

**Über die Synthese von 1-Aryl- und 1-Alkyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchloraten: Teil 3†—
Synthese von 1,2,3-Trimethyl-6-X- und 1-Cyclohexyl-
2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchloraten**

D. Schelz und N. Rotzler‡

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

(Received: 25 August, 1982)

SUMMARY

The title compounds 1—useful as precursors for naphthophenazinone dyes 3—were synthesised starting with 2-nitrohalogenobenzenes 4. The preferred method of condensing the diamines 6 with 2,3-butanedione in mixtures of acetic and perchloric acid was not successful, whenever X was a strongly electron-withdrawing substituent. But in those cases X stabilised the corresponding enamines 2 which could be obtained very easily.

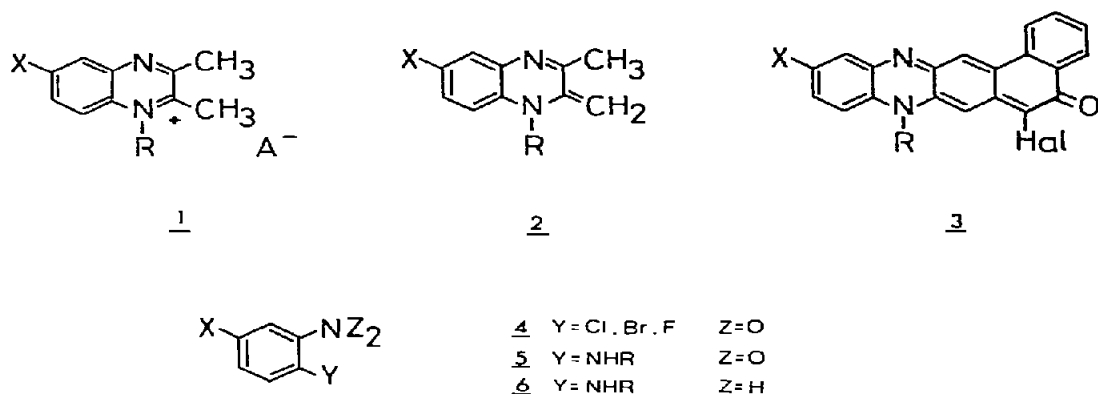
In einer vorangegangenen Mitteilung¹ ist die Synthese von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchloraten **1** ($R = C_6H_5$) mit einer umfassenden Variation der Substituenten X, später³ deren Umsetzung zu Farbstoffen vom Indigoimidtyp beschrieben worden. Analoge Untersuchungen über den Einfluss von X auf die Eigenschaften der ebenfalls aus **1** erhältlichen⁴ Naphthophenazinonfarbstoffe **3** standen bisher aus. Die Synthese von **3** involviert aber die Substitution von Halogen in geeigneten Chinonen und erfordert so eine hinreichend hohe Nucleophilie von **2**. Mit zunehmendem Akzeptorcharakter der Substituenten X muss die Elektronendichte an $H_2C=C(2)$ in **2** jedoch sinken. Analoge

† Teil 2 siehe Ref. 1.

‡ Aus der Dissertation N. Rotzler.²

gilt für die Wirkung der Reste R, wobei wegen der Nachbarschaft des reaktiven Zentrums auch sterische Effekte zu berücksichtigen sind. Wie vorhersehbar ist, lässt deshalb die Wahl von $R = C_6H_5$ eine umfassende Variation von X in 3 nicht zu. Da andererseits sperrige Substituenten die Löslichkeit von 3 günstig beeinflussen,⁵ sollten unter anderem Farbstoffe 3 mit $R = C_6H_{11}$ gewonnen werden.⁶

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese entsprechender 6-X-substituierter Salze 1 und Enamine 2. Der einfachste Weg von handelsüblichen Vorstufen zu 1 oder 2 führt über die aus 4 erhältlichen Zwischenprodukte 5 und 6. Hierbei konnten in mehreren Fällen bekannte Vorschriften erheblich verbessert werden. Kondensationen von 6 in Gegenwart überschüssiger Mineralsäure führen zu 1, Kondensationen in neutralem Medium zu 2 (Tabelle 1).



Nitrobenzolamine 5

Kondensationen von 4 mit der drei- bis vierfachen molaren Menge Cyclohexanamin führten in der Regel auch ohne Lösungsmittel zu vollständigem Umsatz. Mit Ausnahme von 4d ($X = NHAc$, $Y = Cl$), das in Gegenwart des stark basischenamins in anionischer Form vorliegen dürfte, erwiesen sich in aprotisch polaren Lösungsmitteln auch schwächer elektrophile Halogennitrobenzole als hinreichend reaktiv (vgl. 11, 12).

Die N-Methylderivate 5n–5u wurden auf analoge Weise mit handelsüblicher äthanolischer *Methanaminlösung* gewonnen. Aufmerksamkeit verdienen die vergleichsweise¹³ milden Reaktionsbedingungen, die mit diesem Reagenz auch bei Reaktanten 4 mit Donorsubstituenten wie OCH_3 oder CH_3 möglich wurden.

TABELLE I
Übersicht über Synthesen und Ausbeuten

<i>Nr</i>	<i>X</i>	<i>R</i>	<i>Ausbeute</i> ^a (%)	<i>Y in 4</i>	<i>Isolierte Zwischenstufen</i>	<i>Literatur</i>
1a	NH ₂	C ₆ H ₁₁	81	F, Cl	5a, 5m ^b	
1b	OCH ₃	C ₆ H ₁₁	24	Cl	5b	
1c	CH ₃	C ₆ H ₁₁	53	Cl	5c	7
1d	NHCOCH ₃	C ₆ H ₁₁	18	Cl	5d	
1e	H	C ₆ H ₁₁	61	Cl	5e	7
1f	F	C ₆ H ₁₁	62	F	5f	8
1g	Cl	C ₆ H ₁₁	56	Cl	5g	
1h	Br	C ₆ H ₁₁	60	Br	5h	
1i	COOEt	C ₆ H ₁₁	24	Cl	5i	
1k	CF ₃	C ₆ H ₁₁	47	Cl	5k	
2l	SO ₃ CH ₃	C ₆ H ₁₁	44	Cl	5l, 6l	
2m	NO ₂	C ₆ H ₁₁	45	Cl	5m, 6m	
1n	NH ₂	CH ₃	56	Cl	5u ^b	9
1o	OCH ₃	CH ₃	28	Cl	5o	
1p	CH ₃	CH ₃	—	Cl	5p	
1q	H	CH ₃	62	Cl	5q	4, 10
1r	Cl	CH ₃	81	Cl	5r	
1s	CF ₃	CH ₃	77	Cl	5s	
2t	SO ₂ CH ₃	CH ₃	19	Cl	5t	

^a An **1** bezogen auf **4**.

^b X = NO₂.

Die Kristall- und Lösungsfarben von **5** variieren zwischen purpur (**5a**, X = NH₂) und gelb (**5i–5m**, **5s**, **5t**, X = Akzeptorsubstituent). Aus der Schmelze von **5i** und **5l** kristallisierten bei langsamem Aufheizen höher schmelzende Modifikationen.

Benzoldiamine **6**

Durch Reduktion der Nitrogruppe in **5** mit Schwefelverbindungen oder katalytische Hydrierung erhält man **6**, wobei die Beispiele mit X = NH₂ bis X = H den Einsatz von Palladium erforderten. Hydrierung von **5h** (X = Br) führte zu partieller Deshalogenierung.

Cyclische Enamine **2**

Begünstigt durch die stabilisierende Wirkung von Akzeptorsubstituenten führte Lösen von **6l**, **6m** und **6t** in überschüssigem Biacetyl und Ausfällen

TABELLE 2
FT-¹H-NMR-Spektren (90 MHz) von Ia-II (R = C₆H₁₁) in CD₃NO₂

		Chemische Verschiebung (ppm) ^a					H-Atome in X
		H-C(8)	H-C(5)	H-C(7)	HC-N(1) ^b	H ₃ C-C(2)	H ₃ C-C(3)
Ia	NH ₂	8.56	7.28	7.52	5.32	3.09	2.90
Ib	OCH ₃	8.75	7.67	7.72	5.42	3.19	2.99
Ic	CH ₃	8.73	8.12	7.97	5.44	3.23	3.00
Id	NHCOCH ₃	8.77	8.65	8.14	5.42	3.21	2.99
Ie	H	8.84	c	c	5.48	3.28	3.03
If	F	8.93	c	c	5.47	3.27	3.03
Ig	Cl	8.84	8.36	8.07	5.48	3.27	3.03
Ih	Br	8.76	8.53	8.19	5.47	3.26	3.03
Ii	COOEt	8.90	8.90	8.58	5.50	3.32	3.06
Ik	CF ₃	9.04	8.68	8.32	5.53	3.35	3.08
Il	SO ₂ CH ₃	9.04	8.83	8.47	5.52	3.36	3.09
							4.51/1.47
							3.29

^a Interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm).

^b Die übrigen Signale des Cyclohexylrestes erscheinen als breite Multipletts zwischen 1.5 und 3.0 ppm.

^c Die entsprechenden Multipletts konnten hier nicht zugeordnet werden.

mit Alkohol oder Wasser direkt zu reinen, lagerbeständigen Produkten. Mit $R = C_6H_{11}$ wird die Persistenzgrenze von **2** aber vergleichsweise¹ schnell erreicht; bereits **2k** ($X = CF_3$) wandelte sich unter Verfärbung rasch um.

Chinoxaliniumperchlorate **1**

Da in der Regel sowohl die Hydrierung von **5** als auch die Kondensation von **6** in Eisessig gelang, ergaben sich besonders einfache Synthesevorschriften, wobei die *N*-Cyclohexylderivate **1a–1k** in Ausbeuten bis 80 %, die *N*-Methylderivate **1n–1s** in Ausbeuten bis 85 % anfielen. Für Beispiele **1** mit stärkeren Akzeptorsubstituenten sind diese Vorschriften ungeeignet (vgl. 1, 7).

Frisch gefällte Salze **1** sind in der Regel farblos, **1a** und **1n** ($X = NH_2$) jedoch farbig. Ansäuern der Lösungen von **1a** und **1n** bewirkt beachtliche Bathochromie, die auf die Konjugation von $H_2N-C(6)$ mit $H-N(4)^+$, vergleichbar der in Cyaninfarbstoffen, zurückzuführen ist.

In den 1H -NMR-Spektren der Salze **1a–1l** (Tabelle 2) waren die Signale von $H-C(8)$ und $H_3C-C(2)$ infolge langsamer dynamischer Prozesse im benachbarten Cyclohexylrest deutlich verbreitert. Die hieraus resultierende Zuordnung der Methylsignale deckt sich mit einer entsprechenden für 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-methylsulfat,¹⁰ während im Fall $R = C_6H_5$ ¹ das Signal von $H_3C-C(2)$ bei höherem Feld erscheint. Mit $\sigma_p(X)$ -Werten (nach 14) konnten wiederum¹ beide Methylsignale korreliert werden.

$$\begin{array}{lll} \delta = 3.24 + 0.185\sigma_p(X) & \text{für } H_3C-C(2) & r = 0.96, n = 11 \\ \delta = 3.01 + 0.124\sigma_p(X) & \text{für } H_3C-C(3) & r = 0.95, n = 11 \end{array}$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben siehe Ref. 6.

Allgemeine Vorschrift für *N*-Cyclohexyl-benzoldiamine **5**

In Anlehnung an¹⁵ wurden die *o*-Halogennitrobenzole **4** mit der drei- bis vierfachen molaren Menge Cyclohexanamin **7** umgesetzt, wobei der Reaktionsverlauf im DC verfolgt wurde. Die zu diesem Zweck entnommenen Proben wurden jeweils mit Diäthyläther verdünnt und

mit wässriger KHSO_4 -Lösung vom überschüssigen Amin befreit. Nach vollständigem Umsatz und Kühlen kristallisierte häufig, gelegentlich nach Anreiben, neben Cyclohexanammoniumhalogenid auch **5** aus.

*N*¹-Cyclohexyl-2-nitro-1,4-benzoldiamin **5a** (vgl. 16)

In 10 ml DMF wurden 1.56 g (10 mmol) 4-Fluor-3-nitro-benzolamin **4a** und 3.0 g (30 mmol) **7** 4 Std. auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wurde anschliessend mit Trockeneis und H_2O versetzt und mehrfach mit Et_2O extrahiert. Der nach Abziehen des Et_2O hinterbleibende ölige Rückstand wurde in CH_3OH gelöst. Nach H_2O -Zusatz kristallisierten 0.6 g (25 %) **5a**. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 106–108°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	Ber.	C 61.3	H 7.3	N 17.9 %
(235.3)	Gef.	C 61.5	H 7.3	N 18.1 %

Die Umsetzung von **5a** zu *N*¹-Cyclohexyl-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-2-nitro-1,4-benzoldiamin steht noch aus.

N-Cyclohexyl-4-methoxy-2-nitro-benzolamin **5b**

Analog **5a** aus 18.8 g (0.1 mol) 1-Chlor-4-methoxy-2-nitrobenzol **4b** in 150 ml *N*-Methylpyrrolidon (15 Std. 150°C): 8.8 g (35 %) **5b**. DC an Kieselgel mit Xylol trennt Edukt/Produkt.

¹H-NMR (60 MHz, CS_2): 1.2–2.2 (m, aliph. H); 3.4 (m, HC—N(1)); 3.7 (s, $\text{H}_3\text{C—O}$); 6.7 (d, H—C(6)); 7.0 (dxd, H—C(5)); 7.4 (d, H—C(3)); 7.8 (s, HN).

Analysenprobe aus CH_3OH , Smp. 74.5–75.5°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	Ber.	C 62.4	H 7.2	N 11.2 %
(250.3)	Gef.	C 62.6	H 7.5	N 11.2 %

N-Cyclohexyl-3-nitro-4-toluolamin **5c**

In einem Glasautoklaven wurden 17.2 g (0.1 mol) 4-Chlor-3-nitro-toluol **4c** mit 30 g (0.3 mol) **7** 4 Std. auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit wässr. KHSO_4 -Lösung aufgenommen, filtriert, das Produkt mit H_2O gewaschen und bei 0.5 Torr destilliert: 19.0 g (81 %) **5c**. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 123–124°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 66.6	H 7.7	N 12.0 %
(234.3)	Gef.	C 66.5	H 7.9	N 11.9 %

***N*⁴-Acetyl-*N*¹-cyclohexyl-2-nitro-1,4-benzoldiamin 5d**

(a) Eine Lösung von 25.8 g (0.15 mol) 4-Chlor-3-nitrobenzolamin in 30 ml Pyridin und 150 ml Essigsäureanhydrid wurde 2 Std. auf 100°C erhitzt, das Gemisch mit 1 liter H₂O (0°C) aufgenommen und der Niederschlag abgetrennt. Nach Reinigen einer siedenden Lösung in EtOH mit Aktivkohle kristallisierten 16.3 g **4d**. (b) In 90 ml *N*-Methylpyrrolidon wurden 6.43 g **4d** und 10.4 g **7** 100 Std. (!) auf 125°C erhitzt. Das Gemisch wurde anschliessend mit 12 g KHSO₄ und 500 ml H₂O versetzt und mit drei Portionen von je 50 ml Toluol extrahiert. Das Rohprodukt wurde in siedender methanolischer Lösung mit Aktivkohle gereinigt: 3.9 g (24%) **5d**. DC an Kieselgel mit Xylol/Dioxan 1:1 trennt Edukt/Produkt/Nebenprodukt. Analysenprobe aus EtOH/H₂O, Smp. 143–145°C.

C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₃	Ber.	C 60.6	H 6.9	N 15.2 %
(277.3)	Gef.	C 60.8	H 6.9	N 15.2 %

***N*-Cyclohexyl-2-nitro-benzolamin 5e (vgl. 15)**

Analog **5c** aus 15.8 g (0.1 mol) 1-Chlor-2-nitrobenzol **4e**. Nach 3 Std. bei 165°C und Reinigung durch Sublimation bei 0.1 Torr: 17.6 g (80%) **5e**, Smp. 105.5–106.5°C. DC an Kieselgel mit Xylol trennt Edukt/Produkt.

4-Chlor-*N*-cyclohexyl-2-nitrobenzolamin 5g

Eine Lösung von 28.2 g (150 mmol) 1,4-Dichlor-2-nitro-benzol **4g** in 44.7 g (450 mmol) **7** wurde 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach H₂O-Zusatz, Abfiltrieren und Waschen mit H₂O wurde das Rohprodukt bei c. 180°C/0.3 Torr destilliert: 33.3 g (87%) **5g**. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 104.5–106°C.

FT-¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1.1–2.3 (m, 10 aliph. H); 3.48 (m, HC—N(1)); 6.83 (d, H—C(6)); 7.33 (dxd, HC(5)); 8.16 (d, HC(3)); 8.05 (s, HN).

C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	Ber.	C 56.6	H 5.9	Cl 13.9	N 11.0 %
(257.7)	Gef.	C 56.5	H 5.7	Cl 13.9	N 11.3 %

4-Brom-*N*-cyclohexyl-2-nitro-benzolamin 5h

Analog **5c** aus 11.7 g (42 mmol) 1,4-Dibrom-2-nitrobenzol **4h**. Nach 3 Std. bei 150°C 12.3 g (98 %) **5h**. Analysenprobe durch HV-Destillation, Smp. 108.5–109.5°C.

$C_{12}H_{15}BrN_2O_2$	Ber.	C 48.2	H 5.1	Br 26.7	N 9.4 %
(299.2)	Gef.	C 48.1	H 5.1	Br 27.0	N 9.3 %

4-Cyclohexylamino-3-nitro-benzoesäure-äthylester 5i

In 40 g EtOH wurden 17.3 g (75 mmol) 4-Chlor-3-nitro-benzoesäureäthylester **4i** (nach 17) und 23.0 g (230 mmol) 7 3 Std. unter Rückfluss erhitzt; das Gemisch wurde mit H₂O und AcOH versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Waschen mit verd. wässr. NaHCO₃-Lösung und Abziehen des CH₂Cl₂: 13.1 g (60 %) **5i**. DC an Kieselgel mit CH₂Cl₂/wenig Aceton trennt Produkt/Nebenprodukt. Analysenprobe aus EtOH. Smp. 74.5–76.5°C und 78.5–82.5°C (siehe oben).

$C_{15}H_{20}N_2O_4$	Ber.	C 61.6	H 6.9	N 9.6 %
(292.3)	Gef.	C 61.5	H 6.9	N 9.6 %

***N*-Cyclohexyl-2-nitro-4-trifluormethyl-benzolamin 5k**

Aus 9.05 g (40 mmol) 1-Chlor-2-nitro-4-trifluormethyl-benzol **4k** und 12.0 g (120 mmol) 7. Nach 4 Std. bei 80°C, Zugabe von KHSO₄-Lösung, Extraktion mit Et₂O und Umkristallisieren aus CH₃OH/H₂O 9.1 g (79 %) **5k**. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 80–81.5°C.

$C_{13}H_{15}F_3N_2O_2$	Ber.	C 54.2	H 5.2	F 19.8	N 9.7 %
(288.3)	Gef.	C 54.2	H 5.1	F 19.6	N 9.7 %

***N*-Cyclohexyl-4-mesyl-2-nitro-benzolamin 5l**

Nach Eintragen von 23.6 g (100 mmol) 1-Chlor-4-mesyl-2-nitro-benzol **4l** in 30 g (300 mmol) 7 (bei c. 60°C) und Abklingen der exothermen Reaktion wurde 30 Min. erhitzt, gekühlt, H₂O zugesetzt, das Produkt abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet: 28.6 g (96 %) **5l**. DC an Kieselgel mit

CH₃OH trennt Edukt/Produkt. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 173–175°C und 177–178°C (siehe oben).

C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	Ber.	C 52.3	H 6.1	N 9.4	S 10.7%
(298.4)	Gef.	C 52.4	H 6.1	N 9.3	S 10.8%

***N*-Methyl-4-methoxy-2-nitro-benzolamin 5o (vgl. 18)**

Im Glasautoklaven wurden 9.38 g (50 mmol) 4b mit 30 ml 33 proz. äthanolischer Methanaminlösung 14 Std. auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, bei 0°C mit wenig EtOH, dann mit EtOH/H₂O 1:1 gewaschen und über CaCl₂ bei 15 Torr getrocknet: 5.0 g (55 %) 5o, Smp. 99.5–100.5°C.

***N*-Methyl-3-nitro-4-toluolamin 5p (vgl. 19)**

Analog 5o aus 1.72 g (10 mmol) 4c und 20 ml CH₃NH₂/EtOH (14 Std. 140°C, Ausfällen mit H₂O): 1.49 g (90 %) 5p, Smp. 84–86°C.

***N*-Methyl-2-nitro-benzolamin 5q (vgl. 13)**

Analog 5o aus 7.88 g (50 mmol) 4e und 30 ml CH₃NH₂/EtOH (2 Std. 140°C, Ausfällen mit H₂O unter kräftigem Rühren): 6.7 g (88 %) 5q, Smp. 33–36°C.

4-Chlor-*N*-methyl-2-nitro-benzolamin 5r (vgl. 13, 20)

Analog 5o aus 9.6 g (50 mmol) 4g und 30 ml CH₃NH₂/EtOH (2 Std. 120°C, Ausfällen mit H₂O): 8.9 g (95 %) 5r, Smp. 107–109°C.

***N*-Methyl-2-nitro-4-trifluormethyl-benzolamin 5s (vgl. 21)**

Aus 22.6 g (100 mmol) 4k und 60 ml 33 proz. äthanolischer Methanaminlösung (14 Std. RT, Ausfällen mit H₂O): 19.9 g (90 %) 5s, Smp. 77–79°C.

4-Mesyl-*N*-methyl-2-nitro-benzolamin 5t (vgl. 22)

Aus 23.6 g (100 mmol) 4l und 160 ml 12 proz. äthanolischer Methanaminlösung (14 Std. RT, Eindampfen und Aufnehmen mit H₂O): 22.9 g (99 %) 5t, Smp. 188–193°C.

Allgemeine Vorschrift für *N*-substituierte 1,2-Benzoldiamine **6** durch katalytische Hydrierung

Raney-Nickel wurde im feuchten Zustand abgewogen und mit Wasser gewaschen, das danach durch mehrmaliges Aufschlämmen und Dekantieren durch das Lösungsmittel substituiert wurde. Palladium wurde in Form von Pd/C oder Pd/Al₂O₃ (5 % Pd) eingesetzt. Die Hydrierungen erfolgten dann in einer Apparatur mit geschütteltem Reaktionskolben bei *c.* 780 Torr, wobei die H₂-Aufnahme bei Bedarf durch gelegentliches Erwärmen beschleunigt wurde. Die Lösungen von **6** in Eisessig wurden nach Abfiltrieren des Katalysators direkt weiterverarbeitet.

Reduktion mit Dithionit

Zu einer siedenden Lösung von 9.0 g (30 mmol) **5h** in 300 ml CH₃OH wurden 33 g Na₂S₂O₄ und 15 g NaOH, gelöst in 210 ml H₂O, portionsweise zugegeben. Das durch ein Nebenprodukt† rot gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit H₂O verdünnt und mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organische Phase filtriert, mit 90 ml AcOH versetzt und eingengt. Die Lösung von **6h** in AcOH wurde direkt weiterverarbeitet.

*N*¹-Cyclohexyl-4-mesy-1,2-benzoldiamin **6l**

In 50 ml EtOH wurden 2.98 g (10 mmol) **5l** an 1 g Raney-Nickel hydriert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde bei Siedetemperatur bis zu leichter Trübung mit H₂O versetzt und nach Zugabe von Aktivkohle filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet: 1.95 g (73 %) **6l**. Analysenprobe aus H₂O. Smp. 137.5–138.5 °C.

C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 58.2	H 7.5	N 10.4	S 11.9 %
(268.4)	Gef.	C 58.1	H 7.5	N 10.4	S 12.0 %

*N*¹-Cyclohexyl-4-nitro-1,2-benzoldiamin **6m**

In eine heisse Lösung von 4 g Schwefel und 4 g NaOH in 30 ml H₂O wurden nach Zugabe von *c.* 40 ml CH₃OH und Filtrieren 2.0 g (7.5 mmol) *N*-Cyclohexyl-2,4-dinitro-benzolamin eingetragen. Danach wurde 2 Std.

† In einem analogen Fall als Azoverbindung identifiziert (D.S. unveröffentlicht).

refluxiert, gekühlt, das Produkt mit H_2O gefällt und aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert: 1.2 g (68 %) **6m**, Smp. 125.5–126.5°C. Die Vorschrift nach²³ lieferte eine Probe (Smp. 98°C), die im DC erhebliche Eduktanteile erkennen liess.

Allgemeine Vorschrift für 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchlorat **1a–k**[†]

Die Lösungen der 1,2-Benzoldiamine **6** wurden unmittelbar nach Abfiltrieren des Katalysators mit Biacetyl und 60 proz. wässr. HClO_4 -Lösung vermischt; die in meist filzigen Nadeln kristallisierenden Produkte wurden nach der angegebenen Zeit abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und bei 100°C/18 Torr getrocknet.[‡] Proben zur Elementaranalyse wurden mehrfach in Acetonitril gelöst und mit Äther gefällt, bis unter gleichen Bedingungen ermittelte Zersetzungspunkte unverändert blieben.§ Die gereinigten Proben wurden anschliessend bei 80–100°C/0.1 Torr 24–48 Std. getrocknet.[‡]

6-Amino-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat **1a**

Aus 5.3 g **5m** mit 0.2 g $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 ml AcOH , 4.0 g HClO_4 -Lösung und 2.4 g Biacetyl. Nach 3 Std. 6.0 g (84 %) **1a** als rotbraune Kristalle; Lösungen in HCOOH und stärkeren Säuren blaurot, Smp. 190°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_4 + 0.15\text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 53.6	H 6.3	Cl 9.9	N 11.7 %
(358.5)	Gef.	C 53.5	H 6.2	Cl 10.0	N 11.9 %

1-Cyclohexyl-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat **1b**

Aus 5.0 g **5b** mit 0.4 g $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 150 ml AcOH , 4.0 g HClO_4 -Lösung und 2.0 g Biacetyl. Nach 4 Std. 5.0 g (68 %) **1b**, Smp. 188°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5$	Ber.	C 55.1	H 6.3	Cl 9.6	N 7.6 %
(370.8)	Gef.	C 55.1	H 6.5	Cl 9.7	N 7.5 %

[†] If siehe Ref. 8.

[‡] Diese Bedingungen bewirken meist eine leichte Verfärbung der Proben.

§ Die Perchlorate zerfallen bei langsamen Erhitzen unter Bildung von Gasblasen und einer blaugrünen Schmelze. Bei Proben unzureichender Homogenität wurden häufig Abweichungen bis zu 20°C gefunden, angegeben werden im folgenden stets die Smp. der Analysenproben.

1-Cyclohexyl-2,3,6-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1c

Aus 17.6 g **5c** mit 0.4 g Pd/Al₂O₃, 190 ml AcOH, 15.0 g HClO₄-Lösung und 7.5 g Biacetyl. Nach 3 Std. 17.3 g (65 %) **1c**, Smp. 168°C (Zers.).

6-Acetylamino-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1d

Aus 4.2 g **5d** mit 0.4 g Pd/Al₂O₃, 45 ml AcOH, 3.0 g HClO₄-Lösung und 1.9 g Biacetyl. Nach 2 Std. 4.5 g (75 %) **1d**, Smp. 183°C (Zers.).

C₁₈H₂₄ClN₃O₅ + 0.45H₂O Ber. C 53.3 H 6.2 Cl 8.7 N 10.4 %
(406.0) Gef. C 53.1 H 6.0 Cl 8.8 N 10.5 %

1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1e

Aus 13.2 g **5e** mit 0.4 g Pd/Al₂O₃, 150 ml AcOH, 12.0 g HClO₄-Lösung und 6.0 g Biacetyl. Nach c. 3 Std. 15.5 g (76 %) **1e**, Smp. 172°C (Zers.).

6-Chlor-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1g

Aus 8.9 g **5g** mit 2 g Ni, 105 ml AcOH, 7 g HClO₄-Lösung und 3.5 g Biacetyl. Nach c. 18 Std. 8.4 g (64 %) **1g**, Smp. 178°C (Zers.).

C₁₆H₂₀Cl₂N₂O₄ Ber. C 51.2 H 5.4 Cl 18.9 N 7.5 %
(375.3) Gef. C 51.1 H 5.6 Cl 19.1 N 7.4 %

6-Brom-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1h

Aus der Lösung von **6h** in AcOH (s.o.) mit 6.0 g HClO₄-Lösung und 3.0 g Biacetyl. Nach c. 18 Std. 7.7 g (61 %) **1h**, Smp. 184°C (Zers.).

C₁₆H₂₀BrClN₂O₄ Ber. C 45.8 H 4.8 Br 19.0 Cl 8.4 N 6.7 %
(419.7) Gef. C 45.7 H 4.7 Br 19.1 Cl 8.5 N 6.6 %

6-Äthoxycarbonyl-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1i

Aus 3.0 g **5i** mit c. 1 g Ni, 30 ml AcOH, 2.0 g HClO₄-Lösung und 1.0 g Biacetyl. Nach 1 Std. 2.4 g (58 %) **1i**, Smp. 162°C (Zers.).

C₁₉H₂₅ClN₂O₆ Ber. C 55.3 H 6.1 Cl 8.6 N 6.8 %
(412.9) Gef. C 55.2 H 6.2 Cl 8.6 N 6.9 %

1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-trifluormethyl-chinoxalinium-perchlorat 1k

Aus 10.6 g **5k** mit 5 g Ni, 100 ml AcOH, 8.0 g HClO₄-Lösung und 4.0 g Biacetyl. Nach *c.* 1 Std. 8.9 g (59 %) **1k**, Smp. 155°C (Zers.).

C ₁₇ H ₂₀ ClF ₃ N ₂ O ₄	Ber.	C 49.9	H 4.9	Cl 8.7	F 13.9	N 6.9 %
(408.8)	Gef.	C 50.0	H 4.9	Cl 8.6	F 13.7	N 7.0 %

1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-mesyl-chinoxalinium-perchlorat 1l

Eine Lösung von 2.68 g (10 mmol) **6l** in 10 ml 60 proz. wässr. HClO₄-Lösung wurde mit 1.0 g (11.6 mmol) Biacetyl versetzt und nach wenigen Minuten unter kräftigem Rühren bei 0°C in 100 ml H₂O eingetragen. Nach schnellem Abfiltrieren und Trocknen bei 70°C/20 Torr *c.* 30 % verfärbtes Material. Analysenprobe nachgetrocknet bei 70°C/0.1 Torr, Smp. 152°C (Zers.).

C ₁₇ H ₂₃ ClN ₂ O ₆ S	Ber.	C 48.7	H 5.5	Cl 8.5	N 6.7	S 7.7 %
(418.9)	Gef.	C 48.7	H 5.5	Cl 8.5	N 6.6	S 8.0 %

1-Cyclohexyl-6-mesyl-3-methyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin 2l

Aus einer Lösung von 1.34 g (5.0 mmol) **6l** in 2.0 g Biacetyl wurde das Produkt nach 15 Min. mit 5 ml CH₃OH gefällt, abfiltriert, aus 15 ml CH₃OH umkristallisiert, mit CH₃OH/H₂O gewaschen und getrocknet: 1.0 g (63 %) **2l**. Analysenprobe aus EtOH/H₂O, Smp. 139–140.5°C.

C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 64.1	H 7.0	N 8.8	S 10.1 %
(318.4)	Gef.	C 64.1	H 7.0	N 8.9	S 10.0 %

1-Cyclohexyl-3-methyl-2-methyliden-6-nitro-1,2-dihydrochinoxalin 2m

Ein Gemisch von 0.5 g (2.1 mmol) **6m** und 1.5 g Biacetyl wurde wenige Minuten auf 50°C erwärmt, das Produkt mit H₂O gefällt, abfiltriert, gewaschen, aus EtOH umkristallisiert und bei 30°C/0.1 Torr getrocknet: 0.42 g (69 %) **2m**, Smp. 141–143°C.

C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₂	Ber.	C 67.3	H 6.7	N 14.7 %
(285.3)	Gef.	C 67.1	H 6.8	N 14.6 %

6-Amino-1,2,3-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1n

In 30 ml AcOH wurden 1.97 g (10 mmol) *N*-Methyl-2,4-dinitrobenzamin an 100 mg 10 proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert. Die filtrierte Lösung wurde mit 2 g (12 mmol) 60 proz. wässr. HClO₄-Lösung und 2 g (23 mmol) Biacetyl versetzt und 20 Min. gerührt, das Produkt abfiltriert, mit AcOH gewaschen und bei 20 Torr über NaOH getrocknet: 2.2 g (76 %) **1n**. als rotbraune Kristalle, Lösung in CHOOH blauviolett. Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O. Smp. 231–232 °C (Zers.).

C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₄	Ber.	C 45.9	H 4.9	Cl 12.3	N 14.6 %
(287.7)	Gef.	C 46.0	H 4.7	Cl 12.5	N 14.9 %

6-Methoxy-1,2,3-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1o

Analog **1n** aus 1.82 g (10 mmol) **5o** mit 100 mg Pd/C, 2 g 60 proz. HClO₄-Lösung und 2 g Biacetyl in 30 ml AcOH. Nach 2 Std. wurde das Produkt abfiltriert, mit AcOH gewaschen und bei 60 °C/20 Torr getrocknet: 1.5 g (50 %) **1o**. Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O. Smp. 190–195 °C (Zers.).

C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₅	Ber.	C 47.6	H 5.0	Cl 11.7	N 9.3 %
(302.7)	Gef.	C 47.9	H 5.0	Cl 11.7	N 9.4 %

1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1q

Analog **1n** aus 1.52 g (10 mmol) **5q** mit 100 mg Pd/C, 2 g HClO₄-Lösung und 2 g Biacetyl in 30 ml AcOH. Aufarbeitung c. 60 Min. nach Zugabe des Biacetyls, Trocknung bei 20 Torr über NaOH: 1.93 g (71 %) **1q**; nach Umfällen aus CH₃CN mit Et₂O Smp. 199.5–200.5 °C (Zers.).

6-Chlor-1,2,3-trimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1r

Analog **1n** aus 1.87 g (10 mmol) **5r** in 30 ml AcOH mit 1.0 g Raney-Nickel, 2 g HClO₄-Lösung und 2 g Biacetyl (60 Min.): 2.6 g (85 %) **1r**. Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O. Smp. 208 °C (Zers.).

C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	Ber.	C 43.0	H 3.9	Cl 23.1	N 9.1 %
(307.1)	Gef.	C 42.8	H 3.9	Cl 22.9	N 9.1 %

1,2,3-Trimethyl-6-trifluormethyl-chinoxalinium-perchlorat 1s

Analog **1n** aus 8.86 g (40 mmol) **5s** mit 4 g Raney-Nickel, 8 g HClO₄-Lösung und 8 g Biacetyl in 120 ml AcOH. Das Produkt wurde c. 60 Min. nach Zugabe des Biacetyls durch Zusatz von Et₂O gefällt, mit Et₂O gewaschen und bei 20 Torr getrocknet: 11.6 g (85 %) **5s**. Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O, Smp. 190–195°C (Zers.).

C ₁₂ H ₁₂ ClF ₃ N ₂ O ₄	Ber.	C 42.3	H 3.6	Cl 10.4	F 16.7	N 8.2 %
(340.7)	Gef.	C 42.4	H 3.5	Cl 10.5	F 16.7	N 8.3 %

6-Mesyl-1,3-dimethyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin 2t

In 50 ml EtOH wurden 2.30 g (10 mmol) **5t** an 1 g Raney-Nickel hydriert. Die filtrierte Lösung wurde mit 2 g Biacetyl versetzt und 1 Std. gerührt, das Produkt abfiltriert, bei 0°C mit CH₃OH/H₂O 1:1 gewaschen und durch Sublimation bei 180°C/0.2 Torr gereinigt: 0.5 g (20 %) **2t**. Die geringe Reinausbeute ist auf thermische Umwandlung zurückzuführen. Analysenprobe aus CH₂Cl₂/Et₂O, Smp. 157–162°C.

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 57.6	H 5.6	N 11.2	S 12.8 %
(250.3)	Gef.	C 57.4	H 5.5	N 11.1	S 12.5 %

LITERATURVERZEICHNIS

1. D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2452 (1978).
2. N. Rotzler, 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate: Acidität, Polarographisches Verhalten und Farbstoffsynthesen, *Dissertation Universität Basel*, 1979.
3. D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2665 (1981).
4. D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1075 (1974).
5. D. Schelz und M. Priester, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2529 (1975).
6. D. Schelz und N. Rotzler, *Dyes and Pigments*, **5**, 35 (1984) (in press).
7. D. Schelz und M. Priester, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 317 (1975).
8. D. Schelz und N. Rotzler, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1990 (1982).
9. M.-T. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 921 (1976).
10. M.-T. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2277 (1970).
11. J. Miller und A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961); J. Miller, *ibid.*, **85**, 1628 (1963).
12. M. Liveris, P. G. Lutz und J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3375 (1956).
13. J. J. Blanksma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **21**, 267 (1902).

14. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
15. B. W. Ashton und H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, 4559 (1957).
16. Brit. Pat. 1 206 491; *Chem. Abstr.*, **76**, 4891h (1972).
17. M. Day und A. T. Peters, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **83**, 137 (1967).
18. J. Uyeyanagi, *Ann. Rept. Takeda Research Lab.*, **8**, 22 (1949); *Chem. Abstr.*, **47**, 4854 (1953).
19. O. L. Brady und C. V. Reynolds, *J. Chem. Soc.*, 202 (1928).
20. W. Dawson, G. T. Newbold und F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 2579 (1949).
21. J. G. Topliss, M. H. Sherlock, H. Reimann, L. M. Konzelman, E. P. Shapiro, B. W. Pettersen, H. Schneider und N. Sperber, *J. Med. Chem.*, **6**, 122 (1963).
22. V. A. Lavrishchev und E. A. Kretoy, *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 502 (1962).
23. J. J. Blanksma, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **67** 1005 (1948).