

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 7. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1383–1549 — 6. Juli

227. Kurt Maurer und Bernhard Boettger¹⁾: Der alkalische Abbau des Tetraoxybutyl-chinoxalins und einige neue Chinoxalin-Abkömmlinge.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Rostock.]
(Eingegangen am 28. April 1938.)

Tetraoxybutyl-chinoxalin läßt sich, wie K. Maurer und Mitarbeiter²⁾ zeigten, durch Behandlung mit Säuren ohne Verlust an Kohlenstoffatomen, aber unter Wasserabspaltung in ein neues Ringsystem, das Glucazidon, umwandeln. Ganz anders verhält sich die Verbindung gegenüber Alkalien. Es treten keine Kondensationsreaktionen ein, sondern ein Abbau der Seitenkette, der über verschiedene Zwischenprodukte schließlich zur Chinoxalin- α -carbonsäure führt. Da während des Reaktionsablaufes farbige Substanzen entstehen, haben wir versucht, einzelne Stoffe zu isolieren. Das Studium des stufenweisen Abbaues schien uns weiterhin/ von allgemeinerem Interesse, da im Vitamin B₂ eine ähnliche Seitenkette vorhanden ist, die lichtempfindlich ist und abgebaut werden kann, wobei die biologische Aktivität verloren geht. Auch vom Tetraoxybutyl-chinoxalin wird die hydroxylhaltige Gruppe leicht photochemisch — wahrscheinlich stufenweise — abgebaut (R. Kuhn und F. Bär³⁾), ohne daß man im einzelnen bisher über den Reaktionsverlauf Bescheid wüßte. Solche polyhydroxylhaltigen Reste haben als Bestandteile von Naturstoffen wahrscheinlich häufig eine wichtige Funktion zu erfüllen. Im weiteren Sinne betrachtet, findet sich eine ähnliche Kette im Auxin a von Kögl, die wahrscheinlich auch aus einem Kohlenhydrat stammt und dank ihrer Lichtempfindlichkeit eine wichtige biologische Funktion steuert.

Rein chemisch ist ein Abbau des Zuckerrestes am 2-Oxy-3-tetra-oxybutyl-chinoxalin von H. Ohle⁴⁾ studiert worden, der mittels Phenylhydrazin den 2-Oxy-chinoxalin-aldehyd-(3) als Hydrazon isolieren konnte. Über den Abbau ähnlich gebauter Verbindungen, wie des 2,5-Ditetraoxy-butyl-pyrazins oder des Pentaoxyamyl-benzimidazols ist nichts Näheres bekannt. Man weiß nur, daß sich das Pyrazinderivat in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd in die Pyrazin-dicarbonsäure-(2,5)⁵⁾ überführen läßt.

¹⁾ Dissertat. von B. Boettger, Rostock 1938 (D 28).

²⁾ B. 68, 1716 [1935]; 70, 1857 [1937].

³⁾ B. 67, 898 [1934].

⁴⁾ B. 70, 2148 [1937].

⁵⁾ K. Stolte, Biochem. Ztschr. 12, 499 [1908].

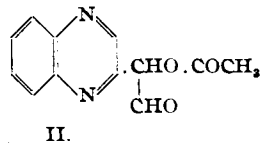
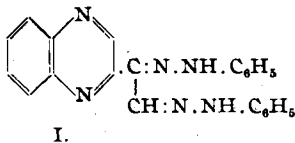
Betrachtet man die untersuchte Reaktion vom Standpunkt der Zuckerchemie aus, so gibt sie Auskunft über die Frage, wie eine Hexose alkalisch abgebaut werden kann, wenn die reaktionsfähigen Stellen an den C-Atomen 1 und 2 fest blockiert sind.

Unsere Beobachtungen sind folgende. Behandelt man Tetraoxybutyl-chinoxalin in Pyridinlösung mit Natriummethylat, so kann man unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen ein rotes amorphes Reaktionsprodukt isolieren, das nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Ändert man die Bedingungen, so erhält man als Abbauprodukt in guter Ausbeute die Chinoxalin- α -carbonsäure.

Das ziegelrote amorphe Pulver ist praktisch unlöslich, nur in konz. Mineralsäuren wie in konz. Alkalien löst es sich mit tieferer Farbe. Die alkalische Lösung wird bereits durch Luftsauerstoff entfärbt, wobei durch Oxydation Chinoxalin- α -carbonsäure entsteht. Einen näheren Einblick in den Bau dieser roten amorphen Verbindung erhält man aus verschiedenen krystallisierten Derivaten, die schließlich gewonnen werden konnten.

1) Mit Phenylhydrazin bildet sich ein Osazon der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}N_6$, dem wir die Formel I zuerteilen. Dieses Osazon beweist bereits, daß am Chinoxalinrest zwei C-Atome erhalten geblieben sind. Ob dieser Kohlenstoffrest als Aldehydalkohol, Ketonalkohol oder gar als Ketonaldehyd vorliegt, läßt sich durch die Osazonbildung nicht entscheiden.

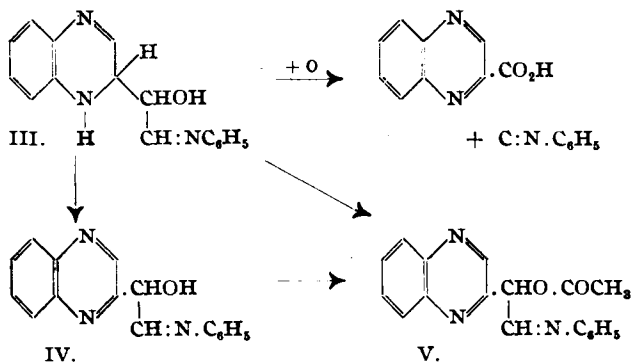
2) Das rote amorphe Abbauprodukt liefert bei der Acetylierung ein krystallisiertes farbloses Monoacetat der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3N_2$. Die leichte Verseifbarkeit der Acetylgruppe nach der Methode von Kuhn und Roth zeigt, daß eine O-Acetyl-Gruppe vorliegen muß. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte sofort, wodurch eine freie Aldehydgruppe sehr wahrscheinlich gemacht ist⁶⁾. Wir geben dem Acetat daher die Formel II, die durch die weiteren Versuche noch bestätigt wird. Die optische Untersuchung zeigte, daß die Verbindung inaktiv ist, trotzdem sie ein asymm. C-Atom besitzt. Wahrscheinlich ist durch die lange Behandlung mit Alkali eine Racemisierung eingetreten.



3) Mit aromatischen primären Aminen bildet die rote amorphe Substanz sehr schön krystallisierende rote Derivate. Wir stellten ein Anilin-, Toluidin- und Xylidin-Produkt dar. Alle drei Verbindungen verhalten sich sehr ähnlich, deshalb seien nur die Eigenschaften des „Anilinprodukts“ besprochen. Es löst sich in konz. Säuren mit indigoblauer Farbe, die nach Wasserzusatz in Rot übergeht, in Alkalien mit tieferer Farbe. Die Lösungen in organischen Mitteln fluorescieren stark. Versetzt man diese Lösungen mit einem Oxydationsmittel, so schlägt die Farbe nach Gelb um, und die Fluorescenz verschwindet. Es findet Dehydrierung statt, das rote Anilinprodukt

⁶⁾ Die Aldehydgruppe konnte durch Bildung eines Semicarbazons direkt nachgewiesen werden (Schmp. 225° unt. Zers.). Ber. N 24. 39. Gef. 23. 84.

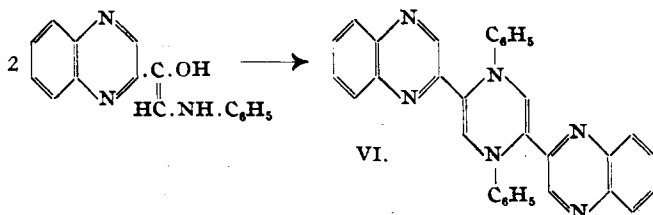
ist ein Dihydrochinoxalin-Derivat, die gelbe Substanz ist ihr Dehydrierungsprodukt, wie aus der Entstehung, dem Verhalten und den Analysen hervorgeht. Das rote Anilinprodukt erhält daher die Formel III, das Dehydroprodukt IV. Beide Verbindungen sind Anile.



Die Formel III wird begründet durch den oxydativen Abbau der Verbindung in alkalischer Lösung. Dabei entstehen Chinoxalin- α -carbonsäure und Phenylisocyanid. Der Anilinrest muß also am zweiten C-Atom der Seitenkette sitzen, und die Verbindung aus einem Oxaldehyd entstanden sein. Die freie Hydroxylgruppe in Formel III läßt sich durch Acetylierung leicht nachweisen. Diese Reaktion geht aber stets unter Dehydrierung vor sich, so daß die Acetylverbindung V entsteht, die auch aus der Verbindung IV erhalten werden kann.

Als Schiffische Basen eines α -Oxy-aldehyds geben die beiden Verbindungen III und IV mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Osazon, das in Formel I bereits wiedergegeben ist.

Schließlich wird die Struktur der Schiffischen Basen noch dadurch erhärtet, daß beide in Lösung langsam ein Pyrazinderivat bilden, dem die Formel VI zukommt. Seine Bildung ist über die Enolform ohne weiteres verständlich.



Die über das Anil III gemachten Angaben konnten bei dem analogen Toluidin- und dem Xylidin-Derivat bestätigt werden. Da die letzten Verbindungen sogar leichter ganz rein zu erhalten waren, boten sie als analytisches Material eine wichtige Stütze für die ganze Untersuchung.

Im ganzen betrachtet, verläuft die untersuchte Reaktion also derart, daß von dem Tetraoxybutylrest zwei C-Atome abgespalten werden, wodurch der Chinoxalyl-glykolaldehyd entsteht. Dieser wird durch andere Spaltprodukte zum Dihydro-chinoxalin-glykolaldehyd reduziert. Diese Verbindung ist das Hauptprodukt des roten amorphen Pulvers. Von ihm aus lassen sich

alle besprochenen Reaktionen erklären. Als zweites Spaltprodukt wird in wechselnden Mengen stets die Carbonsäure des Chinoxalins gefunden. Weitere Abbauprodukte konnten nicht identifiziert werden. Wir werden den Chinoxalyl-glykolaldehyd zu einigen Synthesen weiter benutzen.

Im Versuchsteil werden noch einige bisher unbekannte Derivate der Chinoxalin- α -carbonsäure beschrieben, die während der Untersuchung als Vergleichspräparate dargestellt werden mußten.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Dihydro-chinoxalyl-glykolaldehyd.

30 g Tetraoxybutyl-chinoxalin werden mit 80 ccm Pyridin aufgeschlämmt und mit 80 ccm Methanol, in denen 6 g Natrium gelöst sind, 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Den dunkelroten Kolbeninhalt läßt man erkalten und saugt den tiefroten Niederschlag nach Stehenlassen über Nacht ab. Er wird in Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Farbe von Blutrot nach Ziegelrot umschlägt, und der sich langsam absetzende Niederschlag abgesaugt. Mit Wasser wird gründlich ausgewaschen. Ausb. im Mittel 9 g.

Die Substanz schmilzt bei 138—144° unt. Zers. Sie ist nicht zur KrySTALLISATION zu bringen.

Das Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre oder unter Stickstoff ändert nichts an Ausbeute und Beschaffenheit des Reaktionsproduktes. Kocht man den oben beschriebenen Ansatz 6 Stdn., so erhält man als Hauptprodukt die Chinoxalincarbonsäure. (Darstellung siehe S. 1390.)

Das ziegelrote Pulver ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. In konz. Mineralsäuren löst es sich mit tieferer Farbe, in Alkalien ebenfalls. Die Farbe in alkalischer Lösung verschwindet beim Schütteln mit Luft oder auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort. Fehlingsche Lösung wird augenblicklich reduziert.

Osazonbildung: 1.2 g des roten Pulvers werden mit 5 ccm Phenylhydrazin über freier Flamme rasch zum Sieden erhitzt. Es tritt starker Ammoniakgeruch auf, und beim Erkalten krystallisiert eine gelbe Substanz. Aus Äthylglykol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 243°. Sie ist das Chinoxalyl-glyoxalosazon der Formel I.

2.768 mg Sbst.: 0.553 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{12}H_{10}N_6$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.04.

Acetylierung: 1 g des roten Pulvers wird mit 3 ccm Pyridin und 3 ccm Acetanhydrid kalt vermischt, wobei fast alles in Lösung geht. Nun wird einmal aufgeköcht und mit Wasser auf das 3-fache Volumen verdünnt. Das ausgefallene Rohprodukt wird nach dem Trocknen heiß mit Ligroin ausgezogen, wobei die Verunreinigungen zurückbleiben. Das reine Acetylprodukt schmilzt bei 117° und löst sich in Alkali mit roter Farbe. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte sofort reduziert.

5.193, 4.918 mg Sbst.: 0.552, 0.522 ccm N (22°, 767 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_6$. Ber. N 12.18. Gef. N 12.41, 12.39.

Alkalische Oxydation: 2 g des amorphen Pulvers werden in 30 ccm Methanol und 15 ccm einer 1-mol. methylalkoholischen Kalilauge unter Durchleiten von Luft 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Erkalten

wird der dunkelbraune Niederschlag abfiltriert, in Wasser mit Tierkohle gekocht und aus der heißen Lösung mit HCl die freie Chinoxalincarbonensäure gefällt. Schmp. 210°. Ausb. 1.4 g.

Darstellung des „roten Anils“, 1,2-Dihydro-chinoxalyl-glykolaldehyd-anil (III).

2 g des roten amorphen Pulvers werden mit 6 ccm Anilin 1 Min. gekocht, wobei alles in Lösung gehen soll. Nach dem Erkalten wird der dicke rote Krystallbrei mit wasserfreiem Äther verrieben und abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Chloroform erhält man glänzende rote Nadeln. Schmp. 188°. Ausb. 1.6 g.

Das erhaltene Produkt ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer und nur in Äthylglykol und Pyridin gut löslich. In 12-n. HCl und konz. Schwefelsäure löst es sich mit indigoblauer Farbe, die auf Wasserzusatz nach Rot umschlägt. In Alkali löst es sich mit rotvioletter Farbe, die beim Schütteln mit Luft sofort verschwindet. Zur besseren Lösung in Säuren oder Alkalien schlämmt man die Substanz zweckmäßig erst mit etwas Alkohol auf.

0.0401 g, 3.703 mg Sbst.: 0.1067 g, 9.815 mg CO₂, 0.0178 g, 1.620 mg H₂O. — 3.144 mg Sbst.: 0.446 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₆H₁₆ON₃. Ber. C 72.45, H 5.66, N 15.85.

Gef. „ 72.57, 72.29, „ 4.97, 4.89, „ 16.35.

Osazonbildung aus dem roten Anil (III → I).

1 g wird in Äthylglykol heiß gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin 5 Min. erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen gelben Nadeln werden aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 243°. Dieses Osazon ist identisch mit dem bereits oben beschriebenen (I).

3.053 mg Sbst.: 0.606 ccm N (19°, 759 mm).

C₂₂H₁₈N₆. Ber. N 22.95. Gef. N 23.17.

Acetylierung: 1 g des Anils wird mit Acetanhydrid 3 Min. gekocht und mit Wasser das Acetylprodukt ausgefällt. Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 134°.

0.0276 g Sbst.: 0.0722 g CO₂, 0.0124 g H₂O. — 6.554 mg Sbst.: 0.786 ccm N (25°, 762 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₃. Ber. C 70.82, H 4.92, N 13.78. Gef. C 71.34, H 5.03, N 13.79.

Die alkalische Oxydation des roten Anils.

2.5 g Substanz werden mit 35 ccm Methanol und 15 ccm einer 1-mol. methylalkoholischen Kalilauge unter Durchleiten von Sauerstoff auf dem Wasserbad erwärmt, bis nach etwa 20 Min. Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Chinoxalincarbonensäure aus. Ausb. 1.7 g.

Aus dem Salz wurden 1.4 g freie Säure gewonnen. Die Mutterlauge roch intensiv nach Isonitril und enthielt, wie mehrfach geprüft wurde, kein Anilin. Der beschriebene Spaltungsversuch verläuft auch ohne Sauerstoff, selbst in Wasserstoffatmosphäre, mit dem gleichen Erfolg.

Bei Oxydationsversuchen mit Kaliumferricyanid, wobei die Substanz in 20-proz. Natronlauge gelöst wurde, wurden unter Luftabschluß annähernd

3 Atome Fe^{III} in Fe^{II} verwandelt. Die gefundenen Werte waren recht schwankend. Setzte man zu der auf farblos titrierten Lösung viel Alkohol zu, so krystallisierte ein Salz in langen farblosen Nadeln aus, das mengenmäßig aus 1 Mol. Anil und 3 Mol. Kaliumferrocyanid zusammengesetzt sein mußte. Aus 0.25 g Anil erhielt man 1.15 g. Wir haben diese Verbindung wie auch die Bildungsreaktion nicht näher untersucht.

Chinoxalyl-glykonaldehyd-anil (IV).

Die Dehydrierung des roten Anils III zur Verbindung IV läßt sich auf verschiedenen Wegen durchführen.

1) 1 g der roten Dihydroverbindung wird in Aceton gelöst und mit Wasserstoffperoxyd bis zur Gelbfärbung versetzt. Gelbe Nadeln aus Toluol. Schmp. 208°. 2) 1 g der roten Verbindung wird in Toluol etwa 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, bis die rote Lösung in eine gelbe übergegangen ist. 3) Eine Chloroformlösung der roten Verbindung wird mit PbO₂ so lange geschüttelt, bis die Lösungsfarbe orangegelb ist. Die filtrierte Lösung liefert nach dem Eindunsten gelbe Krystalle, die bei 208° schmelzen.

Die gelbe Verbindung IV löst sich nur in Äthylglykol und Pyridin gut und kann aus viel Toluol umkrystallisiert werden. Die Eisessiglösung ist blutrot. Mit konz. Schwefelsäure tritt zuerst grünliche Farbe auf, die mit einem Tropfen Wasser in Tiefblau übergeht und bei weiterem Wasserzusatz nach Rot umschlägt. In Alkali ist die Verbindung im Gegensatz zur Dihydroverbindung unlöslich. Löst man sie aber erst in Pyridin und gibt dann Alkali dazu, so färbt sich die Lösung wieder rot — Enolisierung — und wird durch Schütteln mit Luft farblos. Es läßt sich aus dieser entfärbten Lösung Chinoxalincarbonensäure isolieren, außerdem tritt intensiver Isonitrilgeruch auf.

0.0325 g Sbst.: 0.0870 g CO₂, 0.0134 g H₂O. — 6.354, 4.892 mg Sbst.: 0.893, 0.688 ccm N (24°, 754 mm, 22°, 754 mm).

C₁₆H₁₈ON₃. Ber. C 73.01, H 4.94, N 15.97.

Gef. „ 73.01, „ 4.61, „ 16.02, 16.14.

Osazonbildung: 1 g des gelben Produktes wird in Äthylglykol mit überschüss. Phenylhydrazin kurz gekocht. Nach 2 Tagen hat sich das Osazon abgeschieden. Aus Pyridin-Wasser gelbe Nadeln. Schmp. 243°. Mischschmp. mit dem oben beschriebenen Osazon: 243°.

Acetylverbindung (V): 1 g der gelben Nadeln wird in Pyridin heiß gelöst und mit dem gleichen Volumen Acetanhydrid aufgeköcht. Mit Wasser fallen Krystalle aus, die, aus Alkohol umgelöst, bei 134° schmelzen. Die Substanz ist identisch mit dem oben beschriebenen Acetylderivat.

Acetylbest. nach Kuhn-Roth: 0.0226, 0.0394 g Sbst.: 2.220, 4.100 ccm n₃₀-NaOH.

C₁₈H₁₆O₂N₃. Ber. CH₃CO 14.10. Gef. CH₃CO 14.09, 14.25.

Das Pyrazinderivat VI.

Das in Formel VI dargestellte Pyrazinderivat findet sich in den verschiedenen Mutterlaugen, die bei der Darstellung oder beim Umkrystallisieren des Anils anfallen.

Krystallisiert man das rote Dihydro-anil III aus Chloroform um und läßt die Mutterlauge einige Tage stehen, so scheiden sich aus dem zurück-

bleibenden Sirup orangefarbige Blättchen ab, die bei 253° schmelzen. Man krystallisiert aus Äthylglykol oder aus Pyridin unter Zusatz von etwas Wasser um.

Die gleiche Verbindung erhält man aus der ätherischen Mutterlauge, die bei der Darstellung des roten Anils anfällt, oder aus der Toluolmutterlauge, die nach dem Umkrystallisieren des gelben Dehydro-anils zurückbleibt.

0.0337 g Sbst.: 0.0972 g CO₂, 0.0145 g H₂O. — 5.330 mg Sbst.: 0.793 ccm N (22°, 751 mm).

C₃₂H₂₂N₆. Ber. C 78.37, H 4.49, N 17.14.

Gef. „ 78.66, „ 4.81, „ 17.01.

0.0070 g Sbst.: 0.0739 g Campher. Δt = 8°. Mol.-Gew. ber. 490, gef. 474.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, nur in Äthylglykol und Pyridin gut löslich. Gegen verd. Säuren und Alkalien ist sie indifferent. Beim Kochen mit konz. Alkali tritt Isonitrilgeruch auf. Eine Zinkstaubdestillation lieferte Anilin.

Die Umsetzung des 1.2-Dihydro-chinoxalyl-glykolaldehydes mit Toluidin und Xylidin.

Die Darstellung des roten Toluidin- wie des Xylidin-Derivates wird genau so vorgenommen, wie es für das rote Anil beschrieben wurde.

Das Toluidinprodukt krystallisiert aus Chloroform in ziegelroten seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 150°.

3.859, 4.023 mg Sbst.: 10.223, 10.678 mg CO₂, 1.812, 1.947 mg H₂O. — 5.090, 3.561 mg Sbst.: 0.683, 0.471 ccm N (23°, 747 mm).

C₁₇H₁₇ON₃. Ber. C 73.12, H 6.09, N 15.05.

Gef. „ 72.25, 72.40, „ 5.25, 5.41, „ 15.21, 15.00.

Die Eigenschaften des Toluidinproduktes sind die gleichen wie beim Anilinprodukt, nur verläuft die Dehydrierung zum Chinoxalin-Derivat viel leichter. Um sie durchzuführen, kocht man die Substanz in Toluol oder Äthylglykol, bis die Farbe von Rot nach Gelb umgeschlagen ist. (Etwa 1 Stde.) Das Dehydroprodukt schmilzt bei 190° und kann leicht aus Äthylglykol umkrystallisiert werden.

3.858 mg Sbst.: 10.420 mg CO₂, 1.825 mg H₂O. — 3.397 mg Sbst.: 0.477 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₇H₁₅ON₃. Ber. C 73.65, H 5.42, N 15.16.

Gef. „ 73.66, „ 5.30, „ 15.14.

Pyrazinderivat: Aus den Mutterlauen, die bei der Darstellung des Toluidinproduktes anfallen, krystallisiert nach Tagen eine rote, in Alkohol unlösliche Substanz aus, die bei 267° schmilzt und aus Äthylglykol umkrystallisierbar ist. Sie entspricht in ihrer Struktur der Verbindung der Formel VI, nur der Anilinrest ist durch den Toluidinrest zu ersetzen.

4.202 mg Sbst.: 12.128 mg CO₂, 2.002 mg H₂O. — 4.728 mg Sbst.: 0.672 ccm N (24°, 756.5 mm).

C₃₄H₂₆N₆. Ber. C 78.76, H 5.02, N 16.22.

Gef. „ 78.71, „ 5.33, „ 16.26.

Xylidinderivat: Hellrot verfilzte Nadeln aus Chloroform. Schmp. 166°. Verhält sich wie das Anil.

0.0274 g Sbst.: 0.0736 g CO₂, 0.0135 g H₂O. — 4.942 mg Sbst.: 0.628 ccm N (22°, 741 mm).

C₁₈H₁₉ON₃. Ber. C 73.72, H 6.49, N 14.33. Gef. C 73.26, H 5.51, N 14.34.

Die Dehydrierung erfolgt ziemlich rasch und kann wie beim Toluidinprodukt durchgeführt werden. Schmp. 187°. Die Dehydroverbindung krystallisiert aus Äthylglykol in dunkelgelben Blättchen.

4.359, 3.932 mg Sbst.: 11.898, 10.692 mg CO₂, 2.217, 2.013 mg H₂O. — 5.695, 4.998 mg Sbst.: 0.711, 0.628 ccm N (23°, 747 mm, 22°, 744 mm).

C₁₈H₁₇ON₃. Ber. C 74.23, H 5.84, N 14.43.
Gef. „ 74.44, 74.16, „ 5.69, 5.73, „ 14.15, 14.23.

Das aus den Mutterlaugen isolierbare Pyrazinderivat schmilzt bei 276°.

4.295 mg Sbst.: 12.370 mg CO₂, 2.095 mg H₂O. — 4.446 mg Sbst.: 0.601 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₈H₁₆N₆. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38. Gef. C 78.54, H 5.46, N 15.47.

Darstellung der Chinoxalin-carbonsäure-(2).

10 g Tetraoxybutyl-chinoxalin werden in 600 ccm 6-proz. Wasserstoffperoxyd aufgeschlämmt und nach und nach 24 g NaOH (fest) zugegeben. Dabei darf die Temperatur nicht über 80° steigen. Nachdem alles Tetraoxybutyl-chinoxalin gelöst ist und die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 80° erwärmt. Bleibt die Lösung tiefbraun, so wird noch etwas Perhydrol zugesetzt, bis die Lösung gelb geworden ist. Die heiße Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert; beim Abkühlen krystallisiert die Carbonsäure aus, die aus Alkohol farblose Nadeln bildet. Schmp. 210°. Ausb. 70% d. Theorie.

EisenII-Salz: Es scheidet sich ab, wenn man in die heiße wäßrige Lösung der Säure eine gesättigte heiße Ferrosulfatlösung zutropfen läßt. Blauviolette schimmernde Blättchen. Aus Pyridin-Methanol-Gemisch umkrystallisierbar. Mit Wasserstoffperoxyd wird die methylalkoholische Lösung sofort farblos, mit Natriumhyposulfit (Na₂S₂O₄) wieder blau.

Anilinsalz: Aus den Komponenten. Aus Alkohol umkrystallisierbar. Schmp. 156°.

Chinoxalin-carbonsäure-(2)-chlorid: 3 g Carbonsäure werden mit 20 ccm Thionylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das überschüss. Thionylchlorid abdestilliert und der im Vak. getrocknete Rückstand mit Tierkohle aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 115°.

Chinoxalin-carbonsäure-(2)-anilid: 2.5 g Säurechlorid werden mit 10 ccm Anilin umgesetzt, der Krystallbrei mit Äther verrührt, abgesaugt und das Rohprodukt mit Wasser ausgezogen, um Anilinchlorhydrat zu entfernen. Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln. Schmp. 180°.

4.344 mg Sbst.: 0.622 ccm N (22°, 772 mm).

C₁₈H₁₁ON₃. Ber. N 16.87. Gef. N 16.83.

Tetrahydro-chinoxalin-carbonsäure-anilid: 1 g des Anilids wird in 100 ccm Eisessig mit Palladium hydriert, wobei 210 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Die Lösung wird vorübergehend tiefrot. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand aus 50-proz. Methanol umkrystallisiert. Dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 154°.

4.106 mg Sbst.: 0.586 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₈H₁₈ON₃. Ber. N 16.60. Gef. N 16.76.

Das Chinoxalin-carbonsäure-toluidid wird wie das Anilid erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in schwachgelben Nadeln. Schmp. 150°. Das gelbe Xylidid-(1.3.4) schmilzt bei 132°.

Chinoxalin-carbonsäure-äthylester: 1 g Säurechlorid wird in 5 ccm Äthanol erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus Äther farblose Nadeln, Schmp. 85°. Aus Methanol gut umkrystallisierbar.

5.137 mg Sbst.: 0.605 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.77.

228. Elly Agallidis, Hans Fromherz und Adolf Hartmann: Lichtabsorption und Tautomerie der Harnsäure und der Cyanursäure.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München.]

(Eingegangen am 26. April 1938.)

1) Harnsäure.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß aus Lichtabsorptionsmessungen an Harnsäure und an ihren Derivaten zu entnehmen ist, daß die Harnsäure und ihre Salze, auch in alkalischer Lösung, in der Oxo-Form (Lactam-, „Keto“-Form) vorliegen. Ihre schwache Säurenatur kann demnach nicht auf einer „Enolisierung“ und Abdissoziation des Wasserstoffs vom Sauerstoff beruhen. Immerhin weist die Bildung von *O*-Methyl-Derivaten bei der Einwirkung von Diazomethan auf Harnsäuren darauf hin, daß die Harnsäure anscheinend in Spuren in der Oxyform (Lactim-, „Enol“-Form) vorhanden ist.

H. Biltz²⁾ greift nun unsere Arbeitsweise und unsere Schlußfolgerung an und glaubt, an seiner auf theoretischen Erwägungen³⁾ fußenden Vorstellung festhalten zu sollen, daß die acide Form der Harnsäure die Oxyform sei; eine Bestätigung seiner Auffassung sieht er in der Umsetzung der Harnsäure mit Diazomethan.

Wir beabsichtigen nicht, auf die theoretischen Erwägungen einzugehen, die seinerzeit zur Formulierung der aciden Form der Harnsäure als Oxy-(„Enol“-) Verbindung führten. Was jedoch die angegebene experimentelle Bestätigung dieser Vorstellung durch die Methylierung mittels Diazomethans am Sauerstoff anbelangt, so weiß man heute, daß ganz allgemein die bei chemischen Reaktionen auftretenden Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte keinerlei Rückschlüsse auf die Mengenverhältnisse der freien Tautomeren im Gleichgewicht, manchmal nicht einmal auf ihr Auftreten, zulassen⁴⁾. Für den speziellen Fall der Diazomethanreaktion gilt nach Arndt⁴⁾ folgendes: „Sind z. B. formelmäßig

¹⁾ H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **69**, 2420 [1936].

²⁾ B. **69**, 2750 [1936].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **145**, 65 [1936], insbes. S. 85.

⁴⁾ Zitiert nach F. Arndt, „Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul“, Fasc. 4, Bd. 1, Juli 1936, S. 8; s. auch F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, A. **521**, 95 [1936], insbes. S. 107, Fußnote 2, u. S. 109.