

Tabelle 9.
Schmelzpunkte und Analysen der Dicarbonsäure-ester.

| Substanz | Schmp. in °C | Formel | berechnet | | gefunden | |
|--|-----------------|---|-----------|------|----------|------|
| | | | % C | % H | % C | % H |
| Di-tetraacetyl-glucose-adipinat..... | 163.5 | C ₃₄ H ₄₆ O ₂₂ | 50.63 | 5.71 | 50.87 | 5.95 |
| Di-heptaacetyl-cellulose-adipinat..... | 225—226 | C ₅₈ H ₇₈ O ₃₈ | 50.35 | 5.64 | 50.15 | 5.62 |
| Di-heptaacetyl-cellulose-sebacinat | 234—235 | C ₆₂ H ₈₆ O ₃₈ | 51.75 | 5.99 | 51.88 | 6.11 |

Triacetyl-gallussäure-ester: Diese Ester wurden aus Triacetyl-galloylchlorid und den entspr. Alkoholen in Pyridin dargestellt und aus Aceton umkristallisiert.

Tabelle 10.
Schmelzpunkte und Analysen der Ester.

| Substanz | Schmp. in °C | Formel | berechnet | | gefunden | |
|---|-----------------|---|-----------|------|----------|------|
| | | | % C | % H | % C | % H |
| Di-triacetylgallussäure-decandiol-ester | 122.5—123 | C ₃₅ H ₃₆ O ₁₀ | 59.20 | 5.75 | 59.32 | 5.88 |
| Tri-acetylgallussäure-acylester | 88 | C ₂₉ H ₄₄ O ₈ | 66.92 | 8.46 | 66.82 | 8.46 |

368. Heinz Ohle, Werner Gross und Annemarie Wolter: Über die Spaltung der 2-Oxy-3-[tetra-oxy-butyl]-chinoxaline (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. September 1937.)

Wie der eine von uns früher¹⁾ festgestellt hatte, erleidet das 2-Oxy-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (I) (aus *d*-Glucosonsäure und *o*-Phenyldiamin) beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin eine Spaltung der Seitenkette. Als Bruchstücke wurden damals identifiziert: 2-Oxy-chinoxalin-aldehyd-(3) (II), isoliert als Phenylhydrazon (III), und Glycerin, nachgewiesen als Tribenzoat.

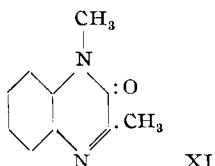
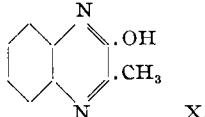
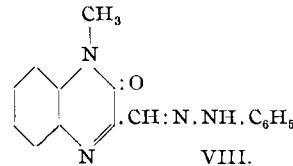
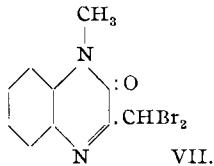
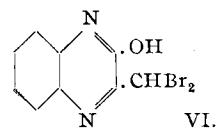
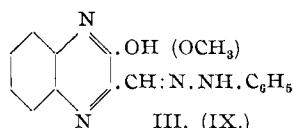
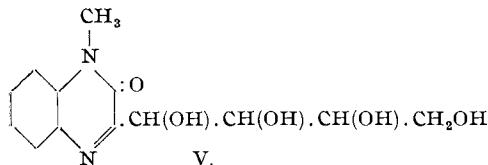
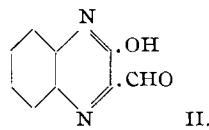
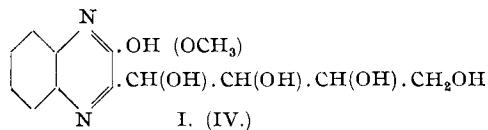
Wir haben nunmehr gefunden, daß dieselbe Spaltung auch beim 2-Oxy-3-[*l*-xylo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (aus *l*-Gulosonsäure und *o*-Phenyldiamin), beim 2-Methoxy-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (IV) und seinem Isomeren, dem 1-Methyl-2-oxo-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-1,2-dihydro-chinoxalin (V) stattfindet. Ihr Eintritt ist also — wie zu erwarten — unabhängig von der Konfiguration der Seitenkette, ferner aber auch unabhängig davon, ob in 2-Stellung des Chinoxalin-Systems eine zur elektrolytischen Dissoziation befähigte OH-Gruppe vor-

¹⁾ H. Ohle, B. 67, 155 [1934].

handen ist oder nicht. Die Einführung einer neuen stark polaren Gruppierung am C-Atom 2 des Tetraoxy-butyl-chinoxalins genügt also, um die Zerfallsbereitschaft der Seitenkette erheblich zu steigern.

Das zu diesen Versuchen erforderliche *O*-Methyl-Derivat IV konnte durch direkte Methylierung von I mit Diazomethan nicht erhalten werden, wohl aber auf dem Umwege über das Tetra-acetyl-Derivat von I. Auch dieses reagiert mit Diazomethan noch außerordentlich träge. Das isomere *N*-Methyl-Derivat V wurde durch Synthese aus *d*-Glucosonsäure-methylester und *N*-Methyl-*o*-phenylen-diamin nach dem R. Kuhnschen Borsäure-Verfahren in H₂-Atmosphäre gewonnen. Durch die Verschiedenheit von IV und V sowie der als Spaltprodukte auftretenden Derivate der Chinoxalin-aldehyds-(3) ist die Stellung der CH₃-Gruppe in IV eindeutig bewiesen. Damit steht auch im Einklang, daß IV bei der Zeisel-Bestimmung nach Vieböck und Schwappach für OCH₃ quantitativ erfaßt wird, V dagegen praktisch kein CH₃J abspaltet.

Während bei der Methylierung des Tetra-acetates von I die Methylgruppe an den Sauerstoff geht, wurde bei der Einwirkung von Diazomethan auf 2-Oxy-3-[dibrom-methyl]-chinoxalin (VI) bisher nur die *N*-Methyl-



Verbindung, das 1-Methyl-2-oxo-3-[dibrom-methyl]-1,2-dihydro-chinoxalin (VII) isoliert, das auch aus Dibrom-brenztraubensäure und *N*-Methyl-*o*-phenylen-diamin nach dem Kuhnschen Verfahren leicht synthetisiert werden konnte. Dieses ließ sich glatt in das Phenylhydrazon des 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin-aldehyds-(3) (VIII) überführen, welches mit dem Spaltstück von V identisch, aber verschieden von dem Spaltstück von IV war.

Das aus IV erhaltene Phenylhydrazon des 2-Methoxy-chinoxalin-aldehyds-(3) (IX) gab bei der Zeisel-Bestimmung nach Vieböck und Schwappach merkwürdigerweise viel zu niedrige Werte, die aber nicht, wie wir anfangs in Betracht gezogen hatten, auf einer Methyl-Wanderung bei der Spaltung von V, sondern offenbar auf Vorgängen bei der HJ-Einwirkung beruhen.

Auch 2-Oxy-3-methyl-chinoxalin liefert bei der Einwirkung von Diazomethan nur die N-Methyl-Verbindung, die mit dem von Kehrmann und Messinger²⁾ synthetisch bereiteten 1,3-Dimethyl-chinoxalon identisch ist.

Diese einfach gebauten 2-Oxy-chinoxaline schließen sich in ihrem Verhalten gegen Diazomethan ganz dem 2-Oxy-chinoxalin-carbonsäure-(3)-ester³⁾ an. Wie das Beispiel IV zeigt, hat also die Natur des 3-ständigen Substituenten einen deutlichen dirigierenden Einfluß auf den Angriff des Diazomethans.

Bei der quantitativen Untersuchung der Spaltung von I, mit der wir noch beschäftigt sind, hat sich herausgestellt, daß es sich nicht um eine echte Hydrolyse, sondern um eine Dehydrierung handelt. Das Phenylhydrazin wirkt nicht nur als Abfangmittel für II, sondern als Oxydationsmittel wie bei der Osazon-Bildung.

Der Deutschen Forschungs-Gesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

1,3-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin (XI).

In eine Aufschämmung von 0.5 g 2-Oxy-3-methyl-chinoxalin (X) in 30 ccm Alkohol wurde Diazomethan eingeleitet, bis völlige Lösung erfolgt war. Beim Eindampfen im Vak. krystallisierten 0.4 g Nadeln, die nach Umlösen aus Petroläther bei 87° schmolzen und mit der von Kehrmann und Messinger²⁾ synthetisch bereiteten Verbindung nach Schmelzp. und Mischschmelzp. identisch waren.

Wenn die Umsetzung von Brenztraubensäure und N-Methyl-o-phenylen-diamin in Gegenwart von Essigsäure (statt Salzsäure nach Kehrmann und Messinger) vorgenommen wird, so entsteht nicht XI, sondern eine aus Benzol krystallisierende Substanz vom Schmp. 139°, die das o-Methylamino-anil der Brenztraubensäure darstellt. Es ist in Wasser sehr schwer mit schwach saurer Reaktion löslich, wird dagegen von Sodalösung leicht gelöst und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure oder verd. Salzsäure nicht wieder aus.

25.75 mg Sbst.: 59.0 mg CO₂, 13.97 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂N₂ (192.1). Ber. C 62.47, H 6.30. Gef. C 62.49, H 6.07.

1-Methyl-2-oxo-3-dibrommethyl-1,2-dihydro-chinoxalin (VII).

I) In eine Aufschämmung von 4 g 2-Oxy-3-dibrommethyl-chinoxalin (VI) in Chloroform wurde Diazomethan eingeleitet, bis VI in Lösung gegangen war. Dabei färbte sich die Flüssigkeit allmählich tiefrot.

²⁾ B. 25, 1627 [1892].

³⁾ Ohle u. Gross, B. 68, 2262 [1935]. Dort ist auf S. 2263, Zeile 23 von oben zu streichen: „unter Methylwanderung“.

Beim Eindampfen hinterblieben schmutzige Nadelchen, die nach Umkristallisieren aus Alkohol grünliche Nadeln vom Schmp. 178° lieferten.

II) Die gleiche Verbindung bildet sich, wenn man eine heiße Lösung von 1.9 g *N*-Methyl-*o*-phenylen-diamin-hydrochlorid in 20 ccm absol. Äthanol mit 2.5 g Dibrom-brenztraubensäure und 3.8 g Borax versetzt, vom NaCl abfiltriert und die Lösung über Nacht aufbewahrt. Die Lösung färbt sich gleich zu Anfang dunkel und scheidet allmählich VIII in Büscheln verfilzter Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gleichfalls bei 178° schmelzen. Die Mischprobe mit dem unter I hergestellten Präparat zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

8.76 mg Sbst.: 11.54 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 29.28 mg Sbst.: 2.199 ccm N (19°, 758 mm). — 48.2 mg Sbst.: 54.7 mg AgBr.

C₁₀H₈ON₂Br₂ (331.9). Ber. C 36.15, H 2.43, N 8.44, Br 48.15.
Gef. „, 35.93, „, 2.50, „, 8.75, „, 48.29.

Phenylhydrazon des 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin-aldehyds-(3) (VIII).

0.5 g VII wurden mit 0.5 g Phenylhydrazin in 50 ccm 50-proz. Alkohol 2 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen krystallisierten rote Nadeln, die nach Umlösen aus Alkohol (Tierkohle) bei 198° schmolzen.

25.81 mg Sbst.: 65.21 mg CO₂, 12.20 mg H₂O. — 23.70 mg Sbst.: 4.199 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₆H₁₄ON₄ (278.1). Ber. C 69.03, H 5.07, N 20.15.
Gef. „, 68.91, „, 5.29, „, 20.42.

2-Oxy-3-[*l*-xylo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin.

Eine Lösung aus 2.55 g *l*-Gulosonsäure-methylester und 1.35 g *o*-Phenylen-diamin in 60 ccm Wasser wurde nach 48-stdg. Aufbewahren bei 20° im Vak. eingedampft und hinterließ 1.75 g lange Nadeln, die nach Umkristallisieren aus absol. Methanol bei 170° unter Zers. schmolzen. [α]_D²⁰: —62.0° (Wasser; c = 0.516).

0.1193 g Sbst.: 0.2373 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 9.3 ccm N (20°, 747 mm).

C₁₂H₁₄O₅N₂ (266.1). Ber. C 54.13, H 5.30, N 10.53.
Gef. „, 54.25, „, 5.42, „, 10.57.

Zur Spaltung wurden 0.25 g dieser Substanz in 20 ccm Wasser mit 0.1 g Phenylhydrazin (1 Mol) gekocht. Langsam schieden sich rote Nadelchen ab. Das nach 15 Min. langem Kochen gebildete Produkt schmolz bei 283° unter Zers. und war nach der Mischprobe mit III identisch. Bei fortgesetztem Kochen fielen zunehmend unreine Produkte aus.

2-Methoxy-3-[*d*-arabo-tetra-acetoxy-butyl]-chinoxalin.

Die Methylierung des 2-Oxy-3-[*d*-arabo-tetra-acetoxy-butyl]-chinoxalins mit Diazomethan erforderte eine 3-malige Behandlung der Lösung von 8.5 g des Acetats in 150 ccm Chloroform mit je etwa 3 g Diazomethan. Die Reaktionsflüssigkeit blieb jeweils 24 Stdn. bei 20° stehen, bevor das Chloroform abgedampft wurde. Wir erhielten schließlich nach Umkristallisieren aus Alkohol ein Präparat vom Schmp. 154.5—156.5°, das

trotz des nicht ganz scharfen Schmelzp. richtige Analysenzahlen gab. $[\alpha]_D^{20}:$ —27.6° (Chloroform; c = 1.74).

0.1094 g Sbst.: 0.2265 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.0554 g Sbst.: 7.34 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
 $C_{21}H_{24}O_9N_2$ (448.2). Ber. C 56.22, H 5.40, OCH₃ 6.92.
 Gef. „ 56.46, „ 5.38, „ 6.85.

2-Methoxy-3-[d-arabo-tetraoxybutyl]-chinoxalin (IV).

6 g des Tetraacetates wurden mit 100 ccm methylalkohol. Ammoniak übergossen, unter wiederholtem Umschwenken allmählich in Lösung gebracht und 3 Stdn. bei etwa 20° aufbewahrt. Beim Eindampfen im Vak. blieb eine gallertartige Masse zurück, die nochmals mit 50 ccm Methanol aufgenommen und eingedampft wurde. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielten wir 1.9 g IV vom Schmp. 183° und $[\alpha]_D^{20}:$ —13.7° (Pyridin, c = 1.39).

25.9 mg Sbst.: 5.50 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
 $C_{13}H_{16}O_5N_2$ (280.1). Ber. OCH₃ 11.07. Gef. OCH₃ 10.98.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, leicht in Pyridin und verd. NaOH und reduziert siedende Fehlingsche Lösung.

2-Methoxy-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (IX).

0.5 g IV wurden in 30 ccm Wasser mit 0.2 g Phenylhydrazin (1 Mol.) gekocht. Langsam fielen orangerote Nadelchen aus, die nach 4 Stdn. abgesaugt wurden. Nach Umlösen aus Alkohol (Tierkohle) schmolzen sie scharf bei 145°. Ihre Farbe ist erheblich heller als die von III und VIII.

2.729 mg Sbst.: 0.478 ccm N (25°, 760 mm). — 22.3 mg Sbst.: 2.80 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
 $C_{18}H_{14}ON_4$ (278.1). Ber. N 20.14, OCH₃ 11.15. Gef. N 20.06, OCH₃ 6.49.

1-Methyl-2-oxo-3-[arabo-tetraoxybutyl]-1,2-dihydro-chinoxalin (V).

1.95 g N-Methyl-o-phenylenediamin-hydrochlorid und 2.08 g d-Glucosonsäure-methylester wurden mit 2.72 g Natriumacetat und 0.62 g Borsäure in 200 ccm absol. Alkohol 5 Stdn. in H₂-Atmosphäre gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich unter diesen Bedingungen nur schwach gelb und wurde nach Abfiltrieren des ausgefallenen Kochsalzes im Vak. eingedampft. Der Rückstand krystallisierte aus Methanol in langen Nadeln vom Schmp. 187°. Ausb. 0.9 g = 32% d. Th. $[\alpha]_D^{17}:$ —61.1° (Pyridin; c = 2.654). Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser, aber gut in verd. NaOH wie das Isomere IV und reduziert siedende Fehlingsche Lösung.

30.84 mg Sbst.: 63.20 mg CO₂, 16.41 mg H₂O.
 $C_{13}H_{16}O_5N_2$ (280.1). Ber. C 55.69, H 5.76. Gef. C 55.89, H 5.95.

Zur Spaltung wurden 0.4 g V mit 0.46 g Phenylhydrazin (etwa 3 Mol.) in 20 ccm Wasser in Wasserstoff-Atmosphäre gekocht. Allmählich schieden sich rote mikroskopische Blättchen ab. Nach 24-stdg. Kochen wurden 0.2 g VIII (= etwa 50% d. Th.) vom Schmp. 198° erhalten, das mit dem Phenylhydrazon aus 1-Methyl-2-oxo-3-dibrommethyl-1,2-dihydro-chinoxalin nach Schmelzp. und Mischschmelzp. identisch war.