270. Kreuzkonjugierte Cyanine und Merocyanine aus Salzen 1-substituierter 2,3-Dimethylchinoxaline

1. Mitteilung[1])

Über die Isolierung der Farbbasen nach spontaner Umwandlung und nach Oxydation der Reaktanten mit Kupfer(II)acetat oder Silberoxid

von **Dieter Schelz**

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

(3. VII. 81)

Cross-conjugated Cyanines and Merocyanines, Obtained from Salts of 1-Substituted 2,3-Dimethylquinoxalines

1. Communication[1])

On the Isolation of the Dye Bases Formed upon a Spontaneous Reaction on upon Oxidation of the Reactants with Copper(II) Acetate or Silver Oxide

Summary

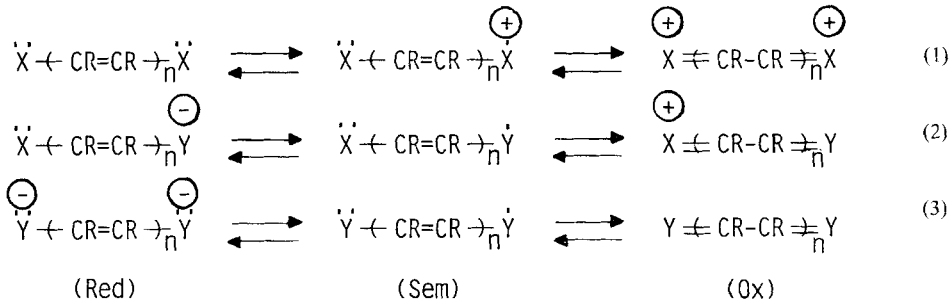
Quaternary salts of 2,3-dimethylquinoxalines **1** – in some cases in the presence of the methylidene bases **2** – yield, on dissolving in dimethyl sulfoxide or dimethylformamide, the dye bases **3** in a spontaneous reaction. Higher yields of **3** are obtained by oxidation of **1**, **2** or **1/2** with copper (II) acetate or silver oxide. VIS. and ^{1}H-NMR. spectra of the dyes are given. Their structural relationship to *Hünig*'s [2] [8] two-step-redox systems is discussed.

Über ein allgemeines Strukturprinzip für organische Verbindungen, die zur zweistufigen Elektronenübertragung befähigt sind, wurde 1978 von *Deuchert & Hünig* zusammenfassend berichtet [2]. Aufbauend auf einer Ableitung von *Weitz* [3] [4] wurde von diesen Autoren die den *Gleichungen 1–3* entsprechende Gesetzmässigkeit formuliert [2] [5] [6]: «Reversible Redoxreaktionen unter Übertragung von zwei Elektronen in zwei getrennten Schritten sind an Verbindungen zu erwarten, bei denen die Endgruppen X und Y in der reduzierten Form (Red) 1.) über ungebundene Elektronenpaare oder π-Systeme verfügen und 2.) über Vinylengruppen (n = 0, 1, 2 ...) miteinander verbunden sind.»

Durch Verknüpfung zweier durch *Gleichung 1* gegebener Strukturen erhielten *Hünig & Horner* ein fünfgliedriges Redoxsystem mit ungewöhnlichen Eigenschaf-

[1]) Vorläufige Mitteilung siehe [1].

0018-019X/81/8/2665-16$01.00/0 © 1981 Schweizerische Chemische Gesellschaft



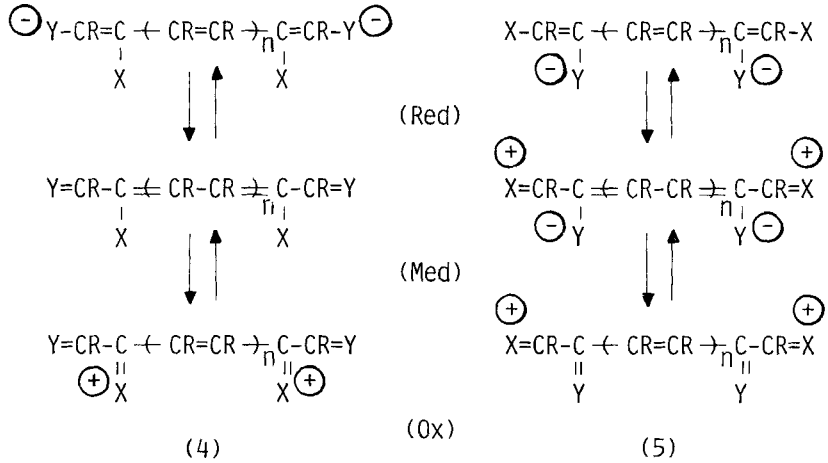
(1)

(2)

(3)

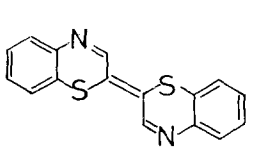
R = H, $-\overset{|}{C}=$, *etc.*

ten – alle Redoxschritte sind reine Elektronenübertragungen – und einem hochsymmetrischen doppelt kreuzkonjugierten Cyaninfarbstoff als mittlerer Oxydationsform [7] [8]. Durch Abwandeln dieses Verknüpfungsprinzips sollte man unter anderm zu den potentiell höherstufigen Redoxsystemen der *Gleichungen 4* und *5* gelangen, wobei in den mittleren Oxydationsformen (Med) der *Gleichung 4* ein allgemeines Strukturprinzip (vinyloger, wenn $n > 0$) indigoider Farbstoffe zu erkennen ist (vgl. [32]).

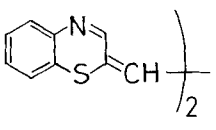


Mit den Beispielen I [9], II [10] und III [11] sind heterocyclische Farbsysteme gefunden worden, die sich im erweiterten Sinn den indigoiden Farbstoffen zurechnen lassen (Thioindigoimide mit cyclisch eingebauter Imidfunktion). Auch entsprechende Oxazinderivate wurden beschrieben [10] [12].

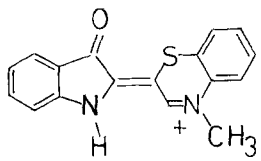
Da Radikalformen Sem_K^- sowohl von Indigo [13] [14] wie von Dehydroindigo [15] bekannt sind, darf das System Leukoindigo-Indigo-Dehydroindigo als ein vergleichbares, mehrstufiges Redoxsystem angesehen werden; allerdings sind hier Elektronenübertragungen mit Protonenübertragungen gekoppelt. Unter diesen Voraussetzungen scheint es von Nutzen, auch die Beispiele I–III und andere analoge Strukturen als Glieder potentiell mehrstufiger Systeme auf ihr Redoxverhalten zu untersuchen.



I

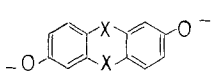


II



III

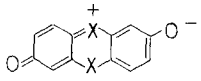
Auch andersartige Verknüpfungen zweier durch *Gl. 1* bis *3* gegebener Teilsysteme sind denkbar. Das Beispiel IV lässt sich formal durch Verknüpfung zweier Bausteine vom Typ der Aminophenolate aufbauen, von deren zugehörigen Neutralradikalen ausführliche ESR.-Untersuchungen vorliegen [16]. Vom Beispiel V, das sich aus der formalen Verknüpfung zweier analoger Thiophenole ergibt, ist jedoch nur 9,10-Dithianthracen-2,7-diol – die zur Form (Red) konjugate Säure – beschrieben und auf ihr Redoxverhalten untersucht worden [17] [18]; zum Beispiel IV fehlt bisher ein präparativer Zugang [19].



(Red)

IV X = N–CH_3

V X = S



(Med)

IV, V

«mesoionische Chinone»

In der vorliegenden Mitteilung soll zunächst über die Synthese der Farbbasen **3** und deren spektroskopische Charakterisierung, in späteren Veröffentlichungen unter anderem über deren Indikatoreigenschaften und Redoxverhalten berichtet werden.

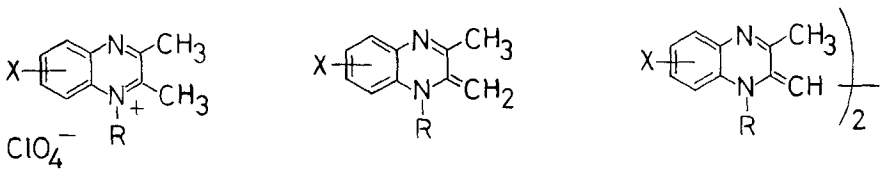
Synthese der Farbbasen 3. – Die Farbbasen **3** lassen sich formal durch eine oxydative Dimerisierung der Methylidenbasen **2** aufbauen. Nachdem für andere Untersuchungen – vgl. z. B. [30] – eine Reihe neuer Verbindungen vom Typ **1** und **2** gewonnen worden waren, schien es lohnend, diese auch für Eignung zur Synthese der Farbbasen **3** zu testen.

Da sich die Salze **1** im Vergleich zu **2** in der Regel als die lagerbeständigere Form erwiesen haben [20] [21], wurden zur Synthese anderer, z. T. neuartiger Farbstoffe die Basen **2** mittels Hilfsbase erst im Reaktionsgemisch aus **1** freigesetzt. Bei diesen Umsetzungen – insbesondere solchen mit Chinonen – hatten die Methylidenbasen **2** hohe Nucleophilie gezeigt [19]; nach einem Konzept von *Viehe* [22] sollten sie als geminal *c,d*-substituierte[2]) Olefine darüber hinaus radikophile Eigenschaften besitzen.

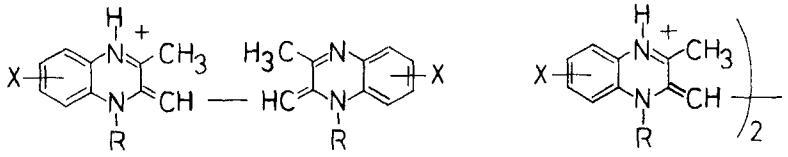
Spontane Umwandlungen von **1** *und* **2** *in* **3**, **4** *und* **5**. Wie früher mitgeteilt [1], zeigen quartäre Salze 1-substituierter 2,3-Dimethylchinoxaline **1** eine bemerkenswerte Instabilität in Lösung, indem sie sich spontan in die Farbstoffe **3**, **4** oder **5** umwandeln. Infolge einer Basenempfindlichkeit der Salze **1** macht sich diese Umwandlung bereits bei der Synthese der reaktiveren Vertreter vom Typ **1** (mit Akzeptorsubstituenten X) aus **6** und Biacetyl als störende Folgereaktion bemerkbar, insbesondere wenn die Umsetzung bei ungenügender Acidität des Reaktionsmediums erfolgt [21]. Eine analoge Säureempfindlichkeit ist bei der Synthese der konjugaten Methylidenbasen **2** zu beachten, deren Lagerbeständigkeit im Gegensatz zu der der Salze **1** mit zunehmendem Donorcharakter der Substituenten X abnimmt [21].

---

[2]) *c,d*-Substitution = Substitution mit *capto-dativen* Substituenten (*c* = Elektronenakzeptoren, *d* = Elektronendonatoren).



1 **2** **3**



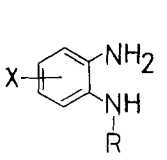
4 **5**

Le Bris [23] isolierte neben **7** die erste Farbbase **3p** (X = H, R = CH_3) nach Einwirkung stöchiometrischer Mengen Natriumacetat auf eine wässerige Lösung des 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-methylsulfats. Da zur Isolierung der Base **2p** ein erheblich höherer pH-Wert erforderlich ist [20] [24], dürfte die Farbstoffbildung bevorzugt oder ausschliesslich unter Bedingungen erfolgen, unter denen **1** und **2** im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Diese Annahme wird durch weitere Befunde gestützt. So zeigte sich bei pK'-Bestimmungen des Gleichgewichts **1** ⇌ **2** an *N*-Cyclohexylderivaten [25], dass Lösungen von **1** oder **2** in wässerig-methanolischen Pufferlösungen im Bereich pH′ ≅ pK' nur begrenzte Zeit haltbar sind, dies trotz hoher Verdünnung und der ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeit [1] der Farbstoffbildung. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich schliesslich auch der Einfluss der Substituenten X und R auf die Farbstoffbildung besser verstehen: ihre Wirkung ist indirekt, indem sie die Bildung von **3**, **4** oder **5** über die Beeinflussung eines vorgelagerten Säure-Base-Gleichgewichtes steuern.

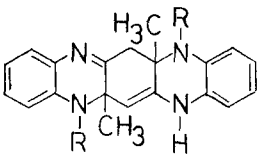
In der Regel genügte die Einwirkung aprotisch polarer Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid auf **1**, um nach alkalischer Aufarbeitung die Farbbasen **3** in Ausbeuten um 30% (maximal 50%) zu isolieren. Salze **1** mit Donorsubstituenten, z. B. **1q** (X = 6,7-$(CH_3)_2$; R = CH_3), waren jedoch in diesen Lösungsmitteln stabil, so dass Ansätze mit Salz **1** und konjugater Base **2** erforderlich wurden. In anderen Fällen führte die separate Zugabe von **2** zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Die Variation der Reaktionsbedingungen (Reaktionsdauer, Lösungsmittel, Konzentration) und Aufarbeitungsmethode blieben nicht ohne Einfluss auf die erzielte Ausbeute. Umsetzungen in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid mussten in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden; Erhitzen führte meistens zu nicht identifizierten Umwandlungsprodukten.

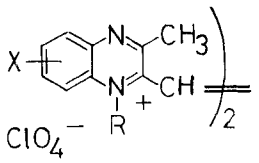
Auch die Basen **2** neigten zu spontanen Umwandlungen, z. B. beim Erhitzen von Lösungen in Eisessig/Alkohol; in diesen Fällen kristallisierten häufig unmittelbar die Farbbasen **3**.



6



7



8

Umsetzungen von **1** *und* **2** *unter Zugabe externer Oxydationsmittel.* Da die Umwandlung von **1** oder **2** in **3** bzw. **5** formal einer oxydativen Dimerisierung entspricht, sollte sich die Ausbeute durch Zusatz externer Oxydationsmittel erhöhen lassen. Es zeigte sich jedoch, dass bezüglich Auswahl und Dosierung des Oxydationsmittels folgende Aspekte von Bedeutung sind:

1) Die Umsetzungen müssen unter Bedingungen durchgeführt werden, die denen der oben beschriebenen spontanen Umwandlungen vergleichbar sind. In stark basischem oder stark saurem Reaktionsmedium liess sich keine Farbstoffbildung beobachten;

2) Nebenprodukte wie das bereits erwähnte Dihydrochinoxalinophenazin **7** sollten – zumindest gegenüber milden Oxydationsmitteln – nicht reduzierend wirken;

3) Heterocyclische Quartärsalze sind als milde Oxydationsmittel bekannt (vgl. z. B. [26]); die quartären Salze **1** können deshalb mit den externen Oxydationsmitteln konkurrieren;

4) Unter bestimmten Voraussetzungen kann auch das als Lösungsmittel verwendete Dimethylsulfoxid als Oxydationsmittel wirken [27];

5) Die gewünschten Produkte sind – wie eingangs erläutert – als mittlere Oxydationsformen (Med) eines potentiell mehrstufigen Redoxsystems anzusehen. Überdosierung von Oxydationsmitteln wird daher in der Regel die Ausbeute an Farbbasen **3** zugunsten von Folgeprodukten (z. B. **8**) vermindern.

Unter diesen Voraussetzungen kann eine optimale Dosierung des Oxydationsmittels nur empirisch ermittelt werden. Als besonders geeignet erwiesen sich milde Oxydationsmittel, die zusätzlich die Funktion einer Hilfsbase übernehmen.

Oxydationen mit Silberoxid wurden in der Regel in Dimethylformamid durchgeführt; protische Lösungsmittel, insbesondere Wasser, erwiesen sich zur Oxydation der schwer löslichen Perchlorate als ungeeignet (vgl. [23]). Die Ausbeuten an **3** waren in der Regel besser als bei den spontanen Umwandlungen; ein anfänglich geäusserter Optimismus hinsichtlich der Anwendungsbreite dieser Methode [1] hat sich jedoch insofern als voreilig erwiesen, als sich die Ausbeuten mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Substituenten X vermindern (s. *Tab. 1*).

Oxydation mit Kupfer(II)acetat. Als besonders günstig erwies sich die Umsetzung der Vorstufen **1** und **2** mit Kupfer(II)acetat in Acetonitril, die folgende Vorteile gegenüber der Oxydation mit Silberoxid in Dimethylformamid aufweist:

1) Die Reaktionsdauer wurde durch Reaktionstemperaturen von 80–90° drastisch reduziert;

2) Kupfer(II)acetat ist im Reaktionsmedium besser löslich und kann somit wirksamer mit noch nicht umgesetztem **1** um die Oxydation der postulierten Zwischenstufe [1] konkurrieren;

3) Durch die Wahl des milderen Oxydationsmittels dürften Überoxydationen (zu **8** und Folgeprodukten) in der Regel ausbleiben;

4) Bei geeigneter Reaktionsführung (Einwaage von **1** und **2** oder Zusatz weiterer Hilfsbase) kristallisierten die im Reaktionsmedium schwer löslichen Farbbasen **3** direkt aus;

5) Das gebildete Kupfer(I)-Salz und die meisten Nebenprodukte blieben in Lösung; abgesehen von Lösungsmitteleinschlüssen fiel das Rohprodukt meist nach Waschen mit Ammoniaklösung und Acetonitril analysenrein an;

6) Von wenigen Ausnahmen abgesehen, wurden Ausbeuten um oder über 50% erzielt; weitere Optimierungen dürften durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses der Reaktanten noch möglich sein.

7) Die Anwendungsbreite ist grösser: es liessen sich alle beschriebenen *N*-Phenylderivate **1** und die *N*-Methylderivate **1** mit X = Akzeptorsubstituent umsetzen. Zusätzlich gelang die Synthese eines 1,3-Diphenylderivates **3m**.

Tabelle 1. *Übersicht über die Ausbeuten an Farbbasen* **3** *nach Oxydation mit Kupfer(II)acetat, Silberoxid bzw. nach spontaner Umwandlung isolierter oder nicht isolierter Reaktanten* **1**

Nr.	X	R	Ausbeuten [%] an **3**			
			Cu(II)acetat-Oxydation	Silberoxid-Oxydation	spontane Umwandlung	aus Diamin **6** und Biacetyl
3a	6-NO_2	C_6H_5	60	–	–	72 [28]
3b	6-CN	C_6H_5	59	20	–	–
3c	6-SO_2CH_3	C_6H_5	46	23	–	–
3d	6-CF_3	C_6H_5	55	–	25	–
3e	6-COOEt	C_6H_5	58	–	–	–
3f	6-Br	C_6H_5	48	30	–	–
3g	6-Cl	C_6H_5	50	45	31	–
3h	H	C_6H_5	63	–	37	–
3i	6-CH_3	C_6H_5	54	34	–	–
3j	6-OCH_3	C_6H_5	66	38	–	–
3k	8-Aza[a])	C_6H_5	46	20	–	–
3l	H	*p*-Cl-C_6H_4	36	50	47	18
3m	3-C_6H_5[b])	*p*-Cl-C_6H_4	17	–	–	–
3n	6-NO_2	CH_3	65	–	–	22
3o	6,7-Cl_2	CH_3	47	–	37	–
3p	H	CH_3	–	–	46	–
3q	6,7-$(CH_3)_2$	CH_3	–	–	24	–

[a]) In Formel **1** ist HC(8) durch N zu ersetzen.
[b]) In Formel **1** ist die Methylgruppe an C(3) durch C_6H_5 zu ersetzen.

Eigenschaften der Farbbasen 3. – Die kristallinen Farbbasen **3** sind stabil und unbegrenzt lagerbeständig: in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Dimethylformamid sind sie mässig löslich, in Acetonitril, Aceton und protischen Lösungsmitteln in der Regel schwer- oder unlöslich. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die himbeerroten Lösungen von **3** ebenfalls stabil. Zugabe von Säure bewirkt einen

Farbumschlag nach blau, der in der Regel von einem mehr oder weniger raschen Ausblassen der Farbe gefolgt wird. Auch DC.-Flecken auf Kieselgel erleiden – Licht und Luft ausgesetzt – allmählich einen Farbumschlag nach gelb, wobei die Ausbleichgeschwindigkeit mit steigendem Donorcharakter des Substituenten X zunimmt. An DC.-Flecken der Farbbase **3j** ($X = CH_3O$, $R = C_6H_5$) liess sich beobachten, dass bei der Umwandlung tieffarbige Zwischenstufen durchlaufen werden.

UV./VIS.-Spektren. Die UV./VIS.-Spektren (DMF) der Farbbasen **3** zeigen keinen – im Sinne einer *Hammett*-Korrelation – gleichförmigen Einfluss der Substituenten auf die Lage der Absorptionsmaxima: (+ *M*)-Substituenten (CH_3O, CH_3, Cl, Br) verschieben die langwellige Absorptionsbande der Farbbasen **3** bathochrom, während der Einfluss der restlichen Substituenten gering ist *(Tab. 2)*.

Bis auf zwei Beispiele (begrenzte Löslichkeit) liessen sich die Spektren hinsichtlich des Extinktionskoeffizienten quantitativ auswerten. Nach mehrstündigem Stehenlassen der Lösungen wurde gelegentlich (Beispiele **3** mit X = Akzeptorsubstituent) eine geringe Abnahme des Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bande registriert.

Tabelle 2. *UV./VIS.-Spektren der Farbbasen* **3**

Nr.	X	R	λ[nm]	(log ε	[l mol^{-1} cm^{-1}])	Lösungsmittel[a])	
3a	6-NO_2	C_6H_5	533 (4,49)	385 (4,03)	267 (4,26)	1	
3b	6-CN	C_6H_5	525 (4,39)	407 (4,29)	297 (4,28)	1	
3c	6-SO_2CH_3	C_6H_5	523 (4,41)	392 (4,31)	292 (4,25)	1	
3d	6-CF_3	C_6H_5	523 (4,26)	365 (4,17)	290 (4,26)	1	
3e	6-COOEt	C_6H_5	522 (4,38)	422 (4,27)	298 (4,29)	1	
3f	6-Br	C_6H_5	542	358	300	1	A
			545 (4,46)	360 (4,24)	305 (4,35)	2	
3g	6-Cl	C_6H_5	542 (4,29)	358 (4,13)	300 (4,27)	1	
3h	H	C_6H_5	526 (4,40)	345 (4,15)	291 (4,34)	1	
3i	6-CH_3	C_6H_5	540 (4,35)	340 (4,11)	298 (4,31)	1	
3j	6-OCH_3	C_6H_5	560 (4,33)	350 (S)	310 (4,33)	1	
3k	8-Aza[b])	C_6H_5	523 (4,33)	343 (4,05)	283 (4,14)	1	
3l	H	*p*-Cl-C_6H_4	526 (4,28)	343 (4,06)	288 (4,24)	1	
3m	3-C_6H_5[c])	*p*-Cl-C_6H_4	532	375	265	1	A
			541 (4,08)	366 (3,97)	306 (S)	3	
3n	6-NO_2	CH_3	534 (4,55)	335 (3,99)	270 (4,16)	1	
3o	6,7-Cl_2	CH_3	525 (4,15)	363 (4,23)	265 (4,32)	1	
			525 (4,24)	360 (4,24)	300 (4,37)	3	
3p	H	CH_3	520 (4,41)	342 (4,20)	291 (4,28)	4	B
3q	6,7-$(CH_3)_2$	CH_3	525 (4,50)	350 (4,25)	295 (4,35)	1	

a) 1 = Dimethylformamid, 2 = Dichlormethan, 3 = Chloroform, 4 = Äthanol. A = begrenzte Löslichkeit, B = nach [23].
b) Vgl. Fussnote a in *Tab. 1.*
c) Vgl. Fussnote b in *Tab. 1.*

^{1}H-NMR.-Spektren. Die ^{1}H-NMR.-Spektren ($CDCl_3$) der Farbbasen **3** sind in *Tabelle 3* zusammengefasst. Lediglich bei **3n** scheiterte die Aufnahme eines Spektrums an zu geringer Löslichkeit in neutralen Lösungsmitteln (Spektrum in Trifluoressigsäure s. [29]). Die Signale von **3i** und **3j** waren – wahrscheinlich infolge partieller Oxydation – gestört, ein Effekt, der sich durch Zugabe von Base unterdrücken liess *(Tab. 3)*.

Der Einfluss des *N*-Phenylsubstituenten auf die Signallage benachbarter Protonen lässt sich wie im Fall der Reaktanten **1** [21] durch zwei gegenläufige Effekte erklären, wobei der Einfluss des Anisotropieeffektes überwiegt, der die Signallagen benachbarter Protonen nach höherem Feld verschiebt. Er wird durch Vergleich der *N*-Phenylderivate **3** mit *N*-Methylderivaten **3** deutlich. Betroffen sind die Signallagen von H–C(8), HC=C(2) und H_3C–C(3). Der starke Einfluss auf H_3C–C(3) lässt sich nur durch Konformationen erklären, welche eine räumliche Nachbarschaft je eines dieser Methylsubstituenten des ersten mit je einem Phenylsubstituenten des zweiten Chinoxalinrestes zulassen; d. h., die beiden Molekelhälften müssen bezüglich der zentralen Bindung eine *trans*-Konfiguration einnehmen.

Der Einfluss der Substituenten X auf die Signallagen von H–C(8), HC=C(2) und H_3C–C(3) ist gering; stärker betroffen werden nur Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft der Substituenten.

Tabelle 3. *FT.-^{1}H-NMR.-Spektren (90 MHz) der Farbbasen* **3** *in Deuteriochloroform*

Nr.	X	R	Chemische Verschiebung [ppm][a]							
			H_3C– C(3)	H_3C– N(1)	HC= C(2)	H– C(8)	H– C(7)	H– C(5)	Übrige arom. H	H-Atome in X
3a	6-NO_2	C_6H_5	1,71	–	4,95	6,30	7,76	8,10	7,2–7,8	–
3b	6-CN	C_6H_5	1,69	–	4,90	6,31	(7,0	bis	7,8)	–
3c	6-SO_2CH_3	C_6H_5	1,70	–	4,92	6,38	7,74	(7,2 bis	7,8)	2,97
3d	6-CF_3	C_6H_5	1,70	–	4,90	6,37	(6,9	bis	7,8)	–
3e	6-COOEt	C_6H_5	1,71	–	4,90	6,33	(7,2)	7,91	(bis 7,8)	4,29/1,33
3f	6-Br	C_6H_5	1,69	–	4,86	6,22	(6,6	bis	7,6)	–
3g	6-Cl	C_6H_5	1,70	–	4,87	6,27	(6,7	bis	7,6)	–
3h	H	C_6H_5	1,73	–	4,88	6,39	(6,8	bis	7,6)	–
3i[b]	6-CH_3	C_6H_5	1,71	–	4,86	6,29	6,69	7,05	7,2–7,6	2,23
3j[c]	6-OCH_3	C_6H_5	1,73	–	4,88	(6,2 bis	6,7)	6,82	7,2–7,6	3,73
3k	8-Aza[d]	C_6H_5	1,76	–	5,03	6,79[e]	(7,3)	7,90	(bis 7,6)	–
3l	H	*p*-Cl-C_6H_4	1,82	–	4,87	(6,8		bis	7,7)	–
3m	3-C_6H_5[f]	*p*-Cl-C_6H_4	–	–	5,20	6,42	(6,7	bis	7,6)	–
3o	6,7-Cl_2	CH_3	2,33	3,40	5,77	6,84	–	7,38	–	–
3p[g]	H	CH_3	2,35	3,40	5,75	(6,6	bis	7,5)	–	–
3q	6,7-$(CH_3)_2$	CH_3	2,32	3,32	5,72	6,55	–	7,10	–	2,27/2,22

[a]) Interner Standard Tetramethylsilan (=0 ppm). [b]) In Anwesenheit von wenig C_5D_5N. [c]) In Anwesenheit von wenig NaOD/D_2O. [d]) Vgl. Fussnote a in *Tab. 1.* [e]) H–C(6). [f]) Vgl. Fussnote b in *Tab. 1.* [g]) Nach [23].

Massenspektren. Die Charakterisierung der Farbbasen durch Massenspektren wurde auf die zwei *N*-Phenylderivate **3a** und **3h** beschränkt *(Tab. 4).*

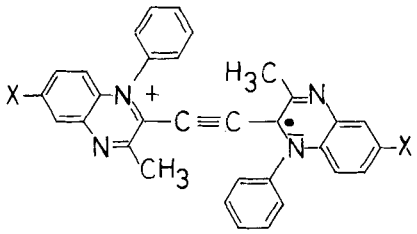
In beiden Beispielen erscheint das Basissignal mit der Massenzahl des Molekular-Ions. Die Signale der doppelt geladenen Molekular-Ionen sind von hoher Intensität, wobei sich der Einfluss des Akzeptorsubstituenten in **3a** auf die Ionisierbarkeit in einem entsprechenden Abfall der Intensität widerspiegelt. Die leichte chemische Umwandlung von **3** zu Dehydrostufen **8** [1] findet ihre Parallele in der Stabilität der einfach und doppelt geladenen Molekular-Ionen.

Die Abspaltung von Wasserstoff führt vermutlich zu Acetylenderivaten mit einer sterisch günstigeren linearen Verknüpfung und c,d-Stabilisierung [22] des ungepaarten Elektrons (vgl. auch [32]).

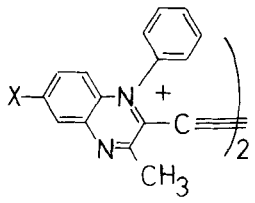
Tabelle 4. *Auszug aus den Massenspektren der Farbbasen* **3a** *(X = NO_2, R = C_6H_5) und* **3h** *(X = H, R = C_6H_5)*

3a[a])			Zuordnung	**3h**		
m/z	(rel. Intensität)			*m/z*	(rel. Intensität)	
558 (10)	557 (35)	*556 (100)*	M^+	468 (7)	467 (36)	*466 (100)*
	555 (6)	554 (3)	M^+–2H		465 (8)	464 (18)
	542 (3)	541 (7)	M^+–CH_3		452 (6)	451 (21)
	527 (9)	526 (20)	M^+–$2CH_3$		437 (3)	436 (1)
	480 (15)	479 (35)	M^+–C_6H_5		390 (21)	389 (79)
	291 (7)	290 (23)	$C_{17}H_{12}N_2X$		246 (12)	245 (49)
	289 (4)	288 (0)			244 (34)	243 (28)
	280 (3)	279 (6)	$C_{16}H_{13}N_2X$		235 (3)	234 (21)
	278,5 (3)	278 (15)	M^{++}		233,5 (8)	233 (57)
	277,5 (< 1)	277 (9)	$[M–2H]^{++}$		232,5 (2)	232 (27)
	267 (4)	266 (4)	$C_{15}H_{12}N_2X$		222 (26)	221 (34)
	253 (12)	252 (13)	$C_{14}H_{11}N_2X$		208 (12)	207 (45) 206 (12)
	232,5 (6)	232 (23)	$[M–C_6H_5–CH_3]^{++}$		187,5 (< 1)	187 (2)

[a]) Für **3a** zusätzlich: 510 (6, M^+–X), 433 (15, M^+–C_6H_5–X), 244 (25, $C_{17}H_{12}N_2$).

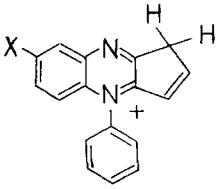


$[M–2H]^+$

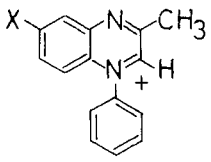


$[M–2H]^{2+}$

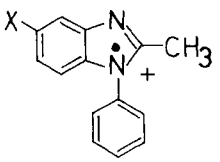
Die hohe Intensität der Fragment-Ionen $[M–C_6H_5]^+$ lässt sich vergleichen mit derjenigen des Signals $[M–CH_3]^+$ (Basissignal) des *N*-Methylderivats **3p** (X = H, R = CH_3) [23]. Im Gegensatz dazu ist die Abspaltung von *C*-Methylsubstituenten von untergeordneter Bedeutung. Die Fragment-Ionen $C_{17}H_{12}N_2X^+$ finden ihre Parallele in der hohen Intensität von *m/z* 183 ($C_{12}H_{11}N_2$) im Spektrum von **3p**. Eine Abweichung ergibt sich hinsichtlich der Fragment-Ionen $C_{14}H_{11}N_2X^+$, die im Gegensatz zum entsprechenden Fragment-Ion von **3p** (*m/z* 146) keine zusätzlichen H-Atome verlieren (*m/z* 145/143); siehe [23].



$C_{17}H_{12}N_2X$



$C_{15}H_{12}N_2X$



$C_{14}H_{11}N_2X$

Nebenprodukte – Nach Abtrennung der Farbbasen **3** liess sich in Dünnschichtchromatogrammen der Mutterlaugen stets eine mehr oder weniger grosse Palette von überwiegend farbigen Neben- oder Folgeprodukten nachweisen. Ihre nahe beieinanderliegenden Rf-Werte, ihr geringer mengenmässiger Anteil, zum Teil auch ihre mangelnde Stabilität, erschwerten Abtrennung und Reinigung; von angereicherten Fraktionen liessen sich einzelne Komponenten durch Massenspektren identifizieren [29].

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* wird bestens gedankt. Den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG* gebührt Dank für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die ^{1}H-NMR.-Spektren wurden von *K. Aegerter* im Institut für Organische Chemie der Universität Basel aufgenommen. Soweit nichts anderes angegeben, wurden die Analysenproben 3–4 Tage bei 90–110°/0,1 Torr getrocknet. Weitere allgemeine Angaben über Analysen, Spektren und Smp. s. [21]. Verwendete Abkürzungen: DMF = Dimethylformamid; DMSO = Dimethylsulfoxid; RT. = Raumtemperatur; wässr. = wässerig.

Synthese der 1-substituierten 2,3-Dimethylchinoxalinium-perchlorate **1a–l** *und* **1n–q** sowie der Methylidenbasen **2a–l** *und* **2n–q** (s. [21] [28] [30]).

Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-3-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**1m**). Zu einer Lösung von 14,4 g (65,8 mmol) 2'-Amino-4-chlor-diphenylamin [21] in 220 ml CH_3CN/Diäthyläther 1:10 wurden unter Rühren 20 ml *ca.* 60proz. wässr. $HClO_4$-Lösung und eine Lösung von 11,5 g (77,6 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion [31] in 60 ml Diäthyläther gegeben. Nach *ca.* 10 Min. begann das Produkt zu kristallisieren. Die Fällung wurde durch Zutropfen von 100 ml Diäthyläther vervollständigt, der Niederschlag nach *ca.* 3 Std. Rühren abgesaugt, mit Diäthyläther gewaschen und über Kieselgel und Natriumhydroxid getrocknet: 22,3 g (79%) **1m** als blassgelbe Kristalle, Smp. 228–230° (Zers.).

$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_4+0{,}5\ H_2O$	Ber.	C 57,3	H 3,9	Cl 16,1	N 6,4	H_2O 2,0%
(440,3)	Gef.	„ 57,5	„ 3,9	„ 16,2	„ 6,6	„ 1,9%

Analysenprobe aus Toluol/Essigsäureanhydrid *ca.* 3:1; farblose Kristalle, Smp. 241–244° (Zers.). – FT. – ^{1}H-NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 2,76 (*s*, H_3C–C(2)); 7,3–7,6 (*m*, 10 arom. H); 7,8–8,2 (*m*, 2 arom. H); 8,45 (*d*×*d*, 1 arom. H).

$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_4$	Ber.	C 58,5	H 3,7	Cl 16,4	N 6,5%
(431,3)	Gef.	„ 58,5	„ 3,8	„ 16,4	„ 6,4%

2. Synthese der Farbstoffe. – 2.1. **Durch Oxydation mit Kupfer(II)acetat.** – *3,3'-Dimethyl-6,6'-dinitro-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiyliden-dichinoxalin* (**3a**; vgl. [28]). Aus 1,02 g (2,69 mmol) 2,3-Dimethyl-6-nitro-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1a**), 0,75 g (2,69 mmol) 3-Methyl-2-methyliden-6-nitro-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2a**) und 0,83 g (4,57 mmol) gepulvertem Kupfer(II)-Salz wurde eine trockene Mischung hergestellt. Nach Zusatz einer Lösung von 0,32 g Eisessig in 4,5 ml CH_3CN wurde kurz zum Sieden erhitzt, dann 20 Min. bei 95° gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung (*ca.* 7N), Aceton und Diäthyläther gewaschen und i. V. bei 80° getrocknet: 0,90 g (60%) **3a**.

Analog wurden aus 0,94 g (2,47 mmol) **1a**, 0,23 g (0,82 mmol) **2a** und 0,45 g (2,48 mmol) Kupfer(II)acetat in 4 ml CH_3CN (10 Min. Siedetemp., 20 Min. 85°) 0,45 g (49%) **3a** erhalten. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder CH_2Cl_2. Analysenprobe aus DMF/CH_3CN, Smp. 288–290°.

$C_{32}H_{24}N_6O_4$	Ber.	C 69,1	H 4,4	N 15,1	O 11,5%
(556,6)	Gef.	„ 69,2	„ 4,5	„ 15,0	„ 11,5%

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin-6,6'-dicarbonitril (**3b**). Ein Gemisch von 0,87 g (2,49 mmol) 6-Cyano-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1b**) und 0,37 g (2,04 mmol) gepulvertem Kupfer(II)acetat wurde in 5 ml CH_3CN 20 Min. bei 90° gerührt.

Zur grünstichigen Lösung wurde bis zum Farbumschlag nach rotviolett Pyridin getropft. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und CH_3OH gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,37 g (59%) **3b**, Smp. 295–297°. – DC. an Kieselgel mit Et_2O, CH_3OH oder CH_2Cl_2/Et_2O 1:1.

$C_{34}H_{24}N_6 + 0{,}35\ H_2O$	Ber.	C 78,1	H 4,8	N 16,1	O 1,1%
(522,9)	Gef.	„ 78,1	„ 4,8	„ 16,2	„ 0,9%

Probe umkristallisiert aus C_6H_5Cl: Smp. 303–305°.

$C_{34}H_{24}N_6$	Ber.	C 79,1	H 4,7	N 16,3	Cl 0,0%
(516,6)	Gef.	„ 79,1	„ 5,0	„ 16,0	„ 0,4%

6,6'-Dimesyl-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3c**). Ein Gemisch von 0,54 g (1,31 mmol) 6-Mesyl-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1c**) und 0,14 g (0,45 mmol) 6-Mesyl-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2c**) wurde mit 0,27 g (1,49 mmol) Kupfer(II)acetat und 1 ml CH_3CN 20 Min. bei 85° stehen gelassen. Nach Zusatz von *ca.* 0,2 ml (10 Tropfen) Pyridin und 3 ml CH_3CN wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und CH_3CN gewaschen: 0,25 g (46%) **3c**, Smp. 260–263°. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder CH_2Cl_2/Et_2O 1:1. Analysenprobe aus Butanol: Smp. 266–267°.

$C_{34}H_{30}N_4O_4S_2$	Ber.	C 65,6	H 4,9	N 9,0	S 10,3%
(622,8)	Gef.	„ 65,7	„ 4,9	„ 8,7	„ 9,9%

Ersatz des CH_3CN durch andere Lösungsmittel – z. B. Eisessig/Pyridin oder Dimethylformamid – führte zu erheblicher Verminderung der Ausbeute.

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-6,6'-trifluormethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3d**). Ein Gemisch von 0,49 g (1,22 mmol) 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-trifluormethyl-chinoxalinium-perchlorat (**1d**), 0,12 g (0,40 mmol) 3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-6-trifluormethyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2d**) und 0,22 g (1,21 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 2,5 ml CH_3CN/Aceton 1:4 15 Min. bei 90° gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 2 ml CH_3CN zugegeben, die nadeligen Kristalle abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung, CH_3CN und Diäthyläther gewaschen: 0,27 g (55%) **3d**, Smp. 242–244°.

Analog aus 1,09 g (2,71 mmol) **1d** und 0,42 g (2,31 mmol) Kupfer(II)acetat in 3 ml CH_3CN (5 Min. Siedetemp., 10 Min. 90°). Zutropfen von Et_3N bis zum Farbumschlag, absaugen, waschen und trocknen: 0,43 g (52%) **3d**. DC. an Kieselgel mit CH_2Cl_2/Et_2O oder C_6H_6/Et_2O 1:1. Analysenprobe aus Propanol/H_2O.

$C_{34}H_{24}F_6N_2$ (602,9) Ber. C 67,8 H 4,0 N 9,3% Gef. C 67,7 H 4,1 N 9,1%

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin-6,6'-dicarbonsäure-diäthylester (**3e**). Ein Gemisch von 0,52 g (1,28 mmol) 6-Äthoxycarbonyl-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1e**) mit 0,39 g (1,27 mmol) 6-Äthoxycarbonyl-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2e**) und 0,40 g (2,20 mmol) Kupfer(II)acetat wurde mit 1,5 ml CH_3CN 15 Min. bei 85° gerührt. Nach Zusatz von *ca.* 0,2 ml Pyridin und weiteren 3 ml CH_3CN wurde der Niederschlag abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und nochmals CH_3CN gewaschen: 0,45 g (58%) **3e**.

Analog aus 1,09 g (2,68 mmol) **1e** und 0,41 g (2,26 mmol) **2e** in 2 ml CH_3CN (30 Min., 90°), Aufarbeitung durch Aufnehmen mit wässr. NH_3-Lösung und CH_2Cl_2 und Einengen der organischen Phase auf wenige ml: 0,28 g (34%) **3e**. DC. an Kieselgel mit Et_2O oder C_6H_6/Et_2O 1:1. Analysenprobe aus Toluol/Ligroin: Smp. 247–249°.

$C_{38}H_{34}N_4O_4$	Ber.	C 74,7	H 5,6	N 9,2	O 10,5%
(610,7)	Gef.	„ 74,8	„ 5,5	„ 9,0	„ 10,6%

6,6'-Dibrom-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3f**). Ein Gemisch von 0,85 g (2,05 mmol) 6-Brom-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**1f**) und 0,32 g (1,76 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 4 ml CH_3CN 20 Min. bei 90° gerührt. Nach Abkühlen auf RT. wurde wenig Pyridin zugetropft, der Niederschlag abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und Methanol gewaschen: 0,31 g (48%) **3f**. Analysenprobe aus Toluol/Ligroin: Smp. 278–280°.

$C_{32}H_{24}Br_2N_4$	Ber.	C 61,6	H 3,9	Br 25,6	N 9,0%
(624,4)	Gef.	„ 61,6	„ 4,1	„ 25,4	„ 9,0%

6,6'-Dichlor-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3g**). Ein Gemisch von 0,89 g (2,41 mmol) 6-Chlor-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1g**), 0,22 g

(0,82 mmol) 6-Chlor-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2g**) und 0,44 g (2,42 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 4 ml CH_3CN kurz zum Sieden erhitzt und 20 Min. bei 90° gehalten. Nach dem Absaugen wurden die Kristalle mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung, CH_3CN und Diäthyläther gewaschen: 0,43 g (50%) **3g**.

Analog aus 0,93 g (2,52 mmol) **1g** und 0,39 g (2,15 mmol) Kupfer(II)acetat in 4 ml CH_3CN (15 Min., 90°). Nach Kühlen und Zutropfen von Pyridin wurde abgesaugt und gewaschen: 0,32 g (48%) **3g** Smp. 270–271°.

$C_{32}H_{24}Cl_2N_4$	Ber.	C 71,8	H 4,5	Cl 13,2	N 10,5%
(535,5)	Gef.	„ 71,9	„ 4,7	„ 13,4	„ 10,6%

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3h**). Ein Gemisch von 0,59 g (1,76 mmol) 2,3-Dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1h**) [28], 0,41 g (1,75 mmol) 3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2h**) und 0,54 g (2,97 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 3 ml CH_3CN kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde noch 15 Min. bei 90° gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und CH_3CN gewaschen und getrocknet: 0,52 g (63%) **3h**. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder CH_2Cl_2/Et_2O 1:1. Analysenprobe aus Toluol/Ligroin: Smp. 298–300°.

$C_{32}H_{26}N_4$ (466,6) Ber. C 82,4 H 5,6 N 12,0% Gef. C 82,3 H 5,9 N 11,8%

3,3',6,6'-Tetramethyl-1,1'diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3i**). Ein Gemisch von 0,58 g (1,66 mmol) 2,3,6-Trimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1i**), 0,41 g (1,65 mmol) 3,6-Dimethyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2i**) und 0,51 g (2,81 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 2 ml CH_3CN 20 Min. bei 85° stehen gelassen. Nach Abkühlen und Zusatz von 5 ml CH_3CN und wenigen Tropfen Pyridin wurde der Niederschlag abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und Methanol gewaschen: 0,44 g (54%) **3i**. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder Et_2O. Analysenprobe aus Ligroin: Smp. 260–261°.

$C_{34}H_{30}N_4$ (494,6) Ber. C 82,6 H 6,1 N 11,3% Gef. C 82,4 H 6,1 N 11,3%

6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3j**). Ein Gemisch von 0,51 g (1,40 mmol) 6-Methoxy-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**1j**), 0,38 g (1,41 mmol) 6-Methoxy-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**2j**) und 0,43 g (2,37 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 3 ml CH_3CN kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde noch 60 Min. bei 80° gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung, Methanol und Petroläther gewaschen: 0,49 g (66%) **3j**. DC. an Kieselgel mit Et_2O/Triäthylamin; **3j** ist im adsorbierten Zustand nicht stabil: Farbumschlag von violett über grün nach gelb! Analysenprobe aus Butanol: Smp. 240–242°.

$C_{34}H_{30}N_4O_2$	Ber.	C 77,5	H 5,7	N 10,6	O 6,1%
(526,6)	Gef.	„ 77,4	„ 5,8	„ 10,5	„ 6,3%

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-8,8'-diaza-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3k**). Ein Gemisch von 1,38 g (4,11 mmol) 2,3-Dimethyl-1-phenyl-8-azachinoxalinium-perchlorat (**1k**) und 0,63 g (3,47 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 4,5 ml CH_3CN kurz zum Sieden erhitzt und noch 15 Min. bei 90° gerührt. Nach Abkühlen und Zutropfen von *ca.* 0,3 ml Pyridin wurde der Niederschlag abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und Methanol gewaschen: 0,44 g (46%) **3k**. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder Et_2O.

$C_{30}H_{24}N_6 + 0{,}1\ H_2O$	Ber.	C 76,6	H 5,2	N 17,9	H_2O 0,4%
(470,4)	Gef.	„ 76,5	„ 5,1	„ 18,0	„ 0,3%

Analysenprobe aus Chlorbenzol: Smp. 325–327°.

$C_{30}H_{24}N_6 + 0{,}1\ C_6H_5Cl$	Ber.	C 76,6	H 5,2	Cl 0,7	N 17,5%
(479,8)	Gef.	„ 76,6	„ 5,2	„ 0,8	„ 17,6%

1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-3,3'-dimethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3l**). Ein Gemisch von 0,23 g (0,62 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylchinoxalinium-perchlorat (**1l**), 0,17 g (0,63 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin (**2l**) und 0,11 g (0,61 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 2 ml CH_3CN 25 Min. bei 85° stehen gelassen. Nach Abkühlen auf RT. wurde der Niederschlag abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung, CH_3CN und Petroläther gewaschen: 0,12 g (36%) **3l**. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder Et_2O. Analysenprobe aus Toluol/Ligroin: Smp. 261–263°.

$C_{32}H_{24}Cl_2N_4$	Ber.	C 71,8	H 4,5	Cl 13,2	N 10,5%
(535,5)	Gef.	„ 72,0	„ 4,7	„ 13,0	„ 10,3%

1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-3,3'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3m**). Ein Gemisch von 1,34 g (3,11 mmol) **1m** mit 0,48 g (2,64 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 4 ml Acetonitril 70 Min. bei 90° gerührt. Nach Abkühlen auf RT. und Zutropfen von *ca.* 0,2 ml Pyridin wurde der Niederschlag abgesaugt und mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und Methanol gewaschen: 0,17 g (17%) **3m** als orange Kristalle, Lösung in CH_2Cl_2 rotviolett. DC. an Kieselgel mit CH_2Cl_2/Et_2O.

$C_{42}H_{28}Cl_2N_4 + 0{,}25\ H_2O$	Ber.	C	76,0	H	4,3	Cl	10,7	N	8,4	O	0,6%
(664,1)	Gef.	„	76,0	"	4,5	„	10,7	„	8,4	„	0,8%

Analysenprobe aus Toluol:

$C_{42}H_{28}Cl_2N_4 + 0{,}2\ C_7H_8$	Ber.	C	76,9	H	4,4	Cl	10,5	N	8,3%
(678,0)	Gef.	„	76,7	"	4,8	„	10,5	„	8,4%

Analysenprobe aus DMF:

$C_{42}H_{28}Cl_2N_4 + 0{,}25$ DMF	Ber.	C	75,7	H	4,4	Cl	10,5	N	8,8%
(677,9)	Gef.	„	75,8	„	4,5	„	10,3	„	8,6%

1,1',3,3'-Tetramethyl-6,6'-dinitro-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3n**). Ein Gemisch von 0,54 g (1,70 mmol) 1,2,3-Trimethyl-6-nitrochinoxalinium-perchlorat (**1n**), mit 0,26 g (1,43 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 3 ml CH_3CN/Aceton 2:1 kurz zum Sieden erhitzt und noch 15 Min. bei 90° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit reichlich Aceton verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton, wässr. NH_3-Lösung, nochmals Aceton und Et_2O gewaschen: 0,24 g (65%) **3n**. DC. an Kieselgel mit DMF oder AcOEt: die Substanz neigt zum Auskristallisieren auf der DC.-Platte. Analysenprobe aus DMF/Essigsäureanhydrid 20:1 als feine dunkelrote Nadeln, Smp. > 350° (langsame Sublimation).

$C_{22}H_{20}N_6O_4$	Ber.	C	61,1	H	4,7	N	19,4	O	14,8%
(432,4)	Gef.	„	61,1	„	4,8	„	19,3	„	14,9%

6,6',7,7'-Tetrachlor-1,1',3,3'-tetramethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3o**). Ein Gemisch aus 1,67 g (4,89 mmol) 6,7-Dichlor-1,2,3-trimethylchinoxalinium-perchlorat (**1o**) und 0,75 g (4,13 mmol) Kupfer(II)acetat wurde in 5 ml CH_3CN 20 Min. bei 85° gerührt. Nach Abkühlen auf RT. und Zugabe von 0,5 ml Pyridin wurde der Niederschlag abgesaugt, mit CH_3CN, wässr. NH_3-Lösung und Methanol gewaschen und im Exsikkator über NaOH und H_2SO_4 getrocknet: 0,55 g (47%) **3o**. Analysenprobe aus DMF, Smp. 283–286°.

$C_{22}H_{18}Cl_4N_4 + 0{,}2$ DMF	Ber.	C	54,9	H	4,0	Cl	28,7	N	11,9%
(494,8)	Gef.	„	54,8	„	3,9	„	28,8	„	11,6%

2.2. Durch Oxydation mit Silberoxid. – Alle Umsetzungen im verschlossenen Reaktionsgefäss.

Herstellung von **3b**. Ein Gemisch von 0,354 g (1,37 mmol) 3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin-6-carbonitril (**2b**) mit 0,158 g (0,68 mmol) gepulvertem Silberoxid wurde in 5 ml Eisessig 18 Std. bei RT. gerührt. Zur Trennung vom anorg. Rückstand wurde mit reichlich $CHCl_3$ verdünnt, filtriert und eingeengt. Die Substanz kristallisierte in feinen, roten Nadeln, Smp. 295–297°. Nach Waschen (CH_3OH) und Trocknen: 0,07 g (20%) **3b**.

Herstellung von **3c**. Ein Gemisch von 1,21 g (2,93 mmol) **1c** mit 0,27 g (1,16 mmol) gepulvertem Silberoxid wurde in 10 ml Eisessig 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von *ca.* 50 ml verd. wässr. $HClO_4$-Lösung wurde der blaue Niederschlag abgesaugt und mit wenig angesäuertem ($HClO_4$) AcOEt gewaschen. Zur Trennung von den anorg. Beimengungen wurde in Pyridin/CH_2Cl_2 gelöst, das Filtrat auf *ca.* 50 ml eingeengt und die Farbbase durch Zusatz von Propanol/Wasser 1:1 und erneutes Einengen gefällt, abgesaugt und mit wenig CH_3CN und Et_2O gewaschen: 0,21 g (23%) **3c**.

Herstellung von **3f**. Ein Gemisch von 1,79 g (4,33 mmol) **1f** mit 0,40 g (1,73 mmol) gepulvertem Silberoxid wurde in 5 ml DMF 65 Std. bei RT. geschüttelt. Zur Trennung vom Silberpulver wurde filtriert und der Rückstand mit heissem DMF, reichlich Aceton, dann Pyridin/CH_2Cl_2 gewaschen. Das vereinigte Filtrat wurde auf 40 ml eingeengt, das Produkt mit 30 ml verd. wässr. NH_3-Lösung ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt, bis zum farblosen Ablauf mit Methanol gewaschen und getrocknet: 0,40 g (30%) **3f**.

Herstellung von **3g**. – a) In 5 ml DMSO wurden 1,68 g (4,55 mmol) **1g** mit 0,42 g (1,81 mmol) Silberoxid 40 Std. bei RT. geschüttelt. Danach wurde mit 50 ml Methanol verdünnt und das Gemisch in 200 ml verd. wässr. $HClO_4$-Lösung eingetragen, der tiefblaue Niederschlag abgesaugt und mit angesäuertem Äthanol/Wasser 1:1 bis zum blassgelben Ablauf gewaschen. Nach 3 Tagen im Exsikkator hatten die

Kristalle eine schmutzig-grüne Farbe angenommen. Zur Trennung vom Silberpulver wurde mit DMF/Pyridin aufgenommen, filtriert und der Rückstand bis zum farblosen Ablauf mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das vereinigte Filtrat wurde auf 30 ml eingeengt, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 0,37 g (30%) **3g**.

b) Ein Gemisch von 1,21 g (3,27 mmol) **1g** und 0,38 g (1,64 mmol) Silberoxid wurde mit 4 ml DMF 40 Std. bei RT. geschüttelt. Danach wurde mit 30 ml Triäthylamin und 1,5 l CH_2Cl_2 verdünnt, 3 Tage gerührt, die filtrierte, rotviolette Lösung eingeengt, das Produkt durch Zusatz von Methanol und Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit CH_3CN und Methanol gewaschen: 0,39 g (45%) **3g**.

Herstellung von **3i**. Ein Gemisch von 1,22 g (3,50 mmol) **1i**, 0,28 g (1,21 mmol) gepulvertem Silberoxid und 0,15 g (1,89 mmol) Pyridin wurde in 5 ml DMSO 44 Std. bei RT. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, der Rückstand mit DMF/Triäthylamin und reichlich CH_2Cl_2 gewaschen. Das vereinigte Filtrat wurde eingeengt, das Produkt durch Zusatz von Methanol/konz. wässr. NH_3-Lösung 10:1 gefällt, abgesaugt, mit wenig CH_3CN gewaschen und über Kieselgel und Natriumhydroxid getrocknet: 0,29 g (34%) **3i**.

Herstellung von **3j**. Ein Gemisch aus 5,09 g (13,95 mmol) **1j** und 1,61 g (6,95 mmol) gepulvertem Silberoxid wurde in 15 ml DMF 18 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde mit 100 ml H_2O/konz. wässr. NH_3-Lösung 1:1 versetzt, über ein Faltenfilter filtriert und mit CH_3OH/H_2O 1:1 neutral gewaschen. Zur Trennung vom Silverpulver wurde in Dichloräthan gelöst und filtriert, wobei die organische Substanz mit violetter Farbe in Lösung ging. Nach Eindampfen wurde mit Methanol aufgenommen, das Unlösliche abgesaugt und bis zum blassvioletten Ablauf mit weiterem Methanol gewaschen: 1,41 g (38%) **3j**.

Herstellung von **3l**. Ein Gemisch von 1,83 g (4,96 mmol) **1l** mit 0,46 g (1,99 mmol) gepulvertem Silberoxid wurde in 4 ml DMSO 40 Std. bei RT. geschüttelt. Danach wurde in *ca.* 200 ml Eiswasser/60proz. wässr. $HClO_4$-Lösung 40:1 eingetragen, der Niederschlag abgesaugt und mit reichlich angesäuertem ($HClO_4$) Äthanol gewaschen. Zur Trennung vom anorganischen Rückstand wurde in Aceton gelöst, filtriert und nach Zusatz von Triäthylamin auf wenige ml eingeengt. Nach Zusatz von 40 ml CH_3CN wurde kurz zum Sieden erhitzt, *ca.* 2 Std. stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und bis zum farblosen Ablauf mit weiterem CH_3CN gewaschen: 0,66 g (50%) **3l**.

3. Spontane Umwandlungen. – Falls nichts anderes vermerkt, erfolgten die Umsetzungen unter Ausschluss von Luftsauerstoff.

Bildung von **3c**. – a) In 10 ml DMF wurden 1,73 g **1c** 3 Std. bei RT. gerührt, wobei bereits nach wenigen Min. eine tiefblaue Färbung auftrat. Zur Aufarbeitung wurden 60 ml Wasser und 20 ml konz. wässr. Na_2CO_3-Lösung zugesetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen, getrocknet, in Acetonitril (*ca.* 30 ml) suspendiert, erneut abgesaugt und getrocknet: 0,38 g (31%) **3c**, Smp. 260–263°.

Aus den wässr. Mutterlaugen kristallisierten nach 24 Std. 0,03 g *2-Amino-4-mesyl-diphenylamin* (**6c**) als farbloseKristalle, Smp. 143–147°, Misch-Smp. mit authentischem **6c** [21] 146–150°. – FT.-^{1}H-NMR. (90 MHz, Aceton-d_6; registriert als 2,2-Bis(trideuteriomethyl)-5-mesyl-1-phenyl-benzimidazolin): 2,77 (*m*, CD_nH_{3-n}); 2,80 (*s*, H_2O); 3,01 (*s*, CH_3S); 4,85 (br. *s*, HN); 6,7–7,5 (*m*, 8 arom. H).

Die zweiten Mutterlaugen (CH_3CN) wurden eingedampft und der Rückstand aus Aceton/Ligroin, dann Methanol/Wasser umgefällt: 0,02 g gelborange Kristalle, Smp. 200–210°. Im DC. (Kieselgel/Et_2O) farblose, hellgelbe und orangegelbe Zone. – MS.: s. [29].

b) Aus 2,83 g **1c** in 15 ml DMF unter Durchleiten von O_2 während 3 Std. Aufarbeitung wie unter a: 0,49 g (23%) **3c**.

Bildung von **3d**. – a) In 20 ml DMSO wurden 2,97 g **1d** 17 Std. bei RT. gerührt. Aus der tiefblauen Lösung wurde die Farbbase durch verd. wässr. Na_2CO_3-Lösung gefällt. Zur Nachreinigung wurde in CH_2Cl_2/Methanol gelöst und nach Zugabe von Propanol/Wasser 1:1 bis zur Kristallisation eingeengt. Nach Waschen mit wenig Methanol und Trocknen über Kieselgel und NaOH: 0,55 g (25%) **3d**, Smp. 223–227°.

b) In 15 ml DMSO wurden 4,49 g **1d** unter Durchströmen von O_2 4 Std. bei RT. gerührt. Nach analoger Aufarbeitung 0,39 g (12%) **3d**.

Bildung von **3g**. In 5 ml Eisessig/Propanol 1:1 wurden 0,68 g (1,27 mmol) **2g** 20 Min. bei 120° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml Methanol verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 0,21 g (31%) **3g**.

Bildung von **3h**. – a) In 10 ml DMSO wurden 3,03 g **1h** 20 Std. bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 10 ml konz. wässr. NH_3-Lösung, 100 ml Methanol und 200 ml Wasser zugesetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Aceton/Diäthyläther und wenig Dichloräthan gewaschen: 0,78 g (37%) **3h**, Smp. 290–297°.

b) In 15 ml DMSO wurden 3,05 g **1h** unter Durchleiten von O_2 4 Std. bei RT. gerührt. Nach analoger Aufarbeitung 0,68 g (32%) **3h**.

Bildung von **3l**. – a) Eine Lösung von 1,47 g (6,7 mmol) 2'-Amino-4-chlor-diphenylamin [21], 1,33 g (15,4 mmol) Biacetyl und 15 ml Eisessig in 60 ml Propanol/Wasser 3:2 wurde 60 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurden 40 ml konz. wässr. NH_3-Lösung zugesetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig DMF, dann mit 40 ml CH_3CN gewaschen und getrocknet: 0,32 g (18%) **3l**.

b) In 15 ml DMSO wurden 0,82 g (2,22 mmol) **1l** und 0,60 g (2,23 mmol) **2l** 18 Std. bei RT. gerührt. Nach Zusatz von verd. wässr. NH_3-Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, in reichlich CH_3CN suspendiert, erneut abgesaugt und getrocknet: 0,56 g (47%) **3l**.

Bildung von **3n**. Eine Lösung von 1,55 g (9,27 mmol) 2-Amino-4-nitro-*N*-methylanilin und 1,01 g (11,7 mmol) Biacetyl in 15 ml Trifluoressigsäure wurde 24 Std. bei RT. stehen gelassen. Die resultierende Lösung des 1,2,3-Trimethyl-6-nitrochinoxalinium-trifluoracetats (^{1}H-NMR.-Kontrolle) wurde in eine Mischung von 5,0 g $NaHCO_3$ und 200 ml Wasser eingerührt. Nach 20 Min. Stehenlassen bei RT. und Zugabe von 8,0 g $NaClO_4$ wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Eisessig und wenig Aceton/Diäthyläther gewaschen und getrocknet: 0,34 g **1n**, Smp. 205–210°, farblose Kristalle (vgl. [21]). Aus den blaugrünen Filtraten liess sich durch Zusatz von verd. wässr. NaOH-Lösung die Farbbase fällen. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser, CH_3CN und wenig CH_2Cl_2 betrug die Ausbeute 0,44 g (22%) **3n**, Smp. >350°.

Bildung von **3o**. In 15 ml DMSO wurden 1,64 g **1o** 60 Min. bei RT. gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde mit 60 ml Aceton verdünnt und zusammen mit 10 ml konz. wässr. Na_2CO_3-Lösung in 200 ml Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser, dann Methanol und Diäthyläther gewaschen: 0,42 g (37%) **3o** als rote Kristalle, Smp. 283–286° (Sublimation ab 260°). Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen liess sich eine zweite, weniger reine Fraktion gewinnen.

Bildung von 1,1',3,3'-Tetramethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3p**; vgl. [23]). In 15 ml DMF wurden 2,26 g 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-perchlorat (**1p**) 24 Std. bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde eine Lösung von 0,91 g $NaHCO_3$ in 75 ml Wasser/1-Propanol 4:1 zugetropft, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Aceton/Wasser und Acetonitril gewaschen und getrocknet: 0,68 g (46%) **3p**, Smp. 187–188°. DC. an Kieselgel mit AcOEt oder an Al_2O_3 mit $ClCH_2CH_2Cl$.

Bildung von 1,1',3,3',6,6',7,7'-Octamethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin (**3q**). – a) *Herstellung von 1,3,6,7-Tetramethyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin* (**2q**): In eine siedende Lösung von 0,77 g (19,3 mmol) Natriumhydroxid in 60 ml Methanol wurden 3,11 g (10,3 mmol) 1,2,3,6,7-Pentamethylchinoxalinium-perchlorat (**1q**) eingetragen. Danach wurde *ca.* 20 Min. gerührt, der Eindampfrückstand der mit wenig Aktivkohle behandelten Lösung mit 100 ml Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 1,68 g (81%) **2q**, Smp. 71–74°. – FT.-^{1}NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 2,21 (*s*, H_3C–C(6)); 2,27 (*s*, H_3C–C(7)); 2,30 (*s*, H_3C–C(3)); 3,13 (*s*, H_3C–N(1)); 3,93 (*d*, *H*CH=C(2)); 4,22 (*d*, HC*H*=C(2)); 6,64 (*s*, H–C(8)); 7,16 (*s*, H–C(5)). FT.-^{1}H-NMR. (D_6-Aceton): 2,17 (*s*, H_3C–C(3)); 2,21 (*s*, H_3C–C(6)); 2,24 (*s*, H_3C–C(7)); 3,12 (*s*, H_3C–N(1)); 3,98 (*d*, *H*CH=C(2)); 4,23 (*d*, HC*H*=C(2)); 6,79 (*s*, H–C(8)); 7,06 (*s*, H–C(5)).

b) In 5 ml DMF wurden 0,95 g (3,16 mmol) **1q** mit 1,27 g (6,34 mmol) **2q** 70 Std. bei RT. gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig CH_3CN gewaschen und getrocknet: 0,45 g (24%) **3q**. Analysenprobe aus Propanol/CH_3CN 1:3 als Kristalle mit bronzefarbener Reflektion, Smp. 231–233°, Lösungen ($ClCH_2CH_2Cl$ oder Propanol) violett.

$C_{26}H_{30}N_4$ (398,6) Ber. C 78,4 H 7,6 N 14,1% Gef. C 78,4 H 7,6 N 14,1%

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *D. Schelz*, Helv. Chim. Acta *60*, 2082 (1977).
[2] *K. Deuchert & S. Hünig*, Angew. Chem. *90*, 927 (1978), ibid. Int. Ed. *17*, 875 (1978).
[3] *E. Weitz & K. Fischer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *59*, 432 (1926).
[4] *E. Weitz*, Angew. Chem. *66*, 658 (1954).
[5] *S. Hünig*, Justus Liebigs Ann. Chem. *676*, 32 (1964).
[6] *S. Hünig*, Pure Appl. Chem. *15*, 109 (1967).
[7] *M. Horner & S. Hünig*, Angew. Chem. *89*, 424 (1977), ibid. Int. Ed. *16*, 410 (1977).
[8] *S. Hünig & H. Berneth*, Topics in Curr. Chem. *92*, 43 (1980).
[9] *G. Prota, E. Ponsiglione & R. Ruggiero*, Tetrahedron *30*, 2781 (1974).
[10] *F. Chioccara, G. Prota & R. H. Thomson*, Tetrahedron Lett. *1975*, 811.
[11] *A. Y. Jlchenko*, Ukr. Khim Zh. *35*, 1185 (1969).
[12] *F. Chioccara, G. Prota & R. H. Thomson*, Tetrahedron *32*, 1407 (1976).
[13] *F. Bruin, F. W. Heineken & M. Bruin*, J. Org. Chem. *28*, 562 (1963).
[14] *G. A. Russell & G. Kaupp*, J. Am. Chem. Soc. *91*, 3851 (1969).
[15] *G. A. Russell & R. Konoka*, J. Org. Chem. *32*, 234 (1967).
[16] *A. Rieker, K. Scheffler, R. Mayer, B. Narr & E. Müller*, Justus Liebigs Ann. Chem. *693*, 10 (1966).
[17] *H. J. Shine, C. F. Dais & R. J. Small*, J. Org. Chem. *29*, 21 (1964).
[18] *P. D. Sullivan*, J. Am. Chem. Soc. *90*, 3618 (1968).
[19] *D. Schelz*, unveröffentl. Versuche.
[20] *M. T. Le Bris*, Bull. Soc. Chem. Fr. *1970*, 563.
[21] *D. Schelz*, Helv. Chim. Acta *61*, 2452 (1978).
[22] *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella & Z. Janousek*, Angew. Chem. *91*, 982 (1979), ibid. Int. Ed. *18*, 917 (1979).
[23] *M. T. Le Bris*, Bull. Soc. Chim. Fr. *1970*, 2277.
[24] *C. Furlani*, Gazz. Chim. Ital. *85*, 1668 (1955).
[25] *N. Rotzler*, Dissertation, Universität Basel 1979.
[26] a) *F. M. Hamer*, in A. Weissberger 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Vol. 18, Wiley-Interscience, New York 1964; b) *R. F. Evans*, Rev. Pure Appl. Chem. *15*, 23 (1965).
[27] *W. E. Epstein & F. W. Sweat*, Chem. Rev. *67*, 247 (1967).
[28] *D. Schelz, M. Priester*, Helv. Chim. Acta *58*, 317 (1975).
[29] *D. Schelz*, in Vorbereitung.
[30] *D. Schelz*, Helv. Chim. Acta *57*, 1075 (1974).
[31] *W. W. Hartman & L. J. Roll*, Org. Synth. Coll. Vol. *3*, 20 (1955).
[32] *M. Klessinger*, Angew. Chem. *92*, 937 (1980), ibid. Int. Ed. *19*, 908 (1980).