

**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. Johanns vorstadt 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.*

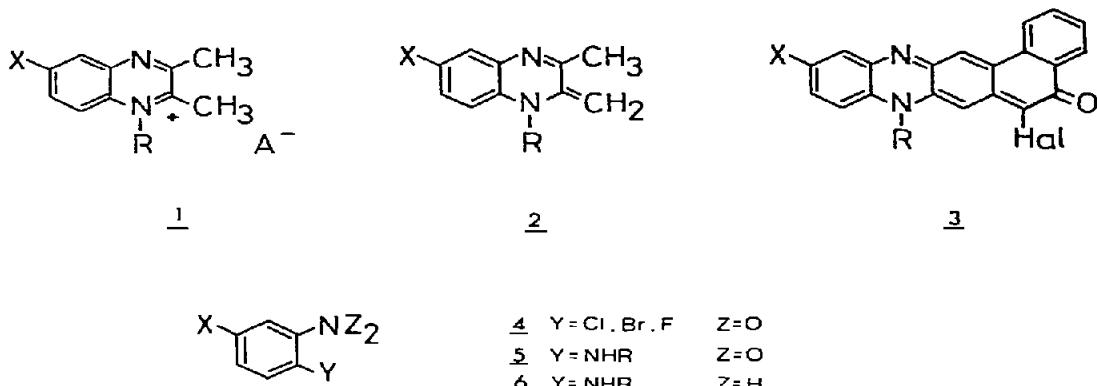
In einer vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> ist die Synthese von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchloraten 1 ( $R = C_6H_5$ ) mit einer umfassenden Variation der Substituenten X, später<sup>3</sup> deren Umsetzung zu Farbstoffen vom Indigoimidtyp beschrieben worden. Analoge Untersuchungen über den Einfluss von X auf die Eigenschaften der ebenfalls aus 1 erhältlichen<sup>4</sup> 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. Analoges

† Teil 2 siehe Ref. 1.

‡ Aus der Dissertation N. Rotzler.<sup>2</sup>

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,<sup>5</sup> sollten unter anderem Farbstoffe 3 mit  $R = C_6H_{11}$  gewonnen werden.<sup>6</sup>

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 = NAc, Y = Cl), das in Gegenwart des stark basischen Amins 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 vergleichsweise<sup>13</sup> 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

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

<sup>a</sup> An 1 bezogen auf 4.

<sup>b</sup> X = NO<sub>2</sub>.

Die Kristall- und Lösungsfarben von 5 variieren zwischen purpur (5a, X = NH<sub>2</sub>) 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 = NH<sub>2</sub> 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-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (90 MHz) von Ia-H (R = C<sub>n</sub>H<sub>11</sub>) in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

		<i>H</i> —C(8)	<i>H</i> —C(5)	<i>H</i> —C(7)	Chemische Verschiebung (ppm) <sup>a</sup>		<i>H</i> , <i>C</i> —C(2)	<i>H</i> , <i>C</i> —C(3)	<i>H</i> -Atome in X
Ia	NH <sub>2</sub>	8.56	7.28	7.52	5.32	3.09	2.90		
Ib	OCH <sub>3</sub>	8.75	7.67	7.72	5.42	3.19	2.99		4.10
Ic	CH <sub>3</sub>	8.73	8.12	7.97	5.44	3.23	3.00		2.68
Id	NHCOCH <sub>3</sub>	8.77	8.65	8.14	5.42	3.21	2.99		2.25
Ie	H	8.84	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	5.48	3.28	3.03		
If	F	8.93	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	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		4.5/1.47
Ik	CF <sub>3</sub>	9.04	8.68	8.32	5.53	3.35	3.08		
Il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9.04	8.83	8.47	5.52	3.36	3.09		3.29

<sup>a</sup> Interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm).

<sup>b</sup> Die übrigen Signale des Cyclohexylrestes erscheinen als breite Multiplets zwischen 1.5 und 3.0 ppm.

<sup>c</sup> Die entsprechenden Multiplets 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 vergleichsweise<sup>1</sup> 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 Methyldsignale deckt sich mit einer entsprechenden für 1,2,3-Trimethyl-chinoxalinium-methylsulfat,<sup>10</sup> 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 wiederum<sup>1</sup> beide Methyldsignale 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 an<sup>15</sup> wurden die o-Halogennitrobenzole **4** mit der dreibis 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  $\text{KHSO}_4$ -Lösung vom überschüssigen Amin befreit. Nach vollständigem Umsatz und Kühlen kristallisierte häufig, gelegentlich nach Anreiben, neben Cyclohexanammoniumhalogenid auch **5** aus.

### *N*<sup>1</sup>-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  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Der nach Abziehen des  $\text{Et}_2\text{O}$  hinterbleibende ölige Rückstand wurde in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst. Nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz kristallisierten 0·6 g (25 %) **5a**. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 106–108 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	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*<sup>1</sup>-Cyclohexyl-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-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.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CS}_2$ ): 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  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 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.  $\text{KHSO}_4$ -Lösung aufgenommen, filtriert, das Produkt mit  $\text{H}_2\text{O}$  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*<sup>4</sup>-Acetyl-*N*<sup>1</sup>-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 H<sub>2</sub>O (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 KHSO<sub>4</sub> und 500 ml H<sub>2</sub>O 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/H<sub>2</sub>O, Smp. 143–145 °C.

C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (277.3)	Ber. C 60.6 Gef. C 60.8	H 6.9 H 6.9	N 15.2 % N 15.2 %
--	----------------------------	----------------	----------------------

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

Analog 5e 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 H<sub>2</sub>O-Zusatz, Abfiltrieren und Waschen mit H<sub>2</sub>O 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-<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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 <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (257.7)	Ber. C 56.6 Gef. C 56.5	H 5.9 H 5.7	Cl 13.9 Cl 13.9	N 11.0 % 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-benzoësäure-äthylester 5i**

In 40 g EtOH wurden 17.3 g (75 mmol) 4-Chlor-3-nitro-benzoësäureäthylester **4i** (nach 17) und 23.0 g (230 mmol) **7** 3 Std. unter Rückfluss erhitzt; das Gemisch wurde mit H<sub>2</sub>O und AcOH versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Waschen mit verd. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Abziehen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 13.1 g (60 %) **5i**. DC an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 KHSO<sub>4</sub>-Lösung, Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 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, H<sub>2</sub>O zugesetzt, das Produkt abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet: 28.6 g (96 %) **5l**. DC an Kieselgel mit

$\text{CH}_3\text{OH}$  trennt Edukt/Produkt. Analysenprobe durch HV-Sublimation, Smp. 173–175 °C und 177–178 °C (siehe oben).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	Ber.	C 52·3	H 6·1	N 9·4	S 10·7%
	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/H<sub>2</sub>O 1:1 gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> 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  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ /EtOH (14 Std. 140 °C, Ausfällen mit H<sub>2</sub>O): 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  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ /EtOH (2 Std. 140 °C, Ausfällen mit H<sub>2</sub>O 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  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ /EtOH (2 Std. 120 °C, Ausfällen mit H<sub>2</sub>O): 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 H<sub>2</sub>O): 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 H<sub>2</sub>O): 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% Pd) eingesetzt. Die Hydrierungen erfolgten dann in einer Apparatur mit geschütteltem Reaktionskolben bei c. 780 Torr, wobei die H<sub>2</sub>-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 CH<sub>3</sub>OH wurden 33 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 15 g NaOH, gelöst in 210 ml H<sub>2</sub>O, portionsweise zugegeben. Das durch ein Nebenprodukt† rot gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit H<sub>2</sub>O verdünnt und mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase filtriert, mit 90 ml AcOH versetzt und eingeengt. Die Lösung von 6h in AcOH wurde direkt weiterverarbeitet.

#### *N*<sup>1</sup>-Cyclohexyl-4-mesyl-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 H<sub>2</sub>O versetzt und nach Zugabe von Aktivkohle filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet: 1.95 g (73%) 6l. Analysenprobe aus H<sub>2</sub>O. Smp. 137.5–138.5°C.

C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 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*<sup>1</sup>-Cyclohexyl-4-nitro-1,2-benzoldiamin 6m

In eine heiße Lösung von 4 g Schwefel und 4 g NaOH in 30 ml H<sub>2</sub>O wurden nach Zugabe von c. 40 ml CH<sub>3</sub>OH 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  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt und aus  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert: 1.2 g (68 %) **6m**, Smp. 125.5–126.5 °C. Die Vorschrift nach<sup>23</sup> 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.  $\text{HClO}_4$ -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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 2.4 g Biacetyl. Nach 3 Std. 6.0 g (84 %) **1a** als rotbraune Kristalle; Lösungen in  $\text{HCOOH}$  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  $\text{HClO}_4$ -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.

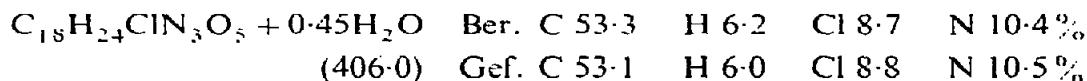
§ Die Perchlorate zerfallen bei langsamem Erhitzen unter Bildung von Gasblasen und einer blaugrünen Schmelze. Bei Proben unzureichender Homogenität wurden häufig Abweichungen bis zu 20 °C gefunden, angegeben werden im folgenden stets die Smp. der Analysenproben.

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

Aus 17.6 g 5c mit 0.4 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 190 ml AcOH, 15.0 g HClO<sub>4</sub>-Lösung und 7.5 g Biacetyl. Nach 3 Std. 17.3 g (65%) 1c, Smpt. 168°C (Zers.).

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

Aus 4.2 g **5d** mit 0.4 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45 ml AcOH, 3.0 g HClO<sub>4</sub>-Lösung und 1.9 g Biacetyl. Nach 2 Std. 4.5 g (75 %) **1d**. Smp. 183°C (Zers.).

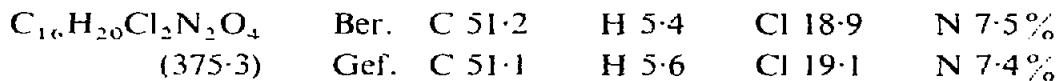


### 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1e

Aus 13.2 g **5e** mit 0.4 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150 ml AcOH, 12.0 g HClO<sub>4</sub>-Lösung und 6.0 g Biacetyl. Nach c. 3 Std. 15.5 g (76 %) **1e**, Smp. 172 °C (Zers.).

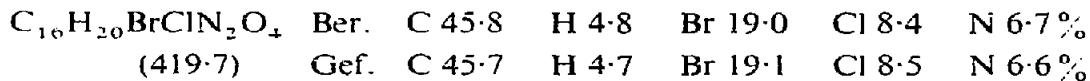
### 6-Chlor-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1g

Aus 8.9 g 5g mit 2 g Ni, 105 ml AcOH, 7 g  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 3.5 g Biacetyl. Nach c. 18 Std. 8.4 g (64 %) Ig, Smp. 178 °C (Zers.).



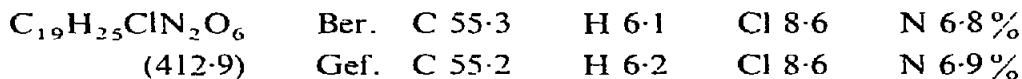
### 6-Brom-1-cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat 1h

Aus der Lösung von **6h** in AcOH (s.o.) mit 6.0 g  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 3.0 g Biacetyl. Nach c. 18 Std. 7.7 g (61 %) **1h**, Smp. 184°C (Zers.).



## 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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 1·0 g Biacetyl. Nach 1 Std. 2·4 g (58 %) **1i**, Smp. 162°C (Zers.).



**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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 4·0 g Biacetyl. Nach c. 1 Std. 8·9 g (59 %) **1k**, Smp. 155 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_4$	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.  $\text{HClO}_4$ -Lösung wurde mit 1·0 g (11·6 mmol) Biacetyl versetzt und nach wenigen Minuten unter kräftigem Rühren bei 0 °C in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  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.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}$	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  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefällt, abfiltriert, aus 15 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert, mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet: 1·0 g (63 %) **2l**. Analysenprobe aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , Smp. 139–140·5 °C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	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  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt, abfiltriert, gewaschen, aus EtOH umkristallisiert und bei 30 °C/0·1 Torr getrocknet: 0·42 g (69 %) **2m**, Smp. 141–143 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	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-dinitrobenzolamin an 100 mg 10 proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert. Die filtrierte Lösung wurde mit 2 g (12 mmol) 60 proz. wässr.  $\text{HClO}_4$ -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  $\text{CHOOH}$  blauviolett. Analysenprobe aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 231–232 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$	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.  $\text{HClO}_4$ -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  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 190–195 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_5$	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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 2 g Biacetyl in 30 ml AcOH. Aufarbeitung c. 60 Min. nach Zugabe des Biacetys, Trocknung bei 20 Torr über NaOH: 1.93 g (71 %) **1q**; nach Umfällen aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 2 g Biacetyl (60 Min.): 2.6 g (85 %) **1r**. Analysenprobe aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 208 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$	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  $\text{HClO}_4$ -Lösung und 8 g Biacetyl in 120 ml AcOH. Das Produkt wurde c. 60 Min. nach Zugabe des Biacetyls durch Zusatz von  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und bei 20 Torr getrocknet: 11·6 g (85 %) **5s**. Analysenprobe aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 190–195 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_4$    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  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ , Smp. 157–162 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$    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. Pay-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. 1206491; *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. Kretov, *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 502 (1962).
23. J. J. Blanksma, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **67** 1005 (1948).