

## REAKTIONEN MIT 3-CHLORCHINOXALIN-2-CARBALDEHYD\*

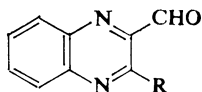
Eberhard LIPPMANN und Wladimir SHILOV

*Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, DDR-7010, Leipzig*

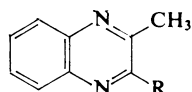
Eingegangen am 11. August 1983

Das Chlor im 3-Chlorchinoxalin-2-carbaldehyd (*Ia*) wird nucleophil substituiert. CH-acide-Verbindungen und N-Nucleophile reagieren an der Formylgruppe. Das Hydrazone und das Oxim von *Ia* werden unter Ringschlußreaktionen zu 1,2,3-Triazolo[1,5-*a*]chinoxalin und 3-Cyano-chinoxalin-2(1*H*)-on (*VIII*) übergeführt. Mit Thioglykolsäureethylester entsteht aus *Ia* Thieno-[2,3-*b*]chinoxalin-2-carbonsäureethylester (*IX*). Die Umsetzung von 2-Chlor-3-methylchinoxalin (*IIa*) mit nucleophilen Reagenzien wird durchgeführt.

In vorangehenden Publikationen haben wir über die Synthese 3-substituierter Chinoxalin-2-carbaldehyde<sup>1,2</sup> und die Reaktionen von 3-Aminochinoxalin-2-carbaldehyd<sup>3</sup> berichtet. Über Reaktionen des 3-Chlorchinoxalin-2-carbaldehyds (*Ia*), der nach der Kröhnke-Methode aus 2-Chlor-3-methylchinoxalin (*IIa*) dargestellt wurde<sup>4</sup>, wird berichtet.



*Ia*, R = Cl    *Id*, R = NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>  
*Ib*, R = H    *Ie*, R = SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
*Ic*, R = I    *If*, R = SCN

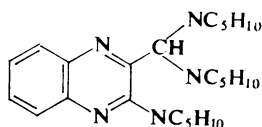


*IIa*, R = Cl  
*IIb*, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
*IIc*, R = I  
*IId*, R = SCN

Mit Zink in ethanolischer Natronlauge läßt sich *Ia* zu *Ib* reduzieren. Unter den gleichen Bedingungen reagierte *IIa* zu 2-Ethoxy-3-methylchinoxalin (*IIb*). Natriumiodid setzte sich mit *Ia* in Acetonitril zum 3-Iodchinoxalin-2-carbaldehyd (*Ic*) um, in gleicher Weise reagierte *IIa* zum 2-Iod-3-methylchinoxalin (*IIc*). Bei beiden Reaktionen können auch andere Lösungsmittel verwendet werden, jedoch liegen die Ausbeuten an *Ic* bzw. *IIc* dabei jeweils niedriger. Die Hydrolyse von *IIa* mittels 4*M*-HCl ergab 3-Methylchinoxalin-2(1*H*)-on. *Ia* unter gleichen Bedingungen umgesetzt, lieferte ein instabiles Produkt. Der entsprechende Aldehyd konnte in Substanz nicht gefaßt werden<sup>5-7</sup>. Versuche den 3-Mercaptochinoxalin-2-carbaldehyd,

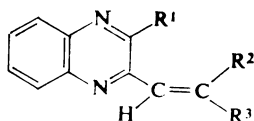
\* XXI. Mitteilung in der Reihe Chinoxaline; XX. Mitteilung; Z. Chem., im Druck.

aus *Ia* und NaSH zu gewinnen, verliefen in allen Fällen negativ. Dagegen konnte mit Thiophenol *Ia* glatt zu *Ie* umgesetzt werden. Sowohl *Ia* als auch *Ila* reagierten mit Kaliumrhodanid zu den Rhodanoverbindungen *If* und *IId*.



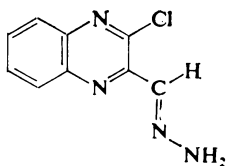
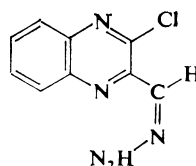
III

Mit primären Aminen erhält man aus *Ia* die Azomethine. Mit Piperidin im Überschuß konnte das 2-Bis(N-piperidyl)methyl-3-piperidylchinoxalin (*III*) erhalten werden, das mit Säure leicht in 3-Piperidylchinoxalin-2-carbaldehyd (*Id*) übergeführt werden konnte. Mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen, wie Cyanessigsäureethylester, Malodinitril, *p*-Nitrobenzylcyanid, Acetessigester reagierte *Ia* zu den Kondensationsprodukten *IVa*–*d*. Da bei der Reaktion mit Benzylcyanid Natrium-

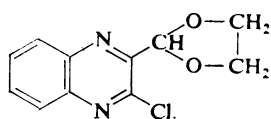


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<i>IVa</i> ,	Cl	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<i>IVb</i> ,	Cl	CN	CN
<i>IVc</i> ,	Cl	CN	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NO <sub>2</sub> (4)
<i>IVd</i> ,	Cl	COCH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<i>IVe</i> ,	OCH <sub>3</sub>	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

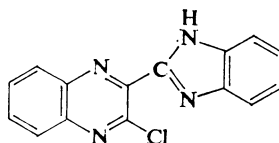
methylat zugesetzt werden mußte, wurde die 3-Methoxyverbindung *IVe* isoliert. Das Verhältnis von *Z/E*-Isomerie wurde nicht untersucht. Mit Hydrazinhydrat entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei Isomere mit einem Schmelzpunkt von 164°C oder 259°C, die als *E*- und *Z*-Isomere *Va* und *Vb* identifiziert wurden.

*Va**Vb*

Bei den massenspektrometrischen Fragmentierungen zeigt sich ein signifikanter Unterschied. So ist bei *Vb* als erste intensive Abspaltung die HCl-Eliminierung und bei *Va* die Chloreliminierung zu finden. Mit Braunstein ließ sich *Vb* leicht zum 4-Chlor-1,2,3-triazolo[1,5-*a*]chinoxalin dehydrieren.

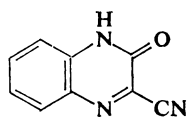


VI

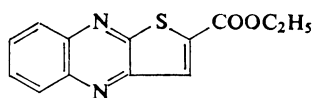


VII

Mit Ethylenglykol ließ sich *Ia* zum Acetal *VI* und mit *o*-Phenylendiamin zum Benzimidazolderivat *VII* umsetzen. Bei letzterer Reaktion konnte auch ein instabiles Nebenprodukt isoliert werden, das sich an der Luft leicht zu *VII* oxidiert und somit als Imidazolinderivat angesehen werden muß. Bei Versuchen, das 3-Chlorchinoxalin-2-carbaldoxim mit Basen zu cyclisieren, konnten wir das 3-Cyanochinoxalin-2(1*H*)-on (*VIII*) isolieren, das aus dem gesuchten Isoxazolo[4,5-*b*]chinoxalin durch Ringöffnung entstanden sein kann. Mit Thioglykolsäureethylester gelang mit *Ia* die Cyclisierung zum Thieno[2,3-*b*]chinoxalin-2-carbonsäureethylester (*IX*).



VIII



IX

## EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte sind korrigierte Werte (Mikroheiztisch Boetius). Die Spektren wurden aufgenommen: IR Spektren am Spektralphotometer UR 20, Carl Zeiss, Jena und am Specord IR 75, Carl Zeiss, Jena jeweils in KBr,  $^1\text{H}$  NMR Spektren am Tesla BS 487 bei 80 MHz (Standard; Hexamethyldisiloxan intern), Massenspektren am Varian MAT CH6 (Probenführung direkt, Elektronenenergie: 70 eV).

### Chinoxalin-2-carbaldehyd (*Ib*)

0,96 g *Ia*, 0,5 g Zink, 1 ml 40%ige NaOH werden in 90 ml Ethanol 10 Std. bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf Eis gegossen und mit verd. HCl neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Petrolether (80–110°C) umkristallisiert. Schmp.: 106°C, Massenspektrum: 158 ( $\text{M}^+$ ). IR Spektrum: 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum:  $\delta(\text{C}^2\text{HCl}_3)$  7,75–8,20 (m, 4 H, arom.), 9,35 (s, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 10,21 (s, 1 H, CHO). Für  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  (158,1) berechnet: 68,41% C, 3,80% H; gefunden: 68,52% C, 4,04% H.

3-Iodchinoxalin-2-carbaldehyd (*Ic*)

Zu 0,01 mol *Ia* und 0,02 mol NaI. 2 H<sub>2</sub>O in 20 ml Acetonitril wird 1 Tropfen konz. HCl gegeben. Nach dem 2 Std. unter Rückfluß erhitzt wurde, wird die Mischung auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgetrennt und aus Petrolether (80–110°C) umkristallisiert 1,7 g (60%). Schmp.: 171,5–172,5°C. Massenspektrum: 284 (M<sup>+</sup>). IR Spektrum: 1718 cm<sup>-1</sup> (C=O). <sup>1</sup>H NMR Spektrum: δ(C<sup>2</sup>Cl<sub>3</sub>) 7,81–8,44 (m, 4 H, arom.), 10,22 (s, 1 H, CHO). Für C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>IN<sub>2</sub>O (284,0) berechnet: 38,00% C, 1,76% H; gefunden: 38,21% C, 1,80% H.

2-Iod-3-methylchinoxalin (*Iic*)

Vorschrift wie für *Ic*; 2,23 g (83%). Schmp.: 101–102°C (Petrolether: 80–110°C). Massenspektrum 270 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR. Spektrum: δ(CCl<sub>4</sub>) 2,74 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7,51–7,98 (m, 4 H, arom.). Für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>IN<sub>2</sub> (270,1) berechnet: 44,63% C, 2,89% H; gefunden: 45,01% C, 3,10% H.

3-Phenylthiochinoxalin-2-carbaldehyd (*Ie*)

0,005 mol *Ia*, 0,006 mol Thiophenol und 1,6 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in 10 ml Ethanol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 40 ml Wasser zugegeben und nach 4 Std. Stehen der Niederschlag abgetrennt 1,0 g (76%). Schmp.: 186–187°C (Petrolether/Toluen). Massenspektrum: 266 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR Spektrum: δ(C<sup>2</sup>HCl<sub>3</sub>) 7,25–8,10 (m, 9 H, arom.), 10,24 (s, 1 H, CHO). Für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (266,3) berechnet: 67,71% C, 3,76% H; gefunden: 67,53% C, 3,89% H.

3-Thiocyanatochinoxalin-2-carbaldehyd (*If*)

0,005 mol *Ia*, 0,006 mol Kaliumrhodanid werden in 30 ml Acetonitril mit 1 Tropfen konz. HCl 0,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die warme Lösung wird vom ausgeschiedenen KCl abgetrennt und in Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet, 0,83 g (77%). Schmp.: 185–186°C (Petrolether 60–80°w). Massenspektrum: 215 (M<sup>+</sup>). IR Spektrum: 2180 (SCN), 1699 cm<sup>-1</sup> (C=O). <sup>1</sup>H NMR Spektrum: δ(C<sup>2</sup>HCl<sub>3</sub>) 7,80–8,30 (m, 4 H, arom.), 10,15 (s, 1 H, CHO). Für C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OS (215,2) berechnet: 55,82% C, 2,33% H, 19,51% N; gefunden: 55,90% C, 2,42% H, 19,29% N.

2-Methyl-3-thiocyanatochinoxalin (*IId*)

0,01 mol *Iia* und 0,01 mol Kaliumrhodanid werden in 25 ml Acetonitril 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und dem Abfiltrieren des KCl wird das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Niederschlag wird abgetrennt, 1,6 g (80%). Schmp.: 117,5–118,5°C (Ethanol). Massenspektrum: 201 (M<sup>+</sup>). IR Spektrum: 2175 cm<sup>-1</sup> (SCN). <sup>1</sup>H NMR Spektrum: δ(C<sup>2</sup>Cl<sub>3</sub>) 2,61 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7,60–8,10 (m, 4 H, arom.). Für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (202,2) berechnet: 59,73% C, 3,48% H, 20,91% N; gefunden: 60,00% C, 3,30% H, 20,95% N.

2-Bis(N-piperidyl)methyl-3-N-piperidylchinoxalin (*III*)

0,005 mol *Ia* wird in 5 ml Piperidin erwärmt bis zur Lösung. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, 1,9 g (97%). Schmp.: 143–144°C (Petrolether: 80–110°C); <sup>1</sup>H NMR Spektrum: δ(CHCl<sub>3</sub>) 4,49 (s, 1 H, CH), 7,38–8,19 (m, 4 H, arom.). MS: 393 (M<sup>+</sup>). C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub> (393,5).

3-N-Piperidylchinoxalin-2-carbaldehyd (*Id*)

0,005 mol *III* werden bei 50°C in 4n 2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, abgekühlt, mit wäßrigen Ammoniak

neutralisiert und der Niederschlag wird abfiltriert, 0,9 g (75%). Schmp.: 85°C (Lit.<sup>2</sup>): Massenspektrum 241 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 1 708  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum:  $\delta(\text{C}^2\text{HCl}_3)$  1.68 (breit, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3,45 (breit, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7,25–8,00 (m, 4 H, arom.), 10.08 (s, 1 H, CHO).

#### 2-Cyano-3-(3-chlorchinoxalin-2-yl)acrylsäureethylester (IVa)

Zu 0,005 mol *Ia* werden 0,005 mol Cyanessigsäureethylester und je 3 Tropfen Eisessig und Piperidin gegeben. Es wird 1 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend der Niederschlag abfiltriert, 1,3 g (90%). Schmp.: 108°C (Ethanol). Massenspektrum: 287 ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum:  $\delta(\text{C}^2\text{HCl}_3)$  1,38 (t, 3 H,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4,39 (q, 2 H,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7,70–8,30 (m, 4 H, arom.), 8,70 (s, 1 H, CH). Für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$  (287,7) berechnet: 58,43% C, 3,48% H; gefunden: 58,30% C, 3,43% H.

#### 2-Cyano-3-(3-chlorchinoxalin-2-yl)acrylnitril (IVb)

Vorschrift wie für *IVa*: 0,9 g (75%). Schmp.: 173,5–174°C (Ethanol). Massenspektrum: 240 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 2 230  $\text{cm}^{-1}$  (CN).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum:  $\delta(\text{C}^2\text{HCl}_3)$  7.80–8,30 (m, 4 H, arom.), 8,31 (s, 1 H, CH). Für  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClN}_4$  (240,6) berechnet: 59,90% C, 2,08% H, 22,33% N; gefunden: 59,79% C, 2,00% H, 23,51% N.

#### 2-(4-Nitrophenyl)-3-(3-chlorchinoxalin-2-yl)acrylnitril (IVc)

Vorschrift wie für *IVa*, 3 Std. bei Raumtemperatur stehen lassen, 1,5 g (89%). Schmp.: 242 bis 243°C (n-Butanol). Massenspektrum: 336 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 2 224  $\text{cm}^{-1}$  (CN). Für  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2$  (336,7) berechnet: 60,62% C, 2,67% H; gefunden: 60,55% C, 2,84% H.

#### 2-Acetyl-3-(3-chlorchinoxalin-2-yl)acrylsäureethylester (IVd)

0,005 mol *Ia*, 0,005 mol Acetessigsäureethylester und je 3 Tropfen Essigsäure und Piperidin werden in 10 ml Ethanol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Petrolether (80–110°C) umkristallisiert, 0,5 g (33%). Schmp.: 97–98°C. Massenspektrum: 304 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 1 710, 1 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{C}^2\text{HCl}_3$ ): 1,31 (t, 3 H,  $J = 6,4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2,54 (s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 4,30 (q, 2 H,  $J = 6,4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7,60–8,00 (m, 4 H, arom.), 8.04 (s, 1 H, CH). Für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_3$  (304,7) berechnet: 59,15% C, 4,27% H; gefunden: 59,31% C, 4,03% H.

#### 2-Phenyl-3-(3-methoxachinoxalin-2-yl)acrylnitril (IVe)

Zu einer Lösung von 0,59 g Benzylcyanid und 0,74 g Natriummethylat in 20 ml Ethanol wird eine Lösung von 0,96 g *Ia* in 20 ml Ethanol gegeben. Die Lösung wird 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen, mit verd. HCl neutralisiert und der Feststoff abfiltriert, 0,7 g (49%). Schmp.: 151,5–152°C (Ethanol). Massenspektrum: 287 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 2 225  $\text{cm}^{-1}$  (CN).  $^1\text{H}$  NMR Spektrum:  $\delta(\text{C}^2\text{HCl}_3)$  4,00 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7,00–8,20 (m, 10 H, arom. und CH). Für  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  (287,3) berechnet: 75,32% C, 4,53% H; gefunden: 75,21% C, 4,58% H.

#### 3-Chlorchinoxalin-2-carbaldehydhydrazon (*Va*, *Vb*)

*Va*: Zu einer heißen Lösung von 0,005 mol *Ia* in 25 ml Acetonitril wird 0,3 ml 85%iges Hydrazinhydrat gegeben. Nach 1 Std. Stehen bei Raumtemperatur wird der gelbe Niederschlag ab-

filtriert, 0,9 g (87%). Schmp.: 164–165,5°C (Cyclohexan). Massenspektrum: 206 ( $M^+$ ).  $^1H$  NMR Spektrum:  $\delta$ (Hexadeuterodimethylsulfoxid) 7,70–8,60 (m, 4 H, arom.), 8,36 (s, 1 H, CH). Für  $C_9H_7ClN_4$  (206,6) berechnet: 52,34% C, 3,39% H, 27,13% N, 17,21% Cl; gefunden: 52,20% C, 3,32% H, 17,10% Cl, 27,10% N.

*Vb*: 0,005 mol *Ia* und 0,3 ml 85%iges Hydrazinhydrat werden in 30 ml Ethanol 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgetrennt, 0,92 g (89%). Schmp.: 259–261°C (Ethanol). MS: 206 ( $M^+$ ).  $^1H$  NMR Spektrum:  $\delta$ (Hexadeuterodimethylsulfoxid) 7,60–8,60 (m, 4 H, arom.), 8,85 (s, 1 H, CH). Gefunden: 52,10% C, 3,26% H, 17,05% Cl, 27,19% N.

#### 3-Chlor-2-(1,3-dioxolan-2-yl)chinoxalin (VI)

1,6 g *Ia* und 2 g Ethylenglykol werden in 30 ml Toluol und ein wenig *p*-Toluensulfonsäure 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit  $NaHCO_3$ -gesättigter Lösung gewaschen und das Toluol im Vakuum abgezogen. Umkristallisation des Rückstandes erfolgt aus Petrolether (80–110°C), 1,52 g (78%). Schmp.: 87,5–88°C. Massenspektrum: 236 ( $M^+$ ).  $^1H$  NMR Spektrum:  $\delta$ ( $C^2HCl_3$ ) 4,19 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 6,38 (s, 1 H, CH), 7,60–8,30 (m, 4 H, arom.). Für  $C_{11}H_9ClN_2O_2$  (236,6) berechnet: 55,83% C, 3,81% H; gefunden: 56,10% C, 4,10% H.

#### 2-(Benzimidazol-2-yl)-3-chlorchinoxalin (VII)

0,01 mol *Ia* und 0,01 mol *o*-Phenylendiamin werden in 50 ml Benzen 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Benzen wird danach im Vakuum abgezogen. Das zurück bleibende Öl wird mit 6 ml Ethanol und 8 ml 1M-HCl 0,5 Std. gerührt. Danach wird Chloroform zugegeben und der Feststoff abfiltriert, 0,35 g (12%). Schmp.: 180°C (Zers.) instabiles Produkt. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Chloroform abgezogen und der Rückstand wird aus einem Gemisch Ethanol–Wasser: 9 : 1 umkristallisiert, 1,4 g (50%). Schmp.: 216–218°C. Massenspektrum: 280 ( $M^+$ ). Für  $C_{15}H_9ClN_4$  (280,7) berechnet: 64,25% C, 3,21% H; gefunden: 63,98% C, 3,22% H.

#### 3-Cyanochinoxalin-2(1H)-on (VIII)

0,01 mol 3-Chlorchinoxalin-2-carbaldehydoxim wird mit 3 g  $K_2CO_3$  in 40 ml Ethanol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird heiß abfiltriert und auf Eiswasser gegossen. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, 1,4 g (82%). Schmp.: 292°w (Ethanol). Massenspektrum: 171 ( $M^+$ ), IR Spektrum: 2 240  $cm^{-1}$  (CN), 1 680  $cm^{-1}$  (C=O). Für  $C_9H_5N_3O$  (171,2) berechnet: 63,24% C, 2,92% H, 24,62% N; gefunden: 63,40% C, 3,11% H, 24,69% N.

#### Thieno[2,3-*b*]chinoxalin-2-carbonsäureethylester (IX)

0,01 mol *Ia*, 0,01 mol Thioglykolsäureethylester und 1,1 g  $Na_2CO_3$  werden in 10 ml Ethanol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, 2,01 g (78%). Schmp.: 135–136°C (Ethanol). Massenspektrum: 258 ( $M^+$ ). IR Spektrum: 1 725  $cm^{-1}$  (C=O).  $^1H$  NMR spektrum:  $\delta$ ( $C^2HCl_3$ ) 1,39 (t, 3 H,  $J = 7,0$  Hz,  $CH_3$ ), 4,42 (q, 2 H,  $J = 7,0$  Hz,  $CH_2$ ), 7,70–8,30 (m, 4 H, arom.), 8,18 (s, 1 H,  $H^3$ ). Für  $C_{13}H_{10}N_2O_2S$  (258,3) berechnet: 60,51% C, 3,88% H; gefunden: 60,40% C, 4,12% H.

#### 4-Chlor-1,2,3-triazolo[1,5-*a*]chinoxalin

0,35 g *Vb*, 1 g Braunstein und 0,3 g Magnesiumsulfat werden in 30 ml Cyclohexan 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert, der abfiltrierte Niederschlag wird

zweimal mit heißem Cyclohexan extrahiert. Die vereinten Cyclohexanfraktionen werden vereint, eingeeengt und der entstehende Niederschlag beim Abkühlen wird abfiltriert, 0,32 g (88%). Schmp.: 161–162°C (Cyclohexan). Massenspektrum: 204 ( $M^+$ ).  $^1H$  NMR Spektrum:  $\delta(CDCl_3)$  7.60 bis 8,70 (m, 4 H, arom.), 8,38 (s, 1 H,  $H^3$ ). Für  $C_9H_5ClN_4$  (204,6) berechnet: 52,83% C, 2,44% H, 27,41% N; gefunden: 52,71% C, 2,64% H, 27,62% N.

#### LITERATUR

1. Lippmann E., DiDio P., Schweitzer W.: *Z. Chem.* 17, 372 (1977).
2. Lippmann E., Sedelmeyer K., Engler E., Scharf N., Boehme P., Ritter G.: *Z. Chem.* 18, 177 (1978).
3. Lippmann E., Steiner D.: *Z. Chem.* 22, 256 (1982).
4. Romanenko V. D., Burmistov S. I.: *Zh. Geterotsikl. Soedin.* 1973, 852.
5. Baranov V. D., Plevachuk-Tarnavskaya N. E.: *Ukr. Khim. Zh.* 29, 82 (1963).
6. Ohle H.: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 76, 624 (1943).
7. Ohle H.: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 67, 155 (1934).