

0,11; 0,5/0,20; 0,75/0,28; 1,0/0,48; 1,67/0,86; 3,0/0,88; 4,0/1,06; 5,0/1,12; 6,0/1,3; 7,0/1,91; 10,0/0,98; 11,0/2,06; 12,0/2,19; 18,0/2,70; 34,0/2,22. Anal. GC. (Emulphor; 100°): 103 (7); 123 (6); 209 (Pentadecan).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Streitwieser, jr.*, 'Solvolytic displacement reactions', McGraw-Hill 1962.
- [2] *L. Tenué, S. Favooq, J. Seibl & A. Eschenmoser*, *Helv.* **53**, 2059 (1970).
- [3] *P. Gillespie & I. Ugi*, *Angew. Chem.* **83**, 493 (1971).
- [4] *T. ElGomati, D. Lenoir & I. Ugi*, *Angew. Chem.* **87**, 66 (1975).
- [5] *C.A. Bunton*, 'Nucleophilic Substitution at a saturated carbon atom', Elsevier, 1963; *S.R. Hartshorn*, 'Aliphatic nucleophilic substitution', Cambridge Press 1973.
- [6] *I. Lillien & L. Handloser*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1213.
- [7] *I. Lillien & R.A. Doughty*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 155 (1967).
- [8] *C.K. Ingold*, *Quart. Rev.* **11**, 1 (1957).
- [9] *M. Karpf & A.S. Dreiding*, *Helv.* **58**, 2409 (1975).
- [10] *J.B. Steja*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 130 (1971).

275. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

2. Mitteilung [1]

Dihydronaphthophenazinone; Beeinflussung der Löslichkeitseigenschaften durch Substitution, Isolierung und Charakterisierung einer Zwischenstufe des Ringschlusses

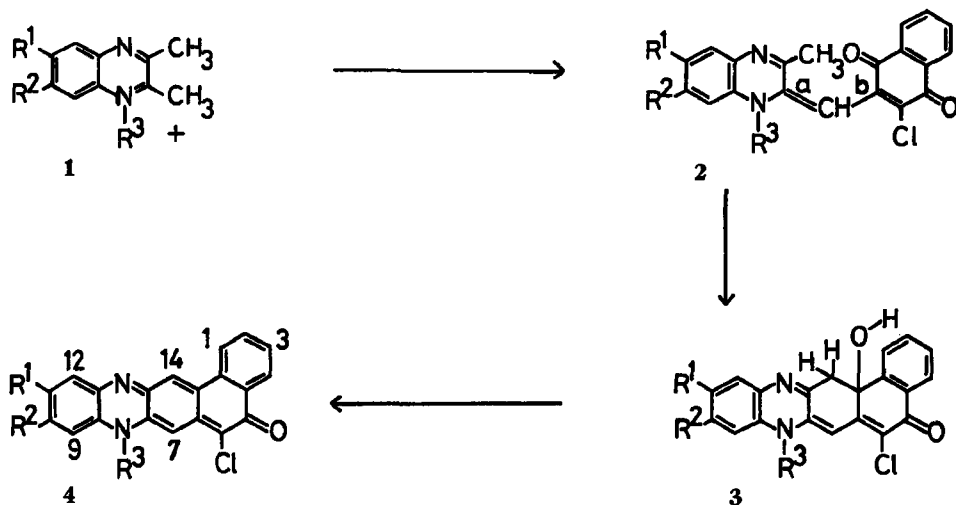
von **Dieter Schelz** und **Martin Priester**
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(21. VII. 75)

Cyclization Reactions of Quinonylmethane Dyes and Analogous Merocyanines. 2. Communication: Dihydro-oxo-naphtho-phenazines. Correlation of Solubility and Substitution. Isolation and Characterization of an Intermediate Compound. Summary. An intermediate compound of the cyclization reaction of 2-chloro-3-(1-cyclohexyl-3-methyl-1,2-dihydroquinoxalin-2-ylidenmethyl)-naphthoquinone was isolated and characterized by spectroscopic methods. 6-Chloro-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinone was obtained as the final product of this reaction. Several more dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinone dyes were synthesized. The relationship of substitution and solubility of the dyes is discussed. The visible and ¹H-NMR. and some mass spectra of the dyes are given.

Salze des 1-substituierten 2,3-Dimethyl-chinoxalins (**1**) lassen sich mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon zu Chinonylmethanfarbstoffen vom Typ **2** und diese durch Ringschluss zu Derivaten des Dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinons (**4**) umsetzen [1]. Erstmals konnte jetzt eine Zwischenstufe **3** gefasst und charakterisiert werden [2].

Man erhält **3a** (R¹ = R² = H, R³ = C₆H₁₁) in 27% Ausbeute, wenn 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat [3] mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon in Acetonitril unter Zusatz von 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan als Hilfsbase bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen waren bisher



stets Chinonylmethanfarbstoffe vom Typ 2 in Ausbeuten zwischen 86–97% erhalten worden [1].

3a fällt nach einstündiger Reaktionsdauer als grünes Pulver aus der Lösung aus. Seine Lösungen sind rot. Beim trockenen Erhitzen auf ca. 150° dehydratisiert sich 3a zum Naphthophenazinon 4a unter teilweiser Zersetzung zu braunen, nicht identifizierten Produkten. Analoges gilt für Trocknungsversuche mit zur Elementaranalyse umkristallisierten Proben.

Mit fast quantitativer Ausbeute gelingt die Umwandlung in 4a durch Eisessig/Pyridin bei Raumtemperatur. Aus den Mutterlaugen von 3a liess sich durch Fällen mit Wasser ein Produktgemisch erhalten, in welchem durch Dünnschichtchromatographie neben 3a ein blauer Farbstoff – wahrscheinlich 2a – nachweisbar war, der sich im Gemisch mit 3a in Eisessig/Pyridin ebenfalls zu 4a umsetzen liess.

Der Strukturbeweis für 3a konnte durch Kombination von ¹H-NMR.- und IR.-Spektroskopie geführt werden. Im IR.-Spektrum wird bei 3370 cm⁻¹ eine breite Bande registriert, die der Valenzschwingung einer sterisch gehinderten Hydroxylgruppe zugeschrieben werden kann. Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheinen die beiden geminalen Protonen in Stellung 14 (Bezifferung siehe Schema) als je ein Dublett bei 3,01 und 3,84 ppm mit einer Kopplungskonstanten von *J* = 16 Hz. Das Signal bei 3,01 ppm ist durch eine weitreichende Kopplung mit der vicinalen Hydroxylgruppe nochmals aufgespalten. Eine weitere Bestätigung für die postulierte Struktur ist durch die chemische Verschiebung des Protons in Stellung 1 gegeben, das für 3a in der Gruppe der restlichen aromatischen Protonen, für 4a jedoch wegen der typischen «Phenanthrenstellung» bei tieferem Feld registriert wird.

Offenbar begünstigt die Einführung eines sperrigen N-Substituenten – wie der Cyclohexylgruppe – die Ringschlussneigung soweit, dass der Ringschluss von 2 nach 3 auch in Abwesenheit eines speziellen Katalysators und unter milden Bedingungen mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgen kann. Bei Abwesenheit des für den Ringschluss von 2 nach 4 günstigen Reaktionsmediums Eisessig/Pyridin ist die Zwischenstufe 3 genügend stabil, um sich anzureichern und aus der Reaktionslösung auszukristallisieren.

Der sterische Einfluss des vom Reaktionszentrum entfernten N-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch zwei – einander ergänzende – Hypothesen erklären:

1. Chinonylmethanfarbstoffe wie **2** dürften wegen der Anhäufung raumerfüllender Atome der Gruppen (O, Cl, CH₃, R³) in den vier γ -Stellungen zum zentralen Methinkohlenstoffatom nicht planar sein. Je raumerfüllender einer der vier Substituenten ist, desto mehr wird die Molekel vom planaren Aufbau abweichen, wodurch sich die Energie ihres Grundzustandes erhöht. Unter der Voraussetzung, dass der Übergangszustand der Reaktion von **2** nach **3** nicht – oder weniger stark – von der Art des N-Substituenten beeinflusst wird, darf man annehmen, dass sich der energiereiche Grundzustand günstig auf die Aktivierungsparameter der Reaktion auswirkt.

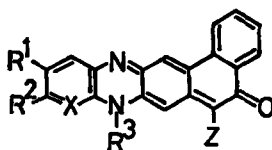
2. Die Chinonylmethanfarbstoffe **2** besitzen zwei potentiell stereogene [4] partielle Doppelbindungen a und b (*Schema*), wonach *cis/trans*-Isomerie mit vier möglichen (annähernd) planaren Konformeren erwartet werden kann. Das für den Ringschluss von **2** nach **3** günstige Konformer wird durch das Formelbild im *Schema* wiedergegeben. Dass in Lösung auch andere Konformere vorhanden sein müssen, geht aus früher mitgeteilten [1] ¹H-NMR.-spektroskopischen Befunden hervor, wonach für R³ = Äthyl anomale Signalförmern der Methylenprotonen registriert wurden. Die behinderte Rotation eines N-Äthyl-Substituenten kann jedoch nur durch Konformere mit Kontakt zwischen dem N-Substituenten und den Substituenten (Carbonylsauerstoff- oder Halogenatom) des chinoiden Molekelteils erklärt werden. Ein zweiter an Chinonylmethanfarbstoffen **2** gefundener Ringschlusstyp [2] [7] lässt sich ebenfalls nur über ein anderes als das im Formelbild des *Schemas* gegebene Konformer erklären. Die Beschleunigung des Ringschlusses von **2** nach **3** bei Einföhren eines voluminösen N-Substituenten könnte deshalb mit der Begünstigung des für diesen Ringschlusstyp erforderlichen Konformeren begründet werden.

Auffallend an früher beschriebenen Beispielen vom Typ **4** mit R³ = Methyl ist die im Vergleich mit den Zwischenstufen **2** stark verminderte Löslichkeit in organischen Solventen [1]. Zur Erklärung dieses Phänomens sind im wesentlichen zwei Ursachen zu diskutieren: 1. Der Verlust eines die Solvation fördernden Strukturelementes durch den Ringschluss von **2** nach **4**; 2. Die Fixierung einer planaren Struktur in **4**.

Die Wirkung solvationsfördernder Substituenten wie z. B. der Carbonylgruppen und Ringstickstoffatome in **2** und **4** lässt sich durch Wasserstoffbrücken und Dipolkräfte erklären. Ihr Einfluss auf die Solvation ist daher von der Wahl des Lösungsmittels abhängig und sollte in aprotischen und relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder halogenierten Kohlenwasserstoffen nicht sehr gross sein. Der Einfluss einer planaren Struktur auf die Löslichkeit kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: energetisch günstigere hohe Packungsdichte im Kristallverband einerseits und hoher Ordnungszustand des Lösungsmittels in der Umgebung der gelösten planaren Molekel andererseits (Entropieeffekt analog hydrophober Wechselwirkung [5]).

Zur Erhöhung der Löslichkeit von **4** sollten dementsprechend zwei Möglichkeiten zur Wahl stehen: a) Einbau von geeigneten solvationsfördernden Substituenten; b) Einbau sterisch durch Störung der planaren Geometrie der Molekel wirksamer Substituenten. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden neben **4a** noch eine Reihe weiterer Beispiele **4** mit den Substituenten R³ = Phenyl, Cyclohexyl, 2-Cyanoäthyl, 2-Acetoxyäthyl und 4-Nitrobenzyl synthetisiert. Tatsächlich zeigten alle genannten

Substituierte Dihydronaphthophenazinone



Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Z	%	Ausbeute bezogen auf Substrat Nr. a)
4a	H	H	C ₆ H ₁₁	CH	Cl	90	3a
4b	H	H	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH	Cl	60	1
4c	H	H	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH	Br	62	2c
4d	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH	Cl	62	1
4e	H	H	CH ₂ –C ₆ H ₄ –NO ₂	CH	Cl	45	1
4f	H	H	C ₆ H ₅	CH	Cl	86	2f
4g	H	H	C ₆ H ₅	CH	Br	72	2g
4h	CH ₃	H	C ₆ H ₁₁	CH	Cl	16	1
4i	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁	CH	Cl	19	1
4k	H	H	C ₆ H ₁₁	N	Cl	16	1

a) Siehe Schema.

Beispiele **4a–k** ausser dem 4-Nitrobenzylderivat günstigere Löslichkeitseigenschaften.

Eine quantitative Bestimmung der Löslichkeiten steht noch aus. Qualitative Beobachtungen ergaben sich bei Reinigungsoperationen, der Dünnschichtchromatographie, bei Aufnahme der ¹H-NMR.-Spektren und bei polarographischen Messungen [2].

Beispiel **4b** konnte durch einstufige Synthese in Eisessig/Pyridin direkt aus Dichlornaphthochinon und dem entsprechenden Chinoxaliniumpchlorat **1**, weitere Beispiele durch quasi-einstufige Synthese erhalten werden. Die gegebenen Verfahren sind nicht optimiert. In vielen Fällen ging ein Teil der Produkte wegen unvollständiger Trennung von Nebenprodukten mit den Mutterlaugen verloren.

Mit dem Beispiel **4k** (siehe Tabelle) wird ein 9-aza-analoges Dihydronaphtho-[1,2-*b*]phenazinon beschrieben.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20.930.73) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe [1].

6-Chlor-8-cyclohexyl-14a-hydroxy-5,8,14,14a-tetrahydronaphtho[1,2-*b*]phenazinon-5 (**3a**). 0,682 g (2,0 mmol) 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxaliniumpchlorat (**1a**) [3], 0,454 g (2,0 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und 0,449 g (4,0 mmol) 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan («DABCO») wurden in 7 ml Acetonitril 1 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde das feinkristalline Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,23 g (27%), Smp. 154° (Umwandlung). – UV./VIS. (CH₂Cl₂): 506 (32600), 293 (13600). – IR. (KBr): 3370 cm⁻¹. – ¹H-NMR. (CDCl₃, 90 MHz, FT.): 1,3–1,7; 1,7–2,2; 2,4–2,8 (*m*, 10 aliph. H); 3,01 (*J* = 16/2, *d* × *d*, H–C(14)); 3,84 (*J* = 16, *d*, H–C(14)); 4,33 (*J*_{ax} = 12,5, *m*, HC–N(8)); 6,45 (*s*, H–C(7)); 7,1–7,9 (*m*, 7 arom. H + CHCl₃); 8,22 (*J* = 7/2, *d* × *d*, H–C(4)).

6-Chlor-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinon-5 (**4a**). – a) 0,15 g (0,35 mmol) **3a** wurden in 5 ml Eisessig/Pyridin 3:2 (*v/v*) 15 Std. bei RT. gerührt, das feinkristalline Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,13 g (90%). b) Das bläuviolette Filtrat von **3a** (s.o.) wurde unter Kühlung tropfenweise mit 7 ml Wasser versetzt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurde der harzige Rückstand in Äther aufgenommen. Die über Natrium-

sulfat getrocknete Ätherlösung wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Methanol und 15 ml Eisessig/Pyridin 3:2 15 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,16 g (19% bezogen auf **1a**). Analysenprobe aus Benzol, Smp. > 300°, Zers. im festen Zustand ~ 200–250°.

$C_{26}H_{21}ClN_2O$ Ber. C 75,63 H 5,13 Cl 8,59 N 6,78%
(412,92) Gef. „ 75,38 „ 5,23 „ 8,40 „ 6,79%

MS.: (75 eV, 210°), 414 (10), 412 (M^+ , 6), 380 (16), 378 (14), 333 (19), 332 (22), 331 (45), 297 (83), 296 ($M^+ - Cl$, C_6H_{11} , 100). – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz, FT.): 1,3–1,8; 1,8–2,3; 2,4–3,0 (m , 10 aliph. –H); 4,65 ($J_{ax} = 12$, $J_{aq} = 3$, $t \times t$, HC–N(8)); 7,22 (s , H–C(7) + $CHCl_3$); 7,2–7,8 (m , 5 arom. H); 7,91 ($J = 9/\sim 1$, $d \times d$, H–C(12)); 8,24 (s , H–C(14)); 8,2–8,5 (m , H–C(4), H–C(1)).

6-Chlor-8-(2-acetoxyäthyl)-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**4b**). 0,60 g (2,0 mmol) 1-(2-Acetoxyäthyl)-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat (**1b**) [3] und 0,45 g (2,0 mmol) Dichlornaphthochinon wurden in 10 ml Eisessig/Pyridin 3:2 3 Std. bei 25° gerührt. Danach wurde das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,50 g (60%), Smp. 220–222°. Analysenprobe aus Benzol, Smp. 227–228°.

$C_{24}H_{17}ClN_2O_3$ Ber. C 69,15 H 4,11 Cl 8,50 N 6,72%
(416,83) Gef. „ 69,19 „ 4,24 „ 8,55 „ 6,49%

MS.: 418 (61), 417 (36), 416 (M^+ , 100), 382 (87), 331 (43), 322 (32), 301 (45), 296 (53), 280 (52), 676 (100). – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz, FT.): 2,03 (s , 4 H, $OCOCH_3$); 4,56 (s , $(CH_2-CH_2)-N(8)$); 26,9 (s , H–C(7)); 7,3–7,7 (m , 5 arom. H); 7,83 ($J = 8/\sim 1$, $d \times d$, H–C(12)); 8,12 (s , H–C(14)); 8,2–8,4 (m , H–C(4), H–C(1)).

VIS. (CH_2Cl_2): 709 (14900).

2-Brom-3-[7-(2-acetoxyäthyl)-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl]-1,4-naphthochinon (**2c**). 1,03 g (3,0 mmol) **1b** und 0,95 g (3,0 mmol) 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon [6] wurden in 60 ml Dichlormethan und 20 ml 2N Natriumcarbonatlösung 30 Min. bei RT. geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und eingedampft, der Rückstand mit wenig 2-Propanol und Petroläther aufgenommen, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 1,3 g (90%). – Analysenprobe aus Dichlormethan/*n*-Hexan, Smp. > 300°; Zers. ~ 200–250°.

$C_{24}H_{19}BrN_2O_4$ Ber. C 60,14 H 3,99 Br 16,67 N 5,84%
(479,34) Gef. „ 59,84 „ 4,16 „ 16,95 „ 5,88%

UV./VIS. (CH_2Cl_2): 633 (9900), 313 (15100).

2-Brom-8-(2-acetoxyäthyl)-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**4c**). 0,48 g (1,0 mmol) **2c** wurden in 5 ml Eisessig/Pyridin 3:2 30 Min. bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man 0,29 g (62%) **4c**, Smp. > 300°; Zers. ~ 200–250°. Analysenprobe aus Toluol:

$C_{24}H_{17}BrN_2O_3$ Ber. C 62,49 H 3,71 Br 17,32 N 6,07%
(461,32) Gef. „ 62,35 „ 3,67 „ 17,23 „ 6,06%

MS.: 463 (50), 461 (M^+ , 50), 322 (88), 267 (68), 231 (65), 219 (46), 208 (78), 193 (100). – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz, FT.): 2,04 (s , $H_3C-N(8)$); 4,60 (s , 4 H, $(CH_2-CH_2)-N(8)$); 7,07 (s , H–C(7)); 7,3–7,8 (m , 5 arom. H); 7,87 ($J = 8/\sim 1,5$, $d \times d$, H–C(12)); 8,15 (s , H–C(14)); 8,2–8,5 (m , H–C(4), H–C(1)). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 700 (17200), 458 (10100), 379 (28400), 366 (28600), 271 (36200).

6-Chlor-8-(2-cyanoäthyl)-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazinon-5 (**4d**). 0,31 g (1,0 mmol) 1-(2-Cyanoäthyl)-2,3-dimethyl-chinoxaliniumperchlorat [3], 0,23 g (1,0 mmol) Dichlornaphthochinon und 0,22 g (2,0 mmol) «DABCO» wurden in 5 ml Dichlormethan und 10 ml Methanol 15 Min. gerührt und anschliessend das Dichlormethan abgedampft, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen, getrocknet und in 7,5 ml Eisessig/Pyridin 3:2 8 Std. bei RT. gerührt. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,24 g (62%), Smp. > 330°; Zers. ~ 200–250°. Analysenprobe aus Dioxan, getrocknet 16 Std. bei 0,01 Torr 110°.

$C_{23}H_{14}ClN_2O$ mit 10 mol % $C_4H_8O_2$ Ber. C 71,6 H 3,8 Cl 9,0 N 10,7%
(392,6) Gef. „ 71,5 „ 4,0 „ 9,1 „ 10,8%

1H -NMR. (d_6 -DMSO, 100 MHz, 90°): 3,20 ($J = 7$, t , $H_2C-N(8)$); 4,81 ($J = 7$, t , CH_2-CN); 6,99 (s , H–C(7)); 7,51 ($J = 8/\sim 1$, $d \times d$, H–C(9)); 7,6–8,1 (m , 5 arom. H); 8,25 ($J = 7/\sim 2$, $d \times d$, H–C(4)); 8,49 (s , H–C(14)); 8,60 ($J = 7/\sim 2$, $d \times d$, H–C(1)). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 682 (15500), 458 (10100), 407 (17800), 365 (23750), 269 (35200).

6-Chlor-8-(4-nitrobenzyl)-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5 (4e). 0,39 g (1,0 mmol) 1-(4-Nitrobenzyl)-2,3-dimethyl-chinoxaliniumpchlorat [3], 0,28 g (1,0 mmol) Dichlornaphthochinon und 0,22 g (2,0 mmol) «DABCO» wurden in 10 ml Acetonitril 45 Min. bei 25° gerührt. Das nach Absaugen und Waschen mit Methanol erhaltene Zwischenprodukt wurde in 10 ml Eisessig/Pyridin 3:2 25 Min. bei 65° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,21 g (45%), Smp. > 300°; Zers. ~200–250°. – Analysenprobe aus Dimethylformamid.

$C_{27}H_{16}ClN_3O_3$ (465,90) Ber. C 69,6 H 3,5 N 9,0% Gef. C 69,6 H 3,6 N 9,1%

MS.: 467 (5), 465 (M^+ , 9), 430 (19), 398 (14), 382 (13), 330 (81), 286 (100), 267 (92). – 1H -NMR. ($(CD_3)_2SO$, 90 MHz, FT.): 5,92 (s, $H_2C-N(8)$); 6,76 (s, $H-C(7)$); 7,4–7,9 (m, 5 arom. H); 7,59 ($J = 9$, d, 2 arom. H in *o*-Stellung des 4-Nitrobenzylrestes); 8,05 ($J = 8/\sim 1,5$, d $\times$ d, $H-C(12)$); ~8,2 (m, $H-C(4)$); 8,22 ($J = 9$, d, 2 arom. H in *m*-Stellung des 4-Nitrobenzylrestes); 8,67 (s, $H-C(14)$); ~8,7 (m, $H-C(1)$). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 685 (15700), 457 (9700), 403 (19500), 362 (25700), 269 (47500).

2-Chlor-3-(1-phenyl-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (2f). 5,0 g (14,5 mmol) 1-Phenyl-2,3-dimethylchinoxaliniumpchlorat (1f) [3], 3,3 g (14,5 mmol) Dichlornaphthochinon und 3,3 g (29,0 mmol) «DABCO» wurden in 35 ml Acetonitril 15 Min. bei 55° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,1 g (66%). Analysenprobe aus Benzol, Smp. ca. 200° (zähflüssige Schmelze, Zersetzung unter Gasentbindung).

$C_{28}H_{17}ClN_2O_2$ Ber. C 73,50 H 4,30 Cl 8,34 N 6,59%
(424,9) Gef. „ 73,41 „ 4,23 „ 8,58 „ 6,83%

1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz, FT.): 2,53 (s, $H_3C-C(3')$); 5,44 (s, $HC-C(2')$); 6,52–6,73 (m, $H-C(8')$); 6,8–7,2 (m, 7 arom. H); 7,5–7,8 (m, 3 arom. H); 7,8–8,1 (m, $H-C(5)$, $H-C(8)$). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 633 (6100), 256 (27700).

6-Chlor-8-phenyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5 (4f). 0,40 g (0,94 mmol) **2f** wurden in 15 ml Eisessig/Pyridin 3:2 15 Std. bei RT. gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,33 g (86%). Analysenprobe durch Einengen einer Lösung in Dichlormethan, Smp. ca. 300° (Zers.).

$C_{26}H_{15}ClN_2O$ Ber. C 76,75 H 3,72 Cl 8,71 N 6,89%
(406,9) Gef. „ 76,64 „ 3,82 „ 8,79 „ 6,78%

1H -NMR. ($CDCl_3$, 100 MHz): 6,27 (s, $H-C(7)$); 6,63 ($J = 8/\sim 1$, d $\times$ d, $H-C(9)$); 7,3–7,9 (m, 10 arom. H + $CHCl_3$); 8,18 (s, $H-C(14)$); 8,1–8,4 (m, $H-C(4)$, $H-C(1)$). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 726 (16300), 463 (9100), 371, 381 (30200).

2-Brom-3-(1-phenyl-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-1,4-naphthochinon (2g). 3,38 g (10,1 mmol) **1f**, 2,27 g (20,4 mmol) «DABCO» und 3,31 g (10,5 mmol) staubfein vermahlene 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon [6] wurden nacheinander unter Rühren bei 50° in 30 ml Dimethylformamid eingetragen. Danach wurde 15 Min. bei 50° gerührt, **2g** durch Zugabe von 70 g Eis und 70 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,04 g (43%). Die intensiv roten Mutterlaugen wurden nicht aufgearbeitet. Sie enthielten mit hoher Wahrscheinlichkeit ein **3a**-analoges Ringschlussprodukt **3g**. Analysenprobe aus Nitromethan, Smp. > 300°; Zers. ~200°.

$C_{28}H_{17}BrN_2O_2$ Ber. C 66,54 H 3,65 N 5,97 Br 17,02%
(469,3) Gef. „ 66,35 „ 3,71 „ 6,18 „ 17,04%

1H -NMR. ($CDCl_3$, 100 MHz): 2,55 (s, $H_3C-C(3')$); 5,35 (s, $HC-C(2')$); 6,56 ($J = 7/3$, d $\times$ d, $H-C(8')$); 6,8–7,3 (m, 7 arom. H + $CHCl_3$); 7,4–7,8 (m, $H-C(7)$, $H-C(5)$); 7,8–8,1 (m, $H-C(5)$, $H-C(8)$). – VIS. (DMF): 636 (5700); breite Bande 480–800 nm.

6-Brom-8-phenyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-b]phenazin-5 (4g). 3,96 g (8,45 mmol) **2g** wurden in einer Mischung aus 15 ml Eisessig, 10 ml Pyridin und 25 ml Diäthyläther 20 Std. bei 45° gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,80 g (72%). Analysenprobe aus Dioxan/Methanol, Smp. > 300°; Zers. ~200–250°.

$C_{28}H_{15}BrN_2O$ Ber. C 69,19 H 3,35 Br 17,70 N 6,21%
(451,3) Gef. „ 69,27 „ 3,46 „ 17,44 „ 6,12%

$^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 6,34 (*s*, H—C(7)); 6,65 (*m*, H—C(9)); 7,1–8,0 (*m*, 10 arom. H + CHCl_3); 8,20 (*s*, H—C(14)); 8,2–8,5 (*m*, H—C(1), H—C(4)). – UV./VIS. (DMF): 714 (17200) mit Schultern, 463 (10600), 435 (9600), 379, 368 (32100).

6-Chlor-8-cyclohexyl-11-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinon-5 (**4h**). 1,78 g (5,0 mmol) 1-Cyclohexyl-2,3,6-trimethylchinoxalinium-perchlorat [3] und 1,14 g (5,0 mmol) Dichlornaphthochinon wurden in 50 ml Dichlormethan mit 15 ml 2N Natriumcarbonatlösung 15 Min. geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Zum Rückstand gab man 15 ml Eisessig/Pyridin 3:2 und rührte 5 Min. bei 60°. Nach dem Abkühlen wurden 15 ml Methanol zugegeben, das Produkt abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,35 g (16%), Smp. > 300°; Zers. ~200–250°. Analysenprobe aus Dichlormethan/*n*-Hexan.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$	Ber.	C 76,0	H 5,4	Cl 8,3	N 6,6%
(426,94)	Gef.	„ 76,0	„ 5,4	„ 8,7	„ 6,5%

MS.: 428 (12), 426 (M^+ , 5), 395 (30), 347 (24), 346 (24), 345 (60), 312 (56), 311 (100), 310 (100). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 1,4–1,8; 1,8–2,3; 2,4–3,0 (*m*, 10 aliph. H); 2,49 (*s*, H_3C —C(11)); 4,68 ($J_{\text{ax}} = 12,5$, $J_{\text{aq}} = 3$, $t \times t$, HC—N(8)); 7,22 (*s*, H—C(7) + CHCl_3); 7,38 ($J = 9/2$, $d \times d$, H—C(10)); 7,56 ($J = 9$, *d*, H—C(9)); 7,6–7,8 (*m*, H—C(2), H—C(3)); 7,71 ($J = 2$, *d*, H—C(12)); 8,26 (*s*, H—C(14)); 8,2–8,6 (*m*, H—C(4), H—C(1)). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 730 (18100), 470 (9200), 384 (33000), 289 (31300), 276 (32100).

6-Chlor-8-cyclohexyl-10-methyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinon-5 (**4i**). Analog **4h** aus 1,75 g (5,0 mmol) 1-Cyclohexyl-2,3,7-trimethylchinoxalinium-perchlorat [3] und 1,14 g (5,0 mmol) Dichlornaphthochinon mit 100 ml Dichlormethan und 20 ml Natriumcarbonatlösung. Der Eindampfrückstand der Dichlormethanlösung wurde in 10 ml Eisessig/Pyridin 3:2 15 Std. bei 25° gerührt. Ausbeute: 0,43 g (19%), Smp. > 300°; Zers. ~200–250°. Analysenprobe aus Toluol.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$	Ber.	C 76,0	H 5,4	Cl 8,3	N 6,6%
(426,94)	Gef.	„ 75,6	„ 5,4	„ 7,9	„ 6,6%

MS.: 428 (M^+ , 4), 395 (22), 345 (22), 311 (100), 310 (85), 282 (32), 281 (32). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 1,3–1,8; 1,8–2,3; 2,4–3,2 (*m*, 10 aliph. H); 2,55 (*s*, H_3C —C(10)); 4,65 ($J_{\text{ax}} = 12$, *m*, HC—C(8)); ~7,2 (*m*, H—C(11)); 7,29 (*s*, H—C(7)); 7,38 ($J = \sim 1$, *d*, H—C(9)); 7,5–7,8 (*m*, H—C(2), H—C(3)); 7,80 ($J = 8$, *d*, H—C(12)); 8,25 (*s*, H—C(14)); 8,2–8,6 (*m*, H—C(4), H—C(1)). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 720 (12400), 465 (10300), 388 (23000), 277 (32000).

6-Chlor-8-cyclohexyl-9-aza-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinon-5 (**4k**). 0,57 g (1,66 mmol) 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-8-aza-chinoxalinium-perchlorat [3] und 0,38 g (1,66 mmol) Dichlornaphthochinon wurden in 20 ml Dichlormethan und 15 ml 2N Natriumcarbonatlösung bei RT. 10 Std. gerührt. Die organische Phase wurde nach dem Trocknen mit Petroläther versetzt und nicht umgesetztes Dichlornaphthochinon abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Methanol aufgerührt, die Kristalle abgesaugt, getrocknet und in 6 ml Eisessig/Pyridin 3:2 und 20 ml Methanol 1 Std. bei ca. 75° gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man 0,11 g (16%) violett schimmernde Kristalle. Analysenprobe aus Benzol, Smp. > 300°; Zers. ~200–250°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}$	Ber.	C 72,55	H 4,87	Cl 8,57	N 10,15	O 3,87%
(413,91)	Gef.	„ 72,52	„ 4,94	„ 8,39	„ 10,20	„ 4,13%

MS.: 415 (16), 413 (M^+ , 22), 380 (10), 379 (22), 333 (60), 331 (100), 303 (43), 297 (78), 269 (50). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 90 MHz, FT.): 1,3–2,3; 2,6–3,2 (*m*, 10 aliph. H); 5,62 (*ss*, br., HC—N(8)); 7,1–7,4 (*m*, H—C(11) + CHCl_3); 7,36 (*s*, H—C(7)); 7,5–7,8 (*m*, H—C(2), H—C(3)); 8,0–8,3 (*m*, H—C(10), H—C(11)); 8,15 (*s*, H—C(14)); 8,3–8,6 (*m*, H—C(4), H—C(1)). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 700 (15500), 461 (9350), 379 (25650), 366 (26100), 270 (32850).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitt.: D. Schelz, *Helv.* 57, 1075 (1974).
- [2] M. Priester, Dissertation Universität Basel 1975.
- [3] D. Schelz & M. Priester, *Helv.* 58, 317 (1975).
- [4] J. E. Blackwood, C. L. Gladys, A. E. Petrarca, W. H. Powell & J. E. Rush, *J. chem. Documentation* 8, 30 (1968).
- [5] H. Zollinger, *J. Soc. Dyers & Colorists* 81, 345 (1965).
- [6] A. Inoue, N. Kuroki & K. Konishi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 16, 607 (1958) [*Chem. Abstr.* 53, 3233 (1959)].
- [7] 3. Mitt.: D. Schelz & M. Priester, *Helv.* 58, 2537 (1975).