

- 4 A.-M. Osman und I. Bassiouni, *J. Org. Chem.* 27, 558 (1962).
- 5 F. J. Bullock, J. F. Tweedie und D. D. McRitchie, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1799.
- 6 Eine analoge Alkylierung von **8** und **10** mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten (Meerwein-Salzen) ist unabhängig von uns auch im Arbeitskreis von R. Gompper, München, durchgeführt worden: Privatmitteilung Prof. Gompper.
- 7 Th. Zincke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1641 (1879).
- 8 K. Sugita und J. Kumanotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 2043 (1969); *C.A.* 71, 91204z (1969).
- 9 H.W. Eich und J. Eisenbrand, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 293, 569 (1960).
- 10 A.N. Grinev, I.A. Zaitsev, N.K. Venevtseva und A.P. Terent'ev, *Zh. Obshch. Khim.* 30, 1914 (1960); *C.A.* 55, 6454b (1961).
- 11 Belg. Pat. 614136 (15.3.1962) der U.S. Rubber Co. (Erf.: R.A. Corey); *C.A.* 57, 15031 (1962).
- 12 C. Liebermann und S. Schlossberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32, 2095 (1899).

[Ph 739]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 323–329 (1984)

N-Alkylierungen unsymmetrischer Piperazine

Byung-Ho Chung^{**+)} und Felix Zymalkowski^{*}

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn-Poppelsdorf, Kreuzbergweg 26, D-5300-Bonn 1
Eingegangen am 3. Februar 1983

In 1,4-Stellung unsymmetrisch disubstituierte Piperazine lassen sich N-(bzw. N')-mono- oder N,N'-bisalkylieren. Bei ausreichendem Größenunterschied zwischen beiden Substituenten verlaufen Monoalkylierungen regiospezifisch.

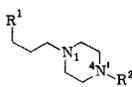
N-Alkylations of Unsymmetric Piperazines

Unsymmetrically 1,4-disubstituted piperazines can be N-(or N')-mono- or N,N'-bisalkylated. If the two substituents differ in size sufficiently, monoalkylations occur regiospecifically.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß man Derivate des Piperazins und solche des 1,3-Diaminopropanen nach Bedarf mono- oder bis-quaternieren kann; bei unsymmetrischen 1,3-Diaminopropanen verliefen die N-Monoalkylierungen regiospezifisch¹⁾. Inzwischen haben wir Versuche unternommen, auch von unsymmetrischen Piperazinen N-monoquartäre Derivate herzustellen und dabei nach Übergängen von regiospezifischen zu unspezifischen N-Monoalkylierungen zu suchen. Für diesen Zweck bietet der Arzneischatz eine große Anzahl geeigneter Modellverbindungen an.

⁺⁾ College of Pharmacy, Chonnam National University, 300 Yong Bong Dong, Gwang ja, Chonnam, Korea

1-(3'-Dimethylaminopropyl)-4-methylpiperazin (**1**) enthält nebeneinander die Strukturelemente des Piperazins und des 1,3-Diaminopropan:

	Verb.	R ¹	R ²
	1	N''(CH ₃) ₂	CH ₃
	2	NHCOCH ₃	CH ₃
	3	Phenothiazyl	CH ₃
	4	2-Trifluormethylpheno- thiazyl	CH ₃
	5	2-Trifluormethylpheno- thiazyl	CH ₂ CH ₂ OH

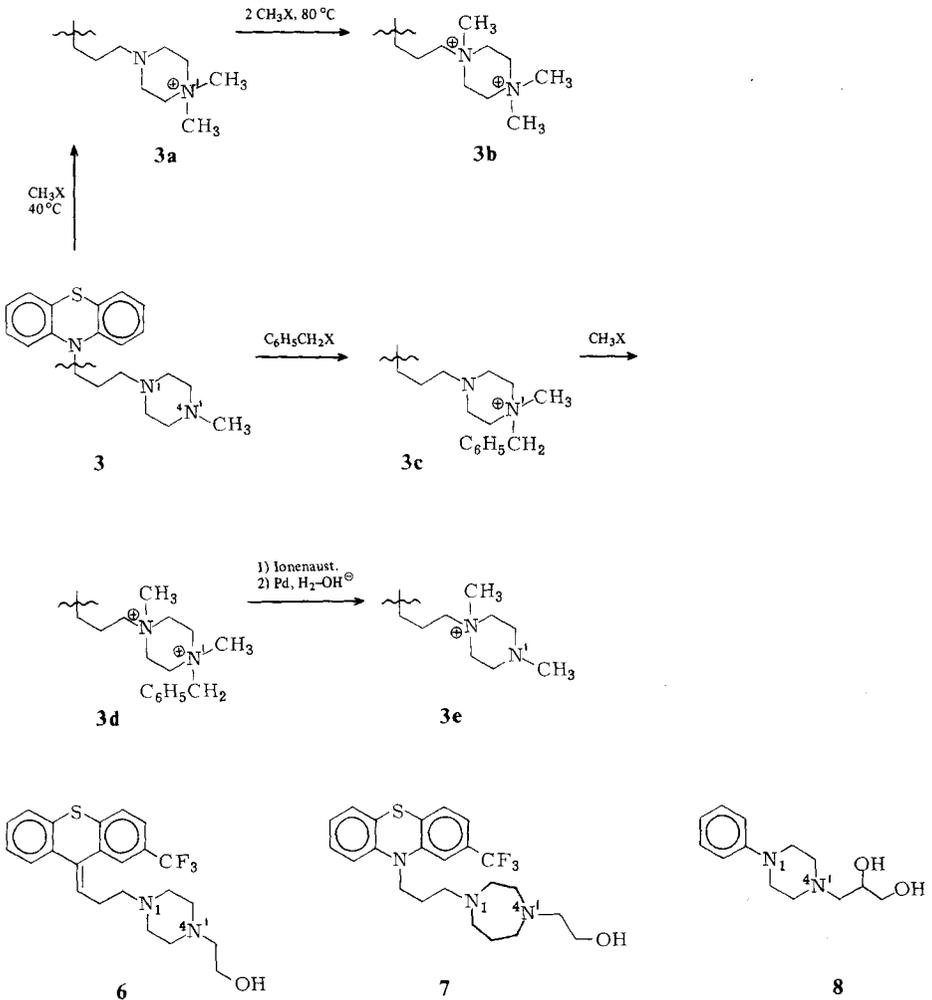
Da N-Quaternierungen bei Verbindungen mit einem Abstand von drei oder mehr C-Atomen zwischen den Stickstoffen glatter ablaufen sollen als bei kürzerem Abstand²⁾, hätte eine primäre Reaktion des Stickstoffs am Ende der Seitenkette nicht überrascht. Eine solche blieb aber aus. Schonende Umsetzungen erbrachten Gemische, und nur die für schwierig gehaltene dreifache Quaternierung zu **1a** verlief glatt und mit guten Ausbeuten.

Ganz anders als **1** verhielt sich 1-(3'-Acetaminopropyl)-4-methyl-piperazin (**2**); hier gelangen unter bewährten Bedingungen sowohl die regiospezifische N-Monoalkylierung als auch die Bisalkylierung mit hervorragenden Ausbeuten. Durch Beseitigung des Basizitätszentrums in der Seitenkette wurden also früher beobachtete Reaktivitätsverhältnisse wieder hergestellt, die sich auch am Perazin (**3**) und Trifluoperazin (**4**) reproduzieren ließen: Bei niedriger Temperatur und dem Molverhältnis 1:1 reagiert nur das weniger abgeschirmte Stickstoffatom (N'), Temperatursteigerung und Reagens-Überschuß bewirken Doppelmethylierung. Durch Benzilylierung von N' zu **3c**, anschließende Methylierung von N zu **3d** und hydrierende Entfernung der Benzylschutzgruppe ist auch das dem **3a** isomere **3e** zugänglich: (s. Seite 325)

Durch Austausch der N'-Methylgruppe von **4** gegen eine 2-Hydroxyethylgruppe (Fluphenazin, **5**) wurde erstmals die Grenze überschritten, jenseits derer Monoalkylierungen unter unseren Bedingungen nicht mehr regiospezifisch ablaufen. Wenn überhaupt etwas geschah, reagierten beide Piperazin-Stickstoffe gleichzeitig, und beide monoalkylierten Isomere **5a** und **5b** entstanden in vergleichbaren Mengen. Ebenso verhielten sich Flupentixol (**6**) und Homophenazin (**7**), das allerdings kein Piperazinderivat ist. Die Herabsetzung der Reaktivität von N' in den Verbindungen **5-7** kann nicht nur sterisch, sondern auch durch Wasserstoffbrückenbildung bedingt sein. Wenn eine N'-Ethylgruppe an Stelle von N'-Hydroxyethyl die Selektivität der N-Monoalkylierungen auch schon beeinträchtigen würde, könnte man dafür ausschließlich den gegenüber **2-4** vergrößerten Abschirmungseffekt verantwortlich machen: (s. Seite 325)

In krassem Gegensatz zum Verhalten aller bisher diskutierten Verbindungen steht das des Dropropizin (**8**), bei dem, unter welchen Bedingungen auch immer, nur der N'-Stickstoff quaterniert wurde.

Der unspezifische Verlauf partieller N-Methylierungen an den Verbindungen **5-7** macht es unwahrscheinlich, daß regiospezifische N-Monoalkylierungen bestimmter Bisbenzyl-



isochinolin-Alkaloide wirklich so gelingen, wie *Kupchan* es für das Tetradin beschrieben hat³⁾. Über erneute eigene Versuche werden wir in Kürze berichten.

Wir danken den Firmen Beiersdorf, Heyden, Homburg, Promonta, Röhm und Tropon für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von Modellsubstanzen.

Experimenteller Teil

1-(3'-Dimethylaminopropyl)-4-methyl-piperazin (**1**)

Aus 1-(3'-Aminopropyl)-4-methyl-piperazin durch N-Methylierung mit Formaldehyd/Ameisensäure.

1-(3'-Acetaminopropyl)-4-methyl-piperazin (2)

Aus 7,86 g (50 mmol) 1-(3'-Aminopropyl)-4-methyl-piperazin und 10,2 g (100 mmol) Acetanhydrid in 7,9 g Pyridin nach 20 h bei Raumtemp. Rohprodukt in 10 ml Ethanol lösen, mit ethanol. Salzsäure auf pH 4 bringen, i. Vak. eindampfen. Festen Rückstand (11,8 g) aus 150 ml Methanol umkristallisieren. Ausb. 9,8 g (72 %) des Dihydrochlorids von **2**, Schmp. 233°. Durch Deprotonierung mit ges. Natronlauge (pH 8–9) und Ausschütteln mit Chloroform 70 % der freien Base als dc-reines, hellgelbes Öl. Vgl. auch Tab. 1.

1-(3'-Acetaminopropyl)-4,4-dimethyl-piperazinium-iodid (2a)

Aus 1,99 g (10 mmol) **2** und 1,42 g (10 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Das Rohprodukt ist mit Spuren von **2b** verunreinigt. Zur Analyse 100 mg Rohprodukt durch SC mit basischem Aluminiumoxid reinigen (Säule 70 × 2 cm, Methanol/Ammoniak (25 %) 97:3, Fraktionen zu 10 ml). Aus den Fraktionen 14–21 erhält man 88,2 mg (92,4 %) dc-reines **2a**. Vgl. auch Tab. 1.

1-(3'-Acetaminopropyl)-1,4,4-trimethyl-piperazinium-diiodid (2b)

Aus 1,99 g (10 mmol) **2** und 5,68 g (40 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 19 h bei 80°. Während der Umsetzung beginnt dc-reines **2b** auszufallen. Durch Umkristallisation aus 150 ml Nitromethan/Methanol 1:4 4,21 g (87,2 %) weiße Kristalle, Schmp. 197°. C₁₂H₂₇N₃OI₂ (483,2) Ber.: C 29,8 H 5,63 N 8,7 Gef.: C 29,6 H 5,77 N 8,9. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(10''-Phenothiazyl)-propyl]-4,4-dimethyl-piperazinium-iodid (Perazin-4-methyljodid (3a))

Aus 0,678 g (2 mmol) Perazin-Base (**3**) und 0,284 g (2 mmol) Methyljodid in 25 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Durch Spuren von **3** und **3b** verunreinigtes Rohprodukt in 30 ml Methanol mit 100 mg Aktivkohle behandeln und nach dem Eindampfen aus Aceton/Methanol 10:1 umkristallisieren. Ausb. 0,664 g (69 %) **3a**, Schmp. 229°. C₂₁H₂₈N₃SI (482,4) Ber.: C 52,3 H 5,85 N 8,7 Gef.: C 52,1 H 5,90 N 8,7. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(10''-Phenothiazyl)-propyl]-1,4,4-trimethyl-piperazinium-diiodid (Perazin-1,4-dimethyljodid (3b))

Aus 0,68 g (2 mmol) **3** und 1,7 g (6 mmol) Methyljodid in 30 ml Nitromethan nach 31 h bei 80°. Rohprodukt in 150 ml Methanol mit 150 mg Aktivkohle reinigen, eindampfen und aus 60 ml Aceton/Methanol 10:1 umkristallisieren. Ausb. 0,78 g (62,6 %) **3b**, Schmp. 213°. C₂₂H₃₁N₃SI₂ (623,4) Ber.: C 42,4 H 5,01 N 6,7 Gef.: C 41,9 H 4,99 N 6,7. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(10''-Phenothiazyl)-propyl]-4-benzyl-4-methyl-piperaziniumbromid (Perazin-4-benzylbromid (3c))

Aus 0,68 g (2 mmol) **3** und 3,42 g (2 mmol) Benzylbromid in 25 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Spuren von **3** und dessen doppelt benzyliertem Derivat durch Behandeln des Rohproduktes mit Aktivkohle in 50 ml Methanol beseitigen. Nach Eindampfen in 40 ml Aceton lösen und **3c** durch Zugabe von 5 ml Ether fällen. Ausb. 0,56 g (55 %) weiße Kristalle, Schmp. 188°. C₂₇H₃₂N₃SBr (510,5) Ber.: C 63,5 H 6,31 N 8,2 Gef.: C 63,0 H 6,38 N 8,1. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(10''-Phenothiazyl)-propyl]-4-benzyl-1,4-dimethyl-piperazinium-dichlorid (Perazin-1-methyl-4-benzyl-dichlorid (3d))

Aus 1,43 g (2,8 mmol) **3c** und 3,18 g (22,4 mmol) Methyljodid in 25 ml Nitromethan nach 48 h bei 40°. Rohprodukt aus 15 ml Aceton/Ethanol 1:2 umkristallisieren. Erhalten werden 1,336 g dc-reines

Produkt, Schmp. 191°. 1,305 g (2 mmol) davon in 250 ml Wasser/Aceton 1:1 an stark basischem Ionenaustauscher in das Dichlorid überführen. Ausb. 0,911 g (82,5 %) **3d**. Vgl. Tab. 1.

1-[3'-(10''-Phenothiazyl)-propyl]-1,4-dimethyl-piperaziniumchlorid-hydrochlorid
(*Perazin-1-methylchlorid-hydrochlorid*) (**3e**)

0,517 g (1 mmol) **3d** in 30 ml Ethanol mit 250 mg 5proz. Pd-Kohle unter Normalbedingungen hydrieren, Dauer 17 h. Von 0,38 g Rohprodukt, das noch Spuren von **3d** enthält, 50 mg durch SC über basischem Aluminiumoxid reinigen (Säule 80 × 2 cm, Methanol/Ammoniak (25 %) 97:3, Fraktionen 10 ml). Eindampfrückstand aus den Fraktionen 14–27 zweimal mit Aceton (je 5 ml) abdampfen und zur Analyse i. Vak. bei 50° über P₂O₅ trocknen. Ausb. 34,7 mg (90,4 %) amorphes **3e**. Vgl. Tab. 1.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4,4-dimethyl-piperazinium-iodid
(*Trifluoperazin-4-methyliodid*) (**4a**)

Aus 2,04 g (5 mmol) **4** und 0,71 g (5 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 65 h bei 40°. Mit Spuren von **4** verunreinigtes Rohprodukt zweimal aus Aceton/Chloroform 1:1 umkristallisieren. Ausb. 1,43 g (52 %) gelbliche, dc-reine Kristalle von **4a**, Schmp. 187°. C₂₂H₂₇N₃F₃SI (549,4) Ber.: C 48,1 H 4,95 N 7,6 Gef.: C 48,1 H 5,00 N 7,7. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-1,4,4-trimethyl-piperazinium-diiodid
(*Trifluoperazin-1,4-dimethyliodid*) (**4b**)

Aus 2,04 g (5 mmol) **4** und 2,84 g (20 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 63 h bei 80°. **4b** kristallisiert während der Reaktion dc-rein aus; zur Analyse aus 90 ml Methanol umkristallisieren. Ausb. 2,83 g (81,8 %), Schmp. 213°. C₂₃H₃₀N₃F₃SI₂ (691,4) Ber.: C 39,9 H 4,37 N 6,1 Gef.: C 39,9 H 4,42 N 6,0. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1-methyl-piperazinium-iodid
(**5a**) und *-4-methyl-piperazinium-iodid* (*Fluphenazin-1-* bzw. *-4-methyliodid*) (**5b**)

Aus 2,19 g (5 mmol) **5** und 0,71 g (5 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Rohprodukt, das noch Reste von **5** und Spuren von **5c** enthält, durch SC an basischem Aluminiumoxid auftrennen (300 mg Substanz, Säule 80 × 3,5 cm, Chloroform/Methanol 9:1, Fraktionen 10 ml). Aus Fraktionen 1–75 155 mg (48,5 % dc-reines, öliges **5a**, aus Fraktionen 86–243 128 mg (39,9 %) dc-reines, amorphes **5b**. Vgl. Tab. 1.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-piperazinium-diiodid
(*Fluphenazin-1,4-dimethyliodid*) (**5c**)

Aus 2,19 g (5 mmol) **5** und 5,68 g (40 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 48 h bei 80°. Rohprodukt in 6 ml Aceton/Ethanol 5:1 lösen und mit 4 ml Ether fällen. Ausb. 1,9 g (54,5 %) gelbliche Kristalle von **5c**, Schmp. 197°. C₂₄H₃₂N₃F₃OSI₂ (721,4) Ber.: C 39,9 H 4,47 N 5,3 Gef.: C 39,9 H 4,65 N 5,6. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

1-[3'-(2''-Trifluormethyl-thioxanthenyl)-propenyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1-methyl-piperazinium-iodid
(**6a**) und *-4-methyl-piperazinium-iodid* (**6b**) (*Flupentixol-1-* bzw. *-4-methyliodid*)

Aus 2,17 g (5 mmol) **6** und 0,71 g (5 mmol) Methyljodid in 15 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. 300 mg Rohprodukt in 5 ml Chloroform/Methanol 9:1 lösen und durch SC mit basischem Aluminiumoxid auftrennen (Säule 80 × 3,5 cm, Chloroform/Methanol 9:1 zur Rückgewinnung von 59 mg **6**, dann Chloroform/Methanol 85:15, Fraktionen 11 ml). Aus Fraktionen 1–48 95 mg (30 %) **6a** als dc-reine,

Tab. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Signale unsymmetrische Piperazine ($\text{D}_6\text{-DMSO}$, $\delta = \text{ppm}$)

Verbindung	R'	$^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$	$^{\oplus}\text{NCH}_3$
2	2,16 (s)	—	—
2a: $^{\oplus}\text{N}'\text{-CH}_3$ -2-iodid	3,15 (s)	3,15 (s)	—
2b: $^{\oplus}\text{NCH}_3, ^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -2-diiodid	3,30 (s)	3,30 (s)	3,21 (s)
3	2,23 (s)	—	—
3a: $^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -3-iodid	3,10 (s)	3,10 (s)	—
3c: $^{\oplus}\text{N}'\text{Benzyl}$ -3-bromid	2,93 (s)	—	—
3e: $^{\oplus}\text{NCH}_3$ -3-chlorid/hydrochlorid	2,23 (s)	—	3,03 (s)
3b: $^{\oplus}\text{NCH}_3, ^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -3-diiodid	3,38 (s)	3,38 (s)	3,23 (s)
3d: $^{\oplus}\text{N}'\text{Benzyl}, ^{\oplus}\text{NCH}_3$ -3-dichlorid	3,45 (s)	—	3,28 (s)
4	2,10 (s)	—	—
4a: $^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -4-iodid	3,13 (s)	3,13 (s)	—
4b: $^{\oplus}\text{NCH}_3, ^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -4-diiodid	3,41 (s)	3,41 (s)	3,23 (s)
5	—	—	—
5a: $^{\oplus}\text{NCH}_3$ -5-iodid	—	—	3,00 (s)
5b: $^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -5-iodid	—	3,08 (s)	—
5c: $^{\oplus}\text{NCH}_3, ^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -5-diiodid	—	3,36 (s)	3,23 (s)
6	—	—	—
6a: $^{\oplus}\text{NCH}_3$ -6-iodid	—	—	3,08 (s)
6b: $^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -6-iodid	—	3,15 (s)	—
6c: $^{\oplus}\text{NCH}_3, ^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -6-diiodid	—	3,33 (s)	3,33 (s)
8	—	—	—
8a: $^{\oplus}\text{N}'\text{CH}_3$ -8-iodid	—	3,23 (s)	—

gelbliche Festsubstanz. Fraktionen 61–214 liefern 115 mg (35,4 %) ebenfalls dc-reines, gelblich-amorphes **6b**. Vgl. Tab. 1.

1-[3'-(2''-Trifluormethyl-thioxanthenyl)-propenyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-piperazinium-diiodid (Flupentixol-1,4-dimethyliodid) (6c)

Aus 2,17 g (5 mmol) **6** und 2,84 g (20 mmol) Methyliodid in 20 ml Nitromethan nach 21 h bei 80°. Das quantitativ anfallende, orangefarbene Rohprodukt ist dc-einheitlich; Umkristallisation aus 40 ml Methanol verlustreich. Ausb. danach 0,93 g (25,9 %), Schmp. 191°. Vgl. Tab. 1.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-hexahydrodiazepinium-1-methyliodid (7a) und -4-methyliodid (7b) (Homophenazin-1- bzw. -4-methyliodid)

Aus 4,52 g (10 mmol) **7** und 1,42 g (10 mmol) Methyliodid in 20 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Bei der sc-Auftrennung von 304 mg Rohprodukt mit basischem Aluminiumoxid an einer 100 × 3 cm-Säule werden zunächst mit Methanol/Chloroform 8:2 15 mg **7** zurückgewonnen. Anschließend mit

Methanol/Chloroform 85:15 in 15 ml-Fractionen auftrennen. Fraktionen 1–33 enthalten 72 mg (23,8 %) dc-reines, amorphes **7a**, Fraktionen 34–497 124 mg (41,3 %) ebenfalls dc-reines, amorphes **7b**.

1-[3'-(N-2''-Trifluormethyl-phenothiazyl)-propyl]-4-(2'-hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-hexahydroazepinium-diiodid (Homophenazin-1,4-dimethyliodid) (7c)

Aus 2,26 g (5 mmol) **7** und 2,84 g (20 mmol) Methyljodid in 20 ml Nitromethan nach 24 h bei 80°. Rohprodukt in 15 ml Methanol lösen und zweimal mit je 200 mg Aktivkohle behandeln. Eindampfrückstand danach dc-rein. Ausb. 3,04 g (84,5 %) rötlichgelbes, amorphes **7c**.

1-Phenyl-4-(2',3'-dihydroxypropyl)-4-methyl-piperazinium-iodid (Dropropizin-4-methyljodid) (8a)

Aus 2,36 g (10 mmol) **8** und 1,42 g (10 mmol) Methyljodid in 40 ml Nitromethan nach 24 h bei 40°. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus 30 ml Ethanol Ausb. 3,21 g (84,8 %) weiße Kristalle von **8a**, Schmp. 121°. Mit einem achtfachen Überschuß von Methyljodid, einer Reaktionszeit von 48 h und auf 80° erhöhter Temp. entsteht ebenfalls nur das monoquartäre **8a** (87,4 %). C₁₄H₂₃N₂O₂I (378,3) Ber.: C 44,5 H 6,12 N 7,4 Gef.: C 44,5 H 6,18 N 7,4. ¹H-NMR-Signale vgl. Tab. 1.

Literatur

** Aus der Dissertation B. Chung, Bonn 1982.

- 1 B. H. Chung und F. Zymalkowski, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 307 (1984).
- 2 J. Goerdeler, Methodicum Chemicum, Bd. 6, S. 643, dort weitere Lit. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1974.
- 3 S.M. Kupchan, A.J. Liepa, R.L. Baxter und H.P.J. Hintz, J. Org. Chem. 38, 1846 (1973).

[Ph 740]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 329–335 (1984)

Chinon-Amin-Reaktionen, 7. Mitt.¹⁾

5-Amino-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-on

Hans-Jörg Kallmayer^{*)+)} und Karlheinz Seyfang⁺⁺⁾

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald,
6600 Saarbrücken
Eingegangen am 4. Februar 1983

Die Aminolyse von 2.3-Diphthalimido-1.4-naphthochinon (**15**) durch Ethylendiamin (**2**) liefert neben 2.3-Diamino-1.4-naphthochinon (**17**) und 2-Amino-3-phthalimidoethylamino-1.4-naphthochinon (**18**) als Hauptprodukt die Titelverbindung **7**, die auch aus **18** und **2** erhalten wird. Es ist nicht gelungen **7** aus 5-Acetylamino-2.3.4.6-tetrahydro-benzo[f]chinoxalin-6-on (**10**) herzustellen, weil **10** im sauren Milieu bevorzugt zu **13** hydrolysiert und im alkalischen zu **12** dehydriert wird.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. C.H. Brieskorn mit allen guten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.