

- [15] V. M. Clark, D. W. Hutchinson, G. W. Kirby & A. Todd, J. chem. Soc. 1961, 715.
[16] H. Schmid & M. Burger, Helv. 35, 928 (1952).
[17] L. F. Fieser & R. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 71, 3609 (1949).
[18] E. Winterfeldt in H. G. Viehes 'Chemistry of Acetylenes', M. Dekker, New York 1969, p. 267.
[19] I. Iwai in B. S. Thyagarajans 'Mechanism of Molecular Migrations', Interscience Publishers, New York 1969, Vol. 2, p. 73.
[20] C. Rivalle, E. Bisagni & J. André-Louisfert, Tetrahedron 30, 3193 (1974).
[21] J. S. Davies, V. H. Davies & C. H. Hassall, J. chem. Soc. (C) 1969, 1873.
[22] N. D. Epiotis, S. Sarkanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist & R. Yates, J. Amer. chem. Soc. 96, 4075 (1974).
[23] P. Salomaa & P. Nissi, Acta chem. Scand. 21, 1386 (1967).
[24] H. L. Goering & R. R. Jacobson, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958).
[25] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, Tetrahedron 14, 208 (1961).
[26] E. J. Corey & M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).
[27] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
[28] a) G. Wittig, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 88 (1924); b) M. Nencki & E. Stoebor, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1768 (1897).
[29] A. Marszák-Fleury, Ann. Chim. (Paris) 3, 656 (1958).
[30] R. Greenwald, M. Chaykovsky & E. J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963).

71. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

4. Mitteilung [1]

Dihydro-anthracenophenazinone

von Dieter Schelz und Martin Priester

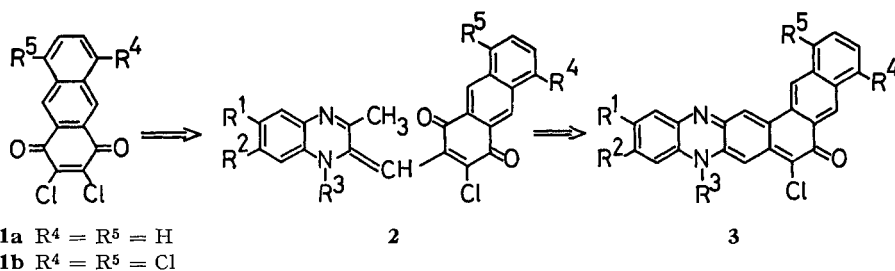
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(6. X. 75)

Dihydro-anthracenophenazinones (Cyclization of Quinonylmethane Dyes, 4th Communication. – *Summary.* Substituted dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazinones were synthesized by reaction of 1-alkyl-2,3-dimethyl-quinoxalium-perchlorates with dichloro- or tetrachloro-1,4-anthraquinone and cyclization of the intermediate quinoxalylidenmethyl-1,4-anthraquinones. The tetrachloro derivative of 1,4-anthraquinone obtained by chlorination in boiling acetic acid in the presence of iodine is identified to be the 2,3,6,9-isomer. The properties of the dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazinones are discussed. The visible, mass, and some ¹H-NMR. spectra are given.

Substituierte 6,9-Dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazin-6-one **3** lassen sich in Analogie zu den früher beschriebenen Naphthophenazinon-Derivaten [2] [3] aus den substituierten 1,4-Anthraquinonen **1a** und **1b** durch Ringschluss der Zwischenstufen **2** gewinnen (*Schema*). Nachdem bereits in anderem Zusammenhang über ein Beispiel **3** berichtet wurde [1], sollen hier fünf weitere Anthracenophenazinone zur Charakterisierung dieser Substanzklasse diskutiert werden (Tabelle 1).

Der Strukturbeweis für das erstmals beschriebene **1b** stützt sich auf den Vergleich der ¹H-NMR.-Spektren von **1a**, **1b**, **2e** und **3d** mit denen entsprechend substituierter Derivate des Naphthalins (Tabelle 2). Das ¹H-NMR.-Spektrum von **1a** zeigt ein Singulett für die magnetisch äquivalenten Protonen an C(5) und C(10) und ein Multiplett für die vier restlichen aromatischen Protonen, das Spektrum von **1b**


 Tabelle 1. Substituierte Dihydroanthraceno-phenazinone (**3**)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute ^{a)} %
3a	H	H	CH ₃	H	H	74
3b	H	H	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i>)	H	H	29
3n^{b)}	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	34
3c	H	H	CH ₃	Cl	Cl	88
3d	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁	Cl	Cl	39
3e	Cl	Cl	CH ₃	Cl	Cl	82

a) Bezogen auf **1a** bzw. **1b**.

b) Siehe [1].

dagegen zwei Singulette: die beiden zusätzlichen Chloratome in **1b** müssen deshalb in magnetisch äquivalente Stellungen eingetreten sein. Die Entscheidung zwischen der 6,9- und 7,8-Substitution durch die Chloratome lässt sich durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen treffen. Die aufgrund eines Vergleichs der Kopplungskonstanten von **1b** mit denjenigen von **2e** oder **3d** ansich mögliche Entscheidung führt, wegen des geringen Einflusses, welche eine Veränderung der Substitution an C(3) bzw. C(4) von **1** auf die chemische Verschiebung der Protonen an C(7) und C(8) hervorruft, zu einer falschen Schlussfolgerung [4]: die magnetische Äquivalenz der entsprechenden Protonen bleibt in **2e** bzw. **3d** erhalten, d.h. H-C(7) und H-C(8) von **2e** bzw. H-C(2) und H-C(3) von **3d** erscheinen im NMR.-Spektrum nach wie vor als Zwei-Protonen-Singulette; eine für diese Protonen erwartete *ortho*-Kopplung tritt nicht auf.

 Tabelle 2. Vergleich der chemischen Verschiebungen von H_α und H_β im Naphthalinteil von **1a**, **1b**, **2e** und **3d** und von den entsprechenden Naphthalinen

Substanz	Chemische Verschiebung		Lösungs- mittel
	δ(H _α)	δ(H _β)	
Naphthalin [5]	7,66	7,30	CCl ₄
1,4-Dichlornaphthalin [5]	—	7,39	CDCl ₃
2,3-Dichlornaphthalin [5]	7,87	—	CDCl ₃
1a	8,10	7,74	CDCl ₃
1b	—	7,78	CDCl ₃
2e	—	7,68	CDCl ₃
3d	—	7,60	CDCl ₃

Die Chinone **1** wurden nach bewährten Methoden [2] [3] mit Salzen des 1-substituierten 2,3-Dimethyl-chinoxalins in Dimethylformamid oder Acetonitril zu Chinonylmethanfarbstoffen **2** umgesetzt, auf deren Reinigung und Charakterisierung in der Regel verzichtet wurde. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen bei der Bildung von Naphthophenazinon-Derivaten [3] wird der Ringschluss in **2** in Eisessig/Pyridin vorteilhaft bei höheren Temperaturen (bis 200°) vorgenommen. Offenbar besteht zwischen den Löslichkeiten und der günstigsten Reaktionstemperatur ein solcher Zusammenhang, dass Neben- oder Folgereaktionen nur dann bei Temperaturerhöhung zunehmen, wenn **2** und **3** zunehmend löslich werden.

In Hinblick auf Farbe, Lösungsfarbe, thermisches und massenspektroskopisches Verhalten gleichen die Anthracenophenazinone **3** den früher beschriebenen Naphthophenazinonen [2] [3]. Für **3e** wird im Massenspektrum eine bemerkenswert hohe Intensität des M^{++} -Signals gefunden (s. exper. Teil).

Erwartungsgemäss [2] besitzen Anthracenophenazinone geringere Löslichkeiten als die entsprechenden Naphthophenazinone. Durch gezielte Variation von R^3 kann die Löslichkeit entsprechend [2] erhöht werden. Die Löslichkeit in Dimethylformamid und Dichlormethan nimmt in der Reihenfolge **3d** > **3b**, **3n** > **3c** > **3a** > **3e** ab. **3a** und **3e** sind deshalb schwer zu reinigen und spektroskopisch zu charakterisieren: von **3a**, **3c** und **3e** konnten nur Fourier-transformierte (FT.) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ungenügender Qualität und in zwei Fällen nur qualitative UV./VIS.-Spektren in organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. **3e** wurde durch Ausfällen aus konz. Schwefelsäure analysenrein erhalten, was für **3a** nicht gelang. Die übrigen Anthracenophenazinone lagern Kristall-Lösungsmittel ein, das meist durch Trocknen nicht restlos entfernt werden konnte.

3e wurde einem Applikationstest als potentieller Pigmentfarbstoff unterzogen (Polyvinylchlorid und Alkyd-Melanin-Lack). Wider Erwarten wurde nur eine mangelhafte Migrationsechtheit registriert.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben über Analysen, Spektren, Smp. siehe [3]. Die Analysenproben wurden unter standardisierten Bedingungen (16–20 Std., 0,001 Torr, 120°) getrocknet. Der Applikationstest wurde in den Laboratorien der Ciba-Geigy AG. durchgeführt.

2,3-Dichlor-1,4-anthrachinon (1a) [1]. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 7,74 ($d \times d$, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$, H–C(7), H–C(8)); 8,10 ($d \times d$, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$, H–C(6), H–C(9)); 8,75 (*s*, H–C(5), H–C(10)).

2,3,6,9-Tetrachlor-1,4-anthrachinon (1b). In eine siedende Lösung von 10,4 g (50 mmol) 1,4-Anthrachinon [6] in Eisessig wurde nach Zugabe von 3,1 g (25 mmol) Jod $2\frac{1}{2}$ Std. Chlorgas eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,2 g (36%), Smp. 236–238°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 7,78 (*s*, H–C(7), H–C(8)); 9,07 (*s*, H–C(5), H–C(10)).

$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ (345,9) Ber. C 48,60 H 1,17 Cl 40,99% Gef. C 48,62 H 1,30 Cl 41,01%

7-Chlor-9-methyl-6,9-dihydro-anthraceno[1,2-b]phenazin-6-on (3a). 0,76 g (2,8 mmol) 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-perchlorat [3], 0,76 g (2,75 mmol) **1a** und 0,62 g (5,5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) wurden in 10 ml Dimethylformamid (DMF) 25 Min. bei RT. gerührt. Das nach Absaugen und Waschen mit Methanol erhaltene tiefblaue Zwischenprodukt [1,0 g, Smp. 178° (Zers.), UV./VIS. (CH_2Cl_2): 613 (15750), 402 (11300), 306 (14800)] wurde in

15 ml Eisessig/Pyridin 3:2 48 Std. bei 35–40° gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,80 g (74%). – MS. (230°, 75 eV): 397 (12), 395 (*M*⁺, 22), 360 (33), 351 (21), 317 (42), 264 (100). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 685, 391, 268.

7-Chlor-9-(4'-nitrobenzyl)-6,9-dihydro-anthraceno[1,2-b]phenazin-6-on (**3b**). Analog **3a** aus 0,394 g (1,0 mmol) 1-(4'-Nitrobenzyl)-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat [7], 0,277 g (1,0 mmol) **1a** und 0,224 g (2,0 mmol) DABCO in 10 ml Acetonitril (18 Std., RT.) und Cyclisierung in 10 ml Eisessig/Pyridin (30 Min., 70°). Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,15 g (29%), umkristallisiert aus DMF. – MS. (350°): 517 (22), 516 (17), 515 (*M*⁺, 44), 482 (52), 480 (44), 464 (26), 449 (91), 448 (100). – ¹H-NMR. (d₆-DMSO, 90 MHz, FT.): 5,93 (*s*, H₂C–N(9)); 6,73 (*s*, H–C(8)); 7,4–7,9 (*m*, 4 arom. H); 7,64 (*d*, *J* = 10, H–C(2'), H–C(6')); 8,01 (*d* × *d*, *J*₁ = 8, *J*₂ ~ 1, 1 arom. H); 8,1–8,4 (*m*, 3 arom. H); 8,25 (*d*, *J* = 10, H–C(3'), H–C(5')); 8,73 (*s*, H–C(15)); 8,76 (*s*, H–C(5)); 9,36 (*s*, H–C(16)). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 667 (18100), 397 (25100), 266 (61100).

C ₃₁ H ₁₈ ClN ₃ O ₃ mit 0,1 mol C ₃ H ₇ NO	Ber. C 71,8	H 3,6	Cl 6,8	N 8,3%
(523,26)	Gef. ,, 71,6	,, 3,7	,, 7,0	,, 8,3%

1,4,7-Trichlor-9-methyl-6,9-dihydro-anthraceno[1,2-b]phenazin-6-on (**3c**). Analog **3a** aus 0,76 g (2,8 mmol) 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-perchlorat [3], 0,76 g (2,2 mmol) **1b** und 0,62 g (5,5 mmol) DABCO in 15 ml DMF (30 Min., RT.) und Cyclisierung in 15 ml Eisessig/Pyridin (3 Std., 60°). Die ausgeschiedenen Kristalle wurden von der noch warmen Reaktionslösung abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,90 g (88%), umkristallisiert aus Toluol. – MS. (350°): 466 (29), 464 (*M*⁺, 100), 462 (100), 430 (31), 428 (61), 232 (*M*⁺⁺, 15). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 699 (20600), 445 (20600), 328 (21600), 292 (32900), 268 (49500).

C ₂₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O mit 0,15 mol C ₇ H ₈	Ber. C 65,5	H 3,0	Cl 22,3	N 5,9%
(477,57)	Gef. ,, 65,4	,, 3,1	,, 22,3	,, 6,0%

1,4,7-Trichlor-9-cyclohexyl-11-methyl-6,9-dihydro-anthraceno[1,2-b]-phenazin-6-on (**3d**). Analog **3a** aus 0,35 g (1,0 mmol) 1-Cyclohexyl-2,3,7-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat [7], 0,35 g (1,0 mmol) **1b** und 0,22 g (2,0 mmol) DABCO in 15 ml Acetonitril (15 Min., RT.) und Cyclisierung in 10 ml Eisessig/Pyridin (30 Min., 60°). Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,21 g (39%). Umkristallisiert aus DMF. – MS. (350°): 548 (3), 546 (*M*⁺, 1), 509 (10), 430 (77), 428 (100). – ¹H-NMR. (CDCl₃, 90 MHz, FT.): 1,4–1,8, 1,8–2,3 und 2,5–3,0 (3 *m*, 10 aliph. H); 2,58 (*s*, H₃C–C(11)); ~4,7 (*m*, HC–N(9)); ~7,2 (*m*, H–C(12) und CHCl₃); 7,33 (*s*, H–C(8)); 7,40 (*d*, *J* ~ 1,5, H–C(10)); 7,60 (*s*, H–C(2), H–C(3)); 7,82 (*d*, *J* = 8, H–C(13)); 8,47 (*s*, H–C(15)); 9,22 (*s*, H–C(5)); 9,38 (*s*, H–C(16)). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 709 (21200), 483 (21600), 352 (18950), 336 (21900), 293 (32600).

C ₃₁ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O mit 0,15 mol C ₃ H ₇ NO	Ber. C 67,8	H 4,4	Cl 19,1	N 5,4%
(556,86)	Gef. ,, 67,7	,, 4,4	,, 18,8	,, 5,6%

2,6,9-Trichlor-3-(6',7'-dichlor-1',3'-dimethyl-1',2'-dihydrochinoxal-2'-yliden-methyl)-1,4-anthrachinon (**2e**). 0,34 g (1,0 mmol) 1,2,3-Trimethyl-6,7-dichlor-chinoxalinium-perchlorat [3], 0,28 g (0,8 mmol) **1b** und 0,22 g (2,0 mmol) DABCO wurden in 3 ml DMF während 15 Min. bei RT. gerührt. Ausbeute nach Absaugen und Trocknen 430 mg (98%), umkristallisiert aus Benzol/Chloroform. – ¹H-NMR. (CDCl₃, 90 MHz, FT.): 2,62 (*s*, H₃C–C(3')); 3,05 (*s*, H₃C–N(1')); 6,21 (*s*, HC=C(2')); 7,20 (*s*, H–C(8')); 7,68 (*s*, H–C(7), H–C(8)); 7,71 (*s*, H–C(5')); 9,07 (*s*, H–C(10)); 9,13 (*s*, H–C(5)). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 605 (16500), 402 (11700), 326 (19700).

C ₂₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	Ber. C 54,5	H 2,4	Cl 32,2	N 5,1%
(550,66)	Gef. ,, 54,4	,, 2,4	,, 31,6	,, 4,8%

1,4,7,11,12-Pentachlor-9-methyl-6,9-dihydro-anthraceno[1,2-b]-phenazin-6-on (**3e**). 0,50 g (0,91 mmol) **2e** wurden in 12 ml Eisessig/Pyridin 3:2 5 Min. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,41 g (84%), umkristallisiert aus konz. Schwefelsäure/Methanol und gewaschen mit Methanol. – MS. (270°): 534 (18), 532 (*M*⁺, 30), 500 (54), 498 (100), 496 (77), 470 (32), 468 (36), 457 (36), 455 (69), 453 (54), 266 (*M*⁺⁺, 52). – VIS. (DMF): 728.

C ₂₅ H ₁₁ Cl ₅ N ₂ O (532,64)	Ber. C 56,34	H 2,08	N 5,26%	Gef. C 56,38	H 2,10	N 5,43%
---	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitt. *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 2536 (1975).
 [2] 2. Mitt.: *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 2529 (1975).
 [3] 1. Mitt.: *D. Schelz*, *Helv. 57*, 1075 (1974).
 [4] *M. Priester*, Dissertation, Basel 1975.
 [5] *W. Brügel*, 8th European Congress on Molecular Spectroscopy (Copenhagen 1965), «Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution», Steinhof Verlag, Darmstadt 1967.
 [6] *A. N. Grinev, J. S. Protopopov & A. A. Cherkasova*, *Ž. Org. Chim. 8*, 215 (1972).
 [7] *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 317 (1975).

72. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

5. Mitteilung [1]

Ein Ringschluss am substituierten Indandion

von **Dieter Schelz** und **Martin Priester**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(6. X. 75)

Cyclization of a substituted Indandion (Cyclization of Quinonylmethane Dyes, 5th Communication). – *Summary.* An unexpected product was obtained from the reaction of 2-[1-ethoxyethylidene]indan-1,3-dione and 1-ethyl-3-methyl-2-methylidene-1,2-dihydroquinoline. The visible, ¹H-NMR., and mass spectra of the product are given.

Merocyanine mit einer Indandion-Teilstruktur können nach drei verschiedenen Methoden synthetisiert werden: a) Kondensation von Indandion mit *elektrophilen* Reaktionspartnern, z.B. 2-(2-Acetanilidovinyl)-3-äthyl-benzoxazolium-jodid [2], b) Kondensation von 2-Alkoxyethylidenindandion mit *nucleophilen* Reaktionspartnern [3] und c) Kondensation von Nucleophilen wie z.B. **1** mit Indandion in Gegenwart von Essigsäureanhydrid [4].

Schema 1

