

mannschen Esters schmilzt, in Übereinstimmung mit der Literatur, bei 169°<sup>7)</sup>.

0.1158 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N_3$ . Ber. N 17.57. Gef. N 17.60.

Der Hagemannsche Ester wurde noch durch Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure in 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) übergeführt, dessen Semi-carbazon bei 199—201° unter Zers. schmolz<sup>8)</sup>.

0.0768 g Sbst.: 16.9 ccm N (21°, 754 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. N 25.14. Gef. N 25.3.

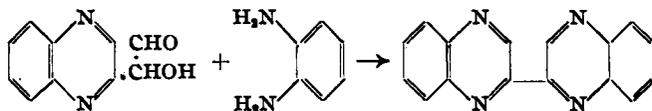
### 348. Kurt Maurer und Bernhard Boettger: Die Synthese des $\alpha, \alpha'$ -Dichinoxalyls.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 21. September 1938.)

Die direkte Verknüpfung zweier heterocyclischer Ringe ist in verschiedenen Fällen gelungen, die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind außer dem Naturstoff Nicotin die Dipyridile und Dichinolyle. Das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl zeichnet sich durch seine hervorragende Fähigkeit zur Komplexbildung aus und ist daher ein vielgebrauchtes Reagens.

Ein Dichinoxalyl ist bisher unbekannt. Wir haben es hergestellt, um seine Eigenschaften kennenzulernen. Die Synthese geht in guter Ausbeute vor sich, wenn man  $\alpha$ -Chinoxalyl-glykolaldehyd, dessen Darstellung wir kürzlich beschrieben<sup>1)</sup>, mit *o*-Phenylendiamin umsetzt.



Diese Synthese ist für die Struktur beweisend. Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellungen gleichwertig sind, sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichinoxalyle identisch. Die neue Verbindung schmilzt im Gegensatz zum Chinoxalin hoch (274°) und ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Mit konzentrierten Säuren scheiden sich Salze ab, die mit Wasser sofort Hydrolyse erleiden, wobei sich die Base wieder abscheidet. Als Komplexbildner ist das Dichinoxalyl daher ungeeignet und steht in seinem ganzen Verhalten dem Dichinolyl viel näher als dem Dipyridyl.

Gegen Substitution ist das Dichinoxalyl sehr widerstandsfähig. Die Nitrierung gelingt nicht, mit starker Nitriersäure wird es verbrannt. Erhitzen mit 80-proz. Oleum führt nur in sehr bescheidener Ausbeute zu einer Sulfonsäure, der größte Teil des Ausgangsmaterials wird wieder zurückgewonnen.

<sup>7)</sup> P. Rabe u. F. Rahm, B. **38**, 971 [1905].

<sup>8)</sup> D. Vorländer u. S. Gärtner, A. **304**, 23 [1899].

<sup>1)</sup> B. **71**, 1383 [1938].

Dichinoxalyl reagiert in der Kälte nicht mit Halogenalkyl, bei 140° werden aber 2 Mol. Jodmethyl addiert, während ein Monojodmethylat nicht zu fassen ist. Das Dijodmethylat reizt, wie viele Jodmethylate, die Schleimhäute sehr stark und läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Aus der wäßrigen Lösung kann man ein schwerlösliches Pikrat und Perchlorat fällen. Mit Alkalien bildet sich aus dem Jodmethylat eine gelbe Base, die rasch in ein rotes Anhydrid übergeht. Die Base ist nicht oxydierbar, woraus zu schließen ist, daß das Jodmethyl an den der Ringverknüpfung benachbarten N-Atomen sitzt. Die Anhydridbildung der Carbinolbase verläuft intramolekular. Mit Alkoholen bildet das Anhydrid Alkoholate, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup> steht. Base, Anhydrid und Alkoholate liefern mit Jodwasserstoff das Dijodmethylat zurück.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dichinoxalyl.

9.4 g Dihydrochinoxalyl-glykolaldehyd ( $\frac{1}{20}$  Mol) werden mit 5.4 g *o*-Phenylendiamin in 50 ccm Methanol aufgeschlämmt und nach Zugabe von 5 ccm Eisessig 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich das Kondensationsprodukt in schimmernden Blättchen ab. Mit wenig kaltem Methanol und dann mit Äther gewaschen: Ausb. 9.5 g (73% d. Th.).

Das so erhaltene braunrote Rohprodukt enthält meist etwas hydriertes Dichinoxalyl, das in Methanol ziemlich gut löslich ist. Zur Dehydrierung und Reinigung krystallisiert man am besten aus einem Gemisch von Äthylglykol-Pyridin-Nitrobenzol im Verhältnis 2:2:1 um. Auch dieses Produkt ist noch rotbraun gefärbt. Durch häufiges Umkrystallisieren mit Tierkohle erhält man es schließlich in farblosen Nadeln oder auch 6-eckigen Blättchen. Ein ganz weißes Präparat liefert die Sublimation im Vakuum. Schmp. 274°.

0.0279 g Sbst.: 0.0763 g CO<sub>2</sub>, 0.0097 g H<sub>2</sub>O. — 5.571 mg Sbst.: 1.070 ccm N (28°, 765 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.42, H 3.87, N 21.71.

Gef. „ 74.58, „ 3.89, „ 21.92.

Eine andere Möglichkeit, Dichinoxalyl zu erhalten, hat man durch folgenden Arbeitsgang. Man kocht 1 g Chinoxalin- $\alpha$ -carbonsäure 10 Min. mit 3 ccm Anilin. Beim Abkühlen fällt neben etwas Aniliniumsalz das Dichinoxalyl in braunroten Blättchen aus. Es wird wie oben oder auch aus Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 274°.

Reines Dichinoxalyl ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es löst sich gut in Pyridin, Anilin, Nitrobenzol und Äthylglykol.

In konz. Salzsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen mit grüner Farbe, beim Abkühlen krystallisiert das Chlorhydrat aus, das an der Luft rasch zerfließt. In Methanol oder Pyridin löst es sich in tiefblauer Farbe. Die konzentriert schwefelsaure Lösung ist rotbraun. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus den Lösungen mit konz. Säuren das Dichinoxalyl als schmutzigweißer Niederschlag wieder aus. Durch Alkalien wird Dichinoxalyl auch nach längerem Kochen nicht verändert. Es bildet kein schwerlösliches Pikrat und Perchlorat.

<sup>2)</sup> B. 32, 3114 [1899].

Die Sulfurierung des Dichinoxalyls ist nur mit geringer Ausbeute durchführbar. Nach 8-stdg. Erhitzen mit 80-proz. Oleum auf 180° im Rohr erhielt man aus 3 g Substanz 0.1 g Bariumsalz; die daraus hergestellte freie Säure schmolz bei 298—300°.

#### Dijodmethylat des Dichinoxalyls.

4 g Dichinoxalyl werden mit 15 ccm Methyljodid im Rohr 8 Stdn. auf 140° erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und mit wenig Methanol, dann mit Äther gewaschen. Ausb. 4.5 g (50 % d. Th.). Aus siedendem Wasser erhält man das Dijodmethylat in roten Nadeln. Unverändertes Dichinoxalyl bleibt dabei zurück. Erhitzt man die Substanz im Röhrchen, so gibt sie, ohne zu schmelzen, bei 140° Jodmethyl ab. Der Rückstand schmilzt dann bei 274°, ist also freies Dichinoxalyl. In heißem Wasser löst sich die Verbindung leicht, in Alkohol erheblich schwerer.

3.861 mg Sbst.: 0.338 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1387 g Sbst.: 0.1194 g AgJ.  
 $C_{18}H_{22}N_4J_2$ . Ber. N 10.33, J 46.86. Gef. N 10.17, J 46.53.

#### Reaktion des Dijodmethylats mit Alkali.

3 g Dijodmethylat werden in Wasser heiß gelöst und mit 2-n. Natronlauge versetzt. Es fällt sofort ein leuchtend gelber Niederschlag (die freie Base), der sich rasch in ein körniges hellrotes Pulver umwandelt (Anhydrid). Mit Wasser gründlich gewaschen: Ausb. 1.6 g (90 % d. Th.).

Das Anhydrid ist in Wasser unlöslich, geht aber auf Zusatz von Säure sofort in Lösung. Es läßt sich aus viel Ligroin umkrystallisieren. Die Krystalle sintern bei 160° und schmelzen bei 200°.

3.439 mg Sbst.: 0.554 ccm N (22°, 760 mm).  
 $C_{18}H_{18}ON_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 28.64.

Löst man das Anhydrid aus Alkoholen um, so erhält man Alkoholate, die sehr schön krystallisieren.

Das Diäthylalkoholat, orangefarbige Blättchen, spaltet bei etwa 200° Methyläthyläther ab und hinterläßt einen dunklen Rückstand, aus dem bei 270° Dichinoxalyl heraussublimiert.

4.377 mg Sbst.: 0.559 ccm N (20°, 760 mm).  
 $C_{22}H_{26}O_2N_4$ . Ber. N 14.82. Gef. N 14.88.

Das Dibutylalkoholat zeigt analoge Eigenschaften.

4.850 mg Sbst.: 0.542 ccm N (22°, 756 mm).  
 $C_{26}H_{36}O_2N_4$ . Ber. N 12.91. Gef. N 12.86.

Das Diaethylglykolat aus Aethylglykol ist orangefarbig und schmilzt bei 162°. 0.0369 g Sbst.: 0.0897 g CO<sub>2</sub>, 0.0243 g H<sub>2</sub>O. — 3.616 mg Sbst.: 0.380 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{26}H_{34}O_4N_4$ . Ber. C 66.95, H 7.29, N 12.02. Gef. C 66.30, H 7.36, N 12.05.

Mit Jodwasserstoffsäure liefern alle angeführten Produkte das Dijodmethylat zurück, das aus der heißen wäßrigen Lösung auskrystallisiert. Mit Pikrinsäure fällt aus der heißen Lösung des Jodmethylats ein gelbes Pikrat, das bei 194° schmilzt. Die Alkoholate geben das gleiche Pikrat aus alkoholischer Lösung.

$C_{30}H_{20}O_{14}N_{10}$ . Ber. N 18.82. Gef. N 18.94.