

## Synthesen von Heterocyclen, 146. Mitt.:

Zur Synthese polymerer Indigofarbstoffe mit potentiellen Halbleitereigenschaften\*

Von

**E. Ziegler, Th. Kappe, H. G. Foraita und L. F. Werner**  
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 23. Februar 1970)

Die Darstellung von polymeren Indigofarbstoffen (*PI*) nach dem Verfahren von *Ziegler* und *Kappe*<sup>2, 3</sup> wird beschrieben. Ausgehend von Benzidin (**1 a**) und Tolidin (**1 b**) erhält man so die *PI* **6 a** bzw. **6 b**. In analoger Weise wird aus Tetrahydrochinoxalin (**7**) der N,N'-überbrückte *PI* **12** gewonnen.

*Syntheses of Heterocycles, CXLVI: The Synthesis of Polymeric Indigos with Potential Semiconductor Properties*

The synthesis of polymeric indigos (*PI*) according to the procedure of *Ziegler* and *Kappe*<sup>2, 3</sup> is described. Starting with benzidine (**1 a**) or tolidine (**1 b**) the *PI* **6 a** and **6 b**, resp., are obtained. In a similar way the N,N'-bridged *PI* **12** is synthesized from tetrahydrochinoxaline (**7**).

Durch eine Veröffentlichung von *Liogonkii*, *Zelenetskii* und *Berlin*<sup>1</sup> über einen polymeren Indigofarbstoff, den sie auf konventionellem Wege über ein 5,5'-Düindoxyl gewonnen haben, sehen wir uns veranlaßt, eigene Ergebnisse mitzuteilen, die wir bereits vor 1963 gewonnen und zum Patent<sup>2</sup> angemeldet haben.

Die Herstellung eines polymeren Indigofarbstoffes (*PI*) mit einem konjugierten Doppelbindungssystem schien uns von Interesse, da der Farbstoff in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich sein sollte, die Leukoform jedoch löslich in wäßrigen Alkalien. Die von den russischen Autoren<sup>1</sup> festgestellten Halbleitereigenschaften ihres *PI*

\* Aus den Dissertationen von *H. G. Foraita* und *L. F. Werner*, Universität Graz, Januar bzw. Juni 1963.

<sup>1</sup> *B. I. Liogonkii*, *A. N. Zelenetskii* und *A. A. Berlin*, *J. Polymer Sci.*, Part C **1968** (22), 443.

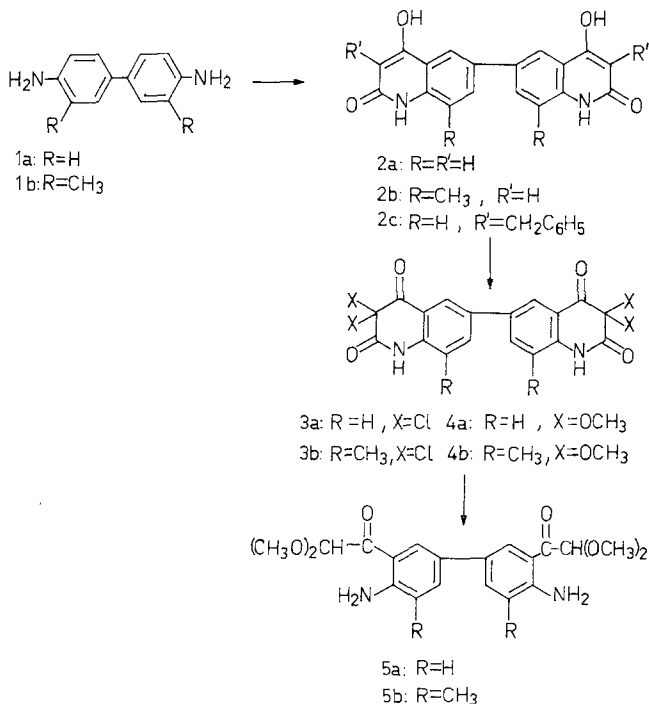
<sup>2</sup> *J. R. Geigy AG* (Erf.: *E. Ziegler* und *Th. Kappe*); Schweiz. Pat. 447 434 vom 6. August 1963, ausg. 29. März 1968; *Chem. Zbl.* **1969/35**, 1768.

<sup>3</sup> *E. Ziegler* und *Th. Kappe*, *Angew. Chem.* **76**, 921 (1964), *Angew. Chem. Internat. Ed.* **3**, 754 (1964); *Mh. Chem.* **96**, 884 (1965); *E. Ziegler*, *H. G. Foraita* und *Th. Kappe*, *Mh. Chem.* **98**, 324 (1967).

(im wesentlichen identisch mit **6 a**) machen diese Substanzklasse nunmehr zusätzlich interessant. Im folgenden soll über die Synthese von drei polymeren Indigofarbstoffen (**6 a**, **6 b** und **12**) nach dem von *Ziegler* und *Kappe*<sup>2, 3</sup> entwickelten Verfahren berichtet werden.

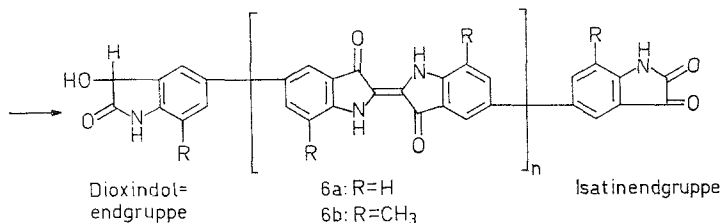
Nach der erwähnten Methode werden aromatische Amine in cyclische Malonylverbindungen übergeführt (z. B. Anilin in 4-Hydroxycarbostyryl), welche durch Chlorierung die entsprechenden Dichlormalonylverbindungen (z. B. 3,3-Dichlor-2,4-dioxo-tetrahydrochinolin) ergeben. Diese sind die eigentlichen Ausgangssubstanzen, da aus ihnen in einem Zuge durch die aufeinanderfolgende Einwirkung von Na-Methylatlösung, wäßr. NaOH und schließlich HCl der indigoide Farbstoff entsteht. Geht man von einem geeigneten aromatischen Diamin aus, so muß zwangsläufig als Endprodukt ein Polyindigo resultieren.

Als brauchbare und leicht zugängliche Ausgangsverbindungen erweisen sich Benzidin (**1 a**) und o-Tolidin (**1 b**). Diese Diaminoverbindungen ergeben, nach der Methode von *Ziegler* und *Gelfert*<sup>4</sup> mit Malonsäure und POCl<sub>3</sub> auf 100° erhitzt, die 4,4'-Dihydroxy-6,6'-bi-carbostyryle **2 a** und **2 b** in guter Ausbeute, jedoch nicht besonders rein. Auf Grund



<sup>4</sup> E. Ziegler und K. Gelfert, Mh. Chem. **90**, 822 (1959).

der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen besteht auch keine Möglichkeit zur Umkristallisation.



Versuche, aus **1 a** mit Benzylmalonsäure-bis-2,4-dichlorphenylester<sup>5</sup> über die Dibenzylverbindung **2 c** zu **2 a** zu gelangen, scheitern an der Unmöglichkeit, **2 c** mit AlCl<sub>3</sub> zu entbenzylisieren<sup>6</sup>. Der Grund hierfür dürfte der hohe Schmp. (380°) und die Schwerlöslichkeit in geschmolzenem AlCl<sub>3</sub> unterhalb der Zersetzungstemp. sein.

Die Chlorierung der Bicarbostyryle **2 a** und **2 b** erfolgt glatt und praktisch quantitativ zu **3 a** und **3 b** sowohl mit Sulfurylchlorid in Dioxan als auch nach dem HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verfahren in Eisessig. Auch der Austausch der Chloratome mit Na-Methylatlösung zu den Ketalen **4 a** und **4 b** verläuft mit überraschend guter Ausbeute (91 bzw. 100% d. Th.). Auf die für 3,3-disubstit. 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinoline charakteristische IR-Absorption<sup>6</sup> (s. Exper. Teil) mit Banden bei 1710 und 1680/cm für **3** und **4** (sowie **9** und **10**) sei besonders hingewiesen.

Die Hydrolyse der Lactambindung und Decarboxylierung zu den entsprechenden Glyoxal-dimethylacetalen **5 a** und **5 b** erfolgt durch Erhitzen der Ketale **4 a** und **4 b** mit verd. NaOH. Mit den Acetalen **5 a** und **5 b** haben wir gewissermaßen die „Monomeren“ für die Herstellung der PI **6 a** und **6 b** in der Hand; sie sind leicht in hoher Reinheit zu erhalten und sehr stabil. Im Gegensatz hierzu hatten die russischen Forscher<sup>1</sup> viele Schwierigkeiten zu überwinden, um zu einheitlichen Zwischenprodukten für die Gewinnung ihres Monomeren (d. h. des Tetraacetylderivates des 5,5'-Biindoxyls) zu gelangen.

Die polymeren Farbstoffe **6 a** und **6 b** werden in üblicher Weise durch Hydrolyse der Acetale **5 a** und **5 b** mit konz. HCl dargestellt. Wie bei der Herstellung des Indigotins nach diesem Verfahren, verläuft auch hier die Reaktion in praktisch quantitativer Ausbeute. Um zu einem möglichst hohen Durchschnitts-Molekulargewicht zu gelangen, empfiehlt es sich, die „Monomeren“ in möglichst hoher Konzentration in einem organischen Lösungsmittel zu lösen, welches auch ein gewisses Lösungsvermögen für den entstehenden indigoiden Farbstoff hat, damit ein allzu rasches

<sup>5</sup> E. Ziegler und H. Junek, Mh. Chem. **90**, 762 (1959).

<sup>6</sup> Th. Kappe, H. Sterk und E. Ziegler, Mh. Chem. **99**, 1950 (1968).

„Herausknallen“ des *PI* unterbleibt. Auf diese Weise soll vermieden werden, daß ein vorzeitiger Kettenabbruch ein Anwachsen des Farbstoffmoleküls unterbindet. Als Lösungsmittel empfehlen sich hierfür Polyglykole, Cellosolve, *DMF* und *DMSO*.

Die Suspension der *PI* in alkal. Medium kann mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  verküpt werden, wobei Lösung eintritt. Durch Luftsauerstoff läßt sich der *PI* wieder zurückgewinnen. Es scheint demnach der Ausdruck „Küpenpolymere“ (vat polymers) für diese neue Substanzklasse gerechtfertigt. Die auch von den russischen Autoren<sup>1</sup> beobachtete Verküpbarkeit der *PI* zu einer alkalilöslichen Leukoform kann möglicherweise zur gelchromatographischen Trennung der erhaltenen Polymeren in Fraktionen mit einigermaßen einheitlichem und definiertem Molekulargewicht herangezogen werden. Versuche in dieser Richtung sind bisher noch nicht unternommen worden.

Auch die Frage nach der Natur der Endgruppen ist noch nicht eindeutig geklärt. Vom chemischen Standpunkt aus ist eine Dioxindolgruppierung am wahrscheinlichsten. Hierfür spricht auch das Auftreten einer deutlichen Absorption im IR bei 1720—1730/cm (Dioxindol: 1720/cm<sup>7</sup>). Auf Grund der leichten Dehydrierbarkeit der Dioxindole mit Luftsauerstoff unter bestimmten Bedingungen<sup>8</sup> ist aber auch mit dem Auftreten von Isatin-endgruppen zu rechnen. Diese sollten allerdings zu noch kürzerwelligen IR-Banden führen, welche in den Spektren unserer *PI* aber nur sehr schwach und nicht eindeutig zu erkennen sind. *Liogonkii* und Mitarb.<sup>1</sup> nehmen jedoch für ihren *PI* die Isatingruppierung als gegeben an; als IR-Endgruppenabsorption finden sie allerdings — wie wir — eine Bande bei 1725/cm.

Abschließend soll noch über die Darstellung eines N,N'-substit. *PI* berichtet werden.

*Friedländer*<sup>9</sup> machte bereits 1912 die überraschende Entdeckung, daß N,N'-Dimethylindigo im Vergleich zum Indigotin unerwartete Eigenschaften aufweist. Hier sei nur der niedrige Schmp. (182°), die Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln, die erhöhte Basizität und die in neuerer Zeit gefundene leichte Umwandlung der *trans*-Form in die *cis*-Form durch Lichteinwirkung<sup>10, 11</sup> erwähnt. Wie vor kurzem<sup>12</sup> gezeigt worden ist, läßt sich das Verfahren von *Ziegler* und *Kappe*<sup>2, 3</sup> auch für die Synthese des N,N'-Dimethylindigos anwenden, allerdings mit schlechterer Ausbeute (etwa 40—50% d. Th.). Eine Untersuchung über die Natur der dabei ent-

<sup>7</sup> *H. Sterk, Th. Kappe* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **99**, 2223 (1968).

<sup>8</sup> *E. Ziegler, Th. Kappe* und *R. Salvador*, Mh. Chem. **94**, 459, 698, 736 (1963).

<sup>9</sup> *L. Ettlinger* und *P. Friedländer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2075 (1912).

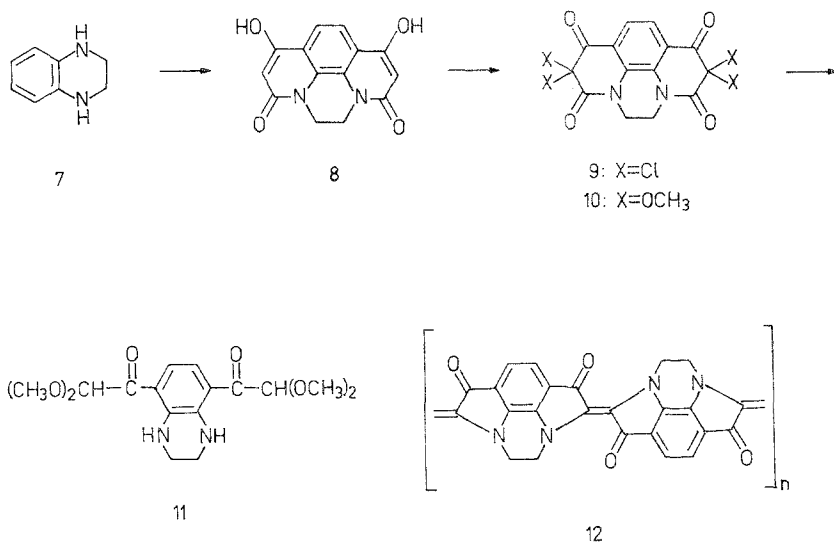
<sup>10</sup> *J. Weinstein* und *G. M. Wyman*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4007 (1956).

<sup>11</sup> *C. R. Giuliano, L. D. Hess* und *J. D. Margerum*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 587 (1968).

<sup>12</sup> *E. Ziegler, L. F. Werner* und *Th. Kappe*, Mh. Chem. **100**, 610 (1969).

stehenden Nebenprodukte wird in der folgenden Mitt.<sup>13</sup> am Beispiel der „1,7,1',7'-Bis-trimethylenindigo“-Synthese ausgeführt.

Auf Grund dieser Ergebnisse<sup>13</sup> ist anzunehmen, daß der aus dem Biacetal **11** durch saure Hydrolyse erhaltene *PI* **12** mit einer gewissen Menge des entsprechenden „Poly-indirubins“ verunreinigt ist. Inwieweit die übrigen Nebenprodukte<sup>13</sup> der Reaktion durch Behandeln des polymeren Farbstoffgemisches mit sied. organ. Lösungsmitteln, wie *DMF*, entfernt werden können (s. Exper. Teil), ist noch offen. Im folgenden soll daher hauptsächlich die Darstellung des „Monomeren“ **11** besprochen werden.



Ausgangssubstanz ist das Tetrahydrochinoxalin (**7**), welches mit Malonsäure und  $\text{POCl}_3$  in 48proz. Ausbeute den Dimalonylheterocyclus **8** gibt. Die Kondensation von **7** mit Malonsäure-bis-2,4-dichlorphenylester liefert ein nicht trennbares Gemisch von **8** mit einem Monomalonylderivat von **7** sowie Pyronverbindungen. Die Chlorierung von **8** (aber auch die des Gemisches) führt zum Tetrachlorderivat **9**, welches sich durch Umkristallisation aus Nitrobenzol gut reinigen läßt. Die weitere Reaktion mit Na-Methylatlösung zur Tetramethoxyverbindung **10** und zum Biacetal **11** verläuft, wie bereits für **4** und **5** beschrieben. Auch das „Monomere“ **11** (rote Nadeln aus verd. Methanol, Schmp. 104°) ist eine stabile, leicht zu reinigende Substanz. Durch Hydrolyse von **11** mit  $\text{HCl}$  erhält man in 90proz. Ausbeute einen braun-schwarzen Farbstoff, der mit heißem *DMF* gereinigt werden kann, und dessen Küpe rot ist.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG, Basel, durchgeführt, wofür wir danken.

<sup>13</sup> Th. Kappe, G. Baxevanidis und E. Ziegler, *Mh. Chem.* **101**, 932 (1970).

### Experimenteller Teil<sup>14</sup>

#### 1. 4,4'-Dihydroxy-6,6'-bi-carbostyryl (2 a)

5 g Benzidin (**1 a**) und 5,2 g Malonsäure verrührt man gut mit 7 ml POCl<sub>3</sub> und erhitzt im offenen Erlenmeyerkolben 45 Min. auf 100°. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 200 ml H<sub>2</sub>O aufgenommen, abgesaugt, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Säuren gewaschen und schließlich mit 150 ml warmer 3*n*-NaOH digeriert. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Aktivkohle entfärbt und in der Hitze mit HCl angesäuert. Die so ausgefällte Substanz ist amorph und nicht umkristallisierbar. Eine Reinigung erfolgt durch Behandeln mit heißen Benzylalkohol und Aceton. Ausb. 9 g (84% d. Th.), Zers. über 350°.

IR: 3600—2700/cm (NH, OH); 1660/cm sehr breit (C=O); 1635/cm (C=C).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 9,72. Gef. N 9,60.

#### 4,4'-Dihydroxy-8,8'-dimethyl-6,6'-bi-carbostyryl (2 b)

Analog aus 3 g o-Tolidin (**1 b**), 2,5 g Malonsäure und 7 ml POCl<sub>3</sub> (20 Min. auf 95—100°). Die amorph anfallende Substanz wird mit sied. Äthanol behandelt. Ausb. 4,5 g (92% d. Th.).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 8,03. Gef. N 7,90.

#### 2. 3,3'-Dibenzyl-4,4'-dihydroxy-6,6'-bi-carbostyryl (2 c)

1,84 g **1 a** werden mit 10 g Benzylmalonsäure-bis-2,4-dichlorphenylester<sup>5</sup> 20 Min. auf 190—200° und anschließend 25 Min. auf 270° erhitzt. Nach dem Erkalten reibt man die erstarrte Schmelze mit Aceton an und kristallisiert aus Benzylalkohol um. Ausb. 4,1 g (82% d. Th.). Farbl. Prismen, Schmp. 380—385° (Zers.).

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 5,60. Gef. N 5,70.

#### 3. 3,3,3',3'-Tetrachlor-6,6'-bi-(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2,4-dion) (3 a)

Zur gut gerührten Aufschlammung von 4,5 g Bi-carbostyryl **2 a** in 60 ml Eisessig fügt man bei 95—100° getrennt und tropfenweise 25 ml konz. HCl und 11 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nach 2stdg. Reaktionszeit wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral („WOELM“, Aktivitätsstufe I) mit Aceton als Elutionsmittel. Ausb. 6,0 g (96% d. Th.). Gelbe Nadeln, die aus viel Äthanol umkristallisiert werden können. Schmp. über 400°.

IR: 1715/cm (C=O an C-4); 1680/cm (C=O an C-2); 3200/cm (NH).

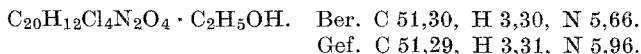
C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 47,18, H 1,80, N 6,11.  
Gef. C 47,41, H 1,99, N 6,08.

#### 4. 3,3,3',3'-Tetrachlor-8,8'-dimethyl-6,6'-bi-(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2,4-dion) (3 b)

2 g Bi-carbostyryl **2 b** werden in 25 ml Dioxan aufgeschlammmt und unter Rühren mit 3 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Man erhitzt 5 Min. auf 60° und trägt die entstandene Lösung in Eiswasser ein. Das anfallende gelbe Öl erstarrt nach

<sup>14</sup> Die IR-Spektren sind in KBr aufgenommen worden.

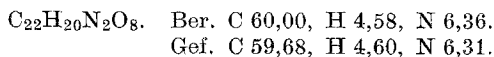
einiger Zeit und wird nach dem Absaugen und Trocknen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (Elutionsmittel: Aceton—Methanol). Umkristallisation aus Äthanol liefert gelbe Nadeln, die 1 Mol Kristallalkohol enthalten. Ausb. 3,5 g, Schmp. über  $400^\circ$ .



5. *3,3,3',3'-Tetramethoxy-6,6'-bi-(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2,4-dion)* (**4 a**)

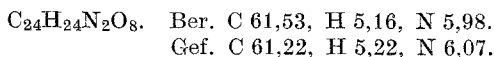
Zur Lösung von 0,15 g Na in 15 ml absol. Methanol fügt man 1,0 g der Tetrachlorverb. **3 a** und erhitzt 10 Min. auf  $60^\circ$ . Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionsmischung in 100 ml mit HCl angesäuertes Eiswasser. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol angerieben und an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Aceton als Elutionsmittel chromatographiert. Die so gereinigte Verbindung ist in Aceton schwer löslich und kristallisiert in hellgelben Nadeln aus. Ausb. 0,85 g (91% d. Th.), Schmp. über  $400^\circ$  (aus Eisessig).

IR: 3200/cm (NH); 2940/cm ( $\text{CH}_3$ ); 1710/cm (C=O an C-4); 1680/cm (C=O an C-2).



*3,3,3',3'-Tetramethoxy-8,8'-dimethyl-6,6'-bi-(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2,4-dion)* (**4 b**)

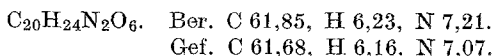
Analog aus der Tetrachlorverb. **3 b**. Hellgelbe Prismen aus Äthanol, Schmp. über  $400^\circ$ . Die Ausb. ist praktisch quantitativ.



6. *5,5'-Bi-(2-amino-phenylglyoxal-dimethylacetal)* (**5 a**)

2 g Tetrachlorverb. **3 a** werden in 10 ml absol. Methanol aufgeschlämmt und unter Umrühren zu 15 ml 20proz. Na-Methylatlösung gegeben. Man erhitzt 10 Min. unter Rückfluß auf  $60^\circ$ , fügt 50 ml 1*n*-NaOH hinzu und destilliert Methanol-Wasser über eine kurze Kolonne ab. Nachdem die Siedetemp. auf  $100^\circ$  gestiegen ist, fügt man noch 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu. Die Spaltung zum Acetal ist nach 90 Min. beendet. Das in der Kälte erstarrende Öl wird mit wenig Methanol angerieben und mit Aceton als Solvens an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Ausb. 1,55 g (91% d. Th.). Gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp.  $153\text{—}155^\circ$  (Zers.).

IR: 3440, 3330/cm ( $\text{NH}_2$ ); 2800—3000/cm ( $\text{CH}_3$ ); 1645, sh 1650/cm (C=O).



7. *Polyindigo 6 a*

Der Farbstoff wird auf die übliche Weise durch Hydrolyse des Acetals **5 a** mit konz. HCl dargestellt. Um zu einem möglichst hohen Durchschnittsmolekulargewicht zu gelangen, empfiehlt es sich, die auf S. 925 genannten Bedingungen zu wählen. Der Polyindigo ist in Luft stabil bis über  $350^\circ$ .

IR: 3350/cm (NH); 1725/cm (Dioxindolendgruppe); 1660/cm (Endgruppe?); 1610/cm (C=O Indigo).

Die Suspension von **6 a** in alkal. Medium kann mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  verküpt werden, wobei Lösung eintritt. Mit Luftsauerstoff erhält man den *PI* zurück.

Eine Gewinnung von **6 a** nach dem „Eintopfverfahren“<sup>2, 3</sup> aus der Tetrachlorverbindung **3 a** ist möglich und wird bei *Foraita*<sup>15</sup> beschrieben.

#### 8. Polyindigo **6 b** aus der Tetramethoxyverbindung **4 b**

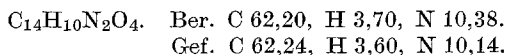
0,5 g **4 b** werden mit 1 g NaOH in 50 ml 50proz. Methanol 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach destilliert man über eine kurze Kolonne Methanol-Wasser ab, bis die Siedetemp.  $100^\circ$  beträgt, und erhitzt eine weitere Stunde. Das beim Abkühlen erstarrende Öl (**5 b**) wird mit Methanol angerieben und aus Methanol umkristallisiert. (Eine Reinigung kann auch durch Chromatographie an Magnesiumtrisilikat mit  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$  erfolgen.)

Der Indigo **6 b** wird durch Zugabe von konz. HCl zu einer sied. Lösung des Acetals **5 b** in Isopropylalkohol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel hergestellt.

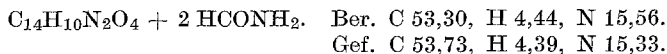
IR: 3500—3100/cm (NH); 2910/cm ( $\text{CH}_3$ ); 1725/cm (Dioxindolendgruppe); 1660—1650/cm (Endgruppe?); 1610/cm (Indigo C=O).

#### 9. 1,10-Dihydroxy-3,5,6,8-tetrahydro-pyrazino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]-phenanthrolin-3,8-dion (**8**)

Ein inniges Gemisch aus 10 g Tetrahydrochinoxalin (**7**), 20 g Malonsäure und 30 ml  $\text{POCl}_3$  erhitzt man 15 Min. auf  $85\text{--}90^\circ$ . Unter Aufbrausen entsteht eine goldgelbe Schmelze, die am Ende der Reaktion erstarrt. Es wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, abgesaugt und aus NaOH/HCl umgefällt. Das Rohprodukt liefert, aus Eisessig oder Chlorbenzol, schwach gelbe Stäbchen, Schmp.  $278^\circ$ . Ausb. 9,5 g (48% d. Th.).



Beim Umkristallisieren aus Formamid erhält man ein gelbes, feinkristallines 1:2-Addukt. Zers. bei  $400^\circ$ .



#### 10. 2,2,9,9-Tetrachlor-1,3,8,10-tetraoxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-pyrazino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin (**9**)

##### a) Aus **8** mit $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

8 g **8** werden in 120 ml Dioxan aufgeschlämmt und in der Hitze tropfenweise mit 15 ml  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Abscheidung des kristallinen Reaktionsproduktes durch Zusatz von 600 ml Eiswasser vervollständigt. Aus Nitrobenzol orangefarbene Blättchen, Schmp.  $360^\circ$  (Zers.), Ausb. 6,0 g (50% d. Th.).

##### b) Durch Chlorierung eines Gemisches von Mono- und Dimalonylverbindung des Tetrahydrochinoxalins **7** nach dem HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verfahren

Erhitzt man 10 g **7** mit 60 g Malonsäure-bis-2,4-dichlorphenylester 45 Min. auf  $210^\circ$ , so erhält man ein gelbes, kristallines Produkt, welches sich

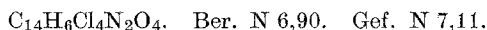
<sup>15</sup> H. G. Foraita, Dissertat. Univ. Graz, 1963, S. 98—99.



nach dem Anreiben mit Äthanol gut aus Chlorbenzol umkristallisieren läßt. Es handelt sich hierbei um ein Gemisch von Mono- und Dimalonylverbindungen des Tetrahydrochinoxalins sowie Pyronoderivaten, das bei etwa 260° schmilzt. Ausb. 18 g.

7 g dieses Gemisches werden in 150 ml siedendem Eisessig tropfenweise mit 70 ml konz. HCl und 65 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein roter Kristallbrei ab. Aus Nitrobenzol 3,3 g **9**, Schmp. 360° (Zers.).

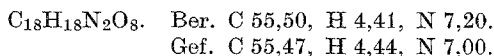
IR: 1715/cm (C=O an C-1 und C-10); 1685—1675/cm (C=O an C-3 und C-8).



11. *2,2,9,9-Tetramethoxy-1,3,8,10-tetraoxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-pyrazino[1,2,3,4-lmn][1,10]phenanthrolin (10)*

6 g Tetrachlorverb. **9** werden in 50 ml absol. Methanol aufgeschlämmt, zu einer Lösung von 2 g Na in 30 ml Methanol gegossen und 5 Min. auf 50° erwärmt. Die abgekühlte Lösung rührt man in ein Gemisch aus 40 ml konz. HCl und 800 ml Eiswasser ein, saugt die ausgefallene Substanz **10** ab und gewinnt eine weitere Menge durch Einengen der wäßr. Mutterlauge am Rotationsverdampfer. Ausb. 3,4 g (60% d. Th.), nach Anreiben mit Methanol und Benzol. Aus Nitrobenzol gelbe Stäbchen, Schmp. 293—295°.

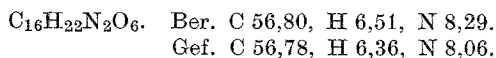
IR: 3000—2800/cm (CH<sub>3</sub>); 1715/cm (C=O an C-1 und C-10); 1685/cm (C=O an C-3 und C-8).



12. *1,2,3,4-Tetrahydrochinoxalin-5,8-bis-glyoxaldimethylacetal (11)*

2 g **10** werden in 25 ml 2*n*-NaOH 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Zu Beginn der Reaktion entsteht eine rote Lösung, aus der sich langsam ein Öl abscheidet, welches beim Abkühlen erstarrt. Das Diacetal **11** wird der wäßr. Phase durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Aus Methanol/Wasser (1 : 1) lange, rote Nadeln, Schmp. 104°. Ausb. 1,2 g (70% d. Th.).

IR: 3280/cm (NH); 3000—2800/cm (CH<sub>3</sub>); 1630/cm (C=O).



13. *Polyindigo 12*

Durch Hydrolyse des Diacetals **11** mit konz. HCl erhält man einen braunschwarzen Farbstoff, der zur Reinigung mit Wasser, Äthanol und schließlich mit heißem DMF behandelt wird. Ausb. etwa 90% d. Th. Zers. über 450°. Die Küpe in alkalischer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung ist rot.

