

276. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

3. Mitteilung [1]

Chinoide Derivate des anellierten Tetrahydro-isochinolino-chinoxalins. Ringschluss nach 1,7-Verschiebung von Wasserstoff?

von Dieter Schelz und Martin Priester

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

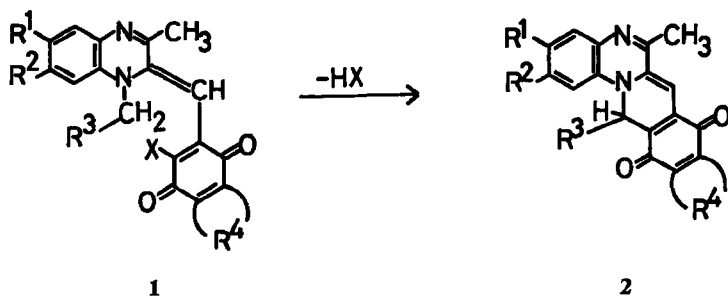
(21. VII. 75)

Cyclization Reactions of Quinonylmethane Dyes and Analogous Merocyanines. 3. Communication. Quinoid Derivatives of the Anellated Tetrahydro-quinoxalino-quinoxaline. Cyclization Following 1,7-Hydrogene-Shift? *Summary.* The title compounds were obtained by proton catalyzed cyclization of the corresponding 2-(1-alkyl-3-methyl-1,2-dihydroquinoxalin-2-ylidenemethyl)-1,4-naphtho- and 1,4-anthraquinones. The visible and $^1\text{H-NMR}$ - and some mass spectra of the dyes are given. Mechanistic aspects of the new-type cyclization reaction are discussed.

Im Rahmen von Arbeiten über Dihydrophenazinonfarbstoffe vom Typ 3 (*Schema 2*), welche durch Ringschluss aus 2-(3-Methyl-dihydrochinoxalin-2-ylidenemethyl)-chinonen gewonnen werden [3], war bereits in einem frühen Stadium ein überraschender zweiter Ringschlusstyp gefunden worden [2]:

Lässt man auf Chinonylmethanfarbstoffe 1 ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$) starke Säuren wie Trifluoressigsäure längere Zeit bei Temperaturen zwischen 70° und 100° einwirken, werden nach alkalischer Aufarbeitung Ringschlussprodukte des Typs 2 isoliert (*Schema 1*).

Schema 1

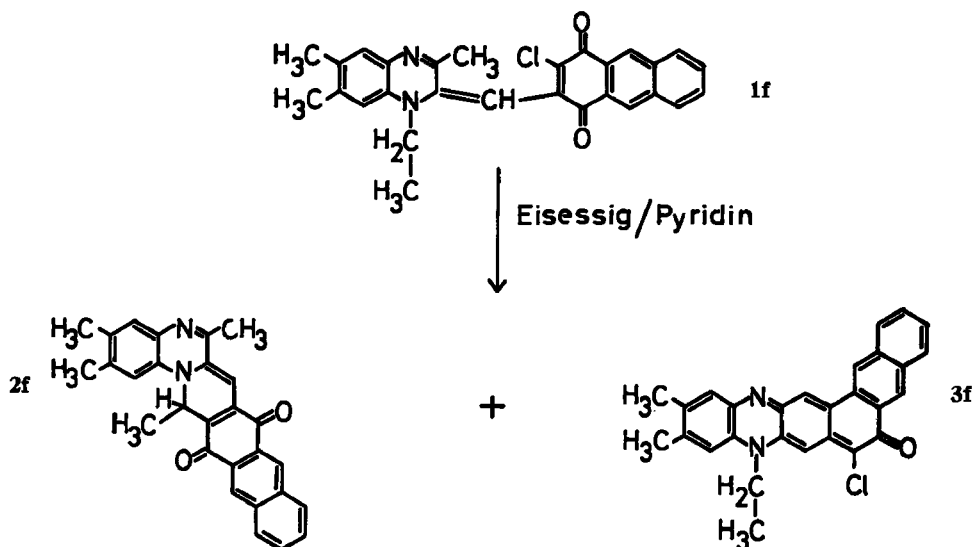


Unerwartet war auch der Befund, dass sowohl Chinonylmethanfarbstoffe 1 mit $\text{X} = \text{Halogen}$ als potentiell nucleofuger Abgangsgruppe wie auch solche mit $\text{X} = \text{Wasserstoff}$ als potentiell elektrofuger Abgangsgruppe zu Produkten des Typs 2 umgesetzt werden konnten. Für den Fall $\text{X} = \text{H}$ wurden in der Regel jedoch geringere Ausbeuten erhalten (für eine mögliche Ursache siehe Diskussion des Mechanismus).

Wechselt man das *Reaktionsmedium* Trifluoressigsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure oder Fluorsulfonsäure aus, so werden sulfonierte Ringschlussprodukte gefunden. Die parallel zur Cyclisierung verlaufende Sulfonierung lässt sich bei den erforderlichen hohen Temperaturen nicht unterdrücken.

An mehreren Beispielen erfolgte der Ringschluss zu **2** auch in weniger sauren Reaktionsmedien. Die Reaktionsbedingungen waren in zwei Fällen so gewählt, dass nach den bisherigen Erfahrungen ausschliesslich Ringschlussprodukte vom Dihydrophenazinon-Typ **3** erwartet wurden: Als erstes Beispiel liess sich der Chinonylmethanfarbstoff **1f** in Eisessig/Pyridin nach *Schema 2* zu einem Gemisch mit den Ringschlussprodukten **2f** und **3f** als Hauptkomponenten umsetzen. Aus praktischen Gründen wurden **2f** und **3f** – nach dünnschichtchromatographischer Identifizierung – aus zwei separaten Ansätzen isoliert und charakterisiert.

Schema 2



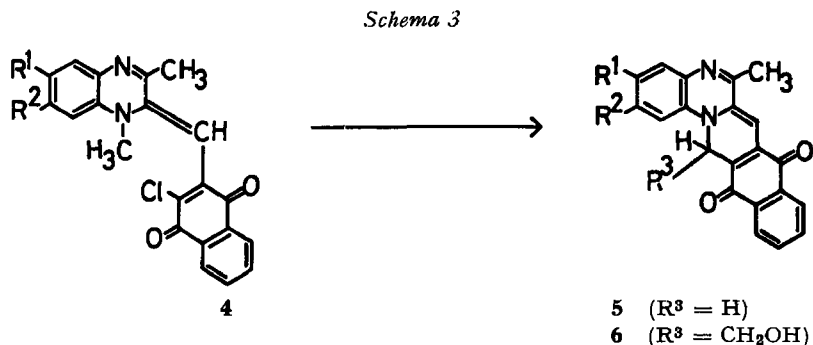
Als zweites Beispiel liess sich **2a** aus einer Lösung in Acetonitril isolieren, als 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon [4] mit 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat [3] und 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan («DABCO») als Hilfsbase zum Chinonylmethanfarbstoff umgesetzt und das Gemisch anschliessend mehrere Wochen unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde. Ein Ringschlussprodukt des Typs **3** liess sich in diesem Fall nicht nachweisen, obwohl das zur Bildung von **3** erforderliche Gemisch aus Säure (HBF₄/HBr) und Base («DABCO») zur Verfügung stand und bei der analogen Umsetzung mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon in Umkehrung dieses Ergebnisses neben **3** kein **2** nachgewiesen wurde [3].

Erhitzen in Trifluoressigsäure erwies sich indes mit der grössten Anwendungsbreite und in der Regel höchsten Ausbeuten als günstigste präparative Methode: Nach mehrstündigem Erhitzen der Chinonylmethanfarbstoffe **1** auf 90–100° unter Druck oder mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluss wird die Reaktionslösung mit einem inerten Lösungsmittel – vorzugsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen –

verdünnt, mit Wasser und wässriger Natriumcarbonatlösung extrahiert und aufgearbeitet.

Vorrangiges Ziel der Aufarbeitung war bisher stets die Isolierung und Charakterisierung der langwellig absorbierenden Reaktionsprodukte, jedoch werden von einer für später geplanten vollständigeren Produktanalyse weitere Hinweise zur Klärung des Reaktionsmechanismus (siehe unten) erwartet.

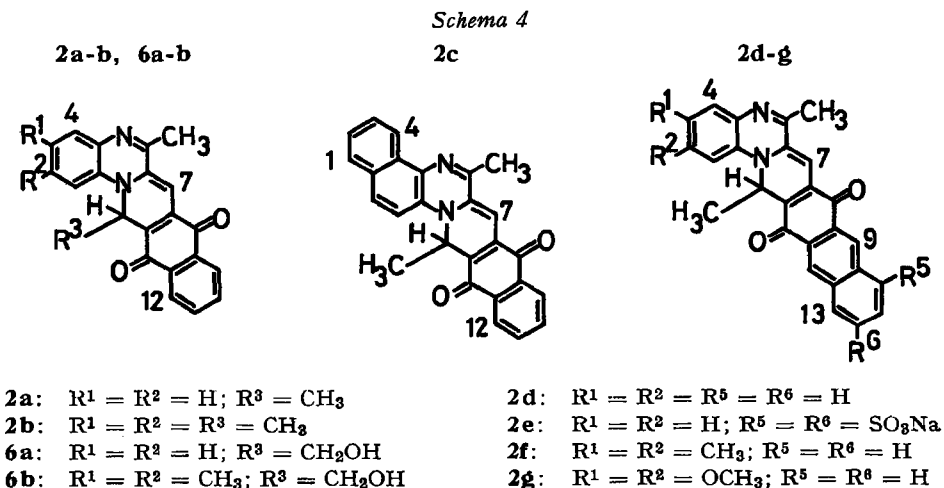
Aus den Umsetzungen mit Chinonylmethanfarbstoffen **4** wurden – wiederum unerwartet – Ringschlussprodukte des Typs **6** als offenbare Folgeprodukte von **5** isoliert.



Dünnschichtchromatogramme von Lösungen des Produktgemisches in Dichloräthan, die nach dem oben beschriebenen ersten Schritt der Aufarbeitung gewonnen wurden, zeigten eine zweite langwellig absorbierende Zone geringer Intensität, die vermutlich **5** zuzuordnen ist; ein drittes langwellig absorbierendes Produkt konnte bisher nicht DC.-rein erhalten und identifiziert werden.

Da ein Einschleppen von Formaldehyd während der Aufarbeitung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann, muss die Folgereaktion – während der Umsetzung oder möglicherweise auch während des ersten Aufarbeitungsschrittes – durch ein Hydroxymethylierungsgagens bewirkt worden sein, das durch eine Nebenreaktion anfiel oder als Zwischenstufe des Ringschlusses in der Reaktionslösung vorhanden war (vgl. **8**, Schema 5).

Eine Zusammenstellung der Ringschlussprodukte **2** und **6** gibt Schema 4.



Die Ringschlussprodukte **2** und **6** fallen in Ausbeuten von maximal 60% – in der Regel um 30% – als meist blauschwarze Pulver an. Grössere Kristalle zeigen gelegentlich violetten Oberflächenglanz. Ihre Lösungsfarbe ist blau ($R^4 = \text{benzo}$) bis grün ($R^4 = \text{naphtho}$). Ihre Stabilität gegenüber einer Reihe von Lösungsmitteln und Adsorbentien hängt in gewissen Grenzen von der Art der Substitution ab und ist besonders bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur gering. So scheiterten Versuche, ^{13}C -NMR.-Spektren von **6a** und **6b** in Deuteriochloroform oder Hexadeuteriodimethylsulfoxid aufzunehmen, an der während der Aufnahmedauer der Spektren erfolgten Erwärmung und der dadurch verursachten Zersetzung der Proben. Im Gegensatz zu Chinonylmethanfarbstoffen wie **1** und **4** ($X = \text{Halogen}$) und Ringschlussprodukten vom Typ **3** besitzen sie definierte Schmelzpunkte. Der Strukturbeweis konnte durch ^1H -NMR.- und Massenspektren erbracht werden (siehe auch exper. Teil).

Die ^1H -NMR.-Spektren aller Verbindungen **2** zeigen ein durch Kopplung mit dem benachbarten Proton als Dublett erscheinendes Methylsignal sowie ein Quadruplett gleicher Kopplungskonstante für ein N-CH-Proton. Die Spektren der beiden Verbindungen **6** zeigen je ein Doppeldublett für die magnetisch ungleichwertigen Protonen der Hydroxymethylgruppe mit der geminalen Kopplungskonstante $J = 11$ Hz und das im Bereich aromatischer Protonen erscheinende Signal für das N-CH-Proton mit den Kopplungskonstanten $J = 5$ bzw. 7–7,5 Hz. Weitere charakteristische Signale sind dem exper. Teil zu entnehmen.

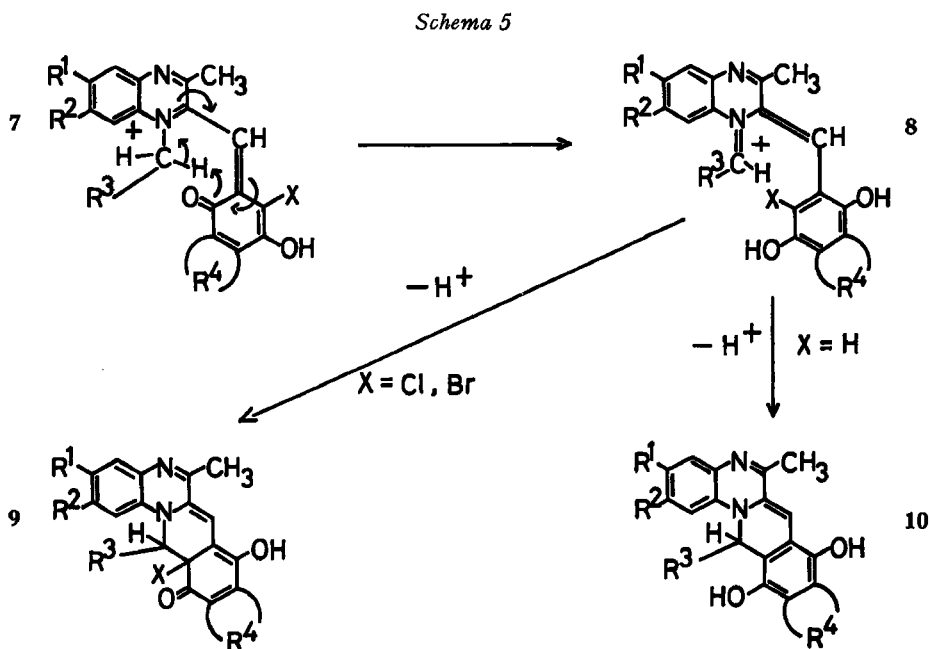
In den Massenspektren von **6a** und **6b** werden keine Molekularpikie gefunden. Mit den höchsten Massenzahlen erscheinen Signale für $M^+ - 18$ (Wasserabspaltung, geringe Intensität) und $M^+ - 30$ (Formaldehydabspaltung).

Tabelle. Vergleichende Auszüge aus den Massenspektren des 6,14-Dimethyl-8,13-dioxo-8,13,14,14a-tetrahydro-(benzo[g]isochinolino)[2,3-a]chinoxalins (**2a**) und des 6-Methyl-8,13-dioxo-14-hydroxymethyl-8,13,14,14a-tetrahydro-(benzo[g]isochinolino)[2,3-a]chinoxalins (**6a**) (75 eV; 200°)

2a R = CH ₃	Intensität %	Massenzahl	Intensität %	6a R = CH ₂ OH
		356	0	M ⁺
M ⁺	17	340		
		338	5	– H ₂ O
		337	10	– H ₃ O
– CH ₂	55	326	46	– CH ₂ O
– R	100	325	100	– R
	2	311	3	– CH ₃ – CH ₂ O
– R – CH ₃	2	310	6	– R – CH ₃
	4	297	4	
	3	268	4	
	6	227	5	
M ⁺⁺	6	170		
		163	5	[M – CH ₂ O] ⁺
[– R] ⁺⁺	<1	162,5	3	[– R] ⁺⁺

Für den zunächst überraschenden Ringschluss von **1** nach **2** wird ein Mechanismus über eine reaktive Zwischenstufe **8** postuliert, als dessen erster Schritt die Protonierung von **1** zu **7** angesehen wird. Die Umwandlung von **7** in **8** entspricht formal einer [1,7]-H-Verschiebung (Schema 5). [1,7]-Verschiebungen werden am Kohlenstoffgerüst als sigmatrope Reaktionen gedeutet [5]. Ob es sich im vorliegenden Fall ebenfalls um eine Art sigmatrope Reaktion handelt, muss offenbleiben¹⁾.

Im Fall X = Halogen dürfte **8** unter Deprotonierung zu einer zweiten hypothetischen Zwischenstufe **9** cyclisiert werden, welche durch Eliminierung von Halogenwasserstoff in **2** umgewandelt wird. Im Fall X = H muss eine intramolekulare elektrophile Substitution eines Protons der hydrochinoiden Teilstruktur zu **10** angenommen werden. Durch anwesendes Oxydationsmittel (überschüssiges **7** oder **1**) kann **10** zu **2** oxydiert werden.



Die für die Ringschlussversuche benötigten *Chinonylmethanfarbstoffe* **1** und **4** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chinone mit Salzen des 1-substituierten 2,3-Dimethylchinoxalins in Gegenwart einer Hilfsbase erhalten.

Die früher gegebene allgemeine Arbeitsvorschrift [3], Umsetzung in Acetonitril in Gegenwart von 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, konnte bei Umsetzung mit Naphthochinonderivaten erfolgreich angewendet werden. Bei Umsetzung mit dem weniger löslichen 1,4-Anthrachinon und seinem 2,3-Dichlorderivat musste Dimethylformamid anstelle von Acetonitril verwendet werden.

Eine dritte Methode [2], bei der 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan durch Natriumcarbonat ersetzt werden kann, beruht auf der Umsetzung in einem Zweiphasensystem mit Dichlormethan und Wasser. Dabei ist ein grosserer Überschuss an Natriumcarbonat vorteilhaft, da die meisten Chinonylmethanfarbstoffe **1** nur in

¹⁾ In Diskussionen wurde eine Hydridwanderung für wahrscheinlicher gehalten.

absolut säurefreien Lösungen stabil sind. Der Reinheitsgrad der Rohprodukte wurde mit Kieselgel/Äthylacetat dünnschichtchromatographisch überprüft.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.588.71 und 2.0930.73) unterstützt.

Den Herren Proff. *H. Balli* und *P. Schiess* gebührt Dank für Diskussion der mechanistischen Aspekte, den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG* für Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe [3].

1.- Chinone und heterocyclische Quartärsalze. – 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon [4] und 1,4-Anthrachinon [6] wurden nach Literatur-Vorschriften erhalten.

2,3-Dichlor-1,4-anthrachinon (vgl. [7]). In eine Lösung von 15,0 g (72 mmol) 1,4-Anthrachinon in siedendem Eisessig wurde während 1 Std. Cl₂-Gas portionsweise bis zur jeweiligen Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, in 1 N Natriumcarbonatlösung 4 Std. bei RT. gerührt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 16,6 g (83%), Smp. 299–301°.

4,5-Dinitroveratrol (**11**) [8] [9]. 10,0 g (72,5 mmol) Veratrol wurden in 20 ml Eisessig gelöst und in eine Mischung aus 25 ml rauchender Salpetersäure und 15 ml Eisessig bei 0° innerhalb 40 Min. eingetropt. Danach wurde 3 Std. bei RT. gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6,2 g (38%), Smp. 130–132°.

2,3-Dimethyl-6,7-dimethoxy-chinoxalin (**12**) [10]. 9,0 g (39,5 mmol) **11** wurden in 500 ml Eisessig an 0,5 g 10proz. Pd/C hydriert, nach Filtrieren der Lösung und Zugabe von 3,4 g (39,5 mmol) Diacetyl 1 Std. auf 70° erwärmt, auf 100 ml eingengt, **12** durch Wasserzugabe gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 7,5 g (91%), Smp. 176–178°.

1-Äthyl-2,3-dimethyl-6,7-dimethoxy-chinoxalinium-tetrafluoroborat (**13**). 7,8 g (35,8 mmol) **12** wurden in 50 ml trockenem Dichloräthan mit einer Lösung von 8,0 g (42 mmol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Dichloräthan versetzt. Danach wurde 12 Std. bei RT. gerührt, abgesaugt, mit Dichloräthan und Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,7 g (81%). Analysenprobe aus Methanol, Smp. 243–245°.

C₁₄H₁₈BF₄N₂O₂ (334,12) Ber. C 50,3 H 5,7 N 8,4% Gef. C 50,3 H 5,9 N 8,5%

2.- Chinonylmethanfarbstoffe und Ringschlussprodukte. – 6,14-Dimethyl-8,13-dioxo-8,13,14,14a-tetrahydro-(benzo[*g*]isochinolino)[2,3-*a*]chinoxalin (**2a**). a) 0,924 g (2,45 mmol) 2-Chlor-3-(1-äthyl-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon [3] wurden in 5 ml Trifluoressigsäure 6 Tage bei RT. stehengelassen und anschliessend noch 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit 800 ml Chloroform verdünnt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, ca. 40 ml Cellulosepulver zugesetzt und eingedampft. Der Adsorptionsrückstand wurde mit Ligroin heiss extrahiert, die Lösung auf ca. 40 ml eingengt, und die ausgeschiedenen Kristalle nach Kühlen auf –25° abgesaugt. Nach DC. nur wenig verunreinigt. Ausbeute 0,515 g (62%). Analysenprobe aus Nitromethan, getrocknet 20 Std. bei 0,4 Torr und 65°, Smp. 217–220°.

C₂₂H₁₆N₂O₂ mit 5 mol % CH₃NO₂ Ber. C 77,12 H 4,74 N 8,36%
(343,43) Gef. „ 76,88 „ 4,76 „ 8,15%

b) 3,16 g (10 mmol) 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon und 2,74 g (10 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat [3] wurden in 15 ml Acetonitril gelöst und bei 0° mit 3,36 g (30 mmol) 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan («DABCO») in 10 ml Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde unter Licht- und Luftausschluss 4 Wochen bei RT. stehengelassen, das Lösungsmittel i. V. abgedampft und der Rückstand 2mal über Kieselgel mit Benzol/Diäthyläther 9:1 chromatographiert. Ausbeute 0,1 g (3%) analysenreines **2a**, Smp. 205–206°.

C₂₂H₁₆N₂O₂ (340,41) Ber. C 77,6 H 4,7 N 8,2% Gef. C 77,2 H 4,9 N 8,1%

c) 3,16 g (20 mmol) 1,4-Naphthochinon und 2,74 g (10 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 5 g Na₂CO₃ in 60 ml Wasser 2 Tage bei 25° gerührt. Die organische Phase wurde eingedampft, der Rückstand in Diäthyl-

äther gelöst, die Lösung mit 2N Natronlauge gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der so gewonnene, DC.-reine Chinonylmethanfarbstoff (2,4 g; 69%) wurde in Trifluoressigsäure 14 Std. unter Rückfluss erhitzt, die Lösung anschliessend eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, wie unter b) beschrieben chromatographisch gereinigt und durch Einengen einer Lösung in Dichlormethan/Petroläther umgefällt. Ausbeute 0,105 g (3%) analysenreines **2a**, Smp. 203–205°.

$C_{22}H_{18}N_2O_2$ (340,41) Ber. C 77,6 H 4,7 N 8,2% Gef. C 77,4 H 5,0 N 8,0%

Die Identität der nach a), b) und c) gewonnenen Proben wurde zusätzlich durch DC., ¹H-NMR.- und VIS.-Spektrum festgestellt.

¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 1,25 (*J* = 7, *d*, H₃C–C(14)); 2,49 (*s*, H₃C–C(6)); 6,20 (*s*, H–C(7)); 6,37 (*J* = 7, *q*, H–C(14)); 7,1–7,7 (*m*, 6 arom. H); 7,9–8,1 (*m*, H–C(9), H–C(12)). – VIS. (CH₂Cl₂): 668 (12300).

2, 3, 6, 14-Tetramethyl-8, 13-dioxo-8, 13, 14, 14a-tetrahydro(benzo[*g*]isochinolino)[2, 3-*a*]chinoxalin (2b). 1,09 g (4,8 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon wurden mit 1,51 g (5,0 mmol) 1-Äthyl-2,3,6,7-tetramethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat [3] und 2,24 g (20 mmol) «DABCO» in 100 ml frisch getrocknetem und destilliertem Diglykollmonoäthyläther 30 Min. bei 0–5° gerührt. Diese Lösung enthielt nach DC. – neben Chinonylmethanfarbstoff – keine farbigen Verunreinigungen. Nach Zugabe von 100 ml Benzol und einer durch azeotropes Entwässern gewonnenen Lösung von *ca.* 2 g Toluolsulfonsäuremonohydrat in 50 ml Toluol wurde 60 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit *ca.* 1 l Diäthyläther verdünnt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung und mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und an Kieselgel chromatographisch gereinigt. **2b** wurde durch Äther zusammen mit einer nicht identifizierten gelben Substanz als erste Fraktion eluiert. Nach Eindampfen der Eluate wurde mit Triäthylamin aufgenommen, die blauen Kristalle von den gelben Mutterlaugen getrennt, mit Petroläther nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,225 g (13%), DC.-rein. Analysenprobe aus Ligroin, Smp. 261–265°.

$C_{24}H_{20}N_2O_2$ Ber. C 78,24 H 5,47 N 7,60 O 8,68%
(368,44) Gef. „ 78,31 „ 5,44 „ 7,31 „ 8,66%

¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 1,03 (*J* = 6, *d*, H₃C–C(14)); 2,05 (*s*, H₃C–C(3)); 2,14 (*s*, H₃C–C(2)); 2,28 (*s*, H₃C–C(6)); 5,98 (*s*, H–C(7)); 6,21 (*J* = 6, *q*, H–C(14)); 7,16 (*s*, H–C(1), H–C(4)); 7,3–7,5 (*m*, H–C(10), H–C(11)); 7,7–7,9 (*m*, H–C(9), H–C(12)). – UV.-VIS. (DMF): 685 (11700), 315 (15300), Schultern bei 390 und 435. – MS. (75 eV): 369 (4), 368 (13, *M*⁺), 354 (25), 353 (100, *M*⁺ – 15), 184 (4, *M*⁺⁺) 176,5 (2).

6, 14-Dimethyl-8, 13-dioxo-8, 13, 14, 14a-tetrahydro-(benzo[*g*]isochinolino)[2, 3-*a*]benzo[*f*]chinoxalin (2c). Analog **2b** aus 2,3-Dimethyl-4-äthyl-benzo[*f*]chinoxalinium-tetrafluorborat [3] und 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Dichlormethan wurde **2c** in *ca.* 8% Rohausbeute mit Smp. 250–255° erhalten. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 1,35 (*J* = 6, *d*, H₃C–C(14)); 2,67 (*s*, H₃C–C(6)); 6,28 (*s*, H–C(7)); 6,63 (*J* = 6, *q*, H–C(14)); 7,4–7,9 (*m*, 7 arom. H); 8,0–8,2 (*m*, H–C(9), H–C(12)); 8,88 (*J* = 7/2, *d* × *d*, H–C(4)).

2-(1-Äthyl-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-anthrachinon (1d). 0,70 g (2,5 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat [3] und 1,04 g (5,0 mmol) 1,4-Anthrachinon wurden in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit 25 ml 2N Natriumcarbonatlösung 1 Std. bei RT. geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 2N Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Zusatz von 100 ml Petroläther auf 40 ml eingengt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 1,1 g (56%). Eine Probe des Rohproduktes wurde über Kieselgel mit Essigester chromatographisch gereinigt. Smp. 196° (Zers.).

$C_{28}H_{10}N_2O_2$ (392,46) Ber. C 79,6 H 5,2 N 7,1% Gef. C 79,2 H 5,2 N 6,8%

¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 1,12 (*J* = 7, *t*, H₃C–C–N(1′)); 2,67 (*s*, H₃C–C(3′)); 3,93 (*J* = 7, *q*, C–CH₂–N(1′)); 6,50 (*s*, HC–C(2), H–C(3)); 7,1–8,2 (*m*, 8 arom. H); 8,61 (*s*, H–C(5)); 8,65 (*s*, H–C(10)). – UV./VIS. (CH₃OH): 590 (16600), 233 (50500); (CH₂Cl₂): 592 (18100), 236 (48200).

6,16-Dimethyl-8,15-dioxo-8,15,16,16a-tetrahydro-(naphtho[2,3-g]isochinolino)[2,3-a]chinoxalin (2d). 5,0 g (12,8 mmol) **1d** (Rohprodukt) wurden in 50 ml Trifluoressigsäure 2 1/2 Std. bei 90° Badtemperatur im Glasautoklaven gerührt. Nach dem Abkühlen wurde auf 200 g Eis gegossen, der Niederschlag in Dichlormethan aufgenommen, gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand wurde über Kieselgel mit Benzol/Diäthyläther 9:1 chromatographiert. Ausbeute 1,5 g (30%). Analysenprobe durch eine zweite chromatographische Reinigung. Ausbeute 920 mg (18,5%), Smp. 266–268°.

C₂₆H₁₈N₂O₂ (390,45) Ber. C 79,98 H 4,64 N 7,17% Gef. C 79,65 H 4,86 N 7,16%

¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 1,28 (*J* = 6, *d*, H₃C–C(16)); 2,50 (*s*, H₃C–C(6)); 6,24 (*s*, H–C(7)); 6,40 (*J* = 6, *q*, H–C(16)); 7,1–7,8 (*m*, 6 arom. H); 7,8–8,1 (*m*, 2 arom. H); 8,48 (*s*, H–C(14)); 8,54 (*s*, H–C(9)). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 653 (15 800), 368 (14 700).

Dinatrium-6,16-dimethyl-8,15-dioxo-8,15,16,16a-tetrahydro-(naphtho[2,3-g]isochinolino)[2,3-a]chinoxalin-10,12(oder 11,13)-disulfonat (2e). 0,50 g (1,27 mmol) **1d** wurden in 5 ml Fluorsulfonsäure 1 1/2 Std. auf 120° erhitzt. Danach wurde auf Eis gegossen, das feinkristalline Material abgesaugt, mit Na₂CO₃ und Wasser erwärmt, eingedampft und der Rückstand bei 60° mit DMF aufgerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde über Kieselgel mit Essigester/Äthylalkohol 9:1 chromatographiert. Die intensiv grüne Startzone wurde mit Methanol ausgekocht, die Lösung filtriert und auf wenige ml eingeeengt. Nach Zusatz von Diäthyläther erhielt man 120 mg (16,5%) feinkristallines, hygroskopisches, nur annähernd analysenreines Material. Versuche, durch Umkristallisieren weiter zu reinigen, blieben erfolglos.

¹H-NMR. (90 MHz, (CD₃)₂SO, FT.): 1,33 (*J* = 6, *d*, H₃C–C(16)); 2,55 (*s*, H₃C–C(6)); 6,27 (*s*, H–C(7)); 6,50 (*J* = 6, *q*, H–C(16)); 7,2–8,0 (*m*, 4 arom. H); 8,0–8,4 (*m*, 2 arom. H); 8,68 (*s*, H–C(14)); 9,60 (*s*, H–C(9)). – UV./VIS. (H₂O): 700 (qualitativ); (CH₃OH): 637 (4900), 235 (39 300).

2,3,6,16-Tetramethyl-8,15-dioxo-8,15,16,16a-tetrahydro-(naphtho[2,3-g]isochinolino)[2,3-a]chinoxalin (2f). a) 2,36 g (7,8 mmol) 1-Äthyl-2,3,6,7-tetramethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat [3] und 2,16 g (7,8 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-anthrachinon wurden in 800 ml Dichlormethan gelöst und mit 80 ml 2N Natriumcarbonatlösung 15 Min. bei RT. geschüttelt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, auf 50 ml eingeeengt und mit 250 ml Petroläther versetzt. Man erhielt 1,8 g (51%) 2-Chlor-3-(1-äthyl-3,6,7-trimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-anthrachinon (**1f**) [UV./VIS. (CH₂Cl₂): 653, 381], das zum Ringschluss 16 Std. in 25 ml Trifluoressigsäure unter Rückfluss erhitzt wurde. Danach wurde das Gemisch auf Eis gegossen, das Produkt in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Zusatz von Petroläther eingeeengt. Ausbeute 920 mg (28% bzw. 55% bezogen auf **1f**).

b) 1,0 g (2,2 mmol) 2-Chlor-3-(1-äthyl-3,6,7-trimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-anthrachinon (**1f**) (Rohprodukt wie nach Methode a) wurden in 10 ml Eisessig/Pyridin 3:2 5 Tage bei RT. gerührt, das Produkt dann abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 930 mg Gemisch aus **2f** und **3f**. 340 mg dieses Gemisches wurden über Kieselgel mit Äther chromatographiert und aus dem Eluat 120 mg (36%) **2f** erhalten. Identität mit dem nach a) gewonnenen Material durch UV./VIS.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm. Analysenprobe aus CH₂Cl₂/Petroläther, Smp. 267–268°.

C₂₈H₂₂N₂O₂ Ber. C 80,4 H 5,3 N 6,7 O 7,7%
(418,45) Gef. „ 80,3 „ 5,3 „ 6,7 „ 7,8%

¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃, FT.): 1,30 (*J* = 6, *d*, H₃C–C(16)); 2,37 (*s*, H₃C–C(3)); 2,47 (*s*, H₃C–C(2)); 2,62 (*s*, H₃C–C(6)); 6,24 (*s*, H–C(7)); 6,55 (*q*, H–C(16)); 7,47 (*s*, H–C(1)); 7,70 (*s*, H–C(4)); 7,6–7,9 (*m*, H–C(11), H–C(12)); 8,1–8,4 (*m*, H–C(10), H–C(13)); 8,60 (*s*, H–C(14)); 8,67 (*s*, H–C(9)). – VIS. (CH₂Cl₂): 672 (15 200).

6-Oxo-7-chlor-9-äthyl-11,12-dimethyl-6,9-dihydroanthraceno[1,2-b]phenazin (**3f**). 0,7 g (2,3 mmol) 1-Äthyl-2,3,6,7-tetramethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat [3], 0,64 g (2,3 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-anthrachinon und 0,8 g (7,0 mmol) «DABCO» wurden im Mörser verrieben, mit 10 ml Acetonitril aufgenommen und 25 Min. bei RT. gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle des Zwischenproduktes **1f** wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und in 60 ml Eisessig/Pyridin 3:2 (*v/v*) 20 Std. bei 30° gerührt. Nach Verdünnen mit 60 ml Methanol wurde abgesaugt, mit siedendem Äthylacetat, dann mit Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Aus-

beute 340 mg (34% bzw. ca. 60% bezogen auf **1f**), Smp. > 300° (Zers. im festen Zustand). Analysenprobe aus DMF, getrocknet 16 Std. bei 0,05 Torr und 120°.

$C_{28}H_{21}ClN_2O$ mit 50 mol % H_2O Ber. C 75,41 H 4,97 Cl 7,95 N 6,28%
(445,94) Gef. „ 75,62 „ 4,85 „ 7,83 „ 6,41%

1H -NMR. (90 MHz, $CDCl_3$, FT.): $\sim 1,5$ ($J = 7, t, H_3C-C-N(9)$); 2,24 ($s, H_3C-C(12)$); 2,40 ($s, H_3C-C(11)$); 4,35 ($J = 7, q, C-CH_2-N(9)$); 6,91 ($s, H-C(8)$); 7,09 ($s, H-C(10)$); 7,4-7,8 ($m, H-C(13), H-C(1), H-C(4)$); 7,9-8,2 ($m, H-C(2), H-C(3)$); 8,32 ($s, H-C(15)$); 8,68 ($s, H-C(5)$); 8,86 ($s, H-C(16)$). - UV./VIS. (CH_2Cl_2): 720 (20400), 705 (25800), 400 (28600), 325 (24400), 270 (57700).

MS. (75 eV, 260°): 438 (14), 437 (10), 436 (29, M^+), 404 (33), 403 (36), 402 (100), 379 (29), 375 (76), 374 (52), 345 (100), 219 (~ 3), 218 ($\sim 1, M^{++}$).

2,3-Dimethoxy-6,16-dimethyl-8,15-dioxo-8,15,16-tetrahydro-(naphtho[2,3-g]isochinolino)[2,3-a]-chinoxalin (**2g**). 1,08 g (3,1 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-6,7-dimethoxy-chinoxalinium-tetrafluoroborat und 0,90 g (3,1 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-anthracinon wurden in 30 ml DMF unter Kühlung mit 0,70 g (6,2 mmol) «DABCO» versetzt und 25 Min. gerührt. Nach dem Filtrieren wurde langsam mit 100 ml Eiswasser verdünnt, weitere 15 Min. gerührt, danach das feinkristalline Produkt abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und bei RT. über KOH getrocknet. Man erhielt so 1,3 g (83%) 2-Chlor-3-(1-äthyl-3-methyl-6,7-dimethoxy-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-anthracinon vom Smp. 155-158°, das in 20 ml Trifluoressigsäure 10 Tage bei RT. gerührt wurde. Danach wurde auf 200 g Eis gegossen, mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde bei RT. i. V. auf wenige ml eingeeengt. Ausbeute 60 mg (4,1%) feinkristallines, in Lösung instabiles Produkt.

1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 1,20 ($d, H_3C-C(16)$); 2,70 ($s, H_3C-C(6)$); 4,05 ($s, CH_3O-C(2), CH_3O-C(3)$); 6,40 ($s, H-C(7)$); 6,80 ($s, H-C(1)$); 7,20 ($s, H-C(4)$); 7,65 ($m, H-C(11), H-C(12)$); 8,10 ($m, H-C(10), H-C(13)$); 8,62 ($s, H-C(14)$); 8,68 ($s, H-C(9)$); Signal für $H-C(16)$ durch Rauschpegel beeinträchtigt. - MS. (75 eV, 250°): 450 (M^+ , 17), 435 (55), 419 (15), 389 (12), 218 (100), 217,5 ($(M - 15)^{++}$, 6).

6-Methyl-8,13-dioxo-14-hydroxymethyl-8,13,14,14a-tetrahydro-(benzo[g]isochinolino)[2,3-a]-chinoxalin (**6a**). 1,16 g (3,21 mmol) 2-Chlor-3-(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (**4a**) [3] wurden in 5 ml Trifluoressigsäure 32 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit ca. 1 l Dichlormethan verdünnt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung gewaschen und vom unlöslichen Rückstand filtriert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. V. abgedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt. **4a** wurde durch Dichloräthan als erste Fraktion eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Dichlormethan/Ligroin aufgenommen, filtriert, im Wasserstrahlvakuum vorsichtig eingeeengt und der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,29 g (25%).

Ein analoger Ansatz mit 2,24 g **4a** wurde wie folgt aufgearbeitet: Nach Abdampfen der Trifluoressigsäure wurde mit ca. 400 ml Dichloräthan/Methanol 1:1 aufgenommen, 25 ml 38proz. Formaldehydlösung eingerührt, 24 Std. bei RT. über Natriumsulfat und wasserfreiem Natriumcarbonat stehen gelassen, filtriert, eingedampft und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Diäthyläther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers wurde mit Petroläther aufgenommen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet, Ausbeute 0,50 g (21%).

Beide Proben waren nach DC. identisch und annähernd rein; Umkristallisationsversuche bei Temperaturen über 60° führten zu Proben geringeren Reinheitsgrades. Nach 3tägigem Trocknen bei 0,06 Torr/125°, Smp. 220-230° (Zers.).

$C_{22}H_{16}N_2O_3$ Ber. C 74,1 H 4,5 N 7,9 Cl 0,0%
(356,38) Gef. „ 73,6 „ 4,4 „ 8,1 „ 0,4%

1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 2,60 ($s, H_3C-C(6)$); 4,42 ($J = 11/5, d \times d, H_2C-C(14), 1H$); 4,70 ($J = 11/7,5, d \times d, H_2C-C(14)$); 6,42 ($s, H-C(7), 1H$); 7,2-7,8 ($m, 6$ arom. $H, H-C(14), CHCl_3$); 8,0-8,1 ($m, H-C(9), H-C(12)$). - UV./VIS. (DMF): 603 (5800, breite, nicht strukturierte Bande), 303 (15600).

2,3,6-Trimethyl-8,13-dioxo-14-hydroxymethyl-8,13,14,14a-tetrahydro-(benzo[g]isochinolino)[2,3-a]-chinoxalin (**6b**). 0,922 g (2,36 mmol) 2-Chlor-3-(1,3,6,7-tetramethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon [3] wurden in 5 ml Trifluoressigsäure 24 Std. unter Rückfluss

erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 800 ml Dichloräthan verdünnt, mit Wasser und wässriger Natriumcarbonatlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, eingedampft und an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Die durch Dichloräthan/Diäthyläther 3:2 eluierten blauen Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand durch Einengen einer Lösung in Dichlormethan/Ligroin umkristallisiert. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt neben einer blauen Hauptzone eine zweite blaue Zone geringer Intensität, Smp. 190–195° (Zers.). Ausbeute 0,199 g (22%).

$C_{24}H_{20}N_2O_8$ mit 20 Mol.-% H_2O	Ber. C 74,28	H 5,30	O 13,19	Cl 0,00%
(388,04)	Gef. „ 73,97	„ 5,63	„ 13,17	„ 0,23%

1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 2,33 (s, $H_3C-C(3)$); 2,43 (s, $H_3C-C(2)$); 2,63 (s, $H_3C-C(6)$); 4,40 ($J = 11/5$, $d \times d$, $H_2C-C(14)$); 4,70 ($J = 11/7$, $d \times d$, $H_2C-C(14)$); 6,45 (s, $H-C(7)$); 7,36 ($J = 7/5$, $d \times d$, $H-C(14)$); 7,47 (s, $H-C(1)$); 7,55 (s, $H-C(4)$); 7,6–7,8 (m, $H-C(10)$, $H-C(11)$); 8,0–8,2 (m, $H-C(9)$, $H-C(12)$). – UV./VIS. (DMF): 645 (3400), 309 (11400).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitt.: D. Schelz & M. Priester, *Helv. 58*, 2529 (1975).
 [2] M. Priester, Dissertation Universität Basel 1975.
 [3] D. Schelz, *Helv. 57*, 1075 (1974).
 [4] A. Inoue, N. Kuroki & K. Konishi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 16*, 607 (1958) [*Chem. Abstr. 53*, 3233 (1959)].
 [5] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem. 81*, 797 (1969).
 [6] A. N. Grinev, J. S. Protopopov & A. A. Cherkasova, *Ž. org. Chim. 8*, 215 (1972).
 [7] M. Alleaume, R. Darrouy & J. Housty, *Acta crystallogr. 14*, 1202 (1961).
 [8] L. Weinberger & A. R. Day, *J. org. Chemistry 24*, 1451 (1959).
 [9] Y. Ahmad, M. S. Habib, M. Iqbal & M. I. Qureshi, *J. chem. Soc. 1964*, 4053.
 [10] J. K. Landquist & G. J. Stacey, *J. chem. Soc. 1953*, 2822.

277. Photochemical Reactions. IV [1]. Irradiation of 17 β -Acetoxy-4-aza-androst-5-en-3-one with UV.-light¹⁾

by José Boix, José Gómez and Juan-Julio Bonet

Instituto Químico de Sarriá, Barcelona-17, Spain

(6. X. 75)

Summary. The photochemical behaviour of the title compound (7) is described. The obtained results indicate the high reactivity of the enamidic Δ^5 double bond.

The study of the photochemical behaviour of the unsaturated lactam function, has received relatively little attention. Monocyclic [2] and bicyclic [3] compounds yield mainly products which are the result of fragmentation and, sometimes [2b], dimerization processes. In the steroid field, the unsaturated A-homo lactams, with direct conjugation between the olefinic bond and the carbonyl group, yield again dimers [1] [4]. On the other hand, the UV.-irradiation of the steroidal enamides 1, 2

¹⁾ Communicated in part at the XIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, 24–29 September 1973, Oviedo (Spain). Part of the doctoral thesis of J. Boix, I.Q.S., Barcelona, 1972.