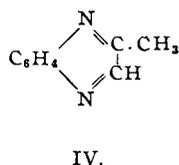
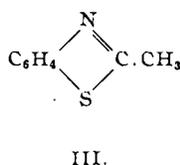
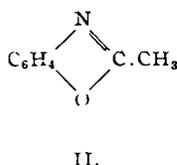
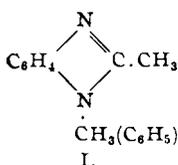


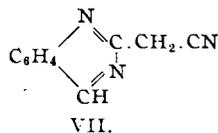
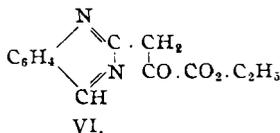
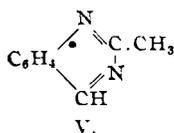
## 191. Walther Borsche und Wilhelm Doeller: Über Chinazolyl-(2)-brenztraubensäureäthylester.

[Aus dem Organ.-chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 9. Oktober 1943.)

Nach früheren Beobachtungen von uns lassen sich 1,2-Dimethyl-benzimidazol und 2-Methyl-1-phenyl-benzimidazol (I) nur sehr schwer mit Oxal-ester zu den entsprechenden Brenztraubensäureestern kondensieren, dagegen 2-Methyl-benzoxazol (II) und 2-Methyl-benzothiazol (III) auf der einen, 2-Methyl-chinoxalin (IV) auf der andern Seite unter denselben Bedingungen ähnlich leicht wie Chinaldin<sup>1)</sup>.



Wir haben deshalb auch noch 2-Methyl-chinazolin (V) der Einwirkung von Oxal-ester und Kaliumäthylat unterworfen und dabei reichlich Chinazolyl-(2)-brenztraubensäureäthylester (VI) erhalten.



Im 2-Methyl-chinazolin ist das Methyl-tragende Kohlenstoffatom ebenso unmittelbar mit den beiden Ring-Stickstoffatomen verbunden wie in der 2-Methyl-benzimidazolen. Wenn sein Methyl trotzdem glatt mit Oxal-ester reagiert, so beweist das, daß die Reaktionsträgheit des Methyls in den 2-Methyl-benzimidazolen (I) nicht durch diesen Umstand bedingt ist. Sie ist aber auch nicht einfach darauf zurückzuführen, daß die Atomgruppierung  $\cdot\text{N}:\text{C}(\cdot\text{CH}_3):\text{N}$ : einmal in einen sechsgliedrigen, das andere Mal in einen fünfgliedrigen Ring eingebaut ist, — gerade am fünfgliedrigen Oxazol- oder Thiazolring sind die Methyl- besonders reaktionsfähig — sondern auf die Unterschiede im Feinbau der einzelnen Ringsysteme, der offenbar im Imidazolring für die Aktivierung des 2-ständigen Methyls weniger günstig ist als in den beiden anderen Fünferingen.

Das 2-Methyl-chinazolin für unsere Versuche haben wir wie üblich aus 2-Acetamino-benzaldehyd gewonnen<sup>2)</sup>. Chinazolyl-(2)-brenztraubensäureäthylester (VI) entsteht daraus in einer Ausbeute von etwa 60% d. Theorie. In seinen Reaktionen unterscheidet er sich von dem isomeren Chinoxalyl-(2)-brenztraubensäureester, soweit wir feststellen konnten, nur insofern, als er weder ein Pikrat noch ein Jodmethylat bildet<sup>3)</sup>. Auch das

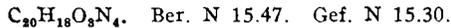
<sup>1)</sup> A. 537, 53 [1938].

<sup>2)</sup> Leider läßt er sich nicht durch das viel leichter zugängliche 2-Acetamino-benzaldehyd-*p*-toluidin ersetzen, da letzteres beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak nicht cyclisiert, sondern nur entacetyliert wird.

<sup>3)</sup> Daraus schließen wir auf 4-Stellung des Methyls im Chinoxalyl-(2)-brenztraubensäureester-jodmethylat.

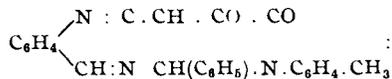


*p*-Tolyl-hydrizon: Darstellung wie vorher mit 0.4 g *p*-Tolyl-diazoniumchlorid. Es setzt sich aus Chloroform + Alkohol in dunkelgelben Nadeln ab und schmilzt unter Zersetzung bei 165°.

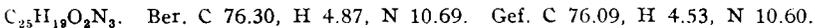


Ketopyrrolidone aus Chinazolyl-(2)-brenztraubensäureester.

1-[*p*-Tolyl]-2-phenyl-3-[chinazolyl-(2)]-4.5-dioxo-pyrrolidin



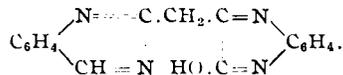
Der Stoff fällt allmählich als orangefarbenes Pulver (0.35 g) aus, wenn man 0.61 g des Esters in 15 ccm Alkohol 24 Stdn. mit 0.3 g Benzaldehyd und 0.27 g *p*-Toluidin kocht. Aus Xylol zusammengeballte, winzige Nadelchen, die sich bei 280° verflüssigen und zersetzen.



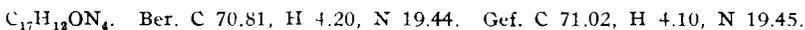
Ersetzt man das Toluidin durch  $\beta$ -Naphthylamin, so entsteht 2-Phenyl-1-[naphthyl-(2)]-3-[chinazolyl-(2)]-4.5-dioxo-pyrrolidin, das aus Nitrobenzol in rotgelben Nadelchen vom Zersp. 303° herauskommt.



[Chinazolyl-(2)]-[3-oxy-chinazolyl-(2)]-methan,

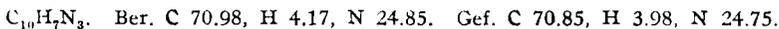


0.61 g des Esters werden mit 0.3 g *o*-Phenylendiamin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 140° erhitzt. Dabei entsteht ein lockeres, hellbraunes Pulver, das mit 10 ccm Alkohol ausgekocht und danach aus Pyridin in gelbbraunen, um 315° schmelzenden Nadelchen (0.64 g) erhalten wird.



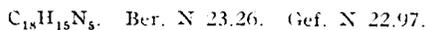
Chinazolyl-(2)-acetonitril (VII).

Wenn man 2.6 g des Chinazolyl-brenztraubensäureester-oxims mit 20 ccm 2-*n*. NaOH 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten 20 ccm 2-*n*. HCl hinzufügt, fällt Chinazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim als gelbes Pulver aus (2.1 g), das sich um 100° zersetzt. Es wird danach im Hochvak. destilliert. Das Destillat erstarrt schnell. Nach mehrfachem Umlösen aus Ligroin stark glänzende gelbe Nadeln vom Schnmp. 100–103°.



Abkömmlinge des Chinazolyl-(2)-acetonitrils.

4-Dimethylamino-anil des Chinazolyl-(2)-glyoxylsäure-nitrils: Aus 0.17 g des Nitrils (0.001 Mol) in 5 ccm Methanol durch 1-stdg. Kochen mit 0.15 g 4-Nitroso-dimethylanilin. Dabei fällt das Nitril in dünnen roten Prismen mit metallisch glänzender Oberfläche aus. Ausb. 0.16 g. Schnmp. 232–233°.



*p*-Tolyl-hydrazon des [Chinazolyl-(2)]-glyoxyssäurenitrils: Aus 0.17 g des Nitrils durch Kuppelung mit der äquimolekularen Menge *p*-Tolyl-diazoniumchlorid in essigsaurer Lösung. Ausb. nach 2-tägigem Aufbewahren im Kühlschrank etwa 75% d. Th. Aus Chloroform → Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 233°.

$C_{17}H_{13}N_6$ . Ber. N 24.39. Gef. N 24.50.

$\alpha$ -[Chinazolyl-(2)]-zimtsäurenitril: Es scheidet sich in glitzernden Kryställchen ab, wenn man 0.17 g des Acetonitrils in 3 ccm piperidin-haltigem Alkohol mit 0.12 g Benzaldehyd 1 Stde. kocht. Aus Essigester blaßgelbe Nadelchen. Schmp. 198—199°. Ausb. 0.18 g.

$C_{17}H_{11}N_3$ . Ber. N 16.34. Gef. N 16.46.

$\alpha$ -[Chinazolyl-(2)]-4-methoxy-zimtsäurenitril entsteht ebenso leicht aus Chinazolyl-acetonitril und Anisaldehyd und bildet nach dem Umlösen aus Essigester dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 173—174°.

$C_{18}H_{13}ON_3$ . Ber. N 14.63. Gef. N 14.89.

## 192. Alfred Pongratz und Kurt Scholtis: Zur Kenntnis der Theorie der katalytischen Oxydation in der Gasphase.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1943.)

Aus früheren Untersuchungen wurde gefolgert<sup>1)</sup>, daß die Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure über mehrere Zwischenstufen abläuft und daß intermediäre Bildung lackartiger Systeme zwischen Oxynaphthochinonen und mehr oder weniger an Sauerstoff verarmten Katalysatoroberflächen stattfindet.

Bezüglich der Naphthalinderivate ergab sich die Regel, daß die  $\beta$ -substituierten Kerne gegen die oxydative Aufspaltung widerstandsfähiger sind, als die  $\alpha$ -substituierten.

Weiterhin wurden die Katalysatoren untersucht, Veränderungen der Kristallstruktur röntgenographisch festgehalten und die stofflichen Wandlungen der in Pulverform verwendeten Kontakte analytisch überprüft. Es ist bekannt, daß als Oxydationskatalysatoren brauchbare Stoffe wie Molybdäntrioxyd oder Vanadinpentoxyd in Abwesenheit von Luftsauerstoff durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen teilweise Reduktionen erleiden. C. B. Byrnes<sup>2)</sup> gründete darauf ein Verfahren zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid durch Überleiten der Dämpfe von Naphthalin über Molybdäntrioxyd bei erhöhter Temperatur. W. Schreiber<sup>3)</sup> reduzierte auf diese Weise Vanadinpentoxyd mit Hilfe von Naphthalindampf in indifferenten Atmosphäre bei erhöhter Temperatur, angeblich bis zu Vanadintetroxyd ( $V_2O_4$ ).

Wir selbst haben uns mit diesen Reduktionen von Vanadinpentoxyd in indifferenten Atmosphäre durch Naphthalin eingehend beschäftigt und durch Veränderung der Versuchsbedingungen unterschiedliche Reduktionswirkungen erzielt. Äußerlich sind sich die reduzierten, schwarzen bis schwarzblauen

<sup>1)</sup> A. Pongratz u. Mitarb., *Angew. Chemie* **54**, 22 [1941].

<sup>2)</sup> Amer. Pat. 1836325 (C. 1932 II, 1689).

<sup>3)</sup> Martin Kröger, *Grenzflächenkatalyse*, S. 304 usw., S. Hirzel, Leipzig 1933.