

The yellow solution thus obtained was evaporated and the residue was filtered through a column containing 30 g of silica gel using CH_2Cl_2 as an eluent. The oil thus obtained, on recrystallization from ether/light petroleum yielded compound **11** as pale yellow crystalline solid, 2.25 g (90%), m.p. 117°, Rf ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 97:3)=0.37. – UV. (EtOH): 261 (1530), 311 (3660). – IR. (CHCl_3): 3450 w, 3090–2840 w, 1765 s, 1710 s, 1680 s, 1640 s, 1490 m, 1440 m, 1430 m, 1350 w, 1305 w, 1255–1195 s, 1140 w, 1105 m, 1060 m, 1030 w, 995 w. – NMR. (CDCl_3): 8.36 (d, $J=12$ Hz, 1H, vinylic H); 7.50–7.20 (m, 15H, triphenyl); 6.43 (br. d, $J=12$ Hz, 1H, NH); 4.50 (s, 2H, lactone CH_2); 3.78 (s, 3H, COOCH_3); 3.20 (s, 2H, SCH_2). – MS. (105°): 243 (100), 228 (11), 215 (10), 193 (9), 167 (24), 166 (20), 165 (90), 60 (15).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClNO}_4\text{S}$	Calc.	C 66.45	H 4.78	H 2.77	S 6.34	Cl 7.01%
(506.34)	Found	66.75	4.96	2.64	6.18	7.25%

Methyl-8-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-furo[3,4-e][1,4]thiazepine-3-carboxylate (8). From compound **11**. 2.00 g (3.96 mmol) of **11** was dissolved in 250 ml of dry nitromethane and was cooled on ice to 0°. Dry HCl was passed through the solution for 30 min and the reaction mixture was allowed to stand at room temperature for 72 h with stirring. The reaction mixture was diluted with 200 ml of chloroform and was evaporated to dryness and recrystallized from methanol by cooling at 0° for 24 h. The colourless crystalline solid, 540 mg thus obtained was identical with compound **8** isolated earlier in all respects.

REFERENCES

- [1] G. Schmid, K. K. Prasad & T. Petrzilka, *Helv.* 59, 2294 (1976).
- [2] K. Neupert-Laves & M. Dobler, *Cryst. Struct. Commun.* 6, 153 (1977).
- [3] I. McMillan & R. J. Stoodley, *J. chem. Soc.* 1968, 4975 and references cited therein.
- [4] a) H. D. Pathak & D. R. Gupta, *Agra Univ. J. Research*, 10, 147 (1961); *Chem. Abstr.* 57, 5797 (1962); b) M. Erne, F. Ramirez & A. Burger, *Helv.* 34, 143 (1951).
- [5] R. J. Stoodley, *J. chem. Soc.* 1968, 2891 and references cited therein.
- [6] T. Petrzilka, C. Fehr & G. Schmid, *Helv.* 59, 1988 (1976).
- [7] R. Heymes, G. Amiard & G. Nominé, *C.R. Acad. Sci (Paris)* 263, 170 (1966).
- [8] For a recent review article see, P. G. Sammes, *Chem. Reviews*, 76, 113 (1976).

207. Kreuzkonjugierte Cyanine und Merocyanine aus Salzen des 1-substituierten 2,3-Dimethylchinoxalins (Vinyloge von Indigo-imiden mit cyclisch eingebauter Imidfunktion)

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Dieter Schelz

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St.-Johanns-Vorstadt 10–12, CH–4056 Basel
(25. VII. 77)

Crossed conjugated Cyanines and Merocyanines, obtained from Salts of 1-substituted 2,3-Dimethylchinoxalines. (A second type of vinylogous Indigo-imides.) Preliminary Communication.

Summary

On dissolving quaternary salts of 2,3-dimethylquinoxaline in dimethylformamide or dimethylsulfoxide, a spontaneous reaction takes place: the title compounds are isolated from the reaction mixtures; they are easily oxidized, e.g. by MnO_2 . Mechanistic aspects are discussed.

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll später in dieser Zeitschrift erscheinen.

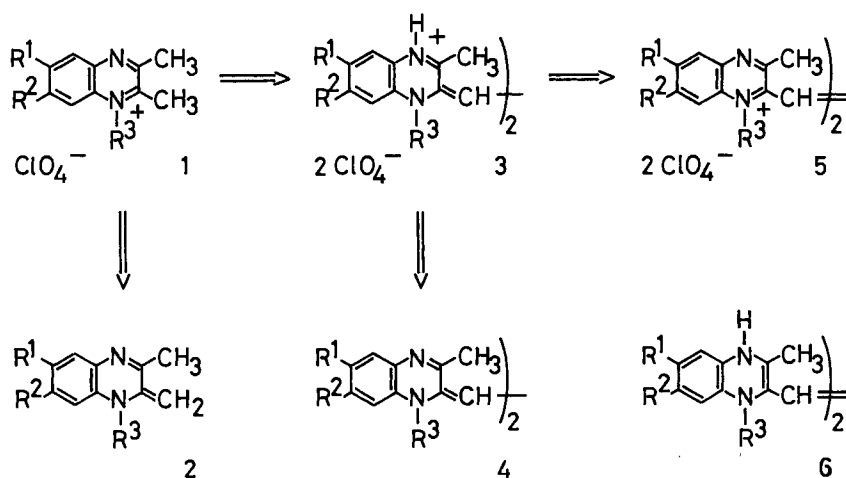
Quartäre Salze des 1-substituierten 2,3-Dimethylchinoxalins (**1**) zeigen in Lösung eine bemerkenswerte Instabilität. In der Regel genügt die Einwirkung aprotisch polarer Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, um die Salze **1** in die kreuzkonjugierten Cyanine **3** umzuwandeln, die sich nach Zugabe von wässriger Perchlorsäure isolieren lassen; nach alkalischer Aufarbeitung erhält man die Farbbasen **4** (vinyloge Indigo-imide mit cyclisch eingebauter Imidfunktion).

Die Umwandlung von **1** zu **3** entspricht formal einer oxydativen Dimerisierung. Man erhält jedoch die Farbstoffe auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln im luftdicht verschlossenen Reaktionsgefäss.

Die Farbstoffbildung wurde erstmals 1892 beim vergeblichen Versuch beobachtet, **2a** ($R^1=R^2=H$; $R^3=C_6H_5$) durch Säure in **1a** umzuwandeln [1]. Die erste Isolierung einer Farbbase **4b** ($R^1=R^2=H$; $R^3=CH_3$) gelang *Le Bris* [2]; für die zu **4b** korrespondierende Säure postulierte die Autorin aufgrund der Elementaranalyse und eines IR.-Spektrums eine zu **3b** tautomere Struktur.

Substituenteneinfluss. – Über die Stabilität der Lösungen von **1** oder **2** entscheiden die Substituenten und die Acidität des Mediums als gekoppelte Grössen. Im Extremfall des Salzes **1c** ($R^1=NO_2$; $R^2=H$; $R^3=C_6H_5$) wird die Reaktion bereits durch Verdünnen einer Lösung von **1c** in Trifluoressigsäure mit wenig Wasser ausgelöst (vgl. auch [3]). Beispiele mit weniger acidifizierenden Substituenten (**1d**; $R^1=R^2=R^3=CH_3$) erfordern für die Farbstoffbildung Ansätze mit Salz **1** und konjugater Base **2**.

Konzentrationsabhängigkeit der Farbstoffbildung. – Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist stark konzentrationsabhängig. Für Konzentrationsbereiche, welche eine direkte spektralphotometrische Kontrolle der Farbstoffbildung ermöglichen, liessen sich nur mit Mühe geeignete Reaktionsbedingungen finden; die S-förmigen Extinktions-Zeit-Kurven, gemessen in der langwelligen Bande von **3e** ($R^1=SO_2CH_3$; $R^2=H$; $R^3=C_6H_5$), lassen auf die intermediäre Bildung einer Zwischenstufe schliessen. Der Strukturnachweis für die Zwischenstufe – postuliert wird eine Leukoform der Farbbase, z. B. **6** – steht noch aus.



Oxydationsmittel. – Durch Ansätze mit stöchiometrischen Mengen Ag_2O lässt sich die Farbstoffausbeute erheblich steigern. Die Annahme, dass die Zwischenstufe (s. o.) auch durch das im Überschuss vorhandene **1** oxydiert werden kann, wird durch polarographisch bestimmte Halbstufenpotentiale von **1** und **3** gestützt. Die von *Le Bris* [2] für die Synthese von **4b** angegebenen Methoden – Oxydation in wässriger Lösung – lassen sich auf die in Wasser schwer löslichen Perchlorate **1** nicht anwenden. Ein von *Hünig* [4] für die oxydative Dimerisierung des Trimethylmethyliden-indoleins beschriebenes Verfahren – stark alkalisches Medium – führte hier ebenfalls nicht zum Ziel.

Dehydrostufe. – Die Cyanine **3** lassen sich leicht dehydrieren; z. B. erhält man **5f** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), wenn man eine Lösung von **3f** in Nitromethan mit wenig Trifluoressigsäure versetzt oder eine Lösung von **3f** kurze Zeit mit MnO_2 bei Raumtemperatur rührt. Nach dem Farbumschlag von Blau nach Gelb lässt sich das Diperchlorat **5f** in hohen Ausbeuten isolieren.

Tabelle. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale (δ in ppm, 90 MHz, FT.) für **3f**, **4f** und **5f** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$)

Protonen	4f (CDCl_3)	4f \rightarrow 3f ($\text{CDCl}_3/\text{H}^\oplus$)	3f (CD_3CN)	5f ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{H}^\oplus$)
$\text{H}-\text{C}=\text{C}(2)$	4,90	5,30	5,39	7,49
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$	1,83	2,08	2,08	2,89

Strukturnachweis. – *Elementaranalyse.* Die Analysenergebnisse der Farbstoffe entsprechen den Bruttoformeln für **3** und **4**. – *VIS.-Spektren:* Die Absorptionsmaxima der wasserlöslichen Vergleichssubstanz **4g** ($\text{R}^1 = \text{SO}_3\text{Na}$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) findet man in 0,1N KOH bei 531 nm, in 0,1N HCl bei 641 nm; **4g** ist in protischen Lösungsmitteln, insbesondere in wässrigen Pufferlösungen, nicht stabil. – $^1\text{H-NMR}$.: Charakteristisch für **3**, **4** und **5** sind Singulett-Signale für die Protonen der Methinkette und der Methylgruppen an C(3) der Chinoxalinringe. Infolge der zunehmenden Entschirmung durch die Salzbildung bzw. Dehydrierung verschieben sie sich nach tiefem Feld (*Tabelle*).

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.0930.73 und 2.410-0.75) wird bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *F. Kehrman & J. Messinger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1627 (1892).
- [2] *M. T. Le Bris*, Bull. Soc. chim. France 1970, 2277.
- [3] *D. Schelz & M. Priester*, Helv. 58, 317 (1975).
- [4] *S. Hünig et al.*, Tetrahedron Letters 1971, 1273; Chem. Ber. 104, 913 (1971); Liebigs Ann. Chem. 1975, 2089.