

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 76/2019 (51) Int. Cl.: **C07D 241/40** (2006.01)
 (22) Anmeldetag: 27.02.2019
 (43) Veröffentlicht am: 15.09.2020

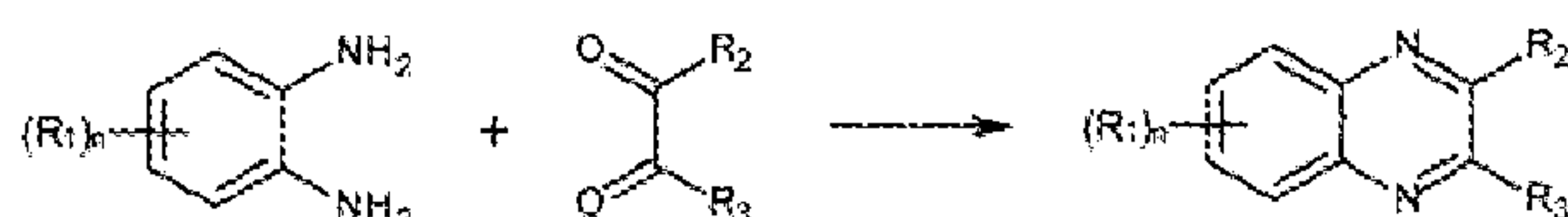
(56) Entgegenhaltungen:
 Kavalek, Jaromir et al. "Quinoxaline series. V. Preparation of 3-hydroxy-2-methyl-6-chloroquinoxaline and 3-hydroxy-2-methyl-6-sulfamoylquinoxaline" Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1968), 33(2), 619-22 (abstract). CASREACT [online] Copyright 2019 ACS on STN [ermittelt am 11.10.2019]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 68:68956 CASREACT.
 Delpivo, Camilla et al. "A green synthesis of quinoxalines and 2,3-dihydropyrazines" Synthesis (2013), 45(11), 1546-1552(abstract). CASREACT [online] Copyright 2019 ACS on STN [ermittelt am 11.10.2019]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 159:260107 CASREACT.
 US 5721234 A

(71) Patentanmelder:
 Technische Universität Wien
 1040 Wien (AT)
 (72) Erfinder:
 Unterlass Miriam Margarethe Dr.
 1090 Wien (AT)
 Leutgeb Lukas P. BSC
 1090 Wien (AT)
 Amaya-Garcia Fabián Andrés MSc
 1160 Wien (AT)
 (74) Vertreter:
 Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
 1070 Wien (AT)

(54) **Herstellungsverfahren für Chinoxaline**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema:

Schema 4



worin:

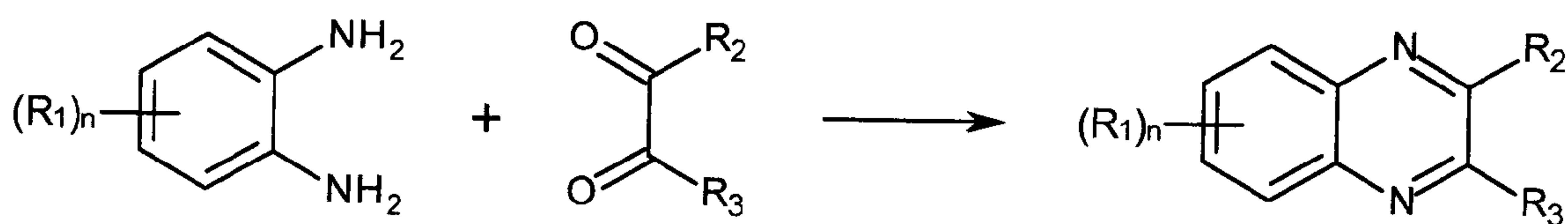
R₁, R₂ und R₃ jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und
 n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;
 wobei gegebenenfalls zwei Reste R₁ und/oder R₂ und R₃ miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden; und

wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur > 100 °C durchgeführt wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema:

Schema 4



worin:

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

wobei gegebenenfalls zwei Reste R_1 und/oder R_2 und R_3 miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden; und

wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

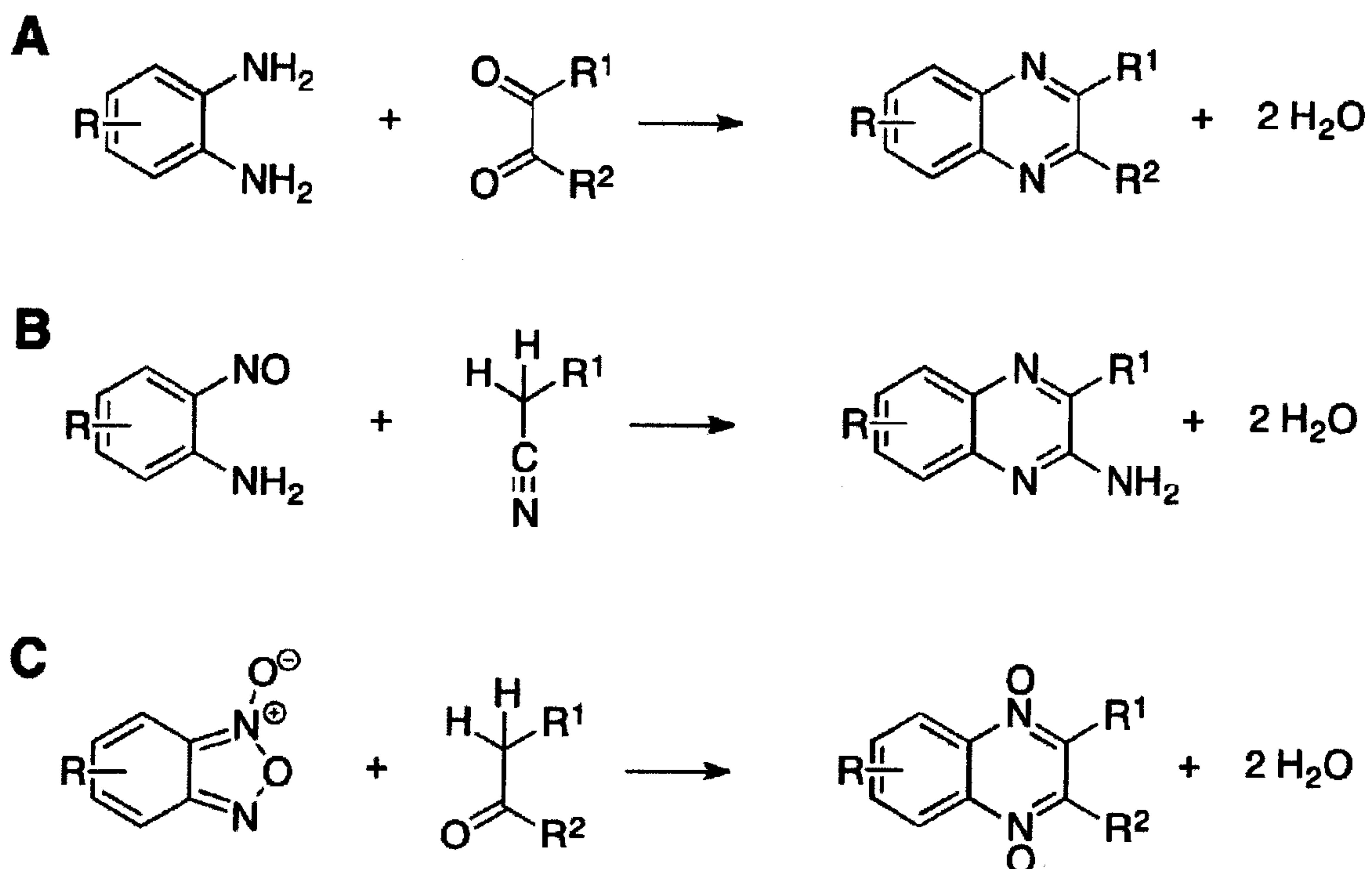
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Herstellungsverfahren für Chinoxaline.

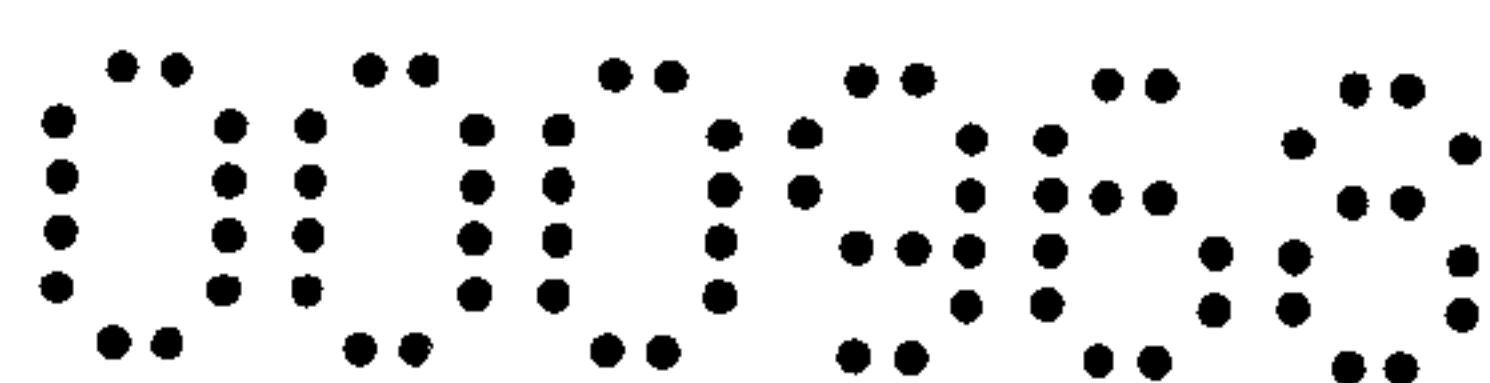
STAND DER TECHNIK

Verbindungen, welche die Chinoxalin-Funktion in sich tragen, sind für ein weites Feld verschiedenster Anwendungsbereiche von enormer Bedeutung. Beispielsweise sind sie als optoelektronische Materialien, Antibiotika, Herbizide, Insektizide, Zellfärbemittel und Pharmazeutika von großem Interesse.

Die Mehrheit der bekannten Synthesewege für Chinoxaline basiert auf der Kondensation von o-Phenylendiaminen mit 1,2-Dicarbonylverbindungen gemäß Syntheseweg "A" im nachstehenden Reaktionsschema 1 (siehe z. B. "General Introduction to Quinoxaline Chemistry" in Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 35, G. W. H. Cheeseman und R. F. Cookson (Hrsg.), John Wiley & Sons, Ltd. (1979)).

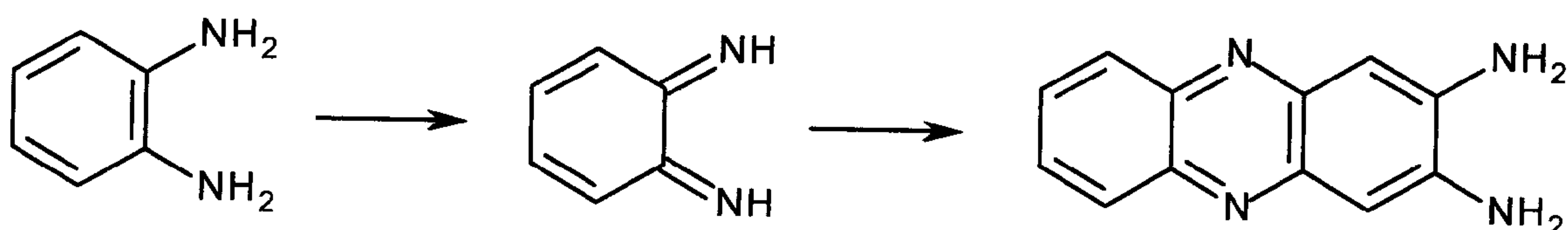
Schema 1





Nicht zuletzt aufgrund der relativen Oxidationsinstabilität von o-Phenylendiamin, das an der Luft bereits bei Raumtemperatur rasch zu o-Chinondiimin und danach zu 2,3-Diaminophenazin weiterreagiert, wie im nachstehenden Schema 2 dargestellt:

Schema 2



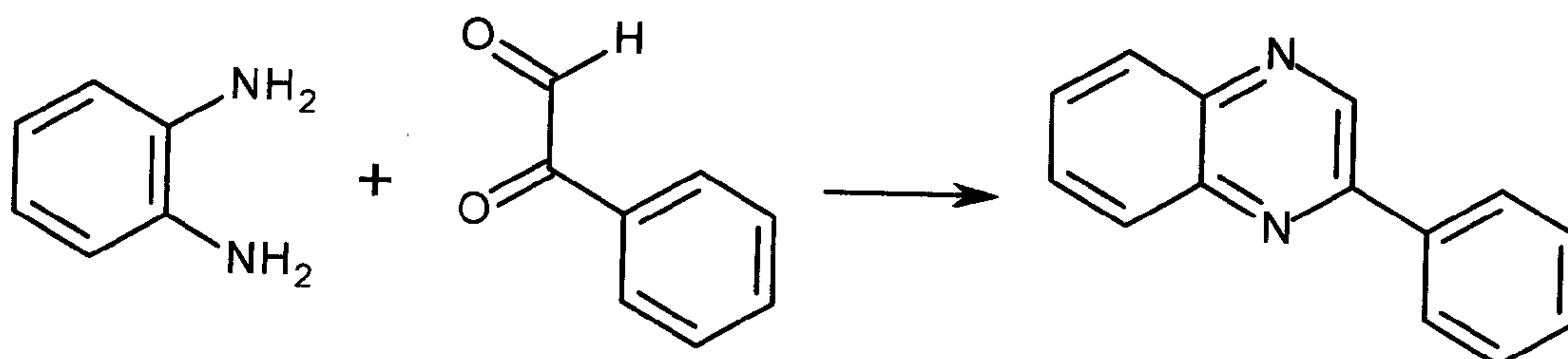
gibt es auch Alternativen zum Syntheseweg "A", bei denen anstelle von o-Phenylendiaminen entweder von o-Nitrosoaminobenzolen oder von Benzofuroxanen als Substrat ausgegangen wird, wie in den Synthesewegen "B" und "C" im obigen Reaktionsschema 1 dargestellt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft jedoch die Kondensation gemäß Syntheseweg "A", also von o-Phenylendiaminen mit 1,2-Diketonen. Diese Kondensationsreaktionen werden typischerweise in Ethanol oder Aceton als Lösungsmittel unter Rückfluss in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Zahlreiche Katalysatoren sind für diese Zwecke bekannt, darunter z. B. Wismut(III)-triflat, Gallium(III)-triflat, elementares Iod, Cer(IV)-ammoniumnitrat, Mangan(II)-chlorid, Zirkonium(IV)-chlorid, Silikat-geträgertes Antimon(III)-chlorid oder Heteropolysäuren, um nur einige zu nennen (eine Zusammenfassung findet sich in Kapitel 2.2.2 von "Progress in Quinoxaline Synthesis (Part 1)", V. A. Mamedov und N. A. Zhukova, Progress in Heterocyclic Chemistry, Bd. 24, Elsevier Ltd. (2012), ISSN 0959-6380; <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096807-0.00002-6>).

Bezüglich der I_2 -katalysierten Kondensation von 1,2-Diketonen mit o-Phenylendiaminen wurde von (Bandyopadhyay et al., "An Effective Microwave-Induced Iodine-Catalyzed Method for the Synthesis of Quinoxalines via Condensation of 1,2-Diamines with 1,2-Dicarbonyl Compounds", Molecules 15, 4207-4212 (2010); doi:10.3390/molecules15064207) offenbart, dass sie durch Einsatz von Mikrowellenstrahlung beschleunigt werden kann. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Versuche bei Reaktionstem-

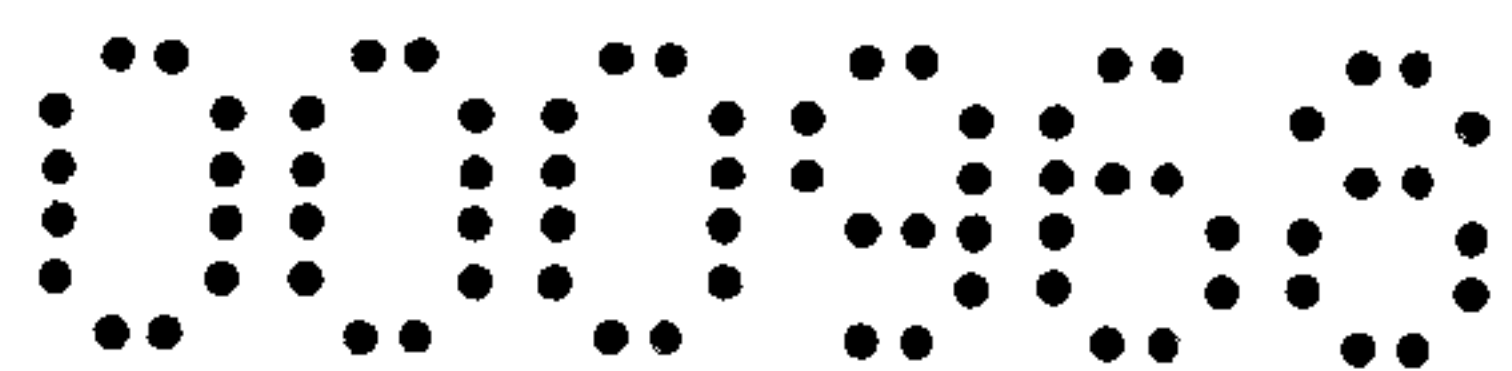
peraturen von 50 °C durchgeführt, wobei zunächst die Kondensationsreaktion von o-Phenylendiamin mit Phenylglyoxal zu 2-Phenylchinoxalin gemäß folgendem Schema 3 in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde:

Schema 3



Dabei wurden als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, THF, Dichlormethan, Acetonitril, 1:1-Gemische aus THF bzw. Ethanol und Wasser, sowie Wasser alleine getestet, wobei jeweils 5 Mol-% I_2 als Katalysator zugesetzt wurden. Am besten schnitt dabei das 1:1-Gemisch aus Ethanol und Wasser ab, in dem die Reaktion nach 30 s mit einem Umsatz von 99 % abgeschlossen war, während in Wasser alleine auch nach 5 min nur ein Umsatz von 36 % zu beobachten war. In der Folge wurden weitere Kondensationen von o-Phenylendiamin mit Phenylglyoxal, Methylphenylglyoxal und Benzil in 1:1-Ethanol/Wasser durchgeführt, die allesamt innerhalb von 2 bis 3 min mit guten Umsätzen abgeschlossen waren. Zum Vergleich wurde eine Reaktion zwischen o-Phenylendiamin und Benzil ohne Zusatz des Iod-Katalysators durchgeführt, bei der jedoch auch nach 5 min keinerlei Umsatz zu beobachten war.

Weitere Offenbarungen katalysierter Synthesen von Chinoxalinen aus o-Phenylendiamin in Wasser als Lösungsmittel finden sich bei Hazarika et al. ("Efficient and Green Method for the Synthesis of 1,5-Benzodiazepine and Quinoxaline Derivatives in Water", in *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* 37(19), 3447-3454 (2007)); More et al. ("Cerium (IV) ammonium nitrate (CAN) as a catalyst in tap water: A simple, proficient and green approach for the synthesis of quinoxalines", *Green. Chem.* 8, 91-95 (2006)); wobei Indiumchlorid bzw. Cer(IV)-ammoniumnitrat als Katalysatoren zum Einsatz kamen.



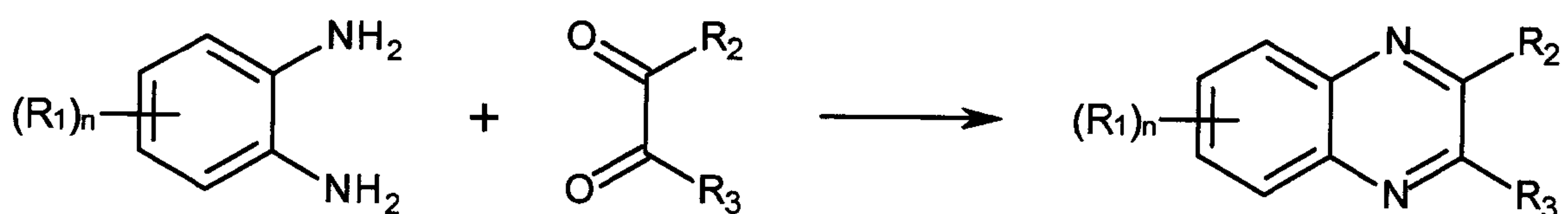
Und schließlich offenbaren Bachhav et al. die Verwendung von Glycerin und Gemischen aus Glycerin und Wasser zur katalysatorfreien Synthese von Chinoxalinen aus verschiedenen o-Phenylamin-Derivaten und Benzil-Derivaten, wobei nach jeweils 4 bis 6 h Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C gute Umsätze erzielt wurden ("Efficient protocol for the synthesis of quinoxaline, benzoxazole and benzimidazole derivatives using glycerol as green solvent", Tetrahedron Lett. 52, 5697-5701 (2011)).

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines raschen, kostengünstigen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung von Chinoxalinen aus entsprechend substituierten o-Phenylendiaminen.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß dem folgenden Reaktionsschema:

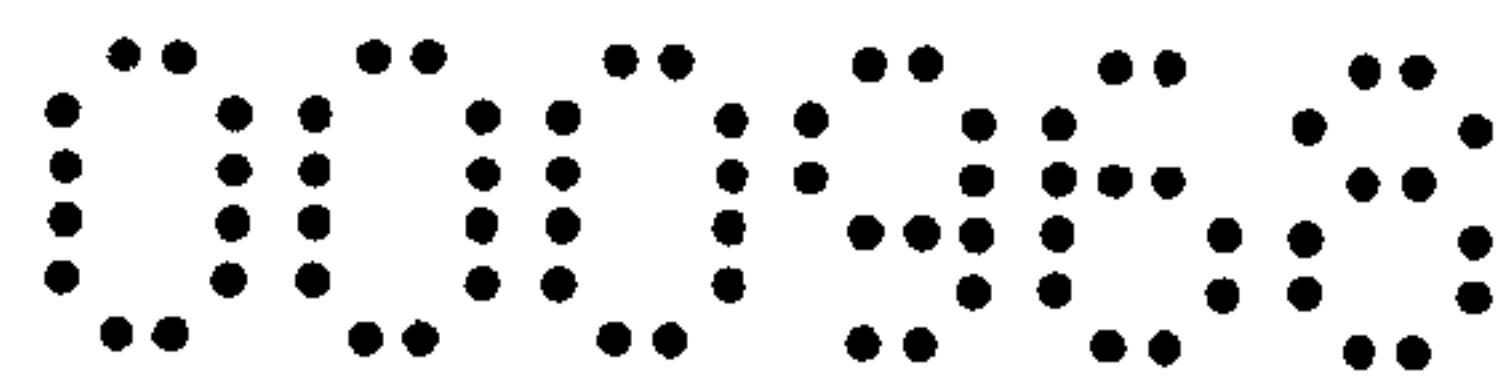
Schema 4



worin:

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

wobei gegebenenfalls zwei Reste R_1 und/oder R_2 und R_3 miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden; und



wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, also unter so genannten "hydrothermalen Bedingungen", durchgeführt wird.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung beruht auf der überrschenden Entdeckung der Erfinder, dass o-Phenylendiamine, obwohl sie bei den im erfindungsgemäßen Verfahren herrschenden Bedingungen extrem instabil sind und binnen weniger Minuten abreagieren, wie im späteren Vergleichsbeispiel 1 gezeigt wird, nichtsdestotrotz in guten Ausbeuten zu den gewünschten Chinoxalinen kondensierbar sind – und das sogar bei Temperaturen über $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ohne, dass der Zusatz von Katalysatoren erforderlich wäre.

Dementsprechend wird in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von zumindest $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere auf eine Reaktionstemperatur von etwa $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, erhitzt, um für möglichst rasche Kondensationsreaktionen zu sorgen.

Weiters erfolgt das Erhitzen auf die hydrothermalen Bedingungen in besonders bevorzugten Ausführungsformen unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung in möglichst kurzer Zeit, konkret innerhalb von nur 2 min. Und darüber hinaus braucht gemäß vorliegender Erfindung die hohe Reaktionstemperatur lediglich für eine Zeitspanne von nicht mehr als 10 min, vorzugsweise nicht mehr als 5 min, gehalten zu werden.

In bevorzugten Ausführungsformen ist R_1 Wasserstoff bzw. ist $n = 0$, d. h. das o-Phenylendiamin ist unsubstituiert. Weiters sind in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung R_1 und R_2 jeweils aromatische Reste, die mitunter miteinander verbunden sein können, da die daraus resultierenden Chinoxaline konjugierte aromatische Systeme darstellen, die wertvolle Materialien für die Herstellung von optoelektronischen Bauteilen darstellen.

Weiters kann in bestimmten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens nichtsdestotrotz der Zusatz eines Katalysators erfolgen, um in den kurzen Reaktions-

zeiten gemäß vorliegender Erfindung den Umsatz der Kondensationsreaktion noch weiter zu erhöhen, wenngleich die Reaktion auch ohne Katalysatorzusatz durchgeführt werden kann.

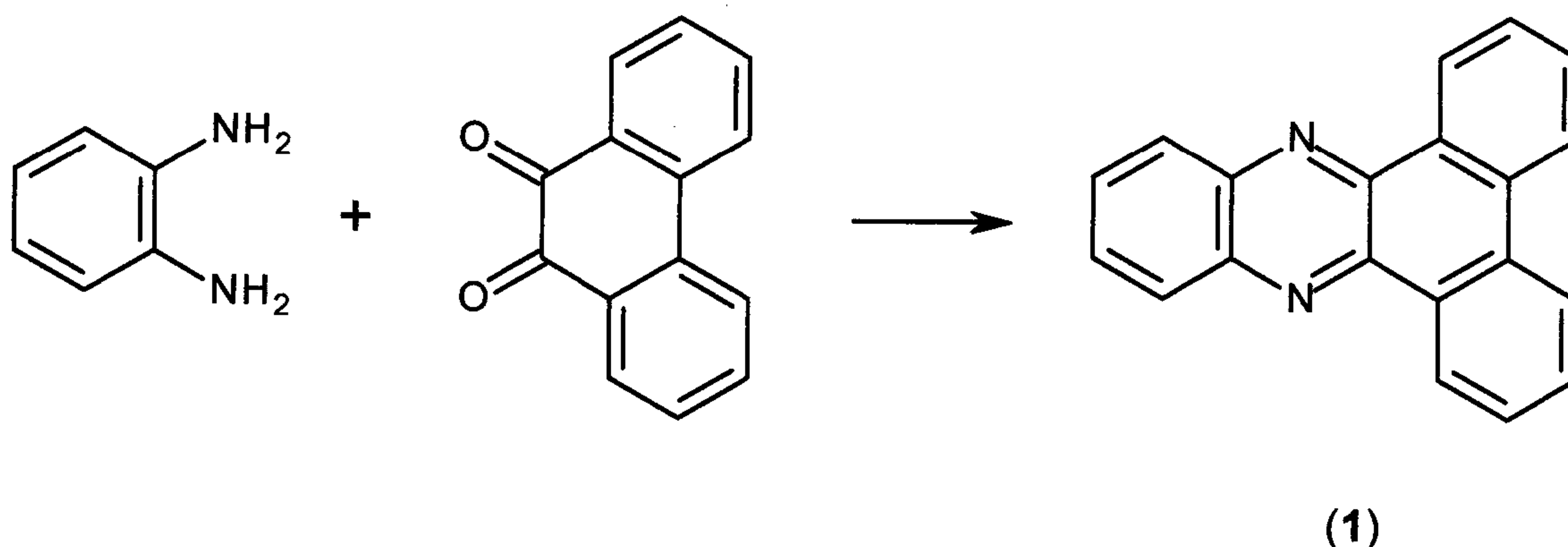
Wie erwähnt lassen sich allerdings in bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens die gewünschten Chinoxaline binnen weniger Minuten Reaktionszeit in guten Ausbeuten synthetisieren, ohne dass ein Katalysator zugesetzt zu werden braucht.

BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von nichteinschränkenden Beispielen näher beschrieben, die zum Zwecke der Illustration angegeben werden.

Beispiel 1

Herstellung von Dibenzo[a,c]phenazin (CAS 215-64-5) (1)



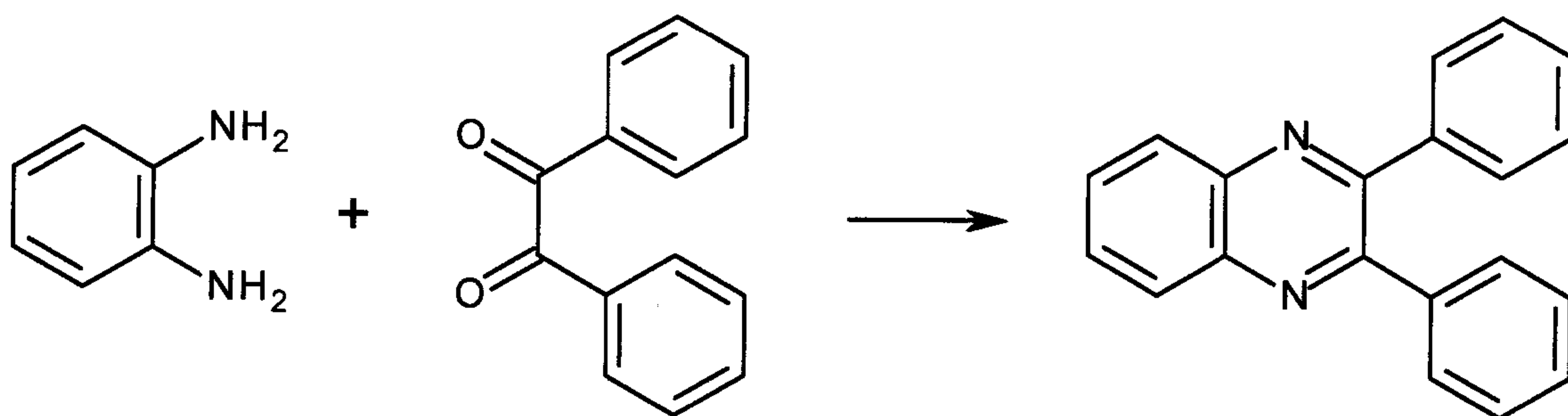
o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) wurde gemeinsam mit 9,10-Phenanthrenchinon (124,9 mg, 0,6 mmol) in einen Glasmikrowelleneinsatz eingewogen und mit 15 ml dest. Wasser überschichtet. Ein Magnetührstäbchen wurde zugesetzt, wonach der Einsatz verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor gestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren innerhalb von 2 min auf 230 °C erhitzt und 5 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht in einem auf 80 °C geheizten Trockenschrank ge-

trocknet. Auf diese Weise wurden 127,9 mg (76,0 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3) δ (ppm): 9,42 (dd, $J = 7,3, 2,2$ Hz, 2H), 8,55 (dd, $J = 7,5, 1,7$ Hz, 2H), 8,38 (dd, $J = 6,5, 3,5$ Hz, 2H), 7,87 (dd, $J = 6,6, 3,5$ Hz, 2H), 7,84-7,69 (m, 4H).

Beispiel 2

Herstellung von 2,3-Diphenylchinoxalin (CAS 1684-14-6) (2)



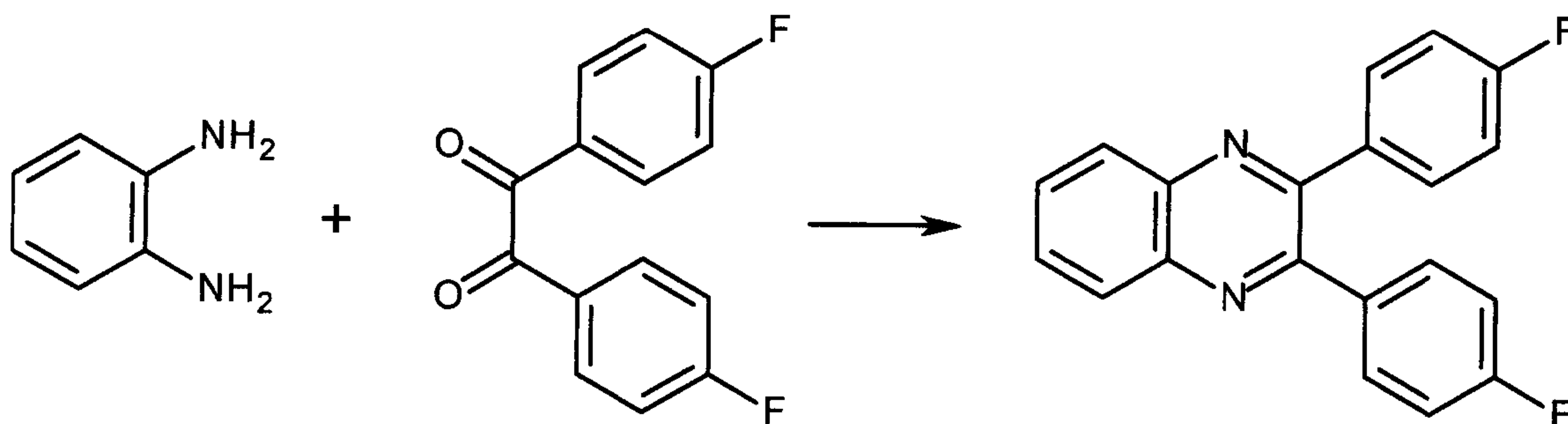
(2)

Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und Benzil (126,2 mg, 0,6 mmol), wobei 107,8 mg (63,6 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

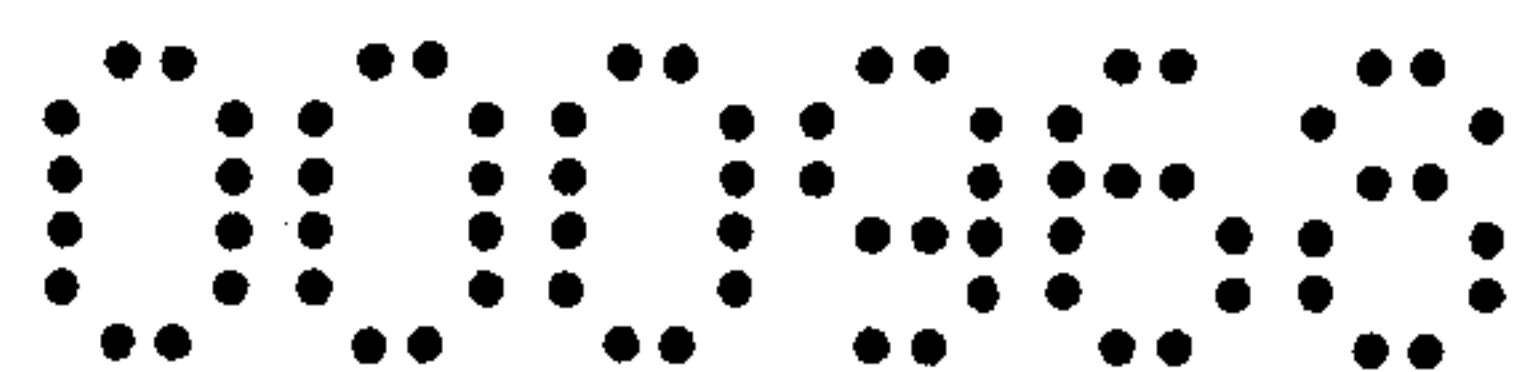
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3) δ (ppm): 8,22 (dd, $J = 6,4, 3,4$ Hz, 2H), 7,79 (dd, $J = 6,4, 3,4$ Hz, 2H), 7,53 (dd, $J = 7,5, 2,2$ Hz, 4H), 7,41-7,29 (m, 6H).

Beispiel 3

Herstellung von 2,3-Bis(4-fluorphenyl)chinoxalin (CAS 148186-43-0) (3)



(3)

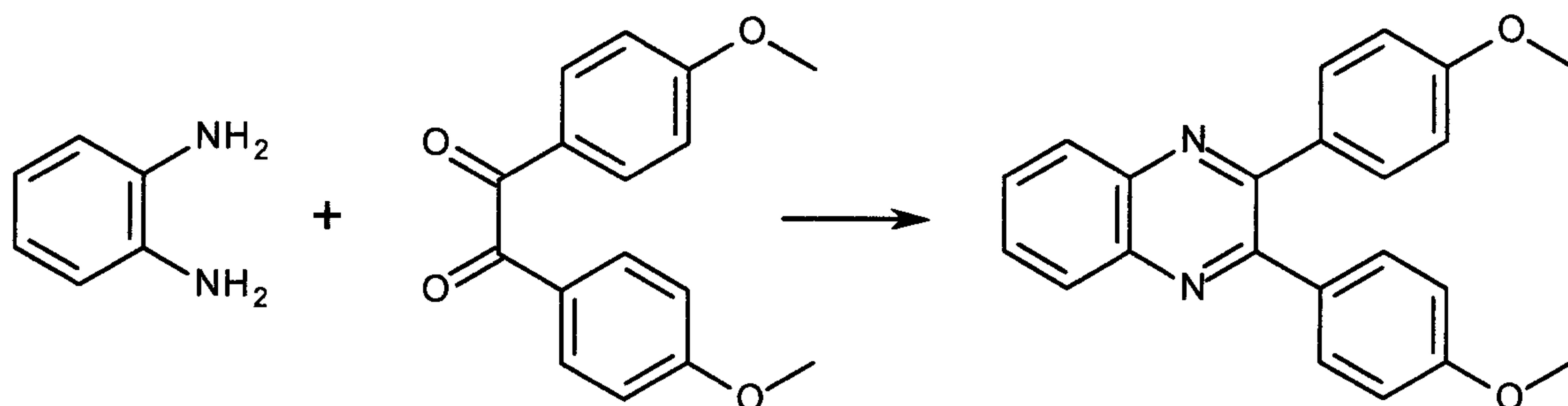


Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und 4,4'-Difluorbenzil (147,7 mg, 0,6 mmol), wobei 148,9 mg (78,0 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3) δ (ppm): 8,22 (dd, $J = 6,4, 3,5$ Hz, 2H), 7,81 (dd, $J = 6,4, 3,4$ Hz, 2H), 7,55-7,29 (m, 4H), 7,07 (t, $J = 8,6$ Hz, 4H).

Beispiel 4

Herstellung von 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin (CAS 7248-16-0) (4)



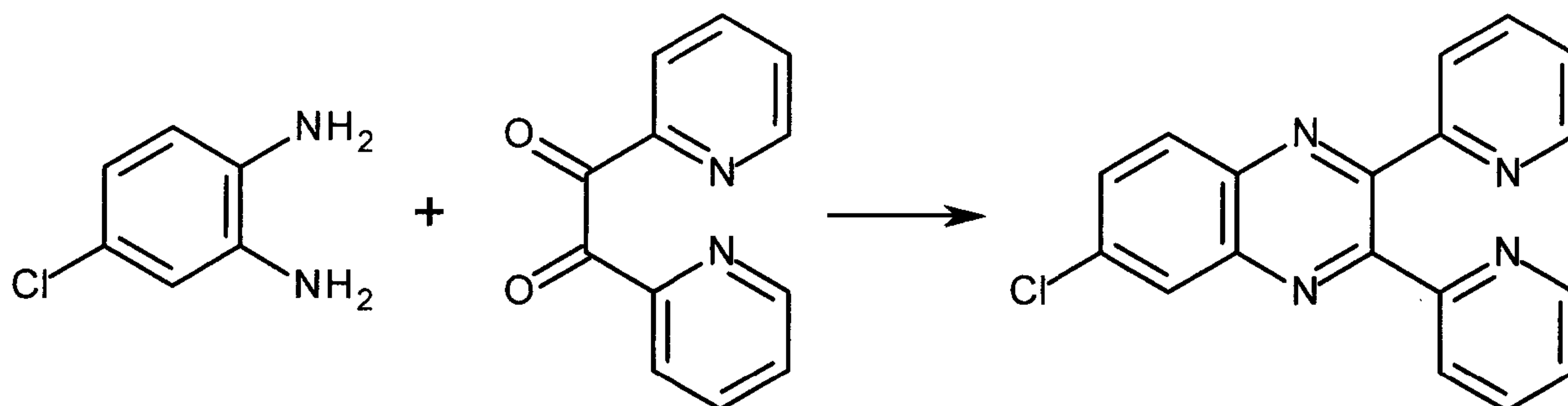
(4)

Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und 4,4'-Dimethoxybenzil (162,2 mg, 0,6 mmol), wobei allerdings der gebildete Feststoff nach dem Abfiltrieren fest am Filterpapier anhaftete und daher zusammen mit dem Filter bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Anschließend wurde der Feststoff in einem 1:1-Gemisch aus Ethanol und Aceton gelöst, und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei 188,3 mg (91 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3) δ (ppm): 8,17 (dd, $J = 6,4, 3,4$ Hz, 2H), 7,74 (dd, $J = 6,4, 3,4$ Hz, 2H), 7,50 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 6,88 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 3,84 (s, 6H).

Beispiel 5

Herstellung von 6-Chlor-2,3-bis(pyridin-2-yl)chinoxalin (CAS 17401-70-6) (5)



(5)

Aufgrund der Basizität von 2,2'-Pyridil ist eine Synthese in Wasser analog zu Beispiel 1 nicht möglich. Daher wurden 4-Chlor-1,2-phenylendiamin (85,6 mg, 0,6 mmol) und 2,2'-Pyridil (127,3 mg, 0,6 mmol) zwar in einen Glasmikrowelleneinsatz mit Magnetrührstäbchen eingewogen, allerdings erfolgte die Überschichtung mit Lösungsmittel nicht mit Wasser, sondern mit 15 ml 50%iger Essigsäure (dest. Wasser/Eisessig 1:1). Nach dem Erhitzen mittels Mikrowellenstrahlung binnen 2 min und Halten der Reaktionstemperatur für 5 min wurde das Reaktionsgemisch auf 55 °C abgekühlt. Zu der erhaltenen schwarz-braunen Lösung wurde einige Tropfen 10%ige wässrige NaOH zugesetzt, wobei sich ein schwarz-brauner Niederschlag und eine gelbbraune Suspension bildeten. Letztere wurde abdekantiert, und der Niederschlag wurde in Aceton gelöst und am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei 166,4 mg (87 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

¹H-NMR (250 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 8,33-8,22 (m, 4H), 8,04-7,91 (m, 5H), 7,43-7,31 (m, 2H).

Vergleichsbeispiel 1

In diesem Versuch wurde o-Phenylendiamin alleine, also ohne Reaktionspartner, mit 15 ml dest. Wasser versetzt und in einem Stahlautoklaven über Nacht auf 200 °C erhitzt. Nach der Trocknung im Hochvakuum wurde ein FT-IR-ATR-Spektrum aufgenommen und mit einem Spektrum des Ausgangsmaterials vor dem Erhitzen verglichen, wobei die beiden Kurven übereinandergelegt wurden.

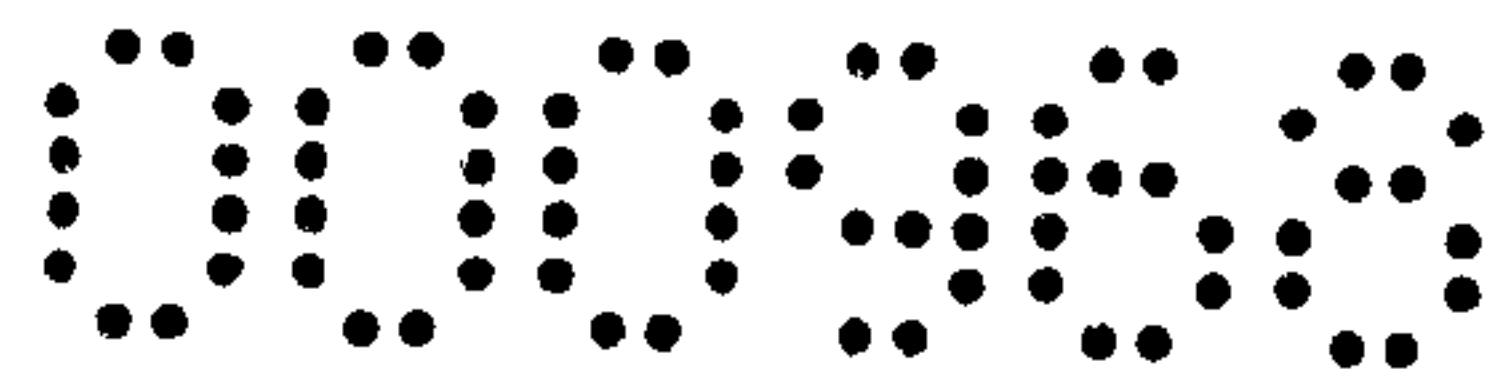


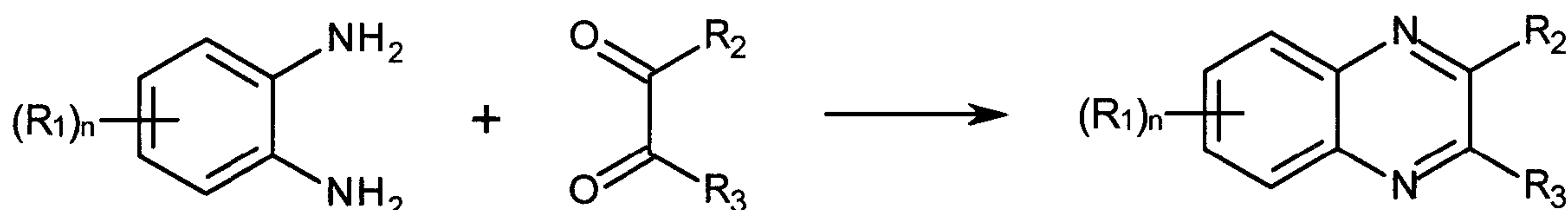
Fig. 1 zeigt diesen Vergleich, wobei die Kurve nach dem Aussetzen gegenüber hydrothermalen Bedingungen strichliert und jene des Ausgangsmaterials fettgedruckt dargestellt sind. Man erkennt, dass praktisch alle charakteristischen Banden verschwunden waren, was bedeutet, dass das o-Phenylendiamin während der hydrothermalen Bedingungen nahezu vollständig reagiert hatte. Eine rasche NMR-Analyse zeigte jedoch, dass nicht (oder nicht nur) das im eingangs gezeigten Schema 2 gezeigte o-Chinondiimin bzw. 2,3-Diaminophenazin, sondern eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entstanden war.

Aus diesen Grund war es sehr überraschend, dass es möglich war, o-Phenylendiamin mit verschiedenen Diketonen unter hydrothermalen Bedingungen zu entsprechenden Chinoxalinen umzusetzen – und das in guten Ausbeuten, sofern das Erhitzen auf die hydrothermalen Bedingungen und die Kodensationsreaktion ausreichend rasch vonstatten gehen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema:

Schema 4



worin:

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

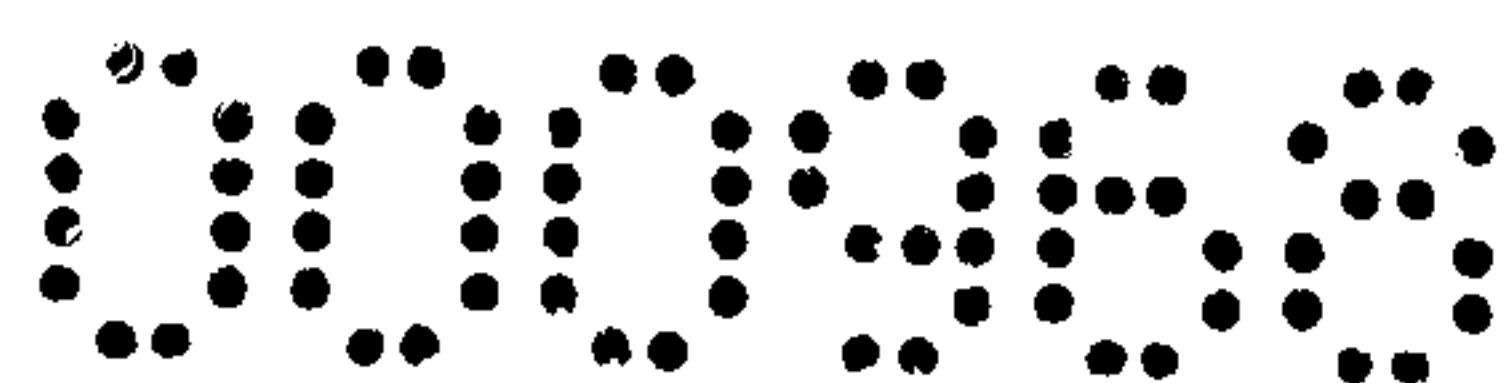
wobei gegebenenfalls zwei Reste R_1 und/oder R_2 und R_3 miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden; und

wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Reaktionstemperatur von zumindest $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Reaktionstemperatur von etwa $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen auf die Reaktionstemperatur unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung binnen 2 min erfolgt.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur für eine Zeitspanne von nicht mehr als 10 min gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur für eine Zeitspanne von nicht mehr als 5 min gehalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 und R_3 jeweils aromatische Reste sind, die gegebenenfalls miteinander verbunden sind.

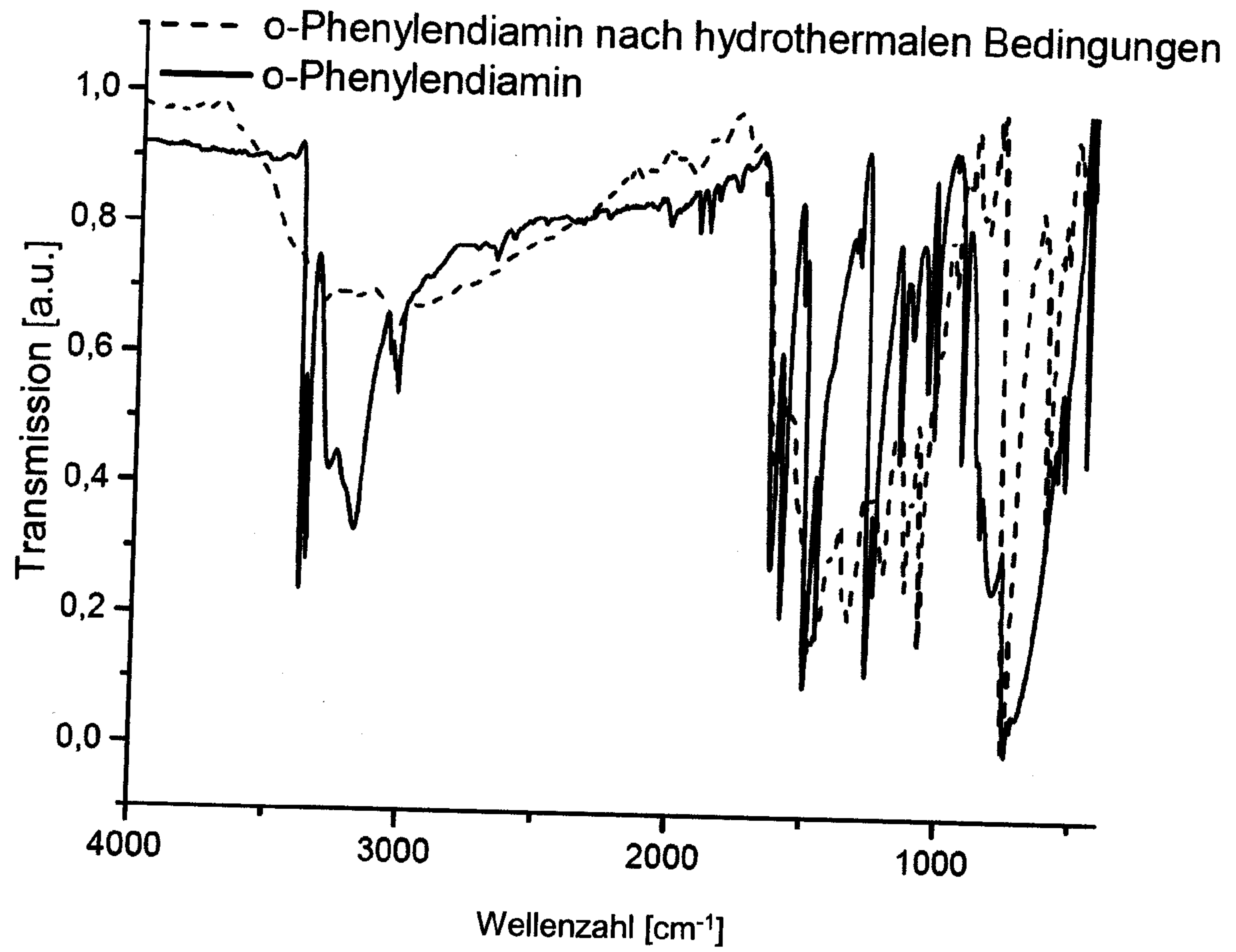
Wien, am 27. Februar 2019

Technische Universität Wien

vertreten durch:

Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei

000950



Figur 1

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
C07D 241/40 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
C07D 241/40 (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C07D

Konsultierte Online-Datenbank:
EPDOC, WPIAP, CASREACT

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 27.02.2019 eingereichten Ansprüchen 1-8 erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	Kavalek, Jaromir et al. "Quinoxaline series. V. Preparation of 3-hydroxy-2-methyl-6 chloroquinoxaline and 3-hydroxy-2-methyl-6-sulfamoylquinoxaline" Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1968), 33(2), 619-22 (abstract). CASREACT [online] Copyright 2019 ACS on STN [ermittelt am 11.10.2019]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 68:68956 CASREACT. Zusammenfassung, Reaktion RX(1) OF 2	1, 5
X	Delpivo, Camilla et al. "A green synthesis of quinoxalines and 2,3-dihydropyrazines" Synthesis (2013), 45(11), 1546-1552(abstract). CASREACT [online] Copyright 2019 ACS on STN [ermittelt am 11.10.2019]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 159:260107 CASREACT. RX (1) OF 41; Zusammenfassung	1, 5-7
X	US 5721234 A (BIGGE CHRISTOPHER FRANKLIN et al.) 24. Februar 1998 (24.02.1998) Zusammenfassung; Spalte 17, Reaktionsschema II und Zeilen 15-25; Beispiele 77, 85, 89, 90	1

Datum der Beendigung der Recherche:
11.10.2019

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

MÜLLER-HIEL Renate

^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.