

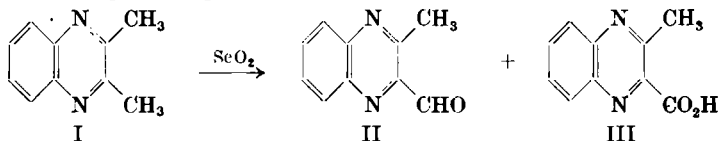
69. Muvaffak Seyhan: Notiz über die Oxydation von 2,3-Dimethyl-chinoxalin mit Selendioxyd

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 15. Februar 1951)

Es wird die Darstellung des 3-Methyl-chinoxalin-aldehyds-(2) und der entsprechenden Carbonsäure beschrieben.

Chinaldin läßt sich mit Selendioxyd in 45-proz. Ausbeute zu Chinolin-aldehyd-(2) oxydieren¹⁾. Es war zu vermuten, daß 2,3-Dimethyl-chinoxalin (I) den entsprechenden Dialdehyd liefern würde, wenn man es unter ähnlichen Versuchsbedingungen der Oxydation mit Selendioxyd unterwirft²⁾.

Das 2,3-Dimethyl-chinoxalin vom Schmp. 84° ließ sich durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Diacetyl in quantitativer Ausbeute darstellen. Sein Oxydationsprodukt mit Selendioxyd³⁾ lieferte bei der Wasserdampfdestillation farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°. Sie erwiesen sich wider Erwarten als 3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2) (II). Sein *p*-Nitro-phenylhydrazon bildete dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 250°. Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstand wurde die 3-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) (III) vom Schmp. 172° gewonnen.



Beschreibung der Versuche⁴⁾

3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2): In eine Lösung von 1,3 g 2,3-Dimethyl-chinoxalin in 25 ccm *m*-Xylol wurden bei einer Ölbadtemperatur von 90° unter Rückfluß und gutem Umschütteln nach und nach 2,0 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd eingetragen. Während des Eintragens wurde die Temperatur des Ölbadens erhöht und zum Schluß 1½ Stdn. bei 125–130° gehalten. Die von metallischem Selen abfiltrierte dunkelrote Lösung wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zunächst das *m*-Xylol überging und dann langsamer der Aldehyd, der in prachtvollen, farblosen Kristallen bereits im Kühler auskristallisierte. Er kann aus 70-proz. Alkohol umkristallisiert werden; Schmp. 138°. Sein *p*-Nitro-phenylhydrazon bildet dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 250°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ (307,3) Ber. N 22,79 Gef. N 23,10

3-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2): Der nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt⁵⁾. Die wäbr. Schicht wurde dann unter Zusatz von etwas Tierkohle eingeeengt und abfiltriert. Nach dem Erkalten schieden sich weiße Kristalle aus. Schmp. 172° (aus Wasser); Ausb. 0,2 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (188,2) Ber. N 14,88 Gef. N 14,51

¹⁾ M. Seyhan, Dissertat. Basel [1949]; vergl. auch H. Kaplan, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2655 [1941].

²⁾ Die Oxydation von 2,3-Dimethyl-chinoxalin mit Kaliumpermanganat führt unter Ringaufspaltung zur 2,3-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(5,6) (S. Gabriel u. A. Sonn, B. **40**, 4854 [1907]). ³⁾ S. Gabriel u. A. Sonn, B. **40**, 4852 [1907].

⁴⁾ Z. Tl. mitbearh. von S. A van; die Analysen wurden von Frln. Dr. Lotte Loewe ausgeführt.

⁵⁾ Zusatz bei der Korrektur (8. 5. 1951): Bei einem größeren Ansatz konnte aus der äther. Schicht eine geringe Menge Chinoxalin-dialdehyd-(2,3) isoliert werden. Sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildet gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 279° (Zers.) $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_{10}$ (546,3) Ber. N 25,64 Gef. N 25,58