

Von der variantenreichen Chemie des Chinoxalins zu chinoiden und indigoiden Chromophoren. IV. Die Chemie der Naphtho-, Chinolino- und Anthracenophenazinone*

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 IV includes a review of dihydronaphtho[1,2-b]phenazinones and of dihydroanthraceno[1,2-b]phenazinones, which were readily obtained by ring closure in quinonylmethane dyes. The synthesis of thirty dihydronaphtho[1,2-b]phenazinones and of three dihydroquinolino[1,2-b]phenazinones is then described.

1,2,3-Trimethyl-6-X-quinoxalinium-perchlorates ($X = \text{NO}_2$, SO_2CH_3 , CN , or CF_3) were reacted with (a) 2,3-dichloro-, (b) 2,3-dibromo-, (c) 2,3-dichloro-5-nitro-, (d) hexachloro-naphthoquinone, or (e) 6,7-dichloro-5,6-quinolinequinone respectively. In the case of (d), a tetrachloro-5-hydroxy-dihydronaphtho[1,2-b]phenazinone was obtained as a by-product. By reacting the quinone given under (a) above with 1,2,3-trimethyl-6-mesyl-quinoxaliniumperchlorate and NaCN , 2-cyano-3-(1,3-dimethyl-6-cyano-1,2-dihydroquinoxaline-2-ylidenemethyl)-1,4-naphthoquinone was obtained,

* Als Teil V sollen unter Beibehaltung der fortlaufenden Bezifferung für Formeln die mit der Ausweitung des Ringschlussprinzips und mit sigmatropen Umlagerungen befassten Abschnitte folgen. Teil III siehe Ref. 1.

which yielded 41% of the appropriate phenazinone on ring closure with CH_3COOH and Et_3N .

Dihydronaphtho[1,2-b]phenazinones derived from naphthoquinone (unsubstituted) or 2-methyl-naphthoquinone are less readily available. On the other hand, a pentachloronaphthophenazinone was obtained by reacting the quinone (a) with 2,3-dimethyl-5,6,7,8-tetrachloro-quinoxaline. Hydroxylation of 6-chloro-8-cyclohexyl-11-methyl-5,8-dihydro[1,2-b]naphthophenazinone with NaOH in $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ resulted in the isolation of the appropriate 14-hydroxy-derivative.

ZUSAMMENFASSUNG

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

Teil 4 befasst sich mit einer auf Chinonylmethanderivaten des Chinoxalins basierenden intramolekularen Aldolkondensation. Produkte sind percyclische Farbstoffe wie die 6-Chlor-8-alkyl-5,8-dihydronaphtho[2,3-b]phenazinone und analoge Anthracenderivate, über die rückblickend referiert wird.

Die erweiterte Eduktpalette reicht jetzt vom relativ reaktionsträgen 1,4-Naphthochinon und seinem 2-Methylderivat bis zu effektiven Elektrophilen wie dem Hexachlor-1,4-naphthochinon und dem 6,7-Dichlor-5,8-chinolinchinon. Vorrangig eingesetzt wurden andererseits akzeptorsubstituierte 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-perchlorate (6- NO_2 , 6- SO_2CH_3 , 6-CN und 6- CF_3). Zusätzliche Strukturabwandlungen galten der Frage, wieweit entsprechende N-Phenyl-derivate akzeptorsubstituiert sein dürfen, ohne dass die Nukleophilie der korrespondierenden En-Basen das zur Reaktion mit den Halogenchinonen notwendige Minimum unterschreitet.

Akzeptorsubstituenten verbessern die Lichtbeständigkeit der Produkte, führen aber gelegentlich zum Halogen/Hydroxyl-Austausch im Reaktionsmedium. Hydroxylierung mit NaOH in Dimethylsulfoxid/Wasser ergab 6-Chlor-8-cyclohexyl-14-hydroxy-11-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on, während der Isolierung eines 6-Formyl-naphthophenazinons eine noch ungeklärte Nebenreaktion vorausgeht. Über einen Halogen/Cyan-Austausch wurde 2-Cyano-3-(1,3-dimethyl-6-cyano-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon gewonnen; Ringschluss in Eisessig/Triäthylamin ergab dann das entsprechende Dicyanonaphthophenazinon. Bemerkenswerterweise liess sich 2,3-Dimethyl-5,6,7,8-tetrachlorchinoxalin auf vergleichbarem Wege zu einem Pentachlornaphthophenazinol umsetzen.

Im sichtbaren Spektralbereich weisen die anellierte Phenazinone mindestens zwei Absorptionsmaxima und zwischen 510 und 540 nm die für grüne Farbstoffe charakteristische Absorptionslücke auf. Die Maxima der langwelligen Banden, deren Ausläufer sich in der Regel bis in den nahen Infrarotbereich erstrecken, erscheinen zwischen 680 und 740 nm (CHCl_3).

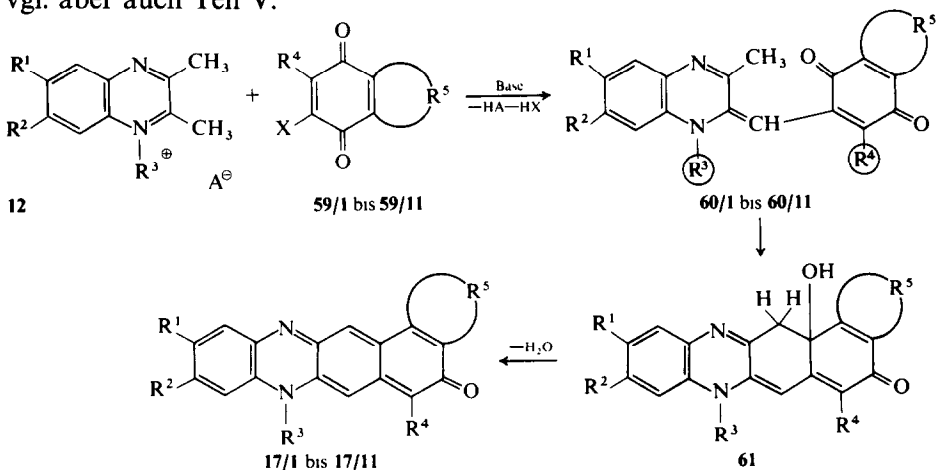
ALLGEMEINER TEIL UND RÜCKBLICK

Die Ringschlussreaktion und ihre Zwischenprodukte

Eine nahezu massgeschneiderte Reaktivität entwickeln die Salze **12** in Gegenwart asymmetrisch anellierter Homologer des 1,4-Benzochinons. (Code für R^4 und R^5 siehe Experimenteller Teil, verwendete Anthrachinone siehe Lit.², Anellierung und Substitution aller Produkte 17/1 bis 17/11 sind aus Tabelle 1 ersichtlich.) So waren nur wenige orientierende Versuche erforderlich, um mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon **59/1** und Hilfsbase Chinonylmethanfarbstoffe **60/1** von hohem Reinheitsgrad zu gewinnen (Ref. 11, Teil I). Charakteristisch für **60** ist die Anhäufung raumerfüllender Substituenten in der Umgebung des zentralen Methin-C-Atoms, die bereits im Fall $R^3 = \text{Et}$, $R^4 = \text{Cl}$ zu behinderter Rotation von R^3 und mangelhafter Persistenz der Lösungen führt (Schema 1).

Der Ringschluss via intramolekularer Aldolkondensation gelingt am besten in Gegenwart von Hilfsbase und Eisessig. Als Reaktionsmedium diente häufig ein 2:1-Eisessig-Pyridin-Gemisch; später wurde mit Erfolg eine Quasi-Eintopf-Synthese angewendet, welche die Mutterlaugen des ersten Reaktionsschrittes durch Zusatz von AcOH und CHCl_3 zu einem effektiven Ringschlussmedium werden lässt (Experimenteller Teil).

Geschwindigkeitsbestimmend ist offenbar die säurekatalysierte H_2O -Abspaltung aus **61**; denn mit abnehmender AcOH-Konzentration steigt die Reaktionsdauer drastisch an. Während die nach einem Additions/Oxydations-Mechanismus zugänglichen Derivate **60/3** ($R^4 = \text{H}$) relativ träge reagieren, verschieben zunehmend raumerfüllende Substituenten R^3/R^4 das vorgelagerte Gleichgewicht in Richtung auf ein isolierbares **61**,³ vgl. aber auch Teil V.



Scheme 1

TABELLE 1
Synthese der anellierten Phenazinone^a

[illegible]

*Formeln 17/1 bis 17/11 in Schema 1, Ausbeute in % von 12; A: siehe Ref. 32, Teil I; B: Ref. 11, Teil I; C: Ref. 2, D: Ref. 3, E: Ref. 19, Teil I.

⁶ Siehe Experimenteller Teil.

OH an C(14), Aza-Substitution an C(9) des Naphthophenazinons.

Allgemeine Eigenschaften der anellierten Phenazinone

Aufmerksamkeit verdienen die Massenspektren von **17/3** ($R^4 = H$, $R^5 = C_4H_4$), die erst bei Temperaturen um $500^\circ C$ das erwartete Fragmentierungsschema aufweisen. Bei niedrigeren Temperaturen dominiert, wie unerwartet hohe Massenzahlen nahelegen, eine über Dimere oder Polymere ablaufende Zersetzungsreaktion, welche Zweifel an der Strukturzuordnung **17/3** aufkommen liess.

Bemerkenswert ist ferner der Einfluss des Strukturwandels auf die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums: Während der Uebergang von **60** zu **61** zunächst einen hypsochromen Shift von *c.* 120 nm bewirkt, wird im Uebergang **61**→**17** die Bande um *c.* 200 nm bathochrom verschoben. Qualitativ lässt sich dieser Zusammenhang leicht durchschauen, denn sowohl **60** wie **17** besitzen zwei chromophore Systeme mit gekoppelten Oszillatoren, während in **61** die Konjugation der chinoiden Teilstruktur unterbrochen ist.

In den Ringschlussprodukten **17** bleibt auch die kürzerwellige Bande im sichtbaren, während sich im grünen Spektralbereich eine ausgeprägte Absorptionslücke auftut; vgl. Lit.⁴ (Kapitel 4, Abb. 4:1).

Nach dem Einbau von Akzeptorsubstituenten liess sich qualitativ eine Verbesserung der Lichtbeständigkeit registrieren. Für eine Applikation reichen die Testwerte (Ciba-Geigy AG) selbst im bisher besten Fall mit $R^4 = CN$ jedoch nicht aus.

Durch den Ringschluss **60**→**17** wird die Löslichkeit in neutralen organischen Solventien generell erniedrigt, ein Effekt, der sich durch solvationsfördernde oder sperrige Substituenten teilweise kompensieren lässt.³ Vertreter für **17/9** zeigten eine an die von Anthracenophenazinonen **17/10** und **17/11** grenzende Schwerlöslichkeit.

Die Umwandlung der anellierten Phenazinone

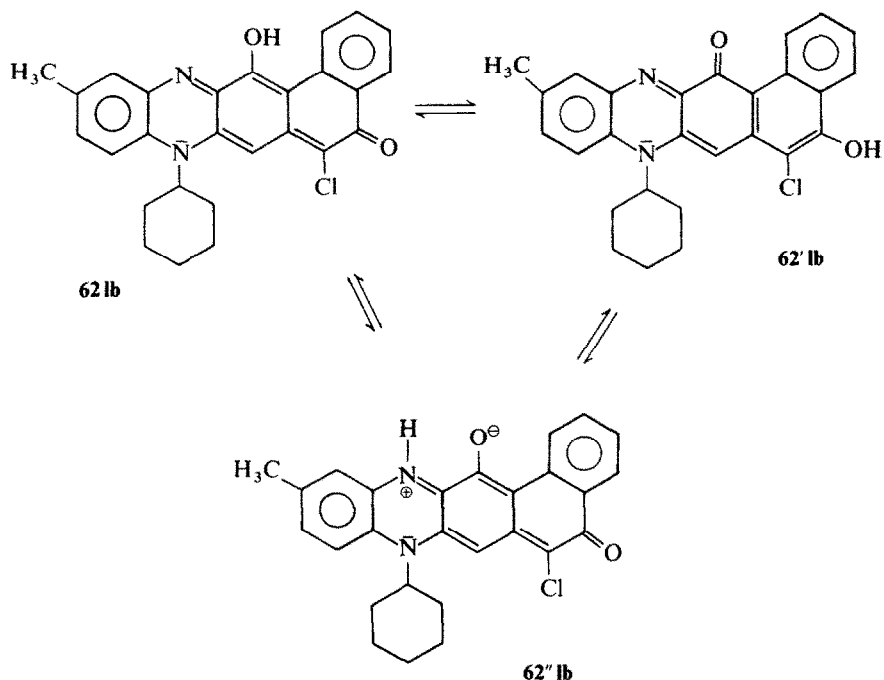
Allgemeines

Die Reaktionen der Phenazinonderivate **17** sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Nach wenigen orientierenden Versuchen oder Rechnungen zeichnet sich noch ein weites Forschungsfeld ab, wie beispielsweise die (formale) Alkylierung an N(13) (die Bezifferung bezieht sich auf die Chinolino- und Naphthophenazinone) und die Verlängerung des chromophoren Systems nach Funktionalisierung der Carbonylgruppe. Mit zunehmender Anhäufung und/oder Effektivität der Akzeptorsubstituenten neigten die Produkte **17** zum Cl–OH-Austausch an C(6).

Hydroxylierung (Ref. 23, Teil I)

Die Einwirkung starker wässriger Alkalien führt in der Regel zu mehreren chromatographisch nachweisbaren Komponenten. Am wahrscheinlichsten ist der Angriff auf C(14). Hauptprodukt, das nach Umsetzung mit **17/11b** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$) anfiel, war tatsächlich ein solvatochromes, an C(14) hydroxyliertes Naphthophenazinon **62** mit auffälligem Indikatorcharakter, das vermutlich über ein σ -Addukt und ein oxydables Hydrochinon gebildet wird. Während das Massenspektrum die Bruttoformel bestätigt und eine hydrolytische Ringöffnung eindeutig ausschliesst, ergab sich der Substitutionsort aus dem Vergleich der ^1H NMR-Spektren von Edukt und Produkt, die Differenzen nur in drei Punkten erkennen liessen.

- (1) das bei $\delta = 8,21$ ppm registrierte Singulett von **17/11b** (Ref. 32, Teil I) fehlt im Spektrum des Produktes.
- (2) das bei ungewöhnlich tiefem Feld erscheinende Signal eines arom. H-Atoms (9,14 ppm in CDCl_3 und 9,93 ppm in $\text{CD}_3\text{OD}-\text{NaOD}$) resultiert aus der entschirmenden Wirkung von OH bzw. O^- auf HC(1).
- (3) im Einklang mit dem Postulat eines Tautomeriegleichgewichtes gemäss Schema 2 wird eine Unschärfe in den Signalen von HC(1) und HC(4) registriert.



Scheme 2

Der Einbau von Akzeptorsubstituenten

Für den Einbau von Akzeptorsubstituenten stehen grundsätzlich mehrere Wege offen:

- (a) und (b) Nucleophile Substitution an den Ringschlussprodukten **17** oder den Chinonylmethanfarbstoffen **60**: Ob es gelingen wird, an die schwer löslichen Phenazinone **17** angepasste Reaktionsbedingungen zu finden, muss vorerst offen bleiben; der Halogen-CN-Austausch an **60** bedarf noch der Optimierung.
- (c) Elektrophile Substitution nach Reduktion von **17**: Voraussetzung dürfte hier die Stabilisierung der Leukoform mittels Schutzgruppen [Alkylierung oder Acylierung an O—C(5) und/oder N(13)] sein.
- (d) und (e) Gezielte Synthesen durch Einsatz akzeptorsubstituierter Edukte **12** und/oder **59**: Wider Erwarten erwies sich die Reaktivität des Systems 2,3-Dichlornaphthochinon–Enamin **13** (die mit **12** korrespondierende En-Base; vgl. Teil I, Schema 3) als hinreichend hoch, um unter der Voraussetzung von $R^3 = C_6H_{11}$ noch Farbstoffsynthesen mit $R^1 = CF_3$ (**17/1fb**) zu ermöglichen (Ref. 32, Teil I) und unter der Voraussetzung von $R^3 = CH_3$ sogar den Einbau des stark nucleophilie-mindernden Nitrosubstituenten abzudecken (**17/1cc**). Lediglich im Fall $R^3 = C_6H_5$ wurde die Reaktivitätsgrenze bereits mit $R^1 = Br$ (**17/5ha**) erreicht.

Der Einbau von Akzeptorsubstituenten in R^5 wurde mit den Chinonen **59/5** ($R^4 = X = Cl$, $R^5 = C_4H_3NO_2$), **59/7** ($R^4 = X = Cl$, $R^5 = C_3H_3N$) und **59/9** ($R^4 = X = Cl$, $R^5 = C_4Cl_4$) realisiert, wobei im Fall der asymmetrisch substituierten Edukte **59/5** und **59/7** stets Isomerengemische resultierten (**17/5** mit **17/6** bzw. **17/7** mit **17/8**). Unzureichende Reaktivität gegenüber akzeptorsubstituierten Vertretern **12/13** zeigten Chinone **59** mit $X = H$, wie z.B. 2-Mesyl-naphthochinon.⁵ Während andererseits die Reaktivität des 2,3-Dicyano-naphthochinons⁶ auch gegenüber donorsubstituierten Nucleophilen **13** unzureichend blieb, fehlt für die wünschenswerte Kombination von $R^4 = \text{Akzeptor}$ mit $X = \text{Halogen}$ infolge mangelhafter Reproduzierbarkeit einer von der Fa. Höchst AG zur Verfügung gestellten Synthesevorschrift für 2-Chlor-3-nitro-naphthochinon via 2-Hydroxy-3-nitro-naphthochinon⁷ noch immer ein präparativer Zugang; vgl. Lit.⁸

EXPERIMENTELLER TEIL

(Allgemeine Angaben siehe Ref. 32, Teil I)

Synthesevorschriften in Kurzfassung siehe Tabellen 2 and 3, 1H NMR-Spektren siehe Tabelle 4, VIS-Daten, Bruttoformeln und Elementaranalysen siehe Tabellen 5 and 6.

TABELLE 2
Synthesevorschriften für Chinonylmethanfarbstoffe^a

Code	Substituenten R ¹ bis R ⁵	T (°C)	Dauer (Min)	Solvens	Volumen (ml)	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)
60/1dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₄	90	6	CH ₃ CN	10	6	86
60/1ec	CN, H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₄	60	10	CH ₃ CN	5	2	92
60/2ac	H, H, CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	20	40	DMF-CH ₃ CN, 1:1	60	12	90
60/2qc	Cl, Cl, CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	20	30	DMF-CH ₃ CN, 3:2	25	8	90
60/2rc	CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	20	45	DMF-CH ₃ CN, 1:1	30	6	86
60/3ac	H, H, CH ₃ , H, C ₄ H ₄	20	40	DMF	100	28	75
60/3qc	Cl, Cl, CH ₃ , H, C ₄ H ₄	20	30	CH ₂ Cl ₂ -CH ₃ OH, 5:2	70	9	84
60/3uc	C ₄ H ₄ , —, CH ₃ , H, C ₄ H ₄	20	60	DMF-CH ₃ OH, 1:1	10	1,5	58
60/3rc	CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , H, C ₄ H ₄	20	30	DMF-CH ₃ CN, 1:1	60	8	65
60/5cc	NO ₂ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₃ NO ₂	80	10	CH ₃ CN	4	0,6	74
60/5ha	Br, H, C ₆ H ₅ , Cl, C ₄ H ₃ NO ₂	30	45	CH ₃ CN	10	4	46
60/7ac	H, H, CH ₃ , Cl, C ₃ H ₃ N	20	20	DMSO ^b	20	6	88
60/9dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ Cl ₄	90	5	CH ₃ CN	10	2	80
60/9ec	CN, H, CH ₃ , Cl, C ₄ Cl ₄	80	5	CH ₃ CN	30	5	91

^a Ausführlicher gefasste Vorschriften für 60/1fc, 60/2tc, 60/3aa, 60/5fa, 60/7ac und 60/9cc siehe Text.

^b Aufarbeitung: H₂O-Zusatz, Waschen mit CH₃OH-Et₂O.

Naphthophenazinonsynthesen Umsetzungen mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (59/1)*Herstellung von 2-Chlor-3-(1,3-dimethyl-6-trifluormethyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (60/1fc)*

Ein Gemisch aus 2,12 g (6,22 mmol) **12fc**, 1,41 g (6,21 mmol) zu staubfeinem Pulver gemahlenem **59/1** und 2,09 g (18,6 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO) wurde mit 9 ml CH₃CN versetzt und 10 Min bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf R.T. wurde die Kristallisation durch Zusatz von 10 ml H₂O vervollständigt, der Farbstoff abgesaugt und mit reichlich CH₃OH gewaschen. Eine Probe zur Elementanalyse wurde 3 Tage bei 90°C/20 Pa, die restliche Substanz über NaOH getrocknet: 2,37 g (88%) **60/1fc**. UV-Vis (DMF): 578(4,0), 313(4,2), 268(4,2).

Herstellung von 6-Chlor-8-methyl-11-trifluormethyl-5,8-dihydronaphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (17/1fc)

Ein Gemisch aus 0,61 g (1,79 mmol) **12fc**, 0,41 g (1,81 mmol) **59/1** und 0,60 g (5,36 mmol) DABCO wurde mit 6 ml CH₃CN versetzt und 5 Min bei 60°C gerührt. Nach Zusatz von 75 ml CHCl₃ wurde filtriert, der Rückstand mit 25 ml CHCl₃ gewaschen und die Filtrate mit 25 ml Eisessig-Et₃N, 4:1, versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren unter Rückfluss und dünnschicht-chromatographischer Kontrolle wurde auf -25°C gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit H₂O und CH₃OH gewaschen. Eine Probe zur Elementanalyse wurde 3 Tage bei 120°C/13 Pa, die restliche Substanz über NaOH getrocknet: 0,69 g (93%) **17/1fc**: DC an Kieselgel mit CHCl₃, CH₃OH oder Et₂O. UV-Vis (DMF): 695(4,2), 458(3,9), 383(4,6), 367(4,5), 275(4,5).

Herstellung von 6-Chlor-8-methyl-11-mesyl-5,8-dihydronaphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (17/1dc)

Eine Lösung von 0,52 g (1,18 mmol) **60/1dc** (Tabelle 2) in 233 ml CHCl₃-AcOH-Et₂NCH(CH₃)₂, 200:30:3, wurde 140 Min unter Rückfluss gerührt. Abkühlen auf R.T., Absaugen und Waschen mit H₂O-Aceton ergaben 0,48 g (96%) **17/1dc**. Trocknung wie bei **17/1fc**, DC an Kieselgel mit CHCl₃. UV-Vis (DMF): 690(4,2), 461(3,9), 388(4,6), 372(4,5), 293(4,5), 281(4,6).

Herstellung von Benzyl-trimethylammonium-6,9,10,11,12-pentachlor-naphtho[1,2-b]phenazin-5-olat (IV)

Ein Gemisch aus 5,40 g (18,2 mmol) 5,6,7,8-Tetrachlor-2,3-dimethyl-chinoxalin, 2,93 g (18,5 mmol) **59/1** und 70 ml Diäthylenglykol-diäthyläther-Pyridin, 4:3, wurde unter Rühren mit 15,2 g 10% methanolischer Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Nach Abklingen der

TABELLE 3
Synthesevorschriften für Naphto- und Chinolinphenazinone^a

Code	Substituenten R ¹ bis R ⁵	Stufe	Dauer (Min/Tage)	T ^b (°C)	Solvens	Volumen (ml)	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)
17/1ec	NO ₂ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₄	1	5	100	DMSO	4	2	—
		2	90	R	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 40:6:1	200	—	48
17/1ec	CN, H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₄	1	6	60	CH ₃ CN	5	1,5	—
17/2ac	H, H, CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	2	120	R	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 10:5:1	120	—	65
17/2dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	1	—	R	Et ₂ O-CH ₃ COOH-Pyridin, 15:3:2	100	5	84
		2	100	60	CH ₃ CN	10	1,5	—
17/2qc	Cl, Cl, CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	3	—	R	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 10:2:1	115	2	69
17/2rc	CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , Br, C ₄ H ₄	2	—	R	CH ₃ COOH-Pyridin, 3:2	60	2	93
17/3qc	Cl, Cl, CH ₃ , H, C ₄ H ₄	3	—	45	Et ₂ O-CH ₃ COOH-Pyridin, 33:3:2	115	4	59
17/3uc	C ₄ H ₄ , —, CH ₃ , H, C ₄ H ₄	3	—	45	CH ₂ Cl ₂ -CH ₃ COOH-Pyridin, 1:1:1	60	3	50
17/5cc	NO ₂ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₃ NO ₂	90	—	R	CH ₃ OH-CH ₃ COOH-Et ₃ N, 7:3:2	35	7	93
17/5dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₃ NO ₂	1	6	60	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 30:3:1	100	0,3	73
		2	180	R	CH ₃ CN	4	2	—
17/5ec	CN, H, CH ₃ , Cl, C ₄ H ₃ NO ₂	1	3	100	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 40:6:1	220	—	53
		2	120	R	CH ₃ CN	10	3	—
17/7ec	NO ₂ , H, CH ₃ , Cl, C ₃ H ₃ N	1	8	80	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 10:3:1	140	—	85 ^c
		2	300	R	CH ₃ CN	4	1,5	—
17/7dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Cl, C ₃ H ₃ N	1	10	60	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 20:5:1	130	—	40
		2	180	R	CH ₃ CN	10	2	—
17/9dc	SO ₂ CH ₃ , H, CH ₃ , Cl, C ₄ Cl ₄	1	120	R	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 23:4:1	140	—	59
17/9ec	CN, H, CH ₃ , Cl, C ₄ Cl ₄	1	5	70	CHCl ₃ -CH ₃ COOH-(C ₃ H ₇) ₂ NEt, 35:10:2	95	0,3	62
		2	150	R	CH ₃ CN	15	2	—
					CHCl ₃ -CH ₃ COOH-Et ₃ N, 17:5:1	130	—	53

^a Ausführlicher gefasste Vorschriften für 18 weitere Beispiele siehe Text; Edukte bei zweistufig gefassten Vorschriften sind **12** und **59**.

^b R = Rückfluss.

^c Einschliesslich einer zweiten Fraktion (Einengen der Mutterlängen).

exothermen Reaktion wurde noch 60 Min bei R.T. gerührt und das Produkt durch Zugabe von 800 ml Et₂O gefällt. Absaugen, Waschen mit CHCl₃ und Trocknen bei 70°C/2700 Pa ergaben 6,53 g (56%) grüne Kristalle (IV).

Analysenprobe aus CH₃NO₂-Pyridin, 2:1 (Trocknung bei 70°C/13 Pa).

C₃₀H₂₂Cl₅N₃O Ber. C 56,7; H 3,8; Cl 27,9; N 6,6%
+ 1H₂O (635,8) Gef. C 56,5; H 3,6; Cl 28,1; N 6,9%.

Herstellung von 6,9,10,11,12-Pentachlor-naphtho[1,2-b]phenazin-5-ol (V)

Eine Probe von 1,2 g IV wurde c. 2 Min in 10 ml siedendem AcOH gerührt; Abkühlen auf R.T., Absaugen und Waschen mit wenig CH₃NO₂ ergaben 0,55 g (75%) rote Kristalle (V).

Analysenprobe aus C₆H₄Cl₂ (Trocknung bei 100°C/65 Pa). UV-Vis (DMSO): 525 (3,6), 450 (4,1), 426 (4,0), 400 (Schulter); 337 (4,7), 279 (4,7). UV-Vis (0,033 N Bu₄NOH in DMSO-2-ProH-CH₃OH, 4:1:1): 781 (4,0), 384 (4,6), 295 (4,7); nach 60 Min: 760 (4,0), 380 (4,6), 294 (4,7). MS (300°C/70 eV): 472 (7), 470 (14), 468 (15), 466 (M⁺, 7), 438 (5), 436 (9), 434 (9), 432 (3), 429 (15), 354 (27), 341 (30), 281 (100), 267 (30).

C₂₀H₇Cl₅N₂O Ber. C 51,3; H 1,5; Cl 37,8; N 6,0%
(468,6) Gef. C 51,5; H 1,5; Cl 37,8; N 5,9%.

Umsetzungen mit 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon (59/2)

Herstellung von 2-Brom-3-(1,3-dimethyl-1,2-dihydro-benzo[g]chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (60/2tc)

In 30 ml DMF-CH₃CN, 1:1, wurden 2,05 g (6,35 mmol) **12tc** mit 2,01 g (6,36 mmol) **59/2**⁷ und 1,64 g (21,0 mmol) DABCO 45 Min bei 20°C gerührt. Absaugen, Waschen mit H₂O und reichlich CH₃OH ergaben 2,38 g (82%) **60/2tc**.

Herstellung von 6-Brom-8-methyl-5,8-dihydro-benzo[i]naphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (17/2tc)

Aus 1,71 g (3,7 mmol) **60/2tc** in CH₃COOH-CH₃OH-Pyridin-Et₃N, 4:4:2:1 (3 Tage, 22°C). Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen ergaben 1,47 g (90%) **17/2tc**.

Analysenprobe aus Chlorbenzol. UV-Vis (DMF): 730 (4,1), 535 (4,3), 503 (4,3), 415 (4,1), 376 (4,4). MS (70 eV/220°C): 442 (4,2), 441 (3,0), 440 (M⁺, 10), 438 (6), 425 (<3), 347 (82), 317 (31), 181 (31), 173,5 (15), 159 (56).

Umsetzungen mit 1,4-Naphthochinon (59/3)

Herstellung von 2-(3-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (60/3aa)

In 50 ml CH₂Cl₂-CH₃OH, 3:2, wurden 3,69 g (11,0 mmol) **12aa** mit 3,52 g

TABELLE 4
¹H NMR-Daten ausgewählter Chinonylmethanfarbstoffe und Ringschlussprodukte

Code	Lösungs/ Technik ^a	Signale ^b					Arom H
		H-Atome in R ¹	H-Atome in R ²	H-Atome in R ³	H-Atome in R ⁴	H ₃ C—C(3) HC(14)	HC=C(2) HC(7)
60/2ac	CDCl ₃	A	—	3,04 (3H, s)	—	2,59 (3H, s)	7,0–8, 2 (8H, m)
60/2qc	CDCl ₃	A	—	3,05 (3H, s)	—	2,59 (3H, s)	7,13 (1H, s) 7,67 (1H, s) 7,6–8,3 (4H, m)
60/2rc	CDCl ₃	A	2,30 (3H, s)	3,09 (3H, s)	—	2,62 (3H, s)	6,96 (1H, s) 7,28 (1H, s) 7,6–8,3 (4H, m)
60/3aa	CDCl ₃	A	—	—	6,23 (1H, s)	2,57 (3H, s)	6,80 (1H, m) 6,9–8,1 (12H, m)
60/3ac	CDCl ₃	A	—	3,20 (3H, s)	6,27 (1H, s)	2,59 (3H, s)	7,0–8,2 (8H, m)
60/3qc	CDCl ₃	A	—	3,20 (3H, s)	6,37 (1H, s)	2,62 (3H, s)	7,18 (1H, s) 7,67 (1H, s) 7,6–8,1 (4H, m)
60/3rc	CDCl ₃	A	2,29 (3H, s)	3,23 (3H, s)	6,26 (1H, s)	2,59 (3H, s)	6,93 (1H, s) 7,37 (1H, s) 7,6–8,2 (4H, m)
60/3uc	CDCl ₃	A	—	3,27 (3H, s)	6,35 (1H, s)	2,63 (3H, s)	7,3–8,2 (10H, m)
60/7ac ^c	CDCl ₃	A	—	3,16 (3H, s)	—	2,68 (3H, s)	7,1–7,8 (5H, m) 8,50 (1H, d × d) 8,99 (1H, d × d)
17/2rc	CH ₂ Cl ₂	B	2,35 (3H, s)	3,85 (3H, s)	—	7,27 (1H, s)	7,5–8,5 (4H, m)
17/4aa	CHCl ₃	B	—	—	2,00 (3H, s)	8,15 (1H, s)	6,55 (1H, m) 7,1–7,9 (10H, m) 8,2–8,3 (2H, m)
17/4ab ^d	CHCl ₃	B	—	4,48 (1H, m)	2,41 (3H, s)	8,07 (1H, s)	7,1–7,9 (6H, m) 8,2–8,5 (2H, m)
17/4ac	CHCl ₃	B	—	3,64 (3H, s)	2,35 (3H, s)	8,06 (1H, s)	7,0–7,9 (6H, m) 8,1–8,4 (2H, m)
17/5fc	CHCl ₃	B	—	3,82 (3H, s)	—	8,12 (1H)	7,2–7,9 (5H, m) 8,55 (1H, m)
17/7fc	CHCl ₃	B	—	3,86 (3H, s)	—	8,92 (1H, s)	7,4–7,65 (2H, m) 7,80 (1H, m) 8,15 (1H, m)
17/2ac	D ₂ SO ₄	A	—	5,66 (3H, s)	—	9,98 (1H, s)	8,60 (1H, m) 8,98 (1H, m)
17/3aa ^e	D ₂ SO ₄	C	—	—	9,13 (1H, s)	10,58 (1H, s)	8,3–9,4 (8H, m)
							6,4–6,6 (3H, m) 6,7–6,9 (2H, m) 7,22 (1H, d)
							7,5–7,9 (4H, m) 7,94 (1H, d) 8,08 (1H, d)
							8,43 (1H, d)

^a A: 100 MHz; B: 90 MHz (f.t.); C: 250 MHz (f.t.).

^b H-Atome in R¹ bis R³ ohne arom H; H₃C—C(3) und HC=C(2) in **60**, entsprechend Methin-H in **17**.

^c Analysenprobe aus *i*-PrOH (annähernd isomerenfrei).

^d Restliche Cyclohexyl-H bei 1,3–2,9 (10H, m).

^e *m*-Kopplungen nicht aufgelöst.

TABELLE 5
Charakterisierung der Chinonylmethanfarbstoffe

Code	Vis [DMF] $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$	Smp (Zers.) (°C)	Unkrist aus	Bruttoformel	Molmasse	Elementanalyse ^a				Zusätzlich ^b		
						Ber.	C	H	N		Gef.	
60/1dc	575 (4,1)	> 360	—	$C_{22}H_{17}ClN_3O_4S$	440,9	59,9	3,9	6,4	59,8	3,8	6,6	Cl
60/1ec	572 (4,0)	> 360	—	$C_{22}H_{14}ClN_3O_2 + 0,2H_2O$	391,4	67,5	3,7	10,7	67,5	3,8	10,8	Cl, O
60/1fc	578 (4,0)	> 360	—	$C_{22}H_{14}ClF_3N_2O_2$	430,8	61,3	3,3	6,5	61,3	3,1	6,6	Cl, F
60/2ac	629 (4,1)	> 360	CH_3NO_2	$C_{21}H_{15}BrN_2O_2$	407,3	61,9	3,7	6,9	61,9	3,8	7,0	Br
60/2qc	600 (4,1)	> 360	CH_3NO_2	$C_{21}H_{13}BrCl_2N_2O_2$	476,2	53,0	2,8	5,9	52,8	2,8	5,9	Br, Cl
60/2rc	658 (4,2)	> 360	—	$C_{23}H_{19}BrN_2O_2$	435,3	63,5	4,4	6,4	63,5	4,5	6,4	Br
60/2tc	622 (4,1)	> 360	$CH_3CN-ClCH_2CH_2Cl$	$C_{23}H_{17}BrN_2O_2$	457,3	65,7	3,8	6,1	65,5	3,9	6,1	Br
60/3aa	595 (4,0)	205–208	$C_6H_{12}-CH_3COOEt$	$C_{26}H_{18}N_2O_2$	390,4	80,0	4,6	7,2	79,9	4,6	7,2	—
60/3ac	597 (4,1)	170–173	C_6H_{12}	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	328,4	76,8	4,9	8,5	77,1	4,9	8,5	—
60/3qc	565 (4,1)	231–234	CH_3NO_2	$C_{31}H_{14}Cl_2N_2O_2$	397,3	63,5	3,5	7,1	63,3	3,4	7,2	Cl
60/3rc	613 (4,1)	171–173	$C_6H_6-C_6H_{12}$	$C_{23}H_{20}N_2O_2$	356,4	77,5	5,7	7,9	77,6	5,7	7,5	O
60/3uc	592 (4,3)	> 360	CH_3NO_2	$C_{23}H_{18}N_2O_2$	457,3	79,4	4,8	7,4	79,6	4,9	7,2	O
60/5fa	630 (3,7) ^c	> 360	—	$C_{27}H_{15}ClF_3N_3O_4 + 0,5H_2O$	546,9	59,3	2,9	7,7	59,2	3,0	7,7	Cl, F
60/5ha	644 (3,8)	> 360	—	$C_{26}H_{15}BrClN_3O_4$	548,8	56,9	2,8	7,7	56,8	2,8	7,7	Br
60/5cc	589 (4,0)	> 360	—	$C_{21}H_{13}Cl_4N_4O_8$	452,8	55,7	2,9	12,4	55,7	3,1	12,3	—
60/9cc	—	> 360	—	$C_{21}H_{10}Cl_3N_3O_4 + 0,3DMF$	567,5	46,4	2,1	8,1	46,5	2,0	8,1	Cl
60/9dc	584 (4,1)	> 360	—	$C_{22}H_{13}Cl_3N_2O_4S + 0,2H_2O$	578,7	45,4	2,3	4,8	45,3	2,3	4,8	Cl, S
60/9ec	582 (4,1)	> 360	CH_3Cn-CH_3OH	$C_{22}H_{10}Cl_3N_2O_2 + 0,2H_2O$	529,2	49,9	2,0	7,9	49,8	2,1	7,9	Cl

^a Trocknung mindestens 3 Tage bei 70°C/20 Pa.^b Limite wie bei C, H, N ($\pm 0,3$).^c Vis in CH_2Cl_2 .

(22,3 mmol) **59/3** und 1,26 g (11,3 mmol) DABCO 80 Min bei 20°C gerührt. Eindampfen, Aufrühren mit 200 ml CH₃OH, Absaugen, Waschen und Trocknen ergaben 1,54 g (36%) **60/3aa**.

Herstellung von 8-Phenyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/3aa)

In 35 ml Et₂O–CH₃COOH–Pyridin, 4:2:1, wurden 2,31 g (5,9 mmol) **60/3aa** 2 Stdn. bei 40°C gerührt. Absaugen, Waschen mit CH₃OH und Trocknen über KOH ergaben 0,98 g (45%) **17/3aa**.

Analysenprobe aus Dioxan–CH₃OH, 1:1. UV–Vis (DMF): 818 (Schulter), 750 (Schulter), 690 (4,0), 595 (Schulter), 458 (3,8), 435 (Schulter), 413 (Schulter), 375 (4,4). MS (70 eV, 550°C (!)): 375 (6), 374 (20), 373 (33), 372 (100), 345 (13), 344 (42), 343 (9), 342 (9), 297 (9), 268 (13), 267 (48), 266 (9), 172 (15), 139 (10).

Herstellung von 8-Methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/3ac)

Aus 1,61 g (4,7 mmol) **60/3ac** in 35 ml CH₃COOH–CH₃OH–Et₃N, 3:3:2 (3 Tage, 22°C). Zusatz von 80 ml H₂O–CH₃OH, 1:1, Absaugen, Waschen mit CH₃OH–Et₂O und Trocknen ergaben 1,46 g (98%) **17/3ac**.

DC an Kieselgel mit EtOAc–CH₂Cl₂ oder CH₃OH–CH₂Cl₂ (Auftragen mit DMF). Analysenprobe aus Toluol; nach dem Trocknen bei 130°C/95 Pa erfolgt langsame Gewichtszunahme. UV–Vis (DMF): 780 (Schulter), 695 (3, 7), 456 (Schulter), 424 (Schulter), 365 (4,3). MS (70 eV, 500°C): 450 (2), 333 (4), 326 (7), 325 (9), 324 (11, Fragmente thermischer Umwandlungsprodukte), 312 (23), 311 (30), 310 (73, M⁺), 298 (14), 297 (46), 296 (100), 282 (20), 281 (10), 280 (9), 268 (41), 267 (85), 266 (15).

Herstellung von 6-Formyl-8-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (VI)

Chromatographie von 1,07 g **17/3ac** an Al₂O₃ (neutral, Aktiv-Stufe III) mit CHCl₃, Eindampfen, Aufnehmen mit CH₃OH, Absaugen und Trocknen ergaben 0,78 g grüne Kristalle.

DC an Al₂O₃ mit CHCl₃ oder an Kieselgel mit THF. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl–CCl₄ bei –30°C. UV–Vis (DMF): 765 (Schulter), 695 (3,7), 450 (Schulter), 428 (Schulter), 365 (4,2).

C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. C 78,1; H 4,2; N 8,3; O 9,5%
(338,4)	Gef. C 78,0; H 4,2; N 8,5; O 9,4%.

Umsetzungen mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon (59/4)

Herstellung von 6,8-Dimethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/4ac)

In 20 ml Eisessig wurden 0,99 g (3,63 mmol) **12ac** mit 1,24 g (7,20 mmol) **59/4** und 1,42 g (12,7 mmol) DABCO 40 Min bei 70°C gerührt. Absaugen, Lösen in CHCl₃, Filtrieren, Eindampfen, Aufnehmen mit CH₃OH, Waschen mit

TABELLE 6
Charakterisierung der anellierten Phenazine

Code	UV-Vis [DMF] λ_{\max} (log ϵ)	Bruttoformel	Mol. masse	Elementaranalyse ^a				Zusätzlich ^b	Anmerkung ^c
				Ber.	Gef.	C	H	N	
17/1cc	680(4,2) S	C ₂₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ + O, 3AcOH	407,8	63,6 3,3	10,3 63,4 3,3	10,5			Cl
17/1dc	690(4,2) 461(3,9)	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	422,9	62,5 3,6	6,6 62,2 3,6	6,6			Cl
17/1ec	690(4,2) 460(3,8)	C ₂₂ H ₁₂ ClN ₃ O + 0,1 AcOH	375,8	71,0 3,3	11,2 71,3 3,2	11,4			Cl
17/1fc	695(4,2) 458(3,9)	C ₂₂ H ₁₂ ClF ₃ N ₂ O + 0,1 AcOH	418,8	63,7 3,0	6,7 63,6 3,1	6,7			Cl, F
17/2ac	712(4,2) 461(4,0)	C ₂₁ H ₁₃ BrN ₂ O + 0,2 THF	405,5	64,9 3,6	6,9 65,1 3,6	7,1			Br
17/2dc	688(4,2) 460(3,9)	C ₂₂ H ₁₂ BrN ₂ O ₃ S	467,3	56,5 3,2	6,0 56,2 3,2	6,0			Br, S
17/2qc	714(4,3) 465(4,0)	C ₂₁ H ₁₁ BrClN ₂ O	458,1	55,0 2,4	6,1 54,8 2,5	6,2			Br, Cl
17/2tc	730(4,1) 503(4,3)	C ₂₃ H ₁₃ BrN ₂ O	439,3	68,4 3,4	6,4 68,6 3,6	6,5			Br
17/3aa	670(4,0) 458(3,8)	C ₂₆ H ₁₂ N ₂ O + 0,35 Dioxan	403,1	81,7 4,7	7,0 81,7 4,5	5,8			A
17/3ac	695(3,7) S	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O + 0,5 H ₂ O	319,4	79,0 4,7	8,8 79,0 4,4	8,7			—
17/3uc	717(3,6) 493(3,9)	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O + 0,6 H ₂ O	371,2	80,9 4,7	7,5 80,9 4,5	7,5			B
17/4ab	706(3,8) 460(3,6)	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O + 0,7 H ₂ O	405,1	80,1 6,3	6,9 80,2 6,1	6,5			C
17/4ac	699(4,1) S	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O + 0,15 H ₂ O	327,1	80,8 5,0	8,6 80,6 4,9	8,6			O
17/5ha	740(4,2) 467(3,8)	C ₂₆ H ₁₃ BrClN ₃ O ₃	530,8	58,8 2,5	7,9 58,5 2,4	7,9			Br
17/5cc	708(4,1) S	C ₂₁ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	434,8	58,0 2,6	12,9 57,9 2,6	12,8			—
17/5dc	715(4,2) 465(3,7)	C ₂₂ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ S	467,9	56,5 3,0	9,0 56,1 3,1	8,9			O, S
17/5ec	715(4,2) S	C ₂₂ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ + 0,4 H ₂ O	422,0	62,6 2,8	8,4 62,6 2,8	8,5			Cl
17/5fc	720(4,2) 455(3,7)	C ₂₂ H ₁₁ ClF ₃ N ₃ O ₃	457,8	55,4 2,3	8,7 55,1 2,4	8,6			Cl, F
17/7cc	690(4,1) S	C ₂₆ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	390,8	61,5 2,8	14,3 61,1 3,1	14,0			—
17/7dc	702(4,2) 458(3,7)	C ₂₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ S	423,9	59,5 3,3	9,9 59,2 3,4	9,9			Cl, S
17/7fc	712(4,2) 455(3,7)	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₃ N ₃ O	413,8	61,0 2,7	10,2 60,7 2,7	10,2			Cl, F
17/9dc	700(4,1) S	C ₂₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₃ S + 0,8 H ₂ O	575,1	45,9 2,2	4,9 46,1 2,2	4,9			Cl
17/9ec	703(4,1) S	C ₂₂ H ₈ Cl ₃ N ₃ O	507,6	52,1 1,6	8,3 52,2 1,8	8,3			—
17/9fc	705(4,2) S	C ₂₂ H ₈ Cl ₃ F ₃ N ₂ O	550,6	48,0 1,5	5,1 48,1 1,6	5,1			F
17/9ad	729(4,2) S	C ₂₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O + 0,2 H ₂ O	582,7	53,6 1,8	4,8 53,6 1,8	4,8			Cl, O

^a Trocknung mindestens 3 Tage bei 100°C/15 Pa.

^b Limite wie bei C, H, N ($\pm 0,3$).

^c A: Schulter bei 810 nm; C: Ausläufer der langwelligen Bande bis c. 880 nm; D: DC an Kieselgel mit EtOH oder CHCl₃; E: DC mit Aceton; F: DC mit CH₂Cl₂ oder CHCl₃.

Et₂O und Trocknen ergaben 0,70 g (59%) **17/4ac**, Zers. (Farbänderung) bei c. 230°C. Analysenprobe aus Butanol.

Herstellung von 8-Cyclohexyl-6-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/4ab)

Aus 2,33 g (6,84 mmol) **12ab** mit 2,29 g (13,7 mmol) **59/4** und 2,36 g (21,0 mmol) DABCO in 15 ml CH₃COOH (15 Min, 100°C). Aufnehmen mit Cyclohexan–Et₂O–H₂O, 1:1:1, Abtrennen, Chromatographie an Al₂O₃ (neutral, Stufe III) mit Toluol–Et₂O-Gradient bis 7:2, Filtrieren und Eindampfen der grünen Fraktion sowie Aufnehmen und Waschen mit CH₃OH ergaben 0,21 g (8%) **17/4ab**.

Analysenprobe aus Ligoïn.

Herstellung von 8-Phenyl-6-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/4aa)

Aus 2,72 g (8,12 mmol) **12aa**, 2,76 g (16,0 mmol) **59/4** und 2,80 g (25,0 mmol) DABCO in 20 ml CH₃COOH–CH₃CN, 3:1 (3 Stdn., 90°C), Aufarbeitung und SC-Reinigung wie bei **17/4ab**: 0,48 g (15%) **17/4aa**.

¹H NMR: Tabelle 4.

Umsetzungen mit 2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-naphthochinon (59/5)

Gemisch aus 6-Chlor-8-methyl-1-nitro-11-trifluormethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/5fc) und 6-Chlor-8-methyl-4-nitro-11-trifluormethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/6fc)

Ein trockenes Gemisch aus 0,46 g (1,35 mmol) **12fc**, 0,41 g (1,51 mmol) pulverförmigen **59/5**¹⁰ und 0,50 g (4,5 mmol) DABCO wurde mit 5 ml CH₃CN versetzt und 15 Min bei R.T. gerührt. Nach Zusatz von 5 ml AcOH wurde bei R.T. gerührt und der Reaktionsablauf durch gelegentliche Probeentnahmen kontrolliert: DC an Kieselgel zeigt je sechs Zonen (Et₂O: 2 × blau, 2 × rot, 2 × grün; CH₃OH: 2 × rot, 2 × blau, 2 × grün; in der Reihenfolge fallender R_f-Werte). Nach 18 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit siedendem H₂O–EtOH, 3:1, aufgerührt, erneut abgesaugt, mit wenig Aceton und reichlich CH₃OH gewaschen. Nach dem Trocknen 0,52 g (83%) **17/5fc** und **17/6fc**.

Analysenprobe durch Einengen einer Lösung in CHCl₃. UV–Vis (DMF): 720 (4,2), 455 (3,7), 390 (4,6), 375 (4,5), 275 (4,5).

Gemisch aus 11-Brom-6-chlor-1-nitro-8-phenyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/5ha) und 11-Brom-6-chlor-4-nitro-8-phenyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/6ha)

Aus einer filtrierten Lösung von 1,58 g **60/5ha** und **60/6ha** (Tabelle 3) in 150 ml CHCl₃–AcOH–Et₃N, 42:7:1 (45 Min, Rückfluss). Nach 6 Stdn. bei –30°C resultierten 0,56 g (37%) **17/5ha** und **17/6ha**.

DC an Kieselgel mit EtOAc oder CHCl_3 . UV-Vis (DMF, 25 ml nach Lösen in 1 ml CF_3COOH): 740 (4,2), 467 (3,8), 389 (4,6), 285 (4,6). Nach Einengen der Mutterlaugen kristallisierte eine zweite Fraktion, deren Elementaranalyse auf weitgehenden Verlust des Cl-Atoms schliessen lässt (0,57 g, grüne Kristalle, Mikroanalyse: C 60,9; H 2,9; Br 15,9; Cl 2,3; N 8,2; O 9,7%).

Gemisch aus 2-Chlor-3-(3-methyl-1-phenyl-6-trifluormethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-5-nitro-1,4-naphthochinon (60/5fa) und 2-Chlor-3-(3-methyl-1-phenyl-6-trifluormethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-8-nitro-1,4-naphthochinon (60/6fa)

Aus 1,25 g (3,10 mmol) **12fa** 0,84 g (3,09 mmol) **59/5** und 1,04 g (9,3 mmol) DABCO in 6 ml CH_3CN (20 Min, 60°C): wenig blaue Kristalle in gelben Mutterlangen. Nach Abkühlen auf R.T., Absaugen und Waschen mit CH_3CN , H_2O und CH_3OH 0,19 g (11%) **60/5fa** und **60/6fa**.

DC an Kieselgel mit EtOAc oder CHCl_3 . Trocknung der Analysenprobe bei 90°C/55 Pa. UV-Vis (CH_2Cl_2): 630 (3,7), 330 (4,1), 256 (4,5); Ausläufer der langwelligen Bande bis c. 800 nm.

Umsetzungen mit 6,7-Dichlor-5,8-chinolinchinon (59/7)

Herrn Prof. S. Petersen gebührt Dank für die Ueberlassung des Chinons **59/7**, vgl. Ref. 9, Teil I. Eine geringe Verunreinigung konnte durch Erwärmen mit konz. HNO_3 -konz. H_2SO_4 -Gemisch, 3:1, entfernt werden.

Gemisch aus 6-Chlor-8-methyl-11-trifluormethyl-5,8-dihydrochinolino-[5,6-b]phenazin-5-on (17/7fc) und 6-Chlor-8-methyl-11-trifluormethyl-5,8-dihydrochinolino[7,8-b]phenazin-5-on (17/8fc)

Ein Gemisch aus 0,57 g (1,67 mmol) **12fc** mit 0,44 g (1,93 mmol) **59/7** und 0,68 g (6,1 mmol) DABCO wurde mit 5 ml CH_3CN versetzt und 30 Min bei 20°C geschüttelt. Nach Zugabe von 50 ml CHCl_3 -AcOH- Et_3N , 5:3:1, wurde 3 Stdn. unter Rückfluss gerührt. DC an Kieselgel mit Aceton > EtOAc > Et_2O , CH_3OH > CHCl_3 (Laufmittel in der Reihenfolge fallender R_f -Werte für die erste grüne Zone). Kristallisation bei -30°C, Absaugen, Waschen mit siedendem H_2O und CH_3OH , ergaben 0,52 g (76%) **17/7fc** und **17/8fc**.

Analysenprobe durch Adsorbieren an Kieselgel und Extrahieren mit CH_2Cl_2 (Soxhlet, Anreicherung des schneller transportierten Isomeren).

Umsetzungen mit 2,3,5,6,7,8-Hexachlor-1,4-naphthochinon (59/9)

Herstellung von 1,2,3,4,6-Pentachlor-8-methyl-11-trifluormethyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (17/9fc)

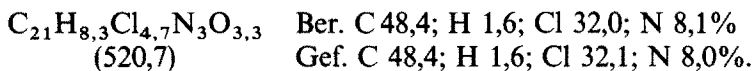
Ein Gemisch aus 0,60 g (1,76 mmol) **12fc**, 0,64 g (1,75 mmol) pulverförmigem

59/9¹¹ und 0,61 g (5,4 mmol) DABCO wurde mit 12 ml CHCl_3 – CH_3CN , 1:1, versetzt. Eine nach 80 Min Rühren bei R. T. entnommene Probe zeigte im DC an Kieselgel mit CHCl_3 neben der **60/9fc** entsprechenden blauen Zone auf den beginnenden Ringschluss hinweisende Flecken von **61/9fc** (rot) und **17/9fc** (grün). Nach Zusatz von 186 ml CHCl_3 – CH_3COOH – Et_3N , 21:9:1, und 3-tägigem Rühren bei R.T. wurde das CHCl_3 abgezogen, der Niederschlag abgesaugt und mit siedendem H_2O und CH_3OH gewaschen. Eine Probe zur Elementanalyse wurde bei 110°C/13 Pa, die restliche Substanz bei 50°C/270 Pa getrocknet: 0,82 g (85%) **17/9fc**.

*Herstellung von 2,5,6,7,8-Pentachlor-3-(1,3-dimethyl-6-nitro-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (**60/9cc**)*

Aus 0,68 g (2,14 mmol) **12cc** mit 0,78 g (2,14 mmol) **59/9** und 0,72 g (6,4 mmol) DABCO in 9 ml DMF – CH_3CN – CHCl_3 , 1:1:1 (12 Min, 80°C). Aufrühren mit 80 ml CH_3OH und Waschen mit Et_2O ergaben 0,85 g (73%) **60/9cc**.

Ringschlussversuch. Erhitzen von **60/9cc** mit CHCl_3 – AcOH – Et_3N , 30:5:1 (3 Stdn. Rückfluss), Kristallisation bei –30°C, Absaugen, Waschen mit CH_3OH und Trocknen ergaben ein Produkt, dessen Elementanalyse auf partiellen Cl – OH –Austausch schliessen lässt:



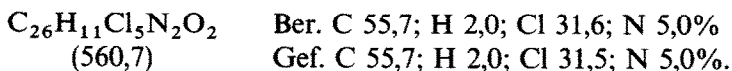
*Herstellung von 1,2,3,4,6-Pentachlor-8-(4-chlorphenyl)-5,8-dihydronaphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (**17/9ad**)*

In 7 ml CH_3CN – DMF , 5:2, wurden 0,46 g (1,25 mmol) **12ad** mit 0,45 g (1,23 mmol) **59/9** und 0,41 g (3,7 mmol) DABCO 5 Min bei 60°C gerührt: rote Lösung, DC an Kieselgel mit EtOAc oder CHCl_3 (Hauptkomponente **61/9ad**). Zusatz von 135 ml CHCl_3 – AcOH – Et_3N , 22:4:1, 7 Min Rühren unter Rückfluss, Kühlen auf –20°C, Waschen mit H_2O und CH_3OH ergaben 0,39 g (55%) **17/9ad**.

Isolierung des Nebenproduktes

Die Mutterlangen von **17/9ad** wurden eingeeengt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit CH_3OH gewaschen und bei 120°C/13 Pa getrocknet: 0,14 g (20%) 1,2,3,4-Tetrachlor-8-(4-chlorphenyl)-6-hydroxy-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on.

UV–Vis (DMF): 737 (4,0), 395 (4,4), 288 (4,3).



Halogen–Cyan–Austausch*Herstellung von 2-Cyano-3-(1,3-dimethyl-6-cyano-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (60/12ec)*

In 12 ml DMSO wurden bei 22°C 0,59 g (1,98 mmol) **60/1ec** und 0,12 g (2,45 mmol) NaCN 60 Min, nach Zusatz von nochmals 0,03 g NaCN 15 Min geschüttelt. Zugabe von 130 ml H₂O–AcOH, 12:1, Absaugen und Waschen mit reichlich EtOH und CH₃OH ergaben 0,36 g (63%) **60/12ec**.

UV–Vis (DMF): 625 (4,3), 330 (4,2), 305 (4,2).

$C_{23}H_{14}N_4O_2$ Ber. C 71,3; H 3,9; N 14,2; O 8,9%
+ 0,2 C₂H₆SO (394,0) Gef. C 71,0; H 3,9; N 14,2; O 8,6%.

Herstellung von 6,11-Dicyano-8-methyl-5,8-dihydro-naphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (17/12ec)

In 16 ml AcOH–Et₃N, 15:1, wurden 1,26 g (3,33 mmol) **60/12ec** 25 Min bei 130°C gerührt. Abkühlen, Absaugen und Waschen (H₂O–AcOH, CH₃OH und Aceton–Et₂O) ergaben 1,00 g (83%) **17/12ec**.

Analysenprobe aus DMF bei –30°C. UV–Vis (DMF): 753 (4,2), 686 (4,3), 465 (4,0), 380 (4,6), 365 (4,6).

$C_{23}H_{12}N_4O$ Ber. C 75,1; H 3,5; N 15,2%
+ 0,4 H₂O (367,6) Gef. C 75,0; H 3,6; N 15,2%.

Herstellung von 2-Cyano-3-(1,3-dimethyl-6-mesyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (60/12dc)

Aus 0,25 g (0,57 mmol) **60/1dc** und 0,06 g (1,22 mmol) NaCN in 5 ml DMSO (30 Min/22°C): 0,19 g (78%) **60/12dc**.

Die frisch gefällte Probe schmilzt (im Kristallsolvens) bei c. 300°C. DC an Kieselgel oder Al₂O₃ mit Dioxan, EtOAc, CH₃OH oder CHCl₃ (Auftrag aus DMF-Lösung). Analysentrocknung bei 100°C/13 Pa. UV–Vis (DMF): 635 (4,3), 325 (4,2), 300 (4,2).

$C_{23}H_{17}N_3O_4S$ Ber. C 62,9; H 4,1; N 9,4%
+ 0,2 C₂H₆SO (447,1) Gef. C 62,9; H 4,1; N 9,8%.

Herstellung von 6-Cyano-11-mesyl-8-methyl-5,8-dihydronaphtho-[1,2-b]phenazin-5-on (17/12dc)

In 10 ml Pyridin–AcOH, 2:1, wurden 0,17 g (0,39 mmol) **60/12dc** 10 Min auf 130°C erhitzt. Kühlen, Absaugen und Umkristallisieren aus DMF bei –30°C ergaben 0,07 g (41%) **17/12dc**.

UV–Vis (DMF): 750 (4,2), 685 (4,3), 468 (4,1), 378 (4,6), 357 (4,6).

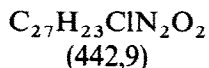
$C_{23}H_{15}N_3O_3S$ Ber. C 66,8; H 3,7; N 10,2; S 7,8; O 11,6%.
(413,5) Gef. C 66,4; H 3,7; N 10,3; S 7,8; O 11,7%.

Analoge Umsetzungen mit **60/1ca**, **60/3rc** und mehreren Beispielen für **60/9** ergaben schwer auftrennbare Gemische.

Hydroxylierung (Aus der Dissertation N.R. Ref. 23, Teil I)

Herstellung von 6-Chlor-8-cyclohexyl-14-hydroxy-11-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5-on (62lb)

In 100 ml DMSO–H₂O, 1:1, wurden 1,0 g **17lb** (Ref. 18, Teil I) mit 20 g NaOH 14 Tage bei 20°C gerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Ansäuern mit verdünnter wässriger HCl-Lösung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Xylol–Pyridin-Gradient ergab eine blaue Hauptfraktion, aus der das Produkt durch Eindampfen, Aufnehmen mit CHCl₃–Eisessig und Einengen gewonnen wurde: 0,1 g (10%) **62lb**, Smp. c. 240°C (Zers.). Analysenprobe aus Aethanol. UV–Vis (graugrüne Lösung in CH₃CN): 712(4,1), 513(3,9), 488(4,0), 377(4,4), 358(4,4). UV–Vis (rote Lösung in 0,1 N HCl in CH₃OH–H₂O, 4:1): 706(3,9), 510(4,2), 348(4,7). UV–Vis (tiefblaue Lösung in 0,1 N NaOH in CH₃OH–H₂O, 4:1): 574(4,3), 333(4,6). MS (200°C, 70 eV): 444(2,3), 442(6, M⁺), 409(0,8), 407(13), 362(41), 360(100), 328(10), 326(>100). FT–¹H NMR (360 MHz, CDCl₃): 1,2–2,7 (10H, m), 2,41 (3H, s, H₃C–C(11)), 4,47 (1H, m, HC–N(8)), 6,96 (1H, s, HC(7)), 7,55 (1H, breit, HC(12)), 7,31 (1H, d, HC(10)), 7,38 (1H, d, HC(9)), 7,48 (1H, d × d), 7,65 (1H, d × d), 8,38 (1H, d, HC(4)), 9,11 (1H, d, H–C(1)).



Ber. C 73,2; H 5,2; Cl 8,0; N 6,3%
Gef. C 73,1; H 5,4; Cl 7,8; N 6,4%.

LITERATURVERZEICHNIS

- Schelz, D., *Dyes and Pigments*, **11** (1989) 261–268.
- Schelz, D. & Priester, M., *Helv. Chim. Acta*, **59** (1976) 688.
- Schelz, D. & Priester, M., *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 2529.
- Ebner, G., & Schelz, D., *Textilfärberei und Farbstoffe*. Springer, Berlin (1989).
- Eistert, B., Fink, H. & Müller, A., *Chem. Ber.*, **95** (1962) 2403.
- Wallenfels, K., Bachmann, G., Hofmann, D. & Kern, R., *Tetrahedron*, **21** (1965) 2239.
- Kehrmann, F., *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **21** (1888) 1777.
- Rochlitz, J. & Schön, G., Deutsche Offenlegungsschrift 2059540; *Chem. Abstr.*, **77** (1972) 171251b.
- Kohn, M. & Schwarz, L., *Monatsh. Chem.*, **46** (1925) 347; McElvain, S. M. & Engelhardt, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944) 1077.
- Fries, K., Pense, W. & Peeters, O., *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **61** (1928) 1395.
- Ulrich, H. & Richter, R., In *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. VII/3a, Hrsg. Ch. Grundmann, G. Thieme, Stuttgart, 1977, S. 168.