

β -[2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-7-methoxy-phenanthryl-(1)]-propionsäure: 179.3 mg Tetrahydrophenanthrylidenpropionsäure, Schmp. 194^o, werden in 10 ccm absol. Alkohol mit 100 mg Palladium-Kohle-Katalysator (10% Pd) bei 24^o und 751 mm hydriert. Die Wasserstoffaufnahme bleibt nach 25 Min. bei einem Stand von 14.9 ccm stehen; ber. sind 14.85 ccm für eine Doppelbindung. Nach Umlösen aus verd. Methanol 159 mg farblose Blättchen, Schmp. 139^o.

$C_{19}H_{22}O_3$. Ber. C 76.5, H 7.4. Gef. C 76.0, H 7.1.

1.2.3.4.1'.2''-Hexahydro-4-oxo-6-methoxy-1'-methyl-benzanthren-(1.9): 57.0 mg Tetrahydrophenanthrylpropionsäure werden in 5 ccm Benzin mit Phosphorpentachlorid aufgeköcht und dann in der Kälte mit 0.4 ccm Zinntetrachlorid versetzt: ziegelrote Fällung. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 20^o wird noch 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nun wird in verd. Salzsäure gegossen, ausgeäthert und die Ätherschicht mit verd. Salzsäure, Lauge und Wasser ausgewaschen. Der Rückstand gibt durch Umlösen aus verd. Methanol 15 mg farblose Blättchen, Schmp. 148^o. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin starke Fällung.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 81.4, H 7.2. Gef. C 81.1, H 6.9.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G. danke ich für bereitwillige Förderung der Arbeiten.

96. Heinz Ohle: 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd.

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

(Eingegangen am 10. Mai 1943.)

Bei der Spaltung von 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalin mit Phenylhydrazin hatte ich früher¹⁾ eine rote Substanz erhalten, die die Zusammensetzung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd-phenylhydrazons hatte und auch als solches bezeichnet worden war. Die rote Farbe dieser Substanz machte jedoch von vornherein unwahrscheinlich, daß ein echtes Phenylhydrazon vorlag. Sie sprach vielmehr für die Struktur einer tautomeren Azo-Verbindung.

Um diese Auffassung besser zu begründen, mußte der 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd selbst untersucht werden. Während A. Müller und I. Varga²⁾ den Chinoxalin-2-aldehyd (IIa) durch Abbau des 2-Tetraoxybutyl-chinoxalins (Ia) nach Criegee gewinnen konnten, erwies sich diese Methode für die Darstellung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (IIb) aus 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalin (Ib) wegen der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials und der großen Säure-Empfindlichkeit des Aldehyds als ungeeignet. Die Methode von Malaprade war hier überlegen, zumal die Oxydation trotz der sehr geringen Löslichkeit von Ib in Wasser glatt wie erwartet (Schema A) verläuft³⁾. Besonders elegant gestaltet sich dieses Ver-

¹⁾ B. **67**, 155 [1934]; vergl. auch B. **70**, 2148 [1937].

²⁾ B. **72**, 1993 [1939].

³⁾ Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Oxydation des 3-Trioxypopylflavazols; vergl. Ohle u. Iltgen, B. **76**, 1 [1943].

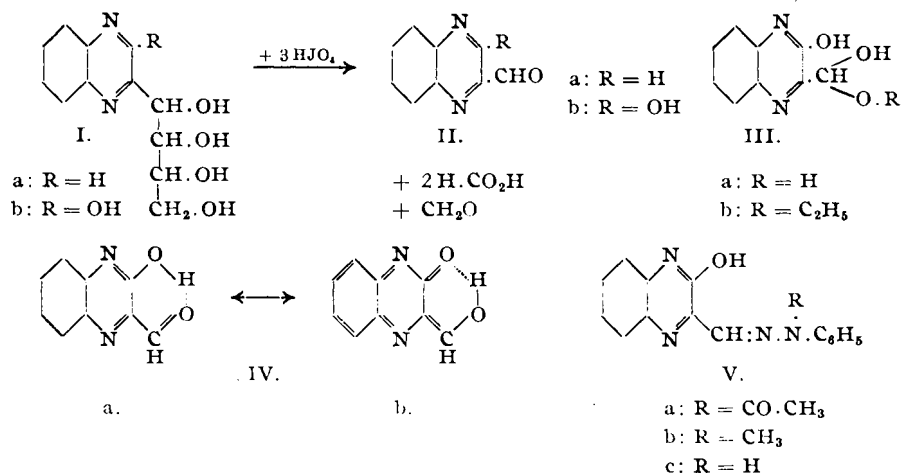
fahren aber durch den glücklichen Umstand, daß IIb ein schwer lösliches Pentahydrat bildet, das fast quantitativ ausfällt. Allerdings dauert die Umsetzung bei Zimmertemperatur mindestens 6 Stunden.

Man kann auch bei höherer Temperatur oxydieren. Ohne Vorsichtsmaßregeln zerfällt zwar die freiwerdende Perjodsäure spontan unter Jod-Entwicklung, wodurch die Reaktion einen völlig anderen Verlauf nimmt, nämlich statt zu IIa zum 2,3-Dioxy-chinoxalin. Hält man indes die Konzentration der freien Perjodsäure dauernd sehr niedrig⁴⁾, indem man festes Kaliumperjodat in kleinen Anteilen einträgt, und die nach Schema A entstandene Ameisensäure mit jeweils äquivalentem Natriumbicarbonat neutralisiert (2 Mol. Bicarbonat auf 1 Mol. Ib), so lassen sich die Nebenreaktionen fast völlig vermeiden. Die Umsetzung ist bei 100° in wenigen Minuten beendet.

Das Pentahydrat des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds ist rein weiß, schmilzt im Krystallwasser bei 71—72° zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich schwer und fast farblos in kaltem Wasser, sehr leicht aber und mit intensiv gelber Farbe in heißem. Auch beim Trocknen wird der Aldehyd leuchtend citronengelb. Es ist daher anzunehmen, daß nicht alle 5 Moleküle Wasser lediglich als Krystallwasser vorhanden sind, sondern eines davon chemisch als Aldehydhydrat (IIIa) gebunden ist, wodurch die gelbe Farbe des reinen Aldehyds aufgehoben werden würde. Damit steht im Einklang, daß der wasserfreie Aldehyd aus absol. Alkohol gleichfalls in weißen Nadeln fällt, die nur 1 Mol. Äthanol enthalten und offenbar das entsprechende Äthylhalbacetal IIIb darstellen.

Die gelbe Farbe des wasserfreien Aldehyds läßt vermuten, daß IIb noch nicht ganz der richtige Ausdruck für die Feinstruktur der Verbindung

Schema A.



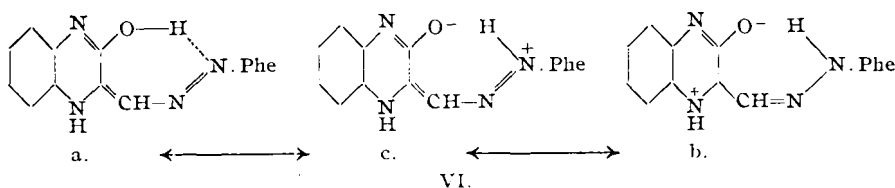
⁴⁾ Dieser Kunstgriff ist für analytische Zwecke bereits von anderer Seite erfolgreich angewendet worden, aber in erheblich anderer Ausführungsform; vergl. Silberstein, Rapaport u. Reifer, *Klin. Wschr.* **16**, 1506 [1937]; W. W. Smith, Finkelshtein u. A. W. Smith, *Journ. biol. Chem.* **135**, 231 [1940].

ist. Man wird vielmehr eine Formel in Betracht ziehen müssen, in der die Beziehungen zwischen der Hydroxyl- und der Aldehyd-Gruppe ganz ähnlich zum Ausdruck kommen wie etwa beim *o*-Nitro-phenol, d. h. daß eine Elektromerie bzw. Mesomerie über eine H-Brücke im Sinne der Formeln IVa ↔ b besteht. Demgemäß ist der Aldehyd gegen Luftsauerstoff ebenso unempfindlich wie Salicylaldehyd, dagegen anscheinend recht lichtempfindlich, wenigstens in Gegenwart von Jodat oder Perjodat.

Das rote „Phenylhydrazon“ entsteht glatt beim Zusammengeben der heißen verdünnt alkoholischen Lösungen der Komponenten. Es gibt gelbe bis orangefarbene Alkalisalze, löst sich aber nicht in kaltem Pyridin oder kaltem Acetanhydrid oder einem kalten Gemisch beider Stoffe. Erst beim Kochen wird es davon langsam angegriffen unter Bildung eines gut kristallisierten, hellgelben Monoacetyl-Derivats Va, das, wie das Acetylderivat des Flavazols, leicht verseifbar ist, sich aber doch unverändert in wenig kalter verd. Natronlauge löst. Demnach ist die Hydroxylgruppe am Chinoxalinern bei der Acetylierung erhalten geblieben. Das Acetyl muß also an einem N-Atom haften. In der Tat erwies sich die Verbindung als identisch mit dem Kondensationsprodukt von IIb mit α -Acetylphenylhydrazin. Es liegt also ein echtes Hydrazon-Derivat vor. Alle echten Hydrazone des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds sollten mithin mehr oder weniger intensiv gelb sein. Dieser Satz gilt in der Tat für das Methylphenylhydrazon (Vb), das gleichfalls keine Azo-Form zu bilden vermag, für das allerdings sehr empfindliche Hydrazon und Aldazinhydrat. Auch das Anilid ist rein gelb, das Oxim fast weiß.

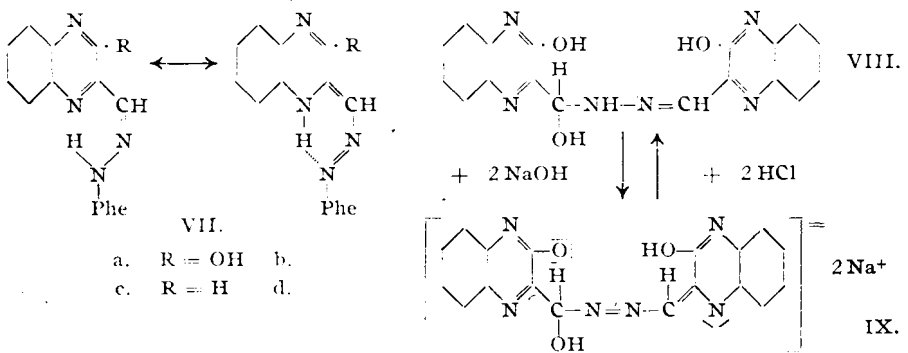
Diese Tatsachen sprechen zwar sehr dafür, daß das rote „Phenylhydrazon“ in der Azo-Form VIa vorliegt, doch bliebe dann unverständlich, warum es bei der Acetylierung nicht in das normale Derivat von VIa übergeht, das das Acetyl am N⁴ des Chinoxalinringes trägt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß auch hier eine Mesomerie über eine H-Brücke im Sinne der Formeln VIa ↔ b statthat. Eine NH-Gruppe, deren Elektronen-Verteilung derjenigen eines Ammonium-Ions nahekommt, dürfte der Acetylierung wohl einen erheblichen Widerstand entgegensetzen.

Schließlich ist zwischen a und b noch ein Zustand c möglich, in dem also das Proton der OH-Gruppe von a an das neben der Phenylgruppe stehende N-Atom der Azogruppe herübergewechselt und dieses Träger einer positiven Ladung geworden ist.



Bei der Bildung des gelben Natriumsalzes von VI wird mithin das Proton vom N⁴ des Chinoxalinringes abgestoßen, das Natriumsalz selbst aber hat eine der normalen Hydrazon-Struktur nahe kommende Ladungsverteilung. Es wäre natürlich auch denkbar, daß eine H-Brücken-Bindung im Sinne der Formeln VIIa ↔ b besteht, doch spricht gegen eine solche Formulierung, daß sich das Phenylhydrazon des Chinoxalin-aldehyds (Austausch

der OH-Gruppe gegen H) gegen Alkali gerade umgekehrt verhält wie das des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds. Während dieses rot ist und gelbe Alkalisalze gibt, ist jenes gelb und löst sich in alkoholischer Kalilauge mit roter Farbe. Dieser Gegensatz kommt am besten zum Ausdruck, wenn man dem Phenylhydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-aldehyds die Formeln VIa ↔ b, dem des Chinoxalin-aldehyds dagegen Formelpaar VIIc ↔ d zuschreibt. Im freien Hydrazon wäre die Elektronen-Verteilung mehr der Formel VIIc, im Salz dagegen mehr VIId entsprechend.



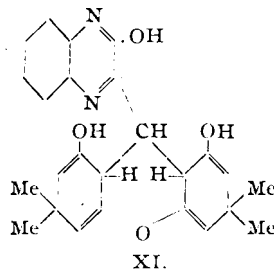
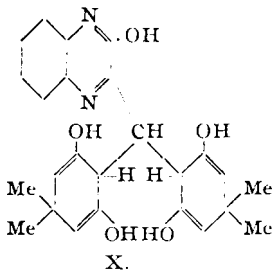
Eine ähnliche Farbverschiebung tritt beim Aldazin-hydrat des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (VIII) ein, während das Hydrazon sich gegen Alkali normal verhält.

Das Aldazin-hydrat entsteht unter Bedingungen, unter denen sich bei andern Aldehyden die Aldazine bilden. Das eine überschüssige Wassermolekül muß chemisch gebunden sein, denn es wird selbst bei 150° noch nicht abgegeben. Für diese Verbindung kommt also vermutlich Formel VIII in Frage, die auch die Farbverschiebung zu erklären vermag. Die Alkalisalze von VIII sind nämlich intensiv rot, dürften also entsprechend IX gebaut sein. Die Sicherstellung der Formeln VIII und IX stößt allerdings auf erhebliche Schwierigkeiten, die noch nicht behoben sind. Die in Frage kommenden Stoffe sind sehr schwer krystallisiert und analysenrein zu erhalten. Daher habe ich mich zunächst der Untersuchung des Chinoxalin-aldehyds zugewendet, der gleichfalls ein anomales Aldazin-hydrat gibt. Sie hat zu überraschenden Ergebnissen geführt, über die demnächst berichtet werden wird.

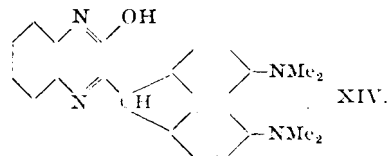
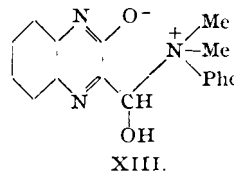
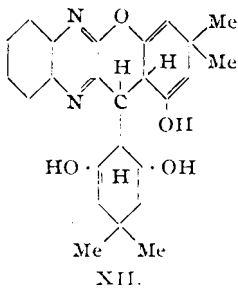
Um zu prüfen, ob sich der 2-Oxy-chinoxalin-aldehyd bei der Spaltung von Ib als Bisulfit-Verbindung oder als Kondensationsprodukt mit Methon abfangen läßt, wurden diese Stoffe zunächst durch Umsetzung des fertigen Aldehyds hergestellt. Die Bisulfit-Verbindung ist wohl gut krystallisiert, aber in Wasser ziemlich leicht löslich und dissoziiert sehr leicht wieder in die Komponenten. Sie ist daher nur mit einem erheblichen Überschuß an Bisulfit in guter Ausbeute und schwierig analysenrein zu erhalten.

Die Reaktion mit Methon verläuft in wäßrig-alkoholischer Lösung zunächst normal. Das primär entstehende 2-Oxy-chinoxalin-3-aldome-don (X) ist zwar — wenn einmal krystallisiert — sehr schwer löslich, scheidet sich aber häufig aus der Reaktionsflüssigkeit nicht ab und reagiert dann langsam weiter, teils unter Bildung des normalen Anhydrids XI oder XII,

teils unter Bildung weniger gut definierter Stoffe, die daher nicht weiter untersucht wurden.



Das Anhydrid ist schwer zu reinigen, weil es leicht mit Basen und Säuren ziemlich beständige Additionsprodukte liefert. So krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure eine Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure, während aus verd. Pyridin sehr charakteristische Rhomboeder fallen, die noch $\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten.



Das reine Anhydrid gewinnt man am besten durch kurzes Kochen von X mit 50-proz. Essigsäure, wobei das Essigsäure-Additionsprodukt von XI ausfällt, Lösen desselben in verd. Ammoniak und Fällen durch Kohlensäure. Wegen der Schwierigkeit, die Reaktion bei der Bildung von X aufzuhalten, empfiehlt sich das Methon-Verfahren nicht zum Abfangen des Aldehyds.

Wegen der ausgeprägten sauren Eigenschaften der OH-Gruppe des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds hoffte ich, daß er ein gut krystallisiertes betainartiges Additionsprodukt mit Dimethylanilin entsprechend XIII geben würde. Das ist leider nicht der Fall, wenn man einen Überschuß der Base einwirken läßt. Dagegen kondensierten sich langsam im Sinne der Malachitgrün-Synthese 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. IIb zum [2-Oxy-chinoxalyl-(3)]-bis-[dimethylamino-phenyl]-methan (XIV).

Der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, danke ich für die geldliche Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

(Z. Tl. mitbearbeitet von Frau Gerda Noetzel.)

2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd (IIb).

a) Bei 20°: 10.8 g 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalin (Ib) und 27.5 g Kaliumperjodat (gepulvert) werden in einer braunen Flasche mit 300 ccm Wasser über Nacht geschüttelt. Man kühlt 1 Stde. auf 0°, saugt die feinen weißen Nadeln ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet auf Ton. Ausb. 90—95% d. Th. an Rohprodukt, das mitunter noch etwas Kaliumperjodat enthält.

b) Bei 100°: In eine siedende Lösung von 1.33 g Ib (5 MM) in 50 ccm Wasser trägt man abwechselnd in kleinen Portionen insgesamt 3.45 g $K_2J_2O_8$ (15 MM) und 0.86 g $NaHCO_3$ (10 MM) so ein, daß vor jedem neuen Zusatz der vorherige völlig gelöst ist. Die Operation ist in etwa 10 Min. beendet. Die Lösung muß klar und rein gelb bleiben ohne violette Dämpfe zu entwickeln. Beim Abkühlen scheiden sich 90% d. Th. hellgelber Nadelchen des Aldehyd-hydrats ab. Größere Mengen sind nach der sicheren Ausführungsform a darzustellen.

Zur Reinigung löst man unter Rühren in 20 Tln. Wasser (Temp. nicht über 60—65°), filtriert von Resten $K_2J_2O_8$ und kühlt rasch unter Rühren auf 0°. Rein weiße Nadeln oder sehr schmale, lange Blättchen vom Schmp. 71—72°. In siedendem Wasser ist das Hydrat weniger als 1:5 löslich, kommt aber dann schon bei 50—70° in kurzen gelblichen Nadeln heraus, deren Wassergehalt schwankt. Dieser wird auch im Vak. über P_2O_5 erst bei höherer Temp. — zuletzt auch bei 100° nur sehr langsam — abgegeben. Dabei färbt sich der Aldehyd leuchtend citronengelb. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich der wasserfreie Aldehyd allmählich von 160° an unter Sintern und zunehmender Verfärbung.

463.9 mg Stbst. verlieren bei 100°/20 mm (P_2O_5) 156.6 mg.

$C_9H_6O_2N_2 + 5H_2O$ (264.2). Ber. $5H_2O$ 34.10. Gef. H_2O 33.76.

$C_9H_6O_2N_2$ (174.1). Ber. C 62.03, H 3.47, N 16.09. Gef. C 61.83, H 3.54, N 15.91.

Das rohe Aldehyd-hydrat färbt sich an Luft und Licht bald braun bis rotbraun, während sich unkrystallisierte Proben in brauner Flasche ohne Verfärbung aufbewahren lassen. Die kalt bereitete, sehr verdünnte Lösung in Wasser ist nahezu farblos, wird aber beim Erhitzen sofort gelb. Beim Abkühlen entfärbt sie sich wieder. Der vorsichtig getrocknete reine Aldehyd löst sich leicht und klar in Pyridin, Chloroform, Essigester, Benzol und heißen Alkoholen. Durch 1-stdg. Kochen mit *n*-NaOH wird er völlig verändert. Er rötet Fuchsin-schweflige Säure und reduziert ammoniakalische Silberoxydlösung. In kalter Fehlingscher Lösung löst er sich unter Farbumschlag nach Grün. Beim Kochen reduziert er sie nur langsam und spärlich.

Alkoholat des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds: 1 g getrockneter Aldehyd wurde in 25 ccm siedendem absol. Alkohol gelöst. Aus der mit Tierkohle aufgekokchten, filtrierten Flüssigkeit krystallisierten bei 0° etwa 0.5 g lange weiße Nadeln, die oberhalb 100° gelb werden und sich von 160° an unter Verfärbung zersetzen.

$C_9H_6O_2N_2 + C_2H_5.OH$ (220.1). Ber. $C_2H_5.OH$ 20.90, C_9H_5O 20.45.

Gef. „ 21.34, „ 19.67 (Viëböck).

Bisulfit-Verbindung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds: Eine Lösung von 0.8 g wasserfreiem Aldehyd in 15 ccm heißem Wasser wurde mit 1 g Natriumbisulfit (etwa 2 Äquival.) in 2 ccm Wasser und Tierkohle aufgekocht und filtriert. Über Nacht krystallisieren 0.626 g glänzende rhombische Tafeln oder 6-eckige Blättchen, die mit wenig Wasser, dann mit 80-proz. Alkohol gewaschen wurden. Bei 100° keine Gewichtsabnahme, bei 150° geringe Zersetzung unter Verfärbung.

$C_9H_7O_5N_2SNa$ (278.1). Ber. C 38.84, H 2.54, Na 8.27. Gef. C 38.11, H 3.04, Na 7.88.

Kondensation mit Methon (Dimethyldihydroresorcin): Kocht man 2.0 g 2-Oxychinoxalin-3-aldehyd-hydrat und 3.0 g Methon in 45 ccm absol. Alkohol, so gehen beide Stoffe schnell in Lösung. Das primäre Kondensationsprodukt scheidet sich ohne Animpfen auch nach mehrstdg. Kochen nicht aus. Fügt man von Anfang an 5 ccm Wasser zu, so setzte die Krystallisation auf Anreiben schon nach 10 Min. Kochen ein. Nach weiteren 5 Min. Kochen hatte sich bereits die maximale Menge des Aldomedons X abgeschieden: 2.1 g rhombische oder 6-eckige Blättchen, die bei 215—217° unter Zers. schmolzen. Beim Aufbewahren der Mutterlauge fielen noch 0.2 g.

Durch längeres Kochen wird die Ausbeute nicht erhöht. Gesamtausb. etwa 70% d. Theorie. Das Rohprodukt ist meist schon analysenrein. In absol. Alkohol fast unlöslich, wird auch durch stundenlanges Kochen damit nicht verändert. Läßt sich aus wasserhaltigem *n*-Propanol umkrystallisieren. 0.3 g in einem siedenden Gemisch von 12 ccm *n*-Propanol und 1 ccm Wasser ergaben beim Abkühlen aber nur 0.1 g stäbchenartige Blättchen.

$C_{25}H_{28}O_5N_2$ (426.2). Ber. C 68.77, H 6.47, N 6.42. Gef. C 68.41, H 6.90, N 5.92.

Das Aldomedon X löst sich schnell beim Kochen mit 50-proz. Essigsäure, doch krystallisieren bald Stäbchen des essigsauren Salzes der Anhydro-Verbindung XI (oder XII?) aus. Mehr davon erhält man durch Lösen des Aldomedons in der 10-fachen Menge Eisessig und langsames Zutropfen des gleichen Vol. Wasser unter Rühren. Schon nach Zusatz eines Bruchteils der erforderlichen Wassermenge beginnt die Krystallisation dünner Stäbchen. Beim Abkühlen fallen rhombische Blättchen. Zur Reinigung fällt man noch einmal mit den 20-fachen Mengen Eisessig und Wasser um. Höchster Schmp. 319—321° unter Zersetzung. Verliert bei 100° nicht an Gewicht, wohl aber bei 160°/20 mm über P_2O_5 .

$C_{25}H_{26}O_4N_2 + \frac{1}{2}CH_3 \cdot CO_2H$ (448.2). Ber. C 69.61, H 6.30, N 6.25, Essigsäure 6.74.
Gef. „ 69.30, „ 6.43, „ 6.32, „ 6.96.

Bei der Acetylbestimmung nach Kuhn-Roth wird zuviel Acetyl gefunden, da auch die Muttersubstanz geringe Mengen flüchtiger Säuren liefert. Bringt man dafür eine Korrektur an, so erhält man stimmende Werte.

52.90 mg Essigsäure-Verbindung von XI: 2.09 ccm 0.0321-*n*. NaOH.

50.2 mg XI: 0.22 ccm 0.0321-*n*. NaOH (Blindwert).

Also Verbrauch im Hauptversuch durch Essigsäure: 1.87 ccm 0.0321-*n*. NaOH = 4.88% Acetyl. — Ber. 4.80% Acetyl. Für die Bestimmung des Blindwertes wurde ein Präparat von XI benutzt, das aus dem Pyridinsalz durch Trocknung gewonnen worden war.

Löst man die Essigsäure-Verbindung von XI in der 5-fachen Menge heißem Pyridin und fügt dann auf dem Wasserbad langsam die 10-fache Menge Wasser (bezogen auf XI) hinzu, so scheidet sich beim langsamen Abkühlen ein derbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in prächtig

ausgebildeten Rhomboedern erscheint. Das Pyridinsalz schmilzt gleichfalls bei etwa 317° unter Zersetzung. Es erleidet bei 100° noch keinen Gewichtsverlust.

$2C_{25}H_{26}O_4N_2 \cdot C_5H_5N + H_2O$ (933.5). Ber. C 70.70, H 6.37, N 7.50, Pyr. + H_2O 10.39.
Gef. „ 71.33, „ 6.51, „ 7.62, „ 10.48.

Zur Darstellung des reinen Anhydrids XI werden 0.5 g der Essigsäure-Verbindung in 5 ccm Wasser und 0.5 ccm 11-*n*. Ammoniak gelöst. Nach Behandlung mit Kohle und Filtrieren leitet man auf dem Wasserbad Kohlen-säure ein, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, und saugt noch heiß die weißen, haarfeinen Nadeln ab. Läßt man im CO_2 -Strom abkühlen, oder will man vor dem Einleiten der CO_2 den NH_3 -Überschuß durch Einengen auf dem Wasserbad vertreiben, so fallen bräunlich-gelbliche Stäbchen eines Ammoniak-Adduktes aus. Das reine Anhydrid schmilzt unscharf von 309 bis 317° unter Zersetzung.

$C_{25}H_{26}O_4N_2 + 3H_2O$ (472.2). Ber. H_2O 11.44. Gef. H_2O 10.8.

$C_{25}H_{26}O_4N_2$ (418.2). Ber. C 71.74, H 6.27, N 6.70. Gef. C 71.32, H 6.47, N 7.07.

Das Pyridinsalz läßt sich durch Wegkochen des Pyridins mit einem Überschuß von *n*-NaOH und Neutralisation mit dem genau gleichen Volumen *n*-HCl gleichfalls in XI überführen.

Anil des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds: Zu einer Lösung von 0.5 g Aldehyd-hydrat in 15 ccm Alkohol gibt man 0.27 g Anilin und verdünnt vorsichtig bis zur Trübung mit Wasser. Darauf scheidet sich das Anilinsalz des Anils fast quantitativ ab. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester schmelzen die citronengelben Prismen bei 158—159°. Bei 100° im Vak. über P_2O_5 wird das salzartig gebundene Anilin abgegeben. Das getrocknete und aus Essigester umkrystallisierte Anil schmilzt bei 216°.

$C_{15}H_{11}ON_3 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ (342.1). Ber. $C_6H_5 \cdot NH_2$ 27.18. Gef. $C_6H_5 \cdot NH_2$ 27.7.

$C_{15}H_{11}ON_3$ (249.1). Ber. C 72.26, H 4.45, N 16.87. Gef. C 72.37, H 4.50, N 17.09.

[2-Oxy-chinoxaly1-(3)]-bis-[dimethylamino-phenyl]-methan (XIV): 1.3 g 2-Oxy-chinoxalin-aldehyd-hydrat (5 MM) wurden in einem heißen Gemisch von je 10 ccm Wasser und Alkohol gelöst und mit 1.8 ccm (15 MM) Dimethylanilin gekocht. Nach 2—6½ Stdn. hatten sich knapp 0.3 g hellgelbe Nadeln abgeschieden, die sich nach weiteren 2½ Stdn. nicht mehr zu vermehren schienen. Schmp. 282—283° unter Bräunung nach Sintern von 270°.

$C_{25}H_{26}ON_4$ (398.3). Ber. C 75.32, H 6.58, N 14.07. Gef. C 75.26, H 6.73, N 14.32.

Die Verbindung ist auch in heißen Alkoholen sehr schwer löslich, am besten in *n*-Butanol, unlöslich in Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in kaltem Eisessig oder 50-proz. Essigsäure. In diesen beiden Mitteln löst sie sich aber beim Kochen unter intensiver Grünfärbung und scheidet sich dann beim Abkühlen nicht wieder aus. Sie löst sich nicht in *n*-Natronlauge, wohl aber fast farblos in alkohol. Natronlauge. Die fast farblose Lösung in verd. Salzsäure bleibt im Gegensatz zur essigsäuren Lösung beim Kochen unverändert.

Oxim des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds: Zu einer siedenden Lösung von 1.3 g 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd-hydrat in 25 ccm Wasser läßt man im Laufe von 10 Min. eine Lösung von 0.4 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 15 ccm Wasser zutropfen: Flaumfederartige Nadelbüschel. Kippt man dagegen beide Lösungen ohne Vorsichtsmaßnahmen zu-

sammen, so fällt das Oxim so feinkörnig aus, daß es sich kaum absaugen läßt. Zur Reinigung löst man in verd. Natronlauge und fällt bei 100° mit CO₂. Hellgelbe Nadeln ohne Krystallwasser, die von 245° an sintern und bei 265° unter Zers. schmelzen.

C₉H₇O₂N₃ (189.1). Ber. C 57.11, H 3.73. Gef. C 57.40, H 3.78.

Hydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds: Eine filtrierte Lösung von 0.4 g 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd-hydrat in 10 ccm Alkohol läßt man unter Rühren zu einer siedenden Mischung von 0.3 ccm Hydrazinhydrat, 10 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser zutropfen. Die Lösung bleibt auch bei weiterem, 10 Min. langem Erhitzen klar. Beim Abkühlen krystallisieren 0.3 g kurzer hellgelber Nadeln, die nach Sintern von 215° an bei 222° bis 223° unter Zers. schmelzen. Das Hydrazon gibt ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes Natriumsalz; leicht löslich in heißem Wasser, aber daraus meist nicht wieder krystallisiert zurückzugewinnen. Auch das Hydrazon selbst läßt sich daraus nicht wieder krystallisiert abscheiden. Umkrystallisieren aus organ. Lösungsmitteln hat meist ebensowenig Erfolg. Zur Analyse kam ein sorgfältig hergestelltes Rohprodukt.

C₉H₈ON₄ (188.1). Ber. C 57.42, H 4.29. Gef. C 57.69, H 4.47.

Aldazin-hydrat des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (VIII): In eine Lösung von 0.3 g 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd-hydrat in 10 ccm siedendem Alkohol trägt man 0.2 g des vorstehend beschriebenen Hydrazons ein und kocht 1 Stunde. Das Hydrazon geht allmählich in Lösung, gleichzeitig krystallisiert das Aldazinhydrat in grünstichig gelben Wäzchen aus. Es beginnt bei 246° zu sintern und schmilzt bei 253° (Gasentwicklung). Alle Versuche, diese Verbindung besser krystallisiert zu erhalten, sind gescheitert. Daher diente auch hier zur Analyse ein Rohprodukt, das aus reinsten Ausgangsmaterialien bereitet worden war. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. Daher können Reste der Ausgangsmaterialien durch Auskochen mit Alkohol leicht entfernt werden. Erst bei 150° geringer Gewichtsverlust, der offenbar auf eine langsame Zersetzung zurückzuführen ist. Die Elemente des Wassers sind also chemisch gebunden.

C₁₈H₁₄O₃N₆ (362.2). Ber. C 59.64, H 3.89. Gef. C 59.25, H 4.09.

Die Darstellung des Aldazin-hydrats kann auch so erfolgen, daß man in eine Lösung des Aldehyds etwas weniger als die berechnete Menge Hydrazinhydrat-Lösung eintropfen läßt. Das Ausgangsmaterial muß aber sehr rein sein, sonst fällt VIII dunkelbraun und amorph aus.

Beim Übergießen mit *n*-Natronlauge färbt sich das Aldazin-hydrat rot, ohne merkliche Auflösung. Viel leichter löst es sich in heißer 0.5-*n*.Kalilauge und scheidet sich aus konzentrierteren Lösungen in der Wärme als Haufwerk feiner gebogener roter Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in der Kälte in orangeroten rhombischen Blättchen ab, in die auch die dunkleren Nadeln unter der Mutterlauge allmählich übergehen. Umgekehrt lassen sich die Blättchen durch erneutes Umkrystallisieren in die Nadeln umwandeln. Beide Formen stellen Dikaliumsalze dar, sind aber schwer rein darstellbar, da sie beim Auswaschen merkliche Hydrolyse erleiden. Daher schwankt auch der Krystallwassergehalt zwischen 5 und 7 Mol. Beim Trocknen (115°) zerfallen die Krystalle zu einem tiefroten Pulver, aus dem man durch Umkrystallisieren aus verd. Kalilauge beide Krystallarten zurückgewinnen kann. Das getrocknete Salz ist hygroskopisch, nimmt aber weniger als 1H₂O wieder auf.

$C_{18}H_{12}O_3N_6K_2 + 5H_2O$ (528.4). Ber. H_2O 17.05. Gef. H_2O 17.94, 21.88.

$C_{18}H_{12}O_3N_6K_2 - 7H_2O$ (564.4). Ber. H_2O 22.34. Gef. H_2O 21.82.

$C_{18}H_{12}O_3N_6K_2$ (438.3). Ber. K 17.84. Gef. K 16.51, 15.80, 16.94.

Beim Kochen mit Acetanhydrid geht das getrocknete Salz allmählich unter Braunfärbung in Lösung. Das Reaktionsprodukt blieb amorph.

Phenylhydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (VI): Dieses existiert in 2 Formen. Aus siedendem Eisessig krystallisieren beim langsamen Abkühlen derbe, dunkelrote Prismen vom Schmp. 282° (Hauptmenge), während aus den Mutterlaugen mit Wasser feine orangerote Nadeln vom Schmp. 278° fallen. Die Mischung beider Präparate zeigte keine Schmp.-Erniedrigung. Ihre Entstehung hängt lediglich von den Krystallisationsbedingungen, insbesondere der Krystallisationsgeschwindigkeit ab. Beide Formen lassen sich daher leicht ineinander umwandeln.

Zur Herstellung des Natriumsalzes wurden 0.264 g Phenylhydrazon in 4 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 6 ccm *n*-Natronlauge heiß gelöst. Beim Abkühlen orangegelbe Blättchen mit 1 Mol. H_2O . Nachwaschen mit Alkohol.

$C_{15}H_{11}ON_4Na + H_2O$ (304.1). Ber. H_2O 5.92, Na 7.56. Gef. H_2O 5.87, Na 7.29.

Das analog bereitete Kaliumsalz schied sich in orangeroten Stäbchen mit $\frac{1}{2}H_2O$ ab.

$C_{15}H_{11}ON_4K - \frac{1}{2}H_2O$ (311.2). Ber. H_2O 2.89, K 12.57. Gef. H_2O 2.70, K 12.69.

2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd- α -acetyl-phenylhydrazon (Va):

a) Aus VI: 0.5 g Phenylhydrazon VI wurden mit je 5 ccm Pyridin und Acetanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die in der Kälte abgeschiedene orangefarbige Krystallmasse wurde abgesaugt und nochmals mit den gleichen Mengen Pyridin und Acetanhydrid 2 Stdn. gekocht. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0.4 g hellgelbe, fadenartige Nadeln vom Schmp. 284° .

b) Aus IIb: Eine Lösung von 0.17 g Aldehyd IIb in 5 ccm Alkohol wurde mit einer alkohol. Lösung von 0.15 g α -Acetyl-phenylhydrazin versetzt. Erst auf Zusatz eines Tropfens 50-proz. Essigsäure begann die Abscheidung von Va. Es erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp. und allen anderen Eigenschaften als identisch mit dem unter a) beschriebenen Stoff.

$C_{17}H_{14}O_2N_4$ (306.1). Ber. C 66.65, H 4.59, N 18.30, CO_2CH_3 14.05.

Gef. „ 66.65, „ 4.74, „ 18.37, „ 14.16.

Die Acetyl-Gruppe wird nach Kuhn und Roth schon unter den Bedingungen der *O*-Acetyl-Bestimmung quantitativ abgespalten. Va löst sich in der berechneten Menge *n*-KOH nur zum Teil mit citronengelber Farbe. Aus dieser kalt bereiteten Lösung kann es durch CO_2 unverändert wieder ausgefällt werden. Zur völligen Lösung in der Kälte sind 16 Mol. KOH in Form von $n/_{10}$ -Kalilauge erforderlich. Dabei tritt aber schon teilweise Verseifung ein, die beim Kochen in kurzer Zeit vollständig erfolgt.

Methylphenylhydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (Vb): Eine heiße Lösung von 1.7 g Aldehyd in 80 ccm Wasser wurde mit einer verd. essigsäuren Lösung von 1.2 g *asymm.* Methylphenylhydrazin versetzt. Die alsbald ausgefallenen gelben Nadeln schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 250° .

$C_{16}H_{14}ON_4$ (278.2). Ber. C 69.03, H 5.07, N 20.15. Gef. C 69.05, H 5.23, N 20.55.