

- [5] *H. Wawersik*, Dissertation TH München, 1967.
 [6] *R. Cramer*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5377 (1967).
 [7] *L. M. Haines*, Inorg. Chemistry **9**, 1517 (1970).
 [8] *H. G. Schuster-Woldan & F. Basolo*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1657 (1966).
 [9] *J. Müller*, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 653 (1972).
 [10] *K. Biemann*, «Mass Spectrometry, Organic Application», McGraw-Hill, New York, 1962, S. 66.
 [11] *A. Salzer & H. Werner*, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. **2**, 249 (1972).
 [12] *M. J. Church & M. J. Mays*, J. Inorg. Nucl. Chemistry **33**, 253 (1971).
 [13] *G. M. Intille*, Inorg. Chemistry **11**, 695 (1972).
 [14] *J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery & R. C. Jones*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5715 (1956); *D. B. Denny & H. M. Relle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3897 (1964); *L. S. Meriwether & J. R. Leto*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3192 (1961); *N. Muller, P. C. Lauterbur & J. Goldenson*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3557 (1956).
 [15] *F. H. Allen & A. Pidcock*, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in «Annual Review of NMR Spectroscopy» (Ed. E. F. Mooney), Vol. 2, 1969, S. 351.
 [16] *J. Chatt & L. M. Venanzi*, J. chem. Soc. **1957**, 4735.
 [17] *K. Bittler*, Dissertation TH München, 1962.

118. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

1. Mitteilung

Substituierte Dihydro-naphtho[1,2-*b*]phenazinone als neuer Typ von «percyclischen» Merocyaninen

von **Dieter Schelz**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(30. III. 74)

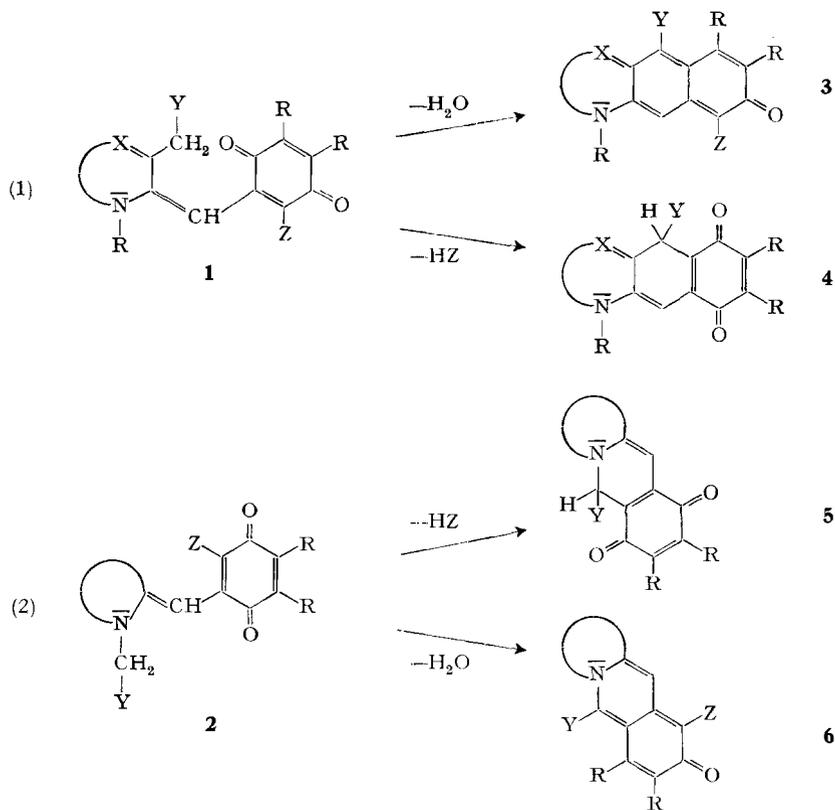
Summary. Substituted dihydro-naphtho[1,2-*b*]phenazinone dyes of unexpected properties were synthesized by cyclization of the corresponding (1-alkyl-3-methyl-2-quinoxalinylyden-methyl)-naphtho-quinones. The visible and H-NMR. and some mass spectra of the dyes are discussed.

Als Chinonylmethanfarbstoffe bezeichnete *Petersen* [1] eine Klasse substituierter Chinone mit Merocyanin-Chromophor, welche durch Umsetzung von Chinonen mit heterocyclischen Enaminen vom Typ der *Fischer*-base erhalten wurden [1] [2].

Diese tief farbigen Verbindungen vermögen zwar wie Dispersionsfarbstoffe auf Synthesefasern aufzuziehen, fanden jedoch wegen mangelnder Echtheiten bisher kein applikatorisches Interesse [1].

Die Versuchsreihe, aus welcher hier in einer ersten Mitteilung berichtet werden soll, hat zum Ziel, analoge («percyclische») Farbstoffe zu synthetisieren, deren sämtliche π -Zentren mit Ausnahme der endständigen Carbonylsauerstoffatome in heterocyclische Ringsysteme eingebaut sind. Es wird erwartet, dass ein derartiges Bauprinzip zu Farbstoffen mit wesentlich veränderten Eigenschaften und grösserer Stabilität führt.

Als Zwischenstufen für die geplante Synthese wurden Chinonylmethanfarbstoffe **1** und **2** konzipiert, welche in Abhängigkeit von den Strukturelementen X, Y, Z und dem Reaktionsmedium zu Ringschlussreaktionen nach (1) und (2) befähigt sein sollen.

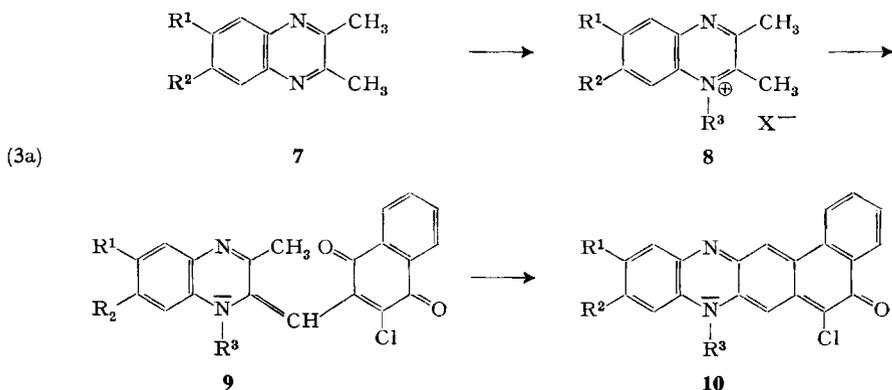


Erste Ergebnisse wurden erhalten, als man 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-fluorosulfat (**8g**) und 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat (**8b**) mit 2,3-Dichlornaphthochinon in Pyridin/Acetonitril nach (3) umsetzte und die zunächst tiefblauen Lösungen mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehenliess. **10a** und **10b** liessen sich in geringen Ausbeuten nach aufwendiger chromatographischer Reinigung isolieren.

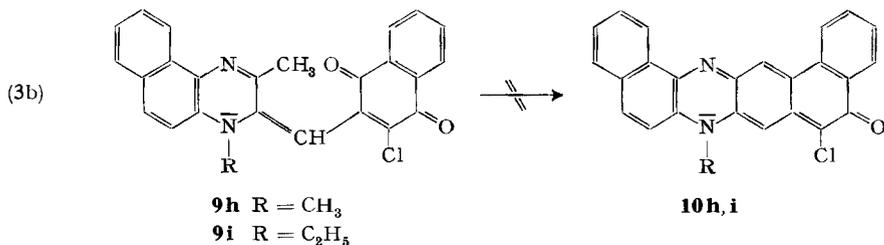
Anfänglich bereitete die Isolierung und Reindarstellung der Zwischenprodukte **9** Schwierigkeiten. Anwendung höherer Reaktionstemperaturen zum Ringschluss sowie Zusatz wasserentziehender Agentien wie Titan-tetrachlorid [3], Anhydride und Carbodiimide führten zu weiterer Ausbeuteverminderung.

Kürzlich konnten für beide Probleme jedoch überraschend einfache Lösungen gefunden werden, während *Priester* [4] die Darstellung von Ringschlussprodukten des Typs **5** gelang.

Eine Zusammenstellung der hier beschriebenen Substanzen zeigt Gleichung (3):



- a) $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$; $X = ClO_4$
 b) $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = C_2H_5$; $X = BF_4$
 c) $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$; $X = ClO_4$
 d) $R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = C_2H_5$; $X = BF_4$
 e) $R^1 = R^2 = Cl$; $R^3 = CH_3$; $X = ClO_4$
 f) $R^1 + R^2 = C_4H_4$; $R^3 = CH_3$; $X = ClO_4$
 g) $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$; $X = SO_3F$



Darstellung und Charakterisierung der Chinonylmethanfarbstoffe 9a-i. – Die von *Petersen* [1] und *Kiprianov* [2] ausgearbeiteten Synthesen bestehen in der Umsetzung freier Metylenbasen, welche zur Reaktion mit Halogenchinonen im Überschuss eingesetzt wurden, um den bei der Reaktion entstehenden Halogenwasserstoff zu binden. Eine bessere Lösung schien uns die Verwendung einer Hilfsbase. Viele potentielle Hilfsbasen scheiden wegen zu geringer Löslichkeit im Reaktionsmedium oder zu hoher Nucleophilie und damit verbundenen Nebenreaktionen aus, während die meisten tertiären Amine eine von Folgereaktionen begleitete Redoxreaktion eingehen [5].

Das in zunehmendem Masse als Katalysator für eine Vielzahl von Reaktionen verwendete 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan erwies sich als die geeignete Hilfsbase, welche nicht nur einen Überschuss an Metylenbase unnötig macht, sondern auch gestattet, anstelle der oxydationsempfindlichen 1-Alkyl-1,2-dihydro-2-metylenchinoxaline deren konjugate Säuren als beständige Salze in die Reaktion einzusetzen. Auf diese Weise wurden die Merocyanine **9** in wasserfreiem Acetonitril mit befriedi-

gendem Reinheitsgrad und in guten Ausbeuten als dunkelblaue Pulver oder Kristalle mit rötlichem Oberflächenglanz erhalten. Sie besitzen im trockenen Zustand keinen definierbaren Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich im Bereich um 200° zu festen Zersetzungsprodukten. Zur Reinheitskontrolle eignen sich Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel mit Diäthyläther oder Äthylacetat als Laufmittel.

Sie lösen sich in unterschiedlichen Quantitäten in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen von **2a**, **c**, **e**, **f**, **h** sind in Abwesenheit von Säurespuren stabil, während **9b**, **d**, **i** sich auch in reinen Lösungsmitteln zersetzen. Die Extinktionskoeffizienten der Elektronenspektren von **9b**, **d**, **i** wurden durch lineare Extrapolation auf t_0 bestimmt.

Es liegt nahe, die erhöhte Zersetzlichkeit von **9b**, **d**, **i** auf die Anhäufung raumerfüllender Substituenten in der Umgebung des zentralen Methinkohlenstoffatoms der Farbstoffe zurückzuführen, welche die Einstellung der energetisch günstigsten planaren Konformation der Farbstoffe verhindert. Diese Annahme wird durch die H-NMR.-Spektren von **9b**, **d**, **i** gestützt: Die Signale der Methylenprotonen der N-Methylengruppe erschienen in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur als zwei breite nicht strukturierte Maxima, ein Hinweis auf die aus den genannten sterischen Gründen behinderte Rotation der N-Äthylgruppe. Die Temperaturabhängigkeit des Effektes zu studieren, scheiterte an der bei höheren Temperaturen rasch zunehmenden Zersetzung und der bereits bei 0° einsetzenden Kristallisation. Aufnahme der Spektren in protischen und polaren Lösungsmitteln wie Tetradeuteriomethanol oder Heptadeuteriodimethylformamid beseitigt die eingeschränkte Drehbarkeit: die Signale der Methylenprotonen erscheinen als Quartett, während die Zersetzungsgeschwindigkeit zunimmt.

Darstellung und Charakterisierung der Ringschlussprodukte. – Als beste Methode für den Ringschluss von **9** nach **10** erwies sich der Umsatz in einem Reaktionsmedium, das schwache Säuren und Basen nebeneinander enthält.

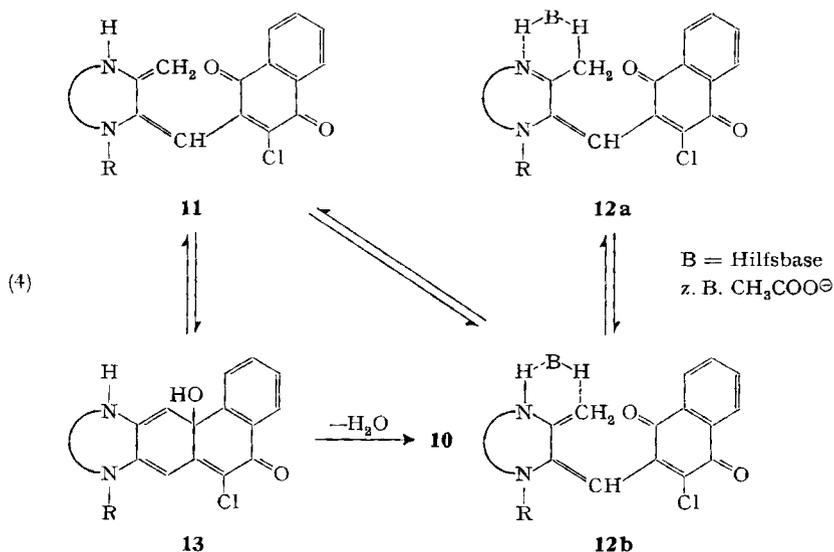
Als schwache Säure wurde Eisessig verwendet. Kurzes Erhitzen in Eisessig allein führt ebenfalls zum Ringschluss, jedoch sind die erhaltenen Produkte weniger rein. Auch hierbei führt Zusatz von wasserentziehenden Agentien zu einem starken Abfall der Ausbeute und Produkten von geringem Reinheitsgrad. Starke Säuren wie konz. Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure bewirken keinen Umsatz zu **10**; in einigen Fällen wurden Ringschlussprodukte vom Typ **5** erhalten [4].

Als Base hat sich Pyridin bewährt. Es versagt jedoch in Fällen, in denen **9** und **10** durch den Pyridinzusatz eine zu hohe Löslichkeit im Reaktionsmedium erhalten; hier konnte es mit Erfolg durch Triäthylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan ersetzt werden.

Die Einhaltung der richtigen Reaktionstemperatur ist ebenfalls von Bedeutung, da die Nebenreaktionen mit Temperaturerhöhung zunehmen. Den im experimentellen Teil gegebenen Arbeitsvorschriften liegt ein Kompromiss mit einer vertretbaren Reaktionsdauer zugrunde. Sie führen zu erstaunlich guten Ausbeuten und Reinheitsgraden. Ausnahmen bilden die in Lösung weniger stabilen Farbstoffe **9b** und **9d**, aus denen **10b** und **10d** in geringeren Ausbeuten erhalten wurden.

Als reaktive Partikel für den Ringschluss wird eine tautomere Form **11** von **9** postuliert, die sich etwa über **12a** und **12b** bilden dürfte. Gestützt wird diese Hypo-

these durch Ringschlussversuche an **9h**, aus welchem auch nach extrem langer Reaktionsdauer **10h** nicht isoliert werden konnte: die Geometrie von **12** dürfte durch sterische Wechselwirkung mit dem Proton in 10-Stellung des Benzochinolinrestes von **9h** gestört werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion wird in den Beispielen **a-f** der Übergang von **13** nach **10** angesehen.



Die Ringschlussprodukte **10** besitzen ebenso wie die Chinonylmethanfarbstoffe **9** keine definierten Schmelzpunkte. Die Reinheitskontrolle durch Dünnschichtchromatographie wird erschwert durch die grosse Tendenz der Farbstoffe **10**, auf der Dünnschichtplatte auszukristallisieren. Wenn aus leicht flüchtigen Lösungsmitteln aufgetragen wird, können Verunreinigungen mit kleinen R_f -Werten unbemerkt bleiben. Hochsiedende Lösungsmittel stören durch Beeinflussung der R_f -Werte. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn stark verdünnte Lösungen von **10** in Dichlormethan unter Zusatz von *ca.* 10% Dimethylformamid aufgetragen wurden (Kieselgel/Äthylacetat).

10a-e werden als grüne Pulver oder Kristalle gewonnen. Lösungen in säurefreien Medien sind ebenfalls grün. Ursache für die grüne Farbe ist eine zweite Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums, während Lage und Intensität der langwelligen Bande im Vergleich zu den blauen Chinonylmethanfarbstoffen **9** weniger stark verändert sind. **10f** wird als braunviolette Pulver erhalten, die Lösungen sind rotviolett; die bei **10a-e** im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums auftretende Bande ist bei **10f** bis in den mittleren Bereich des sichtbaren Spektrums verschoben.

Lösungen von **10a-f** in konzentrierter Schwefelsäure sind blau. Wird eine solche Lösung auf Eiswasser gegossen, scheidet sich ein rotes Salz ab, aus welchem sich durch Basen **10** zurückgewinnen lässt. Lösungen in Trifluoressigsäure und Arsen-trichlorid sind ebenfalls rot. Offenbar bildet sich aus **10** in konz. Schwefelsäure durch

1,2-Diaminonaphthalin wurde durch Reduktion von 4-(2-Amino-1-naphthylazo)-benzolsulfonsäure [8] mit Natriumdithionit in wässrig-alkalischer Lösung analog [9] gewonnen.

Die restlichen Diamine waren handelsübliche Produkte.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *1,2,3-Trimethyl-6,7-X₂-chinoxalinium-perchlorate* und *1-Äthyl-2,3-dimethyl-6,7-X₂-chinoxalinium-tetrafluorborate* **8**. – *a* g (mmol) des entsprechenden Chinoxalins wurden in *b* ccm über Molekularsieb getrocknetem Dichloräthan heiss gelöst und mit *c* g (mmol) Fluorsulfonsäuremethylester [10] oder *d* g (mmol) Triäthyl-oxonium-tetrafluorborat [11] in wenigen ccm desselben Lösungsmittels portionsweise versetzt. Nach wenigen Min. Reaktionsdauer bei 60–80° beginnt die Kristallisation.

Die Tetrafluorborate wurden nach dem Erkalten der Reaktionslösung durch Absaugen gewonnen, mit wenig Methanol und Äther gewaschen und getrocknet.

Die Fluorsulfate wurden nach Abziehen des Lösungsmittels in einer Mischung aus *e* ccm Wasser und *f* ccm Eisessig durch Erwärmen auf 50–80° gelöst. Nach dem Filtrieren der Lösungen wurden die Perchlorate durch Zugabe von *g* ccm ca. 70proz. Perchlorsäure gefällt, abgesaugt, mit Wasser, dann mit wenig Methanol/Äther gewaschen und getrocknet.

1,2,3-Trimethylchinoxalinium-perchlorat (**8a**) [12] aus 2,3-Dimethylchinoxalin [13], in Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. *a* = 26,0 (164); *b* = 130; *c* = 18,9 (166); *e* = 500; *f* = 100; *g* = 40. Ausbeute 38,7 g (87%), Smp. und NMR.-Spektrum mit Lit. [12] identisch.

Aus einem analogen Ansatz wurde nach der für die Tetrafluorborate gegebenen Vorschrift das *1,2,3-Trimethylchinoxalinium-fluorosulfat* (**8g**) in 80proz. Ausbeute isoliert. Es färbt sich nach wenigen Wochen unter teilweiser Zersetzung oberflächlich schwarz.

Analysenprobe aus 2-Propanol, Smp. 142–146° (Zers.).

$C_{11}H_{13}FN_2O_3S$	Ber. C 48,51	H 4,81	N 10,29	F 6,98%
(272,3)	Gef. „ 48,51	„ 4,86	„ 10,18	„ 7,22%

1-Äthyl-2,3-dimethylchinoxalinium-tetrafluorborat (**8b**). *a* = 11,6 (73,5); *b* = 75; *d* = 16,5 (87). – Ausbeute 15,2 g (73%). Analysenprobe aus Methanol, Smp. 172–174° (Zers.).

$C_{12}H_{15}BF_4N_2$ (274,1)	Ber. C 52,58	H 5,52	N 10,22%	Gef. C 52,50	H 5,60	N 10,20%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 1,80 (7,5; *t*) [1-CH₃]; 3,12 [3-CH₃]; 3,23 [2-CH₃]; 5,20 (7,5; *q*) [1-CH₂]; 8,0–8,6 (*m*) [arom.-H].

1,2,3,6,7-Pentamethyl-chinoxalinium-perchlorat (**8c**) aus 2,3,6,7-Tetramethylchinoxalin [14]. *a* = 7,62 (40,8); *b* = 100; *c* = 5,40 (47,5); *e* = 180; *f* = 50; *g* = 40. – Ausbeute 10,96 g (89%). Analysenprobe aus Methanol, Smp. 242–245° (Zers.).

$C_{13}H_{17}ClN_2O_2$	Ber. C 51,92	H 5,70	N 9,31	Cl 11,79%
(300,7)	Gef. „ 51,80	„ 5,63	„ 9,42	„ 11,70%

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 2,58 [7-CH₃]; 2,65 [6-CH₃]; 3,07 [3-CH₃]; 3,14 [2-CH₃]; 4,62 [1-CH₃]; 8,26 (Quasi-singulett mit Schultern) [5-H + 8-H].

1-Äthyl-2,3,6,7-tetramethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat (**8d**). *a* = 25,6 (137); *b* = 190; *d* = 31,2 (164). – Ausbeute 36,9 g (89%). Analysenprobe aus Acetonitril/Methanol, Smp. 235–240° (Zers.).

$C_{14}H_{19}BF_4N_2$ (302,1)	Ber. C 55,66	H 6,34	N 9,27%	Gef. C 55,44	H 6,52	N 9,20%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 1,87 (7,5; *t*) [1-CH₃]; 2,72 [7-CH₃]; 2,80 [6-CH₃]; 3,20 [3-CH₃]; 3,28 [2-CH₃]; 5,24 (7,5; *q*) [1-CH₂]; 8,23 [5-H + 8-H].

1,2,3-Trimethyl-6,7-dichlor-chinoxalinium-perchlorat (**8e**) aus 2,3-Dimethyl-6,7-dichlor-chinoxalin [14]. *a* = 7,46 (32,9); *b* = 150; *c* = 4,65 (40,7); *e* = 2000; *f* = 0; *g* = 50. – Nach Zugabe des Fluorsulfonsäureesters muss die Reaktionslösung noch 15–20 Min. durch äussere Wärmezufuhr im Sieden gehalten werden. Ausbeute 8,41 g (75%). Analysenprobe aus Nitromethan/Propanol, Smp. 228–229° (Zers.).

$C_{11}H_{11}Cl_2N_2O_4$	Ber. C 38,68	H 3,25	N 8,20	Cl 31,14%
(341,6)	Gef. „ 38,48	„ 3,24	„ 8,19	„ 31,25%

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 3,07 [3-CH₃]; 3,15 [2-CH₃]; 4,60 [1-CH₃]; 8,45 [5-H + 8-H].

1,2,3-Trimethyl-benzo[g]chinoxalinium-perchlorat (**8f**) aus 2,3-Dimethylbenzo[g]chinoxalin [15] $a = 8,20$ (39,5); $b = 200$; $c = 5,10$ (44,6); $e = 2200$; $f = 0$; $g = 50$. – Ausbeute 7,69 (60%). Analysenprobe aus Dichloräthan, Smp. 227–230° (Zers.).

C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	Ber. C 55,82	H 4,68	N 8,68	Cl 10,98%
(322,7)	Gef. ,, 55,55	,, 4,75	,, 8,70	,, 10,85%

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 3,23 [3-CH₃]; 3,30 [2-CH₃]; 4,84 [1-CH₃] drei Signalgruppen von je 2 Protonen zwischen 7,5 und 9,1 (*m*) [arom.-H].

2,3,4-Trimethyl-benzo[f]chinoxalinium-perchlorat (**8h**) aus 2,3-Dimethyl-benzo[f]chinoxalin [14]. $a = 21,4$ (103); $b = 240$; $c = 13,9$ (122); $e = 1200$; $f = 300$; $g = 50$. – Ausbeute 30,8 g (93%). Analysenprobe aus Nitromethan, Smp. 270–272° (Zers.).

C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	Ber. C 55,82	H 4,68	N 8,68	Cl 10,98%
(322,7)	Gef. ,, 55,56	,, 4,83	,, 8,69	,, 10,90%

H-NMR. (60 MHz; F₃CCOOH): 3,18 [2-CH₃ und 3-CH₃]; 4,70 [4-CH₃]; 7,8–8,6 (*m*) [arom.-H]; 9,31 (*m*) [10-H].

4-Äthyl-2,3-dimethyl-benzo[f]chinoxalinium-tetrafluoroborat (**8i**). $a = 6,54$ (31,4); $b = 70$; $d = 7,22$ (38,0). – Ausbeute 8,04 g (79%). Analysenprobe aus Acetonitril, Smp. 235–239° (Zers.).

C ₁₆ H ₁₇ BF ₄ N ₂	(324,2)	Ber. C 59,29	H 5,29	N 8,64%	Gef. C 59,29	H 5,39	N 8,65%
--	---------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

H-NMR. (100 MHz; CF₃COOH): 1,88 (7,5; *t*) [4-CH₃]; 3,22 [2-CH₃]; 3,24 [3-CH₃]; 5,25 (7,5; *q*) [4-CH₂]; 8,20 (10; *d*) [6-H]; 8,56 (10; *a*) [5-H]; 7,95–8,25 (*m*) [arom.-H]; 9,41 (7/3; $d \times d$) [10-H].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chinonylmethanfarbstoffe 9. – a g (mmol) des Chinoxaliniumsalzes **8** und b g (mmol) Dichlornaphthochinon wurden in c ccm trockenem Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren im Eisbad wurden d g (mmol) 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan portionsweise zugesetzt, wobei die Reaktionstemp. auf maximal 25° gehalten wurde. Danach wurde 15 bis 20 Min. bei Raumtemp. nachgerührt, mit c ccm Eiswasser versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle nach weiteren 10 Min. Rühren abgesaugt, mit reichlich Wasser und am Schluss mit *ca.* c ccm Methanol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kieselgel und Kaliumhydroxid getrocknet.

2-Chlor-3-(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (**9a**). $a = 10,82$ (39,7); $b = 9,08$ (40,0); $c = 70$; $d = 13,6$ (121). – Ausbeute 13,67 g (95%). Analysenprobe aus Benzol/Ligroin.

C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	(362,8)	Ber. C 69,52	H 4,17	N 7,72	Cl 9,77%
		Gef. ,, 69,71	,, 4,07	,, 7,55	,, 9,68%

UV./VIS. (CH₃CN): 611 nm ($\epsilon = 13700$); 308 (18300) [Schulter 380]. – H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,60 [3-CH₃]; 3,03 [1-CH₃]; 6,14 [2-CH]; zwei Signalgruppen von je 3 Protonen 7,0–7,9 (*m*) [arom.-H] 8,0–8,2 (*m*) [5'-H, 8'-H] (Stellungsbezeichnung mit Strichindex wurde für den Chinonteil der Molekel gewählt).

2-Chlor-3-(1-äthyl-3-methyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (**9b**). $a = 15,02$ (54,8); $b = 12,58$ (55,3); $c = 80$; $d = 18,5$ (165). Ausbeute 19,22 g (93%). Analysenprobe aus Benzol/Ligroin.

C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	(376,8)	Ber. C 70,12	H 4,55	N 7,43	Cl 9,41%
		Gef. ,, 70,29	,, 4,53	,, 7,42	,, 9,46%

UV./VIS. (CH₃CN): 628 (12900); 309 (17400) [Schulter 380]. – H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 1,10 (7,5; *t*) [1-CH₃]; 2,67 [3-CH₃]; 3,2–4,3 (*m*) [1-CH₂]; 6,23 [2-CH]; 7,1–8,3 (*m*) [arom.-H].

2-Chlor-3-(1,3,6,7-tetramethyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (**9c**). $a = 8,81$ (29,3); $b = 6,70$ (29,5); $c = 60$; $d = 9,92$ (88,5). Ausbeute 10,97 g (96%). Analysenprobe aus Toluol/Ligroin.

C ₂₃ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	(390,9)	Ber. C 70,68	H 4,90	N 7,17	Cl 9,07%
		Gef. ,, 70,98	,, 4,90	,, 7,09	,, 8,75%

UV./VIS. (CH₃CN): 640 (15600); 312 (18700) [Schulter 380]. – H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,30 [6-CH₃]; 2,35 [7-CH₃]; 2,63 [3-CH₃]; 3,06 [1-CH₃]; 6,16 [2-CH]; 6,97 [8-H]; 7,43 [5-H]; 7,6–8,2 (*m*) [arom.-H].

2-Chlor-3-(1-äthyl-3,6,7-trimethyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (9d). $a = 22,9$ (75,7); $b = 17,3$ (76,2); $c = 120$; $d = 25,5$ (228). Ausbeute 29,0 g (96%). Analysenprobe aus Ligroin.

$C_{24}H_{21}ClN_2O_2$ (404,9)	Ber. C 71,19 Gef. ,, 71,46	H 5,23 ,, 5,33	N 6,92 ,, 6,68	Cl 8,76% ,, 8,68%
-----------------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	----------------------

UV./VIS. (CH_3CN): 655 (14700); 315 (16900) [Schulter bei 380]. - H-NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 1,07 (7,0; *t*) [1- CH_3]; 2,29 [6- CH_3]; 2,35 [7- CH_3]; 2,60 [3- CH_3]; 3,1-4,3 (*m*) [1- CH_2]; 6,20 [2- CH]; 7,04 [8-H]; 7,46 [5-H]; 7,6-8,2 (*m*) [arom.-H].

2-Chlor-3-(1,3-dimethyl-6,7-dichlor-1,2-dihydro-chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (9e). $a = 8,39$ (22,5); $b = 5,57$ (22,6); $c = 75$; $d = 8,35$ (74,5). Ausbeute 10,3 g (97%). Analysenprobe aus Benzol/Ligroin.

$C_{21}H_{13}Cl_2N_2O_2$ (431,7)	Ber. C 58,43 Gef. ,, 58,58	H 3,04 ,, 3,05	N 6,49 ,, 6,34	Cl 24,64% ,, 24,49%
-------------------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	------------------------

UV./VIS. (CH_3CN): 586 (13000); 312 (20800) [Schulter bei 390]. - H-NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 2,56 [3- CH_3]; 2,98 [1- CH_3]; 6,10 [2- CH]; 7,10 [8-H]; 7,63 [5-H]; 7,65-7,75 (*m*) [6'-H und 7'-H]; 8,05-8,20 (*m*) [5'-H und 8'-H].

2-Chlor-3-(1,3-dimethyl-1,2-dihydro-benzo[g]chinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (9f). $a = 6,52$ (20,2); $b = 4,65$ (20,4); $c = 40$; $d = 6,80$ (60,6). Ausbeute 7,64 g (92%). Analysenprobe aus Toluol/Ligroin.

$C_{25}H_{17}ClN_2O_2$ (412,9)	Ber. C 72,73 Gef. ,, 73,00	H 4,15 ,, 4,19	N 6,79 ,, 6,62	Cl 8,59% ,, 8,30%
-----------------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	----------------------

UV./VIS. (CH_3CN): 605 (13500); 413 (8000); 307 (26800). - H-NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 2,70 [3- CH_3]; 3,18 [1- CH_3]; 6,25 [2- CH]; 7,4-8,3 (*m*) [arom.-H].

2-Chlor-3-(2,4-dimethyl-3,4-dihydro-benzo[f]chinoxalin-3-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (9h). $a = 7,42$ (23,0); $b = 5,22$ (23,0); $c = 100$; $d = 7,90$ (70,5). Ausbeute 9,06 g (96%). Analysenprobe aus Nitromethan.

$C_{25}H_{17}ClN_2O_2$ (412,9)	Ber. C 72,73 Gef. ,, 72,71	H 4,15 ,, 4,19	N 6,79 ,, 6,72	Cl 8,59% ,, 8,50%
-----------------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	----------------------

UV./VIS. (CH_3CN): 648 (18800); 354 (17400) [Schulter bei 420]. - H-NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 2,77 [2- CH_3]; 3,17 [4- CH_3]; 6,27 [3- CH]; 7,38 (9; *d*) [6-H]; 7,5-8,25 [arom.-H]; 8,94 (9/2; $d \times d$) [10-H].

2-Chlor-3-(4-äthyl-2-methyl-3,4-dihydro-benzo[f]chinoxalin-3-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (9i). $a = 5,29$ (16,3); $b = 3,75$ (16,5); $c = 35$; $d = 5,61$ (50,0). Ausbeute 5,96 g (86%). Analysenprobe aus Benzol/Ligroin.

$C_{26}H_{19}ClN_2O_2$ (426,9)	Ber. C 73,15 Gef. ,, 73,43	H 4,49 ,, 4,54	N 6,56 ,, 6,34	Cl 8,30% ,, 8,10%
-----------------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	----------------------

UV./VIS. (CH_3CN): 666 (11900); 357 (13100) [Schulter bei 410]. - H-NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 1,16 (7,5; *t*) [4- CH_3]; 2,70 [2- CH_3]; 6,39 [3- CH_2]; 7,3-8,2 [arom.-H]; 8,89 (*m*) [10-H], Signale für 4- CH_2 vom Rauschpegel verdeckt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ringschlussprodukte 10. - a g (mmol) des entsprechenden Chinonylmethanfarbstoffes **9** wurden mit einer Mischung aus b cm Eisessig, c ccm trockenem Pyridin oder d g Diazabicyclo[2,2,2]octan und e ccm Methanol übergossen und das Reaktionsgemisch f Std. bei g° gerührt, bis in den Dünnschichtchromatogrammen von Proben der Reaktionslösung **9** nicht mehr nachweisbar war.

Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol, dann Wasser, dann erneut mit Methanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Blaugel und KOH getrocknet.

Rohprodukte von ungenügendem Reinheitsgrad wurden wie folgt nachgereinigt. Elektronenspektren: in Dimethylformamid; **10e** wurde mit Trifluoressigsäure angelöst und mit einem ca. 50fachen Überschuss an Dimethylformamid auf das Endvolumen gestellt. Massenspektren: 75 eV 150° (Direkteinführung in die Ionenquelle).

6-Chlor-8-methyl-5,8-dihydro-naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10a**). $a = 3,55$ (9,8); $b = 30$; $c = 15$; $e = 15$; $f = 40$; $g = ca. 23$ (Raumtemp.). Ausbeute 3,20 g (95%). Analysenprobe aus Nitromethan; getrocknet 80 Std. bei 80°/0,5 Torr.

$C_{21}H_{13}ClN_2O$	Ber. C 73,15	H 3,80	N 8,12	Cl 10,29%
(344,8)	Gef. „ 72,92	„ 3,84	„ 8,07	„ 10,40%

UV./VIS.: 702 (15000) [sehr breit 500–>800; Schulter bei 640] 460 (8900) 370; 380 (29500) [Doppelmaximum; Schulter bei 432] 270 (33500) [Schulter bei 382]. – H-NMR. (90 MHz; *Fourier* 1333 Durchläufe; *d*-DMSO): 3,97 [8-CH₃]; 6,92 [7-H]; 7,4–8,0 (*m*) [arom.-H]; 8,20 (7/3; *d* × *d*) [4-H]; 8,60 [14-H]; 8,65 (*m*) [1-H]. – H-NMR. (100 MHz; D₂SO₄): 5,49 [8-CH₃]; 8,2–8,5 (*m*) [2-H und 3-H]; 8,7–9,3 (*m*) [arom.-H]; 9,27 [7-H]; 9,93 [14-H]; 10,98 [HDSO₄]. – MS.: 348 (7); 346 (53); 344 (*M*⁺; 100); 331 (17); 310 (30); 301 (60); 282 (12); 267 (36); 173 ((*M* + 2)⁺; 9); 158 (20).

6-Chlor-8-äthyl-5,8-dihydro-naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10b**). $a = 6,30$; $b = 15$; $c = 10$; $e = 5$; $f = 70$; $g = ca. 23$ (Raumtemp.). Das Rohprodukt enthielt grössere Mengen einer roten und etwas braune Verunreinigung. Es wurde in *ca.* 1,5 l Dichlormethan gelöst, und die Lösung nach Filtration vom Rückstand mit 300 ccm 96proz. Äthanol versetzt. Nach Abdestillieren des Dichlormethans kristallisierten 4,11 g (69%) rein grüne Kristalle, welche abfiltriert und mit reichlich Methanol gewaschen wurden. Die rote Verunreinigung blieb nahezu quantitativ in den alkoholischen Mutterlaugen, die braune Verunreinigung im Filtrückstand.

Analysenprobe aus Xylol, getrocknet 24 Std. bei 100°/0,5 Torr.

$C_{22}H_{15}ClN_2O$	Ber. C 73,64	H 4,21	N 7,81	Cl 9,88%
(358,8)	Gef. „ 73,64	„ 4,00	„ 7,64	„ 9,74%

UV./VIS.: 704 (16000) [Schulter bei 650] 460 (9500); 371; 379 (33000) [Schulter bei 432] 271 (35000) [Schulter bei 382]. – H-NMR. (100 MHz; *d*-DMSO; 100°): 1,94 (7; *t*) [8-CH₃]; 4,93 (7; *g*) [8-CH₂]; 7,35 [7-H]; 8,87 [14-H]. Die Signale der arom.-H sind durch starken Rauschpegel verdeckt. – H-NMR. (100 MHz; D₂SO₄): 2,41 (*m*) [8-CH₃]; 6,03 (*m*) [8-CH₂]; 8,2–8,5 (*m*) [2-H und 3-H]; 8,7–9,3 (*m*) [arom.-H]; 9,24 [7-H]; 9,94 [14-H]. – MS.: 362 (5); 360 (29); 358 (*M*⁺; 100); 331 (21); 324 (37); 301 (79); 267 (54); 238 (6); 173 (10); 165 (12); 164 (12); 151 (11); 139 (11); 134 (14); 133 (10).

6-Chlor-8,10,11-trimethyl-5,8-dihydro-naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10c**). $a = 1,98$ (5,05); $b = 10$; $c = 5$; $e = 5$; $f = 40$; $g = 20$. Ausbeute 1,56 g (83%). Analysenprobe aus Dimethylformamid/Dichloräthan; getrocknet 47 Std. bei 100°/0,6 Torr.

$C_{23}H_{17}ClN_2O$	Ber. C 74,09	H 4,60	N 7,51	Cl 9,51%
(372,9)	Gef. „ 74,01	„ 4,71	„ 7,52	„ 9,35%

UV./VIS.: 718 (16000) [Schulter bei 650] 468 (10000); 386; 376 (30000) [Schulter bei 440] 273 (34000) [Schulter bei 287]. – H-NMR. (90 MHz; *d*-DMSO; *Fourier* 3000 Durchläufe): 4,03 [8-CH₃]; 7,00 [7-H]; 7,6–7,9 (*m*) [2-H und 3-H]; 8,30 [9-H und 12-H] ~ 8,30 (*m*) [4-H]; 8,66 [14-H]; 8,70 (8; *m*) [1-H]. Die Signale von 10-CH₃ und 11-CH₃ sind durch Lösungsmittelsignale verdeckt. – H-NMR. (100 MHz; D₂SO₄): 3,17 [11-CH₃]; 3,25 [10-CH₃]; 4,46 [8-CH₃]; 8,2–8,5 (*m*) [2-H und 3-H]; 8,73 [9-H]; ~ 8,8 (*m*) [4-H]; 8,90 [12-H]; ~ 9,2 (*m*) [1-H]; 9,30 [7-H]; 9,92 [14-H].

6-Chlor-8-äthyl-10,11-dimethyl-5,8-dihydro-naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10d**). $a = 2,51$ (6,2); $b = 15$; $d = 9,0$; $e = 15$; $f = 24$; $g = 40$. Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde mit 800 ccm Diäthyläther verdünnt und durch ein Faltenfilter filtriert. Der Filtrückstand wurde in *ca.* 1 l Dichlormethan gelöst und die erhaltene Lösung wie für **10b** beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 0,87 g (36%). Analysenprobe aus Dichloräthan, getrocknet 54 Std. bei 125°/0,7 Torr.

$C_{24}H_{19}ClN_2O$	Ber. C 74,51	H 4,95	N 7,24	Cl 9,16%
(386,9)	Gef. „ 74,33	„ 4,99	„ 7,41	„ 8,91%

UV./VIS.: 740 (16500) [Schultern bei 670 und 810] 466 (9500); 375; 388 (29500) [Schulter bei 438] 275 (31000) [Schulter bei 288]. – H-NMR. (100 MHz; D₂SO₄): 2,39 (*m*) [8-CH₃]; 3,17 [11-CH₃]; 3,26 [10-CH₃]; 6,00 (*m*) [8-CH₂]; 8,2–8,5 (*m*) [2-H; 3-H]; 8,73 [9-H]; ~ 8,8 (*m*) [4-H]; 8,86 [12-H]; ~ 9,2 (*m*) [1-H]; 9,28 [7-H]; 9,93 [14-H].

6,10,11-Trichlor-8-methyl-5,8-dihydro-naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10e**). $a = 2,68$ (6,2); $b = 20$; $c = 10$; $e = 0$; $f = 24$; $g = 40$. Ausbeute 1,99 g (72%). Analysenprobe aus Dimethylformamid; getrocknet 72 Std. bei 145°/0,7 Torr.

$C_{21}H_{11}Cl_3N_2O$	Ber. C 60,97	H 2,68	N 6,77	Cl 25,71%
(413,7)	Gef. ,, 61,24	,, 2,78	,, 6,95	,, 25,38%

UV./VIS.: 710 (16000) [Schulter bei 650] 470 (9500); 370; 382 (32000) [Schultern bei 410 und 440] 273 (40500) [Schulter bei 290]. – H-NMR. (100 MHz; D_2SO_4): 5,41 [8- CH_3]; $\sim 8,5$ (m) [2-H; 3-H]; $\sim 9,0$ (m) [4-H]; 9,13 [9-H]; 9,18 [12-H]; $\sim 9,2$ (m) [1-H]; 9,28 [7-H]; 9,87 [14-H].

6-Chlor-8-methyl-5,8-dihydro-benzo[g]naphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**10f**). $a = 2,43$ (5,9); $b = 15$; $c = 10$; $e = 10$; $f = ca. 23$; $g = 70$; danach $f = 40$; $g = 24$. Aufarbeitung: Nach Abziehen der Hauptmenge des Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand mit *ca.* 300 ccm Methanol digeriert und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 2,03 g (88%). Analysenprobe aus Dimethylformamid, getrocknet 48 Std. bei 100°/0,5 Torr.

$C_{25}H_{15}ClN_2O$	Ber. C 76,05	H 3,83	N 7,09	Cl 8,98%
(394,9)	Gef. ,, 75,70	,, 3,84	,, 7,33	,, 8,71%

UV./VIS.: 711 (13800); 498; 530 (21600) [Schulter bei 464] 418 (15500); 378 (24700); 348 (30800); 294 (37000). – H-NMR. (100 MHz; D_2SO_4): 5,55 [8- CH_3]; 8,2–9,3 (m) [arom.-H]; 9,61 [7-H; 14-H]; 9,85 [16-H]. – MS.: 398 (13); 396 (61); 394 (M^+ ; 81); 381 (16); 380 (3); 362 (64); 352 (31); 317 (33); 198 (20); 197 (M^{2+} ; 5); 190,5 (11); 190 (4); 183 (7); 176 (49); 175 (100); 166 (34); 158,5 (73); 126 (23).

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.588.71) unterstützt.

Den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG danke ich für kostenlose Ausführung analytischer und spektroskopischer Arbeiten.

Herrn Prof. H. Balli gebührt Dank für wohlwollende Förderung und Diskussion der Ergebnisse.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 675, 102 (1964).
- [2] A. I. Kiprianov & A. V. Stetsenko, Ž. obšč. Chim. 23, 1912 (1953).
- [3] W. Lehner, Tetrahedron 29, 635 (1973).
- [4] M. Priester, geplante Dissertation, Universität Basel.
- [5] D. Buckley & H. B. Henbest, Chemistry & Industry 1096 (1956); J. chem. Soc. 1957, 4880.
- [6] J. Seibl, Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich; private Mitteilung.
- [7] V. K. Kozlov & I. K. Veselovskaya, Ž. obšč. Chim. 31, 3030 (1960).
- [8] P. Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2183 (1882).
- [9] N. Whittaker, J. chem. Soc. 1565 (1951).
- [10] M. G. Ahmed, R. W. Alder, G. H. James, M. L. Sinnott & M. C. Whiting, Chem. Commun. 1968, 1533.
- [11] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil & G. Willfang, J. prakt. Chem. [2] 154, 111 (1939).
- [12] M. T. Le Bris, Bull. Soc. chim. France 1970, 563.
- [13] R. A. Pages & P. E. Spoerri, J. org. Chemistry 28, 1702 (1963).
- [14] J. K. Landquist & G. J. Stacey, J. chem. Soc. 2822 (1953).
- [15] H. Goldstein & M. Streuli, Helv. 20, 650 (1937).