\text{CH}_3\text{CN}$  und Trocken über  $\text{NaOH}$  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- $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3,15 ( $n \times 1$  H, s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ ); 6,61–7,70 ( $n \times 3$  H, m,  $\text{HC}(3)$  und arom H);  $n = 6(?)$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2$  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-methylchinoxalinium-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  $\text{H}_2\text{O}$ , Absaugen und Waschen mit reichlich  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $\text{HClO}_4$ -Lösung wurde erneut filtriert und der Rückstand in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  gelöst. Säulenchromatographische Trennung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe 2) mit 0–5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und separate Aufarbeitung (Eindampfen, Aufnehmen mit  $\text{EtOAc}$ , Absaugen, Trocknen) ergaben drei Fraktionen unterschiedlichen Reinheitsgrades, zusammen 0,42 g (12%) **53**.

Analysenfraktion (0,11 g), Smp. 317–320°C. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 500(4,5), 340(4,0). FT- $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ; Positionsbezeichnung im Chinoxalinteil 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,  $\text{HC}^-$ ); 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.<sup>5</sup> 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 HClO<sub>4</sub>-Lösung, 1:1, wurde eingeeengt, der Niederschlag abgesaugt, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über eine kurze, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 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-<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,35 (6H, s, H<sub>3</sub>C–N); 5,97 (2H, s, HC(5) und HC(12)); 6,91–7,28 (8 arom H, m). <sup>1</sup>H NMR (60 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): identisch mit Ref. 5, Teil I.

|  |                              |
|--|------------------------------|
| C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> | Ber. C 76,9; H 5,2; N 17,9%  |
| (312,4)  | 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 Std. gerührt. Eintragen in verdünnte wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, Absaugen, Waschen mit H<sub>2</sub>O 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–Et<sub>3</sub>N 125:1): 558(4,5), 518(4,3), 484(3,9), 294(4,6). UV–Vis (CHCl<sub>3</sub>–CF<sub>3</sub>COOH, 250:1): 636(4,4), 586(4,2), 544(3,9), 290(4,6). MS (70 eV, 120°C): 408 (100, M<sup>+</sup>), 393 (72, —CH<sub>3</sub>), 357 (21), 297 (32, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 282(50), 256(42), 227(42), 213(64), 185(75), 181(79).

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> | Ber. C 73,0; H 4,7; Cl 8,2; N 13,0%  |
| + 0,3 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (431,1)   | 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–CH<sub>3</sub>CN, 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 Std. gerührt. Nach Eintragen in H<sub>2</sub>O, Absaugen und Trocknen wurde mit reichlich Aceton-CH<sub>3</sub>OH aufgeköcht, 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 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-Et<sub>3</sub>N, 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-Et<sub>3</sub>N, 125:1): 558(4,9), 519(4,7), 485 (Schulter), 289(4,9). UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub>COOH, 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<sup>+</sup>), 360(48), 275(26), 234(100), 208(70), 184(80), 146(94), 145(94), 131(94). FT-<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>-wenig CF<sub>3</sub>COOH): 4,22 (3H, s, H<sub>3</sub>C-N): 6,47 (1H, s, HC(13)); 7,22 (1H, s, HC(6)): 7,3–8,9 (10H, m).

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>

Ber. C 74,3; H 4,8; N 18,0%

+ 0,7 H<sub>2</sub>O (388,0)

Gef. C 74,5; H 4,7; N 17,8%.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Schelz, D., *Dyes and Pigments*, **11** (1989) 201–11.
2. Quast, H. & Hünig, 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.