

Hans Möhrle und Dieter Schittenhelm

Eine neue Methode zur Darstellung von 1.2-Dicarbonylverbindungen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 20. April 1971)



Die Dehydrierung von α -Aminoketonen mit Quecksilber(II)-acetat bzw. Quecksilber(II)-Komplexen führt in meist guten Ausbeuten zu 1.2-Dicarbonylverbindungen.

A New Method for the Preparation of 1.2-Dicarbonyl Compounds

The dehydrogenation of α -aminoketones with mercuric acetate or mercuric complexes gives 1.2-dicarbonyl compounds in mostly good yields.



Bei der Dehydrierung von tertiären Aminen mit Quecksilber(II)-Verbindungen werden im allgemeinen drei Methoden angewandt:

- I) Quecksilber(II)-acetat in meist höher prozentiger Essigsäure¹⁾,
- II) Quecksilber(II)-acetat unter Zusatz einer äquimolaren Menge von Dinatrium-äthylendiamintetraacetat in schwach essigsaurer Lösung²⁾,
- III) Quecksilber(II)-AeDTA-Komplex in neutraler Lösung, evtl. unter Zugabe organischer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel³⁾.

Allen diesen Verfahren ist der Angriff des Reagens am tertiären Stickstoff gemeinsam⁴⁾. Die Richtung der Einführung der Imonium-Doppelbindung gehorcht bei gleichartigen Substituenten statistischen Prinzipien. Bei verschiedenartigen Resten dominieren sterische Faktoren meist über elektronische, da die Reaktion stereo-elektronisch verläuft⁵⁾. Ein Amin, das für alle zum Stickstoff α -ständigen Wasserstoffatome gleiche sterische Voraussetzungen bietet, wird bevorzugt die Eliminierung eines Wasserstoffs erleiden; entweder

a) in thermodynamisch kontrollierter Reaktion, wobei das Produkt mit dem stabilsten Carbonium-Imonium-Ion entsteht. Daraus ergibt sich bei etwa gleich aciden Wasserstoffatomen die beobachtete Reihenfolge der Dehydrierungsgeschwindigkeiten tert. C > sek. C > prim. C⁶⁾, oder

b) unter kinetischer Kontrolle, wobei entsprechend der angenommenen Basenkatalyse⁴⁾ das acideste Wasserstoffatom am raschesten entfernt wird, ohne Rücksicht auf die Stabilität des Umsetzungsprodukts.

¹⁾ J. Gadamer, Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **29**, 156 (1919); A. R. Battersby und S. Garratt, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3512.

²⁾ J. Knabe, Arch. Pharmaz. **292**, 416 (1959).

³⁾ H. Möhrle und P. Gundlach, Arch. Pharmaz. **302**, 291 (1969).

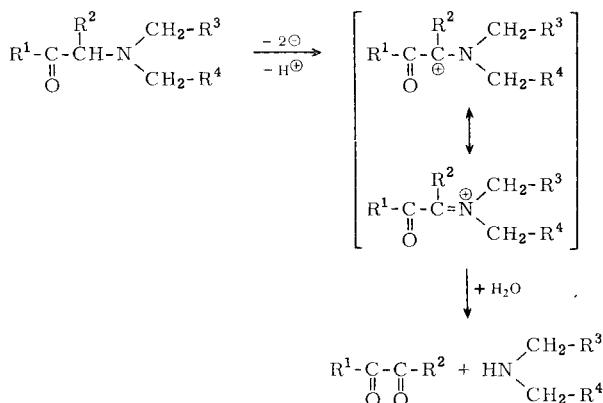
⁴⁾ N. J. Leonard, L. A. Miller und P. D. Thomas, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3463 (1956).

⁵⁾ H. Möhrle, Arch. Pharmaz. **299**, 122 (1966).

⁶⁾ H. Möhrle, Arch. Pharmaz. **298**, 847 (1965).

Nun ist bekannt, daß α -Aminoketone stark reduzierende Eigenschaften aufweisen. Für die Dehydrierung dieser Substanzklasse mit Triphenyltetrazoliumchlorid ist aber alkalisches Medium Voraussetzung, weshalb statt der als Primärprodukte zu erwartenden α -Ketoaldehyde bzw. α -Diketone lediglich Umlagerungsprodukte⁷⁾ erhalten werden. Diese Sekundärreaktionen waren bei der Quecksilber(II)-Dehydrierung nicht zu erwarten, da hierbei in schwach saurem bzw. neutralem Medium gearbeitet wird.

Tatsächlich liefert die Quecksilber(II)-Dehydrierung in den verschiedenen Modifikationen aus α -Aminoketonen in meist sehr guten Ausbeuten die entsprechenden 1,2-Dicarbonylverbindungen, wobei folgender Mechanismus anzunehmen ist:



Dabei entsteht erwartungsgemäß auch bei cyclischen Aminkomponenten aufgrund der verschiedenen CH-Acidität praktisch ausschließlich eine exocyclische Imoniumstruktur, die durch sofortige Hydrolyse zur 1,2-Dicarbonylverbindung führt.

Im allgemeinen bewährt sich für die Darstellung die Dehydrierung mit Quecksilber(II)-AeDTA am besten. Aus der Tabelle (S. 2477) ergeben sich Anwendungsbereich und Grenzen der Methoden.

Bei *N*-tertiären α -Aminoketonen ist eine aliphatische Aminkomponente für den Ablauf notwendig, wobei es gleichgültig ist, ob diese offenkettig oder cyclisch vorliegt; gleichzeitig kann endständig an der Carbonylgruppe ein aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder substituiert-aromatischer Rest fixiert sein. Im Falle der Pyridinderivate ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, die zusammen mit der Labilität der Ausgangssubstanzen sowie der Endprodukte die Ausbeute wesentlich mindert. Prinzipiell ist auch die Dehydrierung von α -Aminoketonen möglich, die beide Funktionen im gleichen Ring tragen. Dies zeigt *N*-Methylpiperidon-(3) (8), wobei das dünnenschichtchromatographisch einheitliche Reaktionsprodukt nicht isoliert werden kann, sondern bei pH-Veränderung unter Bildung von Artefakten reagiert. Daß die Reaktion über Imoniumverbindungen läuft, zeigt das völlige Ausbleiben der Umsetzung beim vergleichbaren Chinuclidon (9), wo die Einführung einer Imoniumdoppelbindung am Brückenkopf der Bredtschen Regel widerspricht.

⁷⁾ H. Möhrle und H. J. Roth, Arch. Pharmaz. 296, 811 (1963), und weitere Mitteil.

Dehydrierung von α -Aminoketonen mit Quecksilber(II)-acetat bzw. Quecksilber(II)-Komplexen

α -Aminoketone	Spaltprodukte	Ausbeute *) an 1,2-Dicarbonylverbindung	Umgesetz. Reagens in % ***) nach Reakt.-Zeit (Stdn.)	Darst. nach Methode
1	Methylglyoxal, Diäthylamin	84	92.8 (4)	I
		84	94.8 (4)	III
2	Methylglyoxal, Piperidin	79	95.3 (4)	I
		71	84.1 (4)	III
3	Cyclohexylglyoxal, Piperidin	91	98.0 (3)	I
4	Phenylglyoxal, Piperidin	78	92.5 (3)	I
		64	97.8 (3)	II
		84	94.0 (3)	III
5	Phenylglyoxal, Morpholin	90	92.3 (3)	I
		95	89.4 (3)	III
6	4-Phenyl-phenylglyoxal, Piperidin	80	96.0 (3)	I
7	4-Nitro-phenylglyoxal, Piperidin	81	88.6 (3)	I
		84	87*** (1/2)	III
8	—	93	93.4 (24)	I
	—	—	71.4 (16)	III
	—	—	(>36)	I, III
9	—	—	—	I, III
10	Pyridyl-(2)-glyoxal, Morpholin	19	17.0 (3)	III
		80	79.0 (24)	III
11	—	—	20.0 (24)	III
12	Methylphenyldiketon, Piperidin	84	94.6 (24)	I
		—	85.0 (24)	III
13	Methylphenyldiketon, Diäthylamin	81	82.8 (36)	I
14	—	—	(24)	I, III
15	4-Hydroxy-phenylglyoxal, Methylamin	51	94.8 (36)	I
		—	79.0 (9)	III
16	4-Methoxy-phenylglyoxal, Methylamin	69	88.0 (3)	I
		57	67.5*** (2)	III

*) z. T. Rückrechnung über Derivate. **) Ber. auf 2 Oxydat.-Äquivv. = 100%.

***) Siedendes Wasserbad.

Bemerkenswert ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einführung einer Methylgruppe in α -Stellung. Dies bestätigt gleichzeitig, daß hier eine kinetisch kontrollierte Reaktion vorliegt, da eine sterische Hinderung nach bisherigen Untersuchungen unwahrscheinlich ist⁸⁾. Durch den + I-Effekt der Methylgruppe wird die Acidität des zu eliminierenden Wasserstoffatoms und damit die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, während bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion eine umgekehrte Beeinflussung zu erwarten wäre.

Abweichend vom Dehydrierungsverhalten üblicher Amine verläuft auch die Reaktion von *N*-sekundären α -Aminoketonen. Sekundäre Amine reagieren normalerweise nicht mit Quecksilber(II)-AeDTA⁹⁾, dagegen setzen sich die *N*-sekundären Aminoketone, wenn auch deutlich langsamer als die tertiären, um. Hierbei gilt — wie bei allen reaktionsfähigen α -Aminoketonen — die Regel, daß bei Substanzen, deren Reaktionsprodukte relativ stabil sind, durch Erhöhung der Temperatur eine wesentliche Beschleunigung der Umsetzung erzielt werden kann, die eine präparative Verwendung möglich macht.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit, D. Sch. dankt für die Gewährung eines *Liebig-Stipendiums*.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (Kofler-Mikroskop) und Siedepunkte sind unkorrigiert. Dünnschichtchromatographie auf DC-Alufolien Kieselgel F₂₅₄, Merck.

Methode I: 0.01 Mol α -Aminoketon werden in 40 ccm 5 proz. wäßriger Essigsäure unter magnetischem Rühren und Stickstoffbegasung gelöst und rasch mit einer Lösung von 0.02 Mol Quecksilber(II)-acetat in 40 ccm 5 proz. Essigsäure versetzt. Dieser Ansatz wird unter Lichtschutz bei Raumtemp. gerührt, wobei nach 3 Std. im allgemeinen eine quantitative Umsetzung eingetreten ist. Das abgeschiedene Quecksilber(I)-acetat wird auf einer G3-Fritte gesammelt, mit Wasser und Aceton gewaschen und i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Filtrat wird mit Methylenechlorid extrahiert, die organische Phase mit 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt oder das Glyoxal in methanolischer Lösung mit Dianilinoäthan direkt in das entsprechende Tetrahydroimidazolderivat übergeführt.

Methode II: 0.01 Mol α -Aminoketon werden in 40 ccm 1 proz. wäßriger Essigsäure gelöst und sofort unter Lichtschutz und N₂-Atmosphäre mit einer Lösung von 0.01 Mol Quecksilber(II)-acetat und 0.01 Mol *Dinatriumäthylendiamintetraacetat* in 40 ccm 1 proz. wäßriger Essigsäure versetzt. Allgemein genügt magnetisches Rühren bei Raumtemp. über 3 bis 4 Std. Das abgeschiedene metallische Quecksilber wird abfiltriert, in konz. Salpetersäure gelöst und rhodanometrisch bestimmt. Die Aufarbeitung des Filtrats erfolgt wie unter I beschrieben.

Methode III: 0.01 Mol *Quecksilberoxid* und 0.01 Mol *Dinatriumäthylendiamintetraacetat* werden in 20 ccm Wasser unter Lichtschutz bis zur vollständigen Lösung gerührt. Anschlie-

⁸⁾ H. Möhrle, Arch. Pharmaz. **298**, 658 (1965).

⁹⁾ N. J. Leonard und F. P. Hauck, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5279 (1957); J. Knabe und H. Roloff, Arch. Pharmaz. **298**, 561 (1965).

ßend wird mit 20 ccm Äthanol verdünnt und unter obigen Bedingungen mit 0.01 Mol *a*-*Aminoketon* in 20 ccm Äthanol versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird vom metallischen Quecksilber abfiltriert und wie zuvor aufgearbeitet.

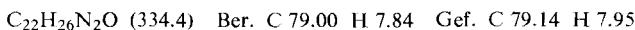
Darstellung der *Phenacylamine* und *1-Amino-propanone-(2)* nach I. c.⁶⁾.

N-Cyclohexylcarbonylmethyl-piperidin (**3**): 18 g *Cyclohexan carbonsäurechlorid* wurden in absol. Äther mit *Diazomethan* versetzt und nach 20 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. vorsichtig unter verminderter Druck vom Lösungsmittel befreit: Gelbes Öl. Ausb. 15.5 g (93%).

Das *Diazoketon* wurde mit trockenem *Chlorwasserstoff* in das *Chlormethyl-cyclohexyl-keton* übergeführt, das nach I. c.⁶⁾ mit *Piperidin* umgesetzt wurde. Farbloses Öl, *Sdp.*₁₄ 145–146° (*Sdp.*₂ 104°), an der Luft rasch gelblich werdend. *R_F* 0.65 in Petroläther (50–70°)/Aceton (6 : 4).

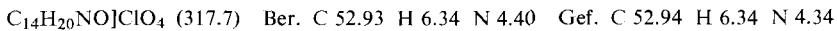


1,3-Diphenyl-2-cyclohexylcarbonyl-tetrahydroimidazol: Das nach Methode I aus *N-Cyclohexylcarbonylmethyl-piperidin* dargestellte Glyoxal wurde destilliert (*Sdp.*₃ 120°), in Methanol gelöst und mit einem Überschuß von *Wanzlick-Reagens*¹⁰⁾ versetzt. Aus Methanol lanzettförmige Kristalle. Sublimierbar bei 160°/1 Torr. Schmp. 146–148°. Ausb. 91%.



α-Piperidino-propiophenon (**12**): *α-Brom-propiophenon*, dargestellt nach *Schmidt*¹¹⁾, wurde nach I. c.⁶⁾ mit *Piperidin* umgesetzt. *Sdp.*₁ 115°. *R_F* 0.65 in Benzol/Methanol (9 : 1).

Perchlorat: Schmp. 158–159°.



Oximierung von Methylphenyldiketon: Das nach Methode I aus **12** erhaltene gelbe Diketon wurde in Äthanol gelöst und mit einem Überschuß von gesättigter wäßriger *Hydroxylaminohydrochlorid*-Lösung versetzt. Anschließend wurde kurz zum Sieden erhitzt und über 4 Wochen von den ausgefallenen Nadeln abfiltriert. Ausb. 0.95 g (63%) *Dioxim*, Schmp. 230–231°, Sublimation ab 140° zu langen, feinen, in Büscheln angeordneten Nadeln (Lit.-Schmp.¹²⁾: 231–233°, 235–236°, 238–240°).

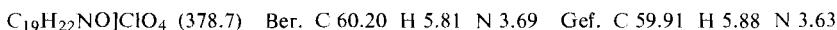


N-(4-Phenyl-phenacyl)-piperidin (**6**): 0.06 Mol (16.5 g) *4-Phenyl-phenacylbromid* wurden mit 250 ccm Äther und soviel Methylenechlorid versetzt, bis eben Lösung eintrat. Nach Zugabe von 0.12 Mol (9 g) *Piperidin* in 50 ccm Äther trat sofort unter Aufsieden des Äthers und Abscheidung von *Piperidinhydrobromid* eine heftige Reaktion ein. Nach 20 Stdn. wurde das Hydrobromid abfiltriert, die äther. Lösung wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend mit eisgekühlter 2*n* H_2SO_4 **6** als Sulfat gefällt. Aus Methanol/Aceton nadelförmige Kristalle vom Schmp. 197–198°.

Mit *Ammoniak* wurde die freie Base hergestellt. Schwach gelbliche Kristalle. Schmp. 92–94° (Äthanol/Aceton).



Perchlorat: Schuppenförmige, farblose Kristalle vom Schmp. 230–231° (Zers.).



4-Phenyl-phenylglyoxal: Aus absol. Äthanol Schmp. 85–87° (gelbe Schmelze). *R_F* 0.80 in Benzol/Methanol (9 : 1).

¹⁰⁾ *H. W. Wanzlick* und *W. Löchel*, *Chem. Ber.* **86**, 1463 (1953).

¹¹⁾ *C. Schmidt*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **22**, 3251 (1889).

¹²⁾ *H. Müller* und *H. v. Pechmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **22**, 2127 (1889).

Disemicarbazone: Umkristallisation aus Dimethylformamid/Wasser bis zum konst. Schmp. 272—274° (Zers.).

$C_{19}H_{16}N_6O_2$ (324.3) Ber. C 59.25 H 4.97 Gef. C 59.05 H 5.23

N-Methyl-piperidon-(3) (8): Darstellung erfolgte nach 1. c.¹³⁾. Sdp.₁₅ 68°.

Methojodid: Schmp. 220°. Bei scharfem Trocknen Zersetzung unter Gelbfärbung.

$C_7H_{14}NOJ \cdot H_2O$ (273.1) Ber. N 5.13 Gef. N 5.09, 4.98

Dehydrierung von N-Methyl-piperidon-(3) (8): Nach Methode I: Gelbfärbung des Reaktionsansatzes. Nach üblicher Aufarbeitung wurde ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl erhalten, das weder ein Methojodid, noch ein Perchlorat gab.

Nach Methode III: Tiefbraune Lösung nach 16 Stdn. Für 2 Oxydat.-Äquivv. ber. 200 ccm 0.1 n NH_4SCN , gef. 142.8 ccm 0.1 n NH_4SCN .

Versuch zur Darstellung von 2-Piperidinoacetyl-pyridin: 0.12 Mol 2-Bromacetyl-pyridin-hydrobromid und 0.36 Mol Piperidin wurden in 300 ccm Äther aufgeschlammmt. Über Nacht wurde magnetisch gerührt, wobei eine braune Lösung entstand. Vom ausgefallenen Piperidinhydrobromid wurde abfiltriert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und mit 2n H_2SO_4 erschöpfend extrahiert. Beim Alkalisieren der sauren Auszüge fiel zuerst ein farbloser voluminöser Niederschlag an, der sich sofort dunkelbraun verfärbte und mit Äther nicht extrahierbar war. Nach Extraktion mit Methylchlorid und Kristallisation unter Ätherzusatz gelbe Prismen vom Schmp. 203—205°. R_F 0.50 in Benzol/Methanol (9 : 1). Ausb. 8%.

$C_{19}H_{19}N_3O_2$ (321.2) Ber. C 71.02 H 5.96 N 13.08

Gef. C 71.01 H 5.83 N 13.09

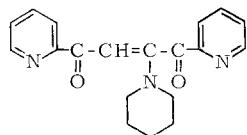
Mol.-Gew. 321 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1670 (CO), 1600 (CN), 1570/cm (En-on).

NMR ($CDCl_3$): τ 2.98 (H, olef. H), 1.16—2.70 (8 H, Pyridin), 8.16 und 6.40 (10 H, Piperidin).

UV (Methanol): λ_{max} 239 m μ (lg ϵ 4.17), 254 (4.15), 366 (4.21).

Strukturvorschlag:



MS (70 eV): m/e 321 (80), 243 (40), 238 (33), 215 (100), 160 (45), 132 (50), 106 (55), 78 (80), 51 (66).

Ein metastabiles Ion ($m^* = 144$) gibt den Übergang 321 → 215 unter Eliminierung eines Pyridyl-(2)-keton-Radikals an. Anschließend erfolgt eine McLafferty-Umlagerung zwischen einem α -H-Atom des Piperidinringes und der restlichen CO-Gruppe, wobei es zur Eliminierung des 1-Piperideins kommt. Dem resultierenden Bruchstück wird dabei als Basispeak die relative Intensität = 100% zugeordnet.

2-Morpholinoacetyl-pyridin (10): 1 mMol 2-Bromacetyl-pyridin-hydrobromid¹⁴⁾ wurde in trockenem Äther suspendiert und mit dem Ultra-Turrax 10 Min. zerkleinert. Anschließend gab man 3 mMol *Morpholin* (frisch destilliert) in Äther zu und ließ 24 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln im Dunkeln stehen. Nach dem Abfiltrieren wurde in die ätherische Lö-

¹³⁾ E. A. Prill und S. M. McElvain, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1233 (1933).

¹⁴⁾ K. Schank, Chem. Ber. **102**, 383 (1969).

sung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet und das rotbraune Produkt aus absol. Äthanol mehrmals umkristallisiert. Farblose, stark hygroskopische Kristalle, die sich rasch an Licht und Luft zersetzen. Ausb. zwischen 6 – 10%. R_F 0.80 in $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (40 : 60 + 10 Tropfen konz. NH_3).

Mol.-Gew. der Base 206.1, gef. 206 (massenspektrometr.).

Dihydrochlorid: Schmp. 176 – 177° (absol. Äthanol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ (279.2) Ber. N 10.04 Gef. N 10.35

Perchlorat: Schmp. 186 – 187°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClO}_4$ (306.6) Ber. N 9.14 Gef. N 9.15, 9.08

3-Morpholinoacetyl-pyridin (11) (Morpholinomethyl- β -pyridyl-keton): Das nach l. c.¹⁵⁾ dargestellte *3-Bromacetyl-pyridin* (Schmp. 198°) wurde wie beim 2-Derivat mit *Morpholin* umgesetzt. R_F 0.93 in $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (40 : 60 + 10 Tropfen konz. NH_3).

Pikrat: Schmp. 165 – 166°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (431.4) Ber. N 16.24 Gef. N 16.22

2-[Pyridyl-(2)]-chinoxalin: Entsprechend Methode III wurde *2-Morpholinoacetyl-pyridin* umgesetzt; nach 32 Stdn. wurde vom abgeschiedenen Quecksilber abgetrennt und in die schwachbraune Lösung ein berechneter geringer Überschuß von *o-Phenyldiamin* in 10 ccm Wasser unter anschließendem kräftigem Schütteln gegeben. Nach 12 Stdn. wurden die ausgefallenen Nadeln abfiltriert. Sublimierbar bei 60 – 70°/1.5 Torr. Schmp. 118° (beginnende Sublimation ab 80°), farblose Nadeln.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3$ (207.3) Ber. C 75.34 H 4.38 N 20.28

Gef. C 75.38 H 4.47 N 20.06

Mol.-Gew. 207 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1608 (C=N), 1588 und 1478/cm (Aromat).

NMR (CDCl_3): τ 0.70 (s, 3-CH), 1.75 – 2.40 (4 H, m, Phenyl-H), 0.60 (Pyridin-6-H), 1.20 – 1.74 (2 H, m) und 2.45 – 2.70 (1 H, m).

2-[4-Hydroxy-phenyl]-chinoxalin: Das bei der Dehydrierung von *o-Methylamino-4-hydroxyacetophenon* gewonnene Glyoxal wurde mit Chloroform aus dem Ansatz extrahiert und in Äthanol mit *o-Phenyldiamin* kondensiert. Ausb. 51%, bezogen auf das eingesetzte Amino-keton. Gelbe Kristalle aus Methanol. Sublimation bei 120°/0.4 Torr. Schmp. 209 – 211° (Lit.¹⁶⁾: 204°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (222.2) Ber. C 75.65 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.97 H 4.41 N 12.75

IR (KBr): 1600 (C=N), 1580 und 1483/cm (Aromat).

NMR (DMSO-d_6): τ 0.08 (OH), 0.58 (3-CH), 1.95 – 2.38 (4 H, m, aromat. H), 3.4 (2 H, d, $J = 0.85$, 3'- und 5'-H), 1.84 (2 H, d, $J = 0.85$, 2'- und 4'-H).

4-Nitro-o-piperidino-acetophenon (7): *o-Brom-4-nitro-acetophenon* wurde in Methylen-chlorid nach l. c.⁶⁾ umgesetzt und 3 Tage bei Raumtemp. belassen. Nach üblicher Aufarbeitung schwach gelbe Kristalle aus Methanol: Schmp. 133°. Mol.-Gew. 248, gef. 248 (massenspektrometr.).

Perchlorat: Farblose, schuppenförmige Kristalle aus Äthanol am Durchlaufextraktor. Schmp. 193 – 195° (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClO}_4$ (359.8) Ber. N 7.66 Gef. N 7.60

¹⁵⁾ W. Wunderlich, J. prakt. Chem. **2**, 302 (1955).

¹⁶⁾ G. Fodor und Oe. Kovacs, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1045 (1949).

2-[4-Nitro-phenyl]-chinoxalin: Gelbe lanzettförmige Kristalle aus Äthanol. Sublimierbar bei 150–160°/3 Torr. Schmp. 192°. Mol.-Gew. 251, gef. 251 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 1588 (C=N und Aromat), 1505 und 1335/cm (NO₂).

NMR (CDCl₃): τ 0.71 (s, 3-CH), 1.75–2.36 (4 H, symm. m, aromat. H), 1.65 (4 H, s, 2-Aromat).

C₁₄H₉N₃O₂ (251.2) Ber. C 66.92 H 3.61 N 16.73 Gef. C 67.20 H 3.66 N 16.65

ω -Methylamino-4-methoxy-acetophenon (16): Darstellung nach I. c.¹⁷⁾. Schmp. des *Hydrochlorids* 208–210°.

C₁₀H₁₄NO₂Cl (215.7) Ber. C 55.68 H 6.54 N 6.49 Cl 16.44

Gef. C 55.43 H 6.46 N 6.41 Cl 16.68

Zur Herstellung der Base mußte unter Stickstoff, Lichtschutz und Kühlung gearbeitet werden. Mit verd. Ammoniak wurde alkalisiert und mit Äther extrahiert. Da sich das freie Aminoketon rasch zersetzt, wurde es sofort der Dehydrierung unterworfen.

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinoxalin: Lange farblose Nadeln aus Äthanol. Ausb. 69% (ber. auf das eingesetzte Aminoketon). Schmp. 102° (Lit.¹⁶⁾: 102°).

IR (KBr): 1600 (C=N), 1573 und 1483 (Aromat), 1242/cm (OCH₃).

NMR (CDCl₃): τ 0.70 (s, 3-CH), 6.14 (3 H, OCH₃), 1.7–2.0 und 2.17–2.40 (m, aromat. H), 2.95 (2 H, d, J = 0.9, 3'- und 5'-H), 1.82 (2 H, d, J = 0.9, 2'- und 6'-H).

C₁₅H₁₂N₂O (236.2) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86 Gef. C 76.28 H 4.90 N 11.71

¹⁷⁾ M. Asscher, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 960 (1949).