



Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **7**

	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (300 MHz) <sup>a)</sup>	MS (70 eV)
<b>3a</b>	4.22 (m, 4H), 6.93 (dd, <i>J</i> = 8.0, 4.8 Hz, 1H), 7.36 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.8 Hz, 1H), 7.63 (dd, <i>J</i> = 4.8, 1.8 Hz, 1H)	137 (100) [M <sup>+</sup> ]
<b>3b</b>	2.31 (s, 3H), 4.22 (m, 4H), 6.50 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 6.89 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H)	151 (100) [M <sup>+</sup> ]
<b>4a</b>	2.30 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 6.87 (m, 2H), 7.97 (dd, <i>J</i> = 4.8, 1.8 Hz, 1H)	153 (100) [M <sup>+</sup> ]
<b>4b</b>	2.38 (s, 3H), 3.15 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 4.30 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 6.60 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 6.87 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H)	167 (100) [M <sup>+</sup> ]
<b>5a</b>	4.50 (m, 4H), 7.56 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.90 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H)	182 (33) [M <sup>+</sup> ], 136 (100)
<b>5b</b>	2.70 (s, 3H), 4.38 (m, 4H), 7.86 (s, 1H)	196 (63) [M <sup>+</sup> ], 78 (100)
<b>7a</b> · 2HCl	4.33 (m, 4H), 5.28 (s, 4H, Austausch mit D <sub>2</sub> O), 6.63 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H), 7.45 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H)	152 (62) [M <sup>+</sup> ], 96 (100)
<b>7b</b> · HCl	2.39 (s, 3H), 4.32 (m, 4H), 7.50 (s, 1H), 8.13 (s, 3H, Austausch mit D <sub>2</sub> O)	166 (82) [M <sup>+</sup> ], 69 (100)

<sup>a)</sup> **3a, b**, **4a, b** in CCl<sub>4</sub>; **5a**, **7a, b** in [D<sub>6</sub>]DMSO; **5b** in CDCl<sub>3</sub> (60 MHz).

Nitrierung der 2,3-Dihydro-1,4-dioxino[2,3-*b*]pyridine **3a, b**: 10 mmol **3a, b** werden in 8.0 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°C gelöst; die Lösung wird tropfenweise mit einer auf 0°C gekühlten Mischung aus 10.0 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2.60 ml konz. HNO<sub>3</sub> (95%) so versetzt, daß die Temp. 5°C nicht übersteigt. Nach der Zugabe wird noch 5 min bei 0°C und dann 30 min ohne Kühlung gerührt. Es wird auf 100 g Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und umkristallisiert. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 1 und 2.

Synthese der Amino-2,3-dihydro-1,4-dioxino[2,3-*b*]pyridine **7a, b**: 3 mmol **5a, b** werden in 50 ml Methanol gelöst, mit Pd/C (5%) versetzt und bei Atmosphärendruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird der Katalysator unter Stickstoff abfiltriert. In 90% des Filtrats wird gasförmiges HCl eingeleitet und die Mischung eingeeengt; man erhält **7a** · 2HCl, **7b** · HCl. 10% des Filtrats wird mit ges. ethanolischer Pikrinsäure versetzt und die Mischung kurz erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende Nieder-

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte sowie Analysen der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **7**

	Reaktionszeit (Ausbeute)	Sdp. (Schmp.)	Summenformel (Molmasse)	Analyse Ber. C H N Gef. C H N
<b>3a</b>	18 h (26%)	65°C/ 0.2 Torr	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (137.14)	61.30 5.15 10.21 61.49 5.33 10.40
<b>3b</b>	2 h (15%)	100°C/ 0.2 Torr	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> (151.17)	63.56 6.00 9.26 63.31 6.07 9.10
<b>4a</b>	2 h (30%)	135°C/ 0.15 Torr	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NOS (153.20)	54.88 4.61 9.14 54.62 4.50 8.96
<b>4b</b>	17 h (38%)	150°C/ 0.2 Torr	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NOS (167.23)	57.46 5.42 8.38 57.24 5.38 8.20
<b>5a</b>	— (41%)	(221°C/ CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (182.14)	46.16 3.32 15.38 46.00 3.16 15.46
<b>5b</b>	— (64%)	(86°C/ CCl <sub>4</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (196.16)	48.98 4.11 14.28 48.92 4.07 13.97
<b>7a</b> · 2HCl	— (70%)	(195°C)	—	— — —
Pikrat	— (—)	(97–98°C/ MeOH, EtOH)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> (381.26)	40.95 2.91 18.37 41.07 2.95 17.94
<b>7b</b> · HCl	— (92%)	(163°C)	—	— — —
Pikrat	— (—)	(189°C/EtOH)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> (395.29)	42.54 3.32 17.52 42.20 3.03 17.52

schlag wird umkristallisiert. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 1 und 2.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 16867-04-2 / **1b**: 4664-12-4 / **2a**: 23003-22-7 / **2b**: 22989-67-9 / **3a**: 129421-32-5 / **3b**: 129421-33-6 / **4a**: 129421-34-7 / **4b**: 35688-70-1 / **5a**: 129421-35-8 / **5b**: 129421-36-9 / **7a** · 2 HCl: 129421-37-0 / **7a** (Pikrat): 129421-40-5 / **7b** · HCl: 129421-38-1 / **7b** (Pikrat): 129421-42-7 / BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br: 106-93-4

<sup>1)</sup> O. Sponheimer, Teil der *Dissertation*, Techn. Hochschule Darmstadt, 1989.

<sup>2)</sup> M. J. Cook in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 3, Kap. 2.26, S. 943, Pergamon Press, Oxford 1984; G. Dittus in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie* (E. Müller, Ed.), Bd. 4, S. 277, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1966; A. V. Dombrovskii, *Usp. Khim.* **51** (1982) 793.

<sup>3)</sup> F. Dallacker, W. Jouck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1598.

<sup>4)</sup> G. A. Ulsaker, T. Laerum, K. Undheim, *Acta Chim. Scand., Ser. B*, **34** (1980) 619; T. Laerum, T. Ottersen, K. Undheim, *ibid.* **33** (1979) 299; K. Undheim, T. Hurum, *ibid.* **26** (1972) 1727; K. Undheim, K. R. Reistad, *ibid.* **24** (1970) 2956; T. Grønneberg, K. Undheim, *Org. Mass Spectrom.* **6** (1972) 225.

<sup>5)</sup> A. R. Katritzky, N. E. Grzeskowiak, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 208; *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 2345.

<sup>6)</sup> H. Suhr, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1965; H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1983; C. D. Johnson in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 2, Kap. 2.04, S. 118, Pergamon Press, Oxford 1984.

[247/90]