

233. Über die Synthese von 1-Aryl- und 1-Alkyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchloraten

2. Mitteilung¹⁾

Synthese und ¹H-NMR.-Spektren von 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-X-chinoxalinium-perchloraten

von Dieter Schelz

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

(4. VIII. 78)

On the Synthesis of 1-Aryl- and 1-Alkyl-2,3-dimethyl-quinoxalinium Perchlorates

2nd Communication¹⁾

Synthesis and ¹H-NMR. Spectra of 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-X-quinoxalinium Perchlorates

Summary

The synthesis of the title compounds (**5**) which have been useful as precursors for a lot of conventional and new-type dyes [2-8] has yet been limited to examples with X=H [2] [3] [11] [15] and with electron-donating [4] [12] or at best slightly electron-accepting [1] [6] substituents X and R. We now describe a method suitable even for compounds **5** with strongly electron-accepting substituents: *N*-monosubstituted *o*-phenyldiamines **4**, were condensed with 2,3-butanedione and perchloric acid in mixed solvents containing an excess of diethyl ether. The products - mostly substituted at position 6 of the quinoxalinium ring - are characterized by ¹H-NMR. spectra, elemental analyses and in most cases by isolation of the corresponding bases **6**. Correlations of chemical shifts with *Hammett's* σ_p [18] are given by equations (1)-(5).

Salze der 1-substituierten 2,3-Dimethylchinoxaline **5** lassen sich wie andere heterocyclische *C*-Methyl-quartärsalze als Vorstufen für die Synthese von Farbstoffen verwenden: Ausgehend von **5** wurde so neben Trimethin- und Hemicyanin- [2] sowie Azamethin- [3] und Azo-Farbstoffen [4] eine Reihe neuartiger Farbsysteme synthetisiert [5-8].

Die Salze **5** werden unter anderem durch Kondensation *N*-monosubstituierter *o*-Phenyldiamine **4** mit 2,3-Butandion in Gegenwart überschüssiger Säure HA erhalten (*Schema*). Kondensationen der Vorstufen **4** mit analogen Dionen sind seit langem bekannt (vgl. z. B. [9] [10]). Die Synthese eines Salzes **5** nach dieser Methode

¹⁾ 1. Mitt.: [1].

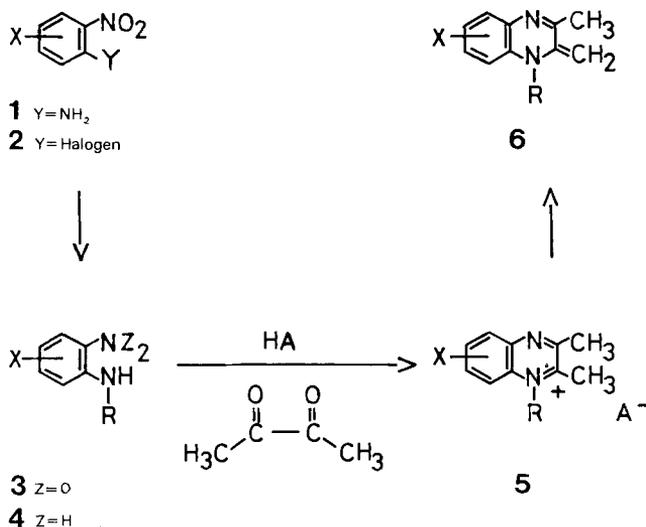
wurde erstmals 1944 beschrieben, führte aber offenbar zu einem verunreinigten Produkt [11]. Später wurde die Methode verwendet, um insbesondere die Substituenten an N(1) zu variieren [1].

Eine systematische Untersuchung über den Einfluss von Substituenten im Benzolkern auf die Eigenschaften der Salze **5** und der aus ihnen gewonnenen Farbstoffe steht noch aus. Tatsächlich sind nach der im *Schema* skizzierten Kondensationsmethode bisher nur wenige Beispiele mit Substituenten an C(5), C(6), C(7) oder C(8) gewonnen worden [1] [4] [12] [13]. Teilweise scheiterten Syntheseveruche an präparativen Schwierigkeiten, wie bei der Umsetzung des 2-Amino-4-nitro-diphenylamins zu **5a** [1] und des 2-Amino-6-aza-diphenylamins (= *N*-Phenyl-(3-amino-2-pyridyl)-amin) zu **5l** [14].

Auch der Alkylierung *N*-unsubstituierter 2,3-Dimethylchinoxaline zu **5** [2] [3] [6] [10] [15] wird durch die Wahl der Substituenten Grenzen gesetzt. So liessen sich selbst mit Fluorsulfonsäure-estern [37] [38] weder aus 2,3-Dimethyl-6-nitro- noch aus 2,3-Dimethyl-5,6,7,8-tetrachlor-chinoxalin die entsprechenden Salze **5** gewinnen [16].

Mit zunehmender Acidifizierung der Wasserstoffatome der Methylgruppe an C(2) des Chinoxalinringes durch Substituenten (R, X) und zunehmender Basizität des Lösungsmittels nimmt die Lösungsstabilität der Salze **5** ab [8]. Charakteristische Produkte der Folgereaktion sind tieffarbige, kreuzkonjugierte Cyanine und Mero-cyanine [1] [5] [8].

Isolierung der Perchlorate **5 und der Methylenbasen **6**.** - Zur Isolierung besonders reaktiver Salze **5** bietet sich die Möglichkeit, die Polarität des Lösungsmittels bis an die Löslichkeitsgrenze der Reaktanden **4** und der Säure HA herabzusetzen. Tatsächlich erweist sich ein Reaktionsmedium aus Diäthyläther, ca. 60proz. wässriger Perchlorsäure und einem Lösungsmittel wie z. B. Acetonitril als besonders geeig-



net. Neben **5a** werden auf diese Weise eine Reihe weiterer 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate (**5b-i**) sowie die Vergleichssubstanzen **5k-m** gewonnen. Die Kristallisation der in der Regel analysenrein anfallenden Produkte setzt meist wenige Minuten nach Zugabe des 2,3-Butandions ein.

In einigen Fällen lässt sich durch alkalische Aufarbeitung der Mutterlaugen eine zweite Fraktion in Form der korrespondierenden Methylidenbase **6** isolieren. Dieser Befund stützt die Vermutung, dass die erzielten Ausbeuten überwiegend durch die Löslichkeit von **5** im Reaktionsmedium bestimmt werden. Aus isoliertem Salz **5** werden die Basen **6** am besten durch Einwirkung von überschüssigem Triäthylamin in Aceton freigesetzt.

Eigenschaften der Salze 5 und Basen 6. - Die Perchlorate **5** fallen in der Regel als farblose bis blassgelbe Substanzen an. Ihre Lagerbeständigkeit wird in hohem Masse von der Art der Substituenten beeinflusst. Salze wie **5a** und **5c**, die Kristallwasser einlagern, sind blassblau bis blassgrün; ihre Lagerbeständigkeit ist gering, so dass nach wenigen Wochen im Gemisch isolierbare Mengen Farbstoff vorhanden sind. Auch andere Salze können während des Trocknens (Raumtemperatur, H₂SO₄) eine blassblaue bis blassgrüne Farbe annehmen. Höhere Trocknungstemperaturen führen zu stärkeren Verunreinigungen. Rasche Zersetzung erfolgt auch in der Schmelze; Auftragen auf eine über die Schmelztemperatur vorgeheizte Platte führt zur Verpuffung. Mit Ausnahme von **5a**, **5b** und **5c** lassen sich die Salze **5** aus Eisessig umkristallisieren; Erhitzen in Propanol führt bei diesen und anderen, Lösen in DMF bei fast allen Salzen zur Zersetzung unter Farbstoffbildung (Tab. 1).

2,3-Dimethylchinoxalin-derivate mit Donatorsubstituenten sind in Form der Salze **5**, Derivate mit Acceptorsubstituenten in Form der korrespondierenden Methylidenbasen **6** am lagerbeständigsten. Zur dünnschichtchromatographischen Kontrolle der Basen **6** müssen den Lösungen und Laufmitteln mindestens 10 Vol-% Triäthylamin zugesetzt werden, da sonst - insbesondere auf Kieselgelplatten - rasche Farbstoffbildung eintritt. Auch Lösungen von **6** in Chloroform nehmen allmählich

Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften der 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate (**5a-i**) und der Vergleichssubstanzen **5k-m**

Nr.	Substituenten		Ausbeute %	Ansätze ^{a)}	Farbstoffbildung in ^{b)}
	R	X			
5a	C ₆ H ₅	6-NO ₂	84	5	Eisessig
5b	C ₆ H ₅	6-SO ₂ CH ₃	95	2	Eisessig
5c	C ₆ H ₅	6-CN	76	2	Eisessig
5d	C ₆ H ₅	6-CF ₃	70	2	Propanol
5e	C ₆ H ₅	6-COOEt	76	1	Propanol
5f	C ₆ H ₅	6-Cl	72	2	Dimethylformamid
5g	C ₆ H ₅	6-Br	69	1	Dimethylformamid
5h	C ₆ H ₅	6-CH ₃	70	2	Dimethylformamid
5i	C ₆ H ₅	6-OCH ₃	88	3	Pyridin
5k	CH ₃	6-NO ₂	95	1	Propanol
5l	C ₆ H ₅	8-aza	93	2	Dimethylformamid
5m	4'-Cl-C ₆ H ₄	H	87	1	Dimethylformamid

^{a)}Anzahl der zur Optimierung durchgeführten Ansätze. ^{b)}Siehe Text.

die himbeerrote Farbe der charakteristischen Folgeprodukte an. Die Basen **6** mit Acceptorsubstituenten sind hydrolyseempfindlich. Nach Einwirkung von NaOH-Lösung in Methanol lassen sich die Vorstufen **4** zurückgewinnen.

¹H-NMR-Spektren der Perchlorate **5**. - Zur Strukturabsicherung wurden die Salze **5** durch FT.-90-MHz-¹H-NMR-Spektren charakterisiert. Zu diesem Zweck eignen sich verdünnte Lösungen in Trideuterionitromethan, in denen die Salze über längere Zeit stabil sind. Die Lösungen der reaktiveren Salze **5a-c** wurden zusätzlich mit wenig Trifluoressigsäure angesäuert (Tab. 2).

Charakteristisch sind die Singulettsignale für die Protonen der Methylgruppen an C(2) und C(3). Ihre Zuordnung ist für *N*-alkyl-substituierte Salze unproblematisch, da das Signal von H₃C-C(2) wegen der höheren Acidität seiner H-Atome bei tieferem Feld erwartet wird [17]. Für *N*-aryl-substituierte Beispiele dagegen ist aufgrund des Anisotropie-Effektes des *N*-Substituenten, der die Signale der benachbarten Methylgruppe im gegenläufigen Sinne beeinflussen sollte, die Zuordnung nicht mehr eindeutig. Eine Entscheidung wurde durch Korrelation der chemischen Verschiebungen mit Hammett'schen σ_p -Konstanten gesucht. Erstaunlicherweise lassen sich jedoch die chemischen Verschiebungen beider Methylsignale mit σ_p -Konstanten korrelieren. Mit den der Literatur entnommenen Werten für σ_p [18] und den chemischen Verschiebungen δ aus Tabelle 2 ergeben sich die Beziehungen (1) und (2). Gleichung (3) erfasst Literaturwerte [19] für *N*-unsubstituierte 2,3-Dimethyl-6-X-chinoxaline.

$$\delta = 2,85 + 0,18 \cdot \sigma_p \quad (r = 0,985; \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)) \quad (1)$$

$$\delta = 3,08 + 0,11 \cdot \sigma_p \quad (r = 0,976; \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)) \quad (2)$$

$$\delta = 2,669 + 0,097 \cdot \sigma_p \quad [19] \quad (3)$$

Der Befund, dass Gleichung (1) mit $\rho = 0,18$ und $r = 0,985$ sowohl eine höhere Ansprechbarkeit der Methylprotonen auf Substituenten-Effekte als auch eine etwas bessere Regression widerspiegelt, stützt die Annahme, dass die bei höherem Feld gefundenen Methylsignale im Falle *N*-aryl-substituierter Salze **5** den Protonen der Methylgruppe in Stellung 2 zugeordnet werden müssen. Ein Vergleichsspektrum von **5x** in Hexadeuterioacetone/Deuteriumoxid bestätigt diese Zuordnung der Signale: das bei höherem Feld beobachtete Methyl-Signal verliert infolge H/D-Austausches innerhalb von 20 Min. ca. 90% seiner ursprünglichen Intensität.

Die Signale für die aromatischen Protonen im Benzolkern der 6-substituierten Salze **5a-k** lassen sich nach 1. Ordnung interpretieren. Gefunden werden Dublette mit Kopplungskonstanten von ca. 8 Hz für H-C(8), doppelte Dublette für H-C(7) und Dublette mit Kopplungskonstanten von ca. 3 Hz für H-C(5). Die entsprechenden chemischen Verschiebungen lassen sich jedoch nicht in allen Fällen ermitteln, da die Signale teilweise von Multipletten höherer Ordnung überlagert werden, die den Protonen der *N*-Phenylsubstituenten zuzuordnen sind. Die Signallagen dieser Multiplette werden von den Substituenten im Benzolkern wenig beeinflusst; es treten zwei Signalgruppen zwischen ca. 7,5 und 8,0 ppm auf.

Etwas abweichende Werte werden für das entsprechende Multiplett im Spektrum von **5l** und den AA'BB'-Teil im Spektrum von **5m** gefunden. Die für H-C(7) und H-C(5) ermittelten Signallagen (Tab. 2) lassen sich auf graphischem Wege recht gut mit NMR-spezifischen Substituentenkonstanten S_o nach [20] [21] korrelieren. Im Vergleich mit den chemischen Verschiebungen, die von Katritzky et al. [22] für in Stellung 6 monosubstituierte Chinoxaline ermittelt wurden, sind in den Spektren von **5a-i** die

Tabelle 2. Charakteristische Signale in den 90-MHz-¹H-NMR.-Spektren (FT., CD₃NO₂) der 2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate (**5a-i**) und der Vergleichssubstanzen **5k-m** und **5x**

Nr.	Substituenten		Chemische Verschiebungen [ppm]						
	R	X	Aliphatische H H ₃ C-C(2)/ H ₃ C-C(3)		Aromatische H (1. Ordnung) H-C(8) H-C(7) H-C(5) Sonstige				
5a	C ₆ H ₅	6-NO ₂	2,98/3,17			8,67	9,22		
5b	C ₆ H ₅	6-SO ₂ CH ₃	2,98/3,16		3,29 CH ₃ S	8,37	8,94		
5c	C ₆ H ₅	6-CN	2,96/3,14			8,18	8,84		
5d	C ₆ H ₅	6-CF ₃	2,95/3,15			8,19	8,76		
5e	C ₆ H ₅	6-COOC ₂ H ₅	2,93/3,13		1,45 (q, 2 H), 4,50 (t, 3 H)	8,48	8,97		
5f	C ₆ H ₅	6-Cl	2,88/3,10			7,43	7,96	8,45	
5g	C ₆ H ₅	6-Br	2,87/3,10			7,34	8,08	8,63	
5x	C ₆ H ₅	H [1]	2,84/3,06						
5h	C ₆ H ₅	6-CH ₃	2,84/3,07		2,70 H ₃ C-C(6)	7,31		8,22	
5i	C ₆ H ₅	6-OCH ₃	2,79/3,05		4,12 CH ₃ O	7,32			
5k	CH ₃	6-NO ₂	3,12/3,29		4,75 CH ₃ N	8,68	8,86	9,13	
5l	C ₆ H ₅	8-aza	2,95/3,13				8,84 ^{a)}	9,07 ^{a)}	8,18 H-C(6)
5m	4'-Cl-C ₆ H ₄	H	2,90/3,10						

^{a)}Zuordnung unsicher.

Signale für H-C(5) nach tieferem, die für H-C(8) jedoch nach höherem Feld verschoben. Dieser Befund unterstreicht den Einfluss des Anisotropie-Effektes von Arylsubstituenten auf die Signallage benachbarter Wasserstoffatome.

¹H-NMR.-Spektren der Basen 6. - Charakteristisch für die ¹H-NMR.-Spektren der Basen **6** sind das Singulett für die Methylgruppe an C(3), zwei Dublette für die zwei Protonen der Methylidengruppe, deren Korrelation mit *Hammett*'schen

Tabelle 3. Charakteristische Signale in den 90-MHz-¹H-NMR.-Spektren (FT., CD₃OD) der 3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-6-X-1,2-dihydrochinoxaline (**6a-h**) und der Vergleichssubstanzen **6l**, **6m** und **6x**

Nr.	Substituenten		Chemische Verschiebungen [ppm]						
	R	X	Aliphatische H H ₃ C-C(3)		H ₂ C=C(2)		Aromatische H (1. Ordnung) H-C(8) H-C(7) H-C(5)		
6a	C ₆ H ₅	6-NO ₂	2,33		3,78	4,55	6,13	7,89	8,14
6b	C ₆ H ₅	6-SO ₂ CH ₃	2,31		3,06 CH ₃ S	3,71	4,47	6,18	7,81
6c	C ₆ H ₅	6-CN	2,30			3,71	4,46	6,10	
6d	C ₆ H ₅	6-CF ₃	2,30			3,66	4,40	6,14	
6e	C ₆ H ₅	6-COOC ₂ H ₅	2,30		1,35 (q, 2 H), 4,31 (t, 3 H)	3,67	4,42	6,07	7,93
6f	C ₆ H ₅	6-Cl	2,28			3,58	4,30	5,99	6,93
6g	C ₆ H ₅	6-Br	2,28			3,58	4,30	5,94	7,43
6x	C ₆ H ₅	H	2,26			3,51	4,21		
6h	C ₆ H ₅	6-CH ₃	2,26		2,22 H ₃ C-C(6)	3,49	4,19	5,92	6,77
6l	C ₆ H ₅	8-aza	2,30			3,71	4,44		
6m	4'-Cl-C ₆ H ₄	H	2,28			3,56	4,29		

σ_p -Werten [18] durch die Gleichungen (4) und (5) wiedergegeben werden, und das weit nach hohem Feld verschobene Signal für H-C(8), das in den Basen **6a-h** als Dublett registriert wird (*Tab. 3*). H/D-Austausch wird in Tetradeuteriomethanol für die Methylidenprotonen von **6h** und des nicht lagerbeständigen **6i** gefunden; bei anderen Basen **6** lässt sich nach Zusatz von wenig NaOD ein Austausch der Protonen der Methylgruppe an C(3) nachweisen.

$$\delta = 3,52 + 0,29 \cdot \sigma_p \quad (r=0,982; 1 \text{ H-C=C}(2)) \quad (4)$$

$$\delta = 4,22 + 0,37 \cdot \sigma_p \quad (r=0,983; 1 \text{ H-C=C}(2)) \quad (5)$$

Vorstufen. - Die als Vorstufen benötigten *N*-substituierten *o*-Nitroaniline **3** sind durchwegs in der Literatur beschrieben (**3m** ist käuflich); **3h** [23] und **3i** [24] werden durch kupferkatalysierte Phenylierung des *N*-unsubstituierten *o*-Nitroanilins **1**, alle übrigen Beispiele aus einer *o*-Nitrohalogen-Vorstufe **2** durch nucleophile Substitution mit Anilin [25] oder Methylamin [4] erhalten. Die partielle Reduktion der Dinitroaniline **3a** und **3k** erfolgt nach Literaturvorschriften [26]. **3e** wird mit Zn/HCl in Äthanol/Essigester zu **4e** reduziert. Die Reduktion der übrigen *o*-Nitroaniline **3** erfolgt in Anlehnung an [27] mit Natriumdithionit in äthanolischer Lösung.

Für die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.410-0.75) wird bestens gedankt. Den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG gebührt Dank für die Ausführung der Elementaranalysen und des H/D-Austauschexperimentes.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die ¹H-NMR.-Spektren wurden von Herrn K. Aegerter im Institut für Organische Chemie der Universität Basel aufgenommen; weitere allgemeine Angaben über Spektren, Analysen und Schmelzpunkte siehe [6].

4-Mesyl-2-nitro-diphenylamin (3b; R = C₆H₅, X = 4-SO₂CH₃; vgl. [25]). 11,3 g (47,9 mmol) 1-Chlor-4-mesyl-2-nitrobenzol wurden in 10,5 g (113 mmol) frisch destilliertem Anilin 16-18 Std. auf 115-120° erhitzt. Nach DC.-Kontrolle auf vollständigen Umsatz wurden 100 ml Äthanol zugesetzt, die ausgeschiedenen Kristalle nach dem Abkühlen auf RT. abgesaugt, mit wenig Äthanol, dann Wasser gewaschen und getrocknet: 10,8 g (77%) DC.-reines Produkt vom Smp. 129-131°.

*2,4-Dinitro-diphenylamin (3a; R = C₆H₅, X = 4-NO₂) [28], 4-Cyano-2-nitro-diphenylamin (3c; R = C₆H₅, X = 4-CN) [25], 2-Nitro-4-trifluormethyl-diphenylamin (3d; R = C₆H₅, X = 4-CF₃) [25], 4-Äthoxycarbonyl-2-nitro-diphenylamin (3e; R = C₆H₅, X = 4-COOC₂H₅) [25] und 2-Nitro-6-aza-diphenylamin (= N-Phenyl-(3-nitro-2-pyridyl)amin **3l; R = C₆H₅, X = H, 6-aza) [29] wurden analog 3b hergestellt. Zur Aufarbeitung der Reaktionslösungen eigneten sich auch Gemische (ca. 1:10) aus konz. wässriger HCl-Lösung und Äthanol.***

4-Brom-2-nitro-diphenylamin (3g; R = C₆H₅, X = 4-Br; vgl. [25]). 23,9 g (85,1 mmol) 1,4-Dibrom-2-nitrobenzol wurden mit 15 ml frisch destilliertem Anilin und 12,2 g (94 mmol) *N*-Äthyl-diisopropylamin in 20 ml Hexamethylphosphorsäure-triamid ca. 48 Std. in einem auf 140-145° gehaltenen Bade erhitzt. Gegen Ende der Reaktion liess das Sieden unter Rückfluss der Hilfsbase deutlich nach. Nach DC.-Kontrolle auf vollständigen Umsatz wurde das Gemisch in überschüssige, ca. 5*N* wässrige Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene Öl mit Benzol/Cyclohexan aufgenommen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde die organische Phase eingedampft, der Rückstand nach Anreiben mit Methanol 24 Std. auf -30° gekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet: 17,6 g (71%) vom Smp. 45-49°.

4-Chlor-2-nitro-diphenylamin (3f; R = C₆H₅, X = 4-Cl) [25] wurde analog 3g hergestellt.

4-Methyl-2-nitro-diphenylamin (3h; R = C₆H₅, X = 4-CH₃) [23], 4-Methoxy-2-nitro-diphenylamin (3i; R = C₆H₅, X = 4-OCH₃) [24] und N-Methyl-2,4-dinitroanilin (3k; R = CH₃, X = 4-NO₂) [4] wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der o-Nitroaniline 3 zu N-monosubstituierten o-Phenylendaminen 4. Eine Lösung von *a* g (mmol) *o*-Nitroanilin in *b* ml siedendem Äthanol wurde portionsweise unter kräftigem Rühren mit einer konz. wässrigen Lösung von *c* g Natriumhydroxid und *d* g ca. 85proz. tech-

nischem Natriumdithionit versetzt. Im Falle unvollständiger Entfärbung wurde eine zweite Portion Reduktionsmittel zugegeben und 1-2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Einengen der Lösung wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

2-Amino-4-mesyl-diphenylamin (4b; R = C₆H₅, X = 4-SO₂CH₃). $a = 28,3$ (96,8), $b = 400$, $c = 24,5$, $d = 66,5$; 16,9 g (66%) Rohprodukt; Analysenprobe aus Methanol: Smp. 152-153°.

C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 59,52	H 5,38	N 10,68	S 12,22%
(262,3)	Gef. „	59,46	„ 5,38	„ 10,80	„ 12,40%

2-Amino-4-cyano-diphenylamin (4c; R = C₆H₅, X = 4-CN; vgl. [30]). $a = 7,09$ (29,6), $b = 300$, $c = 7,5$, $d = 19,2$; 4,63 g (75%) Rohprodukt vom Smp. 150-153°.

2-Amino-4-trifluormethyl-diphenylamin (4d; R = C₆H₅, X = 4-CF₃; vgl. [31]). $a = 10,5$ (37,2), $b = 450$, $c = 9,1$, $d = 23,3$; 6,47 g (69%) Rohprodukt vom Smp. 103-104°.

2-Amino-4-chlor-diphenylamin (4f; R = C₆H₅, X = 4-Cl; vgl. [32]). $a = 40,1$ (161,2), $b = 1000$, $c = 43$, $d = 108$; 26,7 g (76%) Rohprodukt vom Smp. 74-78°.

2-Amino-4-brom-diphenylamin (4g; R = C₆H₅, X = 4-Br). $a = 13,8$ (47,1), $b = 400$, $c = 16,5$, $d = 39,1$; 9,38 g (75%) Rohprodukt; Analysenprobe aus Methanol/Wasser: Smp. 79-80°.

C ₁₂ H ₁₁ BrN ₂	Ber.	C 54,77	H 4,21	Br 30,37	N 10,65%
(263,2)	Gef. „	54,77	„ 4,29	„ 30,40	„ 10,61%

2-Amino-4-methyl-diphenylamin (4h; R = C₆H₅, X = 4-CH₃; vgl. [23]). $a = 63,8$ (279,6), $b = 1000$, $c = 74$, $d = 175$; 36,5 g (66%) Rohprodukt.

2-Amino-4-methoxy-diphenylamin (4i; R = C₆H₅, X = 4-CH₃O; vgl. [24]). $a = 10,6$ (43,4), $b = 400$, $c = 15$, $d = 34$; 8,09 g (87%) Rohprodukt vom Smp. 103-106°.

2-Amino-6-aza-diphenylamin (= N-Phenyl-(3-amino-2-pyridyl)amin; 4l; R = C₆H₅, X = H, 6-aza; vgl. [33]). $a = 24,3$ (112,9), $b = 400$, $c = 30$, $d = 77,4$; 15,4 g (74%) Rohprodukt vom Smp. 139-141°.

2-Amino-4'-chlor-diphenylamin (4m; R = 4'-Cl-C₆H₄, X = H; vgl. [34]). $a = 19,7$ (79,2), $b = 400$, $c = 11$, $d = 68$; 12,9 g (75%) Rohprodukt vom Smp. 120-121°.

2-Amino-4-äthoxycarbonyl-diphenylamin (4e; R = C₆H₅, X = 4-COOC₂H₅; vgl. [35]). Die Reduktion von **3e** erfolgte in Äthanol/Essigester mit Zink/Salzsäure. Nach Reinigen des Rohproduktes in verd. wässriger HCl-Lösung mit Aktivkohle und Ausfällen mit Eis und konz. wässrigem Ammoniak betrug die Ausbeute 68%; Smp. 75-76°.

2-Amino-4-nitro-diphenylamin (4a; R = C₆H₅, X = 4-NO₂) und N-Methyl-(2-amino-4-nitroanilin) (4k; R = CH₃, X = 4-NO₂) wurden nach [26] gewonnen.

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation der N-monosubstituierten o-Phenylendiamine 4 mit 2,3-Butandion zu 1-Aryl- und 1-Methyl-2,3-dimethylchinoxalium-perchloraten 5. e g (mmol) Diamin **4** wurden in einer Mischung aus f ml Diäthyläther, g ml Lösungsvermittler und k ml ca. 60proz. wässriger Perchlorsäure gelöst und unter Rühren mit i g (mmol) 2,3-Butandion in wenig Diäthyläther versetzt. Nach Einsetzen der Kristallisation wurde noch 10-20 Min. bei RT. gerührt, im Eisbad abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Diäthyläther gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator über Kieselgel und Schwefelsäure gelagert. Zur Elementaranalyse und für die ¹H-NMR.-Spektren wurden die Rohprodukte noch 3-4 Tage i. HV. bei 40-60° nachgetrocknet.

2,3-Dimethyl-6-nitro-1-phenyl-chinoxalium-perchlorat (5a; R = C₆H₅, X = 6-NO₂). $e = 0,71$ (3,1), $f = 10$, $g = 5$ (CH₃CH₂CH₂CH₂OH), $h = 2$, $i = 1,2$ (13,2). Nach Kristallisationsbeginn (Anreiben) wurde eine zweite Portion (50 ml) Diäthyläther zugesetzt; 0,97 g (84%) blassgrüne Kristalle; Smp. > 350°, Umwandlung ab ca. 180-200°. Verwenden von Acetonitril als Lösungsvermittler und höhere Säurekonzentrationen führten zu erheblicher Verminderung der Ausbeute.

C ₁₆ H ₁₄ ClN ₃ O ₆ · ¼ H ₂ O	Ber.	C 50,01	H 3,80	N 10,93	Cl 9,23%
(384,3)	Gef. „	50,05	„ 3,62	„ 10,82	„ 9,19% H ₂ O 0,70%

2,3-Dimethyl-6-mesyl-1-phenyl-chinoxalium-perchlorat (5b; R = C₆H₅, X = 6-SO₂CH₃). $e = 6,01$ (22,9), $f = 230$, $g = 30$ (CH₃CN), $h = 30$, $i = 3,17$ (36,8); 8,99 g (95%) vom Smp. 204-206° (Zers.).

C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ O ₆ S	Ber.	C 49,46	H 4,15	N 6,79	S 7,77%
(412,9)	Gef. „	49,50	„ 4,01	„ 6,77	„ 7,83%

6-Cyano-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5c**; R = C₆H₅, X = 6-CN). *e* = 3,71 (17,7), *f* = 100, *g* = 5 (CH₃CN) und 5 (CH₃COOC₂H₅), *h* = 20, *i* = 1,78 (20,7). Nach 10 Min. Rühren wurden noch 100 ml Diäthyläther zugesetzt; es bildeten sich zunächst zwei flüssige Phasen, aus denen sich nach Rühren im Eisbad das Produkt in farblosen Kristallen ausschied. Nach dem Trocknen 4,83 g (76%) Kristalle mit blassblauer Oberfläche vom Smp. 193–196° (Zers.).

C ₁₇ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ · ¼ H ₂ O	Ber. C 56,05	H 4,01	N 11,54	Cl 9,73	O 18,67%
(364,3)	Gef. „ 55,78	„ 4,06	„ 11,56	„ 9,70	„ 18,85%

2,3-Dimethyl-1-phenyl-6-trifluormethyl-chinoxalinium-perchlorat (**5d**; R = C₆H₅, X = 6-CF₃). *e* = 3,28 (13,0), *f* = 100, *g* = 5 (CH₃CN), *h* = 5, *i* = 1,37 (15,9); 3,69 g (70%) vom Smp. 207–209° (Zers.).

C ₁₇ H ₁₄ F ₃ ClN ₂ O ₄	Ber. C 50,70	H 3,50	F 14,15	N 6,96%
(402,8)	Gef. „ 50,68	„ 3,62	„ 14,18	„ 6,94%

6-Äthoxycarbonyl-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5e**; R = C₆H₅, X = 6-COOC₂H₅). *e* = 1,23 (4,80), *f* = 400, *g* = 10 (CH₃CN) und 25 (CH₃COOC₂H₅), *h* = 6, *i* = 0,65 (7,55); 1,46 g (76%) vom Smp. 175–177° (Zers.).

C ₁₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₆	Ber. C 56,10	H 4,71	Cl 8,71	N 6,89%
(406,8)	Gef. „ 55,94	„ 4,76	„ 8,77	„ 7,11%

6-Chlor-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5f**; R = C₆H₅, X = 6-Cl). *e* = 9,75 (44,6), *f* = 100, *g* = 10 (CH₃CN), *h* = 10, *i* = 4,36 (50,6); nach Waschen mit wenig Chloroform 11,87 g (72%) vom Smp. 198–200° (Zers.).

C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	Ber. C 52,05	H 3,82	Cl 19,21	N 7,59%
(369,2)	Gef. „ 52,19	„ 3,90	„ 19,09	„ 7,81%

6-Brom-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5g**; R = C₆H₅, X = 6-Br). *e* = 8,39 (31,9), *f* = 100, *g* = 25 (CH₃CN), *h* = 10, *i* = 3,56 (41,3); 9,09 g (69%) vom Smp. 199–201° (Zers.).

C ₁₆ H ₁₄ BrClN ₂ O ₄	Ber. C 46,46	H 3,41	Br 19,32	Cl 8,57	N 6,77%
(413,7)	Gef. „ 46,23	„ 3,56	„ 19,09	„ 8,35	„ 6,94%

2,3,6-Trimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5h**; R = C₆H₅, X = 6-CH₃). *e* = 11,21 (56,5), *f* = 150, *g* = 25 (CH₃CN), *h* = 30, *i* = 5,41 (62,8); 13,85 g (70%) vom Smp. 236–238° (Zers.).

C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	Ber. C 58,54	H 4,91	Cl 10,16	N 8,03%
(348,8)	Gef. „ 58,59	„ 4,98	„ 9,81	„ 8,03%

6-Methoxy-2,3-dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5i**; R = C₆H₅, X = 6-CH₃O). *e* = 3,71 (17,3), *f* = 50, *g* = 5 (CH₃COOH), *h* = 5, *i* = 2,05 (23,8). Nach Kristallisationsbeginn wurden noch 50 ml Diäthyläther zugegeben; 5,56 g (88%) vom Smp. 210–211° (Zers.).

C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ O ₅	Ber. C 55,97	H 4,70	Cl 9,72	N 7,68%
(364,8)	Gef. „ 56,03	„ 4,76	„ 9,66	„ 7,95%

1,2,3-Trimethyl-6-nitro-chinoxalinium-perchlorat (**5k**; R = CH₃, X = 6-NO₂). *e* = 1,82 (10,9), *f* = 40, *g* = 5 (CH₃CN), *h* = 2,5, *i* = 1,50 (17,4); 3,29 g (95%) vom Smp. 210–215° (Zers.).

C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₆	Ber. C 41,59	H 3,81	Cl 11,16	N 13,23%
(317,7)	Gef. „ 41,49	„ 3,80	„ 11,15	„ 13,27%

2,3-Dimethyl-1-phenyl-8-aza-chinoxalinium-perchlorat (**5l**; R = C₆H₅, X = H, 8-aza). *e* = 4,70 (21,8), *f* = 160, *g* = 80 (CH₃CN), *h* = 10, *i* = 2,60 (30,2); 7,86 g (95%) vom Smp. 233–235° (Zers.).

C ₁₅ H ₁₄ ClN ₃ O ₄	Ber. C 53,66	H 4,20	N 12,52	Cl 10,56%
(335,7)	Gef. „ 53,88	„ 4,30	„ 12,59	„ 10,70%

1-(4'-Chlorphenyl)-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat (**5m**; R = 4'-Cl-C₆H₄, X = H). $e = 8,20$ (37,5), $f = 250$, $g = 10$ (CH₃CN), $h = 15$, $i = 3,37$ (39,1); 12,05 g (87%) vom Smp. 215-216° (Zers.).

C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	Ber. C 52,05	H 3,82	Cl 19,21	N 7,59%
(369,2)	Gef. „ 51,93	„ 3,91	„ 19,33	„ 7,57%

2,3-Dimethyl-1-phenyl-chinoxalinium-perchlorat (**5x**; R = C₆H₅, X = H). S. [1].

Allgemeine Vorschrift zur Umwandlung der Salze **5** in die korrespondierenden Methylidenbasen **6**. m g (mmol) 1-substituiertes 2,3-Dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchlorat **5** wurden portionsweise unter Rühren in eine Mischung aus n ml Triäthylamin und p ml Aceton eingetragen. In einigen Fällen trat erst nach gelindem Erwärmen vollständige Lösung ein. Danach wurde mit weiterem Aceton verdünnt, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt, wenn nötig mit Aktivkohle geschüttelt und die gelben Filtrate bis zur Kristallisation eingeengt. Nach Zusatz von verd. wässriger Na₂CO₃-Lösung wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kieselgel und NaOH bis zur Gewichtskonstanz gelagert; blassgelbe bis orangegelbe Kristalle. Zur Elementaranalyse und Aufnahme der Spektren wurden die Rohprodukte oder umkristallisierte Proben 3-4 Tage bei 40-60° ca. 0,05 Torr getrocknet. Analysenreine Proben wurden auch durch Sublimation i.HV. erhalten; infolge thermischer Zersetzung ging dabei jedoch ein Teil der Substanz in Form eines dunklen, harzigen Rückstandes verloren.

3-Methyl-2-methyliden-6-nitro-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6a**; R = C₆H₅, X = 6-NO₂). $m = 2,16$ (5,69), $n = 15$, $p = 15$; 1,25 g (79%); Analysenprobe aus Propanol/Triäthylamin: Smp. 164-166°. - UV./VIS. (CH₃CN): 395 (18500), 304 (8500), 238 (25000).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ (279,3)	Ber. C 68,81	H 4,69	N 15,05%	Gef. C 69,04	H 4,63	N 15,00%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

6-Mesyl-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6b**; R = C₆H₅, X = 6-SO₂CH₃) $m = 2,58$ (6,25), $n = 10$, $p = 10$; 1,89 g (97%) vom Smp. 169-170°. - UV./VIS. (CH₃CN): 385 (3400), 322 (10600), 265 (25700).

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	Ber. C 65,36	H 5,16	N 8,97	O 10,24	S 10,26%
(312,4)	Gef. „ 65,49	„ 5,21	„ 9,09	„ 14,41	„ 10,01%

6-Cyano-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6c**; R = C₆H₅, X = 6-CN). $m = 1,87$ (5,20), $n = 20$, $p = 50$; 1,13 g (84%); Analysenprobe durch Sublimation i.HV.: Smp. 157-159°. - UV./VIS. (CH₃CN): 385 (3300), 327 (13900), 273 (25700).

C ₁₇ H ₁₃ N ₃ (259,3)	Ber. C 78,74	H 5,05	N 16,20%	Gef. C 78,65	H 4,94	N 16,04%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-6-trifluormethyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6d**; R = C₆H₅, X = 6-CF₃). Aus den Mutterlaugen von **5d** analog **6e** (s. unten); 0,72 g (18%), identisch mit einer nach der allgemeinen Vorschrift (s. oben) in 98proz. Ausbeute erhaltenen Probe; Analysenprobe aus Methanol/Wasser 4:1: Smp. 93-94°. - UV./VIS. (CH₃CN): 385 (3600), 258 (24900).

C ₁₇ H ₁₃ F ₃ N ₂	Ber. C 67,54	H 4,33	F 18,86	N 9,27%
(302,3)	Gef. „ 67,60	„ 4,58	„ 18,84	„ 9,47%

6-Äthoxycarbonyl-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6e**; R = C₆H₅, X = 6-COOC₂H₅). Die vereinigten Mutter- und Waschlagen von **5e** wurden unter kräftigem Rühren in überschüssige wässrige NaOH-Lösung getropft, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zur Reinigung wurde der Eindampfrückstand in Methanol/Aceton ca. 1:1 gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt, mit Aktivkohle geschüttelt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. 0,31 g (21%), bis auf eine geringe farblose Verunreinigung (DC.) identisch mit einer aus isoliertem **5e** (Ausbeute 92%, Smp. 132-133°) gewonnenen Probe. - UV./VIS. (DMF): 385 (3400), 336 (15300), 280 (25000).

C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	Ber. C 74,49	H 5,92	N 9,14	O 10,44%
(306,4)	Gef. „ 74,59	„ 5,94	„ 9,10	„ 10,52%

6-Chlor-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6f**; R = C₆H₅, X = 6-Cl). Aus den Mutterlaugen von **5f** analog **6e**; 1,61 g (13%), identisch mit einer aus isoliertem **5f** erhaltenen Probe (Aus-

beute 98%). Analysenprobe durch Sublimation i. HV.: Smp. 138–140°. – UV./VIS. (CH₃CN): 402 (4400), 253 (29500).

C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂	Ber. C 71,51	H 4,88	Cl 13,19	N 10,42%
(268,7)	Gef. „ 71,30	„ 4,87	„ 13,19	„ 10,39%

6-Brom-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6g**; R = C₆H₅, X = 6-Br). *m* = 2,26 (5,46), *n* = 10, *p* = 15; 1,69 g (99%). – UV./VIS. (CH₃CN): 412 (4200), 260 (31200).

C ₁₆ H ₁₃ BrN ₂	Ber. C 61,36	H 4,18	Br 25,52	N 8,94%
(313,2)	Gef. „ 61,29	„ 4,20	„ 25,58	„ 9,05%

3,6-Dimethyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6h**; R = C₆H₅, X = 6-CH₃). *m* = 2,38 (6,82), *n* = 15, *p* = 10; mit Kristallwasser 1,65 g (ca. 95%), DC.-rein (Kieselgel/Triäthylamin). Smp. 83–85°. Zersetzung beim Erhitzen in der Schmelze oder in Lösungen, weniger rasch beim Trocknen unterhalb des Smp.

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ · 0,15 H ₂ O	Ber. C 81,33	H 6,55	N 11,16	O 0,96%
(251,0)	Gef. „ 81,53	„ 6,70	„ 11,31	„ 0,86%

6-Methoxy-3-methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6i**; R = C₆H₅, X = 6-CH₃O). Die Substanz fiel als schlecht kristallisierendes Öl an und erwies sich als instabil. Eine Analysenprobe wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Aluminiumoxid, C₆H₁₂/C₆H₆/(C₂H₅)₃N) erhalten, Smp. 76–77° (Zers.). – ¹H-NMR. (Aceton-d₆): Signale nicht identifizierter Folgeprodukte neben den für **6i** charakteristischen Signalen; ¹H-NMR. (CD₃OD): vollständiger Austausch der Methylidenprotonen.

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O · 0,3 H ₂ O	Ber. C 75,70	H 6,20	N 10,39	O 7,71%
(269,7)	Gef. „ 75,59	„ 6,17	„ 10,51	„ 7,77% H ₂ O 0,74%

1,3-Dimethyl-2-methyliden-6-nitro-1,2-dihydrochinoxalin (**6k**; R = CH₃, X = 6-NO₂). *m* = 1,38 (4,34), *n* = 50, *p* = 100; 0,91 g (97%), nahezu unlöslich in Methanol; Analysenprobe durch Sublimation i. HV.: Smp. 192–195°. – UV./VIS. (CH₃CN): 392 (17500), 299 (8500), 240 (25000).

C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂	Ber. C 60,82	H 5,10	N 19,34	O 14,73%
(217,2)	Gef. „ 60,77	„ 5,25	„ 19,53	„ 14,77%

3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-8-aza-1,2-dihydrochinoxalin (**6l**; R = C₆H₅, X = H, 8-aza). 2,28 g (48,3 mmol) Natriumhydroxid wurden in 85 ml Methanol gelöst und 12,03 g (32,6 mmol) **5m** in die Lösung eingetragen. Nach 2 Std. Rühren bei RT. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgerührt, die Kristalle abgesaugt und getrocknet: 8,56 g (98%). Diese Methode lässt sich auf die Mehrzahl der hier beschriebenen Beispiele nicht anwenden. Analysenprobe aus Methanol: Smp. 153–154°. Gelbe Kristalle, nicht identisch mit einer in [14] beschriebenen, offenbar durch Folgeprodukte verunreinigten Probe. – UV./VIS. (CH₃CN): 383 (6400), 236 (24000).

C ₁₅ H ₁₃ N ₃ (235,3)	Ber. C 76,57	H 5,57	N 17,86%	Gef. C 76,63	H 5,53	N 17,97%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin (**6m**; R = 4'-Cl-C₆H₄, X = H). 1,93 g (48,3 mmol) Natriumhydroxid wurden in 85 ml Methanol gelöst und 12,03 g (32,6 mmol) **5m** in die Lösung eingetragen. Nach 2 Std. Rühren bei RT. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgerührt, die Kristalle abgesaugt und getrocknet: 8,56 g (98%). Diese Methode lässt sich auf die Mehrzahl der hier beschriebenen Beispiele nicht anwenden. Analysenprobe aus Methanol: Smp. 145–146°. – UV./VIS. (CH₃CN): 400 (4200), 253 (29000).

C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂	Ber. C 71,53	H 4,84	Cl 13,20	N 10,43%
(268,7)	Gef. „ 71,57	„ 5,03	„ 13,19	„ 10,56%

3-Methyl-2-methyliden-1-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6x**; R = C₆H₅, X = H; vgl. [36]). *m* = 5,16 (15,4), *n* = 15, *p* = 15; Ausbeute ca. quantitativ, Smp. 108–110°. – UV./VIS. (CH₃CN): 400 (4400), 254 (27000).

C ₁₆ H ₁₄ N ₂ (234,3)	Ber. C 82,02	H 6,02	N 11,96%	Gef. C 81,72	H 6,09	N 11,88%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Schelz & M. Priester*, *Helv.* 58, 317 (1975).
- [2] *A.H. Cook, J. Garner & C.A. Perry*, *J. chem. Soc.* 1942, 710; *A.H. Cook & R.F. Naylor*, *ibid.* 1943, 397.
- [3] *M.T. Le Bris*, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 563; *idem*, *ibid.* 1972, 1865.
- [4] *M.T. Le Bris*, *Bull. Soc. chim. France* 1976, 921.
- [5] *M.T. Le Bris*, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 2277.
- [6] *D. Schelz*, *Helv.* 57, 1075 (1974); *idem*, *ibid.* 58, 1207 (1975).
- [7] *D. Schelz & M. Priester*, *Helv.* 58, 2536 (1975); *idem*, *ibid.* 59, 642 (1976).
- [8] *D. Schelz*, *Helv.* 60, 2082 (1977).
- [9] *O.N. Witt*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1183 (1887).
- [10] *J. Druey & A. Hüni*, *Helv.* 35, 2301 (1952).
- [11] *R.M. Anker & A.H. Cook*, *J. chem. Soc.* 1944, 489.
- [12] *M.T. Le Bris*, *Bull. Soc. chim. France* 1976, 925.
- [13] *N. Rotzler*, geplante Dissertation, Universität Basel.
- [14] *W. Ried & J. Grabosch*, *Chem. Ber.* 89, 2684 (1956).
- [15] *G.M. Bennett & G.H. Willis*, *J. chem. Soc.* 1928, 1960.
- [16] *D. Schelz*, unveröffentlichte Versuche.
- [17] *E. Kleinpeter, R. Borsdorf & F. Dietz*, *J. prakt. Chem.* 315, 600 (1973).
- [18] *D.H. McDaniel & H.C. Brown*, *J. org. Chemistry* 23, 420 (1958); *H.H. Jaffé & H.L. Jones*, *Adv. heterocycl. Chemistry* 3, 209 (1964).
- [19] *P. Veternik, V. Bekarek, V. Beranek & J. Kavalek*, *Sb. Ved. Pr. Vys Sk. Chemikotechnol. (Pardubice)* 1969, 2; *Chem. Abstr.* 72, 84535a (1970).
- [20] *P. Diehl*, *Helv.* 44, 829 (1961).
- [21] *G.W. Smith*, *J. mol. Spectroscopy* 12, 146 (1964).
- [22] *P.J. Brignell, A.R. Katritzky, R.E. Reavill, G.W.H. Cheeseman & A.A. Sarsfield*, *J. chem. Soc. (B)* 1967, 1241.
- [23] *W. Borsche & M. Feise*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 378 (1907).
- [24] *F.E. King, T.J. King, I.H. Muir*, *J. chem. Soc.* 1946, 5.
- [25] *M. Day & A.T. Peters*, *J. Soc. Dyers & Colourists* 83, 137 (1967).
- [26] *W. Ozegowski, D. Krebs & M. Wunderwald*, *J. prakt. Chem.* 20, 166 (1963).
- [27] *B.W. Ashton & H. Suschitzky*, *J. chem. Soc.* 1957, 4559.
- [28] *A. Reissert & G. Goll*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 90 (1905).
- [29] *R.R. Bishop, E.A. Cavell & N.B. Chapman*, *J. chem. Soc.* 1952, 437.
- [30] *W. Borsche, L. Stackmann & J. Makaroff*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 49, 2222 (1916).
- [31] *L.M. Yagupolskii & V.I. Troitskaya*, *Ž. Obšč. Chim.* 29, 2409 (1959); *Chem. Abstr.* 54, 11001a (1960).
- [32] *F. Ullmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 82 (1904).
- [33] *M. Israel & L.C. Jones*, *J. heterocycl. Chemistry* 10, 201 (1973).
- [34] *E. Wilberg*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 954 (1902).
- [35] *M. Schöpf*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 3288 (1889).
- [36] *F. Kehrmann & J. Messinger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1627 (1892).
- [37] *M.G. Achmed, R.W. Alder, G.H. James, M.L. Sinnof & M.C. Whiting*, *Chem. Commun.* 1968, 1533.
- [38] *D.M. van den Ham & D. van der Meer*, *Nachrichten chem. Techn.* 24, 424 (1976).