

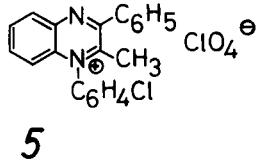
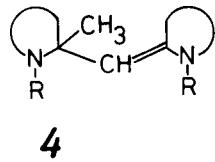
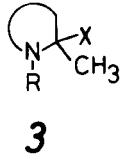
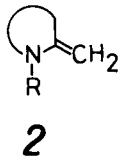
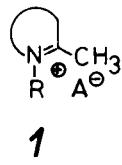
Zur Addition von Nucleophilen an C(2)
heterocyclischer 2-methylsubstituierter Quartärsalze
Dieter Schelz

Institut für Farbenchemie der Universität St. Johannsvorstadt 10,
CH-4056 Basel, Switzerland
Eingegangen am 9. Februar 1984

1-(4-Chlorophenyl)-2-methyl-3-phenylquinoxalinium perchlorate (**5**) obtained by two different routes, on treating with nucleophiles HX or X⁻ yielded 1,3-diaryl-2-methyl-2X-1,2-dihydroquinoxalines **10**. Alkylation of **10e** yielded 4-(4-chlorophenyl)-1,3-dimethyl-3-nitromethyl-2-phenyl-3,4-dihydroquinoxalinium perchlorate (**11e**). The ¹H-nmr and mass spectra are presented. Diastereoisomerism of the products is discussed.

J. Heterocyclic Chem., **21**, 1341 (1984).

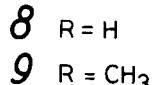
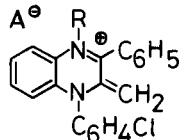
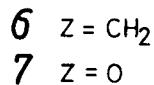
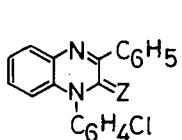
Nucleophile Basen HX oder X⁻ greifen heterocyclische Quartärsalze **1** unter Deprotonierung und Bildung der korrespondierenden Enamine **2** an [1] [2]. Additionsprodukte **3** werden selten gebildet; Beispiele sind 1) der zu **4** führende Angriff von **2** auf **1** [3], 2) ein vergleichbarer Befund mit einem ambifunktionellen Derivat des Chinoxalins [4] und 3) die (wahrscheinlich) durch relevante Gleichgewichtskonzentrationen an X⁻ und **1** begünstigte Addition von Tribromphenol oder Nitromethan an die exocyclische Doppelbindung von 1,3-Dimethyl-2-methyliden-benzimidazolin [5].



Ein anderes, auf sterische Faktoren zurückzuführendes Bildungsprinzip ist offensichtlich im Fall der Addition an 1-(4-Chlorophenyl)-2-methyl-3-phenyl-chinoxalinium-perchlorat **5** verwirklicht, eine Addition, die im folgenden Zusammenhang zufällig gefunden wurde: Unter schwach basischen Bedingungen lässt sich **5** in den indigoen Farbstoff 1,1'-Bis(4-chlorophenyl)-3,3'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-äthandiylidendichinoxalin umwandeln [6]. Als reaktive, für die Ausbildung der Bindung zwischen den exocyclischen C-Atomen verantwortliche Moleküle sind neben **6** die Kationen des zu **5** tautomeren Salzes **8** zu postulieren. Formaler Ersatz des H-Atoms in **8** führt zur Modellsubstanz **9** [7], die durch Alkylierung von **6** gewonnen werden sollte.

Versuche, aus **5** analog [2] **6** herzustellen, schlugen fehl. Erst Einwirkung überschüssiger Lithiummethyl/Äther-

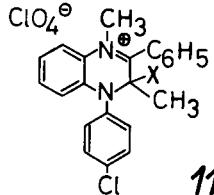
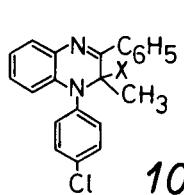
Lösung auf das Chinoxalon **7** ergab **6**. Lösen von **6** in Acetonitril/Perchlorsäure und Ausfällen mit Wasser ergab **5**, das in höherer Ausbeute auf einem unabhängigen Wege hergestellt werden kann.



Isolierung und Umwandlung der Dihydrochinoxaline **10**.

Nach Einwirkung von methanolischer Kalilauge auf **5** fiel **10a** (X = methoxy) in 87-prozentiger Ausbeute, nach Einwirkung von Lithiummethyl/Äther-Lösung in 66-prozentiger Ausbeute **10f** (X = methyl) an. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden weitere Beispiele mit den Substituenten 2-methoxyäthoxy (**10b**, 93%), hydroxy (**10c**, 60%), 2-(4-chlorophenylamino)-phenylamino (**10d**, 26%) und nitromethyl (**10e**, 78%) gewonnen, während Umsetzungen mit *p*-Anisidin, Methylhydrazin und 1,3,3-Trimethyl-2-methyliden-indolin schlecht kristallisierende Gemische ergaben.

Durch Alkylierung von **10e** wurde **11e** gewonnen, bei **10a** hingegen bewirkte das Alkylierungsmittel Abspaltung von X. Dreistündiges Erhitzen von **10c** auf 160° unter Luftzutritt ergab neben nicht identifizierten Substanzen je etwa 8% an **7** und dem erwähnten indigoen Farbstoff.



Diskussion des sterischen Einflusses.

Während die Dihydrochinoxaline **10** in der Position 2 ein vierbindiges Ring-C-Atom mit ausserhalb der Ringebene angeordneten Substituenten besitzen, sind die Substituenten von **5** und **6** an drei benachbarten Positionen (annähernd) in der Ringebene angeordnet. Die Protonen der Methylidengruppe in **6** sind zudem mit einem verkürzten Abstand zum heterocyclischen Rest in Richtung auf die Arylreste fixiert. Die Addition eines Nucleophils an die Position 2 von **5** muss deshalb mit einer Verminderung, die Ablösung eines Protons von der Methylgruppe in **5** mit einer Erhöhung der sterischen Spannung einhergehen. Schliesslich sollte die Umwandlung zu **10** mit einem Übergangszustand vergleichsweise niedriger Energie, die Umwandlung zu **6** aber mit einem energiereicherem Übergangszustand verknüpft sein, was die Ablösung eines Protons aus **5** zusätzlich erschwert.

Während die H-Atome vergleichbarer 2,3-Dimethylderivate bereits in Gegenwart von Deuteriumoxid ausgetauscht werden [2] [4], erfordert der H/D-Austausch an der Methylgruppe von **5** saure Lösungsmittel wie Deuteriotrifluoresigsäure. Dieser Befund lieferte einen zusätzlichen Hinweis auf die erschwerte Ablösung des Protons aus **5** und lässt vermuten, dass der säurekatalysierte Austausch Zwischenstufen wie **8'** (\equiv **8**, R = D) involviert. Im Einklang mit der Bildung von **10** wandert die chemische Verschiebung der Methylgruppe in **5** mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels nach hohem Feld: $\delta = 2,82$ (Hexadeuterioaceton/Deuteriumoxid 2:1), $\delta = 2,20$ (Penta-deuteriopyridin).

Spektroskopische Charakterisierung der Dihydrochinoxaline **10**.

Aufmerksamkeit verdient das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des

2,2-Dimethylderivates **10f**, das zwei Methysignale mit dem Integrationsverhältnis 1:1 ausweist und die Vermutung bestätigt, dass in den Verbindungen **10** die Substituenten an der Position 2 infolge der sterischen Gegebenheiten um magnetisch und chemisch nicht äquivalente Bindungsstellen konkurrieren. Grundsätzlich lässt diese Nicht-Äquivalenz in den Fällen mit $X \neq$ methyl Diastereomerie vorhersehen. Tatsächlich zeigt auch das Spektrum von **10d** ($X =$ arylamino) zwei Methysignale, deren Integrationsverhältnis abweichend vom Befund für **10f** etwa 4:1 beträgt (Tabelle). Analoges gilt für das Spektrum des Alkylierungsproduktes **11e** ($X =$ nitromethyl), während in den restlichen Fällen - abgesehen von gelegentlicher geringer Verunreinigung durch **10c** - nur in Spektren von Rohprodukten schwache zusätzliche Methysignale festgestellt werden.

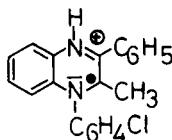
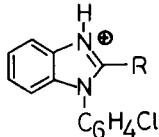
Beim Übergang vom neutralen Deuteriochloroform zu Deuteriotrifluoresigsäure werden die von den Substituenten an der Position 2 stammenden Signale nach tiefem Feld verschoben. Für die beiden Methylgruppen von **10f** beträgt diese Verschiebung $\Delta\delta = 0,58$ beziehungsweise 0,35 ppm, während die entsprechenden Werte für **10e** mit $\Delta\delta = 0,57$ (für die Methylgruppe) und 0,39 (für den Mittelwert der von den diastereotopen H-Atomen stammenden Signale der Nitromethylgruppe) nur geringfügig abweichen. Ähnliche $\Delta\delta$ -Werte von 0,64 beziehungsweise 0,45 ppm resultieren aus dem Vergleich der Spektren von **10e** (Deuteriochloroform) und **11e** (Deuteriotrifluoresigsäure).

Abspaltung der Substituenten X führte bei zwei von drei untersuchten Beispielen zum Basissignal in den Massenspektren. Weitere charakteristische Signale wurden bei $m/z = 332$, $m/z = 305$, $m/z = 243$, $m/z = 221$ (2-Methyl-3-phenyl-chinoxalinium-ion?) und $m/z = 106$ gefunden.

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopische Daten

Substanz	X	Lösungsmittel	$\text{H}_3\text{C-C(2)}$	Chemische Verschiebung (ppm) [a]		
				H-Atome in X [b]	H-C(8)	übrige H-Atome
10a	OCH_3	CDCl_3	1,91	3,31	6,30	6,7-7,5
10b	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CDCl_3	1,92	3,42 (s), 3,3-3,7 (m)	6,32	6,7-7,5
10c	OH	CDCl_3	1,95	—	6,28	6,8-7,5
10d (1)	$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ [c]	CDCl_3	1,37	4,01 (s), 4,30 (s)	ca. 6,1	6,0-7,7
10d (2)	$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ [c]	CDCl_3	1,52	2,89 (s), 2,96 (s)	ca. 6,1	6,0-7,7
10e	CH_2NO_2	CDCl_3	2,09	5,04 (d), 5,26 (d) $J = 13$ Hz (d)	5,80 [e]	etwa 6,1 (breites m, 1H); 6,6-7,5
10f	CH_3	CDCl_3	1,95	1,78	5,93	6,6-7,4
11e (1)	CH_2NO_2	CF_3COOD	2,73 [f]	5,41 (d), 5,79 (d) $J = 15$ Hz (d)	6,21 [e] [f]	4,36 ($\text{H}_3\text{C-N}$); etwa 6,2 (breites m, 1H); 7,0-7,7
11e (2)	CH_2NO_2	CF_3COOD	2,73	5,29 (d), 5,77 (d) $J = 15$ Hz	6,21	4,10 ($\text{H}_3\text{C-N}$)
10e	CH_2NO_2	CF_3COOD	2,66	5,28 (d), 5,81 (d) $J = 15$ Hz (d)	6,31 [e]	6,15 (d, 1H); 6,9-7,7
10f	CH_3	CF_3COOD	2,53	2,13	6,31	6,8-7,6

[a] 90 MHz- Ft -Spektren, interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm). [b] Ohne Berücksichtigung aromatischer H-Atome in X. [c] **10d** (1) / **10d** (2) etwa 4:1. [d] Diastereotope H-Atome. [e] Zuordnung unsicher. [f] $\text{H}_3\text{C-C(3)}$ in **11** entspricht $\text{H}_3\text{C-C(2)}$ in **10**, H-C(8) in **10** entspricht H-C(5) in **11** [8].

 $m/z = 332$  $m/z = 305; 243$
 $R = C_6H_5; CH_3$

Da die Strukturzuordnung für **5**, hergestellt durch Kondensation mit 1-Phenyl-1,2-propandion nach [6], zunächst lediglich aufgrund eines Analogieschlusses [9] erfolgt war, waren grundsätzlich auch zu **10** isomere 2-Phenyl-3-methyl-Derivate zu diskutieren. Ein verlässliches Kriterium für die Unterscheidung zwischen Struktur **10** und dieser isomeren Struktur hatte sich aus den Massenspektren jedoch nicht herleiten lassen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben sowie Umsetzung von 2'-Amino-4-chlor-diphenylamin (**12**) mit 1-Phenyl-1,2-propandion zu 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-3-phenylchinoxalinium-perchlorat (**5**) siehe [6].

DC-Prüfung von **5** an Kieselgel mit Chloroform/wenig Methanol, Kieselgel/Aceton oder an Aluminiumoxid mit Methylchlorid/Äther; starke Fluoreszenz der DC-Flecken von **5** bei Anregung mit UV-Licht (366 nm).

1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1*H*-chinoxalin-2-on (**7**).

In 20 ml siedendem 2-Propanol wurden 2,19 g (10,0 mmol) **12** und 1,50 g 2-Phenyl-2-oxo-essigsäure gelöst. Nach Kristallisierungsbeginn wurde die Wärmezufuhr unterbrochen, das Gemisch noch 40 Minuten gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig 2-Propanol gewaschen und getrocknet: 2,34 g (70%) **7**. Analysenprobe aus 1-Propanol/Wasser (3:1): blassgelbe Kristalle, Smp. 218-219°.

Anal. Ber. für $C_{20}H_{14}ClN_2O$ (332,8): C, 72,2; H, 3,9; Cl, 10,7; N, 8,4. Gef.: C, 72,5; H, 4,0; Cl, 10,7; N, 8,4.

1-(4-Chlorphenyl)-2-methyliden-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**6**).

Eine Lösung von 0,97 g (2,91 mmol) **7** in 10 ml trockenem Dioxan wurde mit 8 ml etwa 1,5 molarer Lithiummethyl/Äther-Lösung portionsweise versetzt. Nach 60 Minuten Röhren bei 25° wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und die resultierende Emulsion mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung des Rohproduktes wurde nach Zusatz von basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) eingedampft und die adsorbierte Substanz auf eine mit dem gleichen Adsorbens gefüllte Säule gegeben. Eluieren mit Petroläther/Äther/Triäthylamin (7:2:1), Eindampfen der (annähernd) DC-reinen Fraktionen, Aufnehmen mit Aceton und Einröhren in verdünnte wässrige Ammoniak-Lösung ergaben 0,35 g (36%) **6**, Smp. 110-114°; FT-¹H-NMR (90 MHz, Deuteriochloroform): $\delta = 3,61$ (d, J = 1,7 Hz, 1H, $H_2C=C(2)$); 4,10 (d, J = 1,7 Hz, 1H, $H_2C=C(2)$); 6,06 (dd, 1H, H-C(8)), 6,83-7,05 (m, 3H); 7,19-7,71 (9H). Wiederholung nach Zusatz von wenig Trifluoressigsäure: 2,85 (s, 3H, $H_3C-C(2)$); 7,33-7,95 (10H); etwa 8,1 (symmetrisches m, 2H); 8,50-8,61 (m, 1H). Analysenprobe aus Ligroin bei -30°, Smp. 117-120°.

Anal. Ber. für $C_{21}H_{15}ClN_2$ (330,8): 7,58; H, 5,2; Cl, 10,7; N, 8,4. Gef.: C, 76,0; H, 4,8; Cl, 10,5; N, 8,2.

Umsetzung von **6** zu **5**.

Eine Lösung von 0,04 g **6** in 1 ml Acetonitril/70prozentiger wässriger Perchlorsäure (1:1) wurde in etwa 20 ml verdünnte wässrige Säure eingebracht, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 25°/0,1 Torr über Schwefelsäure getrocknet: 0,03 g **5**, Smp. 170-175° (Zersetzung); FT-¹H-NMR (90 MHz, Deuteriotrifluorossigsäure): 2,94 (s,

3H, $H_3C-C(2)$, partieller H/D-Austausch), 4,10 (s, geringer Intensität, Verunreinigung); 7,54-8,00 (m, 10H); 8,16-8,32 (symmetrisches m, 2H); 8,58-8,69 (m, 1H); identisch mit dem Spektrum einer nach [6] erhaltenen Probe.

Anal. Ber. für $C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_4$ + 0,2 H_2O (434,9): C, 58,0; H, 3,8; Cl, 16,3; N, 6,4. Gef.: C, 57,9; H, 3,6; Cl, 16,3; N, 6,4.

1-(4-Chlorphenyl)-2-methoxy-2-methyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**10a**).

In eine Lösung von 2,79 g Kaliumhydroxid in 160 ml Methanol wurden unter Röhren 8,85 g gepulvertes und mit Dimethylsulfoxid angeteigtes **5** eingetragen. Danach wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Filtrieren und erneutem Eindampfen wurde aus Methanol umkristallisiert und eine Probe zur Analyse 7 Stunden bei 75°/0,1 Torr, die restliche Substanz bei 25°/20 Torr über Kaliumhydroxid getrocknet. Unter Berücksichtigung einer durch Einengen der Mutterlauge erhältlichen zweiten Fraktion: 6,29 g (87%) **10a**, Smp. 160-161°, farblose nadelige Kristalle; MS (75 eV, 50°): 362 (9%, M^+), 347 (9, $[M-CH_3]^+$) 332 (60), 331 (100, $[M-OCH_3]^+$), 105 (31, $[C_6H_5N_2]^+$), 77 (10, $[C_6H_5]^+$).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{16}ClN_2O$ (362,9): C, 72,8; H, 5,3; Cl, 9,8; N, 7,7. Gef.: C, 73,1; H, 5,6; Cl, 9,8; N, 7,8.

1-(4-Chlorphenyl)-2-(2-methoxyäthoxy)-2-methyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**10b**).

Eine Lösung von 0,98 g **5** in 35 ml Acetonitril/2-Methoxyäthanol/Triäthylamin (3:2:2) wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zusatz von 0,1 g Natriumhydroxid-Pulver, Einengen auf 15 ml, Aufnehmen mit 50 ml Wasser, Absaugen, Waschen mit wenig Methanol und Trocknen über Natriumhydroxid bei 25°/0,4 Torr ergaben 0,86 g (93%) **10b**. Analysenprobe aus Ligroin, Smp. 156-162 (Zersetzung).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{23}ClN_2O_2$ (406,9): C, 70,8; H, 5,7; Cl, 8,7; N, 6,9. Gef.: C, 71,1; H, 5,7; Cl, 8,9; N, 7,0.

1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ol (**10c**).

In 60 ml Aceton/Triäthylamin (1:1) wurden unter Röhren 5,80 g **5** portionweise eingetragen, das allmählich in Lösung ging. Nach Zusatz von je 300 ml Wasser und Benzol wurde die organische Phase abgetrennt und eingedampft. Aufnehmen mit verdünnter wässriger Ammoniak-Lösung, Absaugen und Trocknen ergaben 2,80 g (60%) **10c**, farblose Kristalle, Smp. 145-147° (Zersetzung, Gasentbindung, gelbe Schmelze); MS (75 eV, 100°): 348 (32%, M^+), 332 (16), 331 (64, $[M-OH]^+$), 271 (39, $[M-C_6H_5]^+$), 243 (100), 167 (32, $[C_{12}H_9N]^+$), 106 (91), 77 (59, $[C_6H_5]^+$).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{17}ClN_2O$ (348,8): C, 72,3; H, 4,9; Cl, 10,2; N, 8,0. Gef.: C, 72,6; H, 4,8; Cl, 10,1; N, 8,0.

1-(4-Chlorphenyl)-2-[2-(4-chlorphenylamino)phenylamino]-2-methyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**10d**).

Zu einer siedenden Lösung von 1,37 g (6,26 mmol) **12** in 15 ml Cyclohexan wurden 0,93 g (6,38 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion gegeben. Nach 40 Minuten Rückfluss wurde gekühlt, der blassgelbe Niederschlag abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen: 0,89 g (26%) **10d**; MS: 550 (4%), 548 (6, M^+), 332 (100), 331 (69, $[M-X]^+$), 305 (28), 243 (28), 221 (63), 167 (31), 77 (31). Analysenprobe aus Dimethylformamid/Acetonitril, Smp. 230-231°.

Anal. Ber. für $C_{33}H_{26}Cl_2N_4$ + 0,2 CH_3CN (558,7): C, 71,8; H, 5,0; Cl, 12,7; N, 10,5. Gef.: C, 72,0; H, 4,8; Cl, 12,5; N, 10,6.

1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-nitromethyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (**10e**).

In 2 ml Nitromethan/Triäthylamin (3:1) wurden 0,72 g (1,67 mmol) **5** eingetragen. Nach kurzem Röhren bei etwa 25° resultierte eine homogene Lösung, die nach wenigen Minuten zu einer schwer rührbaren Suspension erstarrte. Absaugen, Waschen mit Nitromethan und Trocknen ergaben 0,51 g (78%) **10e**, Smp. 173-174° (Zersetzung). Analysenprobe aus Toluol/Ligroin (1:1).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{18}ClN_3O_2$ (391,9): C, 67,4; H, 4,6; Cl, 9,1; N, 10,7.

Gef.: C, 67,7; H, 4,6; Cl, 9,3; N, 10,7.

1-(4-Chlorophenyl)-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (10f**).**

Eine Suspension von 0,79 g **5** in 30 ml trockenem Äther wurde unter Röhren portionsweise mit 5 ml etwa 1,5-molarer Lithiummethyl/Äther-Lösung versetzt. Nach 60 Minuten bei etwa 25°, portionsweise Zusatz von Methanol, Eindampfen, Aufnehmen mit 100 ml Wasser und Ansäuern mit Eisessig wurde das Produkt abgesaugt und zur Entfernung einer farbigen Verunreinigung unter Zusatz von Aktivkohle in heissem 1-Propanol gelöst. Filtrieren, Fällen mit Wasser und Trocknen ergaben 0,42 g (66%) **10f**, Smp. 163-164°. Analysenprobe aus Ligroin, Smp. 165-167°.

Anal. Ber. für C₂₂H₁₉ClN₂ (346,8): C, 76,2; H, 5,5; Cl, 10,2; N, 8,1. Gef.: C, 76,3; H, 5,6; Cl, 10,0; N, 8,0.

4-(4-Chlorophenyl)-1,3-dimethyl-3-nitromethyl-2-phenyl-3,4-dihydrochinoxalinium-perchlorat (**11e**) [8].

Eine Suspension von 0,27 g **10e** in 10 ml Dichloräthan wurde mit 1,36 g Methylfluorsulfat [10] versetzt. Röhren bei etwa 25° ergab allmählich eine homogene Lösung. Nach 20 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Aceton gelöst. Zusatz von 40 ml verdünnter wässriger Perchlorsäure-Lösung, Einengen, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 20 Torr über Schwefelsäure ergaben 0,31 g (91%) **11e**, Smp. 183-185° (lebhafte Zersetzung).

Anal. Ber. für C₂₃H₂₁Cl₂N₃O₆ + 0,3 H₂O (511,7): C, 54,0; H, 4,3; Cl, 13,9; N, 8,2. Gef.: C, 54,0; H, 4,2; Cl, 14,0; N, 8,2.

Dank.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise im Rahmen der Untersuchungen über neuartige Chinoxalinfarbstoffe [11] [12] vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen For-

schung unterstützt. Den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG gebührt Dank für die Ausführung der Elementaranalysen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- [1] O. Mumm, H. Hinz und J. Diederichsen, *Chem. Ber.*, **72**, 2107 (1939).
- [2] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2452 (1978).
- [3] M. Alperovich, V. Khesh, R. Raikkina und T. Medvedeva, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1620 (1981).
- [4] M. T. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. France*, 2277 (1970).
- [5] J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. France*, 2373 (1973).
- [6] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2665 (1981).
- [7] Thiazinderivate mit vergleichbaren Strukturelementen: L. Kovalenko, L. Mushkalo und V. Chiuguk, *Ukr. Khim. Zh.*, **35**, 1278 (1969).
- [8] Die Ladung in **11** erfordert eine von **10** abweichende Bezeichnung.
- [9] Bei analogen Kondensationen besetzt der sterisch weniger anspruchsvolle Substituent die Position 2 des Chinoxalinringes: J. Druey und A. Hüni, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2301 (1952); H. Wahl, M. T. Le Bris und D. Berkovitch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1289 (1973).
- [10] Man informiere sich über die Gefahren beim Umgang mit diesem Reagenz: D. van den Ham und D. van der Meer, *Nachr. Chem. Tech.*, **24**, 424 (1976).
- [11] Kreuzkonjugierte Cyanine **3**: D. Schelz, *Helv. Chim. Acta*, **66**, 379 (1983).
- [12] Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen **7**: D. Schelz und N. Rotzler, *Dyes Pigments*, **5**, 37 (1984).