

**Synthese, Anwendung und
Charakterisierung
neuartiger Haarfarbstoffe**

Inaugural Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Wibke Groß
aus Düsseldorf

Düsseldorf 2000

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. Martin

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2000

Frau M. Hitz, Herrn Dr. H. Höffkes, Herrn Dr. H. Möller und Frau Dr. D. Oberkobusch von der Firma Henkel danke ich für die gute, konstruktive Kooperation sowie ihre große Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die Vergabe des Themas, für den mir gewährten Freiraum, den er mir bei der Bearbeitung dieses Forschungsthemas gelassen hat sowie seine Anregungen und stete Diskussionsbereitschaft.

	Seite
1. Einleitung	1
2.1. Problemstellung	5
2.1. Haarfarbänderungsmittel	5
3. Hauptteil	13
3.1. Anforderungsprofil für Farbstoffvorstufen und Kupplungsreaktionen	13
3.2. Synthese und Färbbeeigenschaften von Farbstoffen durch Kondensation mit Carbonylverbindungen	15
3.2.1. Synthese der Carotinoidengruppen 32 und 33 sowie des Chinoxalinaldehyds 40	17
3.2.2. Färbbeeigenschaften von Verbindungen 32 , 33 und 40	20
3.2.3. Synthese und Färbbeeigenschaften von linearen 1,3,5-Tricarbonylverbindungen	24
3.2.4. Synthese und Färbbeeigenschaften des cyclischen Pentaketons 50	29
3.2.5. Synthese und Färbbeeigenschaften eines modifizierten Chinoxalinaldehyds 51	31
3.2.6. Synthese neuartiger Azomethinfarbstoffe ausgehend vom Chinoxalinaldehyd 51 und verschiedenen aromatischen Aminen	33
3.2.7. UV/Vis spektroskopische Eigenschaften der Azomethinfarbstoffe 55 bis 59	41
3.2.8. Synthese und Färbbeeigenschaften von anellierten Imidazolheterocyclen	50
3.3. Synthese und Färbbeeigenschaften quartärer Chinoxaliniumverbindungen	53
3.3.1. Allgemeine Darstellungsmethoden und Eigenschaften von quartären Chinoxaliniumverbindungen	53
3.3.2. Darstellung von 3,4,5,5-Tetramethylcyclopent-3-en-1,2-dion 76	57
3.3.3. Synthese und Färbbeeigenschaften des Chinoxaliniumsalzes 86	58
3.3.4. Modifikationsmöglichkeiten des quartären Chinoxalinsystems	61
3.3.5. Synthese und Färbbeeigenschaften des modifizierten Chinoxalinsystems 93	62
3.3.7. Darstellung von 3,5,5-Trimethyl-3-cyclopenten-1,2-dion 96	68
3.3.8. Synthese und Färbbeeigenschaften des modifizierten Chinoxalinsystems 97	68

3.3.9. Darstellung von 1,2,4-Cyclopentantion 100	69
3.3.10. Darstellung und Färbereigenschaften von carbonylsubstituierten Chinoxalinverbindungen ausgehend vom Triketon 100	70
3.3.11. Darstellung von Chinoxalinverbindungen ausgehend vom Pentaketon 50	75
3.3.12. Fluoreszenzeigenschaften der Verbindungen 93, 97, 101, 102	76
3.4. Darstellung von Haarfarbstoffen durch das Prinzip der oxidativen Dimerisierung	80
3.4.1. Färberische Eigenschaften der Schelz'schen Chinoxalinindigoide	83
3.4.2. Färberische Eigenschaften der Oxocarotinoidengruppe 71	85
3.4.3. Darstellung und Färbereigenschaften von Indigoidinen	88
3.4.4. Darstellung und Färbereigenschaften von Phenazinoniumderivaten	91
3.4.5. Variation des Phenazinoniumsalzes 126	95
4. Zusammenfassung	100
5. Experimentalteil	105
5.1. Allgemeines	105
5.2. Beschreibung der Versuche	107
5.3. Beschreibung der Ausfärbungen	170
6. Literatur	174

1. Einleitung

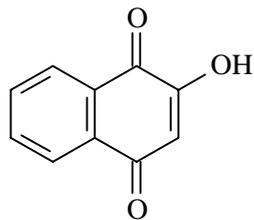
Die Haare der meisten Säugetiere sind zur Wärmeisolation unentbehrlich, und auch die Körperbehaarung des Menschen trägt, obwohl evolutionsgeschichtlich in der Rückentwicklung begriffen, vielfältige Schutzfunktionen ^[1,2]. Insbesondere das Haupthaar dient dazu, als Wärmeisolator den Kopf vor zu großen Temperaturschwankungen zu bewahren und die Kopfhaut vor intensiver Sonnenbestrahlung sowie mechanischen Beanspruchungen zu schützen. Darüberhinaus ist die Kopfbehaarung auch bei der ästhetischen Beurteilung des äußeren Erscheinungsbildes maßgeblich beteiligt.

Bei Betrachtung der langen Historie des Haarfärbens wird ersichtlich, daß der Frisur und insbesondere der Haarfarbe ein großer gesellschaftlicher Aspekt sowie soziale Signalwirkung beigemessen wird ^[1,2]. Geschichtliche Belege für die Verwendung von farbverändernden Mitteln für Haut und Haar reichen zurück bis in die Zeit der Ägypter ca. 1300 v. Chr., da in den aus diesem Zeitraum stammenden Pharaonengräbern Rückstände von Henna, Safran, Indigo und anderen färbenden Pasten gefunden wurden ^[3, 4]. Die Vorliebe der Griechen und Römer für blonde Haarfarben wurde durch den Fund von Goldfäden in Gräbern aus dem zweiten Jahrhundert v. Chr. bestätigt, die ins Haar eingewoben ein helles Blond vortäuschen sollten. Verschiedene Rezepte für blondes Haar, bestehend aus Birkenschalen-rinde, Eidottern und Kamillenblüten oder das Bleichen durch lange, intensive Sonneneinstrahlung sind ebenfalls überliefert ^[3, 4].

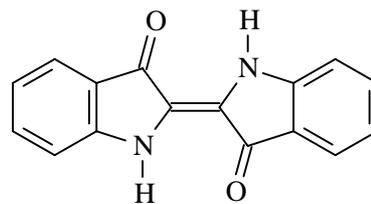
Die im späten Mittelalter bevorzugten blonden und schwarzen Farbtöne wurden mit Hilfe alchemistischer Rezepturen mit teilweise sonderlichen Ingredienzen angestrebt. Um dunkle Haare aufzuhellen, wurde geraten, eine Paste aus gesalzenen roten Schnecken aufzutragen. Zum Schwarzfärben war ein Brei aus feingeriebenen Granatäpfeln und grünen Walnußschalen mit einem Zusatz von Gallappelpulver und Alaun erforderlich. Mit diesem Brei bestrich man das Haar, fügte eine Mischung aus Schwefel und Öl hinzu und ließ es einen Tag und eine Nacht trocknen. Auch gesundheitlich weniger unbedenkliche Färbemethoden wie die von den Römern verwendeten Bleikämme, die vor allem rotes Haar abdunkeln sollten oder metallische Mineralien wie Zinnober, Menninge, Kupferacetat oder Antimonit waren verbreitet.

Das im Biedermeyer beliebte „Griechische Wasser“, bestehend aus in Salpetersäure aufgelöstem Silber, besaß infolge hierdurch hervorgerufener Schwellungen, Kopfschmerzen und Vergiftungen sogar große Toxizität ^[3, 4].

Ein Überblick über die im Lauf der Jahrhunderte zur Anwendung gebrachten Rezepturen und Färbemittel verdeutlicht, daß mit Ausnahme vielfach toxischer metallischer Mineralien färberische Effekte fast ausschließlich durch Pflanzenextrakte hervorgerufen wurden. Der natürliche Farbstoff mit der weitaus größten Bedeutung ist hierbei das auch heutzutage noch verwendete Henna mit 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon **1** als färberisch wirksamer Substanz ^[3,5,6], das auf dunklen Haaren einen Kastanienbraunton mit Rotschimmer erzeugt, auf grauem Haar jedoch einen unattraktiven Orangeton annimmt. In manchen Fällen wird Indigo **2** in Kombination mit Henna verwendet. Der Grünblauton des Indigo wird durch die additive Farbmischung mit Henna zu einem braunschwarzen Farbton abgedunkelt.

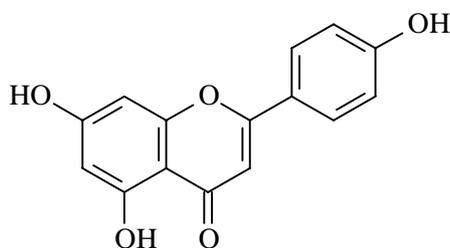


1

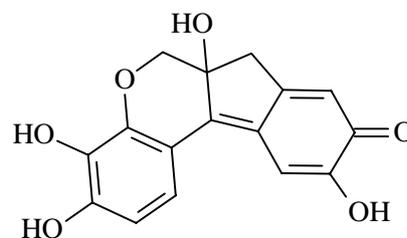


2

Auch die den gelb färbenden Inhaltsstoff 4',5,7-Trihydroxyflavon **3** enthaltende Kamille sowie Blauholz und Galläpfel mit den färbenden Bestandteilen Hematoxylin **4** und Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzen) sind in diesem Zusammenhang zu nennen ^[3, 6, 7, 8, 9].



3



4

Den Vorteilen dieser natürlichen Pflanzenextrakte hinsichtlich ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit und nebenwirkungsfreien Anwendung stehen jedoch eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Insbesondere die beschränkte Auswahl in der Palette der erwünschten Farbtöne und ein hoher Arbeitsaufwand bei der Anwendung und der Isolierung der Extrakte drängten die natürlichen Pflanzenfarben mit der Entdeckung der synthetischen Haarfarbstoffe gegen Ende des 19. Jahrhunderts immer mehr in den Hintergrund ^[3, 4, 6, 10].

Die Beständigkeit von Haarfärbemitteln hängt maßgeblich von der Eindringtiefe und Platzierung der Farbstoffmoleküle in bzw. auf dem Haarschaft ab. Die grundlegende Kenntnis des Haaraufbaus ist daher für ein Verständnis des Aufziehvermögens vieler Haarfarbstoffe maßgeblich und soll an dieser Stelle kurz skizziert werden.

Der Haarschaft läßt sich von innen nach außen in die drei Grundkomponenten Medulla, Cortex und Kutikula unterteilen (Abb. 1) ^[1, 5, 11, 12, 13, 14].

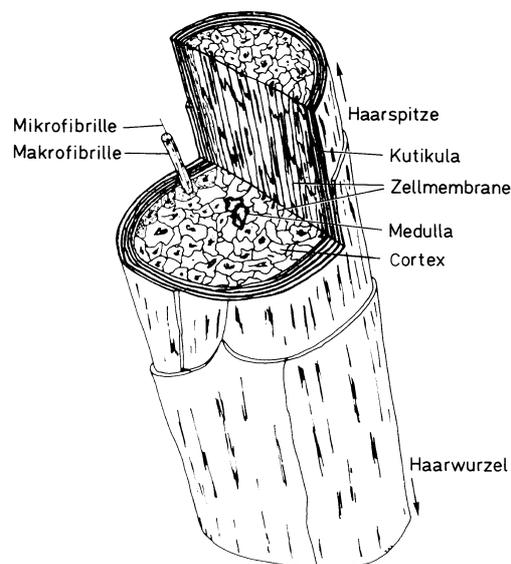


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des menschlichen Haares

Medulla

Die Medulla befindet sich in der Mitte des Haares, ist manchmal durchgehend, meist unterbrochen und nimmt nie mehr als ein Drittel der Gesamthaardicke ein. Sie besteht aus unvollständig verhornten Zellen sowie Gasbläschen. Während sie im Tierreich die

bedeutungsvolle Aufgabe der Wärmeisolation wahrnimmt, ist sie im menschlichen Haar unwichtig und fehlt insbesondere bei dünnem Haar nicht selten vollständig.

Cortex

Die Hauptkomponente des voll keratinisierten Haares ist der Cortex ^[15] (Faserstamm). Dieser besteht aus einer zylindrischen Anordnung von dicht gepackten, miteinander verbundenen spindelförmigen Zellen, deren Längsachsen parallel zur Faserrichtung liegen. Sie sind 3 bis 6 μm dick und 50 bis 100 μm lang. Die Cortexzellen bestehen aus Makrofibrillen, die hauptsächlich aus filamentartigen Keratinproteinen aufgebaut sind, und intermakrofibrillärem Material (Matrix, amorphe Kittsubstanz).

Cuticula

Die Cuticula ^[16, 17] (äußere Schuppenschicht) besteht aus bis zu zehn schuppenartig übereinanderliegenden Cuticulazellen. Diese aus mehreren Untereinheiten aufgebauten Zellen sind dünne Plättchen, die ca. 0,5-1 μm dick und 45 μm lang sind. Die Cuticula hat einen Gewichtsanteil von ca. 10% am Gesamthaar und erfüllt die wichtige Aufgabe, das Haarinnere zusammenzuhalten und vor äußeren mechanischen Einflüssen zu schützen. Ihre Schutzfunktion kann die Cuticula ausüben, weil sie aufgrund ihrer stark vernetzten chemischen Struktur besonders hart und widerstandsfähig gegenüber chemischen Einflüssen ist.

Haarpigmente

Die auf der Basis der Aminosäure Tyrosin aufgebauten Melaninpigmente liegen in Granula von elliptischer Form vor. Die Längsachse dieser Granula besitzt eine Ausdehnung von 0,8 bis 1,0 μm , die Querachse ist 0,3 bis 0,5 μm lang. Sie befinden sich hauptsächlich zwischen den Makrofibrillen des Cortex und entscheiden über die individuelle Haarfarbe. Wichtig ist hierbei nicht nur die chemische Zusammensetzung der Pigmentgranula, sondern auch ihre Anzahl, ihre genaue Lage im Cortex und ihre Form.

2. Problemstellung

2.1. Haarfarbänderungsmittel

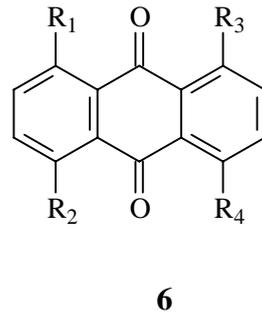
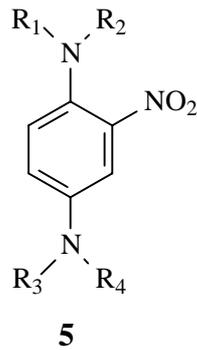
Die kaum noch überschaubare Vielfalt der heutzutage auf dem Markt befindlichen Haarfärbeprodukte auf synthetischer Basis lassen sich abhängig von ihrer Verweildauer auf bzw. im Haarkeratin in die drei folgenden großen Kategorien einordnen ^[6, 18, 19, 20, 21, 22].

- *Temporäre Farbstoffe* besitzen eine geringe Affinität zum Keratin des Haares, befinden sich lediglich auf der Oberfläche der das Haar umgebenden Cuticula und lassen sich daher nach einer Shampoowäsche leicht wieder entfernen.

- *Semipermanente Farbstoffe* dringen in den Cortex des Haares ein und verleihen dem Haar infolge größerer Keratinaffinität eine beständigere Nuance, die fünf bis sechs Haarwäschen überdauert.

- Die *permanenten Farbstoffe*, welche die Unterklassen der oxidativen und der autoxidativen Färbemittel umfassen, diffundieren durch den gesamten Haarquerschnitt. Sie besitzen eine ausschließlich durch den natürlichen Haarwuchs begrenzte Anwendungsdauer und sind extrem beständig gegenüber Haarwäschen und anderen äußerlichen Einwirkungen.

Temporäre und semipermanente Farbstoffe werden auch als „Direktzieher“ bezeichnet, da der bereits in seiner endgültigen Form vorliegende Farbstoff von außen in Cuticula und Cortex des Haares hineindiffundiert. Die Eindringtiefe ist vornehmlich von molekularer Größe und Gestalt des Farbstoffes abhängig ^[23]. Häufig verwendete semipermanente Farbstoffe sind beispielsweise verschiedenartig kernsubstituierte Nitrobenzenverbindungen **5** und Anthrachinonderivate **6**. Auch kationische Azofarbstoffe finden häufig Verwendung ^[24, 25].



R_1, R_2, R_3, R_4 : H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3

R_1, R_2, R_3, R_4 : NH_2 , $\text{NH}(\text{Alkyl})$, OH

Den oxidativen, permanenten Farbstoffen mit einem Weltmarktanteil von ca. 80% kommt die wirtschaftlich weitaus größte Bedeutung zu, aus diesem Grund soll das hierbei zugrundeliegende Prinzip an dieser Stelle eingehender erläutert werden ^[3, 5, 6, 26]:

Das Färbesystem umfaßt zwei Komponenten, die Oxidationsbasen (Entwickler) und die Nuancierer (Kuppler), welche kurz vor der Anwendung unter Zugabe von alkalischem Wasserstoffperoxid vermischt werden. Die eigentlichen Farbstoffe werden aus diesen ungefärbten Vorprodukten durch Oxidationsreaktionen und Kupplungsvorgänge gebildet, welche durch das Wasserstoffperoxid initiiert werden ^[3, 5, 7]. Oxidationsbasen sind aromatische Systeme, die in der Regel mit zwei Elektronendonorsubstituenten ortho- oder para- kernsubstituiert sind. Die das Redoxpotential absenkenden Donorsubstituenten, meist Amino- oder Hydroxygruppen, machen diese Verbindungen leicht oxidierbar.

Bei den Kupplern handelt es sich ebenfalls um donorsubstituierte Aromaten, die jedoch abweichend von den Entwicklern ein meta-Substitutionsmuster tragen.

Der Mechanismus der Farbstoffbildung setzt sich aus zwei Teilreaktionen, nachfolgend beispielhaft an den Substanzen p-Phenylendiamin (Entwickler) und m-Phenylendiamin (Kuppler) dargestellt, zusammen (Abb. 2):

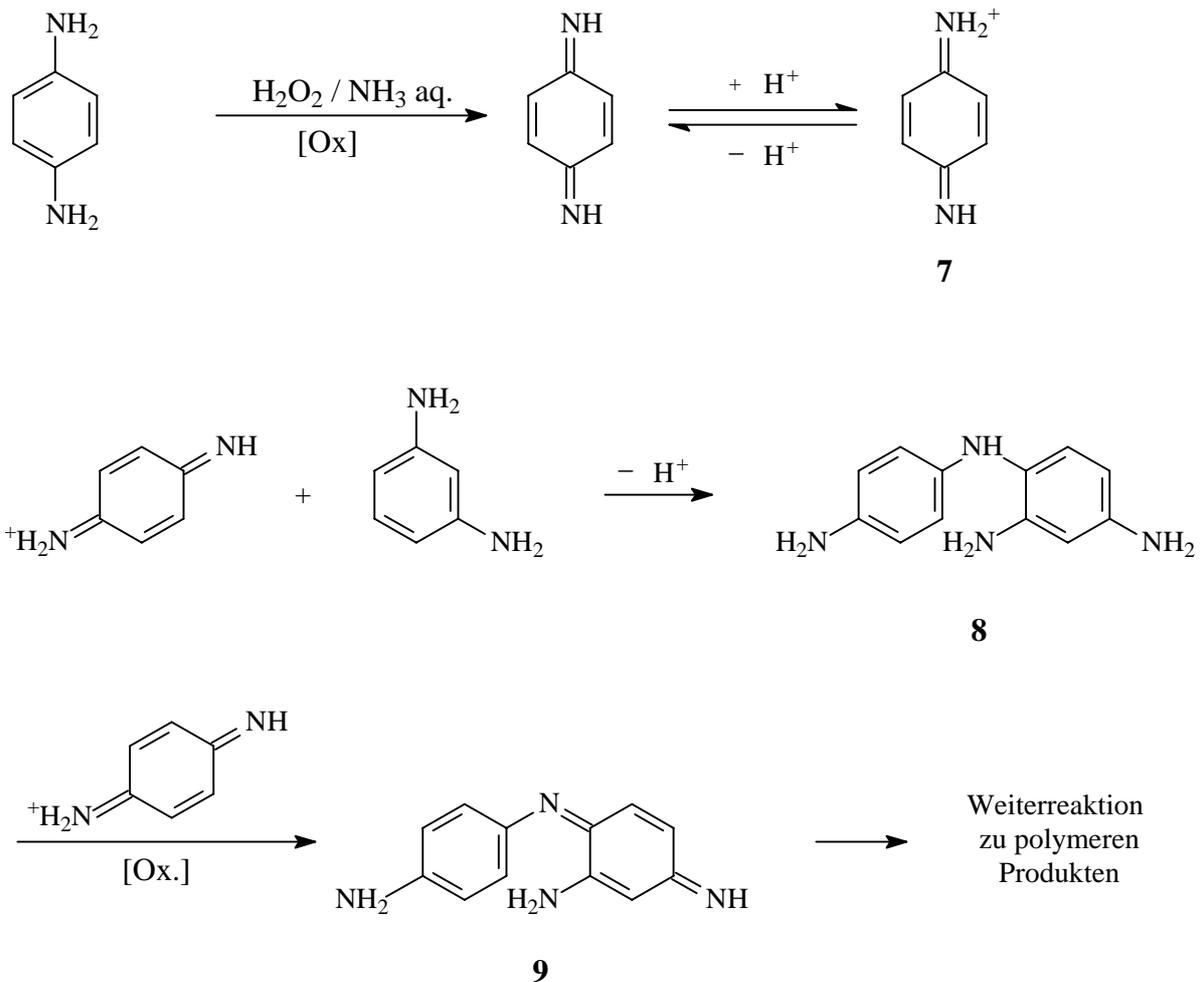


Abbildung 2: Mechanismus der Farbstoffbildung bei Oxidationshaarfärbstoffen am Beispiel von p- und m-Phenylendiamin

Nach Studien von Corbett ^[27] besteht die erste Teilreaktion in einer Oxidation des p-Phenylendiamins zum Benzochinondiimin, welches mit seiner protonierten Form **7** im Gleichgewicht steht. Das protonierte Diimin, eine überaus reaktive Spezies, kann nun in der zweiten Teilreaktion leicht durch den Angriff auf ein beliebiges Nucleophil abreagieren. Das intermediär entstehende Triaminodiphenylamin **8** kann durch weiteres Benzochinondiimin zum blau-violetten Indaminfarbstoff **9** oxidiert werden. Bei einem Überschuss an Entwicklerkomponente kann auch eine Weiterreaktion zu polymeren Produkten erfolgen.

Das hier dargestellte Schema stellt nur einen kleinen Ausschnitt der insgesamt bei einer Anwendung ablaufenden komplizierten und miteinander konkurrierenden Reaktionen aus dem Entwickler mit verschiedenen Kupplern dar und soll lediglich das diesem Färbvorgang

zugrunde liegende Prinzip erläutern. Eine komplette Übersicht über alle bisher bekannten Reaktionen und Nebenreaktionen bietet die Literatur ^[2, 3, 7].

Eine kritische Betrachtung dieses Konzepts offenbart neben der intelligenten Vorgehensweise der Farbstoffbildung „in situ“ auf dem Haar ebenfalls alle Nachteile, die im Zusammenhang mit dem für diesen Vorgang benötigten Wasserstoffperoxid auftreten. Die oxidativen Schädigungen durch Wasserstoffperoxid oder andere in der Literatur vorgeschlagene Oxidationsmittel wie Persulfat, Perborat, Chlorat oder Dichromat ^[6, 29, 30] manifestieren sich vornehmlich in einer Oxidation des Haarcystins zu Cysteinsäure. Ein Teil der für die außerordentliche Stabilität des Haares verantwortlichen Disulfidbrücken, welche einzelne Keratinfilamente untereinander vernetzen, werden aufgebrochen und zu hydrophilen Sulfonsäuregruppen oxidiert. Die Effekte dieser generellen Schwächung der Haarstruktur werden vom Anwender in Form von sprödem, brüchigem Haar, das schlechter kämmbar und empfindlicher gegenüber Feuchtigkeit ist, wahrgenommen ^[6, 28, 31].

Vor diesem Hintergrund erscheint es höchst interessant, alternative Haarfärbesysteme zu untersuchen, welche das Konzept der Farbstoffbildung im Haar und die hiermit verbundenen Vorteile sehr großer Beständigkeit übernehmen, auf aggressive Reagentien wie Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel jedoch verzichten. In der Literatur sind mehrere neuartige Entwicklungsfarbstoffsysteme beschrieben. Der völlige Verzicht auf Oxidationsmittel konnte jedoch nur selten verwirklicht werden.

Ein neuartiger Weg der oxidativen Kupplung wird in Patenten der Firmen Henkel und Therachemie beschritten ^[32, 33, 34]. Durch die Kombination von substituierten 4-Aminopyrazolonen **10** und verschiedenen Kupplungskomponenten können Azomethin-farbstoffe in allen Grundfarben erhalten werden. Die Kupplung von **10** mit einem weiteren 5-Hydroxypyrazolon ergibt den gelben Azomethin-farbstoff **11**, durch Kupplung mit 3-Hydroxyanisol bzw. α -Naphthol erhält man das rote Benzochinonimin **12** bzw. den blauen Naphtochinonimin-farbstoff **13** (Abb. 3). Da alle natürlichen Nuancen durch Mischung der drei Grundfarben erzielt werden können, läßt sich mit Hilfe dieses Entwicklungssystems die gesamte spektrale Bandbreite aller erwünschten Farbtöne durch Anwendung der vier Ausgangskomponenten in verschiedenen Mischungsverhältnissen erzeugen. Diese

ressourcensparende Technik wird allgemein bei der Entwicklung neuer Farbsysteme angestrebt.

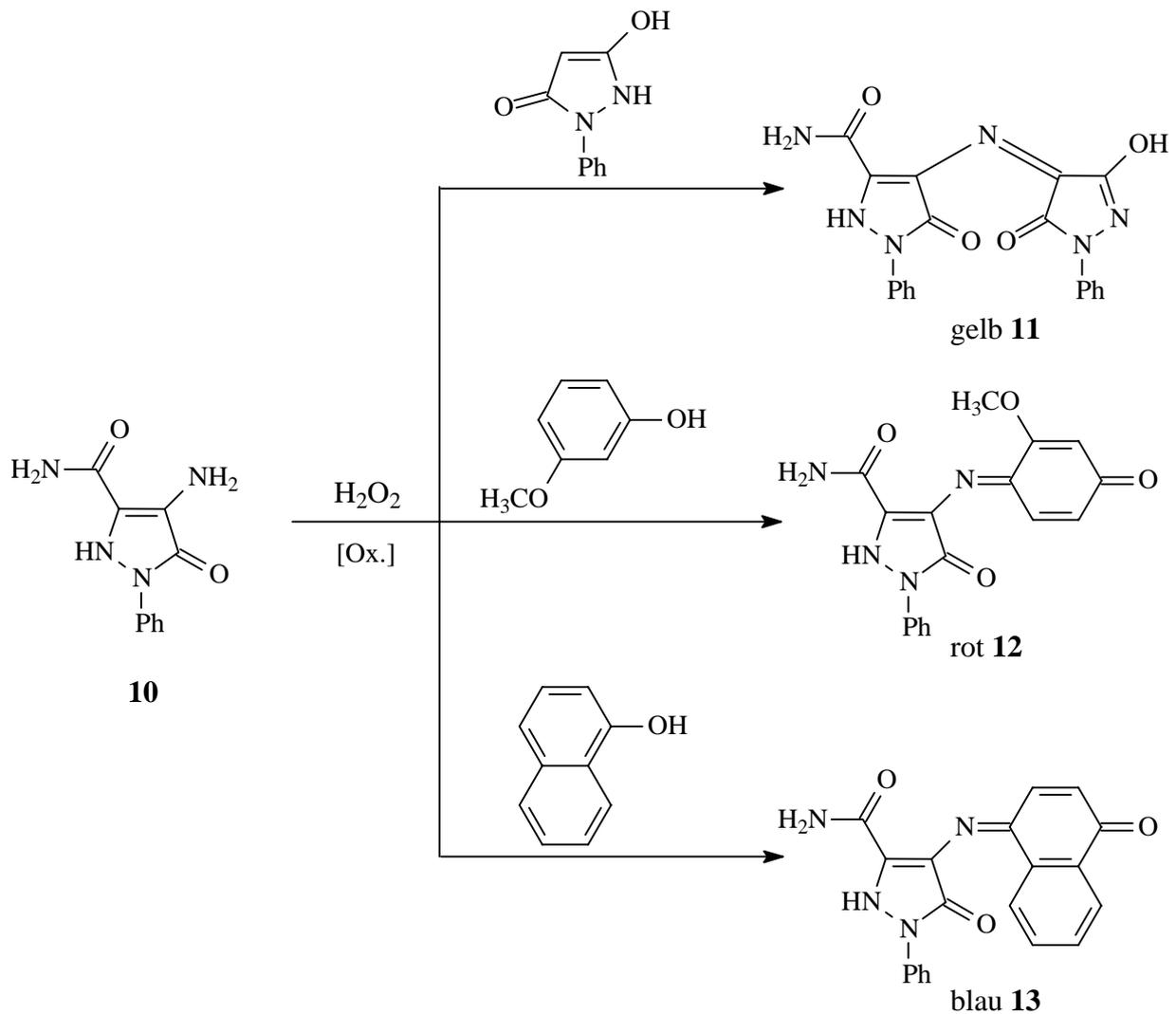


Abbildung 3: Kupplungsprinzip von substituierten Pyrazolonen mit verschiedenen Kupplern

Ein weiteres System neuer Oxidationsfarbstoffe wird durch oxidative Kupplung von substituierten Hydrazonen mit geeigneten Kupplungskomponenten erhalten [32, 35]. Die oxidative Kupplung von 1-Methyl-chinolon-4-hydrason **14** mit verschiedenen Kupplern ergibt gelbe, rote oder blaue Azomethinfarbstoffe **15**, **16** und **17** (Abb. 4). Wenn es sich bei den beiden zuvor beschriebenen Kupplungssystemen auch um zwei völlig neuartige Reaktionstypen handelt, die sich strukturell von den bislang in der Anwendung verbreiteten Systemen deutlich unterscheiden, so muß doch bemerkt werden, daß auch in diesen Fällen die Anwendung eines Oxidationsmittels wie Wasserstoffperoxid unerlässlich ist.

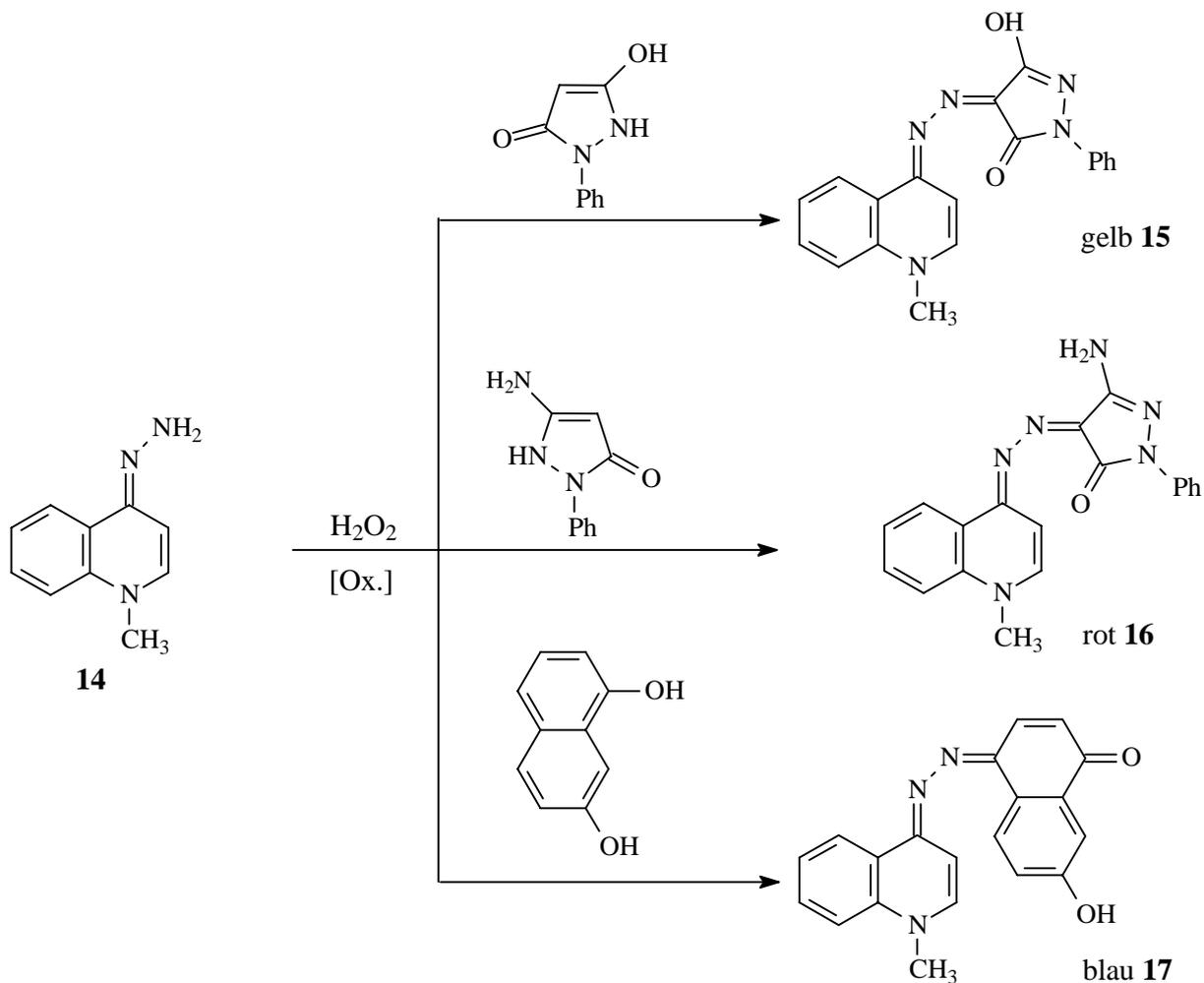


Abbildung 4: Oxidative Kupplung von substituierten Hydrazonen

Ein System, das gänzlich auf Oxidationsmittel verzichtet, liegt bei den von Ciba-Geigy patentierten Azoentwicklungsfarbstoffen vor^[32, 36, 37, 38]. Die Haare werden in diesem Fall mit einer Kupplungskomponente vorbehandelt und mit geeigneten Diazoniumsalzen nachbehandelt. Durch Azokupplung von 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyridon **18** mit verschiedenen ausgewählten Diazoniumsalzen lassen sich beispielsweise die Azofarbstoffe **19**, **20** und **21** darstellen (Abb. 5). Die in diesem System als aktive Spezies verwendeten Diazoniumsalze besitzen eine so hohe Reaktivität, daß eine Kupplung zum Farbstoff sofort und ohne aktivierende Hilfsstoffe ablaufen kann. Ein Nachteil hierbei ist die geringe Lagerstabilität und Instabilität der Diazoniumsalze gegenüber Nucleophilen. Aufgrund des bekannten carcinogenen und allergenen Potentials von Azofarbstoffen blieben die Farbversuche auf in-vitro Tests beschränkt.

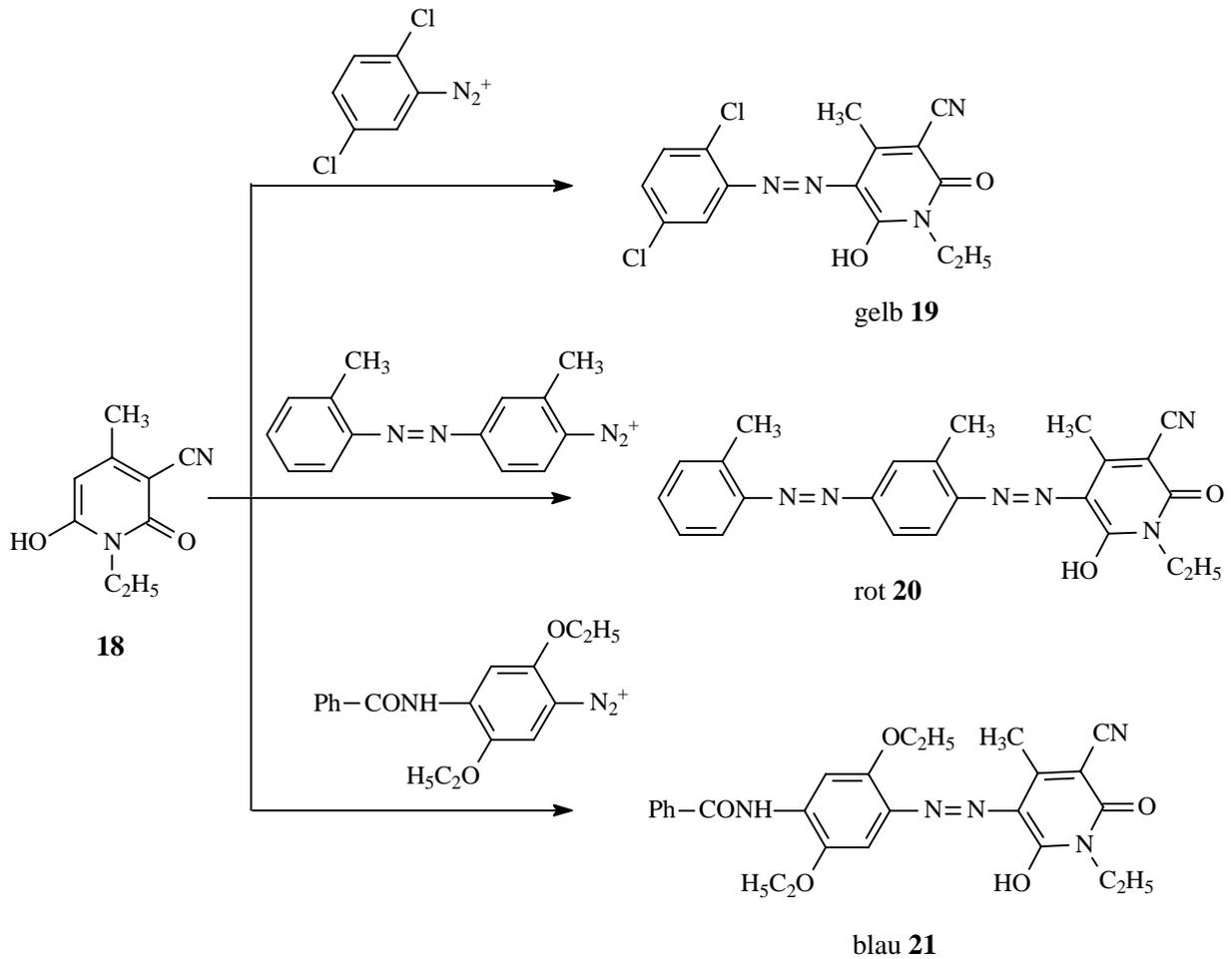


Abbildung 5: Bildung von Azoentwicklungsfarbstoffen

Das Ziel dieser Dissertation soll es also sein, Substanzen für ein neues Entwicklungsfarbstoffsystem zu synthetisieren, das vollständig auf haarschädigende Oxidationsmittel verzichtet und darüber hinaus auf Verbindungen zurückgreift, die in toxikologischer Hinsicht weniger bedenklich als Azofarbstoffe sind.

Die ausgewählten Substanzen sollen in Anlehnung an das „Entwickler/Kuppler“-System des oxidativen Haarfärbeprozesses als Vorstufen in das Haar hineindiffundieren und dort nach Möglichkeit zu höhermolekularen, intensiven Farbstoffen mit hohen Extinktionskoeffizienten kondensieren. Das nach der Kondensation bzw. Kupplung innerhalb der Haarfaser vorliegende fertige Farbstoffmolekül wird infolge seiner größeren Molekülgestalt schlechter wieder aus dem Cortex hinaus diffundieren können und hierdurch eine hohe Beständigkeit des Färbesystems garantieren. Es wird angestrebt, mit einer begrenzten Anzahl von Substanzen

Problemstellung

Farbstoffe zu erzeugen, deren Absorptionsbereiche über das gesamte sichtbare Spektrum verteilt liegen und durch deren Mischen alle erwünschten Nuancen darstellbar werden.

3. Hauptteil

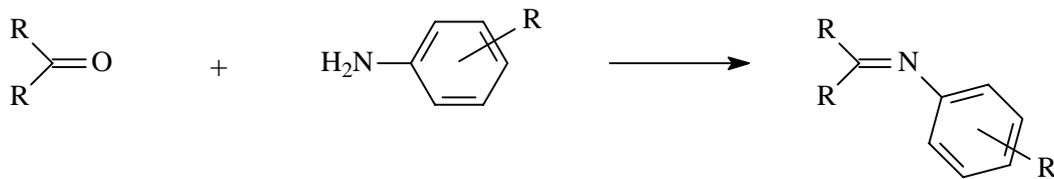
3.1. Anforderungsprofil für Farbstoffvorstufen und Kupplungsreaktionen

In der Literatur ist eine nahezu unüberschaubare Vielfalt von Farbstoffsynthesen publiziert, von denen einige alle Voraussetzungen erfüllen könnten, mit Erfolg in die Haarfärbetechnik übertragen zu werden. Da der Färbevorgang des Haares unter physiologischen Bedingungen durchgeführt wird, sollte die Kondensation der Vorstufen zum fertigen Farbstoffmolekül bei Temperaturen von 40 bis 50 °C und bei Reaktionszeiten von bis zu höchstens einer Stunde definiert und möglichst quantitativ ablaufen. Diese Bedingungen stellen hohe Anforderungen an die Reaktivität der verwendeten Edukte und stehen in markantem Gegensatz zu den in der Wollfärberei verwendeten Techniken, bei denen Temperaturen von 100 bis 120 °C und Färbezeiten über mehrere Stunden üblich sind. In Anbetracht dieser Umstände wird der mangelhafte Erfolg bei der Verwendung von Textilfarbstoffen in der Haarfärbung verständlich ^[7, 22]. Neben einer ausreichend hohen Reaktivität der Farbstoffvorstufen muß deren Molekülgestalt ausreichend klein sein, um in dem gegebenen Zeitraum Kutikula und Cortex der Haarfaser vollständig zu penetrieren. Verschiedene Studien zur Diffusion von Farbstoffen in das Haar ^[7, 39, 40] haben ergeben, daß eine signifikante Diffusion bis in den Kern des Cortex nur bei einem effektiven Moleküldurchmesser von bis zu 6 ⊕ stattfindet.

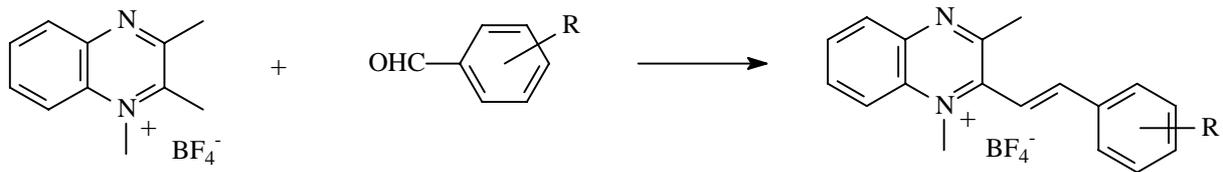
Wilmsmann ^[20] untersuchte drei Farbstofftypen hinsichtlich ihres Penetrationsvermögens für das menschliche Haar, darunter 1,4-Diaminobenzole, einfache Diaminoanthrachinonfarbstoffe und Triarylmethanfarbstoffe (Derivate von Malachitgrün und Kristallviolett). Bei seinen Untersuchungen ergaben Querschnitte der gefärbten Haarsträhnen eine vollständige, homogene Diffusion der 1,4-Diaminobenzole durch den gesamten Haarquerschnitt, während für die viel größeren Triarylmethanfarbstoffe lediglich eine schmale Ringfärbung, die eine Breite von 5 - 10 % des Faserradius ausmachte, kennzeichnend war. Der Anthrachinonfarbstoff führte ebenfalls zu einer Ringfärbung, die jedoch keine scharfe Abgrenzung nach innen zeigte, sondern allmählich schwächer wurde, wobei das Zentrum ungefärbt blieb. Der Moleküldurchmesser von etwa 6 ⊕ stellt demnach für die Penetration ein Übergangsbereich zwischen penetrationsfähigen und nicht penetrationsfähigen Molekülgrößen dar. Alexander, Gough und Hudson ^[41] sind der Auffassung, daß die hierfür verantwortliche Barriere in einem Teil der Schuppenschicht, der Subcuticula, lokalisiert ist. Tricyclische

Verbindungen wie Anthrachinon stellen damit den maximalen Grenzwert aller zu synthetisierenden Farbstoffvorstufen dar. Unter Berücksichtigung dieses Anforderungsprofils wurden Farbstoffvorstufen synthetisiert, die sich gemäß den folgenden drei Reaktionstypen zu Farbstoffen kondensieren lassen:

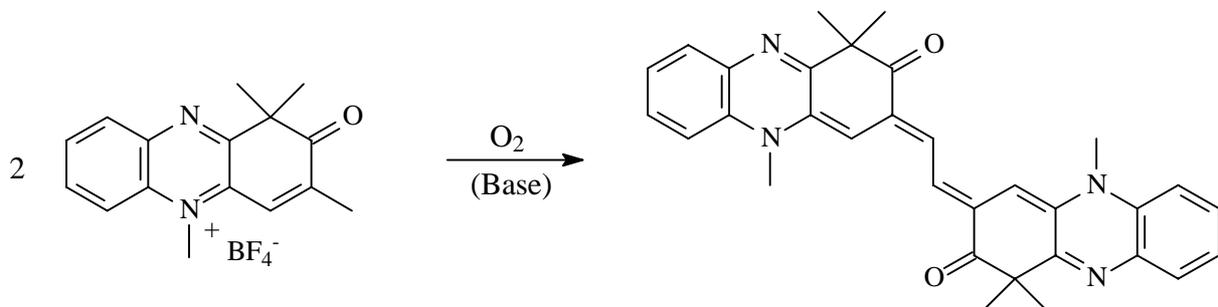
(1) Bildung von Schiff'schen Basen aus mono- bzw. polyfunktionellen Carbonylverbindungen und aromatischen Aminen (Kapitel 3.2.)



(2) Aldolartige Kondensation der C,H-aciden Methylgruppen verschiedener Chinoxaliniumsalze mit aromatischen Aldehyden (Kapitel 3.3.)

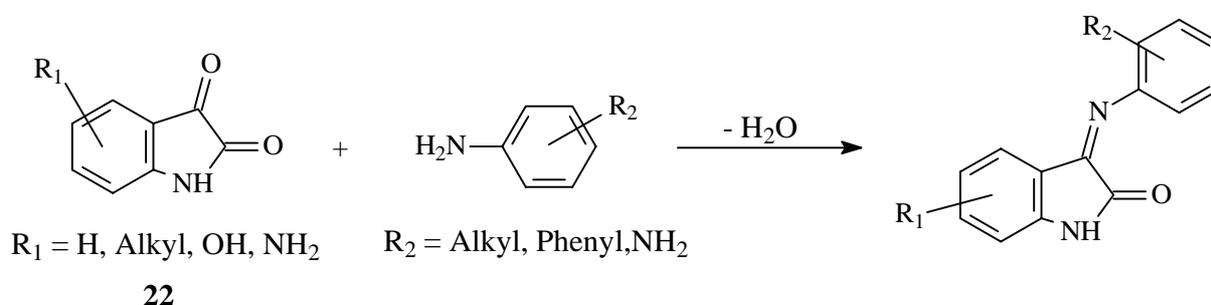


(3) Oxidative Dimerisierung von cyclischen bzw. heterocyclischen Verbindungen mit dimerisierungsfähiger Methylgruppe zu indigoiden Farbstoffen unter Einsatz von Sauerstoff als Oxidationsmittel (Kapitel 3.4.)

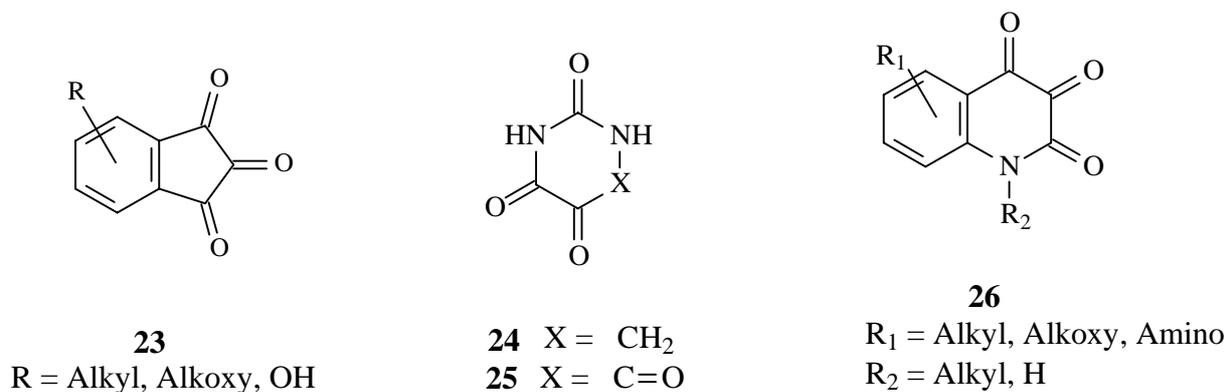


3.2. Synthese und Färbereigenschaften von Farbstoffen durch Kondensation mit Carbonylverbindungen

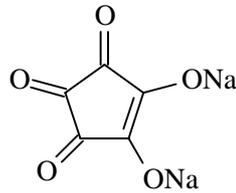
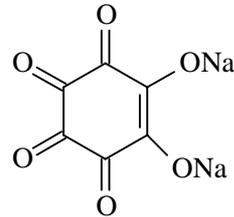
Durch Kondensation von aliphatischen oder aromatischen Carbonylverbindungen mit aromatischen primären Aminen lassen sich unter Wasserabspaltung aromatisch konjugierte Imine darstellen, welche unter der Bezeichnung Schiff'sche Basen in die Literatur eingegangen sind. Anlaß für die Verwendung dieses Reaktionstyps im Rahmen dieser Arbeit waren Patente der Firmen L'Oreal und Henkel ^[42 - 46], die durch Schiffbasenbildung ausgehend von Isatin **22** und verschiedenen aromatischen Aminen sehr erfolgreiche Haarfärbungen im gelben, orangen und tiefroten Spektralbereich erhielten.



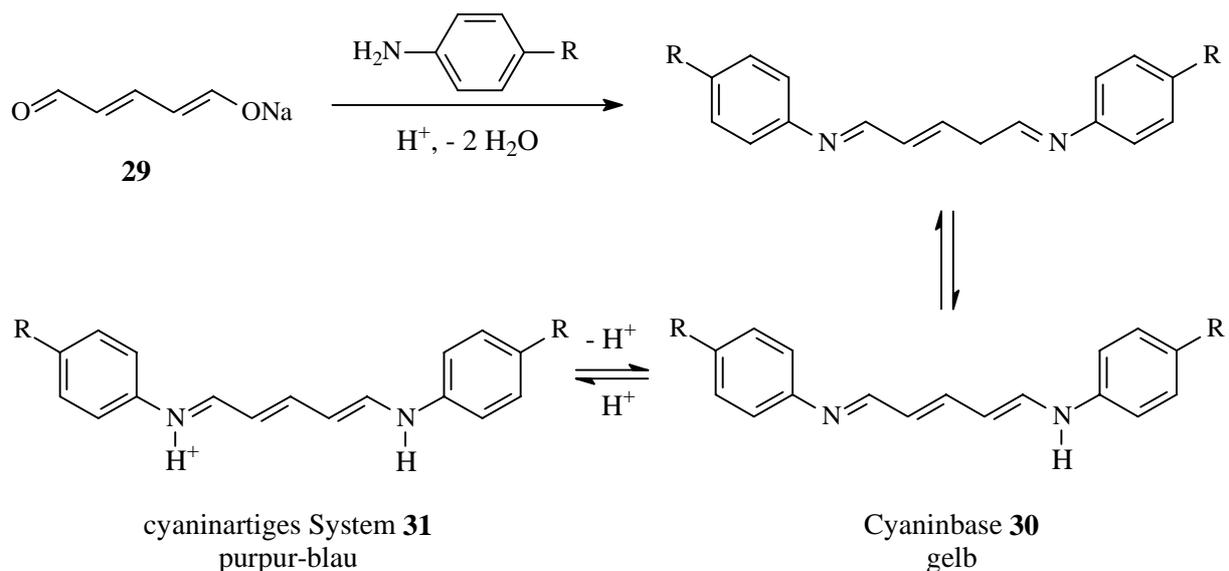
Die durch die benachbarte Amidfunktion aktivierte Carbonylgruppe wird derart stark positiv polarisiert, daß der nucleophile Angriff der Aminofunktion auch bei Temperaturen unter 50°C mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Eine Übertragung dieses Synthesepinzips auf diverse andere durch elektronenziehende Nachbarn aktivierte, aromatische und aliphatische Carbonylverbindungen wie Ninhydrinderivate **23**, Isobarbitursäure **24**, Alloxan **25** und Chinisatinderivate **26** hat zu zahlreichen Patenten für Haarfarbstoffe geführt ^[47, 48].



Auch cyclische Di- bzw. Oligooxoverbindungen wie beispielsweise die Natriumsalze der Krokonsäure **27** sowie der Rhodizonsäure **28** wurden für diesen Verwendungszweck patentiert ^[49].

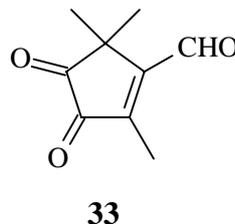
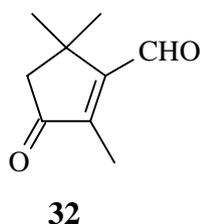
**27****28**

Bei Verwendung von bifunktionellen Carbonylverbindungen, welche durch ein Doppelbindungssystem miteinander in Konjugation stehen, lassen sich durch doppelte Kondensation Azomethinfarbstoffe bzw. Cyaninbasensysteme erzeugen. Die bereits bei pH-Werten zwischen 4 und 6 mögliche Protonierung eines der Stickstoffatome überführt diese Azomethine in ein Cyaninfarbstoffgrundgerüst, welches sich von den „echten“ Cyaninfarbstoffen lediglich durch fehlende Alkylsubstituenten an beiden Stickstoffatomen unterscheidet. Die Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls und die damit verbundene bathochrome Absorptionslage des Farbstoffes wird durch die durch Protonen ersetzten Alkylketten jedoch kaum beeinflusst.



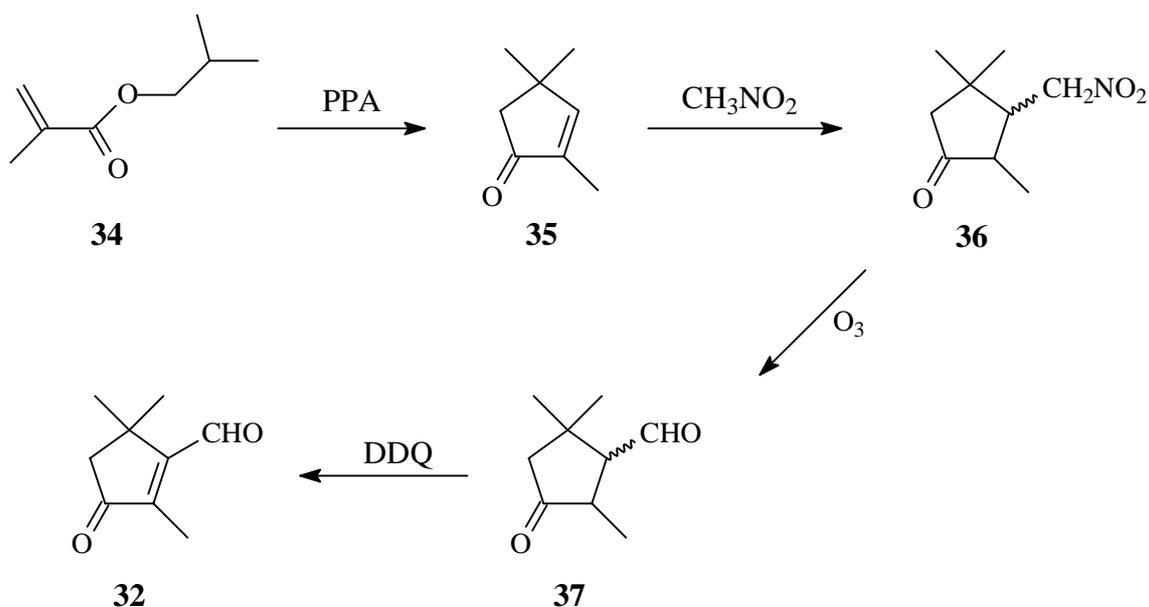
Die Reaktion des von der Firma Henkel ^[50] patentierten Natriumsalzes von 5-Hydroxypentadienal **29** unter Säurekatalyse mit substituierten Anilinen erfolgt über eine doppelte Schiffbasenbildung mit nachfolgender Imin-Enamintautomerie zum durchkonjugierten gelben System **30**. Durch Protonierung der Cyaninbase wird das purpur bis blaue cyaninartige Pentamethinsystem **31** erhalten.

Einer der Forschungsschwerpunkte im Arbeitskreis Martin umfaßt die Synthese von modifizierten Carotinoiden. Die in Carotinoidsynthesen als Vorstufen verwendeten Endgruppen stellen hochfunktionalisierte, cyclische Di- bzw. Tricarbonylverbindungen dar. Das haarfärberische Potential dieser Verbindungsklasse soll an Hand des Cyclopentenonaldehyds **32** und des Cyclopentendionaldehyds **33** untersucht werden.

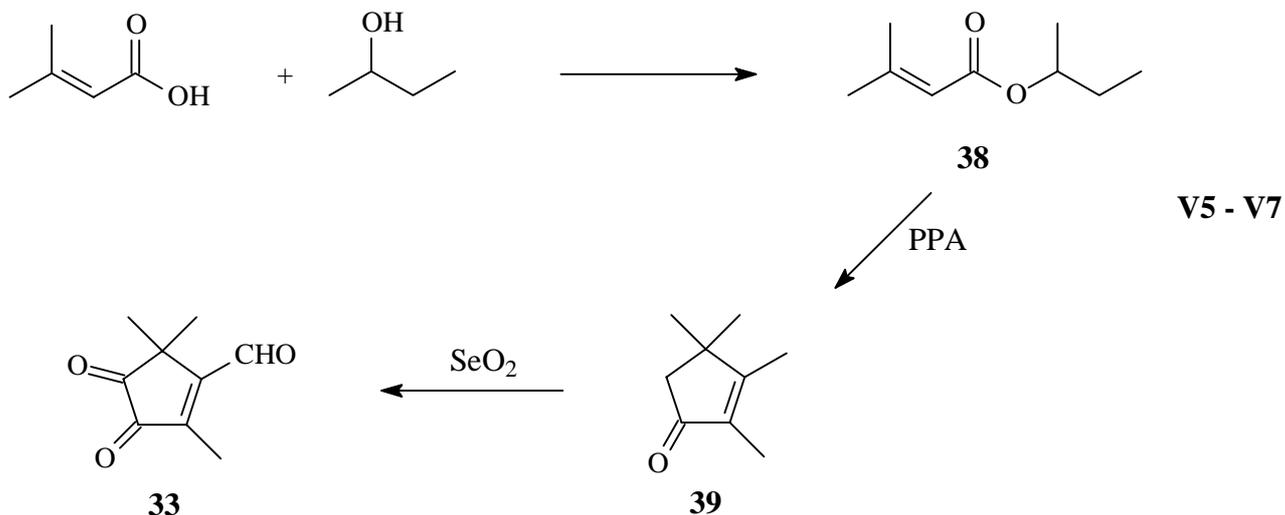


3.2.1. Synthese der Carotinoidendgruppen **32** und **33** sowie des Chinoxalinaldehyds **40**

Das bereits von Kummer ^[51] und Keul ^[52] in unserem Arbeitskreis synthetisierte 3-Formyl-2,4,4-trimethyl-2-cyclopentenon **32** wird in einer vierstufigen Reaktionssequenz dargestellt. Der kommerziell erhältliche 2-Methacrylsäure-isobutylester **34** wird mittels Polyphosphorsäure (PPA) zum Cyclopentenon **35** cyclisiert ^[53]. Es folgt eine Michaeladdition von Nitromethan unter Einwirkung des schwach basischen Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Eine nachfolgende Ozonolyse überführt die Nitroverbindung in den Aldehyd **37**, der zur Einführung der Doppelbindung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt wird.

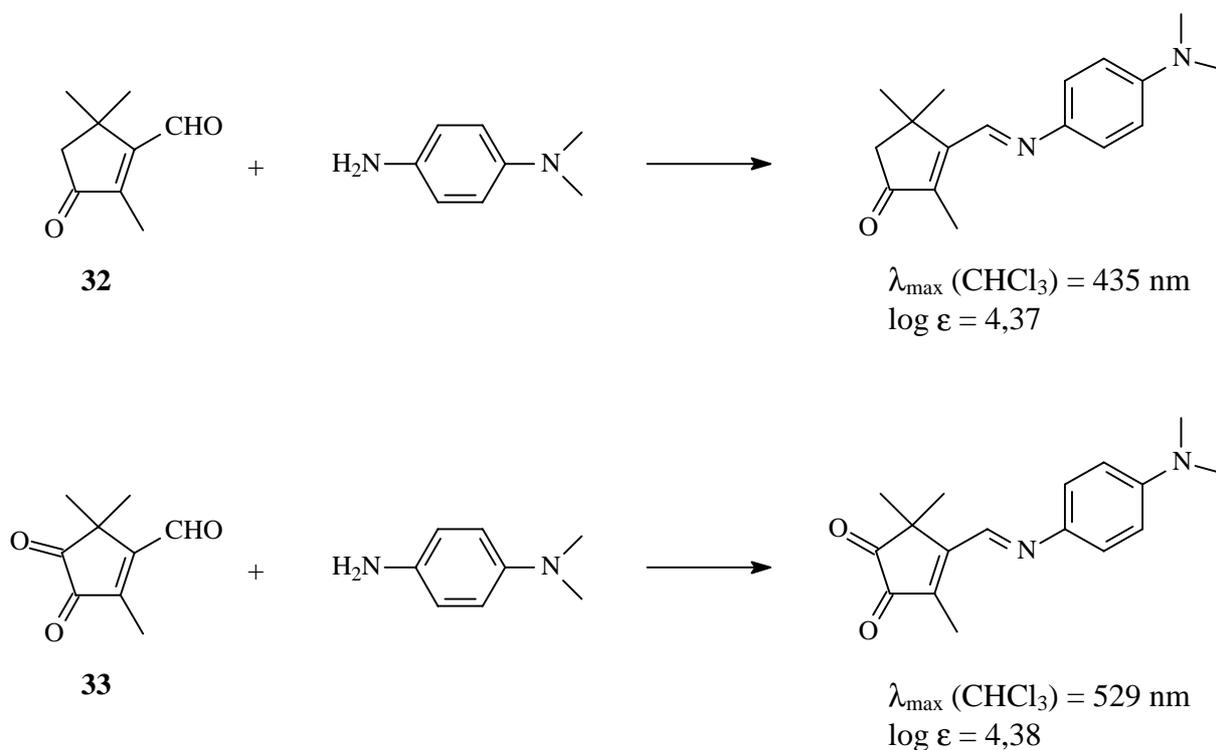


Ein von Elsässer^[54] entwickelter Zugang zum Diketoaldehyd **33** beginnt mit der Darstellung des Esters **38** aus 3,3-Dimethylacrylsäure und 2-Butanol, welcher dann mit Hilfe von Polyphosphorsäure (PPA) nach einer Vorschrift von Conia^[53] zu **39** cyclisiert wird. Eine Oxidation mit Selendioxid überführt dann im dritten und letzten Reaktionsschritt sowohl die zur Carbonylfunktion α -ständige Methylengruppe als auch die allylständige Methylgruppe in weitere Carbonylfunktionen.



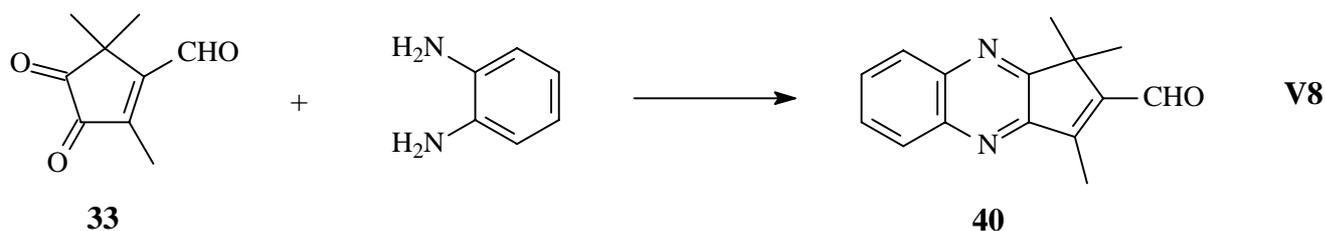
Die Bildung von Schiff'schen Basen ausgehend vom Cyclopentenon **32** und vom Cyclopentendion **33** war bereits in Arbeiten von Keul^[52] und Bolten^[55] Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Keul fand heraus, daß eine Umsetzung von **32** und **33** mit *N,N*-

Dimethyl-*p*-phenylendiamin zu donor-akzeptorsubstituierten Merocyaminsystemen führt, die sehr breite π - π^* -Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich aufweisen.

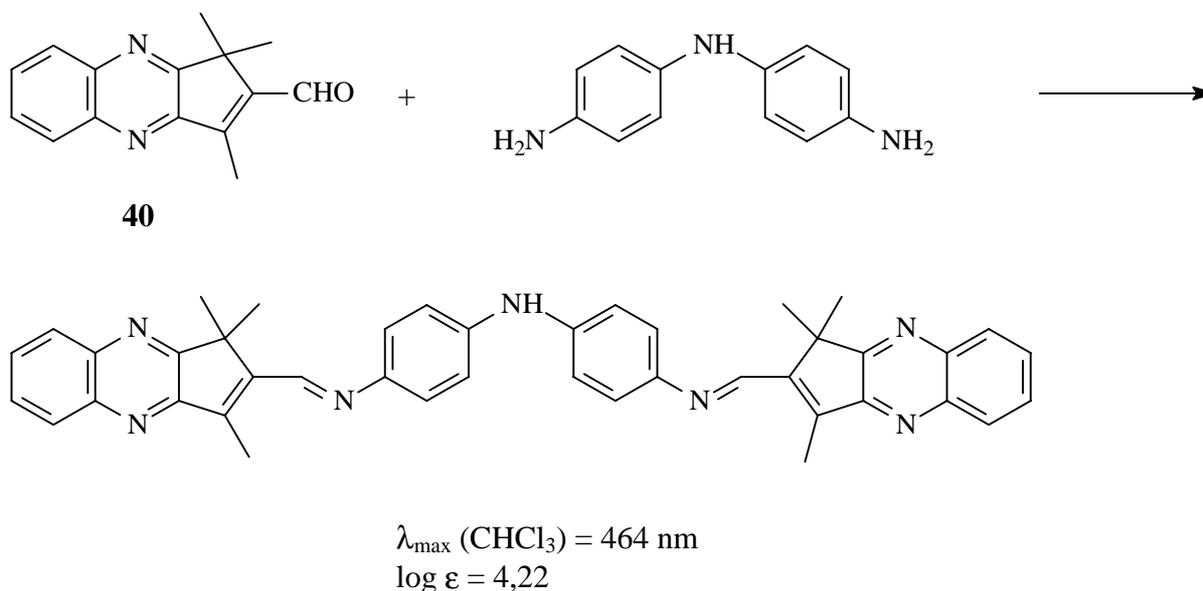


Da die Aldehydgruppe die größte Carbonylaktivität trägt, läuft die Azomethinbildung am Aldehyd im Vergleich zu den Ringcarbonylgruppen mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit ab, man findet vornehmlich die im obigen Schema angegebenen Hauptprodukte.

Bei der Reaktion von **33** mit unsubstituiertem *o*-Phenyldiamin wird unter gleichen Reaktionsbedingungen jedoch das Chinoxalin **40** als Hauptprodukt gebildet, in diesem Fall reagieren also beide Ringcarbonylgruppen. Durch die ortho-ständige Position der beiden Aminogruppen wird eine irreversible Anellierung zum aromatischen Chinoxalinsystem ermöglicht, die gegenüber der reversiblen Azomethinbildung bevorzugt wird. Bei *m*- und *p*-Phenyldiaminen ist diese Reaktion aus sterischen Gründen nicht möglich^[52, 56].



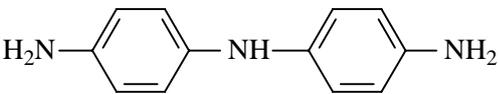
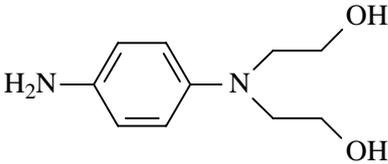
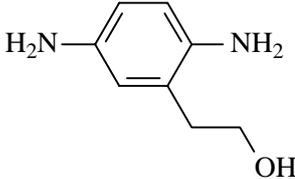
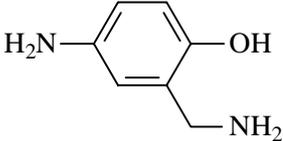
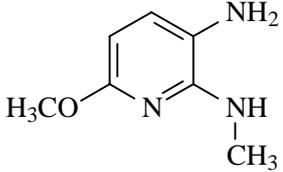
Daß auch aus diesem Chinoxalinaldehyd **40** Azomethinfarbstoffe dargestellt werden können, zeigte Bolten in ihrer Staatsarbeit ^[55] anhand der Umsetzung mit 4,4'-Diaminodiphenylamin. Damit vereint auch Substanz **40** alle Voraussetzungen zur Reaktion „in situ“ auf dem Haar in sich.



3.2.2. Färbereigenschaften von Verbindung 32, 33 und 40

Sowohl die Carotinoidendgruppen **32** und **33** als auch der Chinoxalinaldehyd **40** wurden nach der im Experimententeil genau beschriebenen Methode auf dem Haar ausgefärbt. Die Carbonylverbindungen wurden hierbei mit einer Palette von industriell in der oxidativen Haarfärbung eingesetzten und toxikologisch bereits umfassend abgesicherten Aminkomponenten umgesetzt. Vor der Ausfärbung wird die Carbonylkomponente je nach Löslichkeit in einem wässrigen oder nicht-wässrigen Gel gelöst. Die Amine werden in eine in der Haarfärberei übliche Cremebasis eingearbeitet. Das aus der Carbonylverbindung hergestellte Gel wird zusammen mit der Creme, in der ein Amin enthalten ist, im Verhältnis 1:1 gemischt und in naturweiße Haarsträhnen eingearbeitet. Die Haarsträhne wird dann in Alufolie eingewickelt und unter praxisnahen Bedingungen bei 32°C für 30 Minuten im Trockenofen gefärbt. Anschließend wird die Haarsträhne mit Shampoo und Wasser gründlich ausgewaschen und die Haarfärbung bewertet. Die verwendeten verschiedenartig substituierten Mono-bzw. Diamine sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Liste der als Kuppler verwendeten Amine

Amin	Struktur
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	
<i>N,N</i> -Bis-(2-hydroxyethyl)- <i>p</i> -phenyldiamin 42	
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenyldiamin 43	
4-Amino-2-aminomethyl-phenol 44	
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	

Die Bestimmung der auf dem Haar entstandenen Farbnuancen erfolgte anhand des deutschen Farbatlas ^[57]. Da eine genaue Charakterisierung der auf dem Haar ablaufenden komplexen Reaktionsmöglichkeiten und entstandenen Reaktionsprodukte nach dem heutigen Stand der Technik unmöglich ist, lassen sich einzig durch Bestimmung der enstandenen Farbnuancen Rückschlüsse über den Reaktionsablauf treffen.

Tabelle 2: Ausfärbung von **32** mit verschiedenen Aminen

A 1

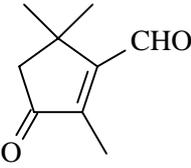
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher (Carbonylkomponente allein)	10.4	keine Färbung	keine
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	8.1	dunkeltürkis	gering, wenig brillant
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	9.0	grauorange	gering, wenig brillant
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	10.4	maisgelb	gering, wenig brillant
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	9.0	chinesischgelb	gering, wenig brillant

Tabelle 3: Ausfärbung von **33** mit verschiedenen Aminen

A 2

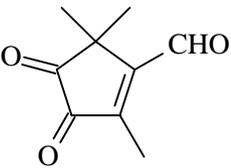
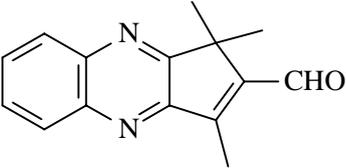
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher (Carbonylkomponente allein)	9.0	keine Färbung	keine
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	9.9	violettbraun	gering, wenig brillant
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	9.3	teakholzfarbig	gering, wenig brillant
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	8.8	graubraun	gering, wenig brillant
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	9.3	gelbbraun	gering, wenig brillant

Tabelle 4: Ausfärbung von **40** mit verschiedenen Aminen

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher (Carbonylkomponente allein)	8.8	keine Färbung	keine
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	8.5	graubraun	gering, wenig brillant
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	8.9	hellbraun	gering, wenig brillant
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	9.1	honiggelb	gering, wenig brillant
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	8.9	goldbraun	gering, wenig brillant

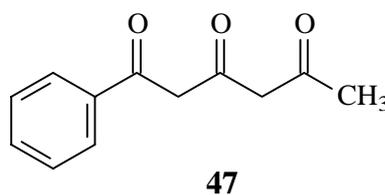
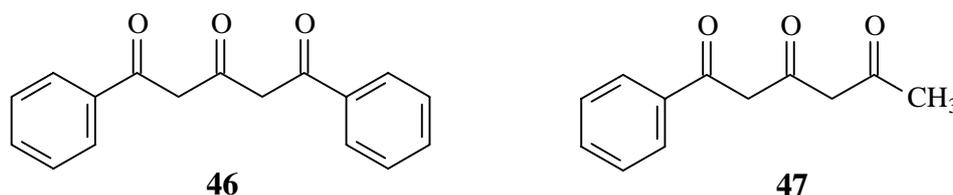
Die Ausfärbungen aller drei Substanzen ergeben eine Palette von Gelb- und Brauntönen, welche keine nennenswerte FarbBrillanz besitzen. Als Ursache für die fehlende Tieffarbigkeit der Haarsträhnen kommen prinzipiell entweder eine fehlende Reaktionsfähigkeit der Carbonylkomponenten oder ein mangelhaftes Aufziehverhalten dieser Verbindungen auf das Haar in Betracht. Da eine geringe Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen aufgrund der Vielzahl der im Laboratorium unter relativ milden Versuchsbedingungen synthetisierten Schiff'schen Basen ausgeschlossen werden kann ^[51, 52, 55], ist ein schlechtes Aufziehvermögen der Carbonylverbindungen vermutlich als Ursache für die vorliegenden schwachen Färbungen zu nennen. Untermuert wird diese Hypothese durch eine Überprüfung der Substanzen **32**, **33**, und **40** hinsichtlich ihrer Fähigkeit als Direktzieher. Hierbei wird die Färbung untersucht, die jede Komponente allein auf dem Haar erzeugt. Wie den Tabellen entnommen werden kann, wird hierbei überhaupt keine Veränderung im Vergleich zum Ausgangshaar beobachtet. Insbesondere der tiefrote Diketoaldehyd **33** wie auch der gelbe Chinoxalinaldehyd **40** müßten bei Diffusion in das Haar jedoch eine starke Färbung hervorrufen.

Eine weitere Ursache für die mangelhafte Farbigekeit der Haarsträhnen könnte gerade in der sehr guten Reaktionsfähigkeit der Carbonylkomponenten gegenüber den verwendeten Aminen liegen. Die Kondensation zu Azomethinfarbstoffen erfolgt bei sehr hoher Reaktivität der Edukte schon vor der Diffusion in das Haar direkt in der Färbecreme. Die Diffusion der gebildeten Farbstoffe in Kutikula und Cortex ist infolge der großen Molekülgestalt stark verringert und die Färbung der Haarsträhne fällt schwach aus. Durch die Variation der Versuchsbedingungen in Form von veränderten pH-Werten oder Verwendung einer anderen Cremebasis könnte das Aufziehverhalten der Carbonylkomponenten verbessert werden. Der Einsatz weniger reaktiver Amine hätte eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge und könnte auf diese Weise die Färbeergebnisse verbessern.

Die untersuchten Cyclopentenoncarotinoidendgruppen zeigen somit nur mangelhafte Eignung als Haarfärbekomponenten in Kondensationsfarbstoffsystemen. Es erscheint daher auch nicht sinnvoll, ihre 6-Ring Analoga auf diese Fähigkeit hin zu testen. Stattdessen soll das Augenmerk auf die im folgenden Kapitel beschriebenen Tri- und Pentaketone gerichtet werden.

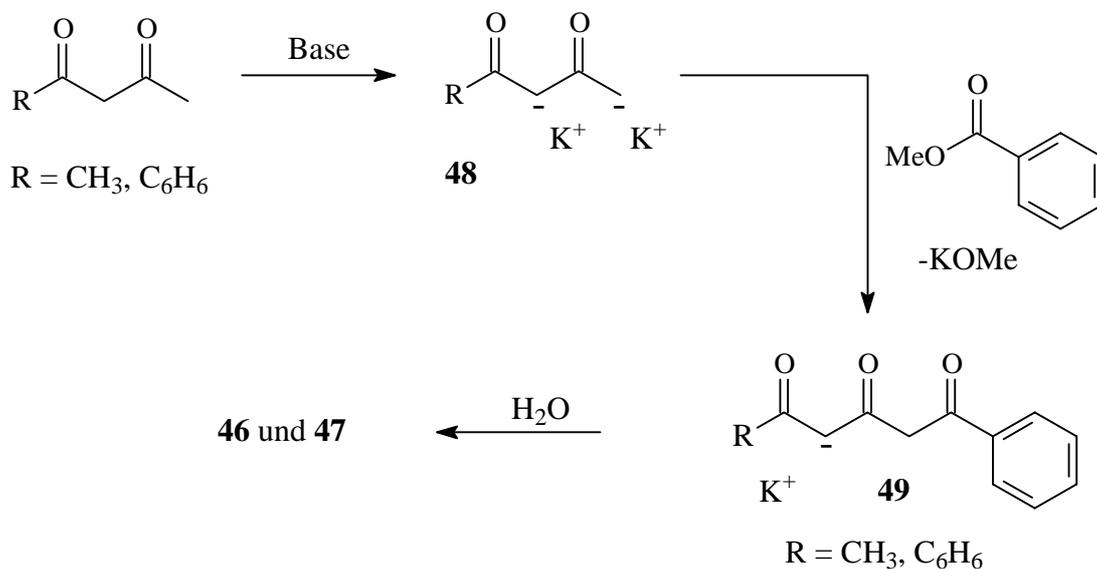
3.2.3. Synthese und Färbeeigenschaften von linearen 1,3,5-Tricarbonylverbindungen

Die 1,3,5-Triketoverbindungen **46** bzw. **47** stellen eine aus haarfärberischer Sicht interessante Substanzgruppe dar.

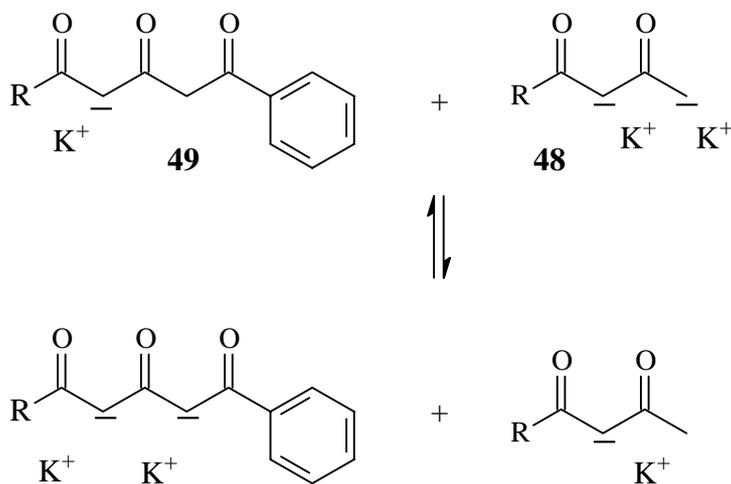


Hauser und Harris verwirklichten die Synthese dieser Verbindungen erstmals 1958 durch Kondensation von Benzoylacetone bzw. Acetylacetone mit Benzoesäuremethylester unter Baseneinwirkung ^[58, 59]. Um die terminale Methylgruppe und nicht die viel leichter zu deprotonierende, von zwei Carbonylgruppen benachbarte Methylengruppe zur Reaktion zu bringen, wurde die Diketoverbindung zunächst mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in das Dikaliumsalz **48** überführt. Das zweifach negativ geladene Zwischenprodukt greift nun

mit dem nucleophileren der beiden negativ geladenen C-Atome, d.h. mit der terminalen Methylgruppe den Benzoesäuremethylester an.

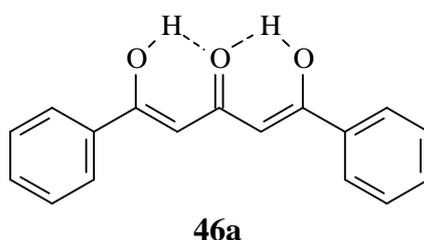


Ein dem Kondensationsschritt nachfolgendes schnelles Säure-Base-Gleichgewicht zwischen dem einfach negativ geladenen Triketon **49** und dem zweifach negativ geladenen Dianion **48** vermindert die Konzentration des Dianions **48** durch Übertragung einer negativen Ladung.



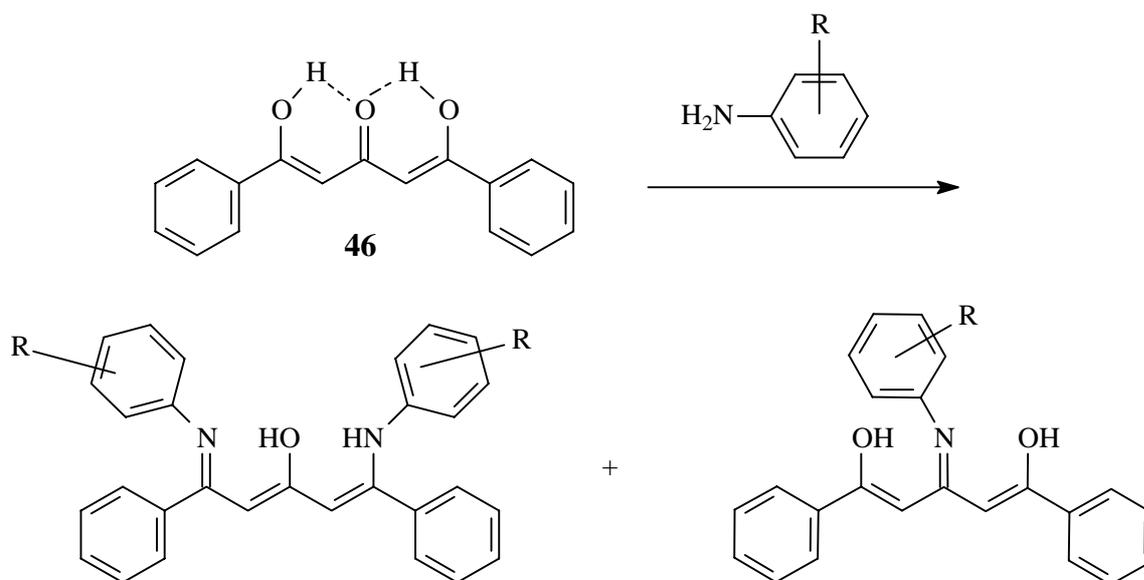
Dies hat einen Ausbeuteverlust zur Folge und macht die Verwendung eines vierfachen Überschusses an Base notwendig. Im Jahre 1964 konnte von Miles, Harris und Hauser^[60] gezeigt werden, daß das präparativ aufwendig zu handhabende Kaliumamid durch Natriumhydrid in siedendem Dimethoxyethan ersetzt werden kann.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen beider Triketone zeigen je zwei Carbonylvalenzschwingungsbanden um 1602 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} . Beide Banden liegen damit eindeutig im Erwartungsbereich α,β -ungesättigter Carbonylschwingungen. Im Vergleich zu der Carbonylschwingung gesättigter Ketone, die bei 1700 bis 1725 cm^{-1} liegt, ist die Schwingung ungesättigter Ketone um bis zu 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. In Verbindung mit der sehr breiten, auf Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonylsauerstoff hinweisenden O-H Valenzschwingungsbande um 3400 cm^{-1} läßt die gesamte Schwingungsbandenlage auf das Vorliegen einer Enolchelatsstruktur wie beispielsweise **46a** mit einer ausgeprägten Neigung zur Ausbildung eines konjugierten Systems schließen^[59].



Sollte das konjugierte System bei Reaktionen mit primären Aminen erhalten bleiben, so könnten durch Kondensation mit einem oder mehreren Aminen cyaninbasenartige Strukturen erhalten werden, welche in Analogie zu der von der Firma Henkel patentierten Struktur **29** zur Anwendung gebracht werden könnten.

Im nachfolgenden Schema sind zwei denkbare Reaktionsprodukte der Kondensation von **46** mit aromatischen Aminen aufgeführt. Aufgrund der Vielzahl der elektrophilen Zentren ist die Palette der möglichen Reaktionsprodukte groß. Eine Reaktion mit drei Aminmolekülen erscheint aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.



Die Ausfärbungen der Substanzen **46** und **47** bei zwei verschiedenen pH-Werten von 8-9 und 5-7 liefern die in Tabelle 5 und 6 zusammengefaßten Ergebnisse.

Tabelle 5: Ausfärbung von **46** mit verschiedenen Aminen

A 4

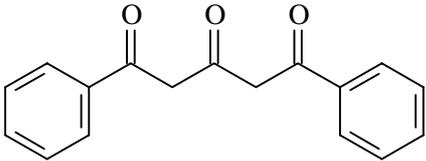
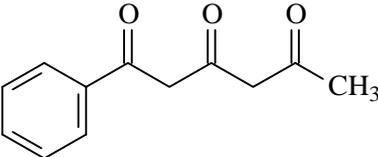
	pH-Wert	Farbnuanze	Farbintensität
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	8.9 6.9	blaugrau mattgrün	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	9.0 6.5	schokoladenbraun teakholzfarbig	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	9.5 6.5	rothaarig blaßgelb	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin 45	8.9 5.5	olivbraun olivbraun	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln

Tabelle 6: Ausfärbung von **47** mit verschiedenen Kupplern

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4-Amino-2-aminomethyl-phenol 44	9.4	hell gelbgrün	gering,
	6.2	hell gelbgrün	ohne Brillanz
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	9.3	maigelb	gering,
	6.3	weißgelb	ohne Brillanz

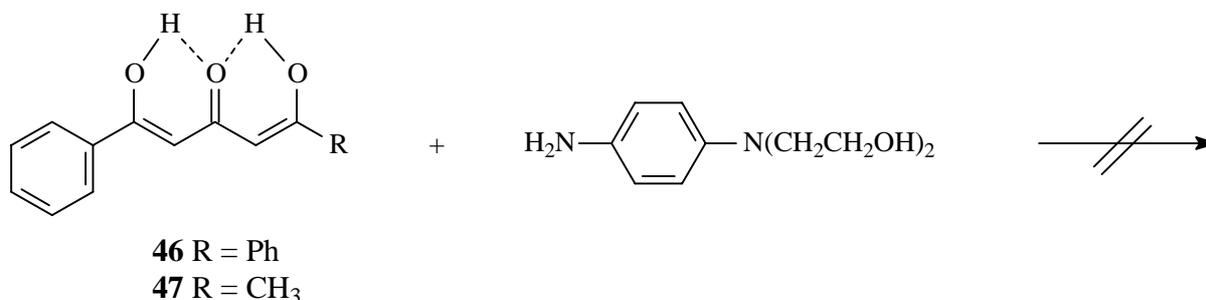
Es ist eine offenkundige Abhängigkeit der ausgebildeten Farbnuance vom pH-Wert zu beobachten, d.h. entweder die Protonen- bzw. Hydroxidionenkonzentration selbst oder die durch den pH-Wert modifizierte Proteinstruktur des Haarkeratins scheint auf die ablaufenden Reaktionen Einfluß zu nehmen. Zum Erlangen von reproduzierbaren Ergebnissen ist die Einhaltung des pH-Wertes damit von nicht vernachlässigbarer Wichtigkeit.

Mit Hilfe von Substanz **46** lassen sich zum Teil sehr stark gefärbte Haarsträhnen verschiedenster Farbtöne erhalten, die von braunen Nuancen über blaugraue Farbtöne bis in den roten Spektralbereich reichen. Diese Farben sind jedoch nicht über einen längeren Zeitraum beständig, sondern dunkeln innerhalb von Tagen bis Wochen zu unansehnlichen Braun- und Schwarztönen ab.

Der Vorgang des Nachdunkelns läßt sich auch bei Ausfärbungen mit Aminokomponenten allein auf dem Haar beobachten. Die das Haar aufgezogene Aminoverbindungen **41** bis **45** zeigen eine beige bis hellbraune Eigenfärbung. Oxidative Kupplungsprozesse der 1,4-Diamino- oder 1,4-Aminophenolverbindungen führen ähnlich wie bei der oxidativen Haarfärbung zu dunklen braunen oder schwarzen, polymeren Produkten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Zugabe von Oxidationsmitteln gering ist, kommt die Oxidationsreaktion erst nach mehreren Tagen bzw. Wochen zum Stillstand. Dunkeln die Haarsträhnen also mit der Zeit nach, so kann dies als Indiz für das Vorliegen von Aminen dienen, die auf das Haar aufgezogen sind, dort jedoch nicht zu Schiff'schen Basen oder Azomethinfarbstoffen abreagiert haben.

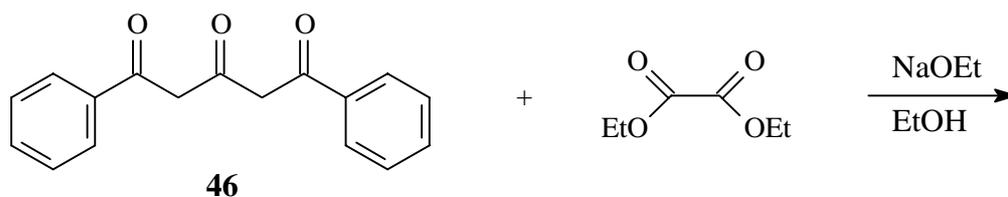
Die intensiven Farbtöne, die bei der Ausfärbung der 1,3,5-Triketoverbindung **46** entstehen, lassen auf das Entstehen von Azomethinfarbstoffen schließen. Das starke Nachdunkeln dieser Farbtöne innerhalb von einigen Wochen zeigt jedoch an, daß die Carbonylverbindung nicht vollständig, sondern nur zu einem gewissen Anteil mit den Aminen abreagiert hat und die verbleibenden Amine mit der Zeit den ursprünglichen Farbton verfälschen. Im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten permanenten Färbesysteme sind jegliche Veränderungen der Nuancen nach dem Färbevorgang nicht von Vorteil, Substanz **46** besitzt infolge der mangelhaften Reaktivität daher nur geringe Eignung. Das Triketon **47** liefert in den Ausfärbungen überraschenderweise nur schwach gefärbte Haarsträhnen im Gelbbereich ohne Brillanz.

Der Versuch, sowohl **46** als auch **47** im Laboratorium gezielt mit aromatischen Aminen umzusetzen, scheiterte aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Triketone. Infolge der Angriffsmöglichkeiten eines nucleophilen Amins sowohl auf die drei Carbonylfunktionen als auch auf die Michaelssysteme der Enolstruktur wurde dünn-schichtchromatographisch eine Vielzahl nicht voneinander zu trennender Reaktionsprodukte ermittelt. Es wurden Versuche sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze in Methanol und Chloroform durchgeführt.

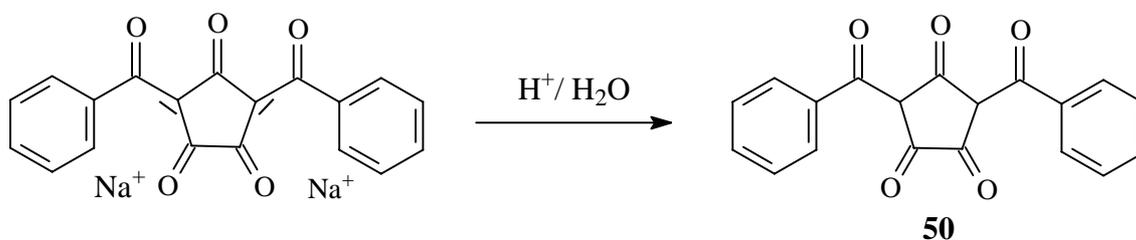


3.2.4. Synthese und Färbereigenschaften des cyclischen Pentaketons **50**

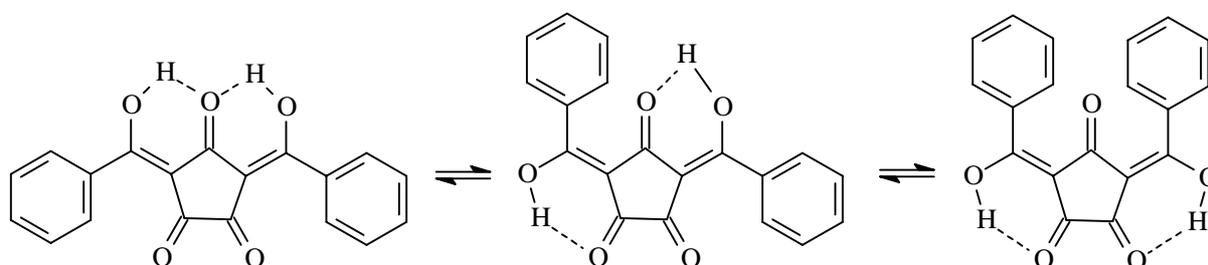
Verbindung **46** stellt das Ausgangsprodukt in der Synthese von cyclischen Pentaketonen des nachfolgenden Typs dar. Die Umsetzung von **46** mit Diethyloxalat und Natriumethanolat in siedendem Ethanol verläuft nach Light und Hauser in einer doppelt Claisen analogen Reaktion zum Dinatriumsalz, welches durch saure Hydrolyse in das Pentaketon **50** überführt wird ^[61].



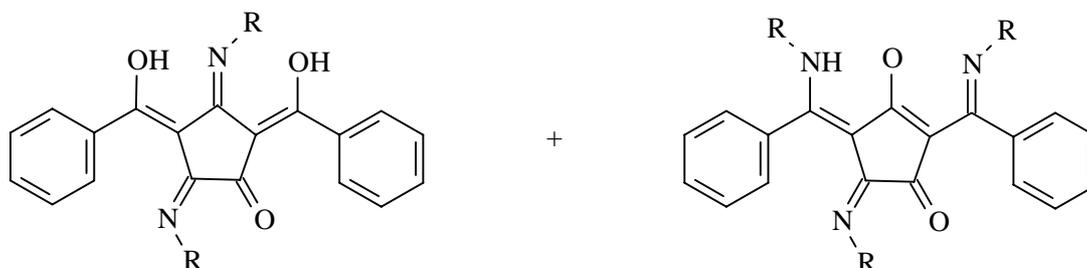
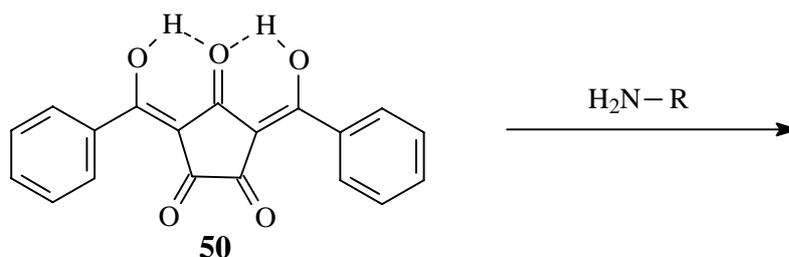
V 11



Die Analyse der carbonylischen IR-Schwingungsbanden läßt auch bei Verbindung **50** auf das Vorhandensein einer Enolchelaststruktur schließen, wie sie ebenfalls für lineare Diketoverbindungen oder das bereits erwähnte Triketon **46** diskutiert wird ^[61]. Mögliche nachfolgend wiedergegebene tautomere Formen dieser wasserstoffbrückenstabilisierten Struktur offenbaren die Neigung zur Ausbildung ausgedehnter konjugierter Systeme, wie sie für tieffarbige Absorptionen essentiell sind.



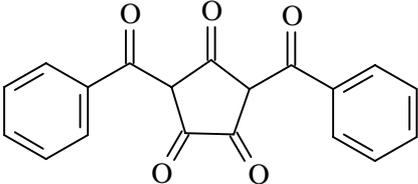
In Kombination mit Aminen sind die nachfolgenden Produkte denkbar. Insbesondere die in der Oxallylgruppierung vorliegende gegenseitige Aktivierung der α -ständigen Carbonylgruppen macht einen nukleophilen Angriff in dieser Position wahrscheinlich.



R = Phenyl (verschiedenartig substituiert)

Tabelle 7: Ausfärbung von **50** mit verschiedenen Aminen

A 6

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	5.9 8.9	absinthgelb olivgrün	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
<i>N,N</i> -Bis-(2'-hydroxyethyl)- <i>p</i> -phenylendiamin 42	6.0 9.0	pompejanischgelb olivbraun	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	5.9 9.5	bananengelb gemsgelb/chamois	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	6.2 9.0	currygelb/ tiefgelb olivbraun	intensive Farbtöne, die innerhalb von Wochen nachdunkeln

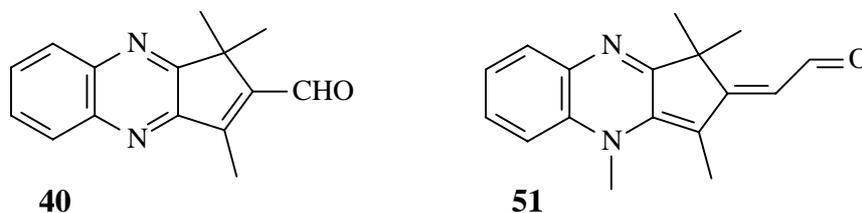
Die Ausfärbungen mit **50** führen zu verschiedenartigen, sehr intensiven Gelbnuancen, deren Farbintensität durchaus als vielversprechend zu bewerten ist. Allerdings spiegelt sich die bereits bei dem linearen Triketonen **46** beobachtete Farbunbeständigkeit auch in diesen Ausfärbungen wieder. Auch in diesem Fall ist ein Nachdunkeln der Farbtöne innerhalb von

wenigen Tagen zu unattraktiven, dunklen Brauntönen wahrnehmbar. Die strukturelle Verwandtschaft beider Substanzklassen läßt auf eine ähnliche Reaktivität schließen, d.h. ein Teil der aufgezogenen Amine reagiert mit **50** zu Azomethinfarbstoffen, während alle auf die Haarfaser aufgezogenen und dort unverändert vorliegenden Aminmoleküle mit der Zeit langsamen oxidativen Prozessen unterzogen sind. Auch die direkt nach der Ausfärbung zu beobachtenden intensiven Farbnuancen, die alle im Gelbbereich liegen, spiegeln unter den bei der Färbung vorherrschenden Bedingungen eine eher geringe Reaktionsfähigkeit von **50** gegenüber Aminen wieder. Die entstandenen Gelbtöne kommen demnach durch die farbliche Überlagerung der intensiven gelben Eigenfarbe von unverändertem **50**, der hellbeigen Eigenfarbe nicht abreagierter Amine und der Farbnuance der in einem gewissen Prozentsatz entstandenen Schiff'schen Basen zustande.

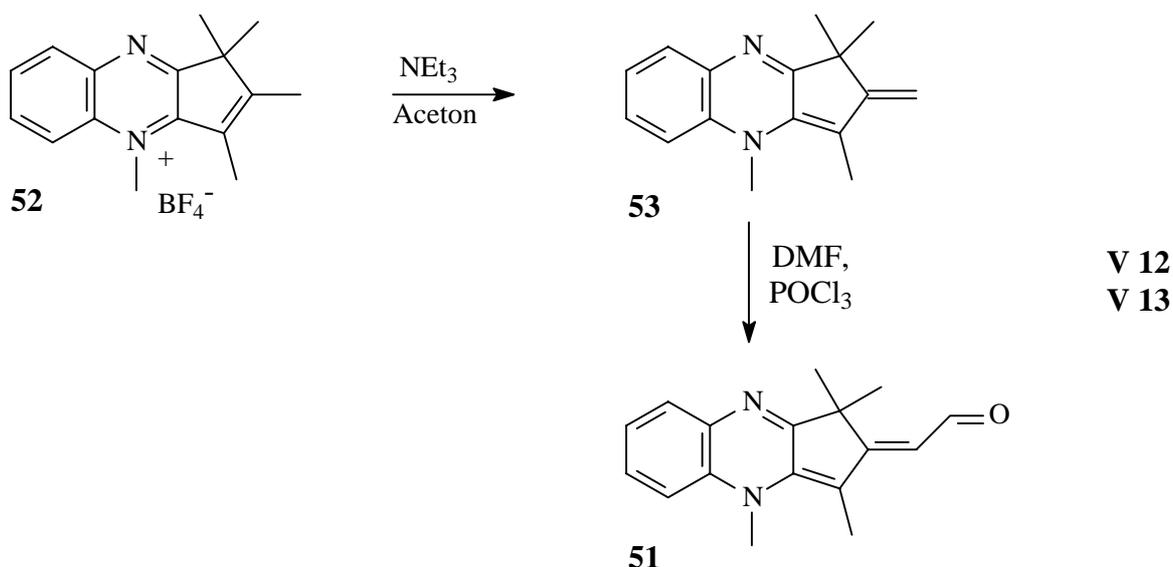
Infolge mangelhafter Reaktivität erscheint es nicht sinnvoll, Ausfärbungen mit diesem Pentaketon weiter zu verfolgen. Verbindung **50** kann jedoch als wertvoller Synthesebaustein für im nachfolgenden Kapitel 3.3 beschriebene quartäre Chinoxaliniumverbindungen dienen.

3.2.5. Synthese und Färbeeigenschaften eines modifizierten Chinoxalinaldehyds **51**

Ein im Vergleich zum Chinoxalinaldehyd **40** um ein C-Atom verlängerter und mono-N-methylierter Chinoxalinheterozyclus **51** konnte erstmals von Krahwinkel erhalten werden ^[62].



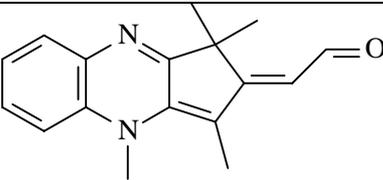
Die Darstellung gelingt ausgehend von dem im nachfolgenden Kapitel näher beschriebenen Chinoxaliniumsalz **52**. Die C,H-acide Methylgruppe dieser quartären Verbindung wird zunächst mit Triethylamin in Aceton bei Raumtemperatur deprotoniert. Die Methylengruppe des hierbei entstehenden Enamins wird in einer Vilsmeier-Reaktion mit Phosphorylchlorid und Dimethylformamid in der Kälte zu **51** umgesetzt.



Krahwinkel ^[62] setzte diesen carbonylfunktionalisierten Heterozyklus **51** zur Darstellung diverser symmetrischer und unsymmetrischer Cyanine ein. Bislang nicht in der Literatur beschrieben ist die Reaktion mit verschiedenen nucleophilen, aromatischen Aminen. Die Ausfärbungen, bei denen diese Reaktion auf dem Haar angewandt wurde, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Ausfärbung von Substanz **51** mit verschiedenen Aminen

A 7

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	6.5 9.4	currygelb mattgrün	intensiver Farbton mit außerordentlicher Brillanz
<i>N,N</i> -Bis-(2'-hydroxyethyl)- <i>p</i> - phenylendiamin 42	5.9 8.6	tiefblau blaßtürkis	intensiver Farbton mit außerordentlicher Brillanz
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4- phenylendiamin 43	5.30 8.90	dunkelblau blau	intensiver Farbton mit außerordentlicher Brillanz
4-Amino-2-aminomethyl-phenol 44	6.23 9.66	rotviolett tiefviolett	intensiver Farbton mit außerordentlicher Brillanz
3-Amino-2-methylamino-6- methoxyipyridin 45	5.65 9.35	grauviolett hellgelb	mittelmäßige Intensität des Farbtons

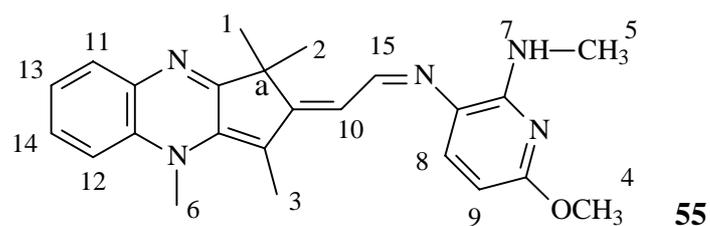
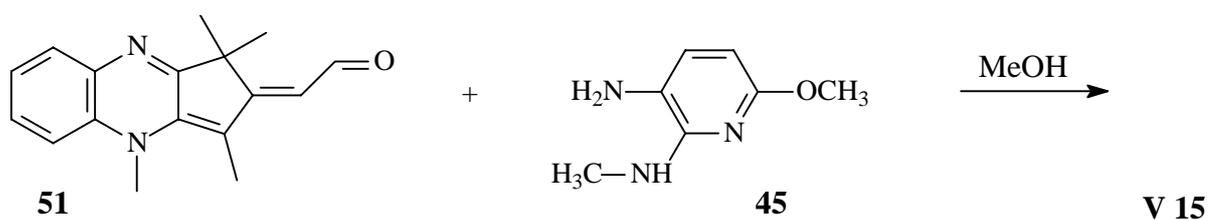
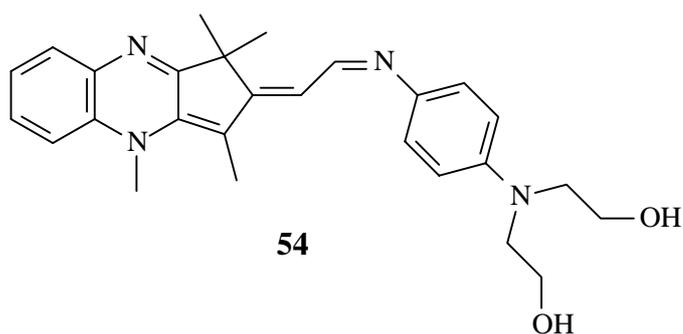
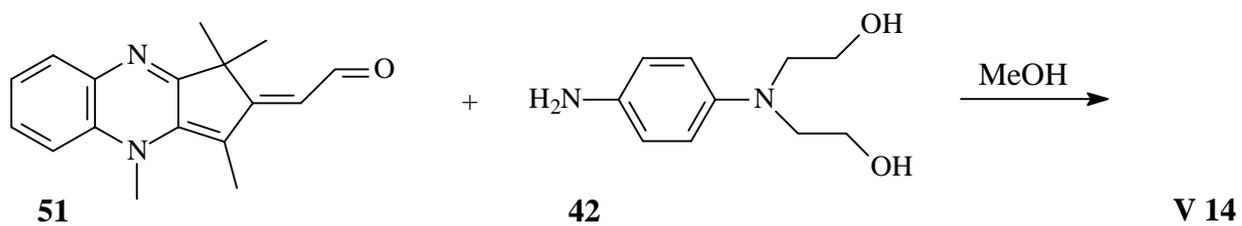
Aus allen Ausfärbungen mit diesem Chinoxalinaldehyd resultierten außerordentlich brillante Farbtöne, welche von hellgelb über rotviolett bis in den tiefblauen Spektralbereich reichen. Diese Substanz zeigt demnach außerordentlich hohe Eignung zur Verwendung in einem permanenten Färbesystem. Im Anschluß an die sehr positiven haarfärberischen Eignungstests muß diese Substanz nun auf ihre UV-Beständigkeit und auf ihre toxikologischen Eigenschaften hin untersucht werden. Die guten Ergebnisse dieser Ausfärbung gaben Anlaß dazu, die auf dem Haar entstandenen Farbstoffe im Laboratorium in größerem Maßstab zu synthetisieren und zu charakterisieren.

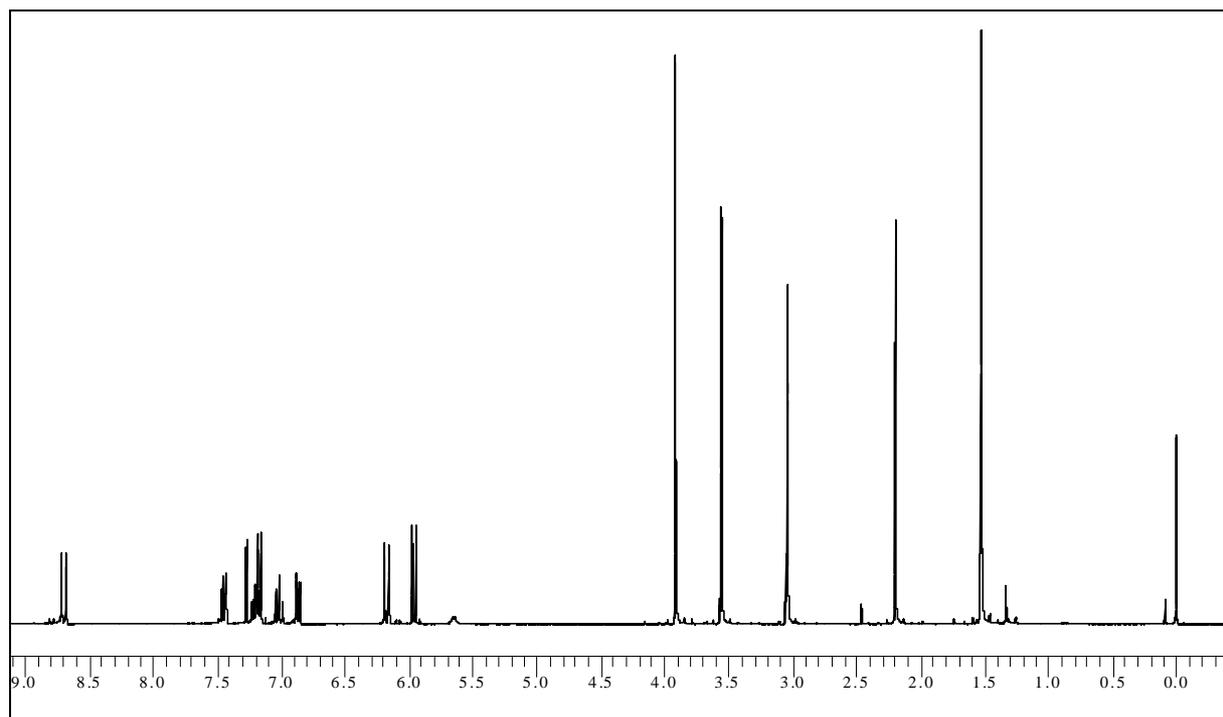
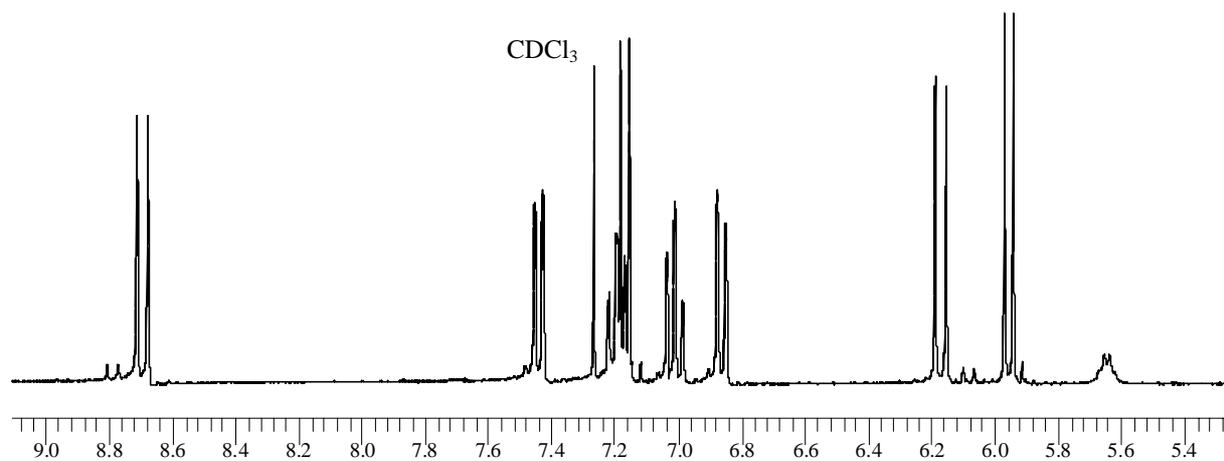
3.2.6. Synthese neuartiger Azomethinfarbstoffe ausgehend vom Chinoxalinaldehyd **51 und verschiedenen aromatischen Aminen**

Neben der Ausfärbung von **51** auf dem Haar wurde die Synthese von fünf verschiedenen Azomethinfarbstoffen mit den in den Ausfärbungen verwendeten mono- bzw. difunktionalisierten primären, aromatischen Aminen **41** bis **45** im Laboratorium verwirklicht. Hierbei besitzen 4,4'-Diaminodiphenylamin **41**, 2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin **43** und 4-Amino-2-aminomethyl-phenol **44** zwei primäre Aminogruppen, wohingegen bei *N,N*-Bis-(2'-hydroxyethyl)-*p*-phenylendiamin **42** und 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin **45** lediglich eine primäre Aminogruppe zur Verfügung steht. Mit Verbindung **41**, **43** und **44** können demnach sowohl mono- als auch Biskondensationsprodukte entstehen, ausgehend von den Verbindungen **42** und **45** lediglich Monokondensationsprodukte.

Die Reaktionen laufen in Methanol in der Siedehitze innerhalb von zwei bis drei Stunden mit guten Ausbeuten von bis zu 50 Prozent ab, die Zugabe von Magnesiumsulfat zum Abfangen des bei der Kondensation entstehenden Reaktionswassers verschiebt das Reaktionsgleichgewicht vorteilhaft auf die Seite der Produkte. Der Beginn des Umsatzes kann durch den Farbumschlag der zunächst durch den Aldehyd orangegelb gefärbten Reaktionslösung zu einer sehr intensiven blauen bzw. violetten Farbe beobachtet werden. Der Monoazomethinfarbstoff **54** kann durch mehrfaches Umfällen mit Methanol/Diethylether in Form eines blauschwarzen Feststoffes rein erhalten werden. Beim Azomethinfarbstoff **55** wird eine Aufreinigung ebenfalls mittels Umfällen mit Methanol/Diethylether durchgeführt, es muß

jedoch noch eine Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Methanol als Laufmittel angeschlossen werden, um das Produkt als violettschwarzen Feststoff rein zu erhalten.

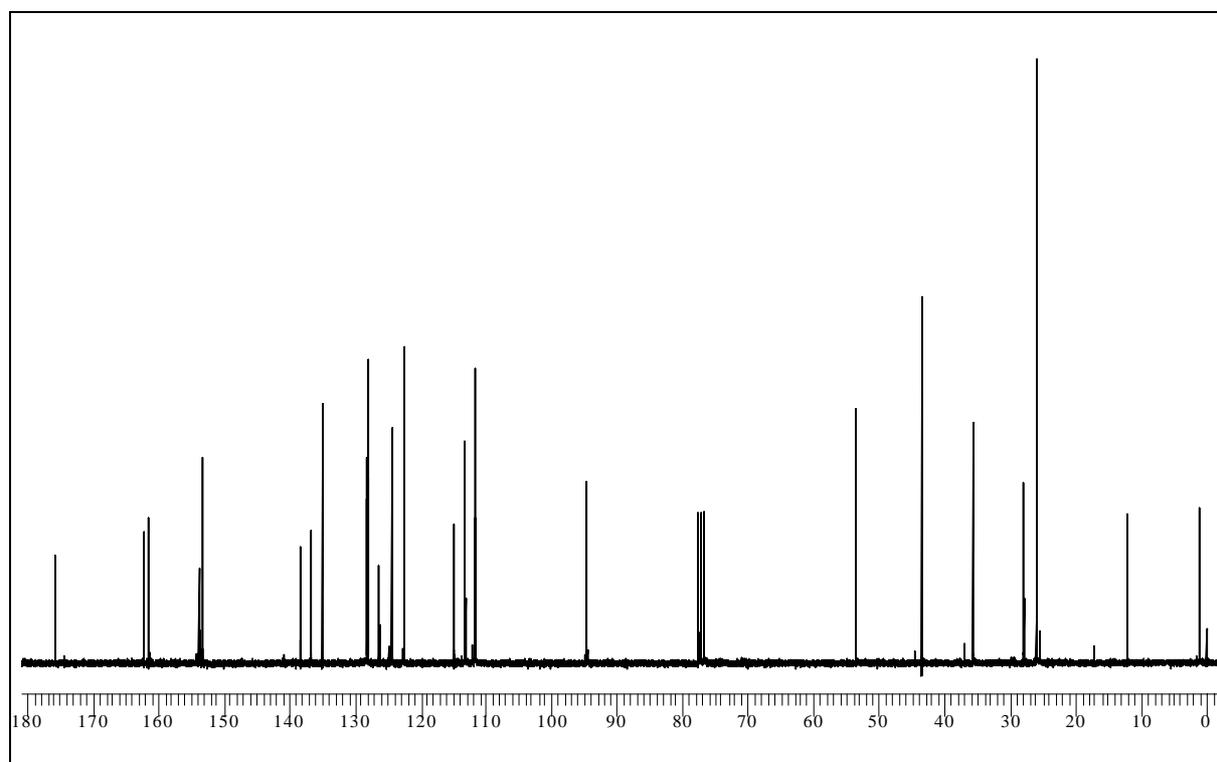


Abbildung 6: ^1H -NMR Spektrum von **55** in CDCl_3/TMS (300 MHz)Abbildung 7: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **55** in CDCl_3/TMS (300 MHz)Tabelle 9: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **55**

Zuordnung	chem. Verschiebung (ppm)	Intenstität	Multiplizität	Kopplung
1 und 2	1.52	6 H	s	
3	2.20	3 H	s	
4	3.04	3 H	s	

Fortsetzung Tabelle 9

Zuordnung	chem. Verschiebung	Intenstität	Multiplizität	Kopplung
5	3.55	3 H	s	
6	3.91	3 H	s	
7	5.91 - 5.95	1 H	q	
8 oder 9	5.91 - 5.97	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$
10	6.15 - 6.19	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 10.3 \text{ Hz}$
11 oder 12	6.85 - 6.88	1H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$
13 und 14	6.98 - 7.22	2 H	m	
8 oder 9	7.15 - 7.18	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$
11 oder 12	7.43 - 7.46	1 H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$
15	8.68 - 8.71	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 10.3 \text{ Hz}$

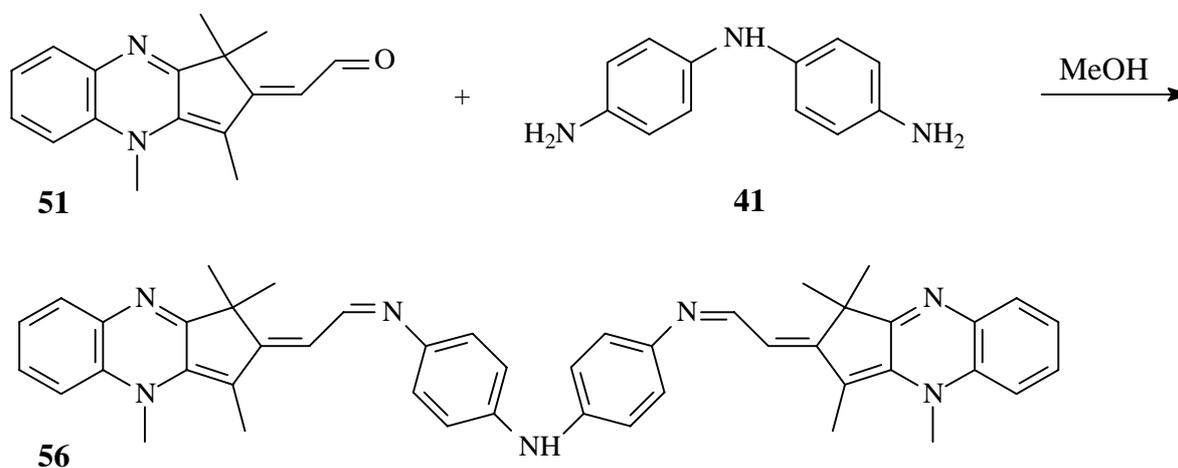
Abbildung 8: ^{13}C -NMR Spektrum von **55** in CDCl_3/TMS (300 Mhz)

Zuordnung der ^{13}C -Signale von **55**:

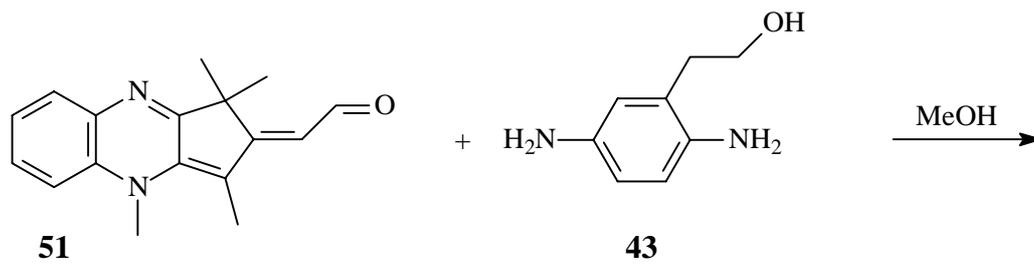
δ [ppm] (Intensität, Zuordnung): 12.10 (1 C, Nr. 3), 25.89 (2 C, Nr. 1, 2), 27.91 (1 C, Nr. 4), 35.63 (1 C, Nr. 6), 43.44 (1 C, Nr. a), 53.46 (1 C, Nr. 5), 94.57 (1 C, Nr. 8 oder 9), 111.54 (1 C, Nr. 11 oder 12), 113.09 (1 C, Nr. 10), 114.78 (1 C), 122.40 (1 C, Nr. 13 oder 14), 124.40 (1 C, Nr. 8 oder 9), 126.19 (1 C), 126.22 (1 C), 127.98 (1 C, Nr. 13 oder 14), 128.10 (1 C, Nr. 11 oder 12), 134.90 (1 C), 136.90 (1 C), 138.22 (1 C), 153.16 (1 C), 153.67 (1 C), 153.70 (1 C), 161.50 (1 C); 162.17 (1 C), 175.60 (1 C, Nr. 15)

Anhand der einfachen Signalsätze für jedes Atom in den ^1H - und ^{13}C -Spektren von **55** läßt sich das Vorhandensein verschiedener stereoisomerer Formen ausschließen.

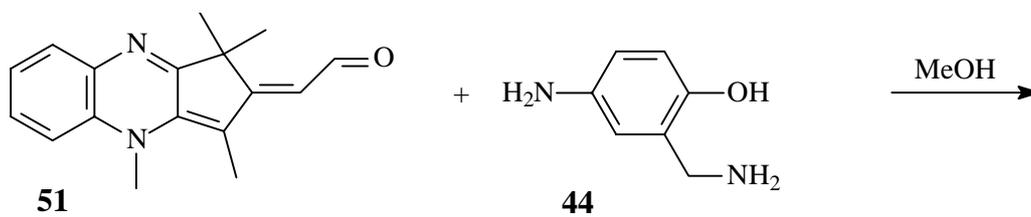
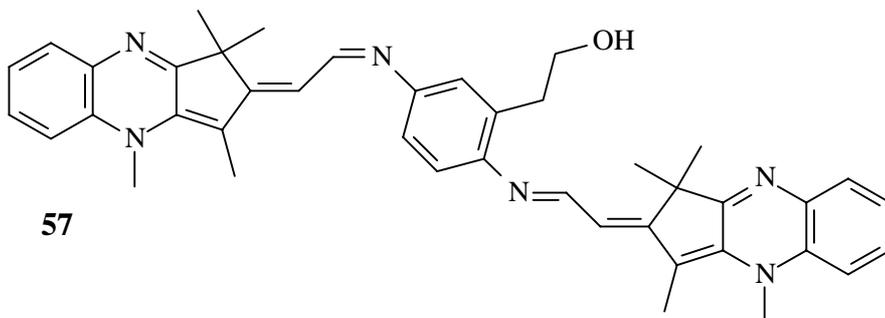
Stehen zwei primäre Aminofunktionen pro Aminmolekül zur Verfügung, führt eine Reaktion zwischen Aldehyd und Amin im Molverhältnis 1:1 zu einem präparativ extrem schwierig aufzutrennenden Gemisch von einfach und doppelt umgesetzten Schiff'schen Basen. Aufgrund ähnlicher Laufeigenschaften in allen untersuchten Lösungsmitteln kann die Chromatographie hierbei nicht zur Aufreinigung herangezogen werden. Die bei Umkristallisationen notwendige Erwärmung der Schiff'schen Basen begünstigt immer eine Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion zurück auf die Seite der Edukte, die in erhöhten Konzentrationen an schwer abzutrennendem Amin resultiert. Auch Umfällungsversuche konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der Anteil der Aldehydkomponente um das 2,5fache erhöht und die doppelt umgesetzte Schiff'sche Base fast ausschließlich als Hauptprodukt erhalten. Überschüssiger Aldehyd kann aufgrund seiner besseren Löslichkeit in Methanol und Diethylether leicht abgetrennt werden. Die Aufreinigung gelingt durch Umfällen mit Dichlormethan/Hexan oder Methanol/Diethylether.



V 16



V 17



V 18

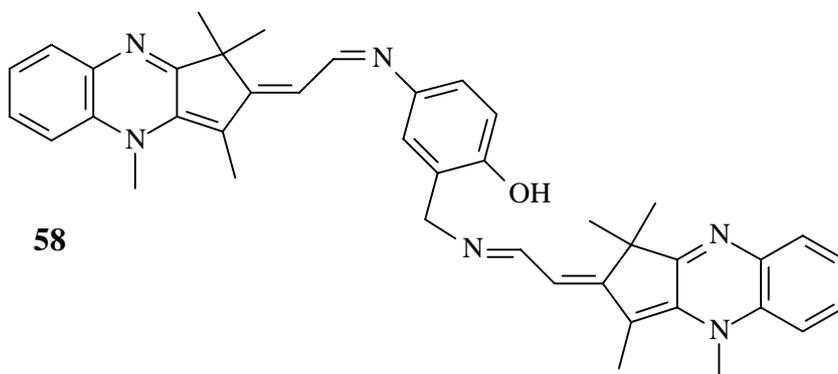
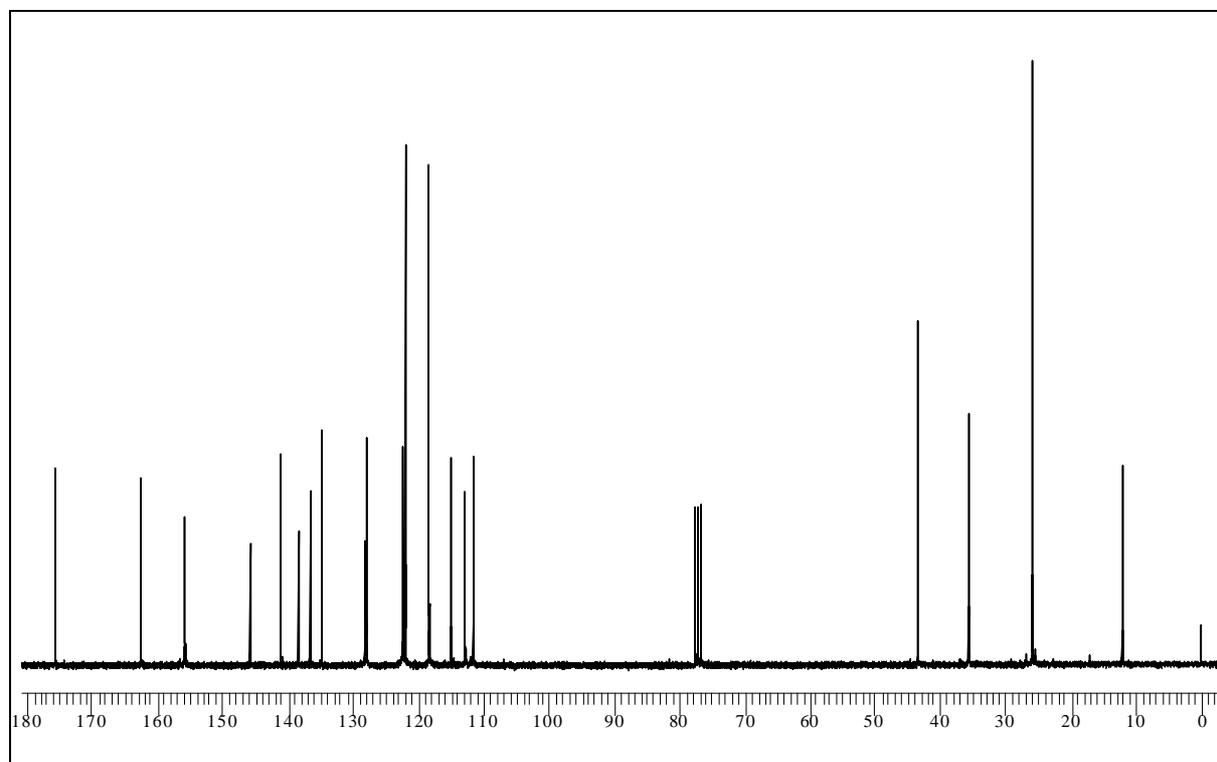


Tabelle 10: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **56**

Zuordnung	chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung
1, 2 und 1', 2'	1.55	12 H	s	
3 und 3'	2.18	6 H	s	
4 und 4'	3.55	6 H	s	
5 und 5'	6.20 - 6.24	2 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$
6	6.26	1 H	s	
7 oder 8 u. 7' oder 8'	6.85 - 6.89	2 H	$2 \times \text{dd}$	$^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$
9, 10 u. 9', 10'	6.98 - 7.21	4 H	m	
11, 11', 12, 12', 13, 13', 14 und 14'	7.10 - 7.20	8 H	$2 \times \text{AA'BB'}$	
9 oder 10 u. 9' oder 10'	7.44 - 7.47	2 H	$2 \times \text{dd}$	$^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$
28 und 29	8.73 - 8.76	2 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$

Abbildung 11: ^{13}C -NMR Spektrum von **56** in CDCl_3/TMS (300 MHz)

Zuordnung der ^{13}C -Signale von **56**:

δ [ppm] (Intensität, Zuordnung): 12.09 (2 C, Nr. 3, 3'), 25.89 (4 C, Nr. 1, 2, 1', 2'), 35,63 (2 C, Nr. 4, 4'), 43.43 (2 C, Nr. a, a'), 111.58 (2 C, 6 oder 7 und 6' oder 7'), 112.81 (2 C, Nr. 5, 5'), 114.92 (2 C), 118.36 (4 C, Nr. 11, 13, 11', 13' oder 12, 14, 12', 14'), 121.96 (4 C, Nr. 11, 13, 11', 13' oder 12, 14, 12', 14'), 122.41 (2 C, Nr. 8 oder 9 u. 8' oder 9'), 127.94 (2 C, Nr. 8 oder 9 u. 8' oder 9'), 128.16 (2 C, Nr. 6 oder 7 u. 6' oder 7'), 134.84 (2 C), 136.52 (2 C), 138.56 (2 C), 141.00 (2 C), 145.75 (2 C), 155.73 (2 C), 162.50 (2 C), 175.57 (2 C, Nr. 10, 10')

3.2.7. UV/VIS-spektroskopische Eigenschaften der Azomethinfarbstoffe 55 bis 59

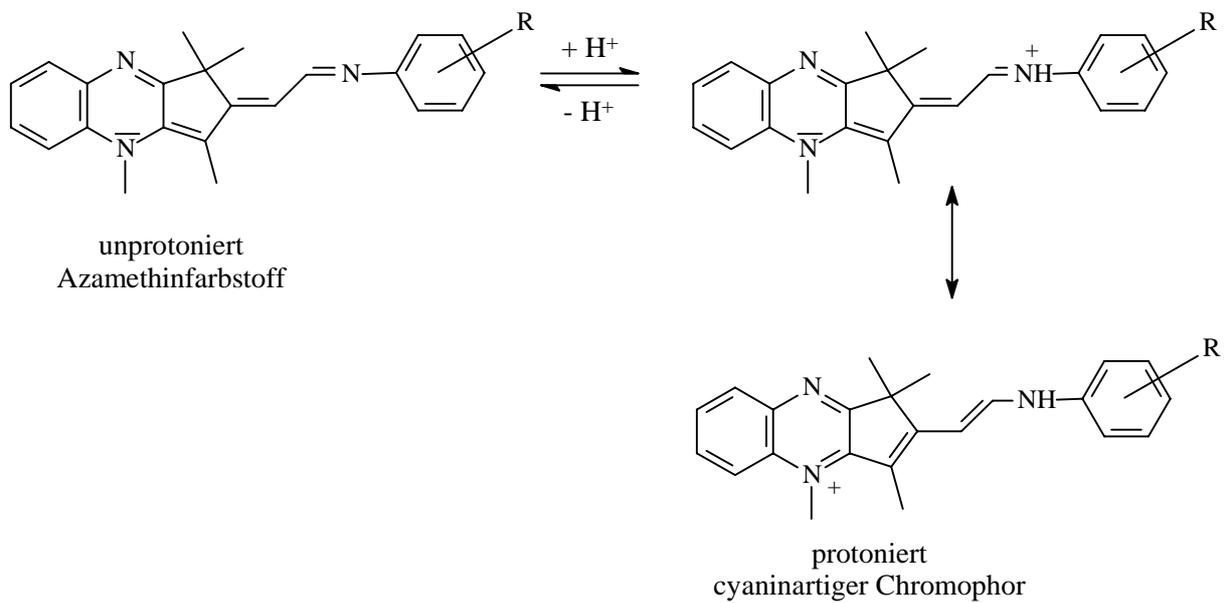
Von den dargestellten Azomethinfarbstoffen **55** bis **59** wurden UV/VIS-Spektren in Ethanol im sauren und im basischen Milieu in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm aufgenommen. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Absorptionen von **54** bis **58** in EtOH

Substanz	EtOH + KOH [nm] (log ϵ)	EtOH + HCl [nm] (log ϵ)	Δ [nm]
54	481 (4.66)	555 (4.96)	74
55	488 (4.51)	533 (4.65)	68
56	502 (4.69)	636 (4.82)	124
57	506 (4.45)	628 (4.63)	122
58	440 (4.66)	571 (5.00)	131

Gemeinsames Merkmal aller UV/VIS-Spektren ist das Auftreten von zwei intensiven Absorptionsbanden. Durch Zugabe von geringen Säure- oder Basenmengen kann die Intensität einer Bande zugunsten der Intensität der zweiten Bande minimiert werden. Bei Einstellen eines sauren Lösungsmittelmediums ist nur noch die bathochromere Absorptionsbande zu beobachten, wohingegen bei einem basischen Milieu ausschließlich die hypsochromere Absorptionsbande im Spektrum zu erkennen ist. Der mit der Protonierung verbundene Farbumschlag ist völlig reversibel.

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsbandenmaximums bei Säurezugabe um einen Betrag von bis zu 130 nm legt die Schlußfolgerung nahe, daß dieser Shift durch Protonierung des Systems an einem freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms bewirkt wird. Die Größe dieser Absorptionsbandenverschiebung schließt einfache, durch die Veränderung der Lösungsmittelpolarität hervorgerufene solvatochrome Effekte aus. Vielmehr scheint die Elektronenstruktur durch die Protonierung derart verändert zu sein, daß der Azomethinfarbstoff nach der Protonierung in die Klasse der cyaninartigen Chromophore einzuordnen ist.



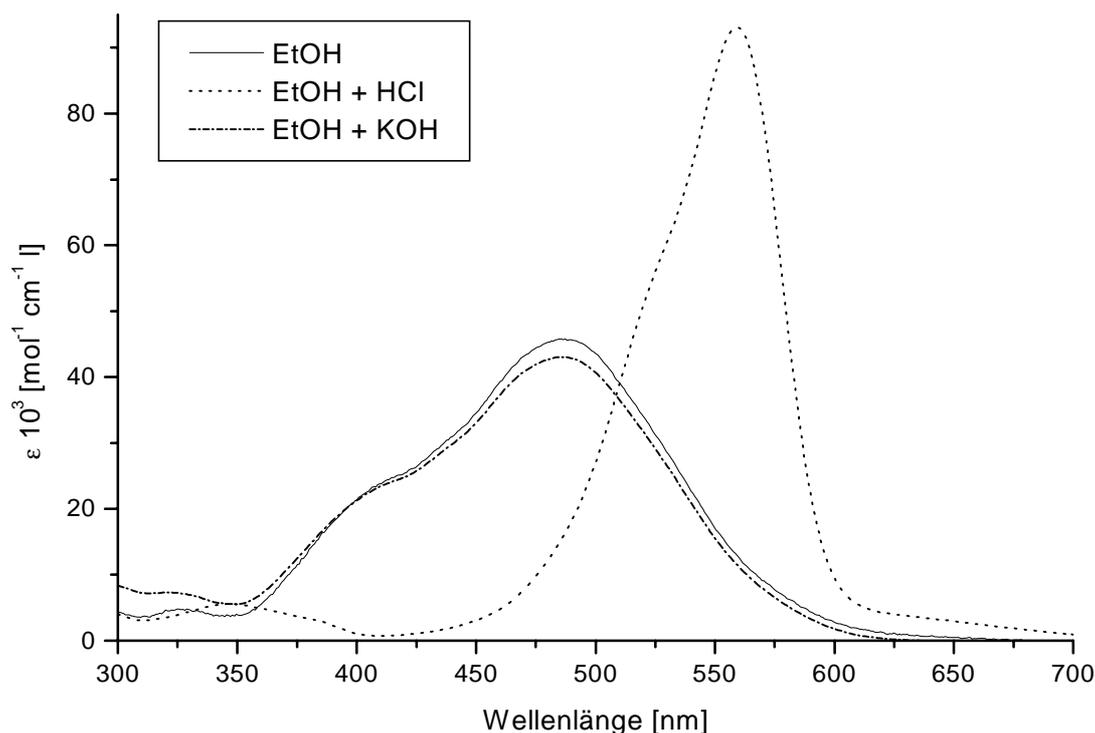


Abbildung 12: UV/Vis Spektren von Verbindung **54** in Ethanol

Die Messung der UV/VIS-Spektren bei verschiedenen pH-Werten in Ethanol erfolgte durch Zugabe eines Tropfens einer einmolaren ethanolischen KOH- bzw. HCl-Lösung. Die in Abbildung 12 abgebildeten Spektren von **54** in Ethanol und Ethanol/KOH sind nahezu identisch, was beweist, daß **54** in reinem Ethanol ausschließlich in unprotonierter Form vorliegt. Die Absorptionsbande ist sehr breit und besitzt eine Schulter bei 400 nm. Bei Protonierung erhält man eine für Cyanine typische schmale Absorptionsbande mit einem um den Faktor zwei erhöhten Extinktionskoeffizienten von 93 000. Die Absorption wird dabei um 74 nm bathochrom verschoben.

Auch bei den in Abbildung 13 dargestellten UV/Vis-Spektren von **55** liegen analoge Verhältnisse vor. Auch in diesem Fall liegt das System in reinem Ethanol unprotoniert vor. Der Anstieg des Extinktionskoeffizienten bei Protonierung ist jedoch geringer, die Absorptionsbande der protonierten Form ist breiter und die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ist mit 49 nm nicht so ausgeprägt. Sowohl bei **54** als auch bei **55** handelt es sich um unsymmetrische Hemicyaninsysteme. Aus der breiten Bandenform und hypsochromeren Bandelage von **55** im Vergleich zu **54** läßt sich auf einen höheren Grad der Unsymmetrie, verbunden mit einem größeren energetischen Unterschied der beiden

möglichen mesomeren Grenzformen und einer größeren Bindungsalternanz im Grundzustand schließen

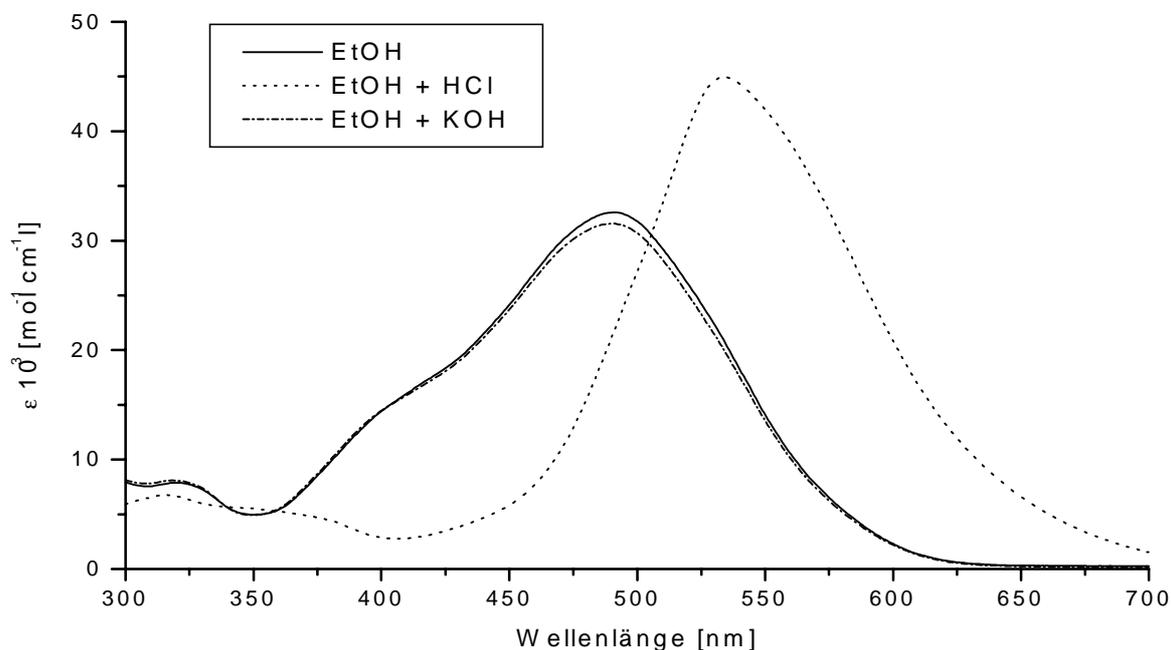
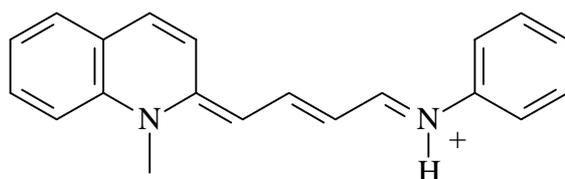
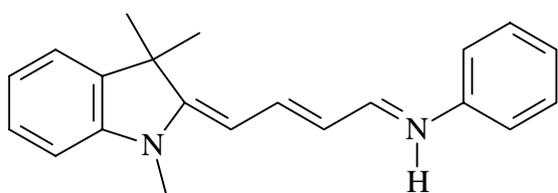
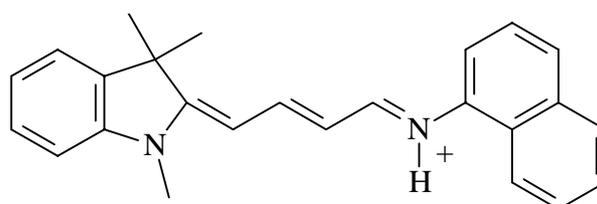
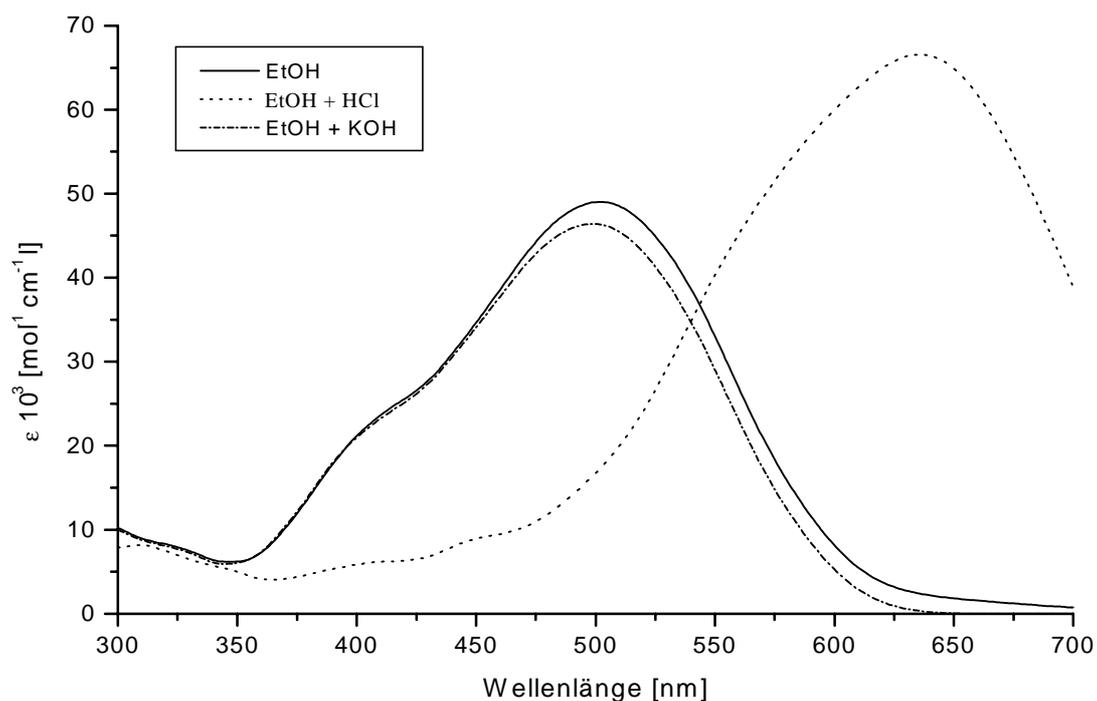


Abbildung 13: UV/Vis-Spektren von Verbindung **55** in Ethanol

Die Spektren sind in Bandenform und Absorptionsintensität konform mit den in der Literatur bei ähnlich aufgebauten Verbindungen erhaltenen Ergebnissen. Das von Brooker und Sprague UV/Vis- spektroskopisch untersuchte cyaninartige Chinolinsystem **59** absorbiert mit 529 nm in einem ähnlichen Wellenlängenbereich ^[62a]. Der Extinktionskoeffizient liegt mit 95 000 ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{l}$) im selben Bereich wie jener der neuartigen Systeme **54** und **55**. Die von Kiprianov, Nikolaenko und Lezenko 1972 untersuchten Systeme mit Indoleninendgruppe **60** und **61** absorbieren bei 518 bzw. 505 nm ^[62b, 62c]. In Anbetracht der Tatsache, daß Indoleninsysteme in dieser Verbindungsklasse bekanntermaßen kurzwelliger als Chinolin- und insbesondere Chinoxalinsysteme absorbieren, kann die Bandenlage dieser Systeme als übereinstimmend mit der Absorption der neuartigen Systeme erachtet werden. Auch die Extinktionskoeffizienten liegen mit 78 000 ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ähnlich hoch wie die der nicht literaturbekannten Verbindungen **54** und **55**.

**59** $\lambda_{\max} = 529 \text{ nm (MeOH)}$ $\log \epsilon = 4,98$ **60** $\lambda_{\max} = 518 \text{ nm (EtOH)}$ $\log \epsilon = 4,87$ **61** $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm (MeOH)}$ $\log \epsilon = 4,89$

Auch das Bisazomethin **56** liegt in reinem Ethanol vollständig in unprotonierter Form vor (Abb. 14). Bei Protonierung wird das Absorptionsmaximum um 134 nm bathochrom verschoben. Hierbei zeigt jedoch nicht nur die unprotonierte Spezies, sondern auch die protonierten Form eine sehr breite Bandenform. Insbesondere für Cyaninsysteme ist dies untypisch.

Abbildung 14: UV/Vis Spektren von Verbindung **56** in Ethanol

Verbindung **58** zeigt eine sehr komplizierte Bandenstruktur, auffälligstes Merkmal ist eine Aufspaltung der langwelligsten Absorptionsbande.

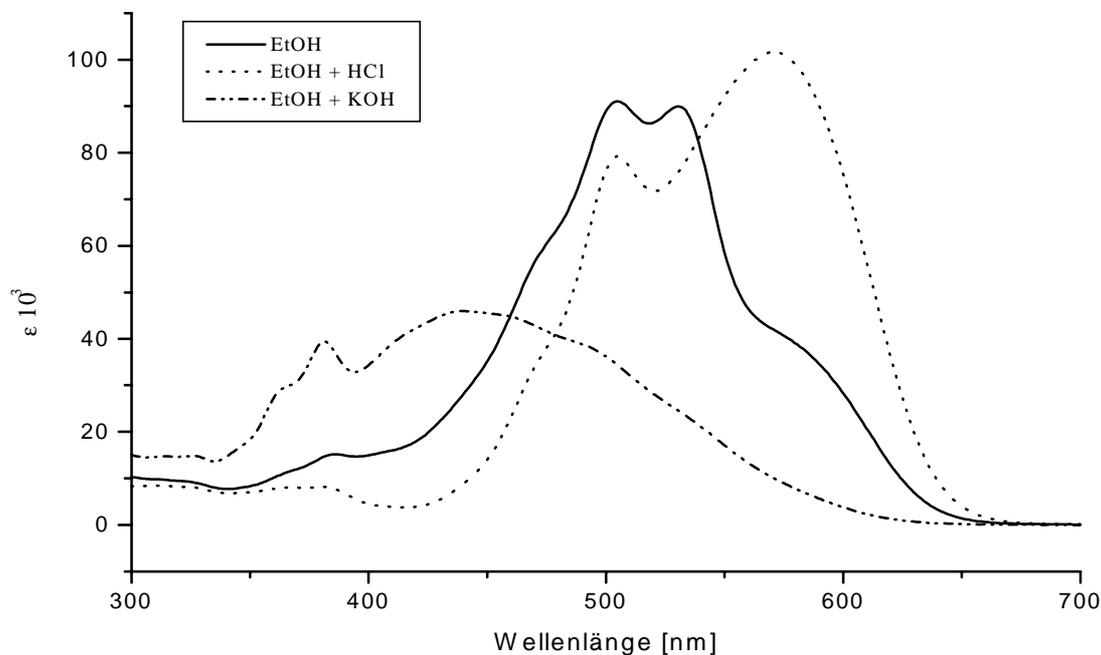


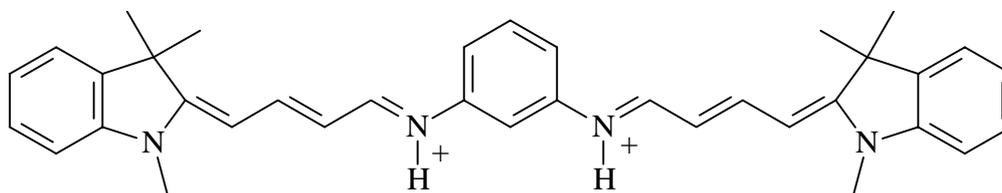
Abbildung 15: UV/Vis-Spektren von Verbindung **58** in EtOH

Die Aufspaltung angeregter Zustände, die zu einer Verbreiterung oder Verschiebung der Absorptionsbanden führen kann, ist oft bei eng benachbarten, ungesättigten Elektronensystemen zu beobachten. Sind diese durch eine Einzelbindung oder durch eine Wasserstoffbrücke isoliert, kann nur eine geringfügige Überlappung der π -Orbitale beider Einheiten stattfinden. Die von Kasha beschriebene ExcitONENTHEORIE beschreibt dieses Phänomen mit Hilfe des quasi-klassischen Vektormodells ^[63a, 63b, 63c]. Im Excitonenmodell wird von einer Wechselwirkung zweier benachbarter Übergangsdipolmomente ausgegangen, die jeder ungesättigten π -Elektroneneinheit zugeordnet werden können. Abhängig vom Winkel, den diese beiden Vektoren zueinander einnehmen, wird die Absorption hypsochrom oder bathochrom verschoben. Die im Excitonenenergiendiagramm ^[63a, 63b, 63c] dargestellte energetische Abfolge der Excitonenbanden zeigt, daß die parallele Anordnung der Übergangsdipolmomente mit einem hypsochromen Shift im Absorptionsspektrum verbunden ist. Liegen die Übergangsdipolmomente colinear, folgt ein bathochromer Shift des Absorptionsübergangs. Die Aufspaltung der Absorptionsbande in einen bathochromen und einen hypsochromen Teil erfolgt nur, wenn die Übergangsdipolmomente der Fragmente

gewinkelt zueinander stehen. Die Aufspaltung der angeregten Terme durch Energiedelokalisierung wird auch als Davydov-Aufspaltung bezeichnet.

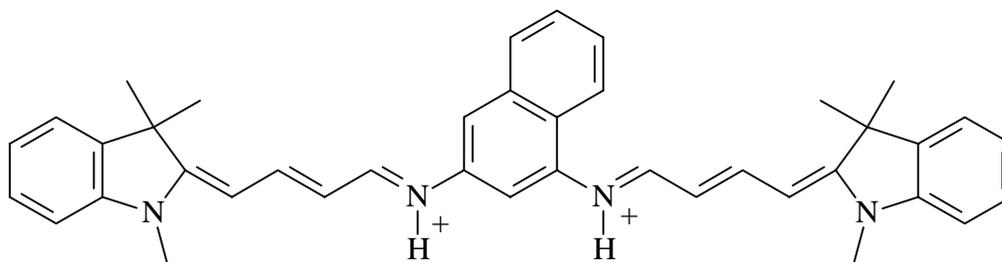
Verbindung **58** besitzt eine derartige gewinkelte Anordnung beider Übergangsdipolmomente, welche die komplizierte Bandenstruktur erklärt. In Anbetracht der sehr breiten Absorptionsbanden der protonierten Spezies von **56** und **57** muß vermutet werden, daß es sich auch bei diesen Verbindungen nicht um einen einzigen durchkonjugierten Chromophor handelt, sondern daß beide Verbindungen aus zwei getrennten Cyaninsystemen bestehen und die Konjugation zwischen beiden Systemen unterbrochen ist. Bei Säurezugabe sind die Absorptionsbanden der unprotonierten Spezies nicht mehr zu beobachten, so daß eine zum Dikation führende doppelte Protonierung angenommen wird.

Die von Kiprianov, Nikolaenko und Lezenko ^[62b, 62c] beschriebenen Bishemicyanine **62** und **63** zeigen ebenfalls die durch die Wechselwirkung getrennter π -Systeme hervorgerufene Davydovaufspaltung, die in einer sehr breiten Bandenform resultiert. Nach Literaturangaben liegen auch diese Systeme als Dikationen vor.

**62**

$\lambda_{\max 1} = 473 \text{ nm (EtOH)}$
 $\log \epsilon = 5,12$

$\lambda_{\max 2} = 551 \text{ nm (EtOH)}$
 $\log \epsilon = 5,13$

**63**

$\lambda_{\max 1} = 500 \text{ nm (EtOH)}$
 $\log \epsilon = 5,08$

$\lambda_{\max 2} = 560 \text{ nm (EtOH)}$
 $\log \epsilon = 5,08$

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **54** bis **56** in Chloroform sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die Messung bei sauren pH-Werten erfolgte durch Sättigen des Chloroforms mit HCl-Gas. Auch in diesem Lösungsmittel sind zwei Absorptionsbanden zu beobachten. Die pH-abhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums von Farbstoffen wird als Halochromie bezeichnet. Tritt bei der Protonierung der Farbstoffe ein bathochromer shift ein, so spricht man von positiver Halochromie. Neben vielen Azofarbstoffen und Säure-Basen Indikatoren wie Phenolphthalein oder Methylrot sind auch die neuartigen Verbindungen **54** bis **58** zu der Gruppe der halochromen Farbstoffe zu zählen und zeigen eine positive Halochromie.

Tabelle 12: Absorptionen von **54** bis **56** in CHCl_3

Substanz	CHCl_3	$\text{CHCl}_3 + \text{HCl}$	Δ
	[nm] (log ϵ)	[nm] (log ϵ)	[nm]
54	479 (4.33)	580 (4.72)	101
55	494 (4.53)	562 (4.58)	68
56	486 (4.71)	632 (4.74)	124

Die in den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ermittelten Ergebnisse lassen sich nun mit den in den Ausfärbungen auf der Haarsträhne erhaltenen Farbtönen vergleichen. Eine Gegenüberstellung beider Ergebnisse liefert Tabelle 13.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der UV/Vis-Daten und Ausfärbungen von **54** bis **58**

	pH-Wert	Farbnuance der Ausfärbung auf der Haarsträhne	der Farbnuance zugeordneter Wellenlängenbereich	Absorption, gemessen in EtOH λ [nm]
54	5.93	tiefblau	570 - 600 nm	↔ 481
	8.59	blaßtürkis	600 - 620 nm	
55	5.65	grauviolett	550 - 580 nm	↔ 500
	9.35	hellgelb	400 - 430 nm	
56	6.50	currygelb	430 - 480 nm	↔ 502
	9.37	mattgrün	430 + 610 nm	
57	5.30	dunkelblau	590 - 620 nm	↔ 506
	8.90	blau	590 - 620 nm	
58	6.23	rotviolett	500 nm	↔ 440
	9.66	tiefviolett	500 - 560 nm	

Die in die Tabelle eingefügten Pfeile zeigen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem im Lösungsmittel Ethanol gemessenen Absorptionsmaximum und dem auf dem Haar erhaltenen Farbton an. Die Gegenüberstellung zeigt eine bis auf ca. 20 nm genaue Übereinstimmung der langwelligsten Absorption des Azomethinfarbstoffs mit dem auf dem Haar erzielten Farbton an. Der während der Ausfärbung eingestellte pH-Wert scheint auf den Grad der Übereinstimmung jedoch keinen Einfluß zu nehmen. Sowohl bei Einstellung eines sauren pH-Wertes als auch im basischen Milieu konnten Farbtöne erzielt werden, die jeweils mit dem protonierten Farbstoff übereinstimmen. Damit scheint ein außerhalb der Haarfaser eingestellter pH-Wert die Wechselwirkung zwischen Azomethinfarbstoff und Proteinstruktur im Haarinneren nicht stark zu beeinflussen.

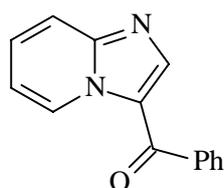
Definitiv läßt sich jedoch feststellen, daß die an die Proteinstruktur des Haarcortex adsorbierten Azomethinfarbstoffe in ihrer protonierten, cyaninartigen Struktur vorliegen. In der Literatur sind bereits mehrfach die Adsorptionsphänomene von Farbstoffen an polare Adsorbantien wie Kieselgel beschrieben ^[65, 66], die Abhängigkeit des UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens von der Adsorption an Proteine oder Haare wurde bislang nur wenig untersucht. M. Robin und K. Trueblood kamen durch Adsorptionsversuche an

Kieselgel ^[65] zu dem Ergebnis, daß die Protonen der Silanolygruppen des Kieselgels, die für Wasserstoffbrücken frei zur Verfügung stehen, diejenigen Stoffe am stärksten binden, die elektronenreiche Zentren in Form von Protonenakzeptoren im System besitzen.

Alle Hinweise deuten darauf hin, daß die zu Wasserstoffbrückenbildung befähigten Wasserstoffatome in der Proteinstruktur des Haares eine ähnliche Funktion ausüben können. Dies führt vermutlich zu einer stärkeren Bindung des Farbstoffes an das Haarkeratin und beeinflußt die Absorptionseigenschaften des Moleküls. Die Protonierung an den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome, die zuvor durch Säurezugabe herbeigeführt wurde, wird also nicht nur durch solvatisierte Protonen, sondern auch bereits durch neutrale, zur Brückenbindung befähigte Wasserstoffatome erreicht.

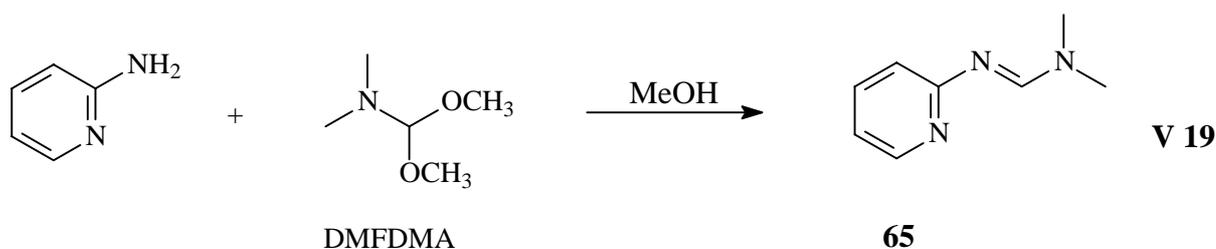
3.2.8. Synthese und Färbereigenschaften von anellierten Imidazolheterocyclen

Ein im Vergleich zu den untersuchten Chinoxalinen viel kleineres N-heterocyclisches System stellen kondensierte Imidazole wie beispielsweise das Imidazo-[1,2-a]-pyridin dar. Der von Stanovnik et. al. ^[67] im Jahre 1984 entwickelte Syntheseweg zu dem 3-acylsubstituierten Derivat **64** dieses Systems könnte die Grundlage für die von diesem Verbindungstyp ausgehende Synthese von Schiff'schen Basen darstellen.

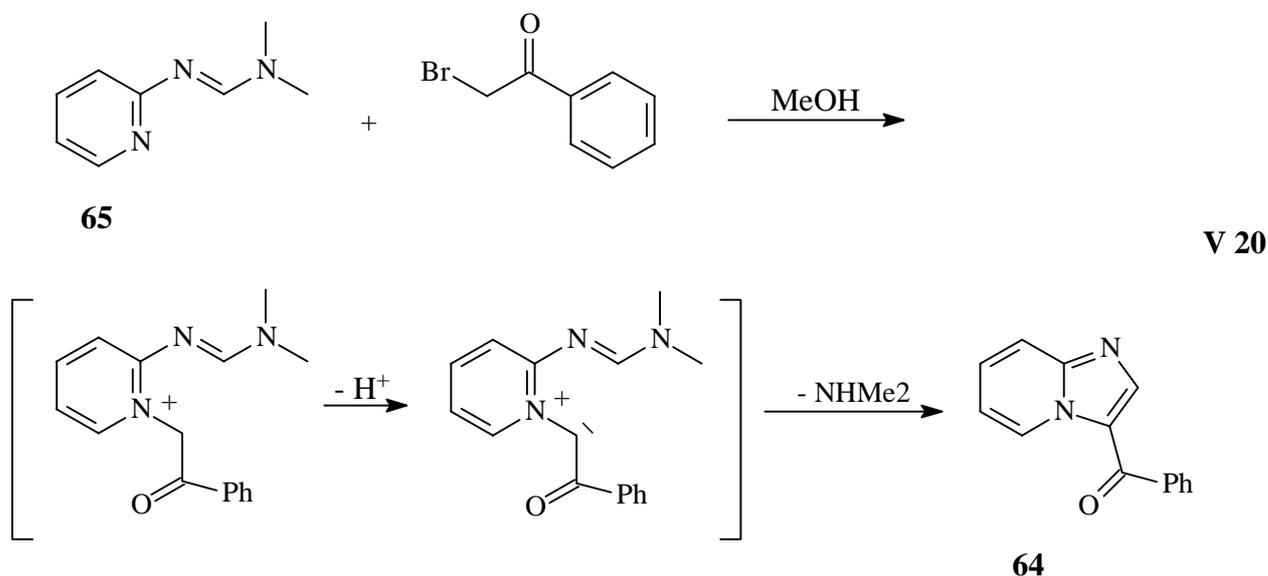


64

Die Synthese beginnt mit der Umsetzung von 2-Aminopyridin mit N,N-Dimethylaminoformamidmethylacetal (DMFDMA) in Methanol. Das innerhalb von 5 Stunden in der Siedehitze entstehende N,N-Dimethyl-N'-pyridyl-formamidin **65** kann nach einer destillativen Aufreinigung im Ölpumpenvakuum in Ausbeuten von 80 % erhalten werden ^[68, 69].



Eine anschließende Reaktion von **65** mit α -Bromacetophenon läuft über die Quaternisierung des Pyridin-N-Atoms analog der Quaternisierung mit Methyljodid ab. Es folgt der intramolekulare Angriff des aus dem quartären Salz durch H-Abstraktion entstandenen Anions auf die Amidgruppe mit anschließender Elimination von Dimethylamin.



Auch dieser Reaktionsschritt läuft unter milden Bedingungen in Methanol ab. Bei diesem Syntheseweg wird das C-2 Atom des Imidazolheterocyclus vom DMFDMA geliefert, wohingegen das C-3 Atom inklusive Substituenten vom α -Halogenketon stammt.

Die einheitliche Umsetzung von **64** mit aromatischen Aminen zu definierten Schiff'schen Basen in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Chloroform) konnte im Laboratorium nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen wurden durch Dünnschichtchromatographiekontrolle nur die Edukte sowie Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Möglich ist auch eine michaelartige Addition der Aminoverbindung an die Doppelbindung, die aus sterischen Gründen bevorzugt sein könnte und nicht zu farbigen Reaktionsprodukten führt. Die Carbonylgruppe in Verbindung **64** zeigt demzufolge gegenüber

nucleophilen Aminen überhaupt keine Reaktivität. Diese geringe Reaktivität zeigt sich auch bei Ausfärbungen auf dem Haar.

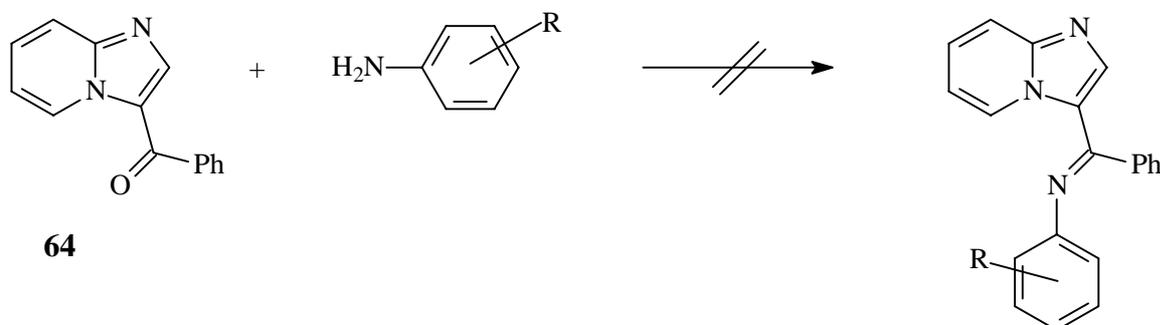
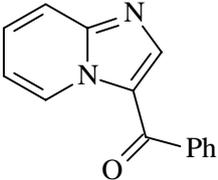


Tabelle 14: Ausfärbung von Substanz **64** mit verschiedenen Aminen

A 8

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	5.9 9.9	aschblond aschblond	gering, ohne Brillanz
<i>N,N</i> -Bis-(2'-hydroxyethyl)- <i>p</i> -phenylendiamin 41	6.9 9.1	haarbraun olivbraun	gering, ohne Brillanz
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 42	6.3 8.9	champagner champagner	gering, ohne Brillanz
3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin 45	5.9 9.6	oliv olivbraun	gering, ohne Brillanz

Alle Ausfärbungen spiegeln die bereits bei der Umsetzung im Laboratorium beobachtete fehlende Reaktivität der Carbonylfunktion gegenüber den Aminen wieder. Keine der Haarsträhnen zeigt einen intensiven Farbton auf, so daß die Bildung von Azomethinfarbstoffen auf dem Haar mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die entstandenen dunklen Brauntöne kommen durch die Eigenfarbe der Amine auf dem Haar und nachfolgende autoxidative Prozesse zustande. Trotz kleiner Molekülgestalt kommt die Substanzklasse der acylsubstituierten Imidazopyridine für Entwicklungsfärbesysteme also nicht

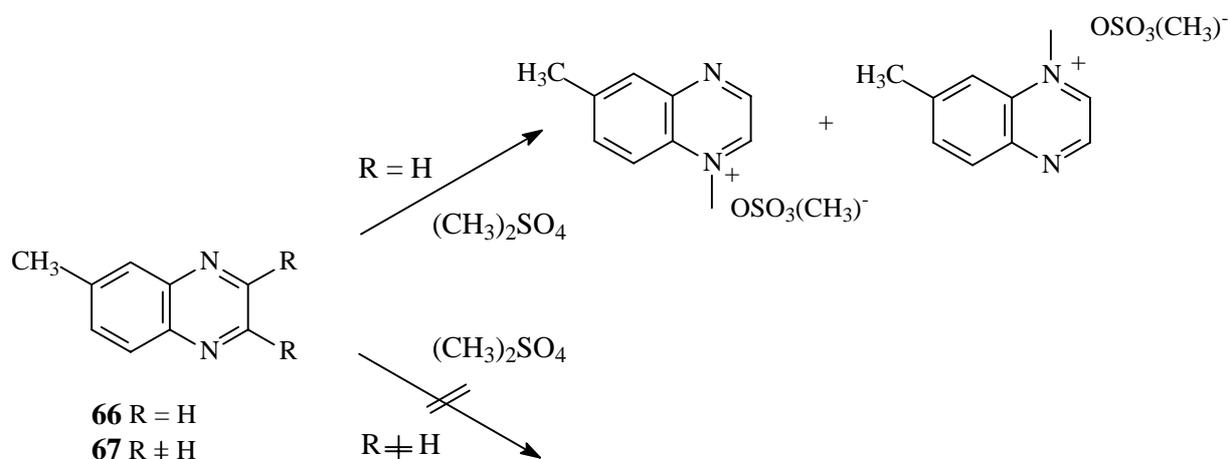
in

Frage.

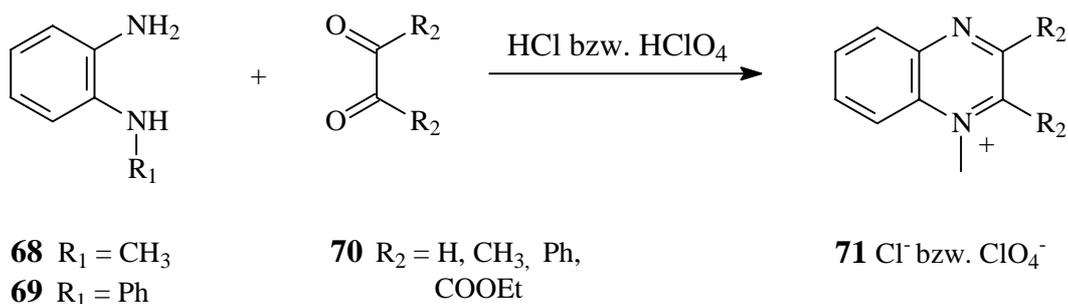
3.3. Synthese und Färbereigenschaften quartärer Chinoxaliniumverbindungen

3.3.1. Allgemeine Darstellungsmethoden und Eigenschaften von quartären Chinoxaliniumverbindungen

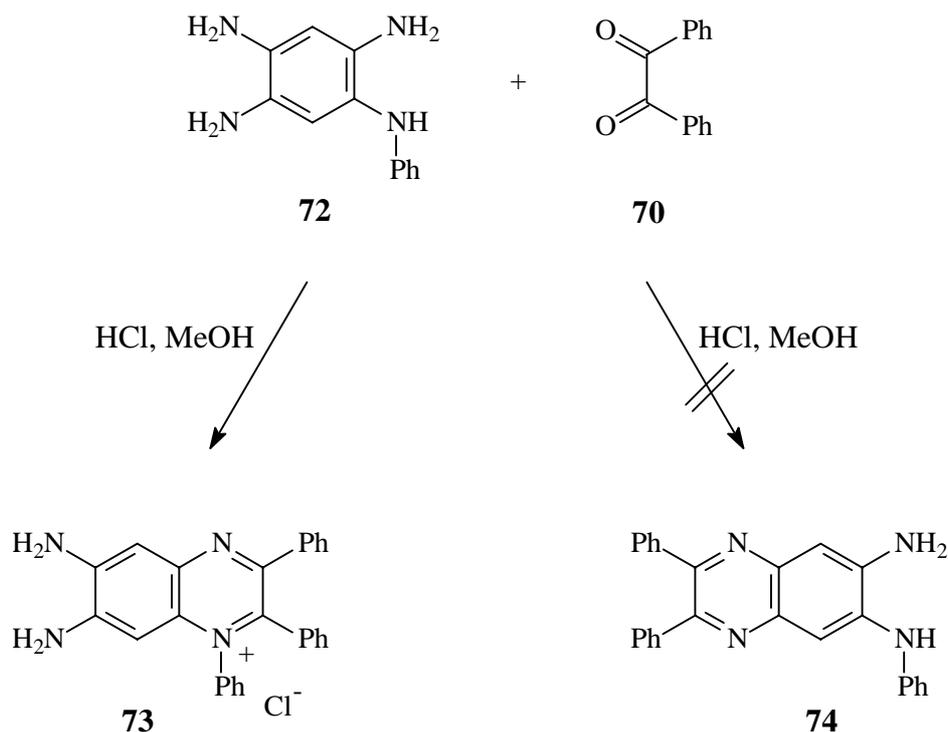
Eine der Standardmethoden zur Darstellung von quartären Chinoxaliniumsalzen besteht nach Simpson^[70] in der Umsetzung von Chinoxalinen mit Alkylestern amorganischer Säuren wie Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden wie beispielsweise Jodmethan. Obwohl sich einfache Chinoxalinderivate wie **66** mittels dieser Route leicht in ihre Salze überführen lassen, wird die Quaternierung durch Substituenten im heterocyclischen Ring inhibiert und die Anwendungsbreite auf diese Weise stark eingegrenzt. Unsymmetrisch substituierete Chinoxalinbasen bieten zudem die Möglichkeit der mit aufwendigen Reinigungsmethoden verbundenen Ausbildung von Konstitutionsisomeren.



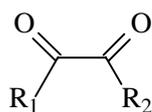
Die Suche nach alternativen Syntheserouten führte daher zu der erstmals von Kehrmann und Messinger^[71] beschrittenen und in unserem Arbeitskreis mit Erfolg angewandten Umsetzung von mono-N-funktionalisierten ortho-Phenylendiaminen mit Diketonen in Anwesenheit von Salzsäure oder anderen Säuren^[72]. Das Diamin wird hierbei ohne Umweg über die Chinoxalinbase direkt in das quartäre Salz überführt.



In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, daß eine Umsetzung des Amins **72** mit dem Diketon vom Typ **70** im sauren Milieu fast ausschließlich zum quartären Chinoxaliniumsalz **73** führt und das ungeladene Chinoxalin **74** als Nebenprodukt nur in vernachlässigbaren Ausbeuten erhalten wird ^[73]. Bei sauren pH-Werten scheint die Bildung der quartären Verbindung damit generell bevorzugt abzulaufen. Die Synthese von Chinoxaliniumsalzen auf diese Weise soll daher ein Syntheseschwerpunkt dieses Kapitels sein.



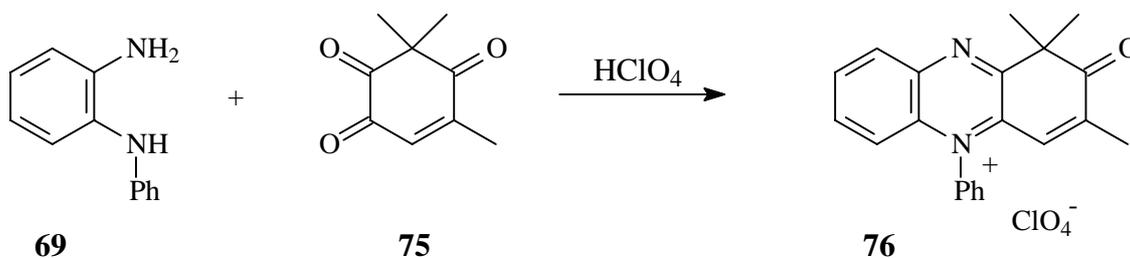
Die in der Literatur im Zusammenhang mit der Synthese von Chinoxaliniumsalzen beschriebenen α -Dicarbonylverbindungen stellen ausschließlich offenkettige, verschiedenartig substituierte Derivate des Diacetyls vom Typ **70** dar.



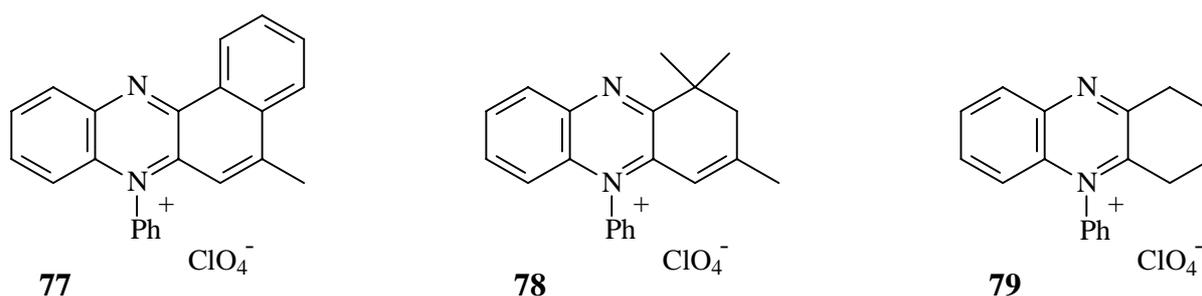
70 $R_1, R_2 = H, CH_3, \text{Alkyl}, Ph, COOEt$

Bislang wenig in der Literatur vertreten sind cyclische α -Dicarbonylverbindungen. Insbesondere den in unserem Arbeitskreis als Carotinoidendgruppen verwendeten fünf- und sechsgliedrigen cyclischen Dicarbonylbausteinen wurden im Hinblick auf ihre Verwendung in der Heterocyclenchemie bis in jüngste Zeit wenig Beachtung geschenkt.

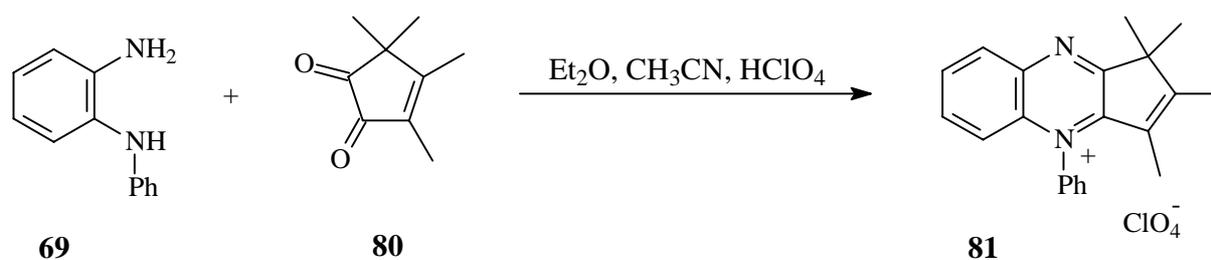
Kessel gelang es nun in unserem Arbeitskreis erstmals, das im Vorausgegangenen beschriebene allgemeine Syntheseprinzip auch auf die Oxocarotinoidendgruppe **75** zu übertragen^[74].



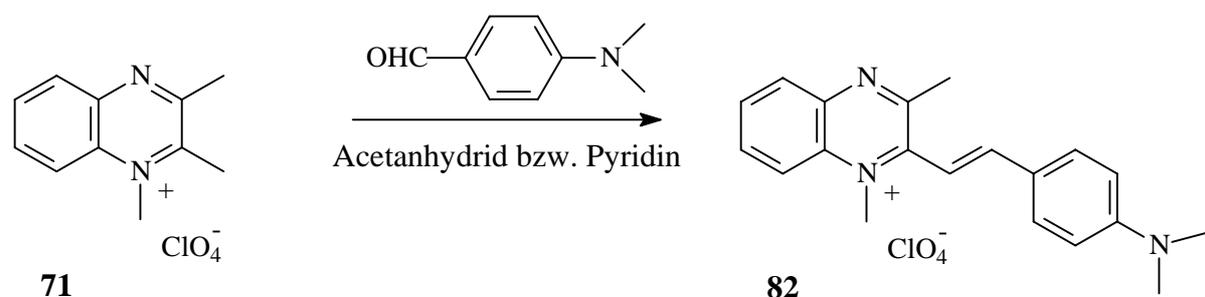
Kersting^[75] konnte daraufhin die Palette der quartären Quinoxaliniumverbindungen durch Variation des α -Diketoringsystems auf die Verbindungen **77** bis **79** erweitern.



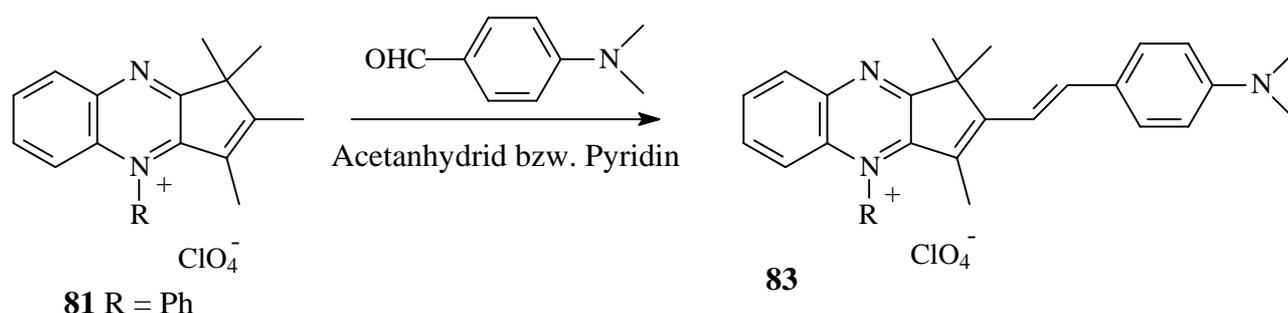
Krahwinkel synthetisierte schließlich ein fünfringanelliertes Chinoxaliniumsalz **81** ausgehend von N-Phenyl-o-phenyldiamin **69** und 3,4,5,5-Tetramethylcyclopent-3-en-1,2-dion **80**^[62].



Insbesondere das Chinoxaliniumsalz **81** stellt als heterocyclische Kupplungskomponente einen wertvollen Synthesebaustein für Merocyanin- und Hemicyaninsysteme dar, wie von Krahwinkel bewiesen werden konnte. Die Kondensation von **81** bzw. anderen quartären Chinoxalinsystemen mit C,H-acider Methylgruppe wie z.B. **71** mit Aldehyden in Pyridin oder Acetanhydrid führt zu den entsprechenden Hemicyaninfarbstoffen ^[62, 76].



$\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm (CHCl}_3)$
 $\log \epsilon = 4,50$



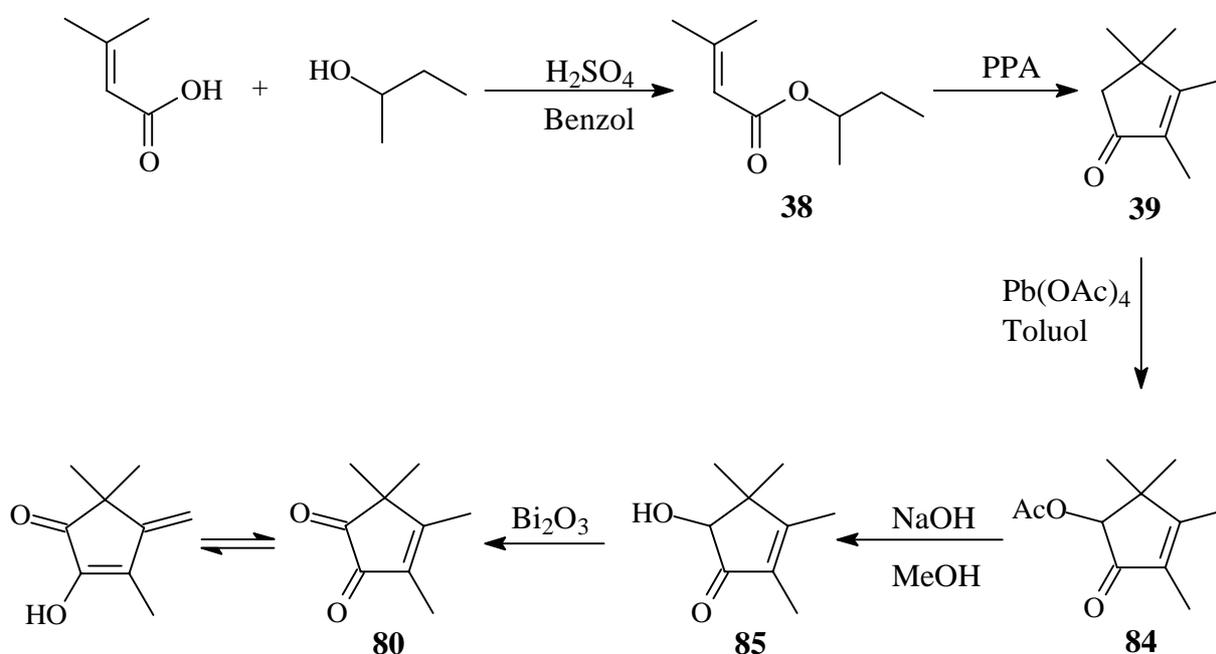
R = Ph $\lambda_{\text{max}} = 691 \text{ nm}$
(EtOH)
 $\log \epsilon = 4,82$

Im Vergleich zu anderen heterocyclischen Hemicyaninen mit einer Benzothiazol- oder einer Indoleninendgruppe weisen die Farbstoffe mit einer Chinoxalinendgruppe eine deutlich langwelligere Absorption bei nur unwesentlich größerer Molekülgestalt auf, eine Eigenschaft, die diese Substanzgruppe für Anwendungen auf dem Haar prädestiniert. Aus diesen Gründen sollen sowohl eine Verbindung vom Typ **81** als auch ausgehend von dieser Modellsubstanz

modifizierte neuartige Chinoxaliniumsalze synthetisiert werden, um sie in Ausfärbungen auf ihr Potential als Entwicklerkomponenten zu untersuchen. Die Kondensation erfolgt in diesem Fall mit verschiedenen aminosubstituierten Benzaldehyden bzw. ähnlich funktionalisierten Verbindungen.

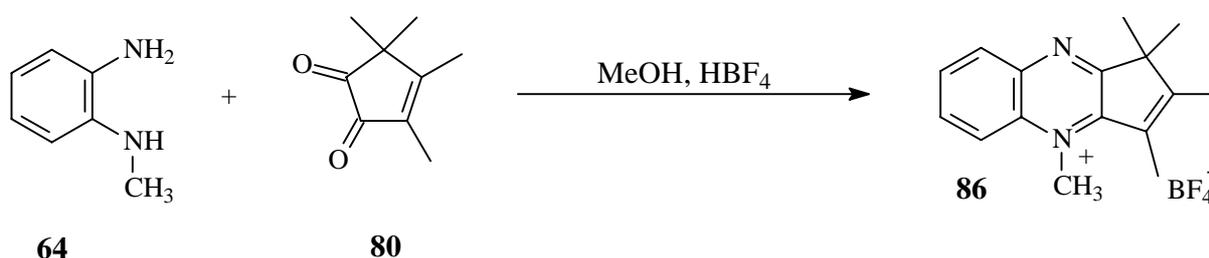
3.3.2. Darstellung von 3,4,5,5-Tetramethylcyclopent-3-en-1,2-dion **80**

Die Synthese des Tetramethylcyclopentendions **76** gelingt ausgehend von der kommerziell erhältlichen 3,3-Dimethylacrylsäure in einer insgesamt fünfstufigen Reaktionssequenz ^[62]. Der azeotropen Veresterung von 3,3-Dimethylacrylsäure in Benzol unter Zusatz von Schwefelsäure mit 2-Butanol zum Ester **38** in der ersten Stufe folgt eine Nazarov analoge Cyclisierung in Polyphosphorsäure (PPA) ^[53] zum Tetramethylcyclopentenon **39**. Die Oxidation mit Bleitetraacetat in siedendem Toluol führt zum Acyloinacetat **84**, welches dann mit Natriumhydroxid in Methanol zum Acyloin **85** verseift wird. In der letzten Stufe wird das Acyloin mit Bismuttrioxid zum gewünschten Dion **80** oxidiert, welches in Form eines intensiv gelben Öls anfällt und mit der farblosen Enolform im Gleichgewicht steht.



3.3.3. Synthese und Färbeeigenschaften des Chinoxaliniums Salzes **86**

Die Kondensation von monoalkylierten o-Phenylendiaminen mit der Diketoverbindung **80** gelang bisher durch Lösen des Amins in Diethylether, Perchlorsäure und Acetonitril als Lösungsvermittler und Zutropfen des Diketons in Diethylether, wobei das Chinoxaliniumsalz in Form seines Perchlorats aus der Reaktionslösung ausfällt [72, 62]. Hohe Perchloratkonzentrationen in Haarfärbeapplikationen sind jedoch aus toxikologischen sowie aus anwendungstechnischen Gründen nicht erwünscht, so daß eine Modifikation der Synthese angestrebt wurde. Nach mehrfachen Versuchen erwies sich das Lösen der Edukte in Methanol und die Initiierung der Kondensationsreaktion durch Zutropfen von Tetrafluorborsäure als ebenso geeignete Darstellungsmethode. Nach Eintropfen der Reaktionslösung in Diethylether und mehrfaches Umfällen in Methanol/Diethylether fällt das Chinoxaliniumsalz mit Tetrafluorboratgegenanion als bräunlich violetter Feststoff an. Zur Minimierung der Molekülgestalt wurde N-Methyl-o-phenylendiamin **64** als Diamin mit kleinst möglichem Substituenten gewählt.



V 26

Die C,H-Acidität der heterocyclisch konjugierten Methylgruppe des Salzes **86** wurde nun in verschiedenen Ausfärbungen mit der Zielsetzung ausgenutzt, die bereits erwähnten Hemicyaninsysteme vom Typ **83** auf dem Haar zu erhalten. Hierzu erfolgte eine Kombination auf den Haarsträhnen mit diversen aromatischen, in Tabelle 15 aufgelisteten Aldehyden. Das in diesem Kapitel untersuchte Haarfärbesystem besteht also wiederum aus zwei Komponenten geringer Molekülgestalt. Prinzipiell sollte es daher möglich sein, daß die verschiedenen aromatischen Aldehyde zusammen mit den C,H-aciden quartären Chinoxaliniumverbindungen auf das Haar aufgebracht werden, in den Cortex diffundieren und dort zu tieffarbigen Hemicyaninsystemen von größerer Molekülgestalt reagieren.

Tabelle 15: Für die Kupplungsreaktionen verwendete aromatische Aldehyde

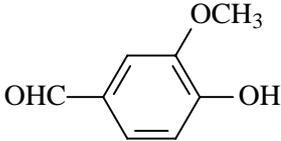
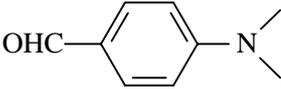
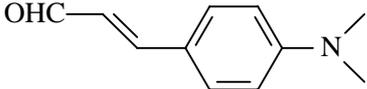
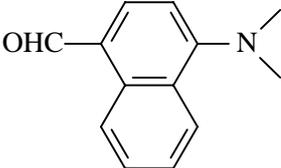
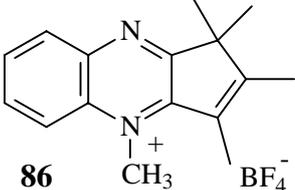
Aldehyd	Struktur
Vanillin 87	
4-Dimethylaminobenzaldehyd 88	
4-Dimethylaminozimtaldehyd 89	
4-Dimethylaminonaphtaldehyd 90	

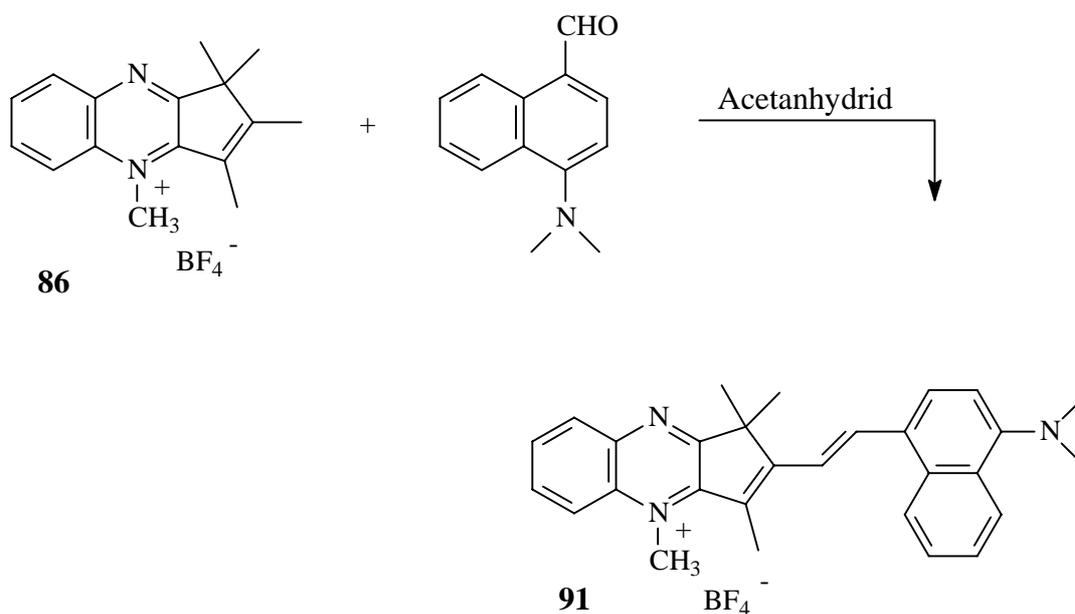
Tabelle 16: Ausfärbung von Substanz **86** mit verschiedenen aromatischen Aldehyden

A 9

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.1 9.7	rotbraun mahagonibraun	sehr intensiver, dunkler Farbton
Vanillin 87	6.2 9.0	violettbraun madeirabraun	sehr intensiver, dunkler Farbton
4-Dimethylaminobenzaldehyd 88	7.0 9.8	eichenbraun hell topasgelb	wenig intensiver, dunkler Farbton
4-Dimethylaminozimtaldehyd 89	6.2 9.5	orange braunorange	mittel intensiver, dunkler Farbton
4-Dimethylaminononaphtaldehyd 90	6.4 9.8	grauorange grauorange	wenig intensiver, dunkler Farbton

Auch bei Ausfärbungen mit Aldehyden ist die bereits bekannte Abhängigkeit der Farbnuance vom pH-Wert zu beobachten. Bei diesen Haarfärbeversuchen ist generell bei niedrigeren pH-Werten zwischen 6 und 7 eine Tendenz zu braunen, dunkleren Farbtönen auszumachen, wohingegen aus der Steigerung des pH-Wertes hellere Farbtöne mit Gelbstich resultieren. Das Aufbringen des als Feststoff mit violett bräunlicher Farbe vorliegenden Chinoxaliniumsalzes **86** ohne andere Komponenten auf die Haarsträhne führt zu einem sehr intensiven Rotbraun bzw. Mahagonibraun. Die starke Farbänderung läßt auf ein sehr gutes Aufziehvermögen der Verbindung auf das Haar und eine gute Beständigkeit im Cortex auch über einen längeren Zeitraum schließen.

Die in Kombination mit Aldehyden resultierenden braunstichigen Farbtöne kommen aller Wahrscheinlichkeit nach durch die additive Farbmischung von Reaktionsedukten und Produkten auf dem Haar zustande. Die Überlagerung des violett bräunlichen Farbtons des Chinoxaliniumsalzes mit der gelb bis orangen Eigenfärbung der Aldehyde und den in gewissem Prozentsatz entstandenen blauen Hemicyaninsystemen sollte zu den beobachteten intensiven Brauntönen führen. Eine Verschiebung des Produkt/Edukt-Verhältnisses hat damit auch die Variation des entstandenen Farbtones zur Folge. Dies könnte zumindest teilweise die Abhängigkeit des Farbtons vom pH-Wert erklären. Die Einstellung eines kleineren pH-Wertes könnte die Bildung der Hemicyaninsysteme begünstigen und somit das Gleichgewicht auf die Seite der tieffarbigeren Produkte verschieben, die zu der allgemein beobachtbaren Abdunklung des Farbtones führen.

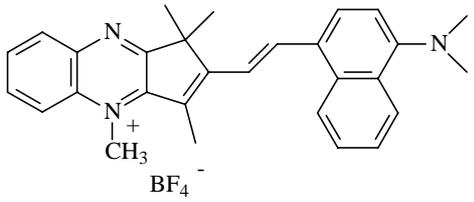


V 27

Das Chinoxaliumsalz **86** wurde mit 4-Dimethylaminonaphtaldehyd in Acetanhydrid zum Hemicyaninsystem **91** umgesetzt ^[75], um dieses als Direktzieher auf dem Haar auszufärben. Die schwache Intensität der dunkelblau gefärbten Haarsträhnen ist auf die infolge des großen Moleküldurchmessers verringerte Diffusionsfähigkeit in den Cortex zurückzuführen. Durch diesen Versuch konnte jedoch bestätigt werden, daß die Hemicyaninsysteme tatsächlich einen blauen Farbton auf dem Haar ergeben.

Tabelle 17: Ausfärbungen mit Hemicyaninsystem **91** als Direktzieher

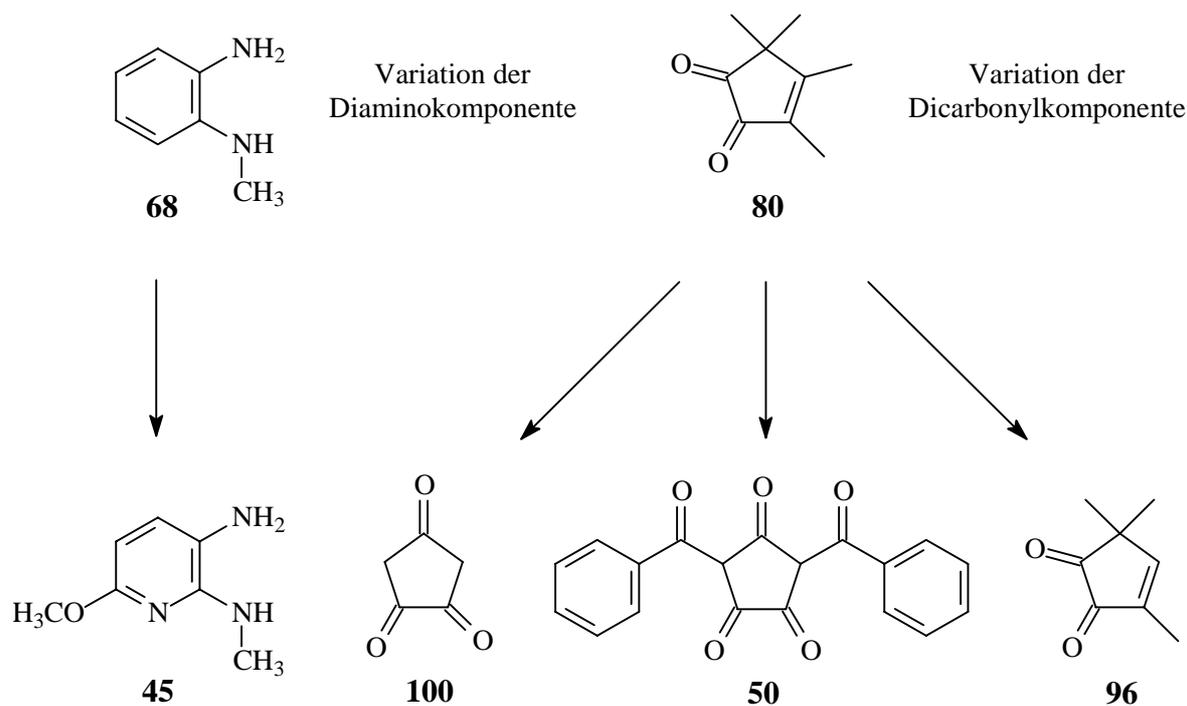
A 10

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.9	grauviolett	brillant, aber
	9.6	graublau	sehr schwache Intensität

Die ausgehend vom Chinoxaliumsalz **86** entstehenden Nuancen sind sowohl farbintensiv als auch stabil über einen längeren Zeitraum, so daß diese Substanz als sehr vielversprechend in der Erzeugung von dunklen Braun- und Erdtönen eingestuft werden kann. Eine Modifikation dieser Modellsubstanz zur Erhöhung der Variationsbreite der erreichbaren Farbnuancen auf dem Haar erscheint also äußerst sinnvoll.

3.3.4. Modifikationsmöglichkeiten des quartären Chinoxalinsystems

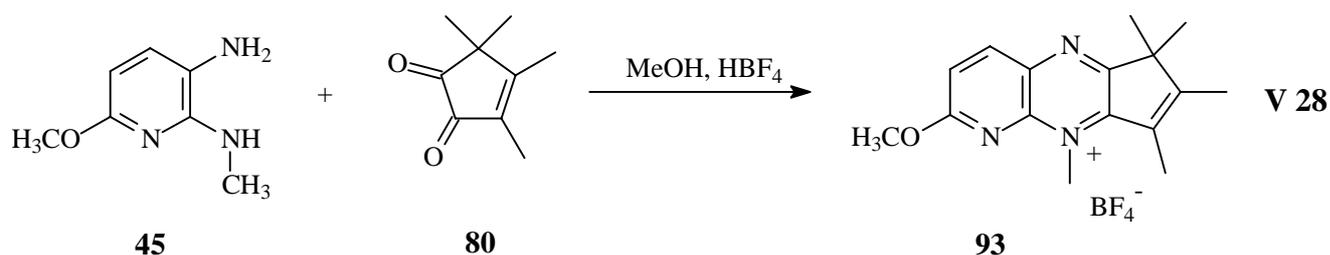
Eine Abwandlung des Chinoxalinsystems **86** läßt sich entweder durch die Variation der Aminkomponente oder durch Derivatisierung der verwendeten α -Dicarbonyleinheit verifizieren. Kersting ^[75] hat bereits verschiedene cyclische Dicarbonylverbindungen im Rahmen seiner Synthesestrategie verwendet. Nun sollen weitere, in diesem Zusammenhang noch nicht untersuchte Dicarbonylverbindungen zum Einsatz kommen sowie die Abwandlung des Aminbausteins, die bislang noch nicht beschrieben wurde, durchgeführt werden.

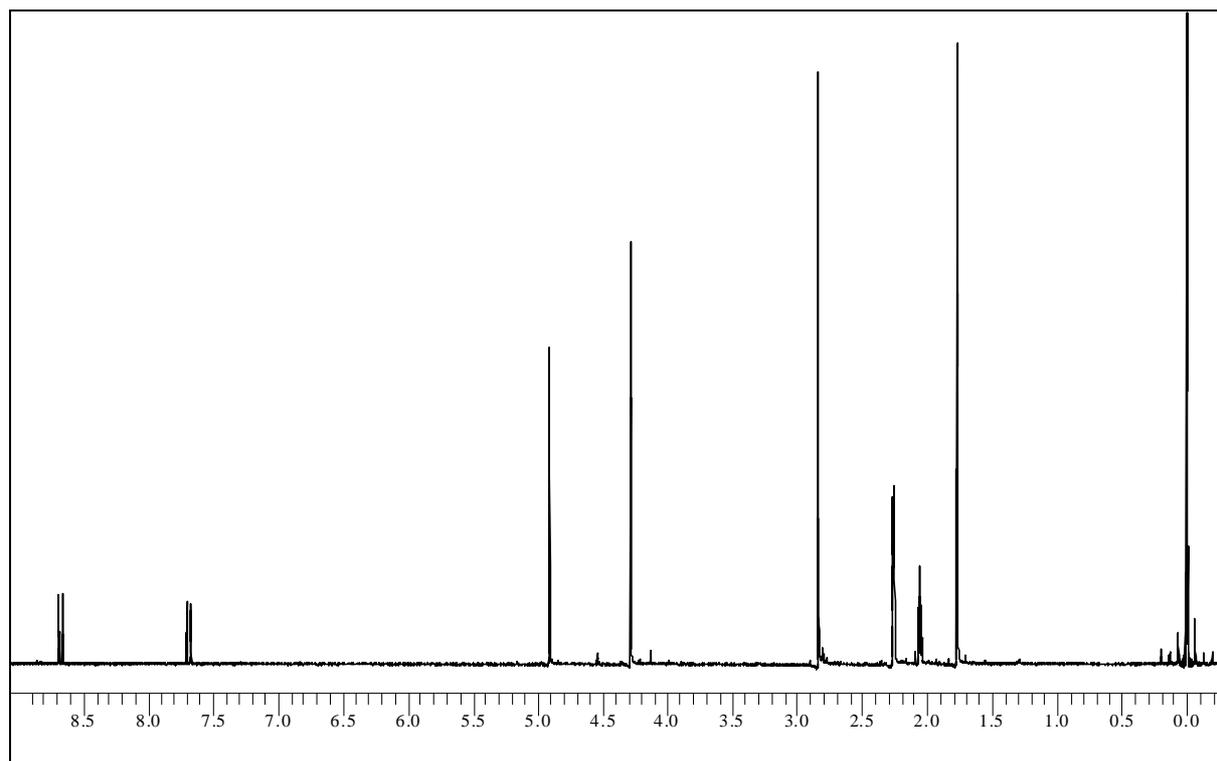
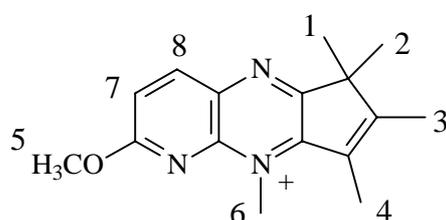


Aufgrund der Tatsache, daß das Diaminopyridinsystem **45** bereits in der Haarfärbetechnik etabliert, umfangreichend toxikologisch abgesichert und einfach verfügbar ist, erscheint dieser Heterozyklus prädestiniert für Variationsversuche. Das bereits in Ausfärbungen untersuchte Pentaketon **50** sowie das in diesem Zusammenhang noch nicht untersuchte 1,2,4-Pentatrien **92**, und das Diketone **96** sollen für Abwandlungen des Dicarboxylsystems herangezogen werden. Das Triketon **92** macht die Synthese von in der Literatur noch wenig untersuchten carbonylsubstituierten, fünfringanelierten Chinoxalinsystemen möglich.

3.3.5. Synthese und Färbeeigenschaften des modifizierten Chinoxalinsystems **93**

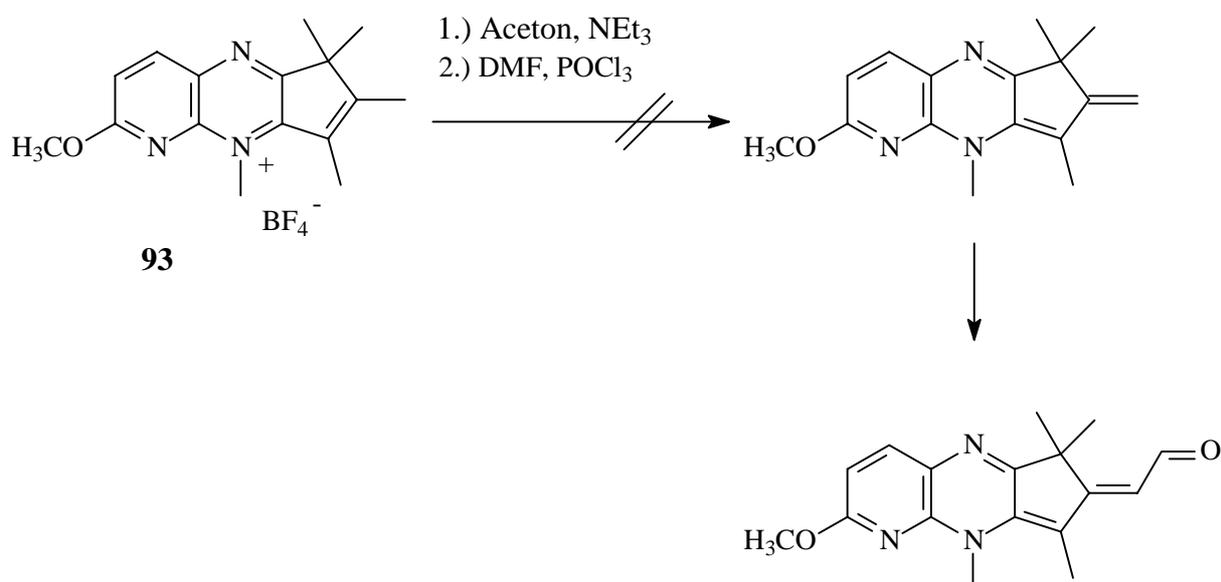
Eine neuartige, noch nicht in der Literatur beschriebenes Chinoxalinsystem kann durch die Reaktion des Diaminopyridylsystems **45** mit dem bereits bekannten Cyclopentendion **80** dargestellt werden.



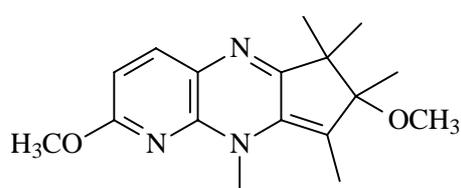
Abbildung 16: ^1H -NMR Spektrum von **93** in Aceton- d_6 /TMS (300 MHz)Tabelle 18: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **93**

Zuordnung	chem. Verschiebung (ppm)	Intenstität	Multiplizität	Kopplung
1 und 2	1.77	6 H	s	
3 oder 4	2.25	3 H	s	
3 oder 4	2.26	3 H	s	
5	4.28	3 H	s	
6	4.90	3 H	s	
7 oder 8	7.67 - 7.70	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz}$
7 oder 8	8.65 - 8.68	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz}$

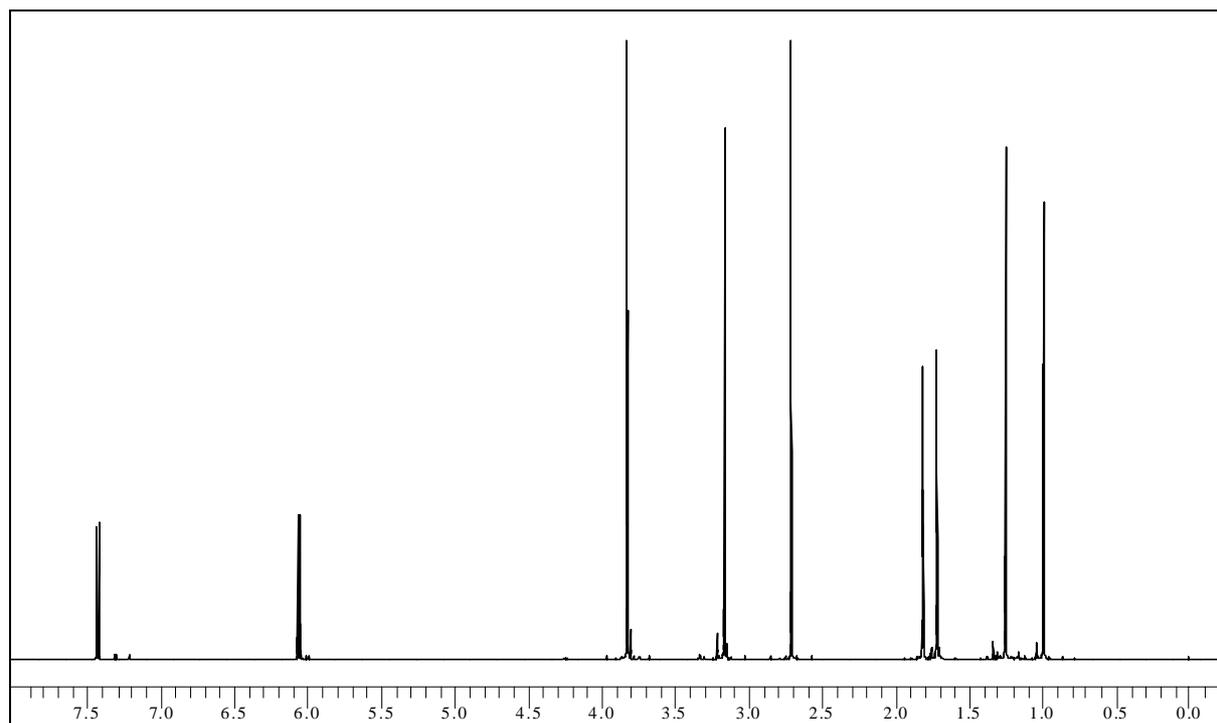
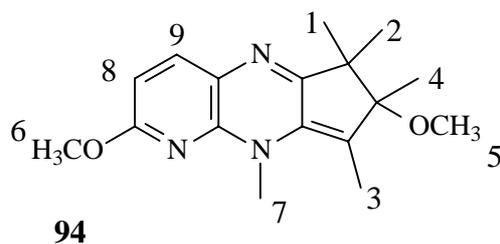
Das Lösen der beiden Edukte **45** und **80** in Methanol und Zutropfen von 32% Tetrafluorborsäure liefert nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten **93**, welches aus der Reaktionslösung ausfällt. Nach mehrmaliger Umkristallisation in Aceton fällt **93** in Form grünlich-gelber Kristalle spektroskopisch rein an. Im Gegensatz zu **86** zeichnet sich die quartäre Azachinoxalinverbindung **93** durch extrem starke grünelbe Fluoreszenz aus. Aufbauend auf **93** sind nun Ausfärbungen auf dem Haar analog zu **86** mit verschiedenen Aldehyden sowie die Synthese einer Carbonylverbindung durch Überführung des Salzes in sein Enamin und nachfolgende Kettenverlängernde Vilsmeierformylierung der Methylene funktion wünschenswert. Erstaunlicherweise konnte die zum Aldehyd führende Reaktionssequenz jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden, sondern scheiterte schon auf der Stufe der Enaminbildung in Aceton.



Bei Ersetzen des Lösungsmittels durch Methanol und Verwendung von Natriumhydroxid als stärkerer Base konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in Methanol ein Produkt rein isoliert werden, bei welchem es sich nicht um das Enamin, sondern um ein Additionsprodukt mit Methanolat handelt.

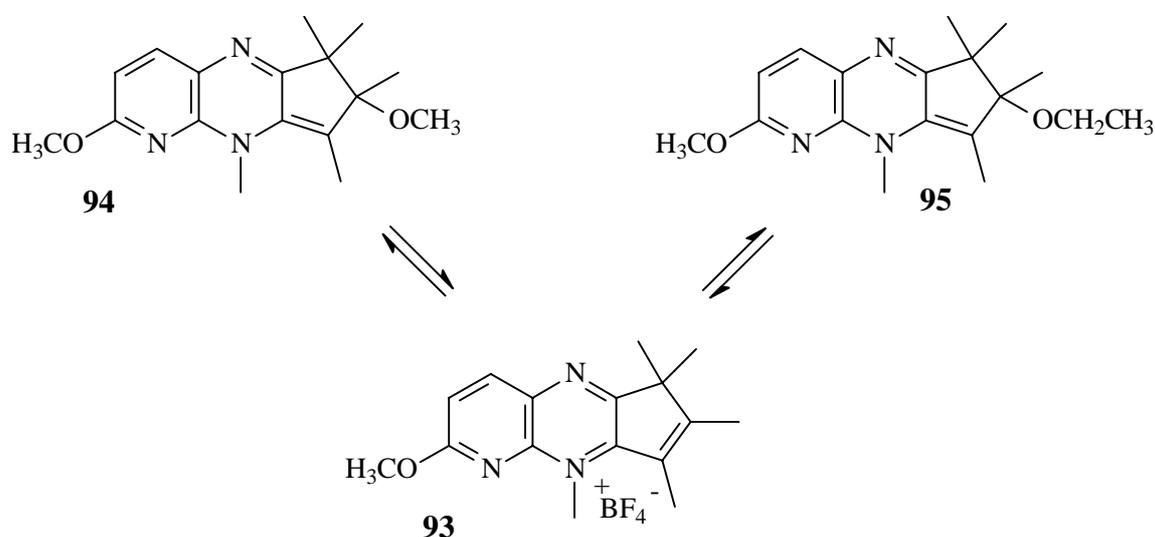


94

Abbildung 17: ^1H -NMR Spektrum von **94** in ClCD_3 (500 MHz)Tabelle 19: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **94**

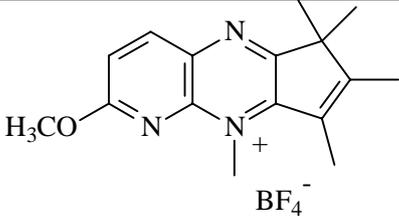
Zuordnung	chem. Verschiebung (ppm)	Intenstität	Multiplizität	Kopplung
1 oder 2	0.91	3 H	s	
1 oder 2	1.25	3 H	s	
3 oder 4	1.72	3 H	s	
3 oder 4	1.81	3 H	s	
5	2.71	3 H	s	
6	3.16	3 H	s	
7	3.82	3 H	s	
8 oder 9	6.05 - 6.08	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$
8 oder 9	7.42 - 7.44	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$

Das Additionsprodukt **94** läßt sich durch Digerieren in Methanol/Tetrafluorborsäure 10:1 leicht wieder in das Chinoxaliniumsalz zurückführen. Der Versuch, das ethoxylierte Additionsprodukt **95** durch Kochen in Natriummethanolatlösung mit anschließender Säulenchromatographie in Methanol herzustellen, ergab ebenfalls Produkt **94**. Dies läßt den Schluß zu, daß methoxyliertes und ethoxyliertes Additionsprodukt über das Chinoxaliniumsalz im Gleichgewicht stehen und sich leicht ineinander überführen lassen. Der Überschuß des Laufmittels Methanol bei der Säulenchromatographie in Verbindung mit dem leicht sauren Milieu des Kieselgels reicht offenbar aus, die Ethoxy- durch die Methoxygruppe auszutauschen.



Die Einführung des dritten N-Atoms in den Heterocyclus hat eine Änderung der Elektronendichteverteilung im Grundzustand des Moleküls zur Folge, die die Neigung zur Ausbildung eines Enaminsystems völlig verschwinden läßt. Zusätzlich kann infolge dieser strukturellen Veränderungen das Auftreten einer starken, grüngelben Fluoreszenz beobachtet werden. Erstaunlicherweise bleibt die Fluoreszenz auch bei Ausfärbungen auf dem Haar (Tab. 20) für ca. 24 Stunden erhalten.

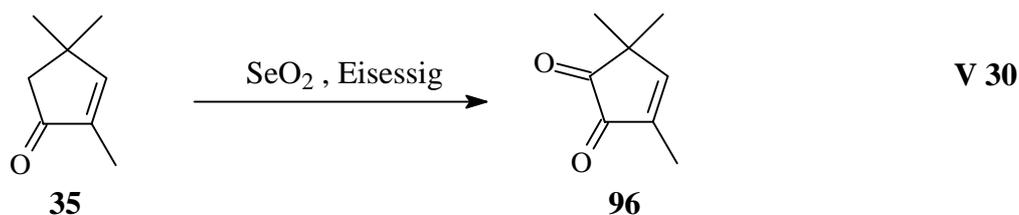
Tabelle 20: Ausfärbung von Substanz **93** mit verschiedenen aromatischen Aldehyden

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.2	blaßgelb	mittel, Fluoreszenz für 24 h
Vanillin 87	6.1 9.4	hellgelb schwefelgelb	stark, Fluoreszenz für 24 h
4-Dimethylaminobenzaldehyd 88	6.2 9.6	pastellgelb pastellgelb	mittel, Fluoreszenz für 24 h
4-Dimethylaminononzimtaldehyd 89	6.8 9.5	kadmiumgelb kadmiumgelb	stark, Fluoreszenz für 24 h
4-Dimethylaminononaphtaldehyd 90	5.9 9.9	primelgelb schwefelgelb	mittel, Fluoreszenz für 24 h

Alle Ausfärbungen ergeben auf den Haarsträhnen intensive Gelbtöne, die für ca. 24 Stunden Festkörperfluoreszenz auf dem Haar zeigen. Es ist keine ausgeprägte Abhängigkeit der Farbnuance vom pH-Wert auszumachen. Die ausschließlich im gelb-orangen Bereich angesiedelten hellen Farbtöne lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß sich mit den Aldehyden Hemicyaninsysteme ausgebildet haben, welche deutlich bathochromer absorbieren müßten. Da die Ausbildung des Hemicyaninfarbstoffes über die Stufe des Enamins abläuft, ist dieses Ergebnis mit der bereits im Laboratorium gemachten Beobachtung konform, daß die Enaminbildung bei diesem System unter den angewendeten Bedingungen nicht möglich ist. Die entstandenen Farbtöne kommen wahrscheinlich durch die Überlagerungen der Farben von Chinoxaliniumsalz und Aldehyd zustande. Die Ausfärbung mit Verbindung **93** als Direktzieher führt lediglich zu einem intensitätsschwachen blaßgelb, es liegen also weder Reaktionen mit dem Protein des Haares noch autooxidative Prozesse vor.

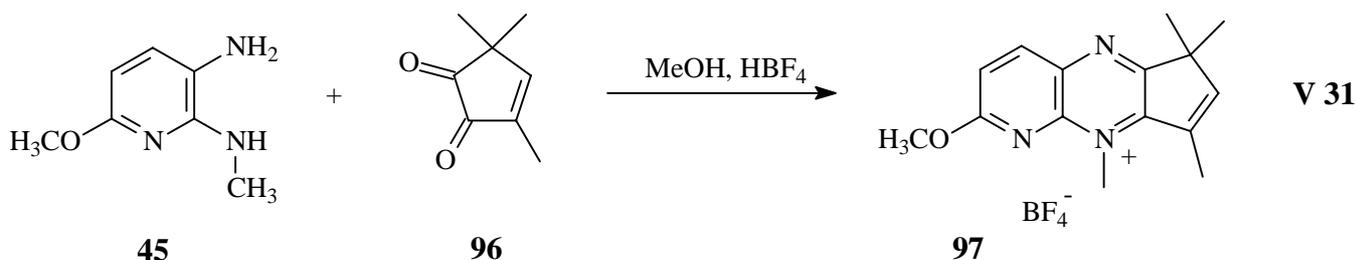
3.3.6. Darstellung von 3,5,5-Trimethyl-3-cyclopenten-1,2-dion **96**

Diese Carotinoidendgruppe läßt sich ausgehend von dem bereits beschriebenen 2,4,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-on **35** durch Oxidation mit Selendioxid in Eisessig mit anschließender mehrmaliger Umkristallisation in Diethylether synthetisieren. Die Ausbeute beträgt ca. 20 Prozent.



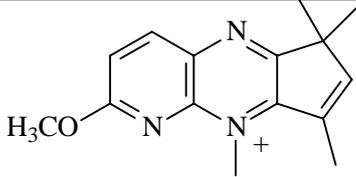
2.3.7. Synthese und Färbeeigenschaften des modifizierten Chinoxalinsystems **97**

Ein weiteres modifiziertes, literaturunbekanntes System kann durch die Reaktion des Diaminopyridylsystems **45** mit dem Cyclopentendion **96**, das in 4-Position keine Methylgruppe trägt, synthetisiert werden. Reaktionsbedingungen und Eigenschaften des Moleküls ähneln der im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktionssequenz.



Nach mehrmaliger Umkristallisation in Aceton erhält man **97** in 40% iger Ausbeute. Substanz **97** zeigt eine blaue Fluoreszenz. Um zu überprüfen, ob dieses System die Fluoreszenz auch auf dem Haar zeigt, wurden Ausfärbungen mit aromatischen Aldehyden vorgenommen.

Tabelle 21: Ausfärbung von Substanz **97** mit verschiedenen aromatischen Aldehyden

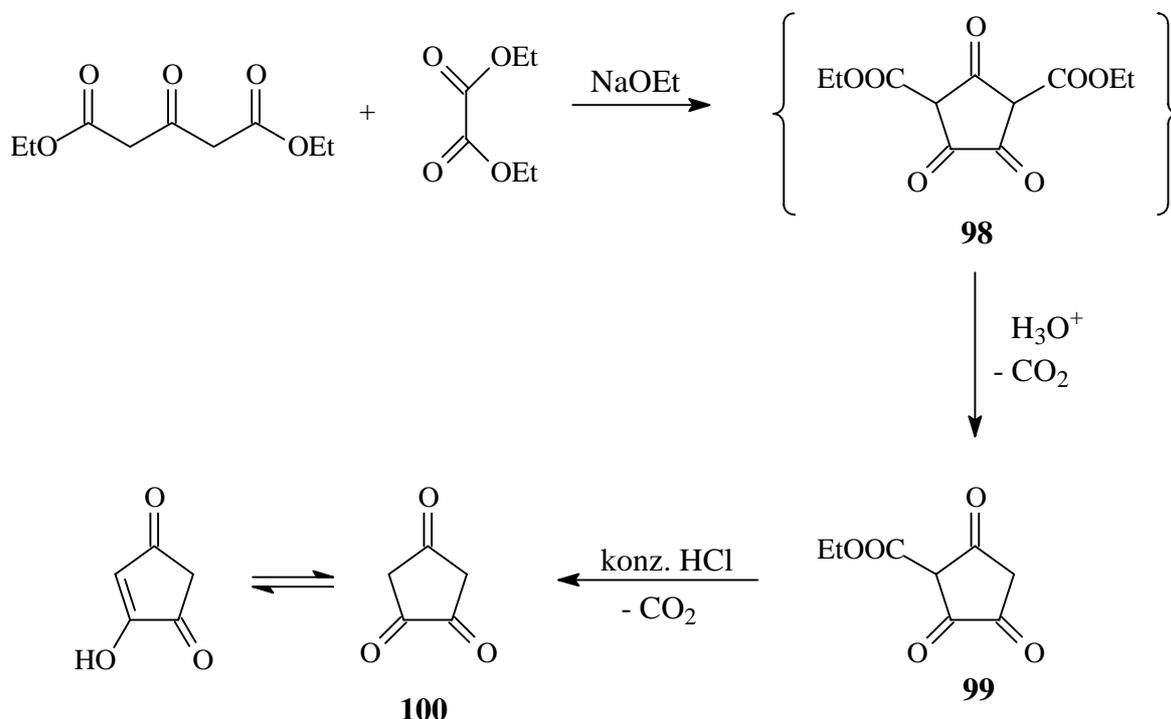
 97 BF_4^-	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6,40 9,75	blaßgelb pastellgelb	geringe Intensität
Vanillin 87	6,42 9,75	blaßgelb strohgelb	geringe Intensität
4-Dimethylaminobenzaldehyd 88	5,93 8,92	gelbweiß pastellgelb	geringe Intensität
4-Dimethylaminonzimtaldehyd 89	6,55 9,03	maisgelb buttergelb	mittlere Intensität
4-Dimethylaminononaphthaldehyd 90	5,99 9,83	pastellgelb pastellgelb	geringe Intensität

Bedauerlicherweise kann man in Ausfärbungen mit dieser Substanz weder eine anhaltende Fluoreszenz auf dem Haar noch intensive Farbnuancen erkennen. Im Vergleich zum weißblonden Ausgangshaar können nur geringfügige Farbunterschiede wahrgenommen werden, zur Haarfärbung eignet sich Verbindung **97** also kaum.

3.3.8. Darstellung von 1,2,4-Cyclopentantrion **100**

Die Synthese des bislang nur wenig untersuchten Trions ist von Boothe et al. 1953 ^[77] erstmalig beschrieben und von Silber ^[78] optimiert worden. Es wird in zwei Stufen durch Claisen Kondensation von Acetondicarbonsäurediethylester und Oxalsäurediethylester mit anschließender saurer Hydrolyse erhalten. Der intermediär entstehende Diester **98** decarboxyliert spontan bei saurer Aufarbeitung des ersten Reaktionsschrittes. Die Decarboxylierung des Monoesters zum Triketon **99** kann nur durch drastische Reaktionsbedingungen in kochender Salzsäure initiiert werden, was die geringen Ausbeuten von unter 20% erklärt. Nach Abdestillation der Salzsäure und anschließender Sublimation

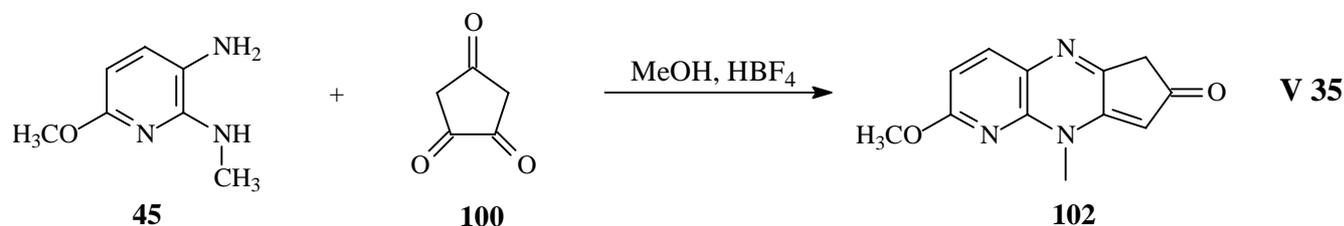
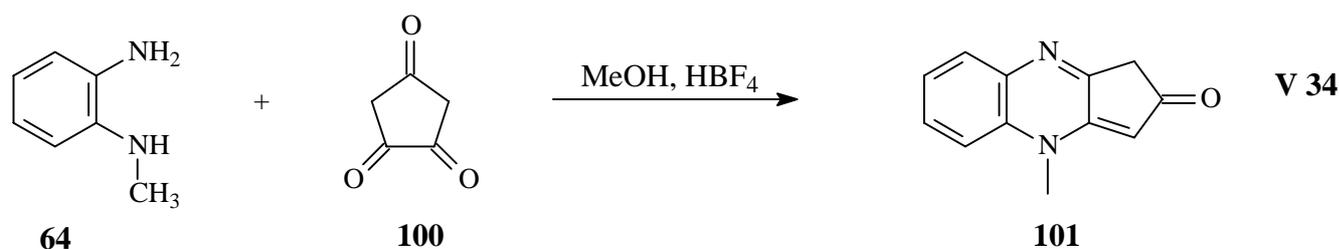
kann das Triketon in Form einer farblosen kristallinen Verbindung erhalten werden, welche mit ihrem Enol im Gleichgewicht steht.



V 32 -
V 33

3.3.9. Darstellung und Färbereigenschaften von carbonylsubstituierten Chinoxalinverbindungen ausgehend vom Triketon 100

Die Darstellung der bislang kaum in der Literatur aufzufindenden carbonylfunktionalisierten Chinoxalinsysteme wurde durch die bereits erfolgreich erprobte Kondensation in methanolischer Tetrafluorboratlösung ermöglicht. Die milden Reaktionsbedingungen in Verbindung mit häufig schon während der Reaktion ausfallenden Reaktionsprodukten machen diese Syntheseroute zu einem nahezu universell und auch bei empfindlichen Verbindungen anwendbaren Konzept. Reizvoll erschien die Kondensation des Triketons sowohl mit dem bereits vielfach angewendeten monofunktionalisierten Diamin **64** wie auch mit dem Pyridinderivat **45**.



Obwohl in stark saurer Lösung gearbeitet wurde, konnten die Chinoxalinsysteme nicht in salzartiger Form mit Tetrafluorboratgegenanion, sondern neutral als vinyloge Amide (Enaminone) isoliert werden. Chinoxalinonstruktur **101** wurde bereits 1974 von Samarian und Wanzlick erwähnt ^[78a], Darstellungsweise und spektroskopische Eigenschaften wurden abgesehen von UV- und IR-Daten nicht genannt. Beide Chinoxalinone **101** und **102** lassen sich durch Säulenchromatographie in dem ternären Laufmittelgemisch Essigsäureethylester/Hexan/Methanol aufreinigen und fallen als oranger bzw. gelber voluminöser Feststoff in Ausbeuten von ca. 40% an. Bei beiden Systemen ist eine blaugrüne Fluoreszenz zu beobachten.

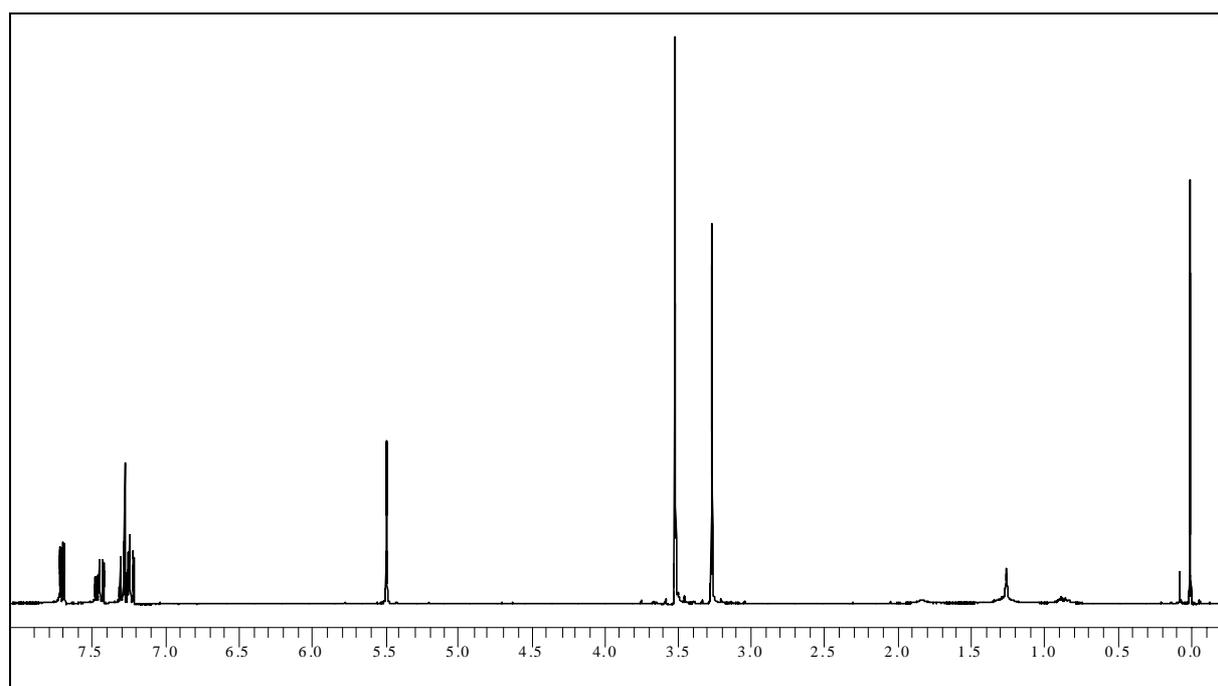


Abbildung 18: ¹H-NMR von Verbindung **101** in CDCl₃/TMS (300 MHz)

Hauptteil

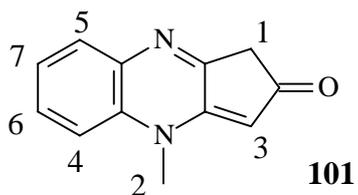


Tabelle 22: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **101** (300 Mhz, in CDCl_3/TMS)

Zuordnung	chem. Verschiebung (ppm)	Intenstität	Multiplizität	Kopplung
1	3.27	2 H	s	
2	3.51	3 H	s	
3	5.49	1 H	s	
4 oder 5	7.21 - 7.24	1 H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$
6 oder 7	7.25 - 7.31	1 H	m	
6 oder 7	7.42 - 7.48	1 H	m	
4 oder 5	7.69 - 7.72	1 H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz}$

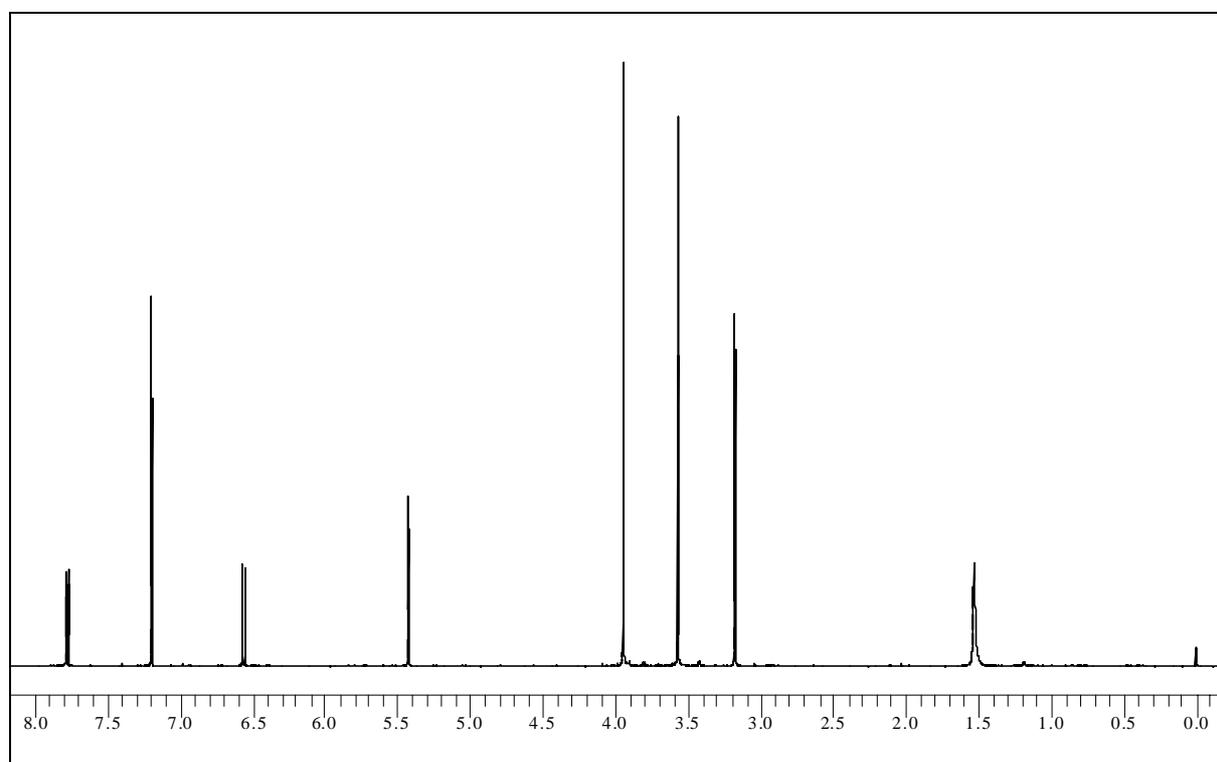
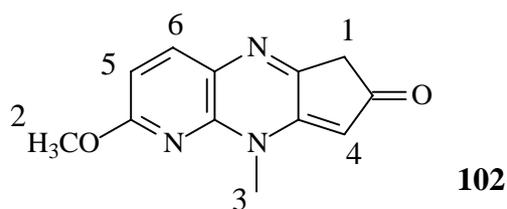


Abbildung 19 : ^1H -NMR von Verbindung **102** in CDCl_3/TMS (300 MHz)

Tabelle 23: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **102**

Zuordnung	chem. Verschiebung (ppm)	Intensität	Multiplizität	Kopplung
1	3.24	2 H	s	
2	3.64	3 H	s	
3	4.02	3 H	s	
4	5.50	1 H	s	
5 oder 6	6.62 - 6.64	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$
5 oder 6	7.83 - 7.86	1 H	d	$^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$

Da sowohl Verbindung **101** als auch **102** eine starke blaugrüne Fluoreszenz aufweisen, wurden Ausfärbungen mit der Intention angefertigt, diese Fluoreszenz auch im Festkörper auf dem Haar zu konservieren. Die Carbonylfunktionalisierung beider Substanzen, die auch im sauren Milieu (pH 4) nicht in detektierbarem Ausmaß mit der Enolform im Gleichgewicht steht, gibt Anlaß zu Kondensationsversuchen mit der üblichen Palette aromatischer Amine. Wie die Tabellen 24 und 25 erkennen lassen, konnte in keinem Fall eine Fluoreszenz auf dem Haar beobachtet werden. In Kombination mit den Aminen ergeben sich nur mäßig intensive Farbtöne. Alle erhaltenen Nuancen waren nicht über einen längeren Zeitraum stabil und dunkelten mit der Zeit zu dunklen Brauntönen ab, d.h. auch Substanzen **102** und **103** sind in die Kategorie der Farbstoffe einzuordnen, die nur geringe Reaktivität gegenüber Aminen zeigen. Bei der Überprüfung beider Substanzen im Hinblick auf ihre Fähigkeit als Direktzieher werden nur sehr schwach gefärbte Haarsträhnen erhalten. In Substanz liegen beide Verbindungen als recht intensiv gefärbte gelbe bzw. orange Feststoffe vor. Die geringe Intensität und Farbbrillanz der ausgefärbten Haarsträhnen ist somit auch auf ein mangelhaftes Aufziehvermögen beider Substanzen auf das Haar zurückzuführen. Im Hinblick auf die geringen Molekülabmessungen war dieser Befund nicht zu erwarten.

Tabelle 24: Ausfärbung von Substanz **101** mit verschiedenen Aminen

A 13

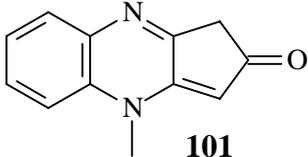
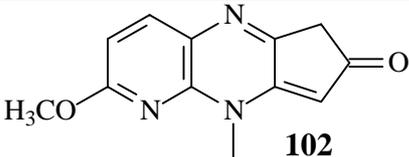
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.0 9.9	blaßgelb gelbweiß	gering, keine Fluoreszenz
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	6.7 9.1	dunkelgrün oliv	mittel, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	6.0 9.5	rotblond tabakbraun	mittel, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	6.4 9.7	champagner honiggelb	gering, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	7.0 9.3	olivbraun olivbraun	mäßige Intensität, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab

Tabelle 25: Ausfärbung von Substanz **102** mit verschiedenen Aminen

A 14

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.1 9.7	gelbweiß gelbweiß	keine
4,4'-Diaminodiphenylamin 41	6.8 9.2	olivbraun olivbraun	gering, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 42	6.3 9.1	blaßgrün tiefgrün	gering, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 43	6.24 9.3	champagner champagner	gering, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 45	6.3 9.0	blaßgelb blaßgelb	gering, keine Fluoreszenz, Farbtöne dunkeln mit der Zeit ab

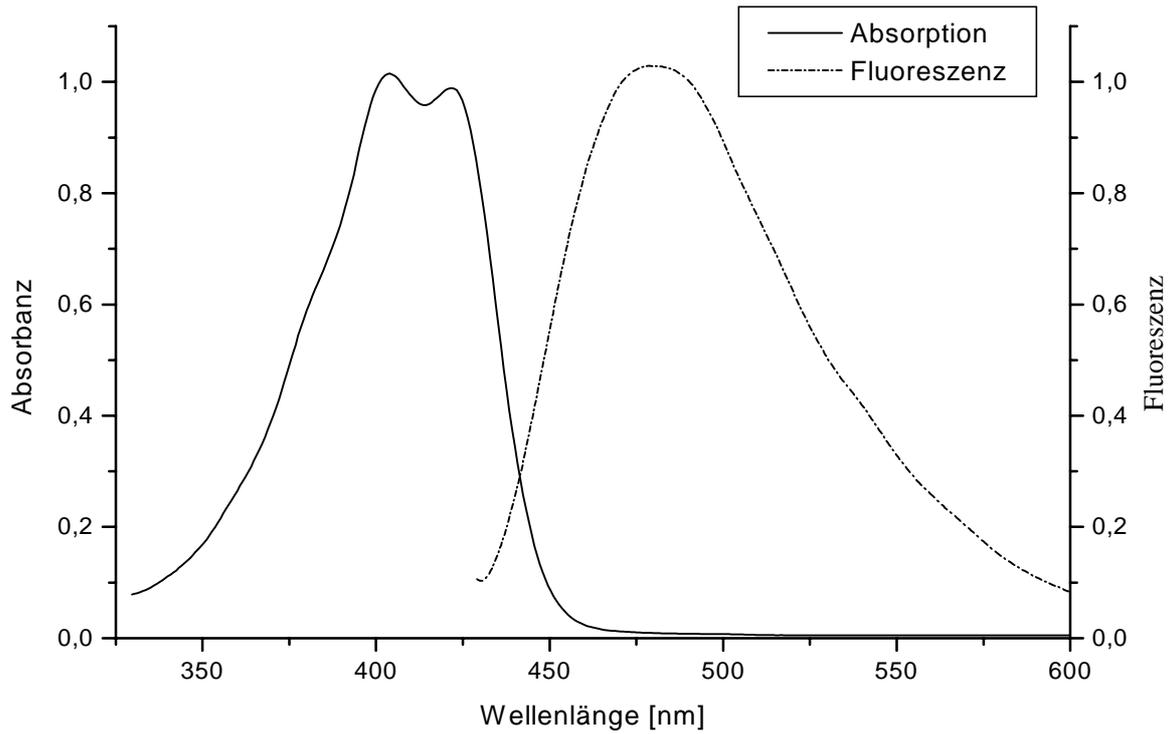


Abbildung 20: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum (Anregung bei 380 nm) von **93** in Aceton

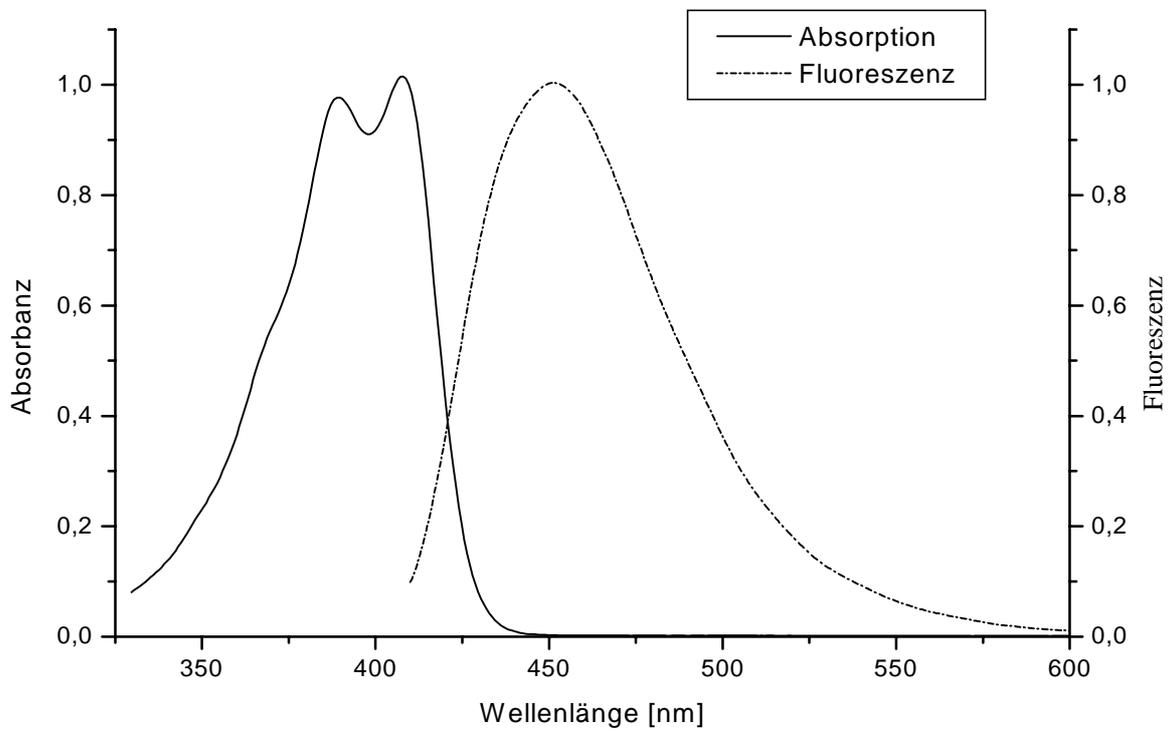


Abbildung 21: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum (Anregung bei 380 nm) von **97** in Aceton

Die quartären Verbindungen **93** und **97**, welche sich lediglich durch einen Methylsubstituenten in C-2 Position voneinander unterscheiden, besitzen erwartungsgemäß sehr ähnliche Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Das Absorptionsspektrum zeigt in beiden Fällen eine Feinstruktur in Form von zwei Absorptionbanden, deren Maxima 19 nm voneinander entfernt liegen. Durch das Einfügen einer Methylgruppe wird die Absorption um 14 nm langwellig verschoben.

Die Fluoreszenzbanden beider Verbindungen sind sehr breit und zeigen keine Schwingungsauflösung. Bei Verbindung **93** liegt das Emissionsmaximum mit 481 nm im blaugrünen Bereich, wohingegen Substanz **97** mit einem Maximum von 451 nm noch im blauen Bereich emittiert. Auch der Stokes-shift beider Verbindungen ist mit 59 nm (**93**) bzw. 43 nm (**97**) von vergleichbarer Größengordnung.

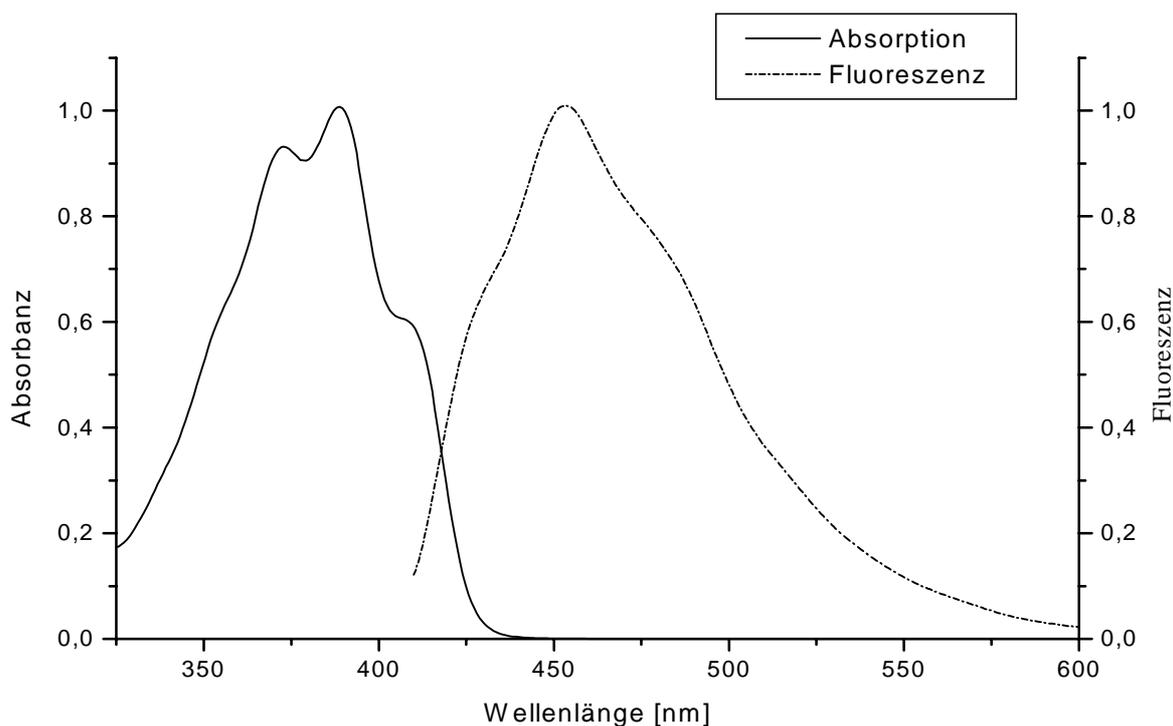


Abbildung 22: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum (Anregung bei 380 nm) von **101** in Chloroform

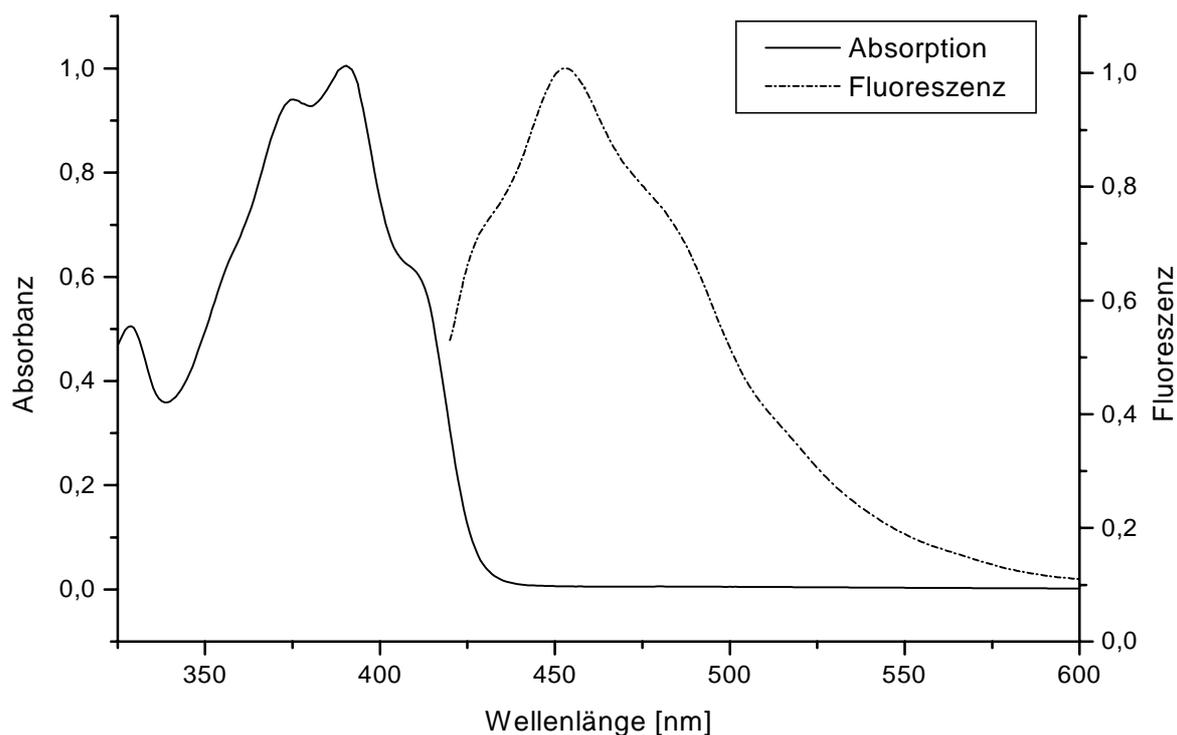


Abbildung 23: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum (Anregung bei 380 nm) von **102** in Chloroform

Die Absorptionsbanden von **101** und **102** lassen infolge des Auftretens einer Feinstruktur in Form von zwei ausgeprägten Schultern die Koexistenz verschiedener Schwingungszustände während der Anregung vermuten. Verbindung **101** besitzt ein Emissionsmaximum bei 453 nm mit einer Schulter bei 487 nm. Die Ähnlichkeit des Spektrums von **102** spiegelt dessen strukturelle Verwandtschaft mit Substanz **101** wieder. Die Einführung eines weiteren N-Atoms in den Heterocyclus und die Substitution durch eine Methoxygruppe verändert die Lagen von Absorptions- und Fluoreszenzbande lediglich im kurzwelligen Bereich um 300 nm. Beide Verbindungen zeigen mit einem Fluoreszenzmaximum bei 454 nm eine blaue Fluoreszenz.

Bei Verbindung **93** konnte die blaugüne Fluoreszenz auch nach Ausfärbungen auf dem Haar beobachtet werden. Alle anderen Verbindungen verlieren als Feststoff auf dem Haar leider ihre Fähigkeit zur Fluoreszenz.

3. 4. Darstellung von Haarfarbstoffen durch das Prinzip der oxidativen Dimerisierung

In der Haarfärbetechnik ist das zentrale Prinzip der Ausbildung von chromophoren Systemen eine im ersten Reaktionsschritt ablaufende oxidative Überführung eines para-substituierten aromatischen Diamins bzw. Diphenols in ein chinoides System. Bei den oxidativen Haarfarbstoffen wird dieser erste Reaktionsschritt durch die Anwendung von Wasserstoffperoxid initiiert (Abb. 24). Die autoxidative Färbung beruht auf einer Oxidation von in 1,2,4-Stellung durch Amino- oder Hydroxygruppen substituierten Aromaten durch Luftsauerstoff (Abb. 25). Diese Benzochinonsysteme sind die im Zentrum aller weiterführenden Reaktionen stehenden reaktiven Zwischenstoffe. Sie sind als zweistufige Redoxsysteme aufzufassen. Der erste Reaktionsschritt besteht hierbei in der Abgabe eines Elektrons zu einem mesomeriestabilisierten und daher im Vergleich zu anderen Radikalen sehr stabilen Radikalkation ^[5, 7].

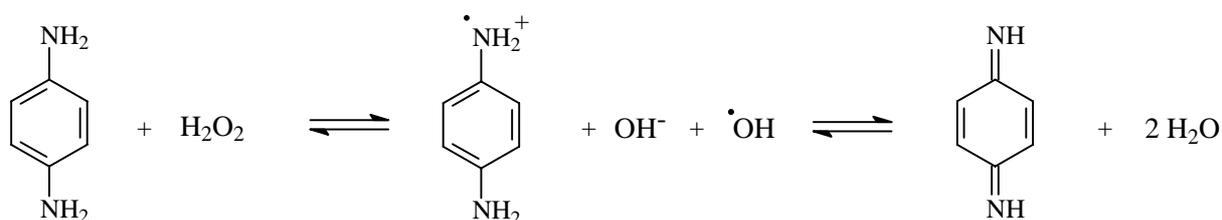


Abb. 24: Oxidation von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffperoxid, oxidative Haarfärbung

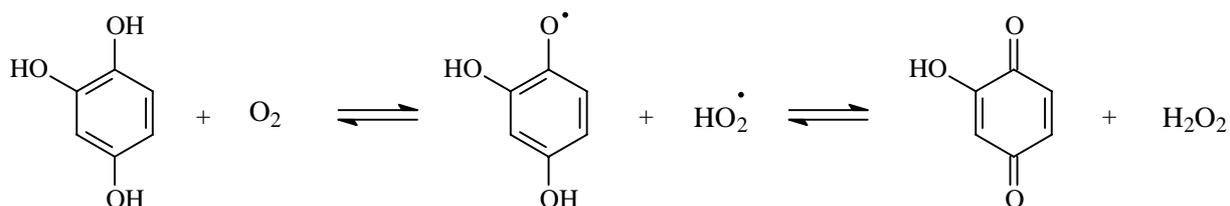
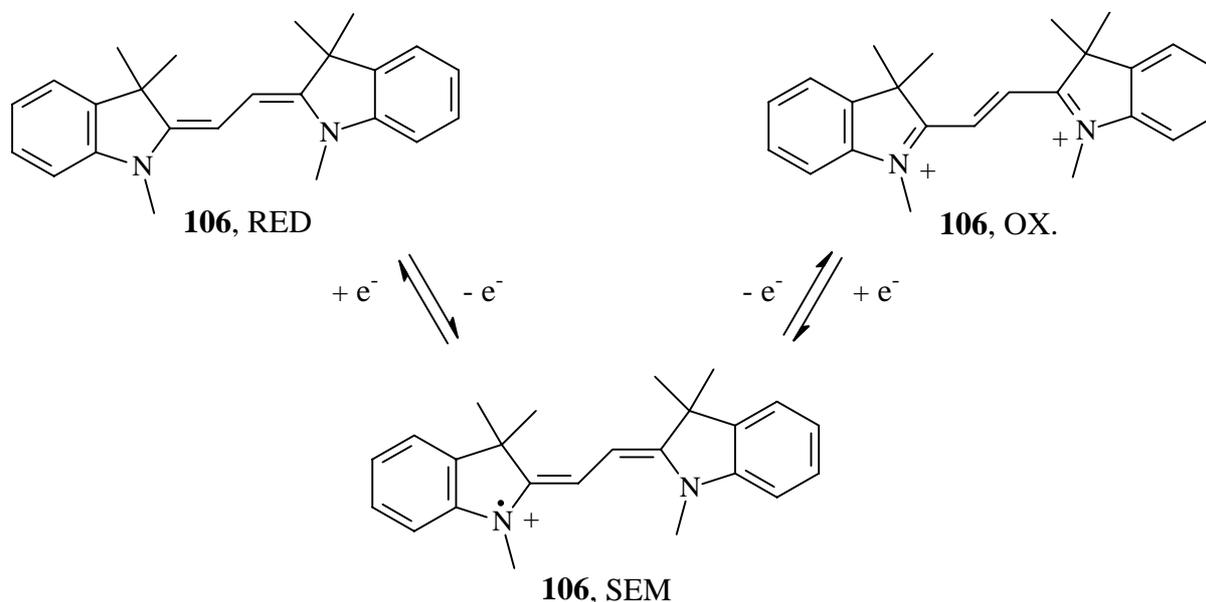


Abb. 25: Autoxidation von 1,2,4-trisubstituierten Benzolen mit Luftsauerstoff unter Ausbildung von 2-Hydroxybenzochinon und Wasserstoffperoxid

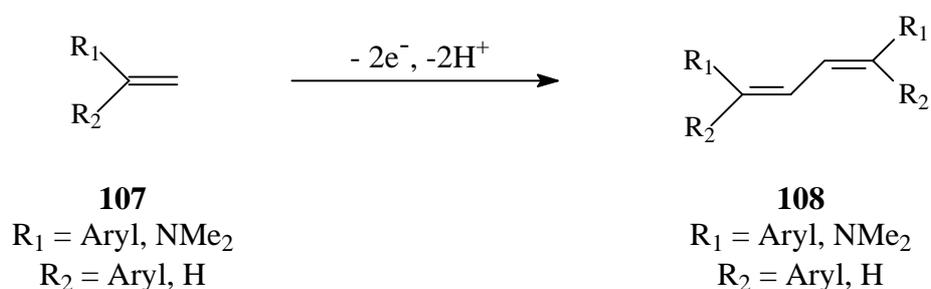
Als große Herausforderung erscheint es nun, andere im Gebiet der organischen Chemie weitverbreitete zweistufige Redoxsysteme auf Ähnlichkeiten und Parallelen mit dem bewährten Benzochinonsystem zu untersuchen und vielversprechenden Systemen Anwendungen in der Haarfärbetechnik zu erschließen. Deuckert und Hünig ^[83] haben eine breite Palette von zweistufigen Redoxsystemen aller Verbindungsklassen zusammengestellt.

Insbesondere das folgende heterocyclische, über Vinyleneinheiten verknüpften System **106**, von dem sowohl dessen oxidierte, reduzierte als auch die „Semichinonform“ isolierbar ist, scheint eine eingehendere Betrachtung wert zu sein.

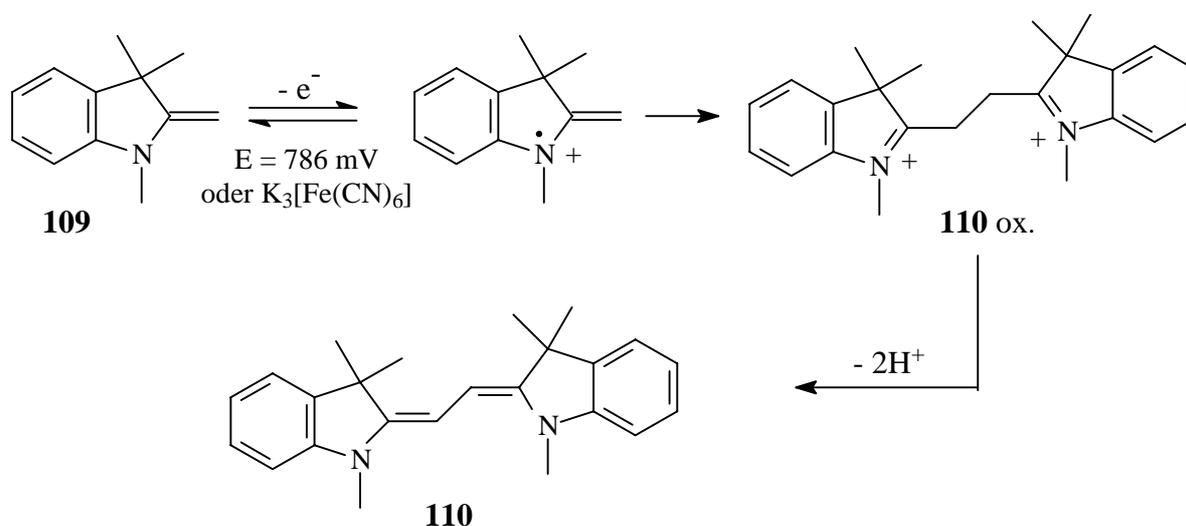


System **106** mit zwei in Trimethylindoleningruppen fixierten Heteroatomen liegt in der reduzierten Form neutral vor, nach Abgabe von zwei Elektronen erhält man das durchkonjugierte, dikationische System.

Von besonderem Potential für die Haarfärbetechnik ist dieses System aufgrund einer im Jahre 1968 von Fritsch und Weingarten gemachten Entdeckung ^[84, 85, 86, 87]. Sie publizierten erstmals, daß sich mit Elektronendonatoren substituierte Ethylene vom Typ **107** oxidativ zu Butadienderivaten verknüpfen lassen. Hierbei begünstigen Dialkylaminogruppen die anodische und chemische Dimerisierung besonders stark.



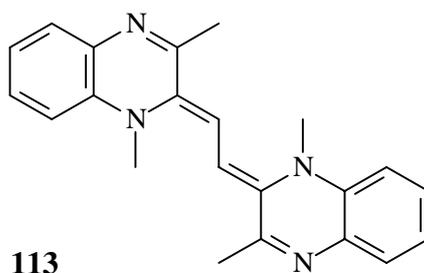
Eine Betrachtung des durch oxidative Dimerisierung entstehenden Butadienderivates **108** offenbart dessen offensichtliche Ähnlichkeit mit dem zuvor beschriebenen Redoxsystem **106**. Substanz **106** kann ebenfalls als Dimer aus zwei monomeren Enamineinheiten aufgefaßt werden, deren Monomer die Fischerbase (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin) darstellt. Folgerichtig läßt sich bei Reaktion der gelben Fischerbase mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in Wasser/ Acetonitril das rote Dimer **110** über einen radikalisch ablaufenden Mechanismus mit 44% Ausbeute erhalten. Die Abgabe des ersten Elektrons läßt sich ebenfalls cyclovoltammetrisch bei 786 mV erzwingen^[84].



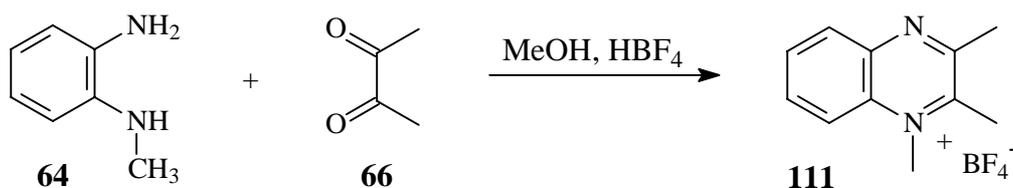
Ein auf dieser Grundlage aufbauendes Haarfärbeprinzip würde alle für die Färbung von Haaren geforderten Anforderungen erfüllen. Es existiert ein zu schneller Diffusion in den Cortex des Haares befähigtes kleines Ausgangsmolekül, das nach Kontakt mit einem Oxidationsmittel im Haar zum viel größeren und damit stationär im Cortex verbleibenden Farbstoff dimerisiert. Der im Rahmen dieser Dissertation geforderte Verzicht auf aggressive Oxidationsmittel macht das Einwirken von Luftsauerstoff notwendig. Da der erste Schritt der Protonenabgabe im Fall der Fischerbase cyclovoltammetrisch erst bei ca. +800 mV stattfindet und chemisch nur durch Zusatz von Kaliumhexacyanoferrat (III) in Gang gebracht werden kann, müssen strukturell ähnliche Enaminstrukturen mit einem niedrigeren Redoxpotential untersucht werden.

3.4.1. Färberische Eigenschaften der Schelz'schen Chinoxalinindigoide

Ein alternatives System wurde mit einer von Schelz erstmals beschriebenen Substanzklasse aufgefunden [88, 89, 90]. Hierbei handelt es sich um einen auf zwei 1,2,3-Trimethylchinoxalineinheiten aufbauenden, indigoiden Chromophor **113**.



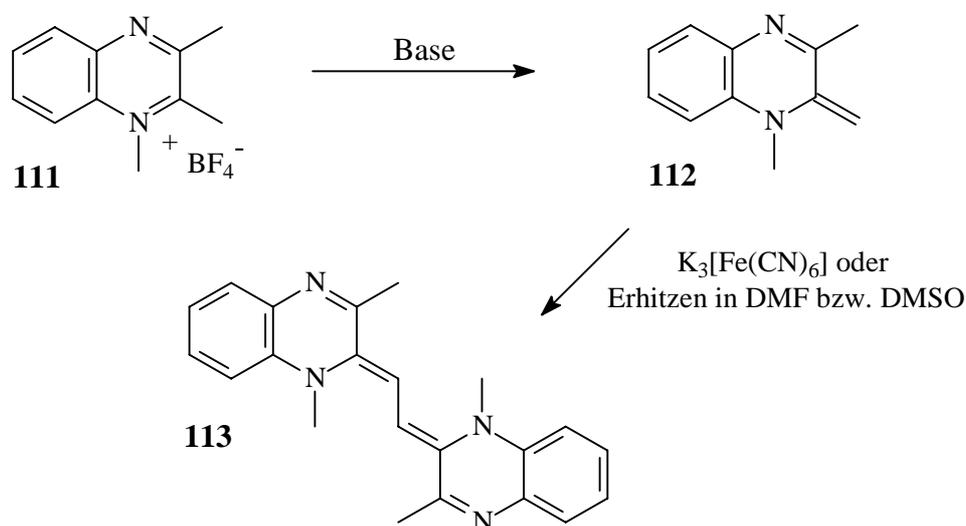
Gemäß der gängigen und bereits beschriebenen Syntheseroute besteht die Darstellung des Monomers zunächst aus der Kondensation eines mono-N-substituierten o-Phenylendiamins mit einer α -Dicarbonyl-Verbindung, in diesem Fall Diacetyl. Das Monomer fällt hierbei als Chinoxaliniumsalz **111** an. Innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde die Kondensation stets in Methanol mit Tetrafluoroborsäure als Lieferant für das Gegenion durchgeführt. Das Chinoxaliniumtetrafluoroborat fällt rein als grünlich hellblauer Feststoff aus der Reaktionslösung aus.



V 38

Das gebildete Chinoxaliniumsalz ist nun nach Überführung in seine Enaminstruktur zur Dimerisierung befähigt. Schelz [88] fand heraus, daß die Dimerisierung bei pH-Werten stattfindet, bei denen Chinoxaliniumsalz **111** und Methylenbase **112** miteinander im Gleichgewicht stehen. Unter Zusatz eines Oxidationsmittels wie Kaliumhexacyanoferrat(III) läuft die Dimerbildung dieses Typs unter guten Ausbeuten von bis zu 66% ab [88]. Es gelingt jedoch auch bereits durch Erhitzen in einem polaren aprotischen Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid die Dimerisierungsreaktion in Gang zu setzen, wie eine Farbvertiefung der Reaktionslösung von gelb nach rot-violett deutlich macht. Im Vergleich zur Fischerbase ist das Redoxpotential des Chinoxalinenamins also schon so

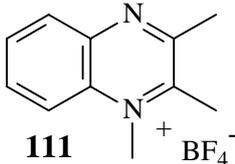
niedrig, daß die Oxidation durch Luftsauerstoff zumindest für eine geringfügige Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Dimers verantwortlich gemacht werden kann.



In Ausfärbungen auf Haarsträhnen wurde untersucht, ob die Dimerbildung auch im Haar ohne Zusatz von weiteren Oxidationsmitteln und lediglich mit Hilfe von Luftsauerstoff in ausreichendem Maße abläuft (Tab. 26).

Tabelle 26: Dimerisierungsuntersuchungen von Substanz **111** auf dem Haar

A 15

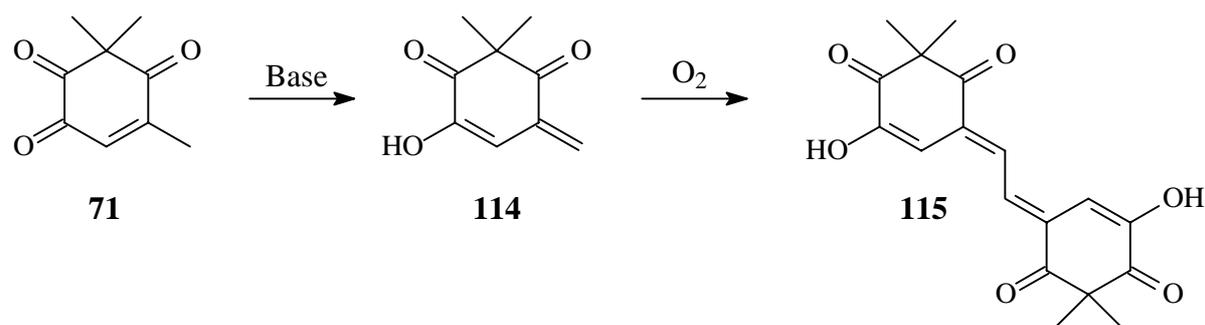
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Ausfärbung von 111 alleine	6.3	negerbraun	mittlere Intensität,
	9.6	braun	keine Brillanz

Die Dimerisierungen wurden sowohl im leicht sauren, wie auch im alkalischen pH-Bereich durchgeführt. Hierbei wäre theoretisch zu erwarten, daß infolge der zu durchlaufenden Enaminzwischenstufe eine Reaktion bei leicht alkalischen pH-Werten mit höherer Geschwindigkeit abläuft. Unerwarteter Weise zeigten die Haarsträhnen bei keinem pH-Wert den für dieses indigoide System typischen tiefroten Farbton. Die während des Färbvorgangs durch Erwärmen auf 40°C zugeführte thermische Energie scheint also als Aktivierungsenergie

für die Dimersisierung nicht auszureichen. Eine Diffusion des Monomers in das Haar hinein kann aufgrund der starken Farbtonveränderung im Vergleich zum hellblonden Ausgangshaar eindeutig bestätigt werden, allerdings scheinen bei diesen Reaktionsbedingungen hauptsächlich nicht näher definierbare Nebenprodukte, die zu dem beobachteten braunen Farbton führen, entstanden zu sein.

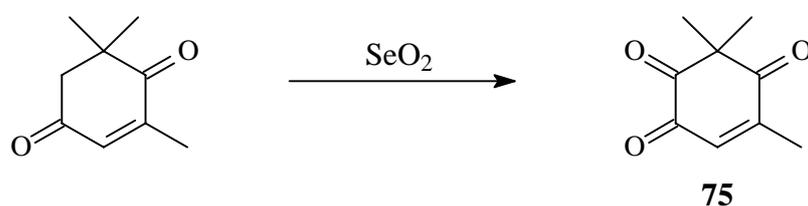
3.4.2. Färbereigenschaften der Oxocarotinoidendgruppe 71

Von Kessel ^[91] auf dem Gebiet der indigoiden Farbstoffe durchgeführte Dimersierungsversuche zeigten, daß das von Brück ^[92] synthetisierte Triketon **71** ein ähnliches Dimersierungsverhalten wie die bereits beschriebenen Chinoxalinsysteme besitzt.

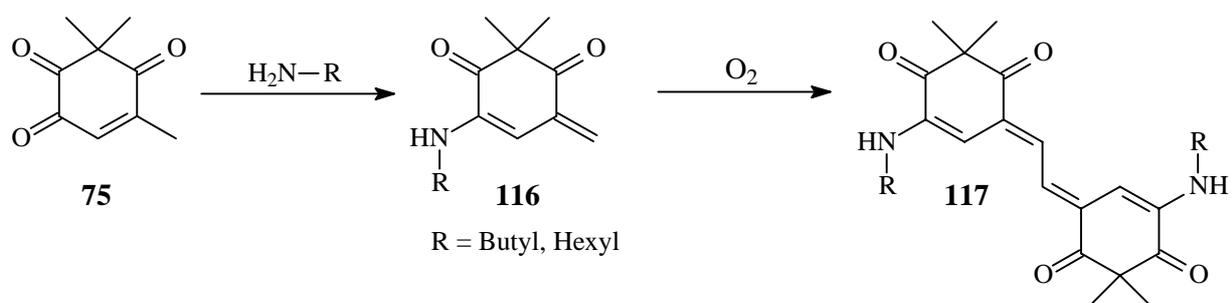


Auch ohne zusätzliche Beimischung von Oxidationsmitteln dimerisiert diese Oxoverbindung unter Einleitung von Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen zum indigoiden System. Hierbei wird analog zur Enaminstufe der Chinoxaline eine adäquate vinyloge Enolzwischenstufe **114** durchlaufen, die ebenfalls eine oxidationsempfindliche Methylengruppe besitzt. Das gelbe Monomer dimerisiert hierbei zum roten Dimer **115**.

Die Darstellung dieses Triketons **71** gelingt durch die Oxidation des käuflichen 2-Oxoisophorons mit Selendioxid in siedendem 1,4-Dioxan und anschließender mehrmaliger Extraktion mit Hexan in guten Ausbeuten von 61 % ^[74].



Durch Reaktion mit verschiedenen Aminen kann darüberhinaus die Ausbildung einer Enaminstruktur stattfinden. Der Ersatz der Hydroxy- durch die Aminogruppe führt infolge der Erhöhung der Donorstärke des Substituenten zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Absorptionswellenlänge.



$\text{R} = \text{cyclo-Hexyl } \lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm (CHCl}_3\text{)}$
 $\text{R} = \text{Phenyl } \lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm (CHCl}_3\text{)}$

Wurden bislang als Amine hauptsächlich aliphatische Amine und einfache aromatische Aniline verwendet, können jetzt auch alle in der Haarfärbung angewandten aromatischen Amine zur Reaktion gebracht werden. In Ausfärbungen wurde sowohl die Fähigkeit der Oxoverbindung **71** zur Dimerisierung allein (Tab. 27) wie auch in Kombination mit einer Palette aromatischer Amine getestet (Tab. 28).

Tabelle 27: Dimerisierungstest von **75** bei verschiedenen pH-Werten

A 16

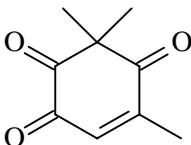
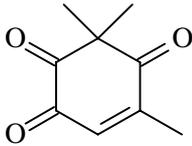
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Ausfärbung 75 allein	2.6	gelbweiß	minimaler Farbunterschied im Vergleich zum Ausgangshaar
	6.4	gelbweiß	
	9.8	gelbweiß	

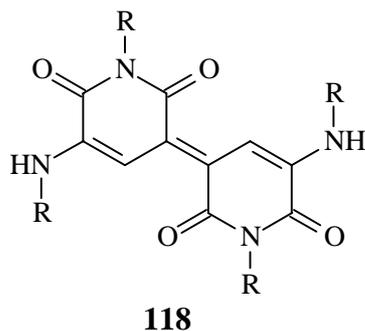
Tabelle 28: Dimersierungstest von **75** mit Zusatz verschiedener aromatischer Amine

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4,4'-Diaminodiphenylamin 40	5,40 8,60	schmutziggrün dunkeltürkis	große Farbintensität große Farbintensität
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 41	6,20 8,80	dunkelbraun haarbraun	große Farbintensität mittlere Farbintensität
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 42	5,83 9,50	rußbraun kamelbraun	große Farbintensität große Farbintensität
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 44	6,01 9,32	oliv olivbraun	geringe Farbintensität große Farbintensität

Alle Ausfärbungen von Substanz **71** allein erzeugen im Vergleich zum Ausgangshaar farblich kaum veränderte Haarsträhnen, in diesem Fall läuft entweder die Diffusion in das Cortexinnere oder die Dimerisierung völlig unzureichend ab. Ein Vergleich mit den sehr stark ausgeprägten Färbungen in Tabelle 28 schließt eine unzureichende Diffusion als Grund für die kaum vorhandenen Färbungen aus. Die während der Färbung herrschenden Reaktionsbedingungen bieten dem Triketon höchstwahrscheinlich zu kurze Reaktionszeiten oder nicht ausreichend energetische Bedingungen zu einer erfolgreichen Dimerisierung. In Kombination mit den Kupplern werden sehr intensive, dunkle Farbnuancen erreicht. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den von Kessel und Kersting ^[74, 75] gemachten Beobachtungen. Sie entdeckten, daß die Dimerisierung des Triketons erst bei relativ hohen Temperaturen von ca. 100 °C in Gang gebracht werden konnte, Bedingungen, die beim Haarfärbvorgang mit Sicherheit nicht eingehalten werden können. Im Gegensatz hierzu hat die vorherige Reaktion mit einem Amin zum Azomethin einen aktivierenden Einfluß auf die nachfolgende Dimerisierung, sie findet bereits bei Raumtemperatur statt. Konform mit den Erkenntnissen aus der Literatur ^[84, 85, 86, 87] begünstigt also auch in diesem Fall die im Vergleich zur Hydroxygruppe stärkere Donorfunktion der Aminogruppe die Dimerisierung besonders stark. Wenn in Kombination mit diesem Amin auch nicht auffällig leuchtende Farbtöne entstehen, so sind die die gesamte Braunpalette abdeckenden Nuancen doch als sehr vielversprechend einzustufen.

3.4.3. Darstellung und Färbereigenschaften von Indigoidinen

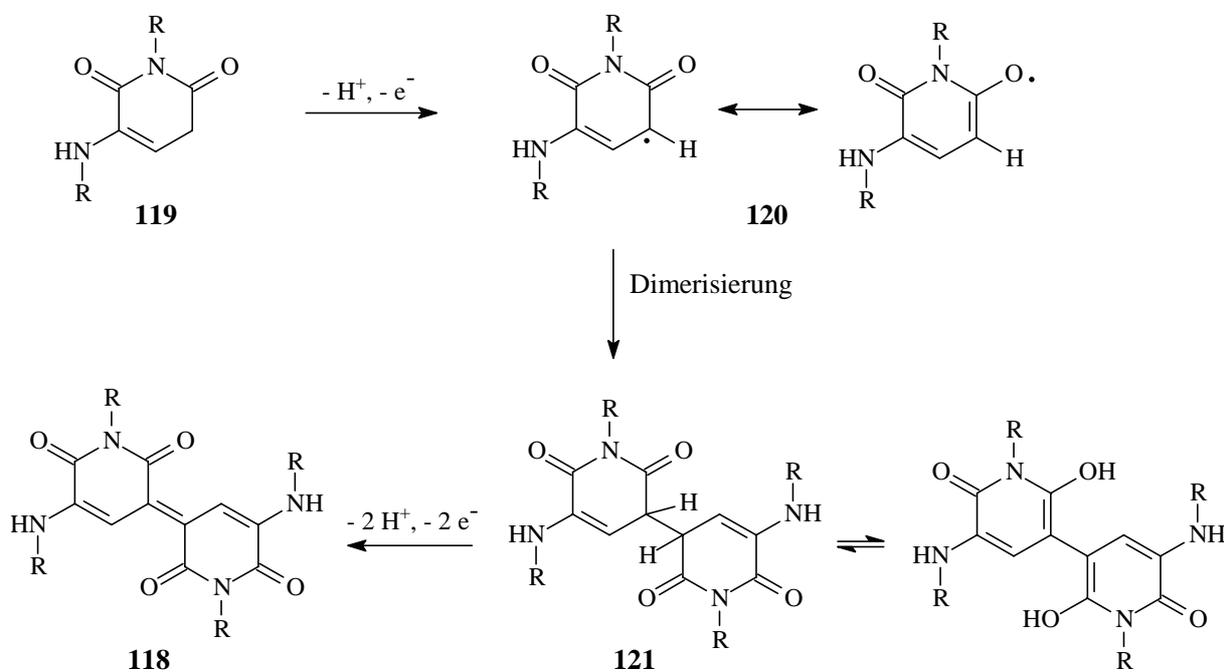
Ein mit Verbindung **117** strukturverwandtes System mit dem für indigoide Verbindungen typischen H-Chromophor stellt das von Kuhn identifizierte ^[93a] und von Beutner ^[94] eingehend auf seinen Farbe-Struktur-Zusammenhang untersuchte Bakterienpigment Indigoidin **118a** dar.



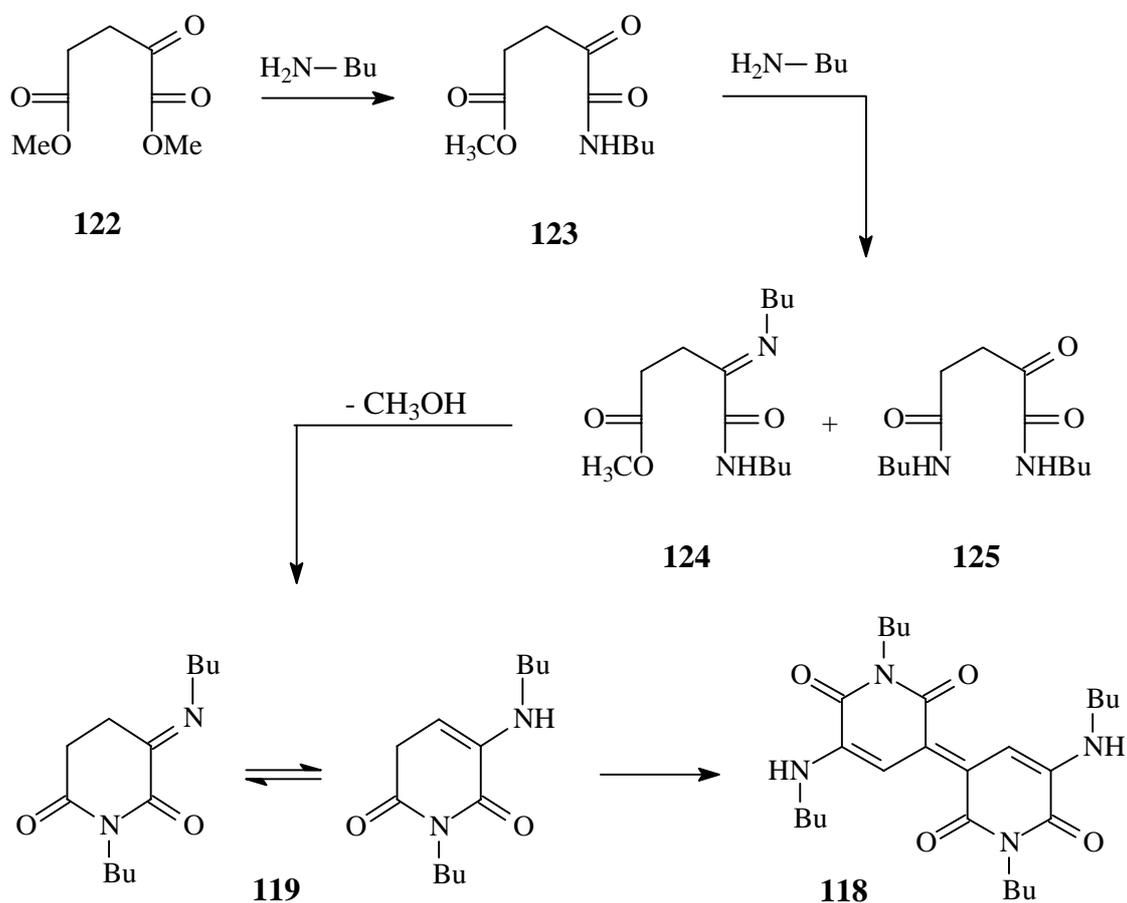
a R = H $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$

b R = n-Bu $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$

In Anlehnung an die bereits beschriebenen Redoxsysteme umfaßt auch die Syntheseroute dieses Aminopyridonsystems eine im letzten Reaktionsschritt ablaufende oxidative Kupplung über die aktive Methylengruppe, für die ein radikalischer Ablauf diskutiert wird.



Die Synthese des Monomers folgt der von Dieris entwickelten Route ^[93]. Im Vergleich zum pigmentartigen Charakter des Indigoidins kann durch Alkylsubstitution am Stickstoffatom eine verbesserte Löslichkeit der Tetra-N-alkyl-indigoidine erreicht werden.



Die käufliche 2-Ketoglutaräure wird in Methanol verestert und ergibt 2-Ketoglutaräuredimethylester **122**. Mit Hilfe von n-Butylamin in einer Lösung von Triethylamin erfolgt eine Aminolyse bei 0 °C unter Ausbildung des Halbesteramids **123** ^[93]. Nach Aussagen von Dieris ^[93] schützt das Triethylamin die Ketogruppe gegen einen Angriff des primären Amins. Das Halbesteramid **123** wird in Dichlormethan in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers zusammen mit dem bereits in der ersten Stufe verwendeten n-Butylamin unter Wasserabscheidung erhitzt. Die Iminoverbindung **124** wird hierbei in geringen Ausbeuten von unter 10 % gebildet. Als extrem ausbeutevermindernd wirkt sich die Bildung des Diamids **125** aus, das zu einer nachfolgenden Cyclisierung nicht mehr befähigt ist. Durch eine Destillation im Ölpumpenvakuum kann **124** als gelbes Öl erhalten werden. Vierstündiges Kochen des Halbesterimins **124** in Ethanol und Zugabe von Kaliumhydroxyd

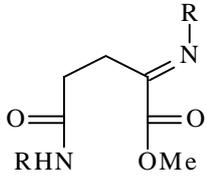
bei gleichzeitiger Sauerstoffeinleitung initiiert eine cyclisierende Methanolabspaltung zum cyclischen Imid **119**, welches nicht isolierbar ist und direkt zum zum alkylsubstituierten Indigoidin in Ausbeuten von 70% oxidativ weiterreagiert.

Beutner ^[94] beschreibt in seiner Dissertation ein mit besseren Ausbeuten verbundenes Eintopfverfahren, in dem die beiden ersten Reaktionsschritte der Amid- und Iminbildung durch Erhitzen in Triethylamin zusammengefaßt werden, das Triethylamin dann direkt durch Ethanol ersetzt und durch Zugabe von Kaliumhydroxid die Reaktion zum Dimer eingeleitet wird. Da im Rahmen dieser Arbeit die Reaktion auf der Stufe des noch nicht cyclisierten Monomers **124**, welches die letzte isolierbare Stufe vor dem fertigen Farbstoff darstellt, angehalten werden soll, können diese Ausbeuteoptimierungen in diesem Fall nicht wahrgenommen werden.

Die in der Literatur für die Dimerisierung als erforderlich beschriebenen Reaktionsbedingungen umfassen einen durch Kaliumhydroxidzugabe relativ hohen pH-Wert, Temperaturen von 80 °C und Reaktionszeiten von acht Stunden. Niedrigere Reaktionstemperaturen in Verbindung mit kürzeren Reaktionszeiten wirken sich negativ auf die Ausbeute des entstehenden Farbstoffes aus. Dieser Umstand spiegelt sich leider auch in den mit Verbindung **124** gemachten Ausfärbungen wieder (Tab. 29). Die Ausfärbungen wurden bei zwei verschiedenen pH-Werten von 5-6 und 8-9 durchgeführt. Der Zusatz der Amine dient hierbei vornehmlich zur Generierung von alkalischen Reaktionsbedingungen.

Tabelle 29: Dimersierungstest von **124** mit Zusatz verschiedener aromatischer Amine

A 18

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Direktzieher	6.1 9.0	gelbweiß glibweiß	kein Unterschied zum Ausgangshaar
4,4'-Diaminodiphenylamin 40	6.2 9.0	graugrün oliv	mittlere Intensität, wenig brillianter Farbton
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 41	5.7 9.0	dunkelblond fahl	geringe Intensität, wenig brillianter Farbton

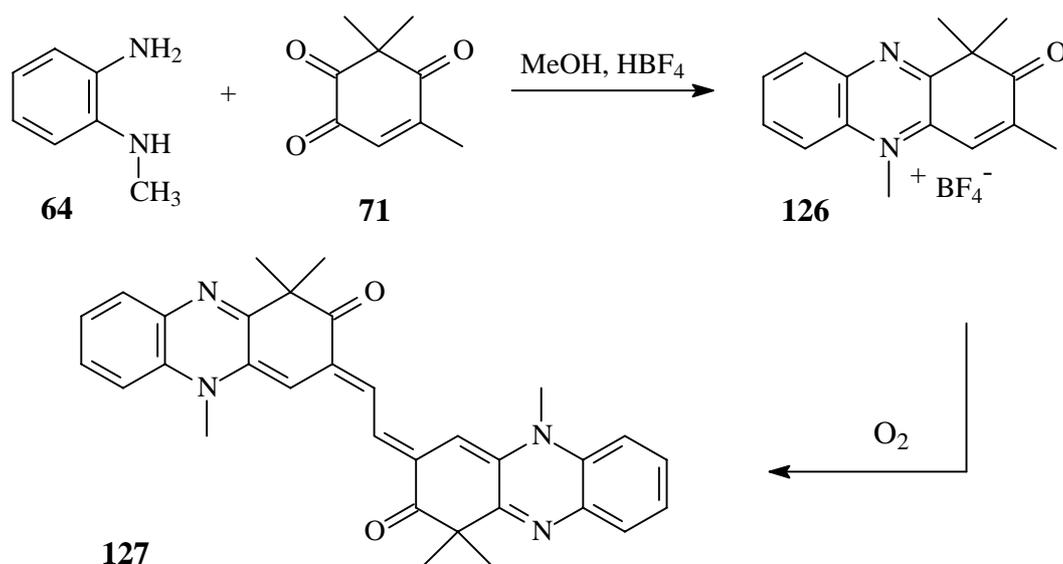
Fortsetzung Tabelle 29

	pH-Wert	Farbnuance	Intensität
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 42	6.6	blaßgelb	geringe Intensität, wenig brillianter Farbton
	8.9	blaßgelb	
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 44	5.7	dunkelblond	mittlere Intensität, wenig brillianter Farbton
	9.5	olivbraun	

Die aus den Ausfärbungen resultierenden Farbnuancen entbehren jeglicher Brillanz und Farbtiefe. Es entwickelten sich lediglich schmutzige Brauntöne, die auf das Fehlen von ausgebildeten Indigoidverbindungen hinweisen. Die energetischen Bedingungen während der Ausfärbungen sind für die Farbstoffausbildung ganz offensichtlich nicht ausreichend. Die entstandenen Brauntöne deuten auf unspezifisch abgelaufene Nebenreaktionen oder Reaktionen der Amine mit dem Haar hin. Mit Blick auf die schlechten Ausfärbungsergebnisse und der darüberhinaus bekannten UV-Instabilität von Indigoidderivaten erscheint eine aktivierende Modifikation dieses Systems nicht sinnvoll.

3.4.4. Darstellung und Färbereigenschaften von Phenazinoniumderivaten

Durch Kondensation des Triketons **71** mit N-Methyl-o-phenylendiamin **64** auf dem bekannten Wege erhält man ein Sechring anelliertes, Carbonyl-funktionalisiertes Chinoxalinsystem, welches von Kersting^[75] und Krahwinkel^[62] bereits eingehend untersucht wurde. Die in Konjugation zum quartären Stickstoff stehende acide Methylgruppe ist ebenfalls für eine Ausbildung einer Enaminstruktur und eine nachfolgende Dimersierung anfällig.



V 43 -
V 44

Die besonders ausgesprochene Neigung der Phenaziniumderivate zur Redoxdimerisierung, die sowohl im schwach sauren wie auch im schwach basischen Milieu spontan abläuft, entspricht genau dem gewünschten Anforderungsprofil. Die Phenaziniumsalze selbst sind nur in stark saurem Milieu stabil, worauf auch bei deren Synthese besonderes Augenmerk gelenkt werden muß. Eine ungenügende Menge an zugegebener Menge Tetrafluorborsäure macht das quartäre Salz als Zwischenstufe der Dimerisierungsreaktion nicht mehr faßbar. Im Vergleich zu den von Kersting durchgeführten Versuchen wurde eine Variation der Versuchsbedingungen dahingehend vorgenommen, daß die Synthese in Methanol unter Zugabe von Tetrafluorborsäure erfolgte. Das hellgrün-beige quartäre Salz fällt hierbei direkt aus der Reaktionslösung aus.

Das Quartärsalz wurde nachfolgend auf Haarsträhnen ausgefärbt. Die Ausfärbungen des Quartärsalzes wurden in Kombination mit den bereits verwendeten Aminen sowie mit einer Palette von Aldehyden durchgeführt.

Tabelle 30: Ausfärbung von **126** mit verschiedenen aromatischen Aminen

A 19

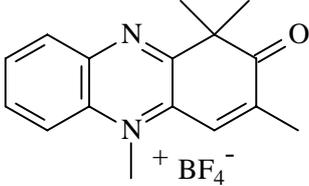
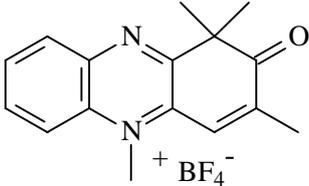
	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
Ausfärbung 126 allein	6.1 9.3	dunkelblau blauschwarz	hohe Intensität, brillanter Farbton
4,4'-Diaminodiphenylamin 40	5.6 9.5	nickelgrün mattgrün	hohe Intensität, brillanter Farbton
N;N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin 41	6.6 8.8	blaugrau grüngrau	hohe Intensität, brillanter Farbton
2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin 42	6.6 9.4	dunkelgrün dunkelgrün	hohe Intensität, brillanter Farbton
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin 44	5.8 9.2	olivbraun olivbraun	hohe Intensität, brillanter Farbton

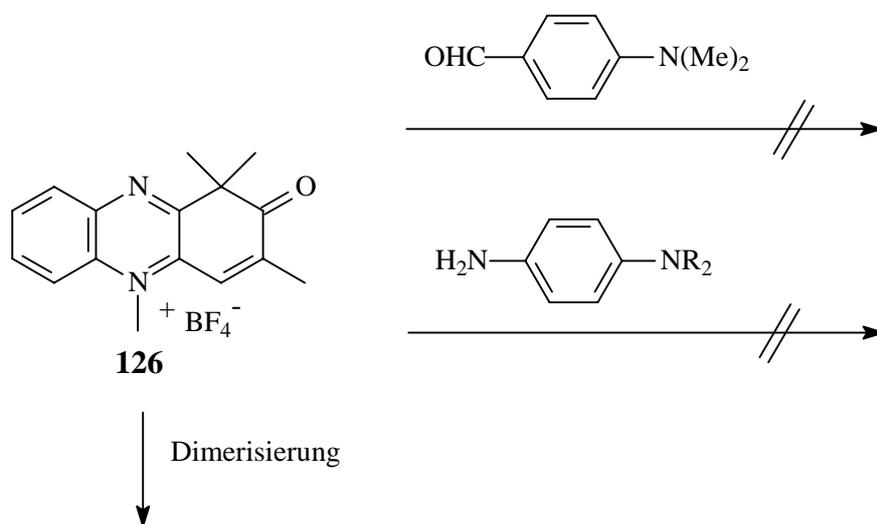
Tabelle 31: Ausfärbung von **126** mit verschiedenen aromatischen Aldehyden

A 20

	pH-Wert	Farbnuance	Farbintensität
4-Dimethylaminobenzaldehyd	6.1 9.0	nordischblau dunkeltürkis	hohe Intensität, brillanter Farbton
4-Dimethylaminozimtaldehyd	5.9 6.6	dunkelgrün dunkelgrün	hohe Intensität, brillanter Farbton

Die Verwendung des Phenazinoniumsalzes allein ergibt sehr intensive, glänzende dunkelblaue bzw. blauschwarze Farbnuancen. Der Ablauf der Dimerisierung auf dem Haar ist damit eindeutig bestätigt. In Kombination sowohl mit Aldehyden als auch mit Aminen läßt sich ausgehend von diesen Grundfarbtönen eine gewisse Nuancenvariation erzielen. Es stellte sich

daher die Frage, ob das Quartärsalz oder das indigoide Dimer zu einer Reaktion mit diesen Komponenten befähigt ist.



Ein Versuch, Quartärsalz **126** und verschiedene aromatische Amine miteinander in siedendem Chloroform oder Ethanol im Laboratorium gezielt zur Reaktion zu bringen, schlug jedoch fehl. Die Geschwindigkeit der Dimersierung ist so schnell, daß bei Erwärmung sofort ein Farbumschlag nach tiefblau beobachtet werden konnte. Auch dünnschichtchromatographisch ließen sich außer dem Dimer keine anderen Reaktionsprodukte feststellen.

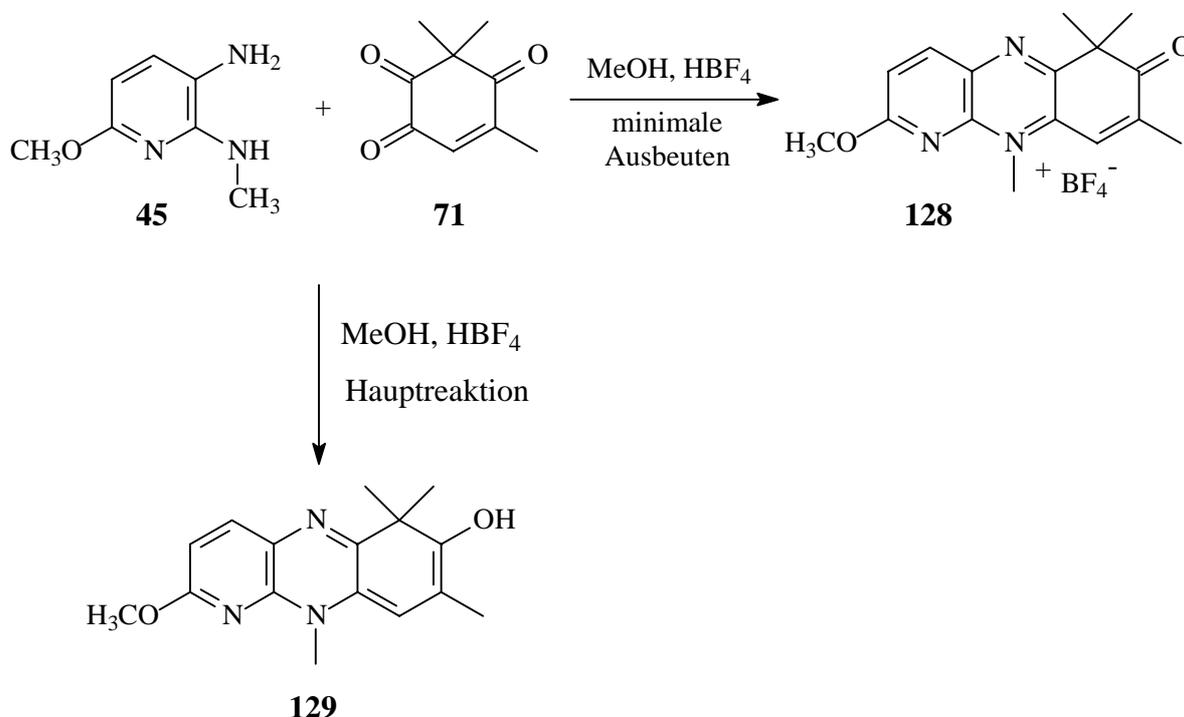
Daraus läßt sich schließen, daß die Variation der Farbnuancen auf dem Haar nicht durch Reaktion der Komponenten untereinander zustande kommt, sondern daß die Amine auf dem Haar ebenfalls eine bestimmte Farbnuance erzeugen, die sich dem Blauton des Dimers additiv überlagert. Bei den Ausfärbungen mit aromatischen Aldehyden liegt die gleiche Schlußfolgerung nahe. Insbesondere N,N-Dimethylaminozimtaldehyd **89** ist für die intensive Gelbfärbung bekannt, die er auf Haarsträhnen erzeugt. Der mit **89** und Phenazinoniumtetrafluoroborat **126** erzeugte dunkelgrüne Farbton kommt damit durch die Addition des blauen Dimerfarbtönen und des durch den Aldehyd erzeugten Gelb zustande.

Ausfärbungen mit dem Dimer **127** in der Funktion eines Direktziehers erscheinen wenig sinnvoll, da der doppelte Tricyclus des Dimers eine viel zu große Molekülgestalt besitzt, um in ausreichendem Ausmaß durch die Cuticula in den Cortex des Haares eindringen zu können. Dieser indigoide Farbstoff besitzt die doppelte Größe eines Moleküls, das nach Literaturangaben gerade noch als diffusionsfähig angesehen wird.

Die brillianen und sehr intensiven, glänzenden Farbnuancen machen das System **126** zu einem excellenten Anwarter für oxidationsmittelfreie Färbesysteme. Die weiterführenden Tests auf Photostabilitäten und Echtheitseigenschaften sowie eine toxilologische Absicherung werden zeigen, ob mit Hilfe dieses Typs von indigoiden, dimerisierungsfähigen Phenazinoniumsalzen der Zugang zu einem völlig neuen, wirkungsvollen Färbesystem gefunden wurde.

3.4.5. Variation des Phenazinoniumsalzes **126**

Die ausgezeichneten Ergebnisse, die durch den Einsatz von Phenazinoniumsalzen erreicht werden konnten, geben Anlaß zur Variation dieses Basismoleküls. Insbesondere der Verwendung einer abgewandelten Aminokomponente soll hierbei besondere Beachtung geschenkt werden. Erneut bietet sich hierbei der auch im Zusammenhang mit der Variation der Cyclopenta(b)chinoxaliniumsalze erfolgreich eingesetzte Pyridinheterocyclus **45** an.



V 45

Erstaunlicherweise konnte das modifizierte Phenazinoniumsalz **128** bei der üblichen Reaktionsführung in Methanol/ Tetrafluorborsäure nur in minimalen Ausbeuten von ca. 5% erhalten werden, das Hauptprodukt konnte als die reduzierte Verbindung **129** charakterisiert

werden. Auch eine zusätzliche Zugabe von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid konnte den Anteil des dimerisierungsfähigen Salzes **128** nicht erhöhen.

Der in der Diaminokomponente vorhandene Stickstoffheterocyclus verringert in seiner Eigenschaft als Elektronenakzeptor aller Wahrscheinlichkeit nach die Neigung zur oxidativen Dimersisation und verstärkt die Tendenz zu einer reduktiven Weiterreaktion. Als Reduktionsmittel könnten die in der Reaktionslösung vorliegenden Aminogruppen oder sogar das Lösungsmittel fungieren. Produkt **129** fällt in Ausbeuten von 68% direkt aus der Reaktionslösung in Form eines oranges Feststoffes aus. Durch Umkristallisation in Methanol kann **129** analysenrein erhalten werden. Die Identifikation dieser Verbindung erfolgte eindeutig durch Massen-, IR- und NMR-Spektroskopie.

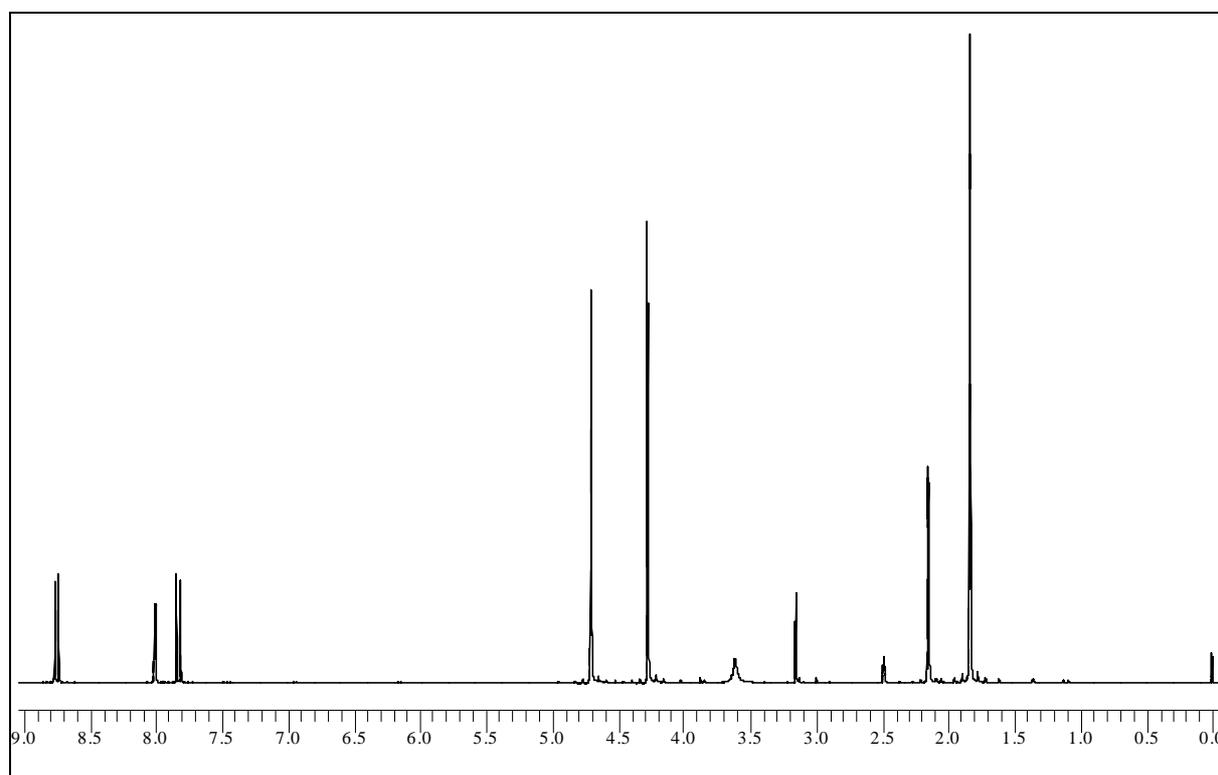


Abbildung 26: ^1H -NMR Spektrum von **129** in DMSO/TMS (300 MHz)

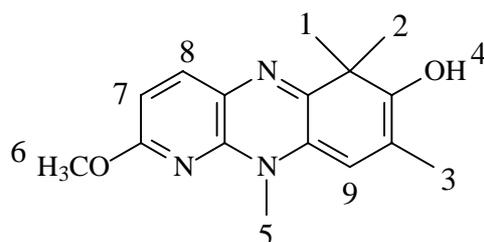
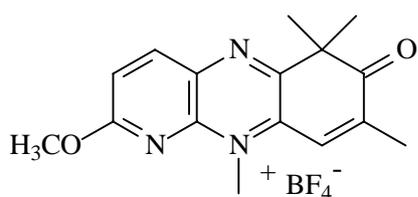


Tabelle 32: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **129**

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität	Multiplizität und Kopplung
1,83	1 und 2	6 H	s
2,14 - 2,15	3	3 H	d, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz
3,61	4	1 H	s
4,27	5	3 H	s
4,71	6	3 H	s
7,81 - 7,84	7 oder 8	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ HZ
8,00 - 8,01	9	1 H	qu, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz
8,73 - 8,76	7 oder 8	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ HZ

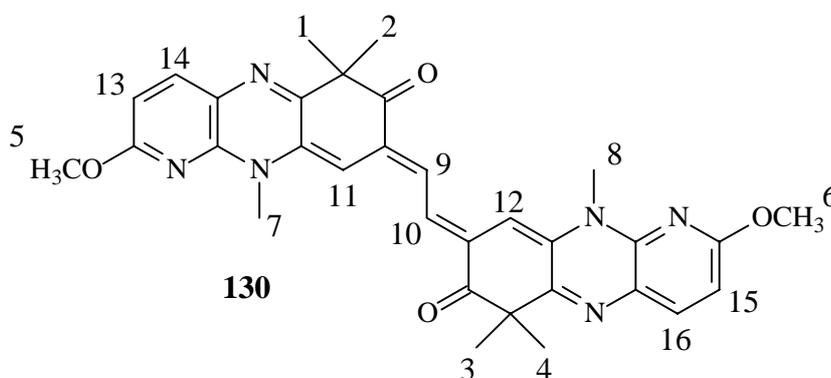
Durch Eintropfen der überstehenden Reaktionslösung aus V 45 in kalten Diethylether, Lösen des ausgefallenen Feststoffes in Aceton, Zugabe einiger Tropfen Triethylamin und Durchleiten von Sauerstoff gelang es dennoch, das modifizierte Dimer **130** in geringen Ausbeuten zu erhalten. Durch eine anschließende Säulenchromatographie auf Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Methanol gelingt die Aufreinigung des inidgoiden Farbstoffes.



128

Aceton, NEt_3 , O_2

V 46



130

Die geringen Ausbeuten lassen die Anwendung des Zwischenbausteines **128** in einem Test auf dem Haar als wenig effizient erscheinen.

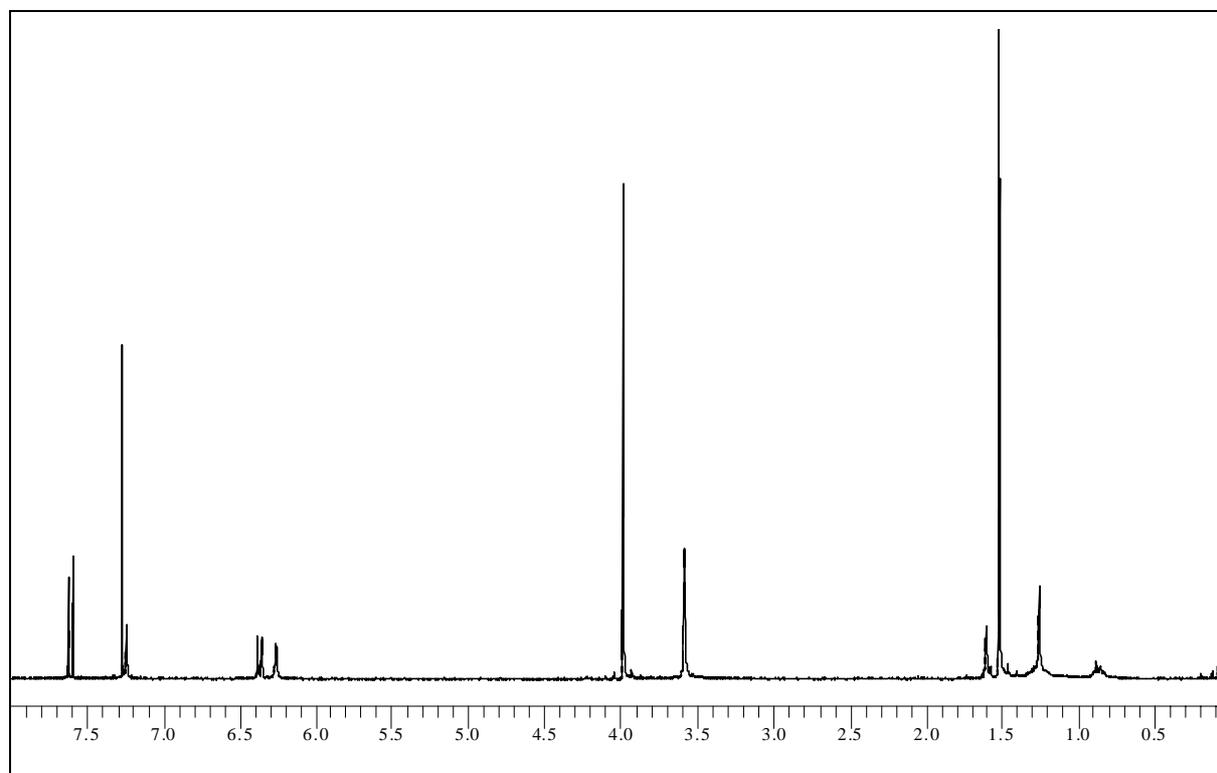


Abbildung 27: ^1H -NMR Spektrum von **130** in CDCl_3/TMS (300 MHz)

Tabelle 33: Zuordnung der ^1H -NMR Signale von **130** (CDCl_3/TMS , 300 MHz)

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität	Multiplizität und Kopplung
1,52	1,2,3 und 4	12 H	s
3,58	5 und 6	6 H	s
3,98	7 und 8	6 H	s
6,26	9 und 10	2 H	s
6,35 - 6,38	11 und 12	2 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3 \text{ Hz}$
7,24 - 7,26	13 und 15	2 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$
7,59 - 7,62	14 und 16	2 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$

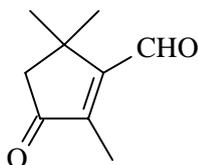
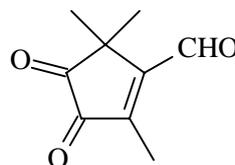
4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertationsschrift wurde der erfolgreiche Versuch unternommen, verschiedene ausgesuchte Substanzen zu synthetisieren und sie im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in neuen Haarfärbesystemen zu testen. Das angestrebte Prinzip zur Färbung von Haaren sollte dabei an die Oxidationshaarfärbung angelehnt sein. Hierbei sollten Farbstoffvorstufen von kleiner Molekülgestalt in das Haar hineindiffundieren, um dann im Cortex zu den gewünschten größeren, beständigen Farbstoffmolekülen zu kondensieren. Abweichend von der Praxis der oxidativen Haarfärbung war der Verzicht auf haarschädigende Oxidationsmittel, die dort zur Initiierung von farbstoffbildenden Reaktionen angewandt werden müssen, ein entscheidendes Kriterium bei der Auffindung geeigneter Substanzen und Reaktionswege.

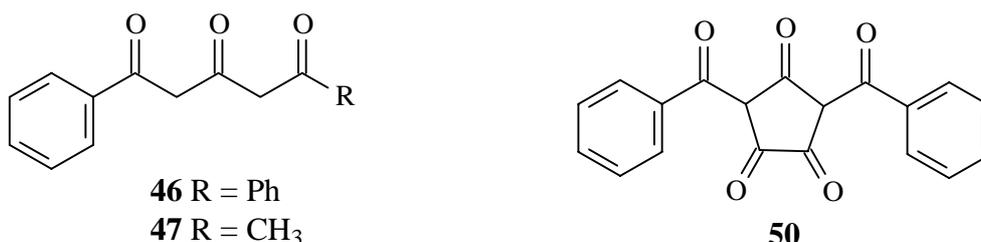
Es wurden Verbindungen synthetisiert, die gemäß den folgenden drei Reaktionsmechanismen auf dem Haar zur Kondensation zum Farbstoff befähigt sind:

- (1) Bildung von Schiff'schen Basen aus mono- bzw. polyfunktionellen Carbonylverbindungen und aromatischen Aminen (Kapitel 3.2.)
- (2) Aldolartige Kondensation der C,H-aciden Methylgruppen verschiedener Chinoxaliniumsalze mit aromatischen Aldehyden (Kapitel 3.3.)
- (3) Oxidative Dimerisierung von cyclischen bzw. heterocyclischen Verbindungen mit dimerisierungsfähiger Methylgruppe zu indigoiden Farbstoffen unter Einsatz von Sauerstoff als Oxidationsmittel (Kapitel 3.4.)

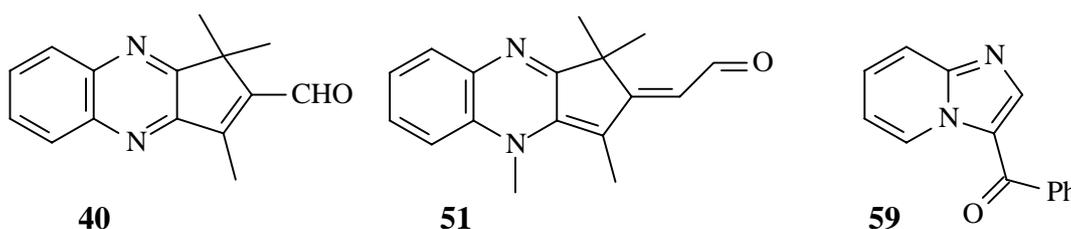
(1) Zunächst wurden die vielfach in der Carotinoidchemie als Endgruppen eingesetzten Cyclopentaketone **32** und **33** auf ihr haarfärberisches Potential untersucht. Sie wurden zusammen mit den aromatischen Aminen **41** bis **45** erstmals auf dem Haar ausgefärbt.

**32****33**

Die hierbei entstandenen Farbnuancen konnten aufgrund ihrer schwachen Intensität und geringen Brillanz nicht als erfolgversprechend eingestuft werden. Aus diesem Grund wurde der Syntheseschwerpunkt auf die linearen Triketone **46** und **47** verlagert. Durch Kondensation von **46** mit Diethyloxalat konnte das cyclische Pentaketon **50** erhalten werden. Durch die Ausfärbung von **46** und **50** mit der Palette der aromatischen Amine **41** bis **45** wurden sehr intensive, aber über einen längeren Zeitraum unbeständige Farbnuancen erhalten.



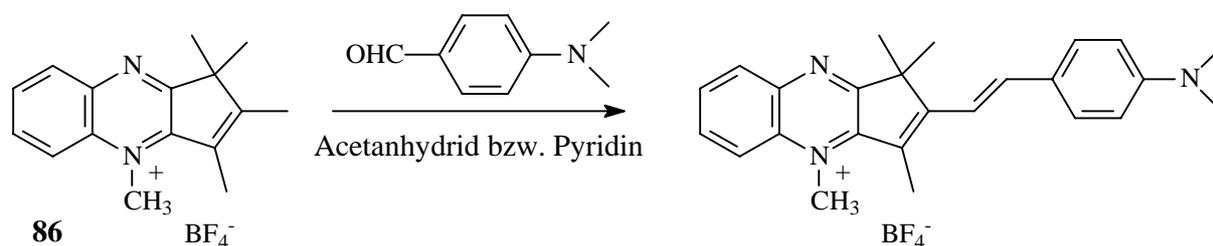
Mit der Synthese von Aldehyd-funktionalisierten, mehrgliedrigen Stickstoffheterocyclen wurde eine vielversprechende Substanzklasse im Hinblick auf die Farbstoffbildung im Haar entdeckt. Es wurden sowohl der Chinoxalinaldehyd **40** als auch das N-substituierte, vinylog verlängertes System **51** und das Imidazo[1,2-a]pyridin **59** synthetisiert und erstmals ausgefärbt. Insbesondere die brillanten und intensiven Farbnuancen, die durch Kombination des Systems **51** mit der Palette der aromatischen Amine auf dem Haar entstanden, sind hierbei zu nennen.



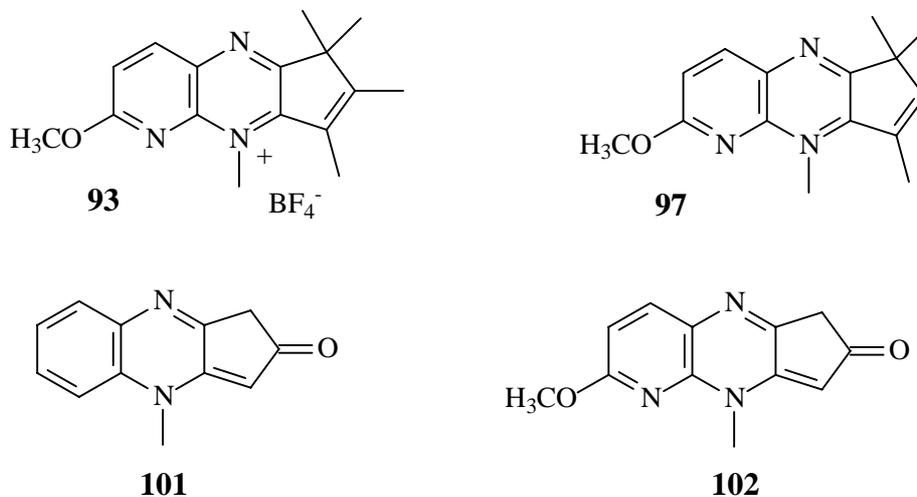
Die ausgehend von Verbindung **51** auf dem Haar entstandenen Farbtöne erwiesen sich als so vielversprechend, daß die Kondensation zu den neuartigen, nicht literaturbeschriebenen Azomethinfarbstoffen **54** bis **58** im Laboratorium in größerem Maßstab nachvollzogen wurde und alle Farbstoffe umfassend charakterisiert wurden.

(2) Die Kondensation von heterocyclischen, quartären Chinoxaliniumverbindungen mit aromatischen Aldehyden führt zur Substanzklasse der Hemicyanine, die sich durch bathochrome Absorptionen und hohe Extinktionskoeffizienten auszeichnen. Letztere

Eigenschaften lassen diese Farbstoffklasse prädestiniert für die Anwendung auf dem Haar erscheinen.



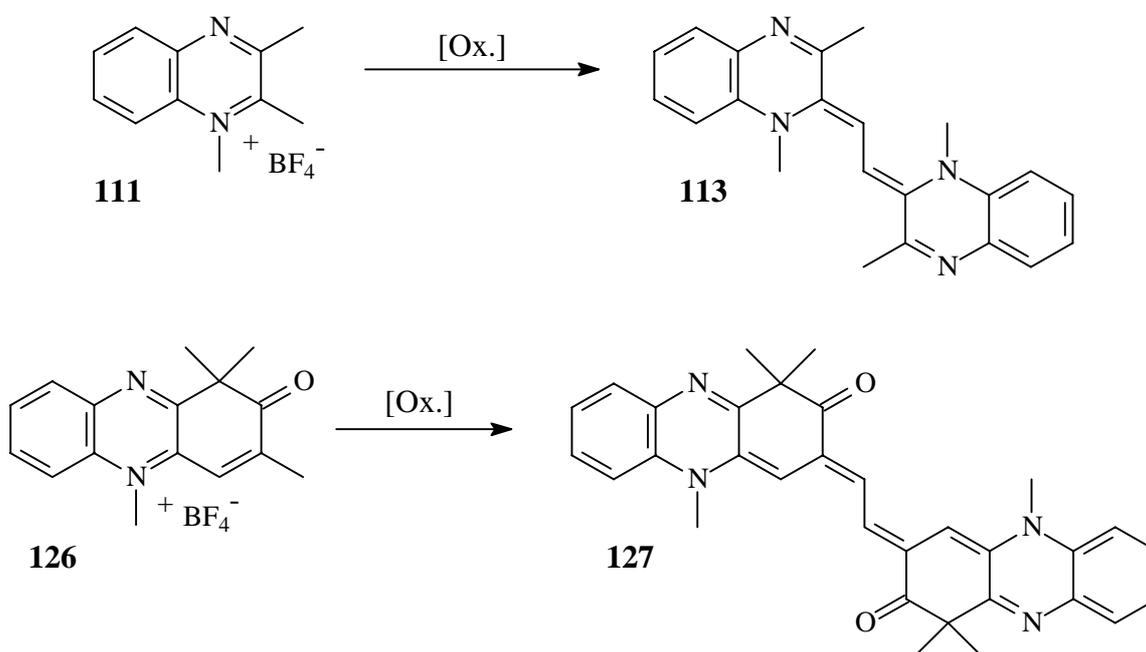
Durch Ausfärbungen mit verschiedenen aromatischen Aldehyden **87** bis **90** konnten ausgehend von Substanz **86** intensive, erdfarbene Farbtöne auf dem Haar erzeugt werden, denen ein großes Anwendungsspektrum in der Haarfärbetechnik offenstehen könnte. Die strukturelle Variation des quartären Salzes **86** mit der Intention einer Vergrößerung der erreichbaren Farbnuancenvielfalt auf dem Haar führte zu den bislang noch nicht beschriebenen Verbindungen **93**, **94**, **97** und **102** sowie zu Substanz **101**.



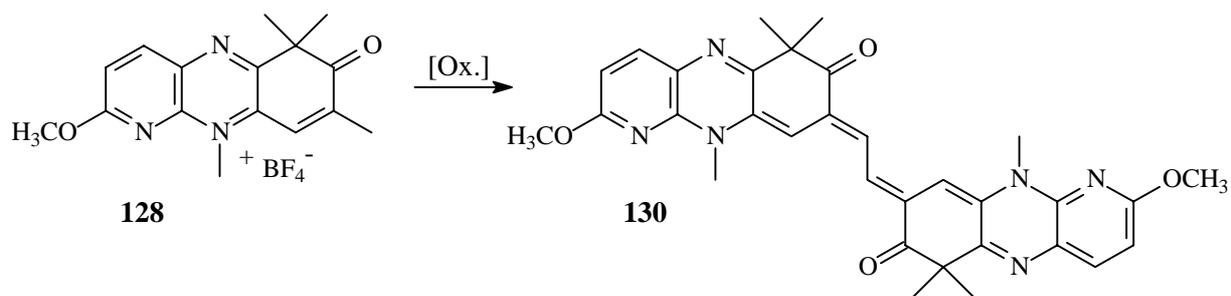
Die Substanzen **93**, **94**, **101** und **102** zeigen eine gelbgrüne bzw. blaue Fluoreszenz. Bei **93** bleibt die Fluoreszenz nach Ausfärbungen auf dem Haar für ca. 24 Stunden erhalten, wodurch sich ein weiteres Anwendungsgebiet der Leuchthaarfarbstoffe eröffnet. Durch Umsetzung des Pentaketons **50** mit mono-N-alkylierten o-Phenylendiaminen lassen sich weiterhin die literaturunbekannten Chinoxaliniumsalze **103** und **104** erhalten.

(3) Eine mit Sauerstoff als Oxidationsmittel ablaufende oxidative Dimerisierung von heterocyclischen Monomeren vereint in sich alle Voraussetzungen, die für den Einsatz von

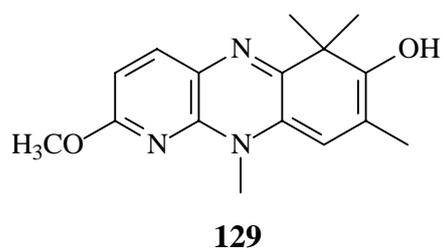
Haarfärbekomponenten erforderlich sind. Die hohe Reaktivität der Monomere verbunden mit deren kleiner Molekülgestalt läßt insbesondere quartäre Chinoxaliniumsalze, die über eine C,H-acide Methylgruppe zur Dimerisierung befähigt sind, geeignet erscheinen. Sowohl das erstmals von Schelz synthetisierten 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumtetrafluoroborid **111** als auch der sechsringanellierte, carbonylsubstituierte Chinoxalinheterocyclus **126** dimerisieren nach demselben Prinzip zu indigoiden Farbstoffen. Als Zwischenstufe wird eine Enaminform durchlaufen, die durch Protonenabspaltung an der dem quartären Stickstoff benachbarten Methylgruppe entsteht.



Sowohl **111** als auch **126** wurden erstmals auf dem Haar ausgefärbt. Die bei den Ausfärbungen vorherrschenden Temperaturen von 40 °C und Einwirkzeiten auf die Haarfaser von 30 Minuten haben im Fall von **111** nicht ausgereicht, um eine ausreichende Dimerisierung zum indigoiden Farbstoff in Gang zu bringen. In diesem Fall konnten keine brillanten Farbnuancen erhalten werden. Die Einwirkung von **126** auf das Haar erzeugte sowohl extrem brillante als auch tieffarbige und intensive Farbtöne, die durch Kombination mit aromatischen Aminen leicht in ihrer Nuance von dunkelgrün über nickelgrün bis dunkelblau und blauschwarz modifiziert werden konnten. Die extrem guten Farbergebnisse ließen die Variation des Grundkörpers **126** sehr interessant erscheinen.



Bei der bewährten Reaktionsführung in Methanol/Tetrafluorborsäure konnte aus dem Amin **45** und dem Triketocyclohexen **71** das neuartige quartäre Salz **128** in geringen Ausbeuten erhalten werden und anschließend in sein Dimer **130** überführt werden. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist jedoch die noch nicht literaturbekannte, heterocyclische Verbindung **129**.



Im Rahmen dieser Arbeit haben sich alle drei ausgewählten Reaktionstypen als erfolgreiche Methoden qualifiziert, um eine Farbstoffsynthese „in situ“ auf dem Haar durchzuführen. Die besten Ergebnisse konnten zweifelsohne durch Schiffbasenbildung ausgehend vom Chinoxalinaldehyd **51** und aromatischen Aminen sowie durch die oxidative Dimerisierung von **126** erreicht werden.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

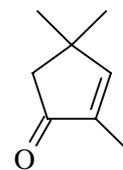
Folgende Geräte und Hilfsmittel wurden zur Durchführung der Experimente verwendet:

Infrarot-Spektroskopie:	FT-IR, Perkin Elmer 1420
Massenspektroskopie:	Varian MATICH-5, Varian MAT 311 A, Anregungsenergie 70 eV
UV/Vis-Spektroskopie:	Zeiss DMR 21 M 4 Q III
Kernresonanzspektroskopie:	300 MHz Varian VXR 300 (^1H , ^{13}C) 500 MHz Brooker AM 500 (^1H)
Elementaranalysen:	Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
Schmelzpunkt:	Thermovar Büchi 510, Fa. Reichert (Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert)
Brechungsindices:	Carl-Zeiss Refraktometer 90213
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60, Korngröße 0,040-0.063 mm, Fa. Merck
Dünnschichtchromatographie:	Merck DC-Folie, Kieselgel 60 auf Aluminium, Fluoreszenzindikator F ₂₅₄ (0,2 mm)

Für ihre Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle bei den folgenden Damen und Herren noch einmal ganz herzlich bedanken:

- ☺ Frau M. Beuer für die Aufnahme von NMR-Spektren
- ☺ Frau I. Menzel und Frau H. Martin für die Messung von IR- und UV/Vis-Spektren
- ☺ Herr Schönstein für die prompte Bereitstellung von Stickstoffbomben und Glasgeräten
- ☺ Frau I. Reinartz für ihre freundliche Unterstützung in Sekretariatsangelegenheiten
- ☺ Herr Dr. S. Beutner für die kritische Durchsicht dieser Arbeit
- ☺ Herr R. Bürgel und Herr P. Tommes für die Aufnahme der Massenspektren
- ☺ allen Institutskolleginnen und -kollegen für die gute Zusammenarbeit
- ☺ ganz herzlich danke ich meinen Laborkollegen C. Meyer und M. Korger für die vielen netten Stunden im Labor, ihre große Hilfsbereitschaft, die großartige und hochwertige musikalische Untermalung aller Arbeitsvorgänge sowie für die vielen anregenden Diskussionen
- ☺ ein weiterer ganz großer Dank geht an alle meine Gangkolleginnen und -kollegen R. Scherrers, S. Herweg , B. Blödorn, S. Frixel, T. Hoffmann und P.Noack für die nette Atmosphäre, viele wichtige Informationen über Dressurreiten, Gewinnspiele, Treibhausgurken und Badminton und für ihre große Hilfsbereitschaft

5.2. Beschreibung der Versuche



Versuch 1: 2,4,4-Trimethyl-2-cyclopentenon **35**

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 1kg Polyphosphorsäure vorgelegt und auf 100 °C erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden nun unter Rühren 200 g (1,39 mol) Isobutylmethacrylat zugetropft und der Ansatz noch vier Stunden bei 100 °C gerührt. Das Heizbad wird entfernt und der noch heiße Kolben bei abgestelltem Rührer mit gestoßenem Eis auf 2/3 seines Volumens aufgefüllt. Es wird wieder angerührt und mit Eiswasser auf ca. 1,7 l aufgefüllt. Die Lösung wird mit festem Ammoniumchlorid gesättigt und anschließend fünfmal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 200 ml zehnpotziger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm Füllkörperkolonne destilliert.

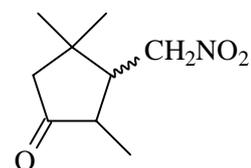
Ausbeute: 56 g (0,45 mol) , 32 % der Theorie

Lit.^[95] 70 %

Sdp. : 67 - 71 °C / 28 mbar

Lit.: 35 - 36 °C / 1 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 2: 2,4,4-Trimethyl-3-nitromethyl-cyclopentanon **35a**

In einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wird eine Lösung aus 80,0 g (0,640 mol) Cyclopentenon **35** und 57,9 g (0,941 mol) über Molekularsieb getrocknetem Nitromethan mit 13 ml einer 40%igen methanolischen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) versetzt und 20 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach dem Erkalten schüttet man zur Aufarbeitung auf 650 ml eisgekühlte 1N Schwefelsäure und extrahiert dreimal mit Diethylether. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt fällt im Form eines gelben Öls an. Durch Umkristallisation in Ethanol und anschließendem Nachwaschen mit kaltem Diethylether kann das Produkt in Form von weißen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 70,1 g (0,377 mol), 59 % der Theorie Lit.^[96]: 69 %

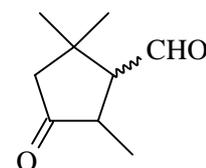
Sdp.: 86 - 89 °C / 0,05 mbar

Lit.: 103 - 104 °C / 0,08 mbar

Fp: 48 °C (Diethylether)

Lit.: 46 °C (Ethanol)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 3: 2,5,5-Trimethylcyclopentan-3-on-carbaldehyd 37

Es werden 40,0 g (0,220 mol) 2,4,4-Trimethyl-3-nitromethylcyclopentanon in 800 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 8,8 g (0,220 mol) Natriumhydroxid in 90 ml Wasser wird der Ansatz auf -70°C gekühlt und bei dieser Temperatur innerhalb von 5 - 6 Stunden 1,2 Moläquivalente Ozon eingeleitet. Zur Vertreibung des überschüssigen Ozons wird anschließend für ca. 30 Minuten mit Stickstoff gespült und noch in der Kälte mit 17,4 g (0,280 mol) Dimethylsulfid versetzt. Nachdem die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wird das Methanol bis auf ca. 150 ml am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen dreimal mit je 100 ml Natriumthiosulfatlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Bei einer Übergangstemperatur von 56 - 59°C (0,4 mbar) erhält man das Produkt als ölig gelbe Flüssigkeit.

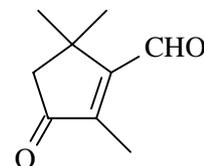
Ausbeute: 20,6 g (0,132 mol), 62% der Theorie

Lit.^[96]: 63%

Sdp.: 50 - 54 °C / 0,4 mbar

Lit.: 40 °C / 0,03 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 4: 2,5,5-Trimethyl-cyclopent-1-en-3-on-carbaldehyd **32**

Es werden 36,0 g (0,233 mol) 2,5,5,-Trimethyl-cyclopentan-3-on-carbaldehyd **37** in 500 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt, mit 50,0 g (0,233 mol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanocinon (DDQ) und 2,0 g (0,012 mol) p-Toluolsulfonsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß für sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Es wird auf 0°C abgekühlt, das ausgefallene Hydrochinon abgesaugt und mit eiskaltem Diethylether nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Das Produkt wird in Form einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten und kann im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht werden.

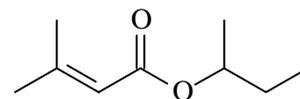
Ausbeute: 26,8 g (0,175 mol), 75% der Theorie

Lit. ^[96]: 61%

Sdp.: 45 - 50 °C / 0,01 mbar

Lit.: 45 - 47°C / 0,03 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



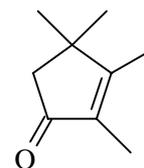
Versuch 5: Darstellung von 3-Methyl-2-butensäure-
(2'-butylester) **38**

In einem mit Wasserabscheider versehenen 2 l Einhalskolben werden 200 g (2,00 mol) käufliche 3,3-Dimethylacrylsäure und 148 g (2,00 mol) 2-Butanol in 540 ml Benzol gelöst, 7 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und solange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein

Reaktionswasser mehr abscheidet (ca. 72 Stunden). Das erkaltete Reaktionsgemisch wäscht man zweimal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der hellgelbe Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm Füllkörperkolonne destilliert. Man erhält das Produkt bei einer Übergangstemperatur von 75 °C (28 mbar) als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute:	235 g (1,50 mol), 77% der Theorie	Lit. ^[54] : 80% der Theorie
Sdp.	75 °C / 22 Torr	Lit.: 67 - 70 °C / 13 Torr
n_D^{20} :	1,4383	

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 6: Darstellung von 2,3,4,4-Tetramethyl-cyclopent-1-on **39**

Unter kräftigem Rühren werden 1 kg Polyphosphorsäure (PPA) in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer mit Stahlrührwelle und Tropftrichter bestückten 2 l Dreihalskolben auf 120°C Ölbadtemperatur erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten werden 200 g (1,28 mol) 3-Methyl-2-butensäure-(2'-butylester) **38** hinzugegossen und anschließend noch eine Stunde nachgerührt. Das Heizbad wird entfernt und der noch heiße Kolben bei abgestelltem Rührer mit gestoßenem Eis auf 2/3 seines Volumens aufgefüllt. Es wird wieder angerührt und mit Eiswasser auf ca. 1,7 l aufgefüllt. Die Lösung wird mit festem Ammoniumchlorid gesättigt und anschließend fünfmal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 200 ml zehnpozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der dunkelbraune Rückstand fraktioniert destilliert und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit bei einer Übergangstemperatur von 70 °C (5 Torr) erhalten.

Ausbeute: 87 g (0,63 mol), 49% der Theorie

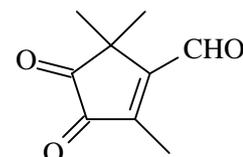
Lit. ^[54]: 40% der Theorie

Sdp.: 70°C / 5 Torr

Lit.: 84 °C / 14 Torr

n_D^{20} : 1,4727

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 7: Darstellung von 3,5,5-Trimethylcyclopent-3-en-1,2-dion-4-carbaldehyd **33**

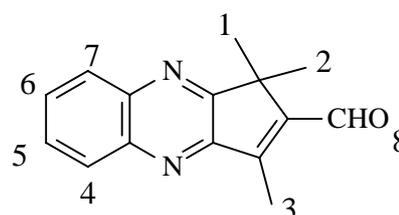
In einem 500 ml Einhalskolben wird 102 g (0,92 mol) Selendioxid in 230 ml Eisessig suspendiert und auf ca. 60°C erwärmt. Unter Rühren gibt man nun 45 g (0,33 mol) 2,3,4,4-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1-on **32** hinzu und kocht vier Stunden unter Rückfluß. Man kann hierbei eine rasche Farbvertiefung von gelb über rot nach dunkelbraun beobachten. Danach wird die Mischung auf 0°C gekühlt und über einen Büchnertrichter vom ausgefallenen Selen bzw. vom nicht umgesetzten Selendioxid abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und durch ca. 300 ml Diethylether ersetzt. Es wird 30 Minuten unter heftigem Rühren refluxiert, nach dem Erkalten erneut filtriert und der Diethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird über eine 10 cm Vigreuxkolonne im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Das bei Übergangstemperaturen von 87 - 92 °C (0,05 mbar) erhaltene dunkelrote, hochviskose Produkt kristallisiert oftmals bereits am Kühlfinger in Form dunkelroter Kristalle aus. Anschließend wird in wenig Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 24 g (0,18 mol), 54% der Theorie

Lit. ^[54]: 61% der Theorie

M = 166,18 g/mol

Sdp.: 87 - 92°C (0,05 mbar)



Versuch 8: Darstellung von 2-Formyl-1,1,3-trimethyl-1H-cyclopenta[b]-chinoxalin **40**

In einem 250 ml Kolben werden 3,0 g (18 mmol) 4-Formyl-3,5,5-trimethylcyclopent-3-en-1,2-dion **33** und 1,9 g (18 mmol) o-Phenylendiamin in 150 ml Chloroform gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel durchgeführt, man erhält das Produkt als zweite, gelbe Fraktion. Nicht umgesetzter Diketoaldehyd wird vorher als erste Fraktion eluiert. Eine Umkristallisation in Tetrahydrofuran liefert das Produkt in Form von gelben Nadeln.

Ausbeute: 1,1 g (5 mmol), 26% der Theorie

Lit. ^[51]: 57% der Theorie

M = 214,27 g/mol

IR (KBr):

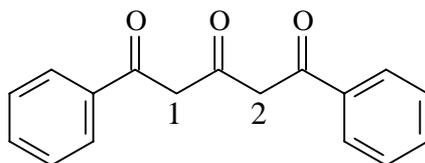
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970 (m, C-H Valenz), 2920 (m, C-H Valenz), 1660 (s, C=O; C=C Valenz arom.), 1600 u. 1500 (w, C=N Valenz, C=C Valenz arom.), 765 u. 750 (s, C-H Deformation arom.)

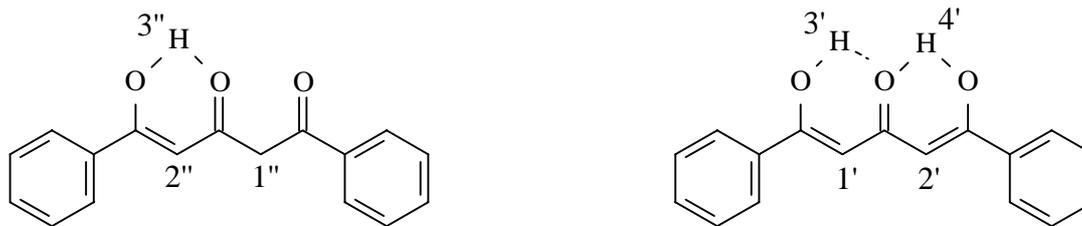
¹H-NMR (CDCl_3/TMS , 300 Mhz):

δ [ppm] = 1,59 (s, 6H, Nr. 1 und 2), 2,71 (s, 3 H, Nr.3), 7,76 - 7,81 (m, 2 H, Nr.4 und 7), 8,15 - 8,20 (m, 2 H, Nr. 5 und 6), 10,49 (s, 1 H, Nr. 8)

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (log ϵ) = 275 nm (4,16), 349 nm (4,29)





Versuch 9: Darstellung von 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantion 46

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitung werden 3,1 g (0,100 mol) Natriumhydrid in 100 ml absolutem 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt und unter Rückfluß erhitzt. Dann tropft man langsam 4,1 g (0,030 mol) Benzoylacetone in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan (abs.) zu und erhitzt weitere 45 Minuten. Hiernach werden 6,8 g (0,050 mol) zuvor destillierter und über Molekularsieb getrockneter Benzoesäuremethylester zugetropft. Der Reaktionsansatz verfärbt sich nach einiger Zeit über einen orangen Farbton nach hellgelb. Nachdem insgesamt fünf Stunden nach Zugabe aller Komponenten unter Rückfluß erhitzt wurde, wird die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert. Die hierbei entstehende alkalische wässrige Lösung wird durchsichtig orange. Durch Zugabe von 200 ml eiskalter 10 %iger Salzsäurelösung wird der Ansatz neutralisiert. Hierbei fällt ein hellgelber Feststoff aus, welcher über einen Büchnertrichter abfiltriert wird. Der Feststoff wird in Ethanol umkristallisiert. Die Triketoverbindung steht mit ihren verschiedenen Enolformen im Gleichgewicht.

Ausbeute: 5,30 g (0,020 mol), 79% der Theorie

Literatur^[58, 59, 60] : 80% der Theorie

M = 266,30 g/mol

Schmelzpunkt: 99 - 103 °C

Literatur^[58, 59, 60] : 106 - 109 °C

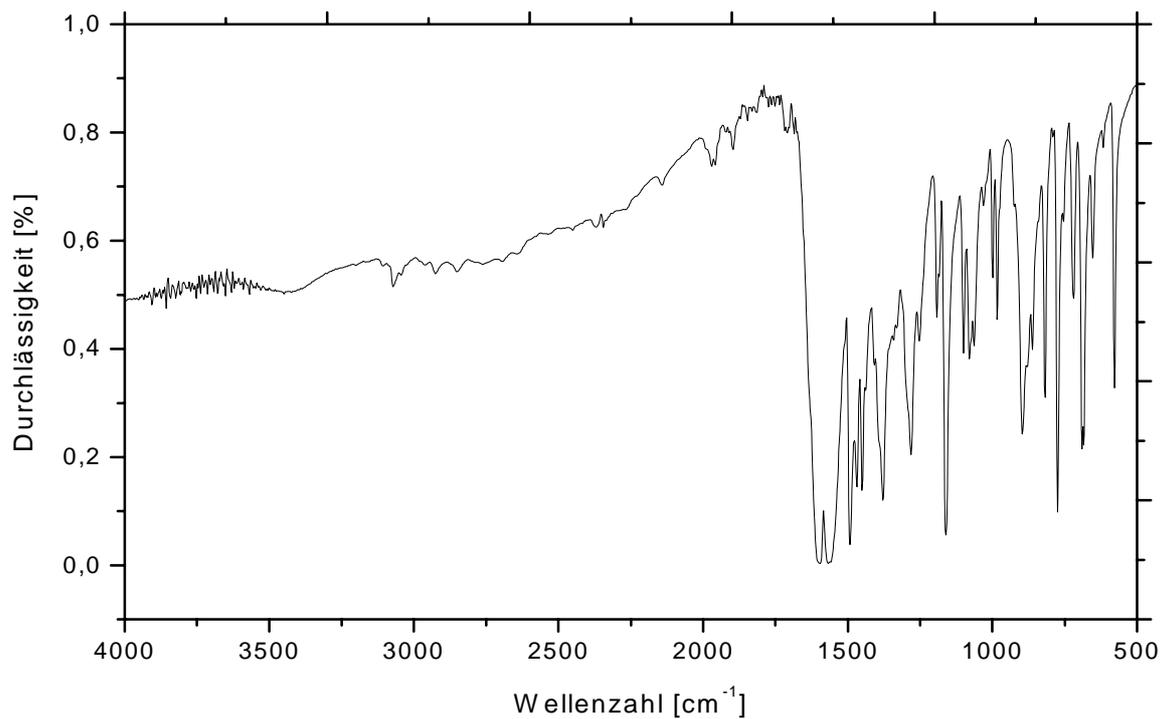


Abbildung 28: IR-Spektrum von **46**

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3448 (w, O-H Valenz), 3071 (w, =C-H Valenz), 1596. u. 1567 (s, C=O Valenz α,β -ungesättigt, C=C Valenz arom.), 896 u. 861 u. 818 u. 774 (s, =C-H Deform. arom.)

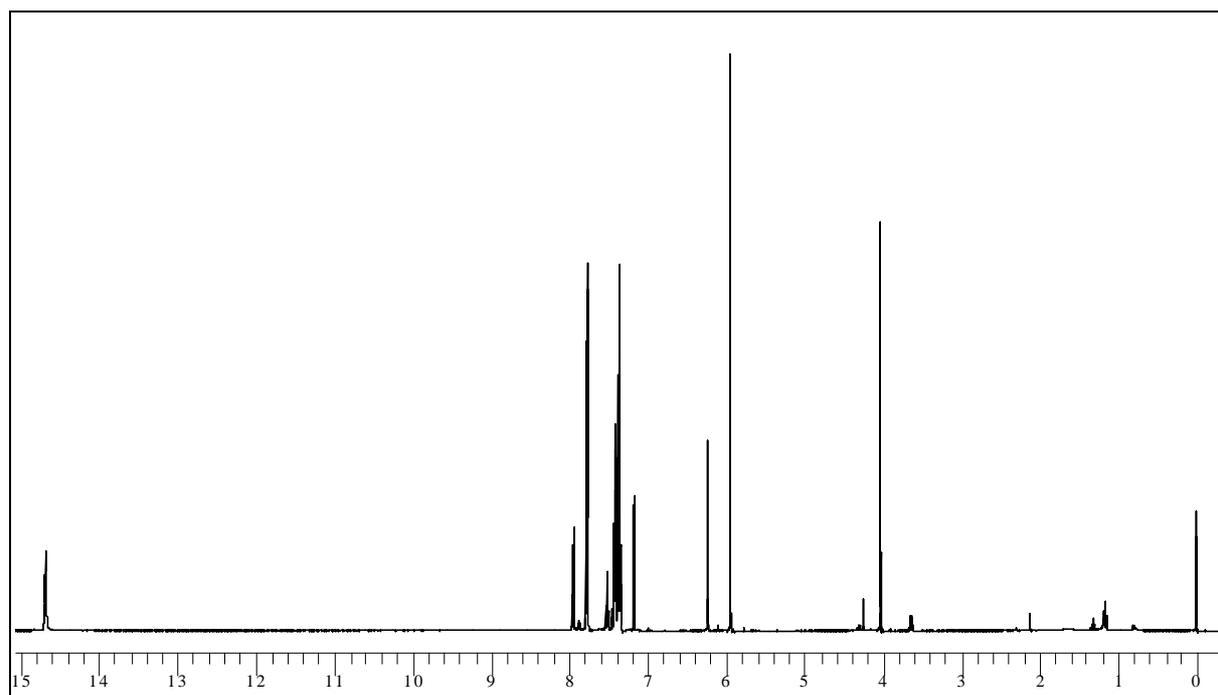
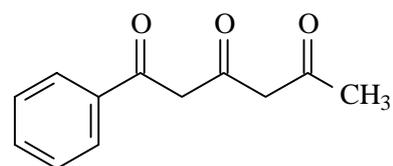


Abbildung 29: ^1H -NMR von **46** CDCl_3 (500 Mhz):

Zuordnung der ^1H -Signale von **46**

δ [ppm] (Intensität, Zuordnung) = 4,03 (s, 2 H, Nr. 1 und 2), 5,94 (s, 2 H, 1' und 2'), 6,23 (s, 2 H, Nr. 1''), 7,17 (s, 1 H, Nr. 2''), 7,35 - 7,76 (m, 10 H, arom.), 14,48 (s, 2 H, Nr. 3', 4' sowie 3'')

UV/Vis: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 382 (4,50) (CHCl₃)



Versuch 10: Darstellung von 1-Phenyl-1,3,5-hexanion **47**

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitung werden 3,1 g (0,100 mol) Natriumhydrid in 100 ml absolutem 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt und unter Rückfluß erhitzt. Dann tropft man langsam 3,3 g (0,030 mol) Acetylaceton in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan (abs.) zu und erhitzt weitere 45 Minuten. Hiernach werden 4,5 g (0,030 mol) zuvor destillierter und über Molekularsieb getrockneter Benzoesäuremethylester zugetropft. Nachdem insgesamt drei Stunden nach Zugabe aller Komponenten unter Rückfluß erhitzt wurde, wird die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert. Die hierbei entstehende alkalische wässrige Lösung wird durchsichtig orange. Durch Zugabe von 200 ml eiskalter 10 %iger Salzsäurelösung wird der Ansatz neutralisiert. Hierbei fällt ein orange-gelber Feststoff aus, welcher über einen Büchnertrichter abfiltriert wird. Der Feststoff wird in Ethanol umkristallisiert. Die Triketoverbindung steht mit ihren verschiedenen Enolformen im Gleichgewicht.

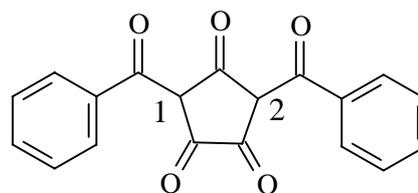
Ausbeute: 3,6 g (0,018 mol), 53 % der Theorie Literatur ^[58, 59, 60]: 60 % der Theorie

M = 204,11 g/mol

Schmelzpunkt: 92 - 96 °C

Literatur ^[58, 59, 60]: 101 - 102 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 11: Darstellung von 3,5-Dibenzoyl-1,2,4-cyclopentantrion **50**

In einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler wird unter Inertgasatmosphäre aus 125 ml Ethanol (abs.) und 1,75 g (76,1 mmol) Natrium eine Natriumethanolatlösung hergestellt. Danach werden durch einen Pulvertrichter 5,00 g (18,8 mmol) 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantion **46**, und anschließend 2,75 g (18,8 mmol) Diethyloxalat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der Ansatz vorsichtig in 500 ml Eiswasser gegossen, das mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt wurde. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 200 ml Diethylether ausgeschüttelt. Danach werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die Natriumhydrogencarbonatphase wird nochmals mit Ether gewaschen. Alle Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man aus den Etherphasen nicht umgesetztes Triketon **46**. Die Natriumhydrogencarbonatlösung wird angesäuert, der hierbei ausfallende hellgelbe Niederschlag, der aus dem Pentaketone **50** besteht, wird abgesaugt und in Aceton umkristallisiert.

Ausbeute. 2,11 g (6,6 mmol), 35% der Theorie Literatur ^[61]: 45 % der Theorie

M = 320,30 g/mol

Schmelzpunkt: 148 °C

Literatur ^[61]: 140 - 150 °C

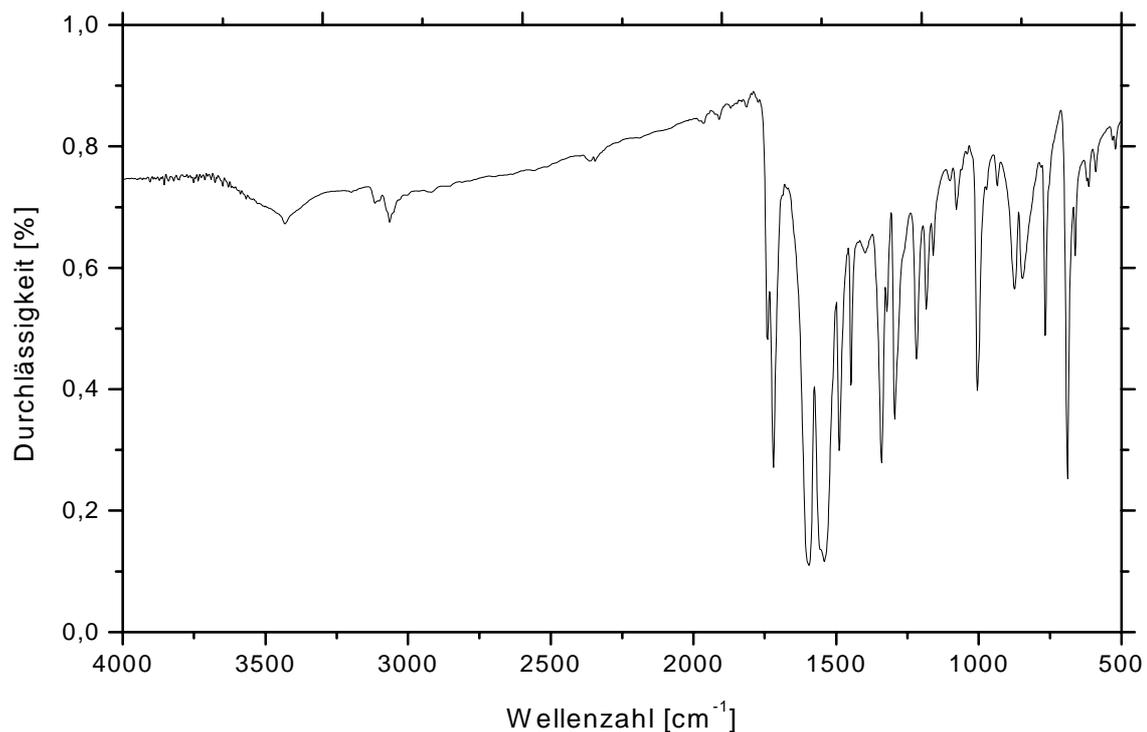


Abbildung 30: IR-Spektrum (KBr) von **50**

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3431 (w, O-H Valenz), 3061 (w, =C-H Valenz), 1740 u. 1719 (m, C=O Valenz), 1595 u. 1541 (s, C=O Valenz α,β -ungesättigt u. C=C Valenz arom.), 875 u. 845 u. 766 (C-H Deform. arom.)

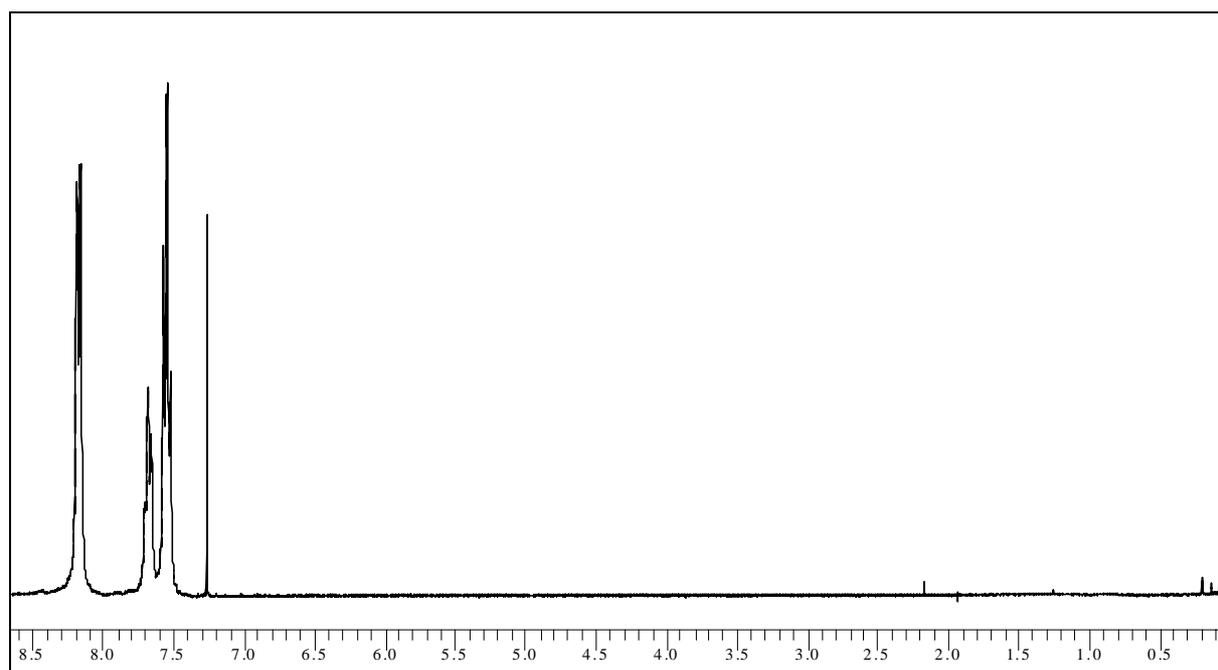


Abbildung 31: ^1H -NMR Spektrum von **50** CDCl_3/TMS (300 MHz)

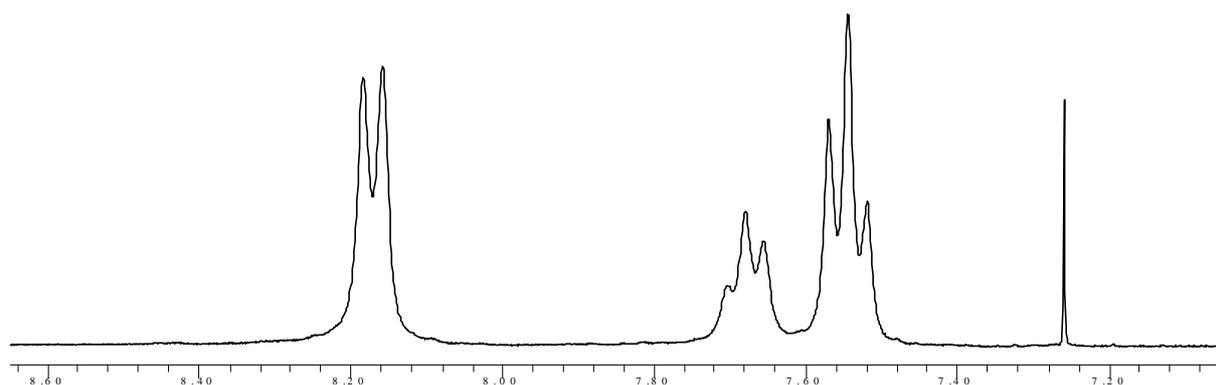
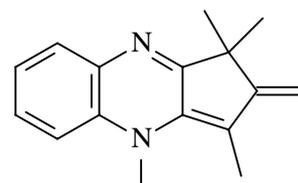


Abbildung 32: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **50** (7,2 - 8,4 ppm) CDCl_3/TMS 300 MHz

Zuordnung der ^1H -Signale:

δ [ppm] = 5.15 - 5.57 (m, 5 H arom.), 7.65 - 7.69 (m, 2 H, Nr. 1 und 2), 8.16 - 8.18 (m, 5 H, arom.)

UV/Vis : λ_{max} (log ϵ) = 323 (4.,17), 406 (4.51) (CHCl₃)



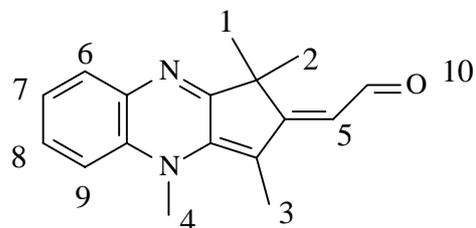
Versuch 12: Darstellung von 1,1,3,4-Tetramethyl-2-methylen-1H-2,4-dihydrocyclopentachinoxalin **53**

In einem 250 ml Kolben suspendiert man 6,21 g (19,0 mmol) 1,1,2,3,4-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxaliniumtetrafluoroborat in 80 ml Aceton in Schutzgasatmosphäre. Das Edukt löst sich mit grünlich-blauer Farbe, welche nach Zugabe von 5 ml Triethylamin in einen gelblichen Farbton umschlägt. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur und gibt dann 250 ml destilliertes Wasser zu der Reaktionslösung. Nach dreimaliger Extraktion mit je 100 ml Diethylether wird kurz über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt infolge der Luft- und Lichtinstabilität des Enamins sofort weiter umgesetzt.

Aubeute: 3,05 g (10,0 mmol), 55% der Theorie

Literatur ^[62, 75]: 93 % der Theorie

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 13: Darstellung von (1,1,3,4-Tetramethyl-4H-3-en-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51**

Es werden 3,00 g (10,0 mmol) 1,1,3-Trimethyl-2-methylen-4-methyl-1H-2,4-dihydro-cyclopenta-chinoxalin in 85 ml absolutem N,N-Dimethylformamid gelöst. Unter Rühren tropft man zu dieser Lösung eine unter Eiskühlung bereitete Lösung aus 6,15g (43,0 mmol) Phosphoroxichlorid und 11,25 g (155,0 mmol) N,N-Dimethylformamid hinzu. Hierbei färbt sich der Ansatz intensiv rot. Man entfernt das Eisbad und läßt noch zwei bis drei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit 10%iger Natriumhydroxidlösung alkalisch gestellt, hierbei fällt ein orange-brauner Niederschlag aus. Eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Essigsäureethylester/Hexan 2:1 ergibt einen orangen, metallisch glänzenden Feststoff, der als intensiv orange Fraktion von der Säule eluiert wird.

Ausbeute: 1,31 g (4,9 mmol), 40 % der Theorie

Literatur ^[62]: 70 % der Theorie

M = 266,34 g/mol

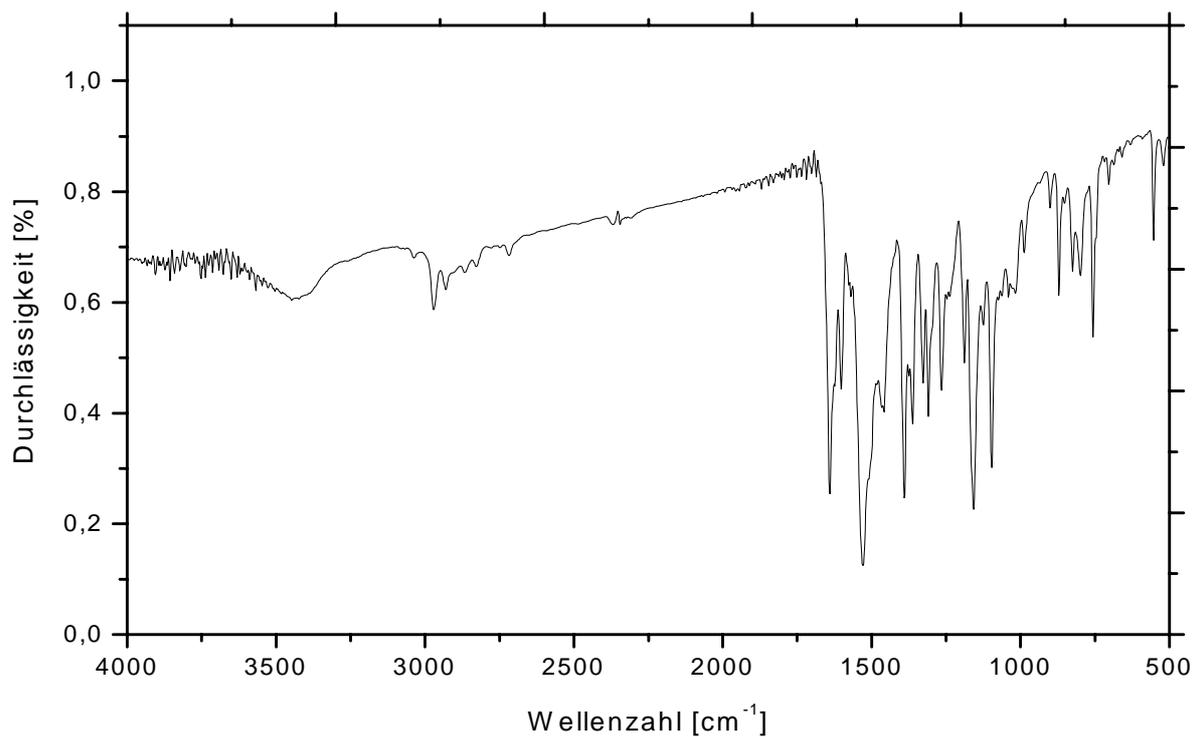


Abbildung 33: IR-Spektrum von **51** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3045, 3050 (w, =C-H Valenz), 2800 - 2950 (w, C-H Valenz), 1620 (s, C=O), 1540 (s, C=C arom.), 1395 (s, C-H Deform.), 740 u. 690 (s, C-H Deformation arom.)

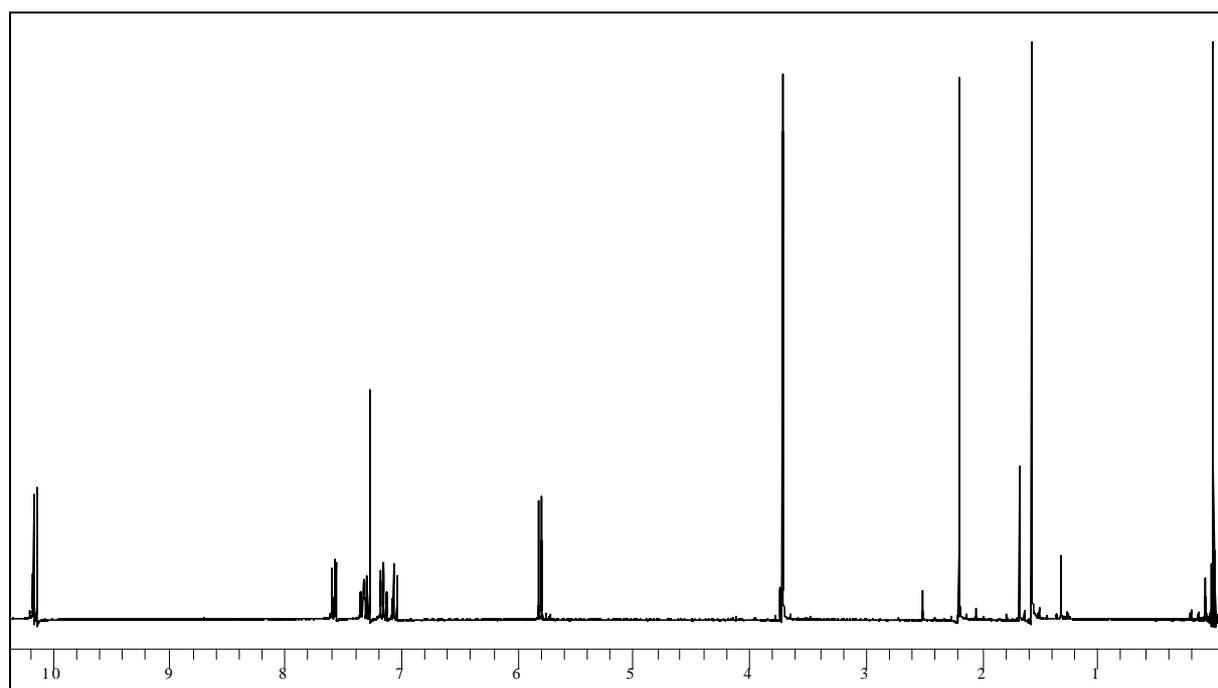


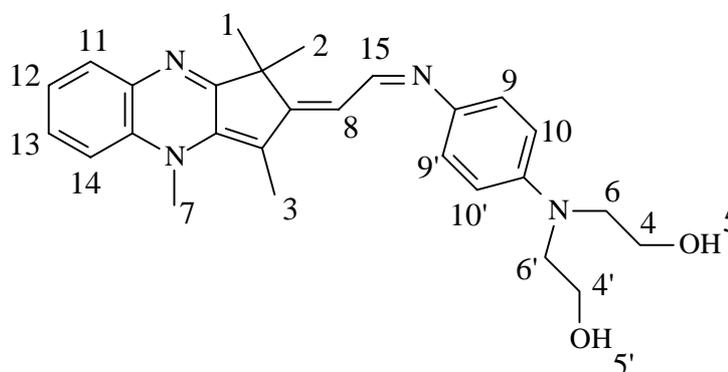
Abbildung 34: ^1H -NMR Spektrum von **51** CDCl_3/TMS (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 Mhz):

δ [ppm] = 1,57 (s, 6 H, Nr. 1 u. 2), 2,19 (s, 3 H, Nr. 3), 3,71 (s, 3 H, Nr. 4), 5,78 - 5,81 (d, 1 H, Nr. 5, $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz), 7,01 - 7,06 (dvd, 1 H, Nr. 6 oder 9, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz), 7,12 - 7,35 (m, 2 H, Nr. 7 und 8), 7,56 - 7,59 (dvd, 1 H, Nr. 6 oder 9, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz)

UV/Vis:

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 445 (5.01) (CHCl₃)



Versuch 14: Darstellung von 2-(N-(2-Hydroxyethyl)-{4-[2-(1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-en-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylamino]-phenyl}-amino)-ethanol **54**

In einem 100 ml Kolben werden 500 mg (1,88 mmol) (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta [b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51** in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 369 mg (1,25 mmol) N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 30 g Magnesiumsulfat zum Entfernen des Reaktionswassers wird der Reaktionsansatz für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsulfats wird der Ansatz am Rotationsverdampfer von einem Großteil des Methanols befreit und auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingengt. Die verbleibende Lösung wird in eiskalten Diethylether eingetropft. Hierbei fällt ein rötlich violetter Feststoff aus. Es wird noch zweimal durch Lösen in Methanol und ausfällen in Diethylether umgefällt. Hierbei ist darauf zu achten, den Feststoff in so wenig Methanol wie möglich zu lösen, da die anschließende Fällung in Diethylether ansonsten nur unvollständig ausfällt.

Ausbeute: 489mg (1,10 mmol), 88% der Theorie M = 444,57 g/mol

Schmelzpunkt: >300 °C

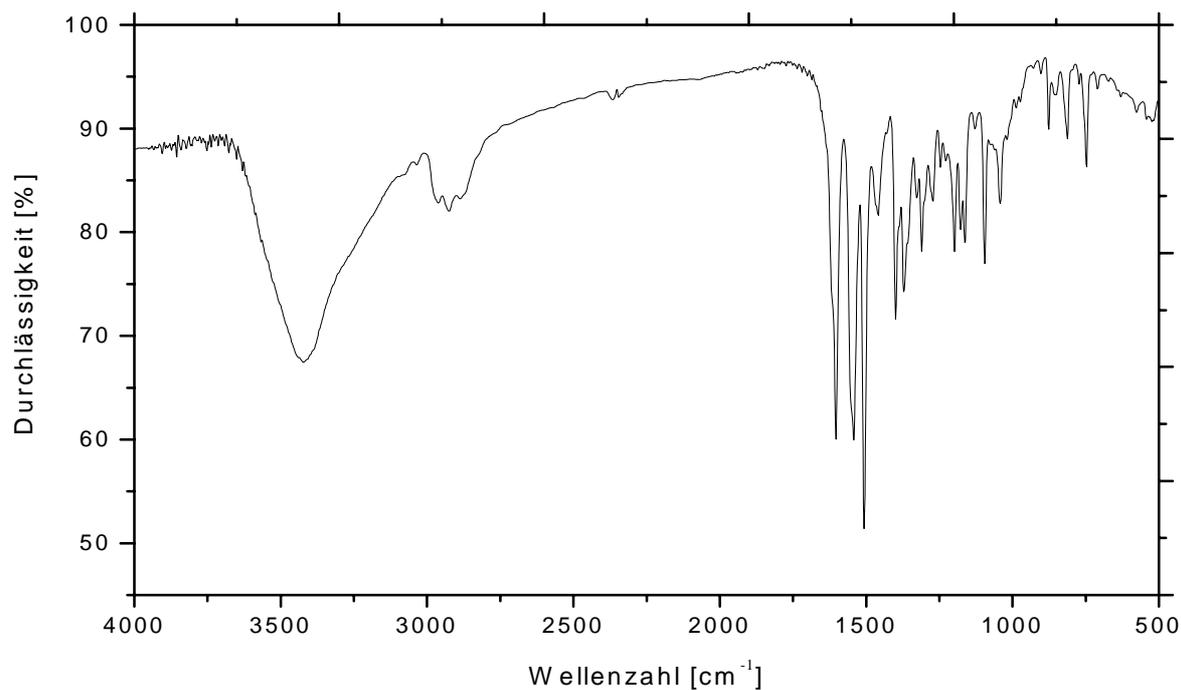


Abbildung 35: IR-Spektrum von **54** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3420 (s, O-H Valenz), 2925 (w, -C-H Valenz), 1603 (s, C=C Valenz arom.), 1542 u. 1507 (s, C=N Valenz und C=C Valenz), 1399 u. 1371 (m, C-H Deform.), 812 u. 747 (m, C-H Deform. arom)

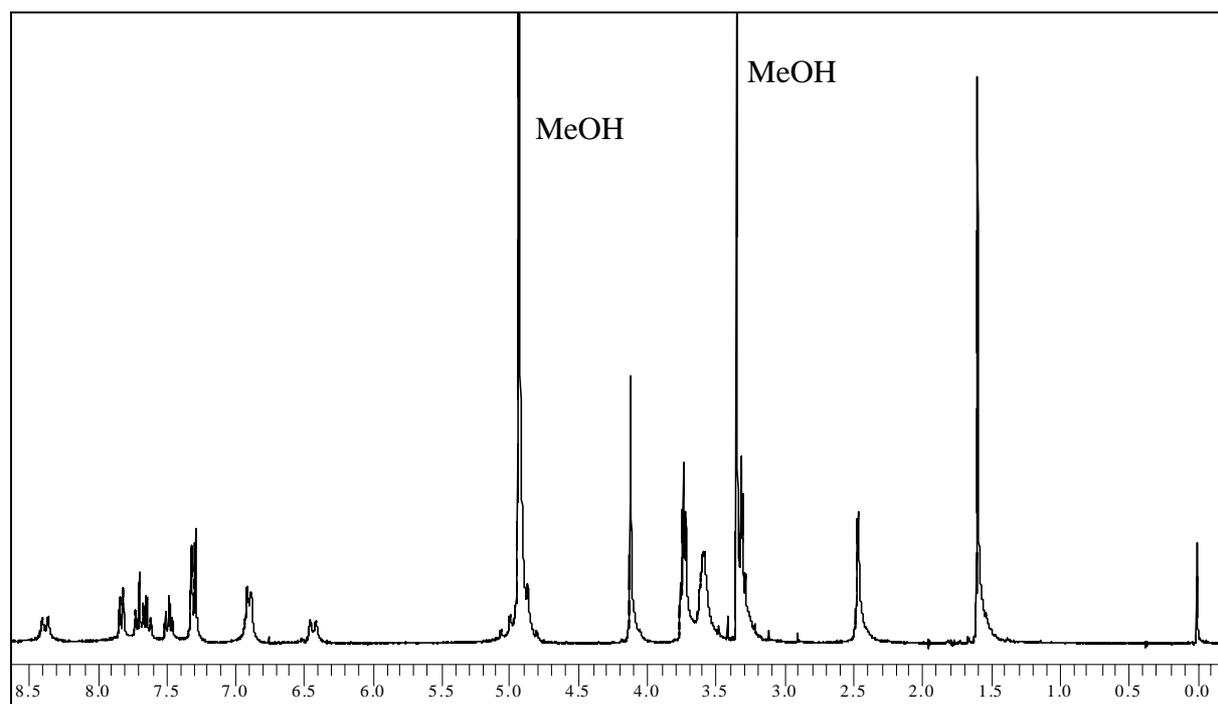


Abbildung 36: ^1H -NMR Spektrum von **54** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz):

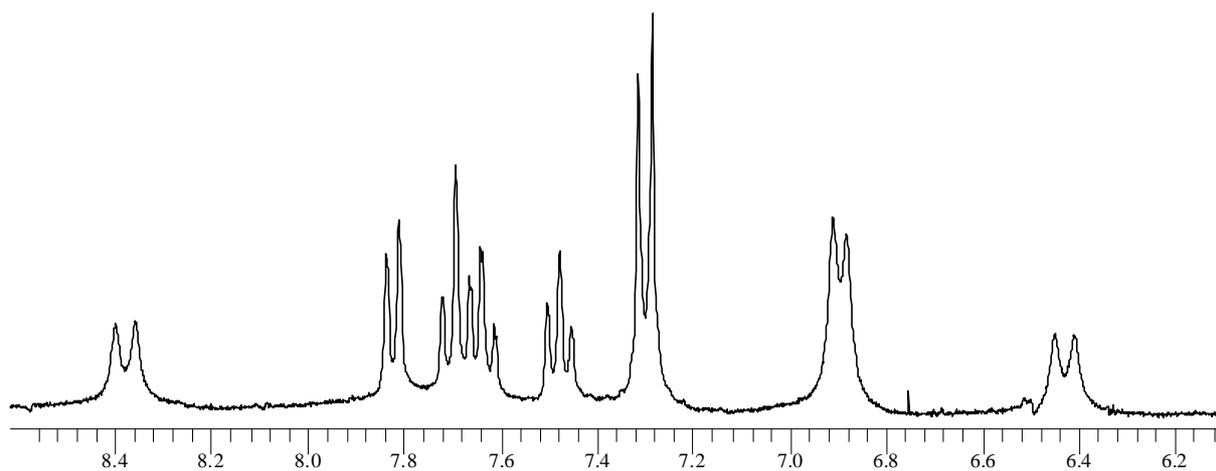


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **54** von 6,2 bis 8,4 ppm

Tabelle 34: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **54** (CDCl_3/TMS , 300 MHz)

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intenstität	Multiplizität und Kopplung
1.60	1, 2	6 H	s
2.47	3	3 H	s
3.30 - 3.32	4, 4'	4 H	tr v d
3.58 - 3.59	5, 5'	2 H	tr
3.72 - 3.78	6, 6'	4 H	tr
4.12	7	3 H	s
6.41 - 6.50	8	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$
6.88 - 6.91	9, 9'	2 H	AA'BB'-System
7.28 - 7.72	11, 12, 13, 14	4 H	m
7.81 - 7.84	10, 10'	2 H	AA'BB'-System
8.36 - 8.40	15	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$

UV/Vis :

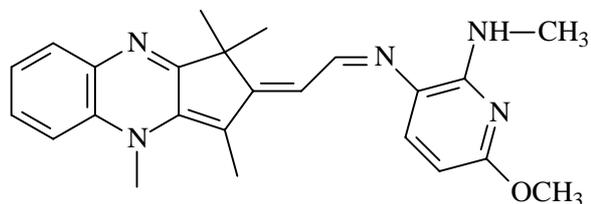
λ_{max} (log ϵ) = 478 (4,33), 580 (4,72) (CHCl₃)

λ_{max} (log ϵ) = 481 (4,66), 555 (4,96) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

446 (9) [M+H]⁺, 445 (26) M⁺, 307 (12), 250 (12), 176 (14), 155 (23), 154 (100), 139 (13), 138 (32), 137 (58), 136 (76), 124 (10), 120 (13), 107 (28), 105 (10), 91(15), 90 (19), 89 (32)

Elementaranalyse:	C ber. 72,95%	H ber. 7,25 %	N ber. 12,60%
	C gef. 72,93 %	H gef. 7,19 %	N gef. 12,26 %



Versuch 15: Darstellung von {6-Methoxy-3-[2-(1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-encyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylidenamino]-pyridin-2-yl}-methylamin **55**

In einem 100 ml Kolben werden 500 mg (1,88 mmol) (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51** in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2,83 g (1,25 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin*HCl und 30 g Magnesiumsulfat zum Entfernen des Reaktionswassers wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsulfats wird der Ansatz am Rotationsverdampfer vom Großteil des Methanols befreit und auf ca. ein Zehntel seines ursprünglichen Volumens eingengt. Der verbleibende Rest wird in eiskalten Diethylether eingetroppt, hierbei fällt ein violetter Feststoff aus. Anschließend wird das Produkt auf Kieselgel 60 mit dem Laufmittel Methanol säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt kommt hier bei als violettrote Fraktion kurz nach der Lösungsmittelfront eluiert. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer fast vollständig abdestilliert und der verbleibende Rest nochmals in Diethylether eingetroppt, welcher mit einem Milliliter 32% Tetrafluorborsäure versetzt wurde, um die Ausfällung zu vervollständigen. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und das Umfällen wird nochmals wiederholt.

Ausbeute: 152 mg (0,39 mmol), 31% der Theorie

M = 401,59 g/mol

Schmelzpunkt: 184 °C

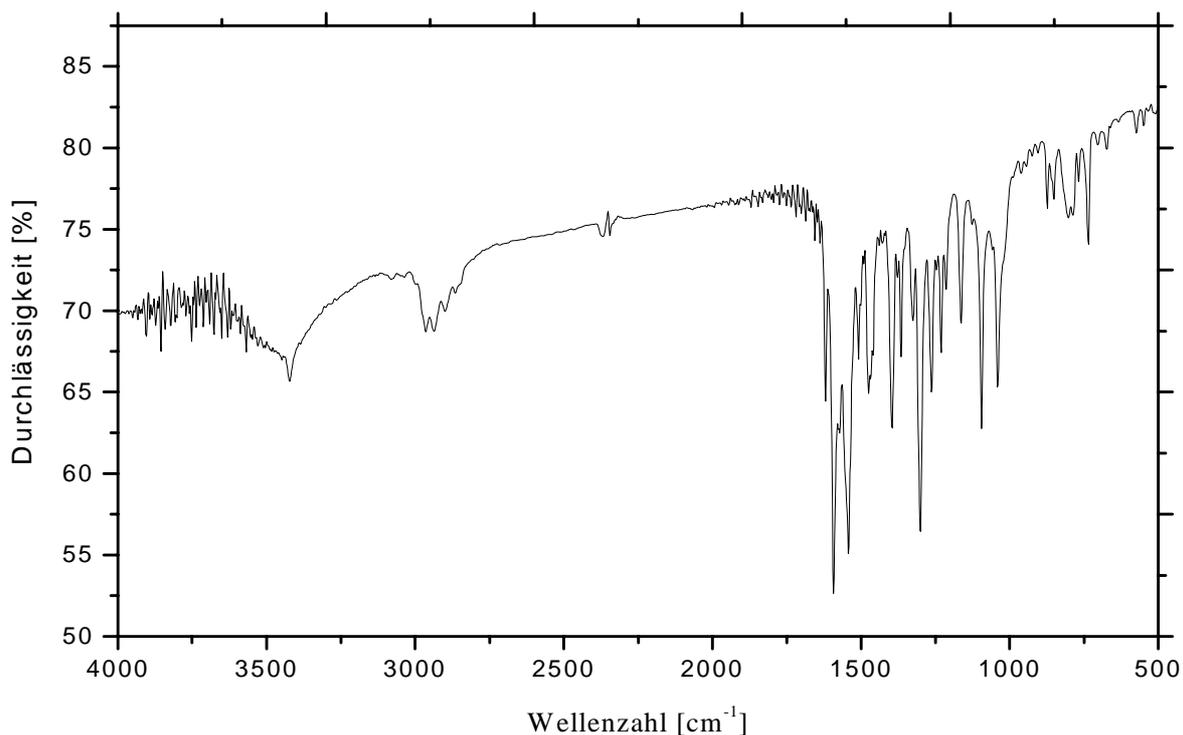


Abbildung 38: IR-Spektrum von **55** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3420 (m, N-H Valenz), 2960 (w, C-H Valenz), 1620 (m, C=N Valenz), 1590 und 1540 (s, C=C Valenz arom. und C=C Valenz aliph.), 1390 (m, C-H Deform.), 1090 (m, C-O Valenz Ether), 874, 803 u. 736 (C-H Deform. arom.)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **55** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz): siehe Hauptteil Abbildung 6 und 7

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **55** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz): siehe Hauptteil Abbildung 8

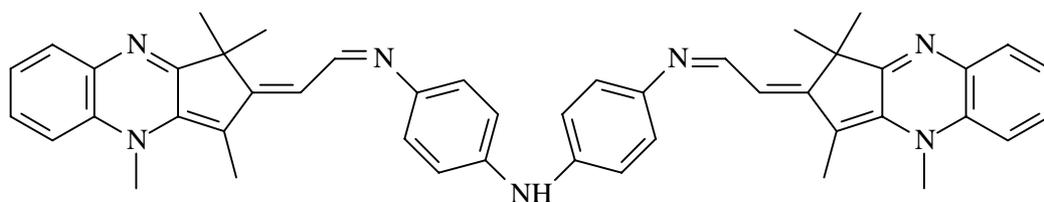
UV/Vis:

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 494 (4,53), 562 (4,58) (CHCl_3)

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 488 (4.51), 533 (4.65) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

403 (4) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 402 (19) $[\text{M}]^+$, 401 (44) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 250 (21), 249 (100), 234 (15), 200 (14), 86 (11), 84 (18)



Versuch 16: Darstellung von Bis-{4-[2-(1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-encyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylidenamino]-phenyl}-amin **56**

In einem 100 ml Kolben werden 500 mg (1,88 mmol) (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta [b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51** in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 224 mg (0,73 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylamin und 30 g Magnesiumsulfat zum Entfernen des Reaktionswassers werden alle Komponenten für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung intensiv dunkelblau färbt. Es wird noch heiß vom Magnesiumsulfat abfiltriert und der Feststoff, welcher aus Magnesiumsulfat und ausgefallenem Niederschlag besteht, dreimal mit jeweils 100 ml Methanol gewaschen. Anschließend wird mit viel dest. Wasser zur Auflösung des Magnesiumsulfats gespült. Der verbleibende violett-schwarze Feststoff wird in gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung digeriert und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt, wobei er sich mit tieferer Farbe in der organischen Phase löst. Das Dichlormethan wird nach kurzem Trocknen über Magnesiumsulfat größtenteils am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Ansatz auf ein Volumen von ca. 30 ml eingengt. Die verbleibende Flüssigkeitsmenge wird in kaltes Hexan eingetropt, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert. Es wird noch zweimal durch Umfällen in Dichlormethan/Hexan aufgereinigt. Man erhält einen schwarzen, metallisch glänzenden Feststoff, welcher im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 200 mg (0,29 mmol) 40 % der Theorie

695,91 g/mol

Schmelzpunkt: 188 - 189 °C

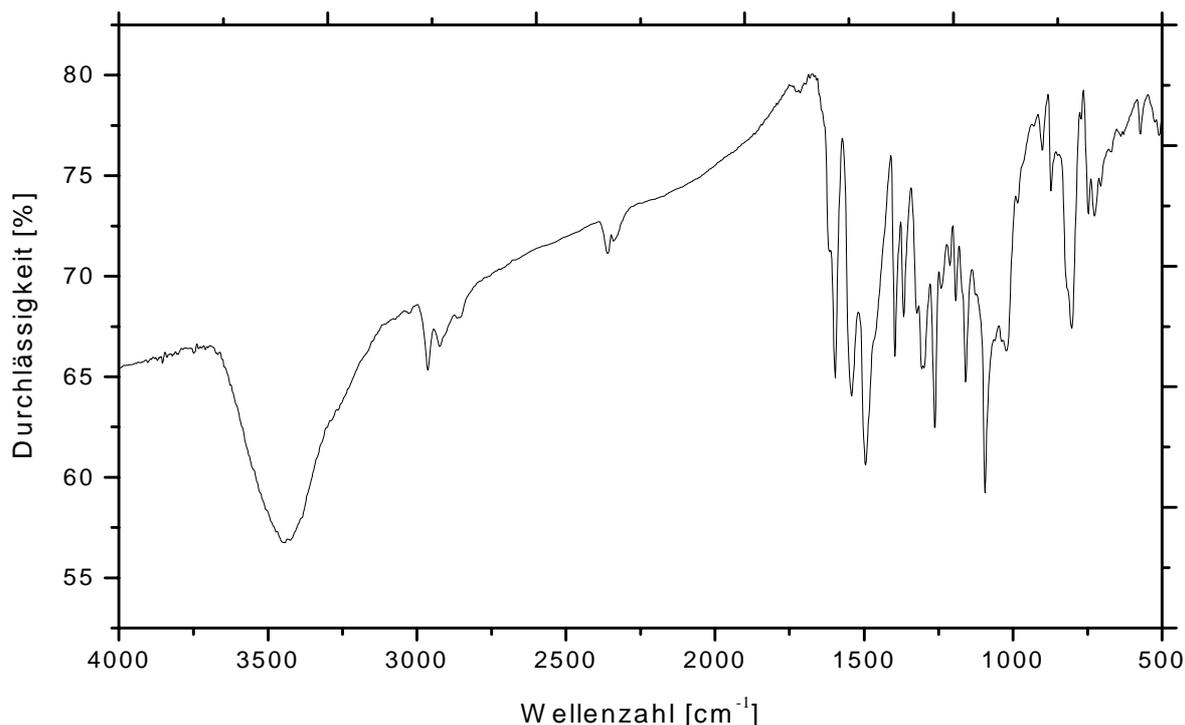


Abbildung 39: IR-Spektrum von **56** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3443 (s, N-H Valenz), 2960 - 2950 (w, C-H Valenz), 1597 (s, C=N, Valenz), 1541 u. 1495 (s, C=C Valenz arom. und C=C Valenz aliph.), 1393 (m, C-H Deform), 803 u. 747 (C-H Deform arom.)

^1H -NMR Spektrum von **56** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz): siehe Hauptteil Abbildungen 9 und 10

^{13}C -NMR Spektrum von **56** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz): siehe Hauptteil Abbildung 11

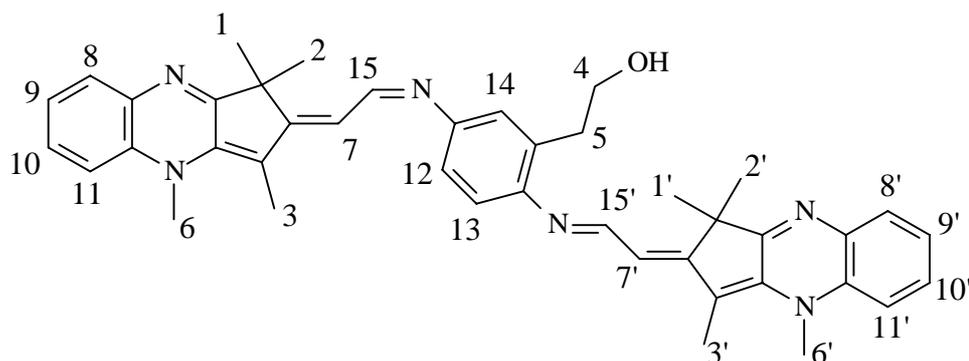
UV/Vis:

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 485 (4,71), 632 (4,74) (CHCl_3)

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 502 (4,69), 636 (4,82) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

696 (0,5) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 695 (1) $[\text{M}]^+$, 482 (15), 263 (11), 250 (28), 249 (100), 248 (12), 247 (16), 246 (10), 238 (19), 235 (20), 234 (26), 233 (35), 223 (31), 219 (23), 199 (40), 198 (20), 107 (14), 77 (13)



Versuch 17: Darstellung von 2-{2,5-Bis-[2-(1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylidenamino]-phenyl}-ethanol **57**

In einem 100 ml Kolben werden 500 mg (1,88 mmol) (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51** in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 111 mg (0,73 mmol) Betoxol (2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 30 g Magnesiumsulfat zum Entfernen des Reaktionswassers wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Hierbei verfärbt sich die Reaktionslösung intensiv dunkelblau. Es wird vom Magnesiumsulfat abfiltriert, dann wird der Ansatz am Rotationsverdampfer auf ein Zehntel seines ursprünglichen Volumens eingengt. Die verbleibende Lösung wird in eiskalten Diethylether eingetropf, wobei ein blauer Feststoff ausfällt. Es wird noch zweimal durch Lösen in Methanol und Ausfällen in Diethylether umgefällt.

Ausbeute: 160 mg (0,27 mmol), 37 % der Theorie

M = 648,85 g/mol

Schmelzpunkt: > 300 °C

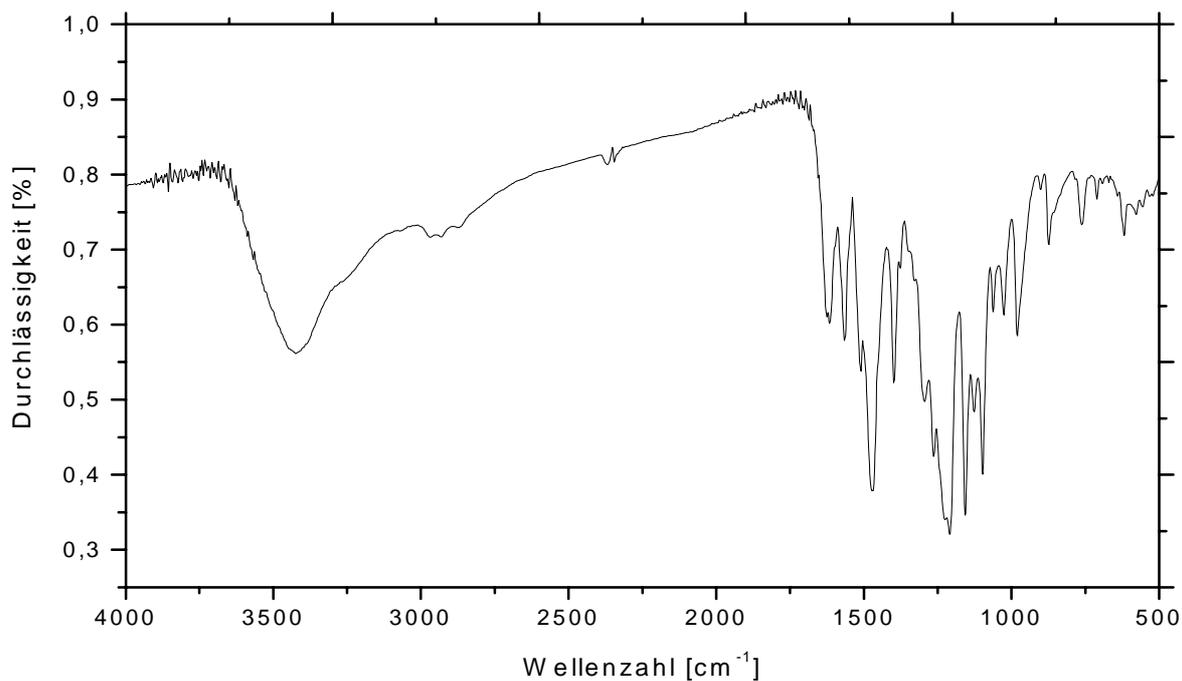


Abbildung 40: IR-Spektrum von **57** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400 - 3450 (s, O-H Valenz), 2830 (w, C-H Valenz), 1616 (s, C=N Valenz) 1566 u. 1510 u. 1486 (s, C=C Valenz arom. und C=C Valenz aliph.), 1398 (m, C-H Deform.), 716 u. 710 (C-H Deform. arom.)

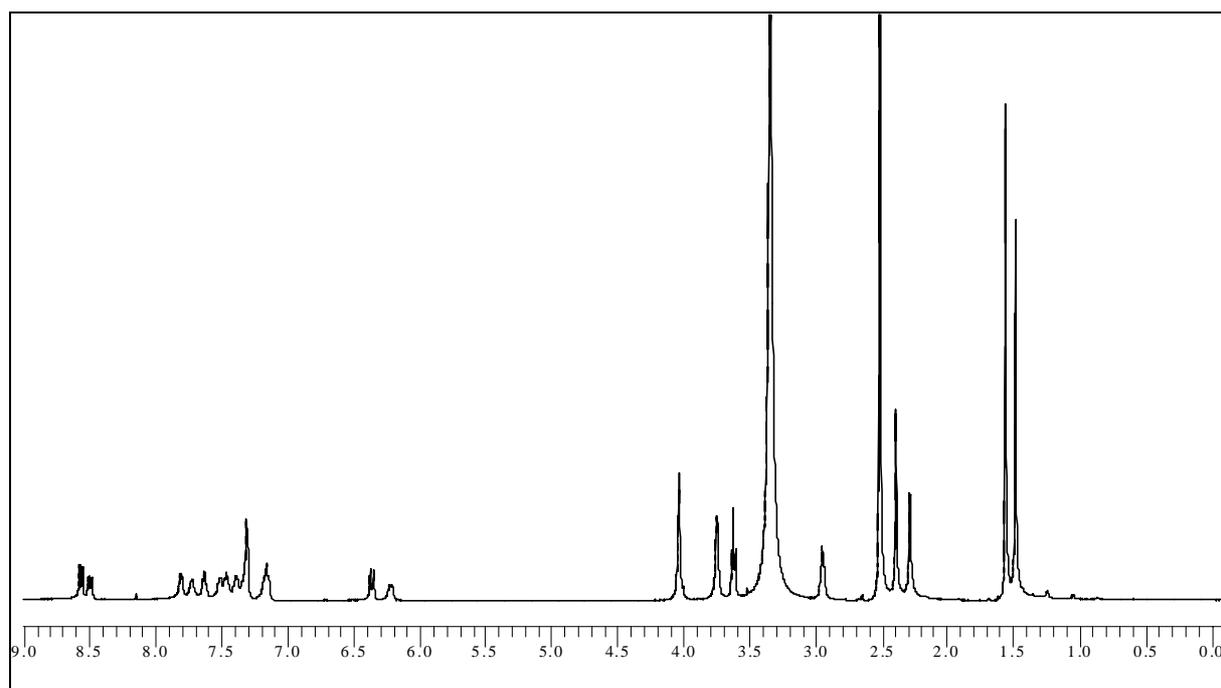


Abbildung 41: ^1H -NMR Spektrum von **57** (Methanol- d_4 /TMS, 300 Mhz)

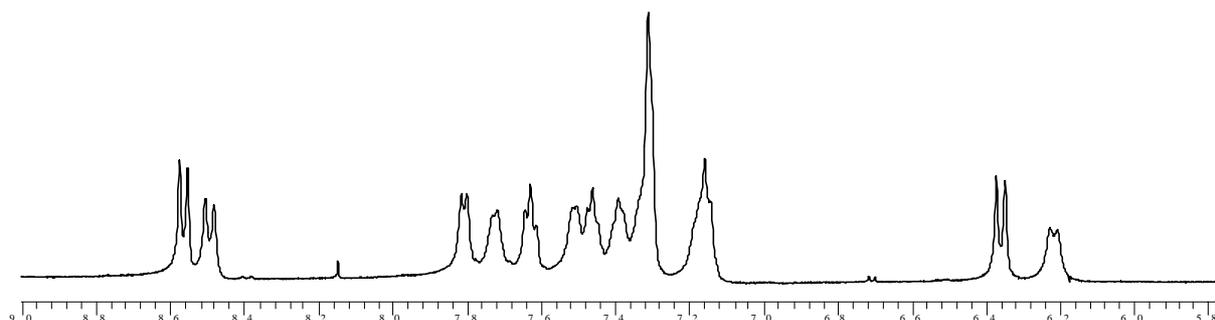


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **57** $^1\text{H-NMR}$

Tabelle 35: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **57** (Methanol- d_4 /TMS, 300 Mhz)

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität	Multiplizität und Kopplungen
1,64	1 und 2	6 H	s
1,66	1' und 2'	6 H	s
2,28	3	3 H	s
2,40	3'	3 H	s
2,95	4	2 H	tr v d
3,63 - 3,61	5	2 H	tr
3,75	6	3 H	s
4,03	6'	3 H	s
6,21- 6,23	7	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 11,4 \text{ Hz}$
6,35 - 6,37	7'	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 11,7 \text{ Hz}$
7,14 - 7,81	8 - 11,8' - 11',12 - 14	11 H	m
8,48 - 8,51	15	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 11,7 \text{ Hz}$
8,55 - 8,57	15'	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 11,4 \text{ Hz}$

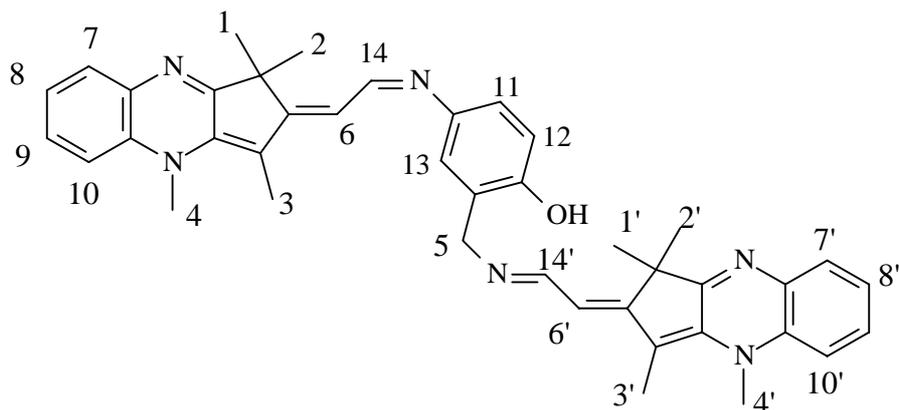
UV/Vis

λ_{max} [nm] (log ϵ) =506 (4.45), 628 (4.63)

(EtOH):

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

651 (11) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 650 (22) $[\text{M}]^+$, 649 (28) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 613 (12), 462 (11), 461 (27), 460 (100), 444 (11), 443 (18), 442 (33), 426 (10), 424 (22), 401 (11), 400 (9)



Versuch 18: Darstellung von 4-[2-(1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-en-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylidenamino]-2-[2-(1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-4H-3-en-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-ethylidenamino-methyl]-phenol **58**

In einem 100 ml Kolben werden 500 mg (1,88 mmol) (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta[b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51** in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 101 mg (0,73 mmol) Oxamitol (4-Amino-2-aminomethyl-phenol) und 30 g Magnesiumsulfat zum Entfernen des Reaktionswassers wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsulfats wird der Ansatz am Rotationsverdampfer auf ca. ein Zehntel seines ursprünglichen Volumens eingengt und der Rest in kalten Diethylether eingetropt. Hierbei fällt ein dunkelvioletter Feststoff aus. Es wird noch zweimal durch Lösen in wenig Methanol und ausfällen in Diethylether umgefällt.

Ausbeute: 210 mg (0,33 mmol) 45 % der Theorie

M = 634,85 g/mol

Schmelzpunkt: 241 - 243 °C

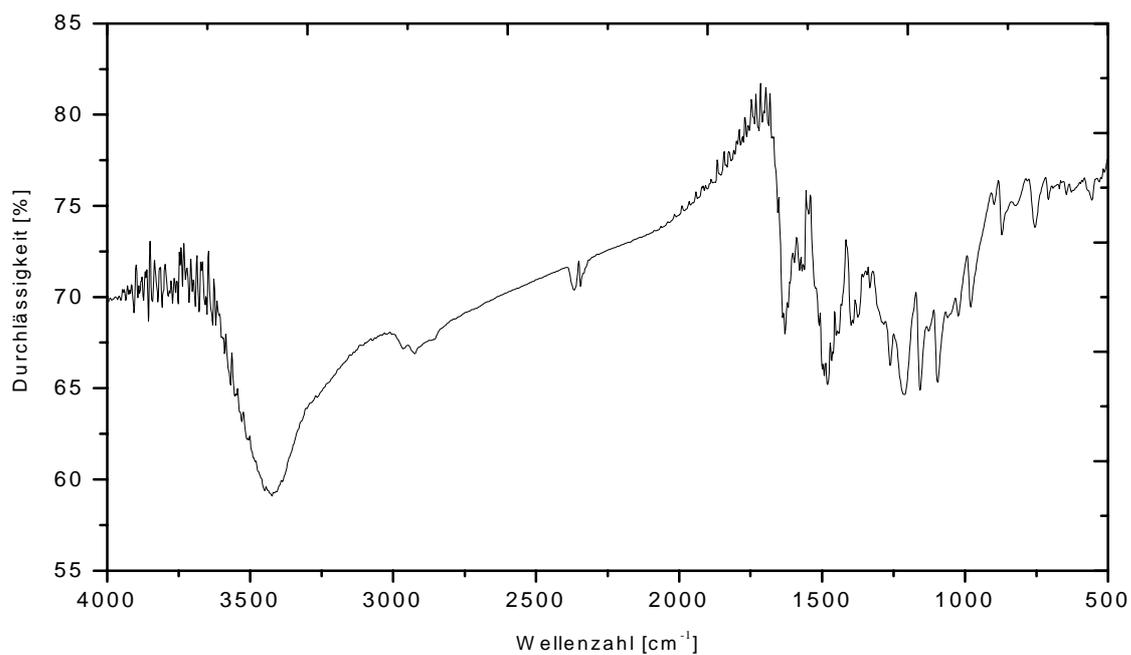


Abbildung 43: IR-Spektrum von **58** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 - 3380 (s, O-H Valenz), 2810 (w, C-H Valenz), 1630-1600 (s, C=N Valenz), 1561 u. 1482 (C=C Valenz arom. u. C=C Valenz aliph.), 1399 (C-H Deform.), 872 u. 755 (C-H Deform.arom.)

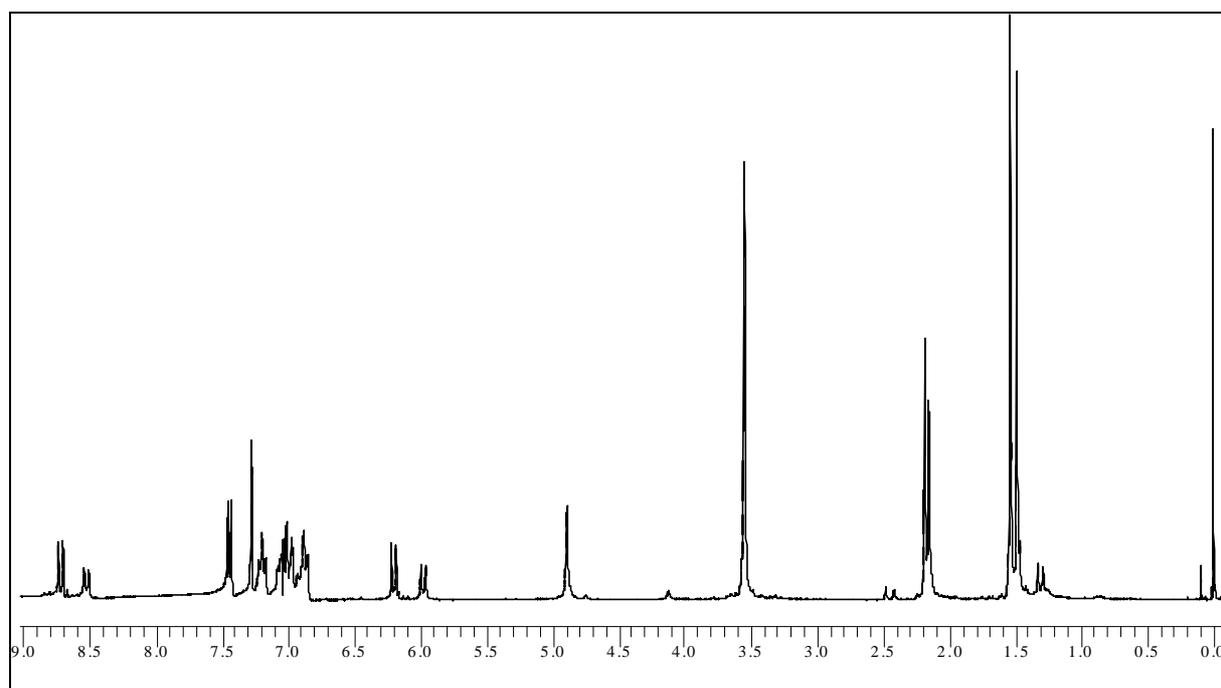


Abbildung 44: ^1H -NMR Spektrum von **58** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz)

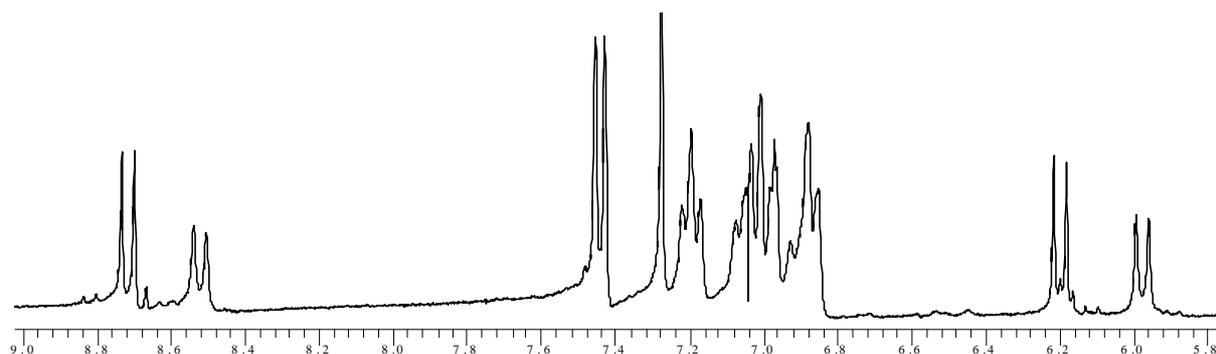


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **58** von 5,8 bis 8,9 ppm

Tabelle 36: Zuordnung der ^1H -NMR Signale von **58** (CDCl_3/TMS , 300 Mhz)

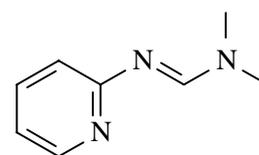
chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität	Multiplizität und Kopplung
1,49	1 und 2	6 H	s
1,54	1' und 2'	6 H	s
2,15	3	3 H	s
2,18	3'	3 H	s
3,55	4, 4'	6 H	s
4,89	5	2 H	s
5,96 - 6,00	6	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 10,1$ Hz
6,18 - 6,21	6'	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz
6,85 - 7,45	7 - 10, 7' - 10', 11, 12, 13	11 H	m
8,50 - 8,53	14	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 10,1$ Hz
8,70 - 8,73	14'	1 H	d, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz

UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 440 (4.66), 571 (5.00) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

636 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 635 (4) $[\text{M}]^+$, 634 (2) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 308 (21), 307 (100), 290 (15), 289 (63), 212 (20), 211 (10)



Versuch 19: Darstellung von N,N-Dimethyl-N'-(2-pyridyl)-formamidin **65**

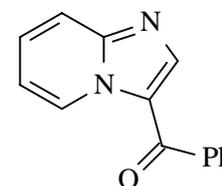
Es werden 23,7 g (0,250 mol) 2-Aminopyridin zusammen mit 25,0 g (0,230 mol) N,N-Dimethylformamididimethylacetal (DMFDMA) in 70 ml Methanol für fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 27,5 g (0,18 mol) 72 % der Theorie Literatur^[67, 68]: 91 % der Theorie

Sdp. 60 °C (0,03 mbar) Literatur: 70 - 75 °C (0,05 mbar)

$n_D^{20} = 1,6130$ Literatur $n_D^{20} = 1,6133$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 20: Darstellung von 3-Benzoyl-imidazo [1,2-a] pyridin **64**

In einem 250 ml Kolben werden 19,0 g (0,130 mol) N,N-Dimethyl-N'-(2-pyridyl)-formamidin **65** zusammen mit 28,4 g (0,140 mol) 2-Bromaceton in 100 ml Methanol für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich gelb. Anschließend wird das Methanol am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, der verbleibende Rückstand wird in Essigsäureethylester umkristallisiert. Nach dem Auflösen des Feststoffes in Essigsäureethylester fällt direkt nach dem Erkalten eine dunkelgelbes viskoses Öl an, von welchem die überstehende Lösung dekantiert wird. Die abdekantierte Lösung wird übers Wochenende im Kühlschrank aufbewahrt, das Produkt fällt in hellbeigen, kristallinen Nadeln aus. Es wird noch zweimal nach derselben Methode umkristallisiert.

Ausbeute. 5,8 g (0,026 mol) 23 % der Theorie Literatur^[67]: 16 % der Theorie

$M = 222,17 \text{ g/mol}$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3115 \text{ u. } 3077\text{-}3027 \text{ (m, =C-H Valenz), } 1617 \text{ (s, C=O Valenz), } 1575 \text{ u. } 1509 \text{ (s, C=C Valenz arom.), } 885 \text{ u. } 767 \text{ u. } 720 \text{ (s, C-H Deform. arom.)}$

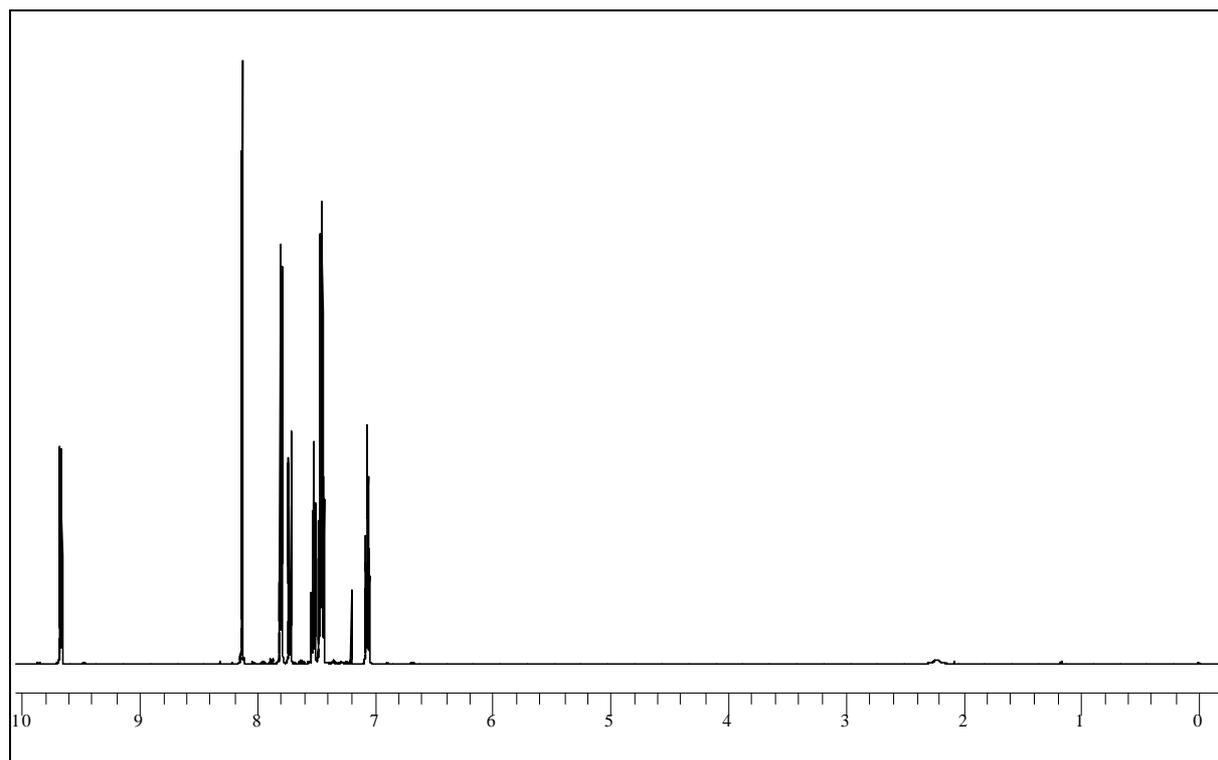


Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ von **59** (CDCl_3 , 500 MHz)

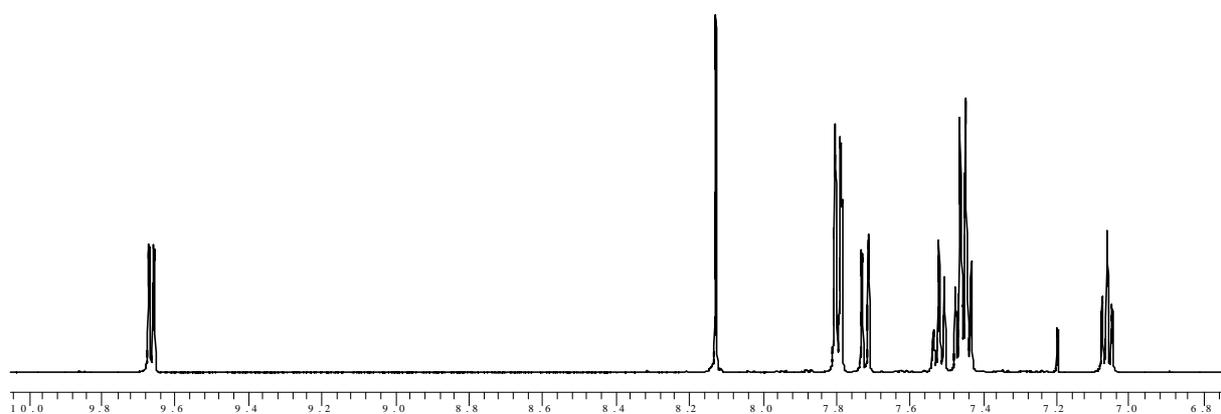


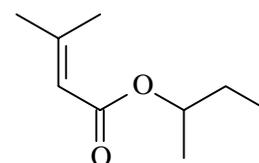
Abbildung 47: Ausschnitt aus dem Aromatenteil von **59** (CDCl_3 , 500 MHz)

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **59** (CDCl_3 , 500 MHz):

δ [ppm] = 7.04 - 7.07 (m, 1 H, arom.), 7.43 - 7.53 (m, 4 H, arom.), 7.71 - 7.73 (d, 1 H, arom.), 8.13 (s, 1 H, arom.), 9.66 - 9.67 (d, 1 H, arom.)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

223 (16) $[M+H]^+$, 222 (100), $[M]^+$, 221 (55) $[M-H]^+$, 194 (13), 145 (74), 105 (12), 90 (17), 77 (28), 32 (15)

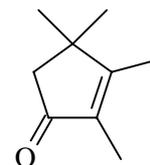


Versuch 21: Darstellung von 3-Methyl-2-butenäure-(2'-butylester) **38**

In einem mit Wasserabscheider versehenen 2 l Einhalskolben werden 200 g (2,00 mol) käufliche 3,3-Dimethylacrylsäure und 148 g (2,00 mol) 2-Butanol in 540 ml Benzol gelöst, 7 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und solange unter Rückfuß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abscheidet (ca. 72 Stunden). Das erkaltete Reaktionsgemisch wäscht man zweimal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der hellgelbe Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält das Produkt bei einer Übergangstemperatur von 68°C (13 Torr) als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute:	235,3 g (1,50 mol), 77% der Theorie	Literatur ^[54, 95] : 80% der Theorie
Sdp.	68°C / 13 Torr	68 - 70 °C/ 12 Torr
n_D^{20} :	1,4383	

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

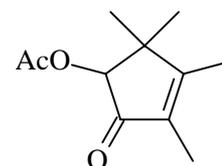


Versuch 22: Darstellung von 2,3,4,4-Tetramethyl-2-cyclopenten-1-on **39**

Unter kräftigem Rühren werden 1 kg Polyphosphorsäure (PPA) in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer mit Stahlrührwelle und Tropftrichter bestückten 2 l Dreihalskolben auf 120°C Ölbadtemperatur erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten werden 200 g (1,28 mol) 3-Methyl-2-butensäure-(2'-butylester) **82** hinzugetropft und anschließend noch eine Stunde nachgerührt. Das Heizbad wird entfernt und der noch heiße Kolben bei abgestelltem Rührer mit gestoßenem Eis auf 2/3 seines Volumens aufgefüllt. Es wird wieder angerührt und mit Eiswasser auf ca. 1,7 l aufgefüllt. Die Lösung wird mit festem Ammoniumchlorid gesättigt und anschließend fünfmal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 200 ml zehnpozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der dunkelbraune Rückstand fraktioniert destilliert und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit bei einer Übergangstemperatur von 70 °C (5 Torr) erhalten.

Ausbeute:	87 g (0,63 mol), 49% der Theorie	Literatur ^[54, 95] : 40% der Theorie
Sdp.:	70°C / 5 Torr	84 °C/ 14 Torr
n_D^{20} :	1,4727	

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 23: Darstellung von 5-Acetoxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on **84**

Unter Stickstoffatmosphäre werden in einem 2 l Dreihalskolben 385 g (0,87 mol) Blei(IV)-acetat in 1,3 l absolutem Toluol vorgelegt und unter Rühren mit einem KPG-Rührer erwärmt. Bei einer Temperatur von 80°C tropft man nun rasch 100 g (0,73 mol) 2,3,4,4,-Tetramethyl-

cyclopent-2-en-1-on **83** zum Oxidationsmittel und erhitzt anschließend sechs Stunden unter Rückfluß. Vom voluminös ausfallenden Blei(II)acetat filtriert man noch heiß über einen Büchnertrichter ab und wäscht den Filtrückstand bis zur Farblosigkeit mehrfach mit Diethylether aus. Die vereinigten organischen Filtrate werden zweimal mit je 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, die wässrige Phase wird zweimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm Vigreuxkolonne destilliert. Bei Übergangstemperaturen bis zu 60°C (0,8 Torr) gewinnt man nicht umgesetztes Cyclopentenon zurück. Man erhält das Acyloinacetat bei einer Übergangstemperatur von 93 - 96°C (1 Torr).

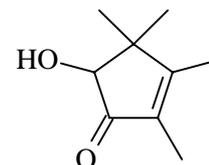
Ausbeute: 72 g (0,42 mol) , 49% der Theorie

Literatur ^[54] : 49% der Theorie

Sdp: 75 °C/ 0,01mbar

93 °C/ 0.78 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur ^[62] angegebenen überein.



Versuch 24: Darstellung von 5-Hydroxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on **85**

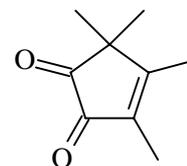
Eine Lösung von 60,0 g (0,300 mol) 5-Acetoxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on **84** in 400 ml Methanol wird unter Stickstoffatmosphäre in einem 2 l Dreihalskolben vorgelegt und mit Eis gekühlt. In der Kälte tropft man innerhalb von 20 Minuten 300 ml 1 N Natriumhydroxidlösung zu und rührt das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 70 ml 0,5 N Schwefelsäurelösung wird das Reaktionsgemisch auf einen pH-Wert von ca. 6 gebracht. Es wird mit 500 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und schließlich viermal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein braungelbes Öl, welches im Ölpumpenvakuum über ein 30 cm Vigreuxkolonne destilliert

wird. Bei einer Übergangstemperatur von 62 - 64°C (0,4 Torr) erhält man das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 32.4 g (0.207 mol), 68% der Theorie Literatur ^[54]: 69% der Theorie

Sdp.: 62 - 64°C / 0,4 Torr 60°C / 0,4 Torr

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur ^[62] angegebenen überein.



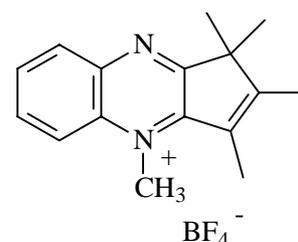
Versuch 25: Darstellung von 2,3,4,4-Tetramethyl-2-cyclopenten-1,2-dion **80**

Eine Lösung von 30,0 g (0,200 mol) 5-Hydroxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on **85** in 200 ml Eisessig wird in einem 500 ml Rundkolben auf 80°C erwärmt, bevor man sie unter Rühren mit 65,0 g (0,170 mol) Wismut(III)oxid versetzt. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Reaktionsgemisch nun weitere acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die mit der Abscheidung elementaren Wismuts einhergehende Trübung des Ansatzes zeigt den Umsatz des Oxidans an. Nach Beendigung der Reaktion wird noch heiß vom ausgefallenen grauen Niederschlag abgesaugt und der Filtrückstand mit Eisessig nachgewaschen. Die Filtrate werden am Rotationsverdampfer scharf eingeeengt; der anfallende ölige Rückstand wird mit 700 ml Diethylether aufgeköcht. Nach Abnutschen vom unlöslichen Wismut(III)acetat wird das Filtrat erneut vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Bei einer Übergangstemperatur von 73°C (0,6 Torr) erhält man das Diketon als intensiv oranges Öl, welches schon am Kühlfinger in seiner farblosen Enolform auskristallisieren kann.

Ausbeute: 25,0 g (0,164 mol), 84% der Theorie Literatur ^[54]: 95% der Theorie

Sdp.: 73°C / 0,6 Torr 73°C / 0,6 Torr

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



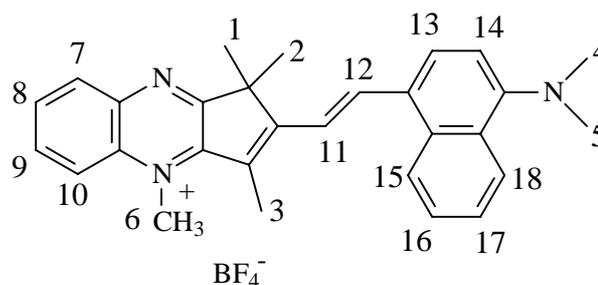
Versuch 26: Darstellung von 1,1,2,3,4,-Pentamethyl-1H-cyclopenta[b]chinoxalinium-tetrafluorborat **86**

In einem 250 ml Kolben werden 4,00 g (32,7 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin und 4,98 g (32,7 mmol) 3,4,5,5-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1,2-dion **76** in 100 ml Methanol gelöst und mit 25 ml 32%iger Tetrafluorborsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung in eiskalten Diethylether eingetropft, wobei ein beiger Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird nochmals in Methanol aufgenommen und durch Eintropfen in kalten Diethylether ausgefällt.

Ausbeute: 4,20 g (12,9 mmol), 39% der Theorie

M = 326,14 g/mol

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur ^[75] angegebenen überein.



Versuch 27: Darstellung von 2-(4'-N,N-Dimethylaminophenyl-styryl)-1,1,3,4-tetramethyl-1,2-dihydro-2-en-cyclopenta[b]chinoxaliniumtetrafluorborat **91**

Es werden 500 mg (1,53 mmol) 1,1,2,3,4,-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-tetrafluorborat **86** und 305 mg (1,53 mmol) 4-N,N-Dimethylaminonaphtaldehyd in 50 ml absolutem Acetanhydrid für 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird in eiskalten Diethylether eingetropft. Es fällt ein blauschwarzer Feststoff aus. Der ausgefallene Feststoff wird in heißem Ethanol gelöst, die Flüssigkeit wird abgesaugt und am

Rotationsverdampfer auf ein Fünftel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Die verbleibende Flüssigkeit wird in kaltes Hexan eingetrofft. Das Produkt wird anschließend aus Ethanol/Hexan (5:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 349 mg (0,76 mmol) 50 %

M = 507.38 g/mol

Schmelzpunkt: >300 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (w, =C-H Valenz), 2953 u. 2869 - 2780 (w, C-H Valenz), 1577 u. 1508 (w, C=C Valenz arom.), 1469 (m, C-H Deform.), 767 (s, C-H Deform. arom.)

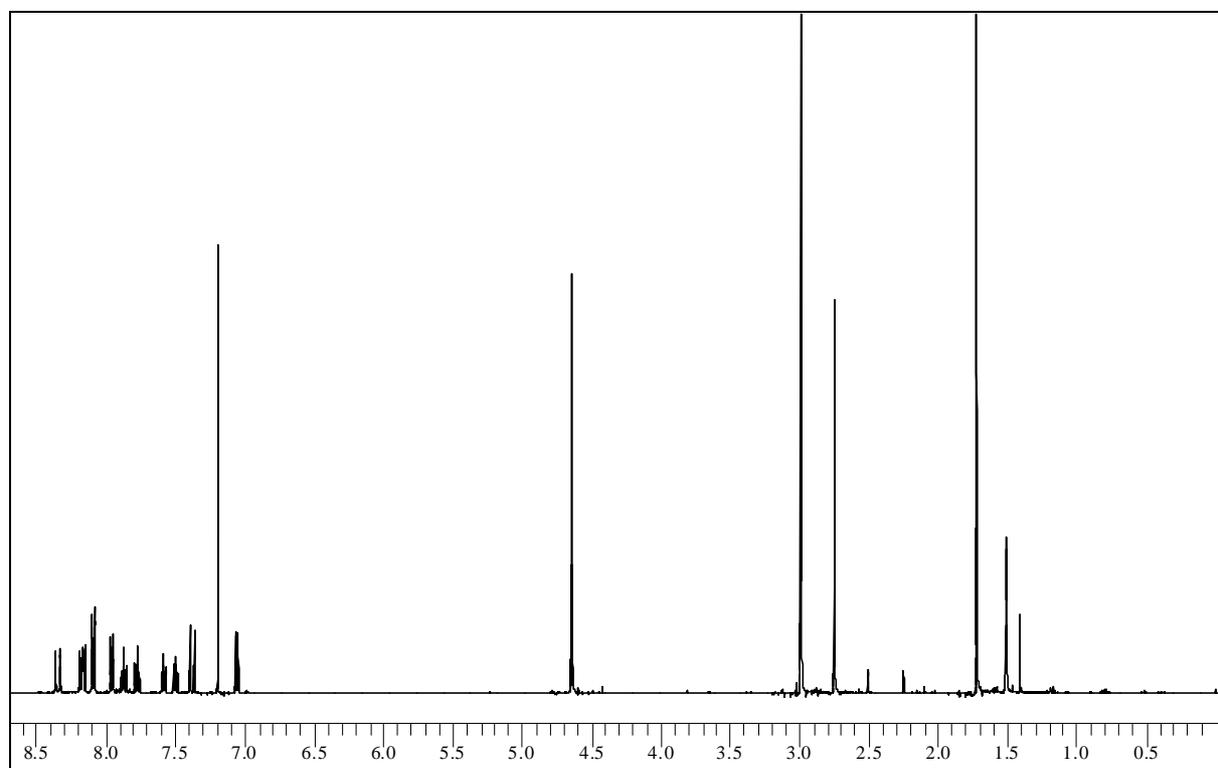


Abbildung 48: ¹H-NMR von **91** in CDCl₃ (500 MHz)

Zuordnung der ¹H-NMR Signale von **91** (CDCl₃, 500 Mhz):

δ [ppm] = 1,72 (s, 6H, Nr. 1 und 2), 2,75 (s, 3 H, Nr. 3), 2,97 (s, 6 H, Nr. 4 und 5), 4,64 (s, 3 H, Nr. 6), 7,06 - 7,05 (d, 1 H, Nr.7 oder 10, ³J_{HH} = 8.2 Hz), 7,36 - 7,39 (d, 1 H, Nr. 11 oder 12, ³J_{HH} = 15.8 Hz), 7,47 - 7,60 (m, 2 H, Nr. 8 und 9), 7,73 - 7,79 (m, 1 H, Nr. 15 oder 18), 7,83 - 7,88 (m, 1 H, Nr. 16 oder 17), 7,95 - 7,96 (d, 1H, Nr. 7 oder 10, ³J_{HH} = 8.2 Hz), 8,01 - 8,10

(2×d, 2 H, Nr. 13 und 14, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$), 8.15 - 8.18 (m, 2 H, Nr. 15 oder 18 u. 16 oder 17), 8.33 - 8.36 (d, Nr. 11 oder 12, $3J_{\text{HH}} = 15.8 \text{ Hz}$)

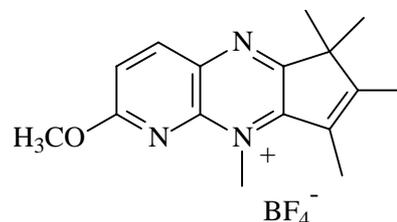
UV/Vis

λ_{max} [nm] (log ϵ) = 608 (4.54) (CHCl₃)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

421 (18) [M+H]⁺, 420 (51) [M]⁺, 165 (14), 152 (17), 136 (30), 115 (14), 107 (23), 106 (11), 105 (18), 91 (23), 90 (37), 89 (81), 87 (14), 86 (12), 79 (17), 78 (34), 77 (75), 76 (20), 75 (36), 74 (45), 65 (23), 64 (22), 63 (91), 62 (50), 61 (18), 53 (13), 52 (23), 51 (91), 50 (100)

Elementaranalyse:	C ber. 68.65 %	H ber. 5.96 %	N ber. 8.28 %
	C gef. 67.10 %	H gef. 5.86 %	N gef. 7.81 %



Versuch 28: Darstellung von 6-Methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta-[b]naphthalenium-tetrafluoroborat **93**

Es werden 2,00 g (8,8 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-Methoxy-pyridin*2HCl zusammen mit 1,36 g (8,8 mmol) 3,4,5,5-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1,2-dion **76** in 50 ml Methanol und 9 ml 32%iger Tetrafluorborsäure 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbbraune Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Es wird zweimal in Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 g (4,43 mmol), 50% der Theorie

M (Kation) = 270,36 g/mol M (gesamt) = 357,16 g/mol

Schmelzpunkt: >300 °C

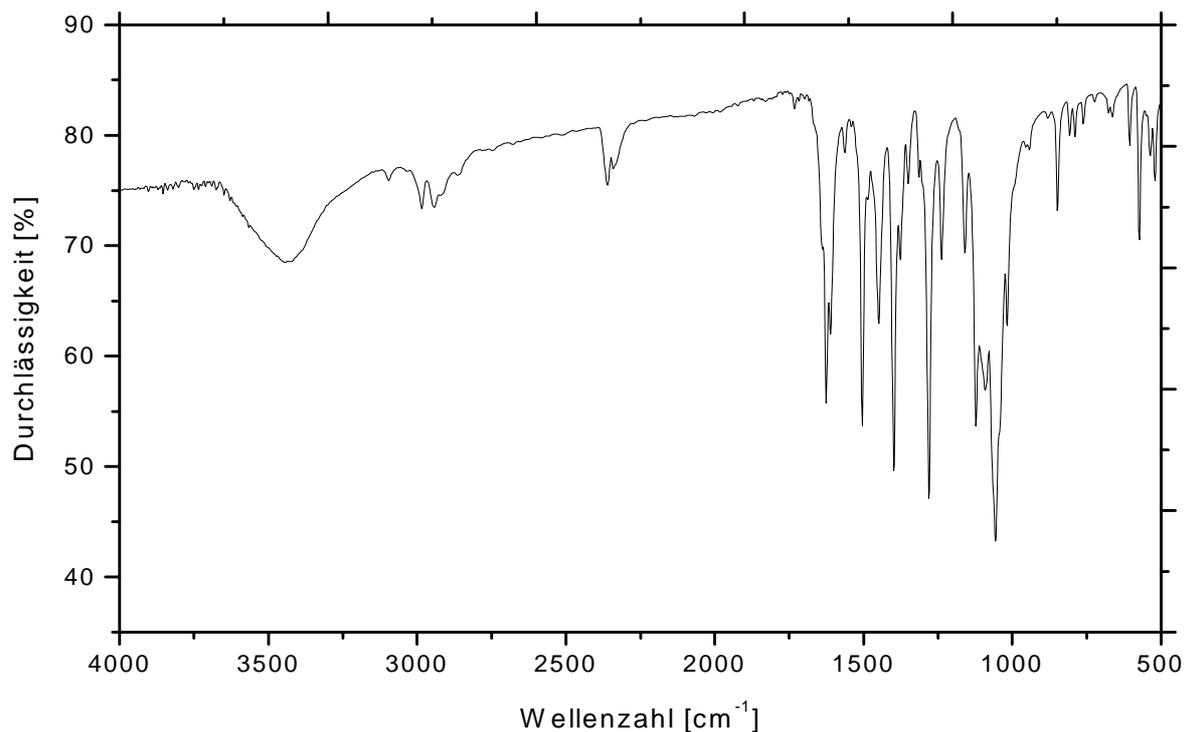


Abbildung 49: IR-Spektrum von **93**

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3090 (w, =C-H Valenz), 2980 u. 2940 (w, C-H Valenz), 1625 u. 1611 (s, C=N Valenz, C=C Valenz arom.), 1505 (s, C=C Valenz), 1449 u. 1398 (s, C-H Deform.), 1056 (s, C-O-C Ether), 848 u. 808 u. 750 (m, C-H Deform. arom.)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum: siehe Hauptteil Abbildung 14

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum Aceton- d_6 (300 MHz):

δ [ppm] (Zuordnung): 9.45 (Nr. 3), 10.93 (Nr. 4), 19.56 (Nr. 1 oder 2), 21.01 (Nr. 1 oder 2), 28.82, 38.40 (Nr. 5), 51.19, 56.16 (Nr. 6), 120.62 (Nr. 7 oder 8), 132.20, 138.68, 142.28 (Nr. 7 oder 8), 159.64, 160.33, 165.68, 197.56

Die acht nicht zugeordneten Signale entsprechen den acht olefinischen bzw. aromatischen C-Atomen, die nicht durch H-Atome substituiert sind.

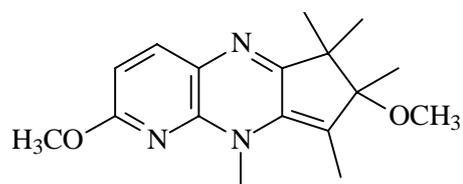
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 236 (4,20), 376 (4,05) (MeOH)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

271 (23) [M+H]⁺, 270 (100) [M]⁺, 269 (5) [M-H]⁺, 255 (13), 254 (15), 154 (15), 136 (13), 89 (15), 77 (17), 63 (13), 51 (14), 50 (12)

Elementaranalyse:	C ber. 53,80 %	H ber. 5,64 %	N ber. 11,77 %
	C gef. 53,70 %	H gef. 5,75 %	N gef. 11,57 %



Versuch 29: Darstellung von 2,6-Dimethoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1,2-dihydro-3-en-4H-4,5,9-triaza-cyclopenta[b]naphthalen **94**

In einem 100 ml Zweihalskolben wird unter Schutzgasatmosphäre aus 500 mg (21,80 mmol) Natrium und 50 ml Methanol (abs.) eine Natriummethanolatlösung hergestellt. Hierzu gibt man 1000 mg (2,80 mmol) 6-Methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta[b]naphthalenium-tetrafluoroborat **93** und erhitzt für eine Stunde unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 g Eis gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, dann wird viermal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand auf Kieselgel 60 säulenchromatographisch mit Methanol als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als hellgelbe Fraktion, die eine gelbgrüne Fluoreszenz besitzt, eluiert, man erhält ein hochviskoses Öl.

Ausbeute: 570 mg (1,89 mmol), 68% der Theorie

M = 301,39 g/mol

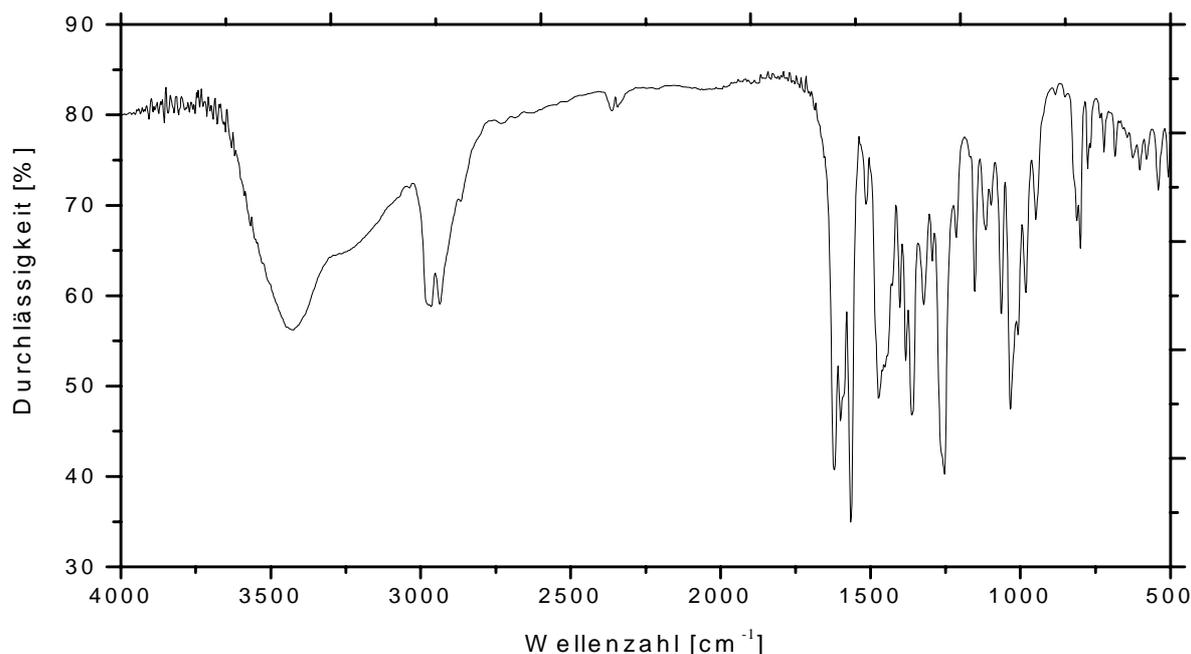


Abbildung 50: IR-Spektrum von **94**

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3424 (feuchtes KBr), 3010 (w, =C-H Valenz), 2960 u. 2940 (s, C-H Valenz), 1621 u. 1600 (s, C=N Valenz u. C=C Valenz arom.), 1560 (s, C=C Valenz aliph.), 1470 (s, C-H Deform.), 1250 (s, =C-O-C Ether), 1030 (s, C-O-C Ether), 800 u. 775 (C-H Deform. arom.)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum: siehe Hauptteil Abbildung 15

^{13}C -Spektrum CDCl_3/TMS (300 Mhz):

δ [ppm] (Zuordnung): 8.88 (Nr. 3), 10.96 (Nr. 1 oder 2), 18.55 (Nr. 1 oder 2), 23.18 (Nr. 5 oder 6), 28.99 (Nr. 5 oder 6), 51.63 (Nr. 7), 52.46, 53.49, 98.19 (Nr. 8 oder 9), 121.70, 129.04, 137.02 (Nr. 8 oder 9), 148.25, 155.90, 161.36, 164.07

Die acht nicht zugeordneten Signale entsprechen den acht C-Atomen, welche nicht durch H-Atome substituiert sind.

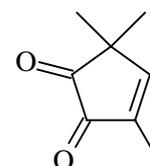
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 358 (4,17) (CHCl_3)

Massenspektrum 70 eV EI m/e (%):

302 (4) [M+H]⁺, 301 (19) [M]⁺, 287 (11), 286 (55), 271 (23), 270 (100), 265 (11), 255 (32),
254 (19), 240 (16), 32 (18), 31 (12)

Elementaranalyse:	C ber. 67,75 %	H ber. 7,69 %	N ber. 13,94 %
	C gef. 67,13 %	H gef. 7,42 %	N gef. 14,32 %



Versuch 30: Darstellung von 3,5,5-Trimethyl-3-cyclopenten-1,2-dion **96**

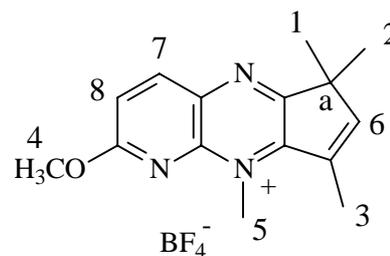
In einem 1 l Einhalskolben werden 54,0 g (0,430 mol) 2,4,4-Trimethyl-2-cyclopentenon **35** und 49,0 g (0,430 mol) Selendioxid in 400 ml Eisessig für vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert noch heiß vom ausgefallenen, schwarzen Selen ab. Die Essigsäure wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, es bleibt eine rot-braune, teilweise fest werdende Masse zurück, die in eine Kristallisierschale gegossen und über Nacht stehen gelassen wird. Zweimalige Umkristallisation in Diethylether ergibt das Produkt in Form eines hellorange, kristallinen Pulvers.

Ausbeute: 11,8 g (0,090 mol) 20 % der Theorie

Literatur^[78b]: 45% der Theorie

Schmelzpunkt: 81 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 31: Darstellung von 6-Methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta[b]naphthalenium-tetrafluoroborat **97**

Es werden 1,00 g (4,4 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-Methoxy-pyridin*2HCl zusammen mit 0,61 g (4,4 mmol) 3,5,5-Trimethyl-cyclopent-2-en-1,2-dion **96** in 50 ml Methanol und 5 ml 32%iger Tetrafluorborsäure 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbbraune Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Es wird zweimal in wenig Aceton umkristallisiert. Das Produkt fällt in Form eines hellgrünen, kristallinen Feststoffes an.

Ausbeute: 150 mg (0,4 mmol), 10 % der Theorie

M (Kation) = 256,33 g/mol

M (gesamt) = 343,13 g/mol

Schmelzpunkt = 275 °C

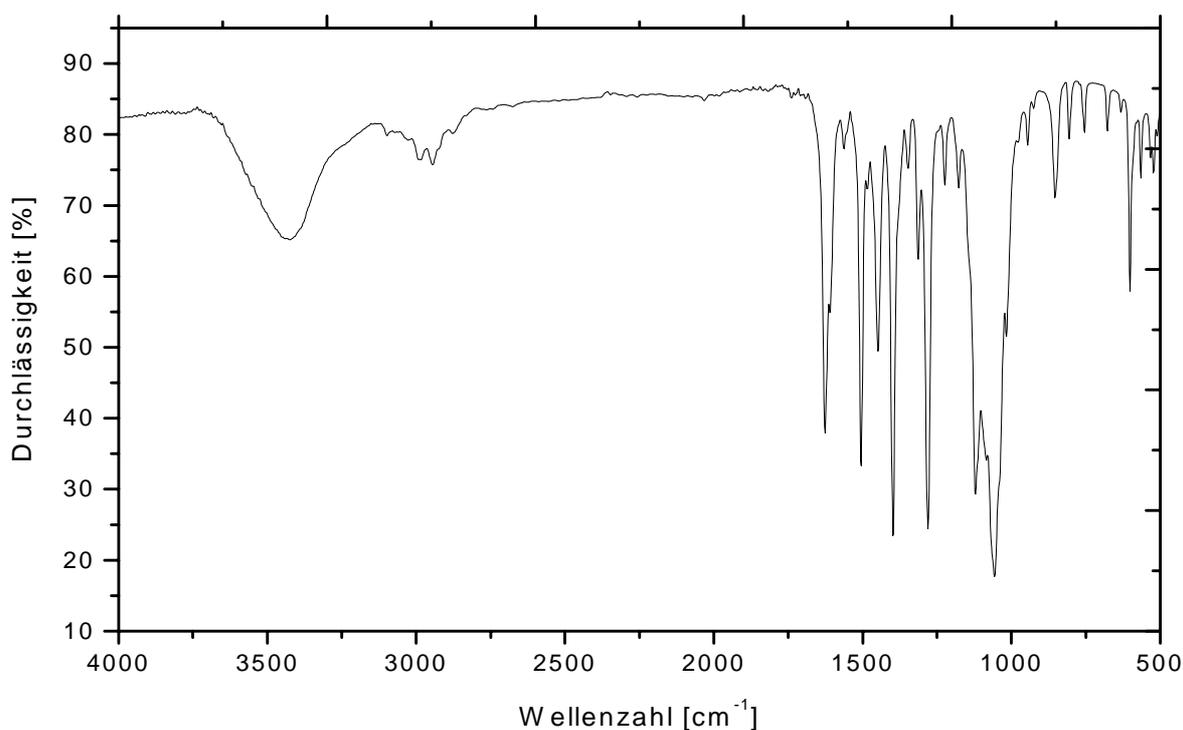


Abbildung 51: IR-Spektrum von **97** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] =2940 (s, C-H Valenz), 1626 (s, C=N Valenz u. C=C Valenz) 1595 (s, C=C Valenz), 1397 (s, C-H Deform), 1121 u. 1057 (s, C-O-C Ether), 854 u. 806 u. 755 (m, C-H Deform. arom.)

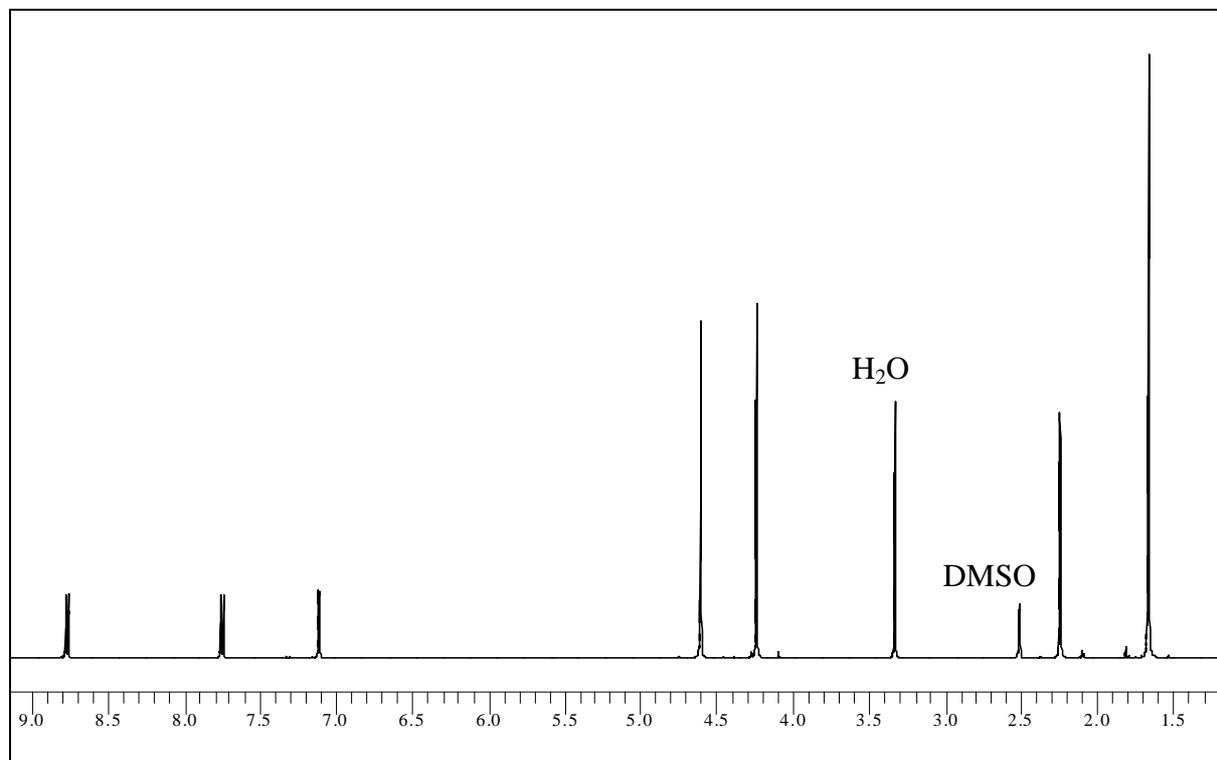


Abbildung 52: ¹H-NMR Spektrum von **97** DMSO (500 MHz)

Tabelle 37: Zuordnung der ¹H-NMR Signale von **97**

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität	Multiplizität und Kopplung
1,66	1 und 2	6 H	s
2,24	3	3 H	s
4,27	4	3 H	s
4,60	5	3 H	s
7,11	6	1 H	s
7,74 - 7,76	7 oder 8	1 H	d, ³ J _{HH} = 8,7 Hz
8,76 - 8,77	7 oder 8	1 H	d, ³ J _{HH} = 8,7 Hz

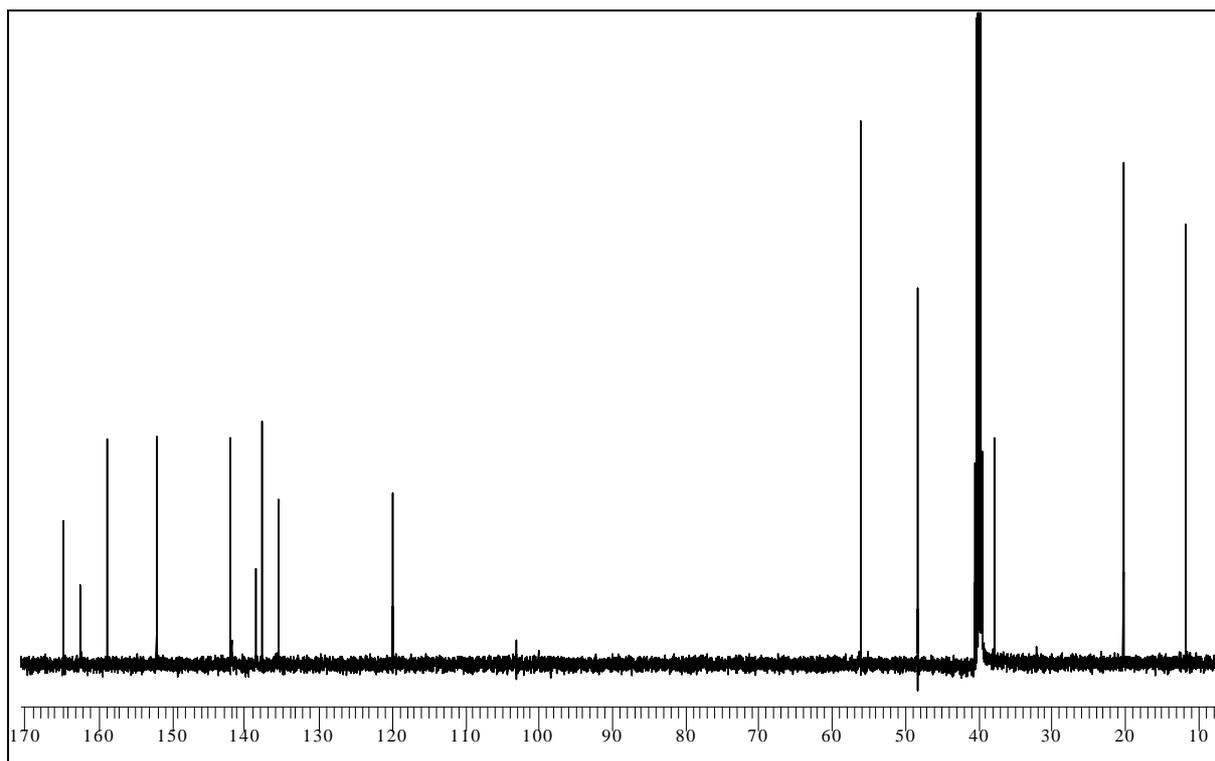


Abbildung 53: ^{13}C -Spektrum von **97** DMSO- d_6 (500 MHz)

Zuordnung der ^{13}C -Signale:

δ [ppm] (Zuordnung) = 11.70 (1 C, Nr. 3), 20.12 (2 C, Nr. 1 und 2), 37.78 (1 C, Nr. 4), 48.21 (1 C, Nr. a), 55.92 (1 C, Nr. 5), 119.75 (1 C, Nr. 7 oder 8), 135.30 (1 C, Nr. 6), 137.59, 138.45, 141.86 (1 C, Nr. 7 oder 8), 152.00, 158.71, 162.37, 164.74

Die sechs nicht zugeordneten Signale entsprechen den sechs C-Atomen, welche nicht durch H-Atome substituiert sind.

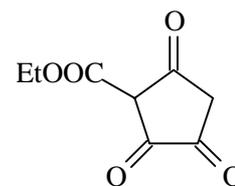
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 388 (4,11) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

257 (13) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 256 (55) $[\text{M}]^+$, 255 (2) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 155 (24), 154 (100), 139 (12), 138 (31), 137 (57), 136 (71), 120 (12), 107 (28), 105 (11), 91 (13), 90 (20), 89 (33), 78 (16), 77 (43), 65 (11), 63 (17), 51 (21), 50 (15)

Elementaranalyse:	C ber. 52,5 %	H ber. 5,28 %	N ber 12,25 %
	C gef. 51,92 %	H gef. 5,32 %	N gef. 12,24 %



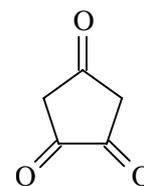
Versuch 32: Darstellung von 3-Carbethoxy-1,2,4-cyclopentanion **99**

Es werden 4,60 g (0,20 mol) Natrium in ca. 200 ml absolutem Ethanol gelöst. Durch vollständiges Abdestillieren des Ethanols stellt man ethanolfreies Natriumethanolat her. Hierzu werden unter Schutzgasatmosphäre 500 ml absolutes Toluol, 14,60 g (0,1 mol) Oxalsäurediethylester und 20,20 g (0,10 mol) Acetondicarbonsäurediethylester gegeben und die gesamte Mischung für zwei Stunden auf 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 450 ml eiskalte, 10-prozentige Schwefelsäure gegossen. Die Phasen werden getrennt. Danach wird die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der gelbliche Rückstand wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 5,20 g (0,03 mol), 28 % der Theorie Literatur ^[78]: 40 % der Theorie

Schmelzpunkt: 158 °C Literatur: 159 - 162

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 33: Darstellung von 1,2,4-Cyclopentantrion **100**

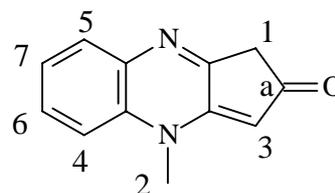
5,2 g (0,030 mol) des Monoesters **99** werden vorsichtig mit 150 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, hierbei setzt eine leichte Schaumbildung ein. Es wird langsam bis zum Rückfluß erhitzt. Man erhitzt so lange, bis am Blasenähler keine Bildung von CO₂ mehr zu beobachten ist. Danach wird die Salzsäure im Wasserstrahlvakuum vom Reaktionsansatz abdestilliert, wobei man einen hellbraunen Feststoff erhält. Der Rückstand wird bei 80 -120

°C im Ölpumpenvakuum bei 0,001 mbar sublimiert. Hierbei erhält man das Produkt in Form von weißen Kristallen.

Ausbeute: 1,5 g (0,010 mol), 45 % der Theorie Literatur^[78]: 62 % der Theorie

Schmelzpunkt: 174 °C Literatur: 172 - 173 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 34: Darstellung von 4-Methyl-1,2-dihydro-4H-cyclopenta [b]chinoxalin-2-on **101**

In einem 100 ml Kolben werden 544 mg (4,46 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin zusammen mit 500 mg (4,46 mmol) 1,2,4-Cyclopentantion **100** und 5 ml 32 % iger Tetrafluorborsäure in 50 ml Methanol für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen. Es wird auf Kieselgel 60 eine Säulenchromatographie mit dem ternären Laufmittelgemisch Essigsäureethylester/Hexan/Methanol 7:3:5 angeschlossen. Das Produkt wird als gellgelbe Fraktion, welche eine blaue Fluoreszenz aufzeigt, eluiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form eines hellgelben, voluminösen Feststoffes.

Ausbeute: 288 mg(1,45 mmol), 33 % der Theorie

M = 198,22 g/mol

Schmelzpunkt: 239 °C

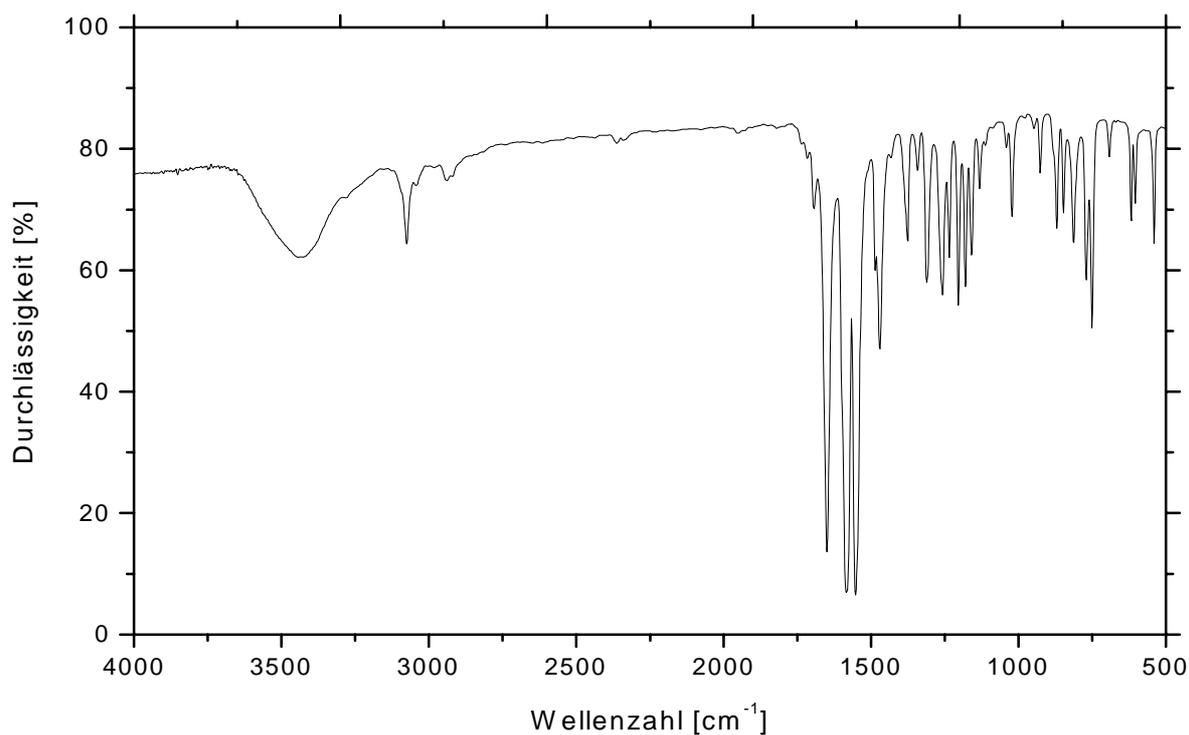


Abbildung 54: IR-Spektrum von (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3460 (m, O-H Valenz), 3075 (m, =C-H Valenz), 2939 (w, C-H Valenz), 1694 u. 1650 (s, C=O Valenz), 1584 u. 1553 (s, C=C Valenz u. C=N Valenz), 1486 u. 1479 (m, C-H Deform.), 870 u. 847 (m, C-H Deform arom.)

$^1\text{H-NMR}$ von **101** siehe Hauptteil Abbildung 22

$^{13}\text{C-NMR}$ CDCl_3/TMS (300 Mhz):

δ [ppm] (Zuordnung) = 34.13 (Nr. 2), 40.68 (Nr. 1), 102.36 (Nr. 3), 112.65 (Nr. 4 oder 7), 124.28 (Nr. 5 oder 6), 129.55 (Nr. 5 oder 6), 129.77 (Nr. 4 oder 7), 131.81, 135.81, 154.99, 162.70, 196.29 (Nr. a)

Die vier nicht zugeordneten Signale entsprechen den vier C-Atomen, die nicht durch H-Atome substituiert sind.

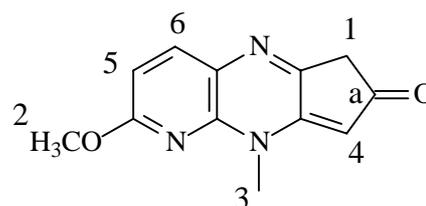
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 221 (4,38), 290 (4,26), 387 (4,17) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV EI m/e (%):

199 (14) [M+H]⁺, 198 (100) [M]⁺, 169 (49), 155(13), 129 (11), 117 (22), 102 (11), 32 (11)

Elementaranalyse:	C ber. 72,71 %	H ber. 5,08 %	N ber. 14,13 %
	C gef. 71,84 %	H gef. 5,28 %	N gef. 13,80 %



Versuch 35: Darstellung von 6-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydro-4H-3-en-4,5,9-triazacyclopenta[b]naphthalen-2-on **102**

In einem 100 ml Kolben werden 1010 mg (4,46 mmol) 2-Amino-3methylamino-6-methoxypyridin*2HCl zusammen mit 500 mg (4,46 mmol) 1,2,4-Cyclopentantion **100** und 3 ml 32 % iger Tetrafluorborsäure in 50 ml Methanol für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene olive-beige Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen. Es wird auf Kieselgel 60 eine Säulenchromatographie mit dem ternären Laufmittelgemisch Essigsäureethylester/Hexan/Methanol 7:3:5 angeschlossen. Das Produkt wird als gellgelbe Fraktion, welche eine blaue Fluoreszenz aufzeigt, eluiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form eines orangen, voluminösen Niederschlages.

Ausbeute: 297 mg (1,29 mmol), 29 % der Theorie

M = 229,24 g/mol

Schmelzpunkt: 253 °C

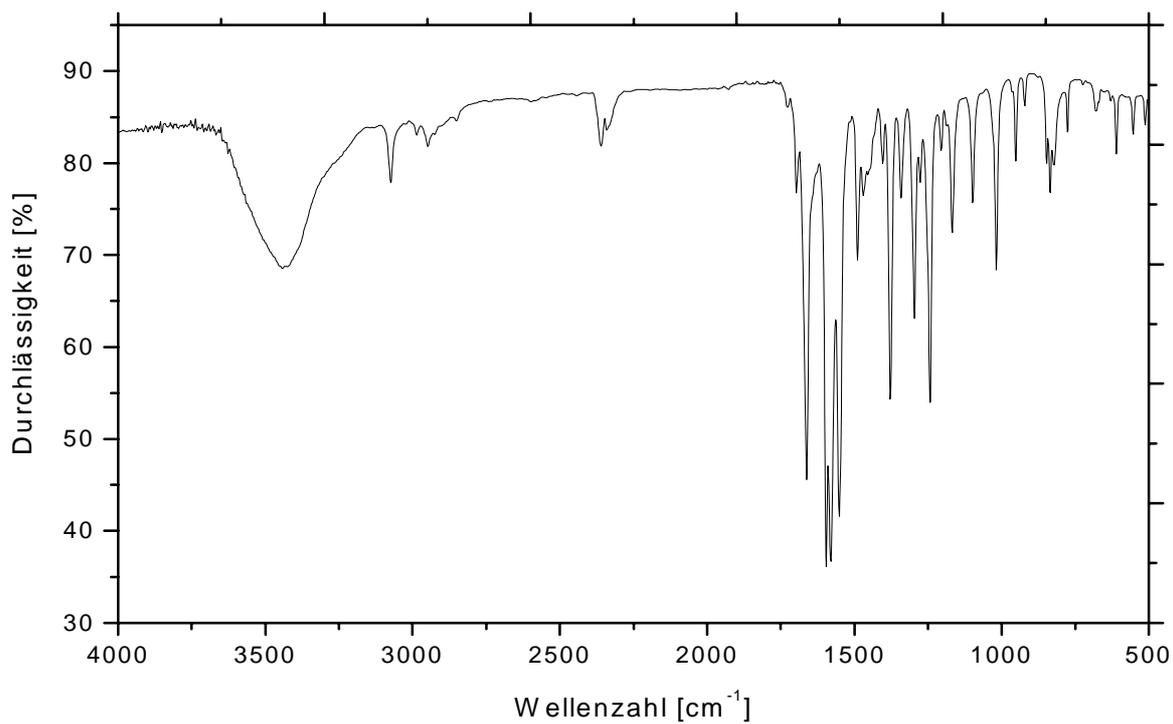


Abbildung 55: IR-Spektrum von **102** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3449 (KBr feucht), 3000 (w, =C-H Valenz), 1662 (m, C=O Valenz); 1596 u. 1578 u. 1560 (s, C=C Valenz u. C=N Valenz), 1489 u. 1420 (w, C-H Deform.), 836 u. 775 (m, C-H Deform. arom.)

$^1\text{H-NMR}$ von **102** siehe Hauptteil Abbildung 19

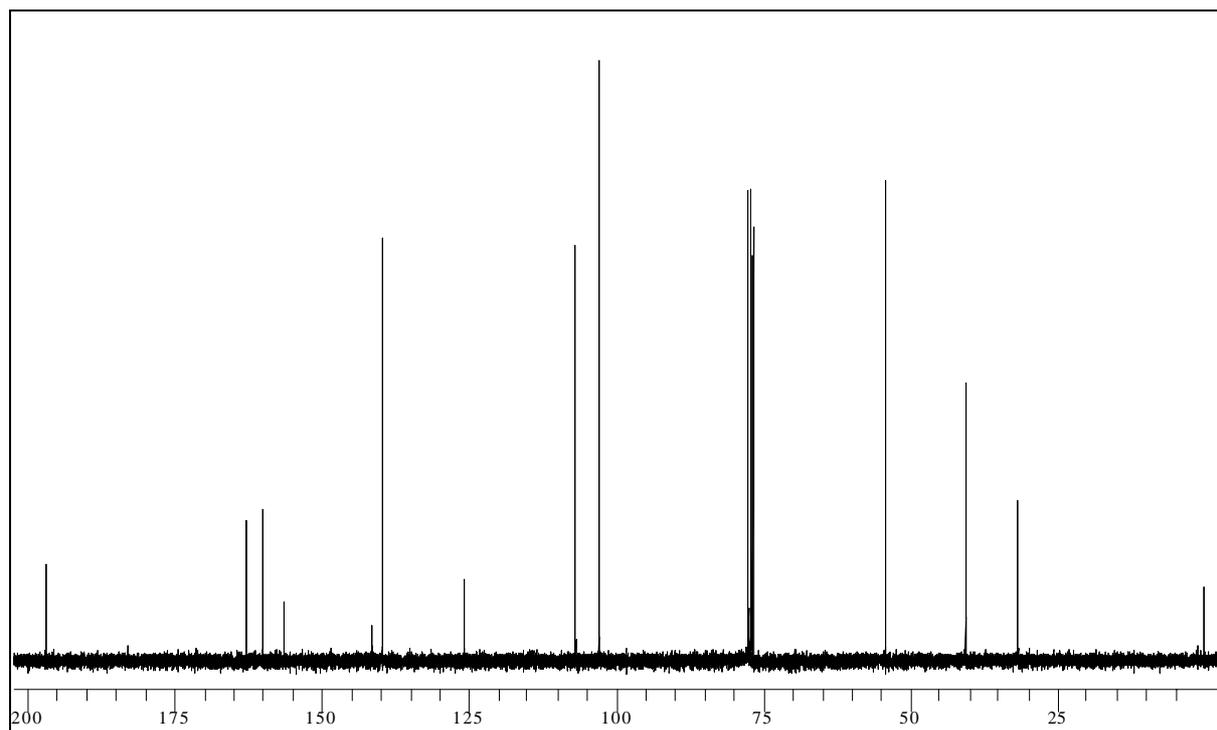


Abbildung 56: ^{13}C -Spektrum von **102** CDCl_3 (500 MHz)

Zuordnung der ^{13}C -Signale:

δ [ppm] (Zuordnung) = 31.63 (Nr. 1), 40.53 (Nr. 2), 54,13 (Nr. 3), 102.79 (Nr. 4), 106.79 (Nr. 5 oder 6), 125.74, 139.60 (Nr. 5 oder 6), 141.33, 156.33, 159.80, 162.66, 196.76 (Nr. a)

Die fünf nicht zugeordneten Signale entsprechen den fünf verbleibenden C-Atomen, die nicht durch H-Atome substituiert sind.

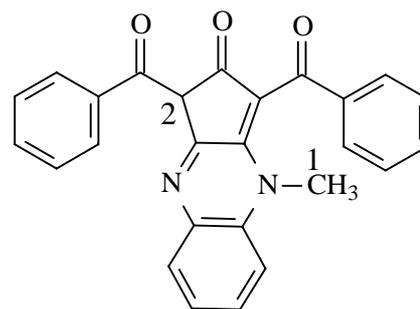
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 286 (3,70), 326 (4,06), 389 (4,40) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

231 (15) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 230 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 229 (55) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 212 (13), 180 (16), 139 (12), 138 (35), 137 (34), 53 (14), 52 (16), 51 (52), 50 (38)

Elementaranalyse:	C ber. 62,87 %	H ber. 4,85 %	N ber. 18,32 %
	C gef. 60,44 %	H gef. 4,98 %	N gef. 17,39 %



Versuch 36: Darstellung von 1,3-Dibenzoyl-1,2-dihydro-4H-3-en-4-methylcyclopenta[b]chinoxalin-2-on **104**

In einem 100 ml Kolben werden 192 mg (1,57 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin mit 500 mg (1,57 mmol) 3,5-Dibenzoyl-1,2,4-cyclopentantrion **50** und 6ml 32 %iger Tetrafluorborsäure in 50 ml Methanol für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt ein oranger Feststoff aus, welcher zweimal in Aceton umkristallisiert wird. Die Carbonylverbindung steht mit ihrer Enolform im Gleichgewicht

Ausbeute: 311 mg (0,77 mmol), 49 % der Theorie M = 406,44 g/mol

Schmelzpunkt: 247 °C

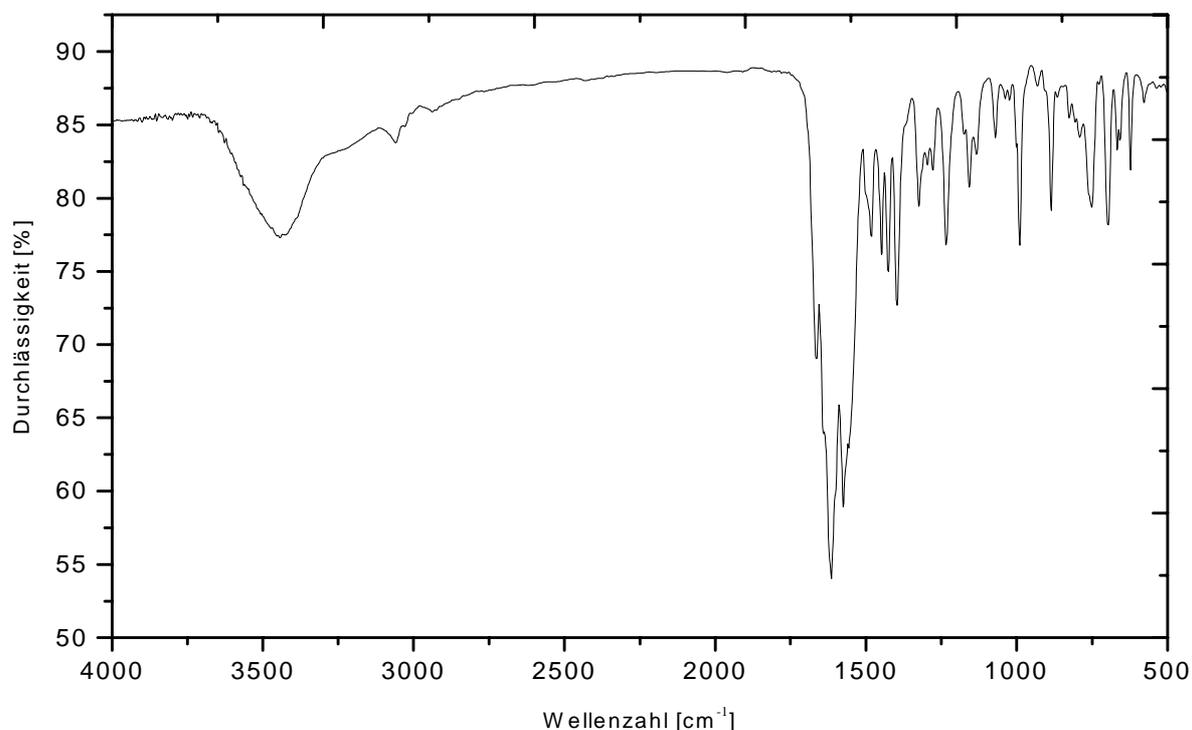


Abbildung 57: IR-Spektrum von **104** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3443 (s, O-H Valenz), 3060 (w, =C-H Valenz), 1664 (m, C=O Valenz), 1615 u. 1575 (s, C=C Valenz u. C=N Valenz), 1482 u. 1448 (C-H Deform.), 886 u. 826 (C-H Deform. arom)

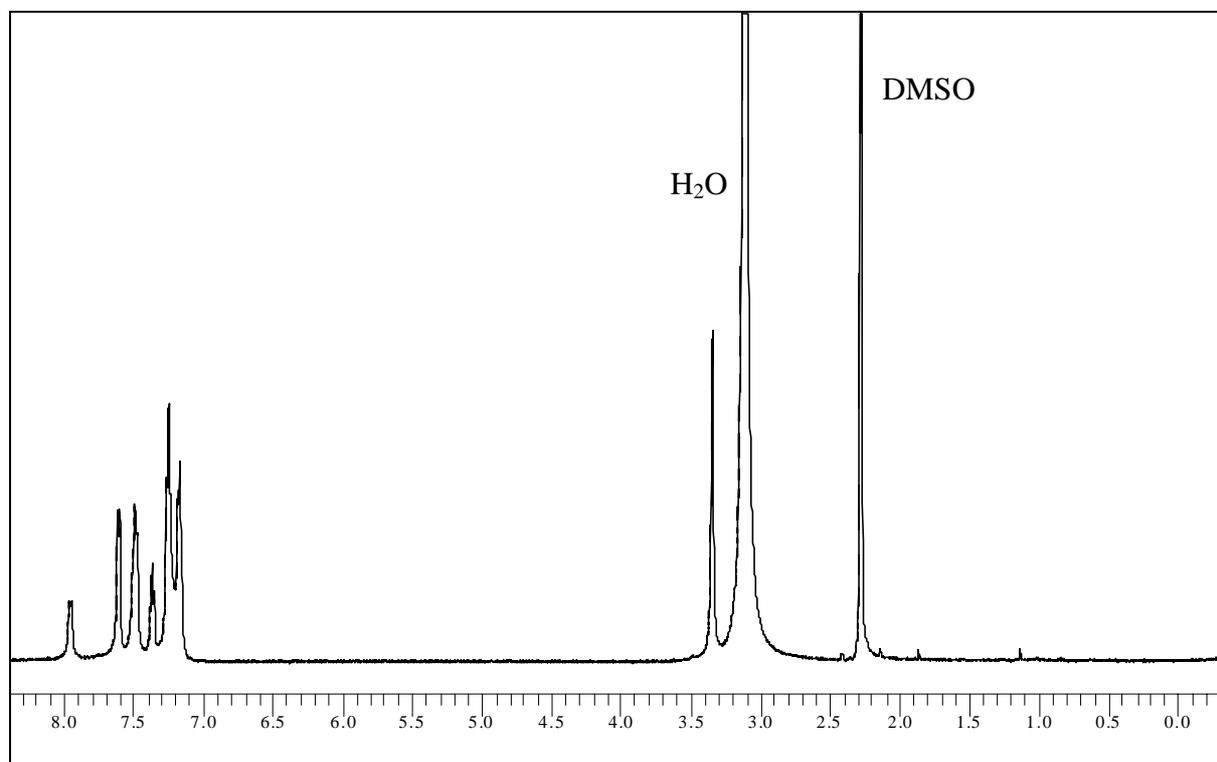


Abbildung 58: ^1H -NMR Spektrum von **104** DMSO (500 MHz)

Tabelle 38: Zuordnung der ^1H -NMR Signale von **104**

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intenstität	Multiplicität und Kopplung
3.34	1	3 H	s
7.17 - 7.96	aromat. u. 2	15 H	m

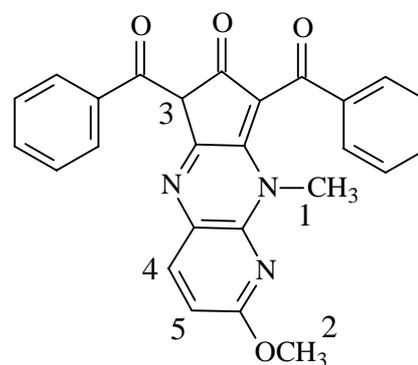
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 312 (4,43), 399 (4,35), 420 (4,32) (CHCl₃)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

407 (28) $[M+H]^+$, 406 (100) $[M]^+$, 405 (21) $[M-H]^+$, 391 (13), 329 (13), 316 (11), 315 (48), 251 (27), 237 (37), 105 (21)

Elementaranalyse =	C ber. 72.04 %	H ber. 4.88 %	N ber. 6.46 %
($\times 3/2 H_2O$)	C gef. 72.30 %	H gef. 4,26 %	N gef. 6,47 %



Versuch 37: Darstellung von 1,3-Dibenzoyl-1,2-dihydro-4H-3-en-4-methyl-6-methoxy-4,5,9-triaza-cyclopenta[b]naphthalen -2-on **105**

In einem 100 ml Kolben werden 355 mg (1,57 mmol) 2-Amino-3-methylamino-6-methoxypyridin $\cdot 2HCl$ mit 500 mg (1,57 mmol) 3,5-Dibenzoyl-1,2,4-cyclopentantrion **50** und 6ml 32 %iger Tetrafluorborsäure in 50 ml Methanol für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt ein oranger Feststoff aus, welcher zweimal in Aceton umkristallisiert wird. Die Carbonylverbindung steht mit ihrer Enolform im Gleichgewicht.

Ausbeute: 507 mg (1,16 mmol), 74 % der Theorie

M = 437,45 g/mol

Schmelzpunkt: 215 °C

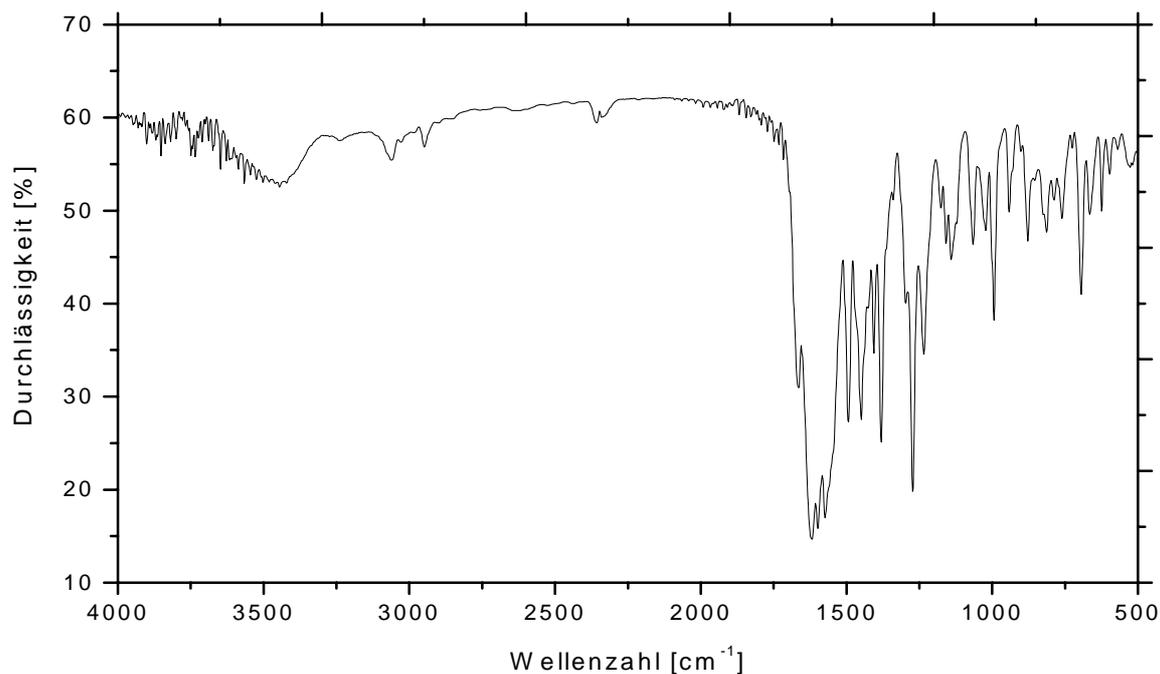


Abbildung 59: IR-Spektrum von **105** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3445 (w, O-H Valenz), 3060 (w, =C-H Valenz), 2948 (w, C-H Valenz), 1663 u. 1617 (s, C=O Valenz), 1598 u. 1573 (s, C=C Valenz u. C=N Valenz), 1493 u. 1448 (m, C-H Deform.), 1272 (s, C-O-C Ether), 877 u. 813 u. 797 (C-H Deform arom.)

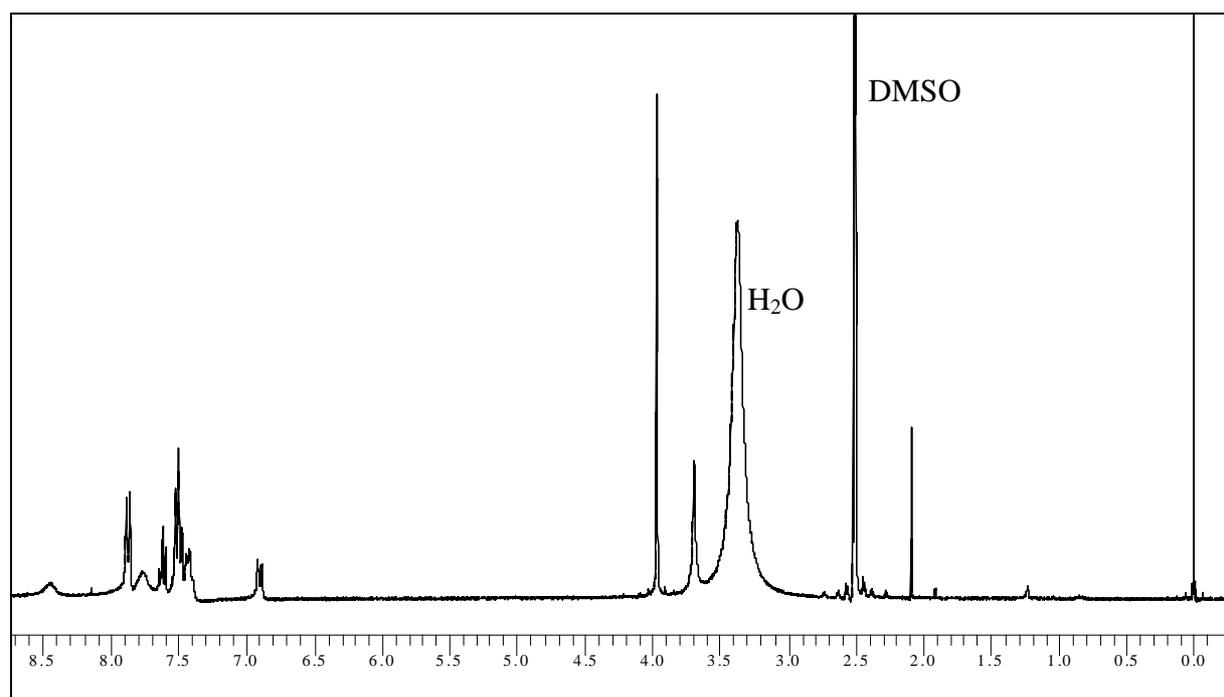


Abbildung 60: ^1H -NMR Spektrum von **105** DMSO (500 MHz)

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale:

δ [ppm] (Multiplizität, Intensität, Zuordnung) = 3.69 (s, 3 H, Nr. 2), 3.97 (s, 3 H, Nr. 1), 6.91 (d, 1H, Nr. 3), 7.41 - 8.45 (m, 10 H), 7.50 - 7.52 (d, 1 H, Nr. 4 oder 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 7.86 - 7.88 (d, 1 H, Nr. 4 oder 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz)

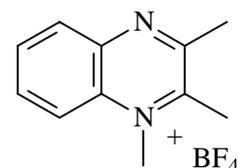
UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 335 (4,41), 393 (4,38) (Aceton)

Massenspektrum 70 eV (FAB + NBA) m/e (%):

438 (25) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 437 (15) $[\text{M}]^+$, 307 (15), 155 (25), 154 (100), 139 (11), 138 (29), 137 (55), 136 (71), 120 (11), 107 (24), 105 (28), 91 (12), 90 (16), 89 (27), 78 (12), 77 (33), 63 (13), 51 (14)

Elementaranalyse:	C ber. 71,38 %	H ber. 4,38 %	N ber. 9,65 %
	C gef. 70,93 %	H gef. 4,43 %	N gef. 9,51 %



Versuch 38: Darstellung von 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumtetrafluoroborat **111**

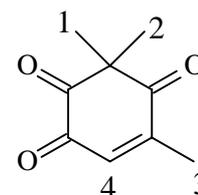
Es werden 1,00 g (8,19 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin und 0,71 g (9,19 mmol) Diacetyl zusammen mit 5 ml 32 % iger Tetrafluorborsäure in 50 ml Methanol 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt ein grünlich hellblauer Feststoff aus, welcher über eine Fritte abfiltriert wird. Der Feststoff wird mit wenig Methanol nachgewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Lösen in Aceton und Ausfällen in Diethylether.

Ausbeute: 1,51 g (5,81 mmol) 71 % der Theorie

Literatur^[88, 89, 90]: 75% der Theorie

$M = 260,01$ g/mol

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 39: Darstellung von 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion **71**

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 65,0 g (0,43 mol) käufliches 6-Oxoisophoron (3,5,5-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion) in 100 ml destilliertem 1,4-Dioxan mit einer Lösung von 50,0 g (0,45 mol) Selendioxid in 400 ml destilliertem 1,4-Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird rasch auf 130°C Ölbadtemperatur aufgeheizt, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach ca. 7 Stunden wird vom ausgefallenen Selen abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in eine Kristallisationsschale gegossen, worin er erstarrt. Es wird in Hexan umkristallisiert. Das von den roten selenorganischen Verbindungen noch orange gefärbte Produkt wird gemörsert und in eine Extraktionshülse gegeben. Anschließend wird mit 700 ml Hexan extrahiert, bis das im Soxletextraktor verbleibende Hexan nur noch schwach gelb gefärbt ist. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und die Extraktion nochmals mit 700 ml Hexan wiederholt. Beim Erkalten kristallisiert das Produkt bereits in gelben Nadeln aus.

Ausbeute: 43,4 g (0,26 mol), 61 % der Theorie

Lit. ^[74]: 47 % der Theorie

M = 166,18 g/mol

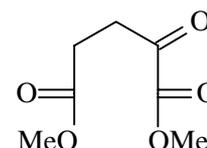
Smp.: 87°C

Lit.: 87 - 89°C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2990 (m C-H Valenz), 1730 (s, O=C-C=O Valenz), 1620 (s, C=O Valenz)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 300 Mhz): 1,46 (6 H, Atomgruppen 1 und 2, s), 2,16 (3 H, Atomgruppe 3, d), 7,12 (1 H, Atom 4, qu)



Versuch 40: Darstellung von 2-Ketoglutaräuredimethylester **122**

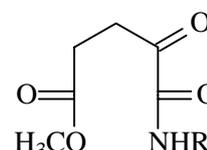
Es wird 118,8 g (0,81 mol) 2-Ketoglutaräure in 200 ml Methanol und 480 ml 1,2-Dichlorethan sowie 8 ml konzentrierter Schwefelsäure für 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab und wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Mit Magnesiumsulfat wird über Nacht getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abrotiert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 108,7 g (0,62 mol), 77 % der Theorie Literatur^[94]: 79 % der Theorie

Sdp: 65 - 70 °C/ 0,05 mbar

$n_D^{20} = 1,4405$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



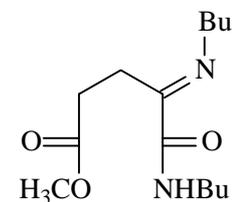
Versuch 41: Darstellung von N-Butyl-2,5-dioxo-5-methoxypentanamid **123**

Zu einer Lösung von 15,0 g (0,20 mol) n-Butylamin und 240 ml Triethylamin (abs.) tropft man bei 0 °C 23,2 g (0,12 mol) 2-Ketoglutaräuredimethylester **122** zu und rührt noch 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die zunächst klare Lösung verfärbt sich milchig weiß und es scheidet sich nach einiger Zeit ein voluminöser weißer Feststoff ab. Der Feststoff wird über einen Büchnertrichter abfiltriert, und in viel Petrolether (80/100) umkristallisiert. Danach werden Reste von Triethylamin im Ölpumpenvakuum entfernt. An der Luft verflüssigt sich der Feststoff sehr leicht und nimmt eine bläuliche Färbung an. Infolge der Instabilität des Produktes muß unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden und das Produkt sofort weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 18,0 g (0,11 mol), 54 % der Theorie

M = 167,20 g/mol

Diespektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur^[93, 94] angegebenen überein.



Versuch 42 Darstellung von N-Butyl-2-butylimino-5-methoxy-5-oxopentanamid **124**

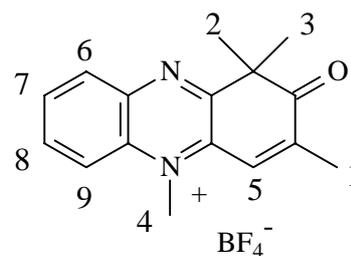
In einem 500 ml Dreihalskolben mit inversem Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung werden 18,02 g (0,10 mol) N-Butyl-2,5-dioxo-5-methoxypentanamid **123** in 240 ml Dichlormethan gelöst und Stickstoff durch diese Lösung geleitet. Dann werden 1,5 g saurer Ionenaustauscher (Lewasorb A 10/H) und 7,21 g (0,1 mol) n-Butylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann filtriert man schnell vom Ionenaustauscher ab und zieht das Solvens am Rotationsverdampfer ab. Man erhält als Rückstand ein dunkelgrünes Öl, welches im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert wird. Das Produkt fällt in Form eines gelben Öls an, das extrem instabil gegenüber oxidativer Dimerisierung ist und sich schnell wieder dunkelgrün verfärbt.

Ausbeute: 1,5 g (0,01 mol) 6 % der Theorie

M = 270,37 g/mol

Sdp: 130 - 132 °C/0,01 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur^[93, 94] angegebenen überein.



Versuch 43: Darstellung von 1,1,3,5-Tetramethyl-1,2-dihydro-2-oxo-phenazinium-tetrafluoroborat **126**

In einem 250 ml Kolben werden 2,72 g (16 mmol) 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion in 80 ml Methanol vorgelegt und mit 25 ml 32%iger Tetrafluorborsäure versetzt. Nun werden 2,00 g (16 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin in 40 ml Methanol schnell zugetropft und das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein gelb-beiger Feststoff aus, welcher abfiltriert wird. Man wäscht mehrmals mit kleinen Mengen Methanol.

Ausbeute: 4,15 g (12,2 mmol), 75% der Theorie

Lit. ^[75] : 60% der Theorie

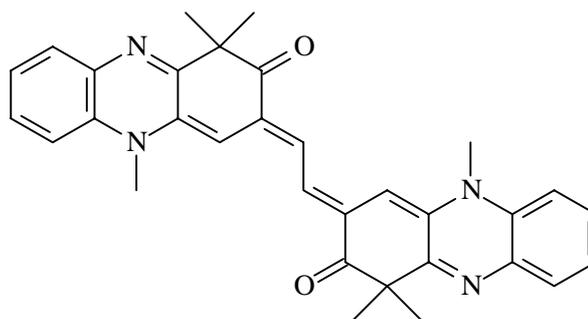
M = 340,13 g/mol

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3075 (w, =C-H Valenz), 2950 - 2850 (w, C-H Valenz), 1680 (s, C=O Valenz), 1620 (s, C=N Valenz), 1600 - 1550 (m, C=C Valenz arom. und C=C Valenz aliph.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 Mhz):

δ [cm^{-1}] = 1,02 (3 H, Atomgruppe 1, d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1,43 (6 H, Atomgruppen 2 und 3, s), 2,40 (3 H, Atomgruppe 4, s), 6,65 (1 H, Atom 5, quartett), 8,10 - 8,55 (4 H, Atome 6,7,8 und 9, m)



Versuch 44: Darstellung von Bis-(1,1,5-Trimethyl-2-oxo-1,2-dihydro-5H-phenazin-3-yliden)-ethan **127**

Es werden 2,00 g (7,90 mmol) 1,1,3,5-Tetramethyl-1H-2oxo-phenaziniumtetrafluorborat **126** in 50 ml Aeton gelöst, 5 ml Triethylamin hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Farbstoff fällt als blauschwarzer Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Zur weiteren Reinigung wird das schwerlösliche Produkt mit wenig Chlorbenzol ausgekocht. Der Farbstoff wird im Ölpumpenvakuum bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 0,79 g (1,58 mmol), 20 % der Theorie

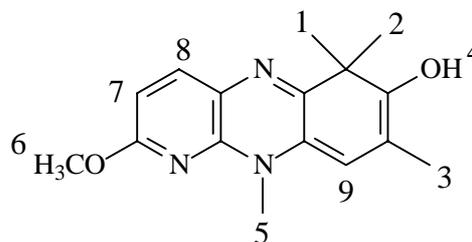
Literatur^[75]: 28 % der Theorie

M = 502,62 g/mol

Smp >280 °C

Lit: >280 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



Versuch 45: Darstellung von 7-Methoxy-1,1,3,5-tetramethyl-1H-5H-pyrido[2,3-b]chinoxalin-2-ol **129**

Es werden 1,00 g (4,42 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin*2HCl **45** in 50 ml Methanol vorgelegt, 1,40 g (8,82 mmol) 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion **71** hinzugefügt und die Reaktionslösung mit 5 ml 32 %iger Tetrafluorborsäure versetzt. Man läßt 4 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach diesem Zeitraum scheidet sich ein gelb-beiger

Feststoffab, welcher über eine Fritte abfiltriert wird. Der Feststoff wird zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,86 g (3,01 mmol), 68 % der Theorie

$M = 285,35 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 275 °C

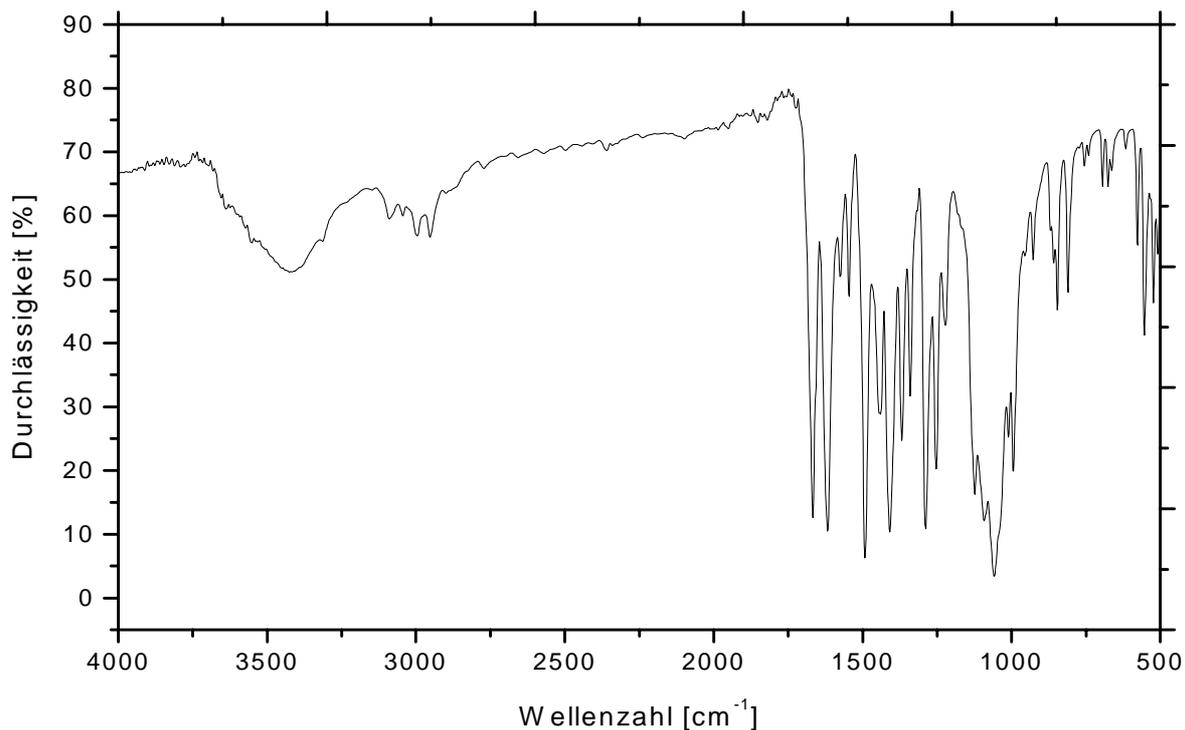


Abbildung 61: IR-Spektrum von **129** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]} = 3425 \text{ (m, O-H Valenz), } 3090 \text{ (w, =C-H Valenz), } 2996 \text{ u. } 2953 \text{ (w, -C-H Valenz), } 1667 \text{ u. } 1618 \text{ (s, C=C arom./aliph. und C=N Valenz), } 1492 \text{ (s, C-H Deform.), } 1092 \text{ u. } 1058 \text{ (s, C-O-C Ether), } 846 \text{ u. } 811 \text{ (m, C-H Deform. arom.)}$

¹H-NMR von **129** siehe Hauptteil Abbildung 26

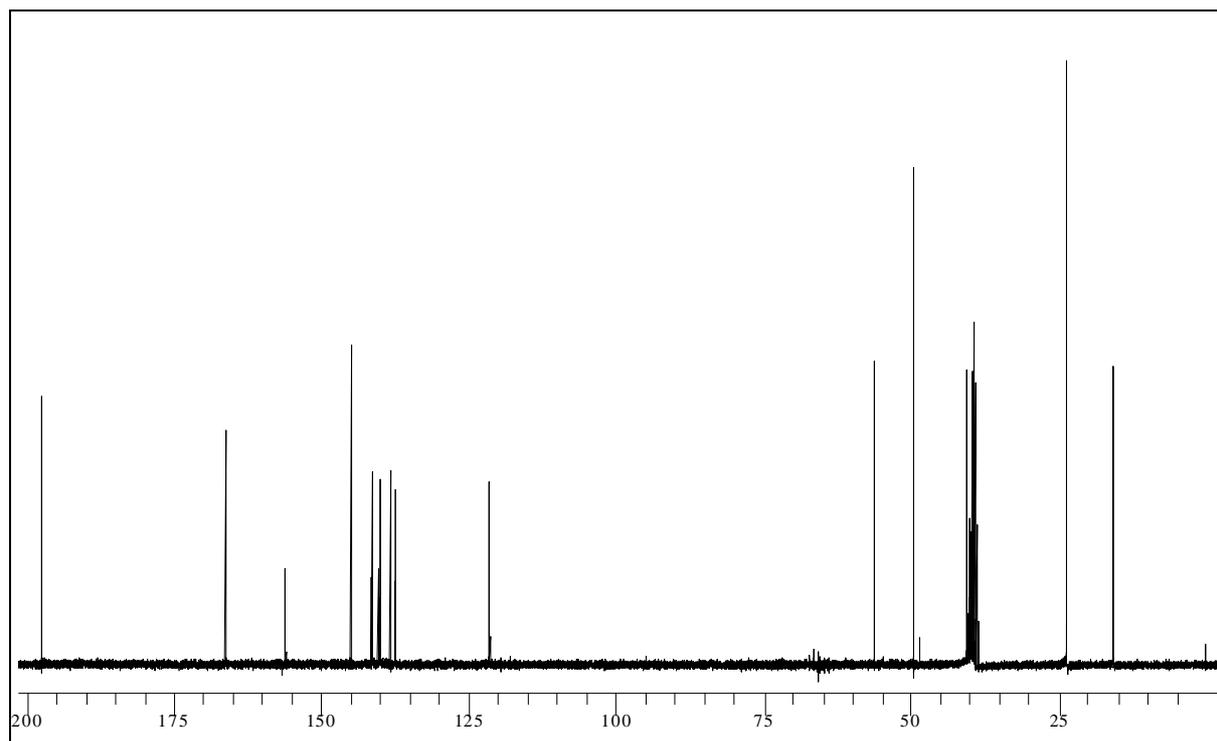


Abbildung 62: ^{13}C -NMR Spektrum von **129** DMSO- d_6 /TMS (300 MHz)

Zuordnung der ^{13}C -Signale:

δ [ppm] (Intensität, Zuordnung) = 15.98 (1 C, Nr. 3), 23.57 (2 C, Nr. 1 und 2), 40.58 (1 C, Nr. 5), 49.50, 56.12 (1 C, Nr. 6), 121.49 (1 C, Nr. 7 oder 8), 137.49, 138.33, 140.01, 140.40 (1 C, Nr. 9), 141.46 (1 C, Nr. 7 oder 8), 144.96, 156.05, 166.30, 197.43

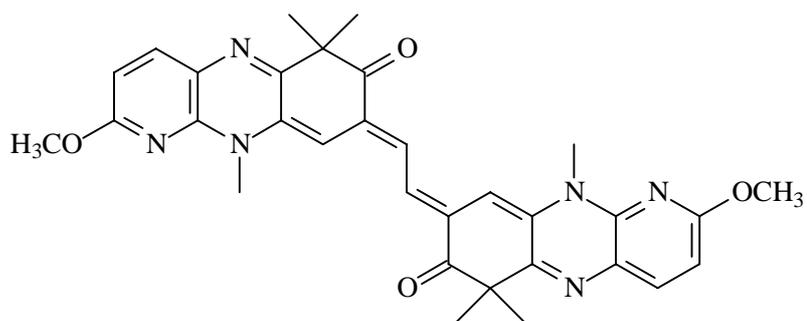
Die acht nicht zugeordneten Signale entsprechen den acht C-Atomen, die nicht durch H-Atome substituiert sind.

UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 445 (3,72) (EtOH)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

285 (13) $[\text{M}]^+$, 284 (43) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 270 (23), 269 (100), 254 (30), 241 (12), 240 (21), 226 (44), 44 (22)



Versuch 46: Darstellung von Bis-(1,1,5-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydro-5-H-7-methoxy-pyrido[2,3-b]chinoxalin-3-yliden)-ethan **130**

Es werden 1,00 g (4,42 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin*2HCl **45** in 50 ml Methanol vorgelegt, 1,40 g (8,82 mmol) 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion **71** hinzugefügt und die Reaktionslösung mit 5 ml 32 %iger Tetrafluorborsäure versetzt. Man läßt 4 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach diesem Zeitraum scheidet sich ein gelb-beiger Feststoff ab (**129**), welcher über eine Fritte abfiltriert wird. Die verbleibende Reaktionslösung wird in kalten Diethylether eingetropft, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff wird in Aceton gelöst, mit 5 ml Triethylamin versetzt und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt ein bläulich schwarzer, metallisch schimmernder Feststoff aus, der über eine Fritte abfiltriert wird. Die Aufreinigung erfolgt über eine Säulenchromatographie auf Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/ Methanol 7:1. Der Farbstoff wird als tiefblaue Fraktion eluiert.

Ausbeute: 0,16 mg (0,28 mmol), 6 % der Theorie

M = 564,64 g/mol

Schmelzpunkt: >300 °C

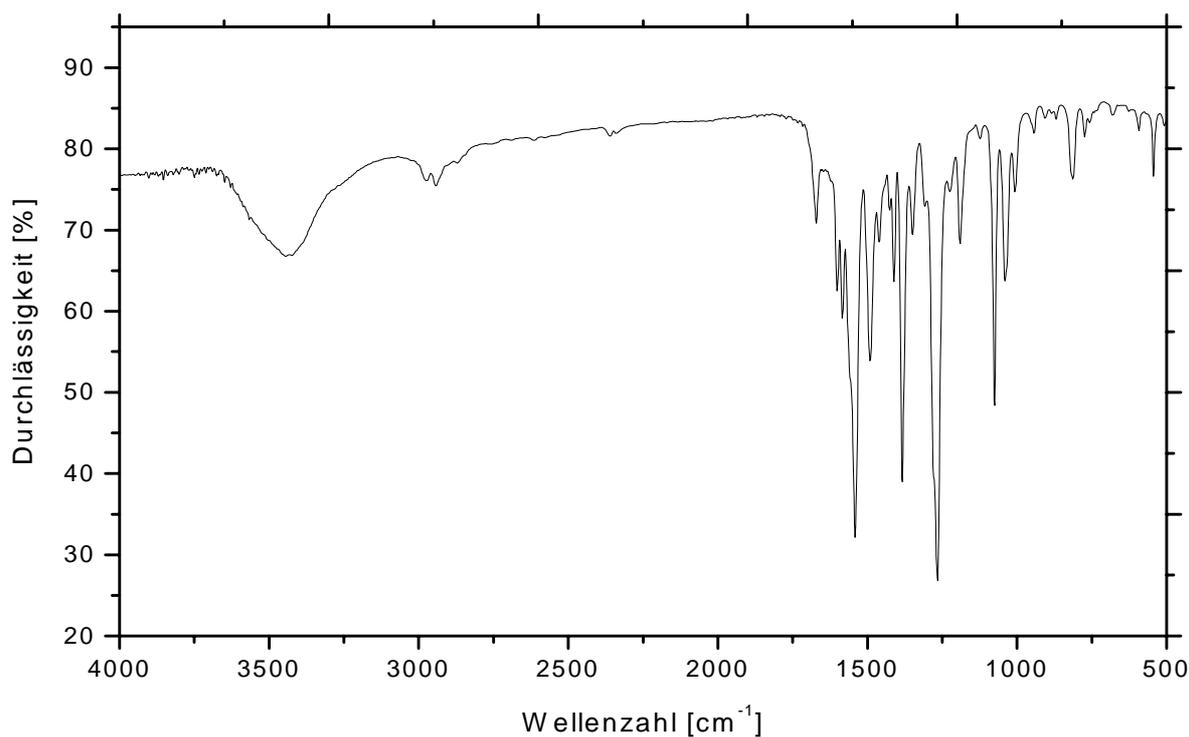


Abbildung 63: IR-Spektrum von **130** (KBr)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2942 (w, C-H Valenz), 1671 (w, C=O Valenz), 1601 u. 1584 u. 1541 (s, C=C Valenz arom./aliph. und C=N Valenz), 1490 (s, C-H Deform), 1266 (s, C-O-C Ether), 814 (m, C-H Deform. arom.)

$^1\text{H-NMR}$ von **130** siehe Hauptteil Abbildung 27

UV/Vis

λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 652 (4,72) (CHCl_3)

Massenspektrum 70 eV (EI) m/e (%):

565 ((50) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 564 (100) $[\text{M}]^+$, 550 (12), 549 (24), 536 (11), 535 (40), 534 (83), 520 (26), 519 (55), 283 (15), 282 (42), 268 (22), 267 (50), 253 (16), 246 (12), 245 (11), 107 (12), 106 (11), 105 (14), 89 (12), 85 (32), 83 (40), 77 (24), 71 (18), 69 (13), 51 (11), 50 (15)

Elementaranalyse:	C ber. 68.07 %	H ber. 5.71 %	N ber. 12.76 %
	C gef. 67.35 %	H gef. 5.68 %	N gef. 13.58 %

5.3 Beschreibung der Ausfärbungen

Allgemeine Ausfärbemethode A

Es werden 20 mmol der auszufärbenden Substanz in 100 ml heißem dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird dann mit 2 % Natrosol 250 HR (Hydroxyethylcellulose Fa. Hercules) zu einer Quellung verarbeitet. Für die Ausfärbung als Direktzieher werden ca. 10 g dieses Gel in eine Haarsträhne (Fa. Kerling, naturweiß) eingearbeitet. Der gewünschte pH-Wert wird durch Zugabe von Weinsäure bzw. 25 %igem Ammoniak eingestellt und mit einem pH-Meter gemessen. Die Haarsträhne wird in Alufolie verpackt und für 30 Minuten im Trockenofen bei 32 °C gelagert. Danach wird das Gel zuerst mit Shampoo und dann mit lauwarmem Wasser gründlich ausgewaschen und die Haarsträhne trocken geföhnt. Die Bewertung der entstandenen Farbnuance erfolgt durch Vergleich mit dem deutschen Farbatlas. Für die Ausfärbung zusammen mit aromatischen Aminen werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich das aromatische Amin in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Für die Ausfärbung zusammen mit aromatischen Aldehyden werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich der aromatische Aldehyd in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Die weitere Behandlung der Haarsträhne erfolgt wie oben beschrieben.

Die Cremebasis, in der die Amine und Aldehyde verarbeitet werden, besitzt die folgende Zusammensetzung und wird in der allgemeinen Ausfärbemethode A, B und C verwendet.

Substanz	Prozentanteil
Natrium-Laurylethersulfat	20,0
Cocoamidopropylbetain	12,5
Cetearylalkohol	8,5
Kokosfettalkohol	2,0
Cetareth - 20	0,8
Ascorbinsäure	0,1
Natriumsulfit	0,1
H ₂ O dest.	ad 100

Allgemeine Ausfärbemethode B

Es werden 20 mmol der auszufärbenden Substanz in 100 ml heißem dest. Wasser suspendiert. Dann gibt man gerade so viel 25 %ige Ammoniaklösung hinzu, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hat. Die Lösung wird dann mit 2 % Natrosol 250 HR (Hydroxyethylcellulose Fa. Hercules) zu einer Quellung verarbeitet. Für die Ausfärbung als Direktzieher werden ca. 10 g dieses Gel in eine Haarsträhne (Fa. Kerling, naturweiß) eingearbeitet. Der gewünschte pH-Wert wird durch Zugabe von Weinsäure bzw. 25 %igem Ammoniak eingestellt und mit einem pH-Meter gemessen. Die Haarsträhne wird in Alufolie verpackt und für 30 Minuten im Trockenofen bei 32 °C gelagert. Danach wird das Gel zuerst mit Shampoo und dann mit lauwarmem Wasser gründlich ausgewaschen und die Haarsträhne trocken geföhnt. Die Bewertung der entstandenen Farbnuance erfolgt durch Vergleich mit dem deutschen Farbatlas. Für die Ausfärbung zusammen mit aromatischen Aminen werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich das aromatische Amin in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Für die Ausfärbung zusammen mit aromatischen Aldehyden werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich der aromatische Aldehyd in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Die weitere Behandlung der Haarsträhne erfolgt wie oben beschrieben.

Allgemeine Ausfärbemethode C

Es werden 20 mmol der auszufärbenden Substanz in 100 g eines wasserfreien Gels der folgenden Zusammensetzung gelöst:

Substanz	Prozentanteil
Cetiol 868 (Isooctylstearat)	20 %
Paraffin, dünnflüssig	60 %
Cutina GMS	10 %
Dehydol LS 2	10 %

Für die Ausfärbung als Direktzieher werden ca. 10 g dieses Gels in eine Haarsträhne (Fa. Kerling, naturweiß) eingearbeitet. Der gewünschte pH-Wert wird durch Zugabe von Weinsäure bzw. 25 %igem Ammoniak eingestellt und mit einem pH-Meter gemessen. Die Haarsträhne wird in Alufolie verpackt und für 30 Minuten im Trockenofen bei 40 °C gelagert. Danach wird das Gel zuerst mit Shampoo und dann mit lauwarmem Wasser gründlich ausgewaschen und die Haarsträhne trocken geföhnt. Die Bewertung der entstandenen Farbnuance erfolgt durch Vergleich mit dem deutschen Farbatlas. Für die Ausfärbung mit aromatischen Aminen werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich das aromatische Amin in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Für die Ausfärbung zusammen mit aromatischen Aldehyden werden 10 g des hergestellten Gels und 10 g einer Creme, in dem sich der aromatische Aldehyd in gleicher Konzentration wie die zu untersuchende Substanz befindet, in die Haarsträhne eingearbeitet. Die weitere Behandlung der Haarsträhne erfolgt wie oben beschrieben.

Ausfärbung 1 von 2,5,5-Trimethyl-cyclopent-1-en-3-on-carbaldehyd **32**

3,04 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 2 von 3,5,5-Trimethylcyclopent-3-en-1,2-dion-4-carbaldehyd **33**

3,32 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 3 von 2-Formyl-1,1,3-trimethyl-1H-cyclopenta[b]-chinoxalin **40**

4,28 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 4 von 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantion **46**

5,33 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 5 von 1-Phenyl-1,3,5-hexantion **47**

4,08 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 6 von 3,5-Dibenzoyl-1,2,4-cyclopentantrion **50**

6,41 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 7 (1,1,3,4-Tetramethyl-1H-cyclopenta [b]chinoxalin-2-yliden)-acetaldehyd **51**

5,33 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 8 von 3-Benzoyl-imidazo [1,2-a] pyridin **59**

4,42 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 9 von 1,1,2,3,4,-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-tetrafluoroborat **86**

6,52 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode A

Ausfärbung 10 von **91**

10,15 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 11 von 6-Methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-4a,8a-dihydro-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta-(b) naphthalenium-tetrafluoroborat **93**

7,14 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 12 von 6-Methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-4a,8a-dihydro-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta-(b)naphthalenium-tetrafluoroborat **97**

6,86 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode A

Ausfärbung 13 von 4-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-4-H-cyclopenta [b]chinoxalin **101**

3,96 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 14 von 5-Aza-4-methyl-6-methoxy-2-oxo-1,2-dihydro-4-H-cyclopenta-[b]-chinoxalin **102**

4,58 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode C

Ausfärbung 15 von 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumtetrafluoroborat **111**

5,20 g (20 mmol) , allgemeine Ausfärbemethode A

Ausfärbung 16 von 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion **71**

3,32 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 17 von 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion **71**

3,32 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 18 von N-Butyl-2-butylimino-5-methoxy-5-oxopentanamid **124**

5,41 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode

Ausfärbung 19 von 1,1,3,5-Tetramethyl-1H-2oxo-phenaziniumtetrafluoroborat **126**

6,80 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

Ausfärbung 20 von 1,1,3,5-Tetramethyl-1H-2oxo-phenaziniumtetrafluoroborat **126**

6,80 g (20 mmol), allgemeine Ausfärbemethode B

6. Literatur

- [1] E. Heymann, *Haut, Haar und Kosmetik Eine chemische Wechselwirkung*, S. Hirzel Verlag Stuttgart **1994**.
- [2] C. R. Robbins, *Chemical and Physical Behaviour of Human Hair*, Dritte Auflage, Springer Verlag New York, Berlin, London, Paris **1994**.
- [3] C. Zwiak, *The Science of Hair Care*, Marcel Dekker Inc. New York **1986**.
- [4] J. Stolzenberg, *Parfümerie und Kosmetik* **1994**, 75 (5), 332-335.
- [5] W. Umbach, *Kosmetik*; 2. erweiterte Auflage Thieme Verlag **1995**.
- [6] K. C. Brown, *Hair coloring Cosmetic science and technology series 17* (Hair and Hair care) **1997**, 191-215.
- [7] K. Venkatamaran, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press **1971**, Vol V, 475 - 532.
- [8] J. F. Corbett *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1973**, 24, 103.
- [9] K. C. Brown *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1979**, 30, 191.
- [10] S. Samatha, T.N. Vasudevan *Journal of Scientific and Industrial Research* **1996**, 55, 885-887.
- [11] R. Dawber, *Clinics in dermatology* **1996**, 14(1), 105 - 112.
- [12] H. Zahn, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 5, 141-150.
- [13] J. Menkart, L. F. Wolfram, I. Mao, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1966**, 17, 769 - 787.
- [14] C. E. Orfanos, W. Montagna, G. Stüttgen; *Hair Research, Status and Future Aspects*, Springer Verlag **1979**.
- [15] C. Orfanos, *Archiv für klinische und experimentelle Dermatologie* **1968**, 231, 264 - 278.
- [16] C. Orfanos, *Archiv für klinische und experimentelle Dermatologie* **1968**, 231, 97 - 110.
- [17] J. W. Leszek, M. Lindemann, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1971**, 22, 839 - 850.
- [18] Casperson; *Cosmetic and Toiletries* **1994**, 109(2), 83 - 87.
- [19] J. F. Corbett *Rev. Prog. Coloration* **1985**, 15, 52-65.
- [20] H. Wilmsmann, *J. Soc. Cosmet. Chem* **1961**, 12, 490-500.
- [21] J.F. Corbett, *Dyes and Pigments* **1999**, 41, 127-136.
- [22] J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. chem.* **1968**, 84, 556 - 560.
- [23] S. K. Han, Y. K. Kamath, H.-D. Weigmann; *J. Soc. Cosmet. Chem* **1985**, 36, 1-16.
- [24] Use of Novel Cationic Dyes for Dyeing Hair, *Research Disclosure* **1999**, 424, 1065 - 1070.

- [25] J. T. Guthrie, a. Kazlauciuas, L. Rongong, S. Rush, *Dyes and Pigments* **1995**, 29(1), 23 - 44.
- [26] Y. Feng, A. Chan, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1994**, 45, 299 - 308.
- [27] J. F. Corbett *J. Chem. Soc.* **1969**, 818.
- [28] A. C. Brown, J. A. Swift, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1975**, 26, 289 - 297.
- [29] L. J. Wolfram, K. Hall, F. Hui *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1970**, 21, 875.
- [30] J. Chao, E. Newsom, I.M. Wainwright, R.A. Mathews *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1979**, 30, 401.
- [31] V. N. E. Robinson, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1976**, 27, 155 - 161.
- [32] P. Berth, E. Lieske, D. Rose D. Schrader *11th International I.F.S.C.C. Congress, Venice* **1980**, 2, 577-596.
- [33] DE-PS 1 4 92 198 Therachemie chemisch-therapeutische GmbH angemeldet: 5.8.1965.
- [34] DE-PS 1 6 17 876 Henkel KGaA, 8.9.1966.
- [35] DE-PS 1 9 22 400 Therachemie chemisch-therapeutische GmbH, 2.5.1969.
- [36] DE-AS 2 7 39 227 Henkel KgaA, 31.8.1977.
- [37] DE-OS 2 7 57 866 Ciba-Geigy AG, 23.12.1977.
- [38] DE-OS 2 8 07 780 Ciba-Geigy AG, 23.2.1978.
- [39] L. E. Jurdana, I. H. Leaver, *Textile Research Journal* **1992**, 62(8), 463 - 468.
- [40] A. W. Holmes, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1964**, 15, 595 - 608.
- [41] P. Alexander, D. Gough, R. F. Hudson, *Biochemical Journal* **1951**, 48, 20.
- [42] 0 502 783 A1Patent L`Oreal, 9.9.92.
- [43] 0 359 465 B1Patent, 18.11.93.
- [44] 0 497 697 A1Patent L`Oreal, 5.8.92.
- [45] 0 502 784 A1Patent L`Oreal, 9.9.92.
- [46] DE 42 11 450 A1Patent Henkel, 6.4.92.
- [47] DE 43 17 855 A1Patent Henkel, 28.5.93.
- [48] DE 43 17 850 A1Patent Henkel, 28.5.93.
- [49] DE 43 35 626 A1Patent Henkel, 19.10.93.
- [50] DE 197 17 224 A1Patent Henkel, 24.4.97.
- [51] M. Kummer, Dissertatation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1986**.
- [52] J. Keul, Dissertatation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1991**.
- [53a] J. M. Conia, M. L. Leriverand, *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 2981-2991.
- [53b] J. M. Conia, M. L. Leriverand, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 17, 2101-2104.

- [53c] C. Santelli-Rovier, M. Santelli, *Synthesis* **1983**, 429-442.
- [54] D. Elsäßer, Staatsarbeit Universität Düsseldorf **1989**.
- [55] S. Bolten, Staatsarbeit Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1998**.
- [56] J. Köhler, Dissertation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1996**.
- [57] Deutscher Farbatlas
- [58] C. R. Hauser, T. M. Harris *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6360-6363.
- [59] R. J. Light, C. R. Hauser *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 538-546.
- [60] M. L. Miles, T. M. Harris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1007-1011.
- [61] R. J. Light, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1296-1299.
- [62] R. Krahwinkel, Dissertation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1993**.
- [62a] L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3202 - 3213.
- [62b] A. I. Kiprianov, T. K. Nikolaenko, *J. Org. Chem.* **1972**, *8*, 1730 - 1737.
- [62c] A. I. Kiprianov, G. A. Lezenko, *J. Org. Chem.* **1972**, *8*, 1738 - 1743.
- [63] J. Griffiths, *Colour and constitution of organic molecules*, Academic Press **1978**.
- [63a] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [63b] T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7 - 17.
- [63c] M. Heller, Diplomarbeit Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 1998.
- [64] H. Zollinger *Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH **1987**.
- [65] M. Robin, K. Trueblood, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5138 - 5142.
- [66] P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis, F. C. James, *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5075 - 5083.
- [67] S. Podergajs, B. Stanovnik, M. Tisler, *Synthesis* **1984**, *1*, 263 - 265.
- [68] H. Brederick, T. Effenberger, A. Hofmann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 61 - 73.
- [69a] I. D. Cunningham, J. S. Blandem, J. Llor, L. Munoz, A. P. Sharratt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1991**, 1747 - 1750.
- [69b] S. Polanc, B. Vercek, B. Sek, B. Stanovnik, M. Tisler, *J. Org. Chem.* **1974**, *39(15)*, 2143 - 2147.
- [70] J. C. E. Simpson *The Chemistry of Heterocyclic Compounds Cinnolines, Phtalazines, Quinoxalines* Interscience Publishers Inc. New York **1953**, 286-292.
- [71] F. Kehrman, J. Messinger *Ber.* **1891**, *24*, 1239 - 1241.
- [72] D. Schelz, M. Priester *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 317 - 320.
- [73] F. Kehrman, Stanoyevitsch, *Helv. Chim. Acta* **1925**, *8*, 663 - 668.

- [74] K. Kessel, Dissertation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1989**.
- [75] D. Kersting, Dissertation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1996**.
- [76] A. H. Cook, Garner, Perry, *J. Chem. Soc.* **1942**, 710 - 713.
- [77] J. H. Boothe, R. G. Wilkinson, S. Kushner, J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1732 - 1733.
- [78] S. Silber, Dissertation Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1991**.
- [78a] C. Samarian, H.-W. Wanzlick, *Tetrahedron Letters* **1974**, 24, 2125-2128.
- [78b] Schank, Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1992.
- [79] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck u. Ruprecht Göttingen **1982**.
- [80] M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer Verlag **1981**.
- [81] H.H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons Inc. **1970**.
- [82] E. J. Bowen, *Luminescence in Chemistry*, D. Van Nostrand Company LTD. **1968**.
- [83] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 12, 927-1018; *Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 875.
- [84] S. Hünig, F. Linhart, D. Scheutzow, *Liebigs. Ann. Chem.* **1975**, 2089-2101.
- [85] F. Effenberger, O. Gerlach, *Tetrahedron Letters* **1970**, 19, 1669-1672.
- [86] H. Schäfer, E. Steckahn, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 532; *Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 518
- [87] J. M. Fritsch, H. Weingarten, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90, 793.
- [88] D. Schelz, *Helvetica Chimica Acta* **1981**, 64(270), 2665 - 2680.
- [89] D. Schelz, *Helvetica Chimica Acta* **1983**, 66(32), 379 - 399.
- [90] D. Schelz, *Helvetica Chimica Acta* **1982**, 65(158), 1607 - 1616.
- [91] siehe 74
- [92] A. Brück, Diplomarbeit Heinrich-Heine Universität **1985**.
- [93] C. G. Dieris, H. D. Scharf, *Synthesis Communications* **1979**, 948 - 950.
- [93a] R. Kuhn, H. Bauer, H.-J. Knackmuss, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2139.
- [94] S. Beutner, Dissertation Heinrich-Heine Universität **1992**.
- [95] H. E. Baumgarten (Hrsg.) *Org. Synth.*, Wiley New York **1973**, 5 (Coll. Vol), 765.
- [96] J. Munch-Pederson, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 967 - 973.