

## GÜNTER HENSEKE und WALTRAUT LEMKE

Heterocyclische Verbindungen, II<sup>1)</sup>

## Über höherkondensierte Chinoxaline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 14. Oktober 1957)

Die Kondensation von D-Glucoson oder geeigneten Osonderivaten mit 1,2-Diamino-naphthalin führt unter bestimmten Bedingungen zu einheitlichen Verbindungen oder zu einem Gemisch der angular anellierten 2- bzw. 3-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5,6-benzo-chinoxaline. Eine Zuordnung der Isomeren zu den möglichen Strukturformeln konnte wahrscheinlich gemacht werden. Durch Umsetzung von 2,3-Diamino-naphthalin und 2,3-Diamino-phenazin mit den genannten Zuckerderivaten wurden das linear anellierte 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-6,7-benzo-chinoxalin und das 2'-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2,3-chinoxalin] erhalten. Mit Isatin setzt sich das 1,2-Diamino-naphthalin zu *N,N'*-[2-Oxo-indolinyliiden-(3)]-naphthylendiamin-(1,2), mit 2,3-Diamino-naphthalin zu [(Benzo-1''.2'':6,7)-(indolo-2'.3':2,3)-chinoxalin] um. Die genannten Tetrahydroxybutyl-benzo- und Tetrahydroxybutyl-chinoxalino-chinoxaline wurden oxydativ zu den entsprechenden Carbonsäuren und Aldehyden abgebaut.

In der Literatur sind bisher nur Kondensationen von Zuckern oder geeigneten Zuckerderivaten mit verschieden substituierten *o*-Phenylendiaminen und *o*-Diaminopyrimidinen beschrieben. Über Umsetzungen von höher anellierten *o*-Diaminen mit Zuckerderivaten liegen keine Mitteilungen vor. Die bisher bekannten 2-Polyhydroxyalkyl-chinoxaline sind im Gegensatz zu den 2-Polyhydroxyalkyl-benzimidazolen durch eine ausgeprägte Reaktionsfähigkeit der Zuckerseitenkette gekennzeichnet. Es erschien deshalb lohnend, ähnliche Substanzen mit höherem Anellierungsgrad herzustellen und zu untersuchen, wie sich deren chemische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Art und dem Grad der Anellierung ändern.

## DARSTELLUNG VON 5,6-BENZO-CHINOXALIN-DERIVATEN

Die Kondensation von 1,2-Diamino-naphthalin (I) mit unsymmetrisch substituierten *o*-Dicarbonylverbindungen (II) kann zur Bildung von zwei isomeren Produkten führen<sup>2)</sup>, die sich durch Stellung der Substituenten im Pyrazinring unterscheiden (III und IV).

Setzt man 1,2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid mit D-Fructoson-methylphenylhydrazon-(1) oder D-Fructosonlösung bei  $p_H$  3–4 um, so erhält man ausschließlich

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. HENSEKE und H. G. PATZWALDT, Chem. Ber. **89**, 2904 [1956]. Vgl. W. LEMKE, geb. DOSE, Diplomarb., Univ. Greifswald 1956. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Rostock am 23. Mai 1957.

<sup>2)</sup> O. FISCHER und H. STRAUSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 400 [1908]; vgl. auch P. MATTHES, ebenda **23**, 1329 [1890]; O. FISCHER und F. RÖMER, ebenda **41**, 2350 [1908].

das in farblosen Nadeln kristallisierende Isomere IVa<sup>3)</sup> vom Schmp. 183° (Zers.). Eine verdünnte wäßrige oder alkoholische Lösung der Substanz zeigt unter der UV-Lampe eine blauviolette Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure erfolgt Lösung mit roter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht<sup>\*</sup>). Kondensiert man dagegen 1,2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid oder -sulfat mit *p*-Tolyl-D-isoglucosamin bei Gegenwart von Hydrazinhydrat<sup>4)</sup>, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das Gemisch der Isomeren. In der Hauptsache bildet sich auch hier die Verbindung vom Zers.-P. 183°, daneben in etwa 30-proz. Ausbeute das ebenfalls farblose Isomere (IIIa) vom Zers.-P. 231°. Bei der Acetylierung ergab nur die Verbindung IVa eine in farblosen Stäbchen kristallisierende Tetraacetylverbindung, während das Acetylprodukt von IIIa nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Oxydation der Tetrahydroxybutyl-Derivate IIIa und IVa mit Kaliumpermanganat oder besser mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung<sup>5)</sup> liefert die 5,6-Benzo-chinoxalin-carbonsäuren IIIb und IVb. Die schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 234° bzw. 185°, und zwar liefert das höherschmelzende Tetrahydroxybutyl-Derivat (IIIa) auch die höherschmelzende Säure IIIb. Beide Verbindungen bilden farblose, kristallisierte Natriumsalze. Die Säuren lassen sich i. Vak. bei Temperaturen wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt sublimieren.

Bei Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel muß ein größerer Überschuß vermieden werden, da sonst die Ausbeuten erheblich absinken. Wahrscheinlich treten Ringsprengungen ein in Analogie zur Darstellung der Pyrazin-tetracarbonsäure-(2,3,5,6) aus Chinoxalin-dicarbonsäure-(2,3)<sup>6)</sup> und der Chinoxalindicarbonsäure-(2,3) aus Phenazin<sup>7)</sup>. Um eine eindeutige Zuordnung der Isomeren zu den Formelbildern III und IV auf experimentellem Wege vornehmen zu können, wurde versucht, die 5,6-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2) (IIIb) aus 1-Benzolazo-2-amino-naphthalin durch Umsetzung mit Brenztraubensäure zu erhalten. Die Nacharbeitung des CRIPPASchen Versuches<sup>8)</sup>, auch unter veränderten Bedingungen und mit Brenztraubensäure-äthylester oder Methylglyoxal an Stelle von Brenztraubensäure, führte nicht zum Erfolg. Statt dessen wurde bei der Umsetzung von I mit Methylglyoxal auf Zusatz von Phenylhydrazin zu dem Reaktionsgemisch eine in roten Nadeln kristallisierende Verbindung erhalten, die sich aber mit den zum Vergleich hergestellten 5,6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)- bzw. -(3)-phenylhydrazonen III d und IV d als nicht identisch erwies.

Zu demselben Zwecke wurden die Tetrahydroxybutyl-Derivate IIIa und IVa mit Kaliumperjodat<sup>9)</sup> oxydativ zu den 5,6-Benzo-chinoxalin-aldehyden-(2) und -(3) (IIIc und IVc) abgebaut. Auch hier gehört zu der höherschmelzenden Ausgangssubstanz

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu O. KÜHLING, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2366, 3032 [1891]; R. KUHN und A. H. COOK, ebenda **70**, 761 [1937].

<sup>\*</sup>) Diese Farbreaktion und die blaue Fluoreszenz sind für 5,6-Benzo-chinoxaline charakteristisch.

<sup>4)</sup> F. WEYGAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1259 [1940].

<sup>5)</sup> K. MAURER und B. BOETTGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1383 [1938].

<sup>6)</sup> F. D. CHATTAWEY und W. G. HUMPHREY, J. chem. Soc. [London] **1929**, 645.

<sup>7)</sup> Z. V. PUSHKAREVA und G. I. AGIBALOVA, J. gen. Chem. [USSR] **8**, 151 [1938]; zit. nach C. A. **32**, 5404 [1938].

<sup>8)</sup> G. B. CRIPPA, T. CESSI und G. PERRONCITO, Gazz. chim. ital. **63**, 251 [1933].

<sup>9)</sup> A. MÜLLER und I. VARGA, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1993 [1939].



Der gleiche Aldehyd IVc geht unter der Einwirkung von Kaliumcyanid spontan in das orangerote 5.6-Benzo-chinoxaloin-(3) (V) über. Beim Erhitzen in Dimethylformamid wird die Verbindung zum gelben 5.6-Benzo-chinoxalil-(3) (Va) dehydriert. Die tiefere Farbe des Chinoxaloins (V) im Vergleich zum Chinoxalil (Va) ist wahrscheinlich auf eine Endiolstruktur zurückzuführen, die durch eine doppelte Chelatringbildung zwischen den beiden Hydroxygruppen und den benachbarten Ringstickstoffatomen stabilisiert wird<sup>10)</sup>.

Die experimentellen Befunde erlauben keine eindeutige Zuordnung der beschriebenen isomeren Verbindungen zu den möglichen Strukturformeln. Dagegen führen theoretische Überlegungen zu folgendem Ergebnis:

Die Tatsache, daß bei der Kondensation des 1.2-Diamino-naphthalins mit Osonhydrazon bzw. Osonlösung ausschließlich das niedrigerschmelzende isomere Tetrahydroxybutyl-Derivat gebildet wird, kann nur so gedeutet werden, daß jeweils eine Amino- und eine Ketogruppe bevorzugt miteinander reagieren. Da der erste Schritt einer Kondensation zwischen Amino- und Ketogruppe in der Einlagerung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die Elektronenlücke der aufgerichteten Carbonylgruppe besteht, wird diejenige Aminogruppe, welche über die größte Elektronendichte verfügt und damit die stärkere Basizität aufweist, am reaktionsfähigsten sein. Bisher ist über die Basizität der einzelnen Aminogruppen im 1.2-Diamino-naphthalin nichts bekannt. Es sind jedoch Messungen der Dissoziationskonstanten von substituierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylaminen durchgeführt worden<sup>11)</sup>, von denen einige in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tab. 1. Dissoziationskonstanten einiger Naphthalinderivate

Substituent	$pK_a$	$t^\circ C$	Substituent	$pK_a$	$t^\circ C$
—NH <sub>2</sub> -(1)	3.92	25	—NH <sub>2</sub> -(2)	4.11	25
—NH <sub>2</sub> -(1), —NO <sub>2</sub> -(2)	—1.6	20	—NH <sub>2</sub> -(2), —NO <sub>2</sub> -(1)	—1.0	20
—NH <sub>2</sub> -(1), —SO <sub>3</sub> -(2)	1.71	25	—NH <sub>2</sub> -(2), —SO <sub>3</sub> -(1)	2.35	25

Danach ist die Aminogruppe in  $\beta$ -Stellung des Naphthalinkerns basischer als die in  $\alpha$ -Stellung. Der an sich geringe Unterschied der  $pK_a$ -Werte wird durch bestimmte Substituenten in 1- bzw. 2-Stellung auf das Dreifache vergrößert. Wenn man bei Einführung einer zweiten Aminogruppe gleiches erwarten kann, sollte die  $\beta$ -Aminogruppe im 1.2-Diamino-naphthalin die größere Basizität besitzen und die Kondensation einleiten.

Für das Reaktionsvermögen der Osonlösung als Reaktionspartner ergibt sich aus Literaturhinweisen, daß der Aldehydgruppe die größere Reaktivität zukommt. Z. B. erhielten H. S. FORREST und J. WALKER<sup>12)</sup> durch Umsetzung von D-Fructosonlösung mit 2.4.5-Triamino-6-hydroxy-pyrimidin bei  $p_H$  3.5 das 2-Amino-4-hydroxy-7-[D-*arabo*-tetrahydroxy-butyl]-pteridin. Die analoge Kondensation mit Methylgly-

<sup>10)</sup> Vgl. B. EISTERT und H. MUNDER, Chem. Ber. **88**, 215 [1955].

<sup>11)</sup> A. BRYSON, Trans. Faraday Soc. **45**, 258 [1949]; **47**, 522, 528 [1951]; vgl. auch E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, Determination of Organic Structures by Physical Methods, S. 599, Academic Press Inc., New York 1955.

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] **1949**, 2077.

oxal führte ebenfalls zur 7-Methyl-Verbindung. Da bereits W. TRAUBE<sup>13)</sup> bewies, daß die Aminogruppe in 5-Stellung die reaktionsfähigste ist, kann die ausschließliche Bildung der genannten Pteridinabkömmlinge nur durch bevorzugte Kondensation mit der Aldehydgruppe erklärt werden. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die  $\beta$ -ständige Aminogruppe des 1,2-Diamino-naphthalins mit der Aldehydgruppe des Osons die Kondensation einleitet. Als Reaktionsprodukt resultiert das 3-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5,6-benzo-chinoxalin (IV a) vom Zers.-P. 183°. Die Bildung der gleichen Substanz aus D-Fructoson-methylphenylhydrazon-(1) und 1,2-Diamino-naphthalin wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ersteres in der mineral-sauren Lösung zum Oson hydrolysiert wird und als solches reagiert.

Die Entstehung des Isomerengemisches bei der Kondensation von *p*-Tolyl-D-isoglucosamin mit 1,2-Diamino-naphthalin unter Zusatz von Hydrazinhydrat läßt sich zwanglos durch die in einem Gleichgewicht vorliegenden Derivate des Osons in der wäßrigen Lösung des Reaktionsgemisches erklären (VI).

Das durch partielle Hydrolyse intermediär gebildete Osonhydrazon VI reagiert mit dem Diamin I zum 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5,6-benzo-chinoxalin (III a) vom Zers.-P. 231°. Hier leitet die Ketogruppe die Kondensation ein. Das im Gleichgewicht in reichlicher Menge vorliegende freie Oson liefert das 3-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5,6-benzo-chinoxalin (IV a) vom Zers.-P. 183°. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß alle bisher bekannten Kondensationen von *p*-Tolyl-D-isoglucosamin mit unsymmetrisch substituierten Diamino-pyrimidinen in Gegenwart von Hydrazin ausschließlich zur Bildung derjenigen Isomeren geführt haben, welche durch Kondensation des hypothetischen Osonhydrazons (VI) mit dem Diamin entstanden gedacht werden können<sup>12,14)</sup>.

Die hier entwickelten Überlegungen werden durch vergleichende Betrachtungen der Schmelzpunkte und Löslichkeitseigenschaften der hier beschriebenen mit einigen aus der Literatur bekannten 5,6-Benzo-chinoxalin-Derivaten gestützt (Tab. 2).

Tab. 2. Schmelzpunkte einiger 5,6-Benzo-chinoxalin-Derivate

Substituent	Schmp.	Substituent	Schmp.
–[CHOH] <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OH-(2)	231°	–[CHOH] <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OH-(3)	183°
–[CHOAc] <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OAc-(2)	–	–[CHOAc] <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OAc-(3)	149°
–CO <sub>2</sub> H-(2)	234°	–CO <sub>2</sub> H-(3)	185°
–CHO-(2)	162°	–CHO-(3)	132°
–CH:N·NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(2)	237°	–CH:N·NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(3)	217°
–Phenyl-(2) <sup>15)</sup>	163°	–Phenyl-(3) <sup>15)</sup>	153°
<i>asymm.</i> Naphthazin <sup>16)</sup>	284°	<i>symm.</i> Naphthazin <sup>16)</sup>	243°

Wie ersichtlich, haben die in 2-Stellung substituierten 5,6-Benzo-chinoxaline durchweg einen höheren Schmp. als die entsprechenden 3-Derivate. Die gleiche Regel-

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. **432**, 266 [1923].

<sup>14)</sup> F. WEYGAND, A. WACKER und V. SCHMIED-KOWARZIK, Chem. Ber. **82**, 25 [1949]; Experientia [Basel] **4**, 427 [1948]; G. HENSEKE und H. G. PATZWALDT, Chem. Ber. **89**, 2904 [1956].

<sup>15)</sup> O. FISCHER und F. RÖMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2350 [1908].

<sup>16)</sup> O. FISCHER und H. STRAUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 400 [1908].

mäßigkeit tritt auch bei den Löslichkeitseigenschaften auf, und zwar erweisen sich die höherschmelzenden Isomeren auch als schwerer löslich.

Durch Kondensation von I mit Isatin sollte festgestellt werden, ob ein Isomeren-gemisch entsteht oder ob Bildung nur eines Isomeren eintritt, wie auf Grund der größeren Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe in 3-Stellung zu erwarten war<sup>17)</sup>. Es wurde jedoch eine in hellgelben Nadeln kristallisierende Substanz erhalten, der wahrscheinlich die spiranartige Struktur des *N,N'*-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-naphthylen-diamins-(1.2) (VII) zukommt. Eine ähnliche Verbindung, das analoge Naphthylen-diamin-(1.8) (VIII), wurde bereits von F. SACHS<sup>18)</sup> erhalten.

#### DARSTELLUNG VON 6.7-BENZO-CHINOXALIN-DERIVATEN \*)

Über Umsetzungen des 2.3-Diamino-naphthalins (XI) mit *o*-Dicarbonylverbindungen ist wenig bekannt, da die Darstellungsverfahren für dieses Diamin umständlich<sup>19)</sup> oder wenig ergiebig<sup>20)</sup> sind. Die Kondensation von Isatin mit XI führt zum [(Benzo-1'''.2''':6.7)-(indolo-2'.3':2.3)-chinoxalin] (IX). Bei dieser Umsetzung verhält sich das Isatin im Gegensatz zu der oben beschriebenen Reaktion mit 1.2-Diamino-naphthalin wie eine normale *o*-Dicarbonylverbindung. Eine sehr ähnliche Verbindung, die sich von IX nur durch die Stellung eines Benzolkerns unterscheidet, wurde von O. HINSBERG und A. SIMCOFF<sup>21)</sup> aus  $\beta$ -Naphthisatin mit *o*-Phenylendiamin erhalten. Dieses [(Benzo-1'''.2''':4.5)-(chinoxalino-2'.3':2.3)-indol] (X) hat neuerdings in der Farbphotographie Verwendung gefunden<sup>22)</sup>.

Die Kondensation zwischen D-Fructoson-methylphenylhydrazon-(1) und 2.3-Diamino-naphthalin-hydrochlorid in wäßriger Lösung führt zum 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (XIIa). In Äthanol oder Propanol verläuft die Reaktion unkontrolliert. Man erhält amorphe, schwarze Pulver. Das linear anelierte Tetrahydroxybutyl-benzo-chinoxalin kristallisiert in gelben Stäbchen vom Zers.-P. 183°. Eine alkohol. Lösung zeigt unter der UV-Lampe eine intensive grüne Fluoreszenz, die bei allen 6.7-Benzo-chinoxalinen auftritt. Gleiches gilt für die grüne Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, die beim Verdünnen in Rot übergeht. Die Substanz bildet eine Tetraacetylverbindung und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die in gelben Nadeln kristallisierende 6.7-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2) (XIIb). Durch Decarboxylierung erhält man die Stammverbindung dieser Reihe, das 6.7-Benzo-chinoxalin (XIIc).

Der Abbau der Zuckerseitenkette mit Kaliumperjodat lieferte den 6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (XII d). Erhitzt man den Aldehyd in verd. alkalischer Lösung, so tritt Oxydation zur Carbonsäure XII b ein. Die Acyloinkondensation des Aldehyds

17) Vgl. W. C. SUMPTER und F. M. MILLER, *Heterocyclic Compounds with Indol and Carbazol Systems*, S. 121–132, New York 1954.

18) Liebigs Ann. Chem. **365**, 154 [1909].

19) P. FRIEDLÄNDER und S. V. ZAKRZEWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 764 [1894].

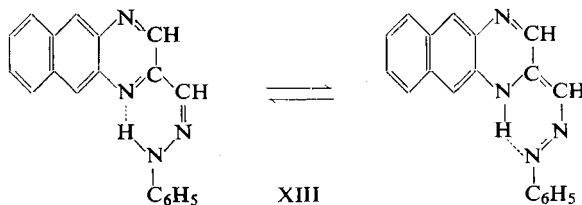
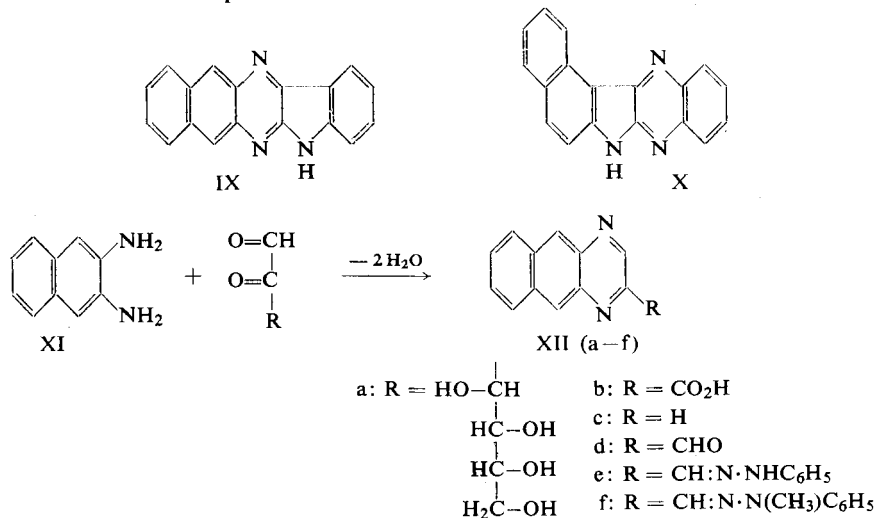
20) F. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3021 [1906]; O. FISCHER und R. ALBERT, ebenda **29**, 2087 [1896]; R. THOMAS-MAMERT und S. WEIL, Bull. Soc. chim. France **23**, 455 [1900].

21) Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 253 [1898].

22) J. S. FRIEDMAN, Amer. Pat. 2.627.461 [1953]; C. **1955**, 1427; s. a. Franz. Pat. 1.048.365; C. **1954**, 10866.

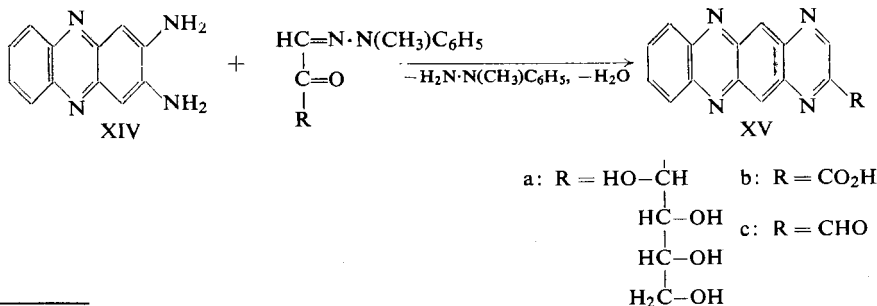
\*) Wir danken den FARBERKEN HOECHST für eine Geschenkendung von 2.3-Diamino-naphthalin.

liefert ein violettes Produkt, das nicht näher untersucht wurde. Mit Phenylhydrazin setzt sich dieser Aldehyd zum Phenylhydrazon XIIe um, dessen ziegelrote Blättchen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Farbreaktion geben. Das entsprechende Methylphenylhydrazon (XII f) ist dagegen gelb. Offensichtlich ist die Farbvertiefung beim Phenylhydrazon auf eine Chelatbildung entsprechend XIII zurückzuführen, die als zusätzlicher Chromophor wirkt.



#### DARSTELLUNG VON [CHINOXALINO-7.6':2.3-CHINOXALIN]-DERIVATEN

Das 2.3-Diamino-phenazin (XIV) wurde bereits von O. FISCHER und E. HEPP<sup>23)</sup> mit Diketonen zu anellierten Ringsystemen umgesetzt. Dieses Diamin ist für Ring-



<sup>23)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 842 [1890].

kondensationen allerdings viel weniger gut geeignet als z. B. *o*-Phenylendiamin oder die *o*-Naphthylendiamine<sup>24)</sup>. Eine Kondensation mit Oson bzw. mit *p*-Tolyl-*D*-isoglucosamin mißlang, dagegen entsteht aus XIV mit dem Osonhydrazon bei höherer Säurekonzentration das 2'-[*D*-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (XV a) als schwarzes Pulver. Die Lösungen in Pyridin und Dioxan sind tiefrot und zeigen eine starke grüne Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit ungewöhnlich intensiver tiefvioletter Farbe. Die ebenfalls amorphe rotbraune Tetraacetylverbindung gibt mit Schwefelsäure eine Blaufärbung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 2'-Carboxy-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (XV b). Die Reindarstellung des Aldehyds (XV c) gelang nicht.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-[*D*-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5.6-benzo-chinoxalin (IV a): a) 2.82 g *D*-Fructoson-methylphenylhydrazon-(1) (0.01 Mol) werden in 50 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 2.31 g 1.2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid (0.01 Mol) in 50 ccm 50-proz. Alkohol versetzt. Nach 30 Min. langem Erhitzen auf sied. Wasserbad fügt man 2.72 g krist. Natriumacetat (0.02 Mol) hinzu und gießt das handwarme Reaktionsgemisch in Äther. Dabei scheidet sich ein gallertiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus, der möglichst trocken abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und wenig Chloroform erhält man farblose Nadelchen vom Schmp. 183° (Zers.), die in Äther und Petroläther unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln löslich sind. Ausb. 2 g (67% d. Th.). Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine rote Farbreaktion, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Eine verd. wäßrige oder alkoholische Lösung zeigt blauviolette Fluoreszenz. Zur Analyse wurde i. Vak. bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet\*).  $[\alpha]_D^{25}$ : -147° (Pyridin,  $c = 1.0$ ).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.82 H 5.34 N 9.56

b) 3.6 g *D*-Fructose-phenylosazon (0.01 Mol) werden mit Salzsäure und Nitritlösung zum Oson gespalten<sup>25)</sup>, die wäßrige *Osonlösung* wird mit einer Lösung von 1.15 g 1.2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid (0.005 Mol) in 20 ccm Wasser versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der  $p_H$ -Wert des Reaktionsgemisches beträgt 3—4. Man stumpft mit 1.36 g Natriumacetat ab. Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank scheidet sich ein gelbbraunes Produkt ab, das aus Alkohol und Chloroform zu farblosen Nadeln vom Schmp. 183° (Zers.) umkristallisiert wird. Ausb. 30—40% d. Th.

c) 9.2 g *p*-Tolyl-*D*-isoglucosamin, 8 ccm *Hydrazinhydrat*-Lösung (80-proz.) und 4.3 ccm *Eisessig* werden in 40 ccm Wasser 30 Min. auf sied. Wasserbad erhitzt. Das ausgeschiedene *p*-Toluidin wird durch Ausäthern entfernt. Zu der wäßrigen Lösung des Osonderivates gibt man 5.1 g 1.2-Diamino-naphthalin-sulfat (0.02 Mol), 100 ccm Wasser und 2.6 ccm *Eisessig* und erhitzt 45 Min. zum Sieden. Der sich abscheidende Niederschlag wird nach 24stdg. Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen. Rohausb. 5.2 g (87% d. Th.). Durch wiederholte frakt. Kristallisation aus Alkohol erhält man 2.3 g

<sup>24)</sup> A. CH. SIRCAR und P. K. DE, Quart. J. Indian chem. Soc. 2, 312 [1925].

\*<sup>1)</sup> Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und die blauviolette Fluoreszenz ist allen hier beschriebenen 5.6-Benzo-chinoxalinen eigentümlich. Alle Verbindungen wurden auf diese Weise getrocknet.

<sup>25)</sup> H. OHLE, G. HENSEKE und A. CZYZEWSKI, Chem. Ber. 86, 316 [1953]; G. HENSEKE und W. LIEBENOW, ebenda 87, 1068 [1954].



des leichter löslichen 3-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-5.6-benzo-chinoxalins (*IVa*) vom Schmp. 183° (Zers.) und etwa 1 g des 2-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-5.6-benzo-chinoxalins (*IIIa*). Es zeigt wesentlich bessere Kristallisationseigenschaften als *IVa*. Aus Wasser wattig verfilzte farblose Nadeln vom Schmp. 231° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -258° (Pyridin,  $c = 1.0$ ).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$  (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.58 H 5.36 N 9.24

*Tetraacetylverbindung von IVa*: Eine Lösung von 0.5 g *IVa* in 5 ccm *absol. Pyridin* und 2.5 ccm *Acetanhydrid* wird nach 24 Std. in Eiswasser gegossen. Wenn der zähe, gelbe Sirup nach häufigem Erneuern des Wassers pulvrig zerfällt, löst man in *kalt*em Alkohol und versetzt in der Siedehitze mit Wasser bis zur Trübung. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 149°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{24}H_{24}N_2O_8$  (468.4) Ber. N 5.98  $CH_3CO$  36.75 Gef. N 6.20  $CH_3CO$  36.50

*Tetraacetylverbindung von IIIa*: Der unter analogen Bedingungen erhaltene Sirup konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

5.6-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(3) (*IVb*): a) Man suspendiert 0.6 g *IVa* (0.002 Mol) in 40 ccm 6-proz. Wasserstoffperoxydlösung und gibt nach und nach unter Turbinieren und Erwärmen auf 70–80° auf dem Wasserbad 1.6 g Natriumhydroxyd hinzu. Wenn die Sauerstoffentwicklung aufhört, verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser und erhitzt 1 Stde. auf sied. Wasserbad, wobei das Natriumsalz der Carbonsäure in Lösung geht. Man filtriert heiß und säuert mit konz. Salzsäure bis  $p_H$  2 an. Das gelbliche Rohprodukt wird aus sehr verd. Natronlauge über Aktivkohle filtriert und durch Ansäuern ausgefällt. Ausb. 0.4 g (89% d. Th.). Gelbliche Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_{13}H_8N_2O_2$  (224.2) Ber. C 69.63 H 3.60 N 12.49 Gef. C 69.37 H 3.60 N 12.68

b) 0.2 g 5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(3) (*IVc*) werden in 50 ccm 5-proz. Natronlauge zum Sieden erhitzt. Es entsteht vorübergehend eine klare, gelbe Lösung, aus der bald die farblosen Nadeln des Natriumsalzes der Carbonsäure kristallisieren. Schmp. > 270° (Zers.), Ausb. 180 mg (75% d. Th.). Löst man das Salz in kaltem Wasser und säuert an, so erhält man die Carbonsäure vom Schmp. 185°.

5.6-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2) (*IIIb*): Die Darstellung aus *IIIa* erfolgte wie bei *IVb* beschrieben. Gelbliche Nadelbüschel vom Schmp. 234°. Ausb. 70–80% d. Th.

$C_{13}H_8N_2O_2$  (224.2) Ber. N 12.49 Gef. N 12.68

5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(3) (*IVc*): Eine Suspension von 1 g fein gepulvertem *IVa*, (0.003 Mol) und 3 g Kaliumperjodat in 150 ccm Wasser und 2.5 ccm 2 *n* Essigsäure wird auf sied. Wasserbad unter Rühren auf 90° erhitzt. Im Verlaufe von 45 Min. setzt man dem Reaktionsgemisch weitere 5 ccm 2 *n* Essigsäure zu. Der an seinem charakteristischen Geruch erkennbare Aldehyd beginnt auszukristallisieren, bevor der Ausgangsstoff restlos umgesetzt ist. Man saugt kalt ab und wäscht mit Wasser. Zur Reinigung wird in *kalt*em Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 132°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Ausb. 0.6 g (87% d. Th.).

$C_{13}H_8N_2O$  (208.2) Ber. C 74.98 H 3.87 N 13.46 Gef. C 74.95 H 3.60 N 13.63

5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (*IIIc*): Der Abbau von *IIIa* zum Aldehyd wurde wie vorstehend durchgeführt. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 162°. Ausb. 70% d. Th.

5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrason (*IVd*): Die Lösung von 0.4 g *IVc* (0.002 Mol) in 30 ccm Alkohol wird mit 0.4 ccm Phenylhydrazin und 0.4 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die sich bald abscheidenden braungelben Prismen schmelzen nach

dem Umlösen aus Aceton bei 217°. Sie geben mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Farb-reaktion. Ausb. 0.5 g (87% d. Th.).

$C_{19}H_{14}N_4$  (298.3) Ber. N 18.78 Gef. N 18.74

*5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (III d)*: *5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (III c)* wird mit *Phenylhydrazin* kondensiert. Lanzettförmige, gelbe Nadeln vom Schmp. 237°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen. Ausb. 80% d. Th.

$C_{19}H_{14}N_4$  (298.3) Ber. N 18.78 Gef. N 18.78

*5.6-Benzo-chinoxaloin-(3) (V)*: 0.3 g *5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(3) (IV c)* werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in der Hitze mit wenigen Tropfen einer verd. *Kaliumcyanid*-Lösung versetzt, wobei sofort ein roter amorpher Niederschlag ausfällt. Man erhitzt 5 Min. und saugt ab. Aus Pyridin rote Blättchen, die sich ab 230° in rotbraune Nadeln umwandeln, welche bei 310° (Zers.) schmelzen. Ausb. 0.27 g (90% d. Th.). In konz. Schwefelsäure erfolgt Lösung mit blauer Farbe.

$C_{26}H_{16}N_4O_2$  (416.4) Ber. C 74.98 H 3.87 Gef. C 74.77 H 3.80

*5.6-Benzo-chinoxalil-(3) (Va)*: 0.15 g *V* werden in 100 ccm *Dimethylformamid* 15 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich die anfänglich rote Lösung nach Reingelb aufhellt. Hellgelbe Stäbchen vom Zers.-P. 255°. Ausb. 0.12 g (80% d. Th.).

$C_{26}H_{14}N_4O_2$  (414.4) Ber. C 75.35 H 3.40 Gef. C 75.06 H 3.62

*N,N'-[2-Oxo-indolinylden-(3)]-naphthylendiamin-(1.2) (VII)*: 1.47 g *Isatin* (0.01 Mol) werden in 50 ccm 20-proz. Alkohol auf sied. Wasserbad gelöst und mit einer heißen Lösung von 2.31 g *1.2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid* (0.01 Mol) in 50 ccm Wasser versetzt. Aus dem dunkelroten Reaktionsgemisch fällt rasch ein schwarzer amorpher Niederschlag aus, der sich bei längerem Erhitzen im Laufe von 30 Min. nach Gelbbraun aufhellt. Man saugt heiß ab und wäscht mit Wasser. Das Rohprodukt wird in Dioxan heiß gelöst, über Tierkohle filtriert und das Filtrat noch siedend heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Man erhält hellgelbe Stäbchen vom Zers.-P. 365°, die in Anisol, Pyridin und Dioxan in der Hitze löslich, in Chloroform, Aceton, Alkohol und Äther schwer löslich sind. Ausb. 2.1 g (73% d. Th.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser violette Fluoreszenz zeigt.

$C_{18}H_{13}N_3O$  (287.3) Ber. C 75.25 H 4.56 N 14.62 Gef. C 75.18 H 4.22 N 14.59

*[(Benzo-1''-2'':6.7)-(indolo-2'.3':2.3)-chinoxalin] (IX)*: 1.47 g *Isatin* (0.01 Mol) werden in 25 ccm Alkohol und 2.31 g *2.3-Diamino-naphthalin-hydrochlorid* (0.01 Mol) in 50 ccm Wasser heiß gelöst, zusammengegossen und noch 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein orangeroter, kristalliner Niederschlag aus. Aus Anisol orangerote, büschelartig angeordnete Stäbchen, die ab 300° sublimieren und sich bei 370° zersetzen. Ausb. 2.1 g (78% d. Th.). Die Substanz ist in Anisol, Dioxan, Nitrobenzol, Chloroform und Toluol in der Hitze mit intensiv grüner Fluoreszenz löslich, während Lösungen in Pyridin und Eisessig keine Fluoreszenz zeigen. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe.

$C_{18}H_{11}N_3$  (269.3) Ber. C 80.28 H 4.12 N 15.61 Gef. C 80.06 H 4.18 N 15.81

*2-[D-arabo-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (XII a)*: a) 2.82 g *D-Fructosomethylphenylhydrazon-(1)* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Wasser in der Hitze gelöst und mit einer heißen Lösung von 1.58 g *2.3-Diamino-naphthalin (XI)* (0.01 Mol) in 50 ccm Wasser und 10 ccm 2 n HCl versetzt, wobei augenblicklich ein gelber kristalliner Niederschlag ausfällt. Man erhitzt noch 10 Min. und stumpft mit 2.72 g krist. Natriumacetat (0.02 Mol) ab. Nach gründlichem Auswaschen mit Methanol schmelzen die analysenreinen grünlichgelben Stäbchen bei 183° (Zers.). Aus Propanol oder Pyridin gelbe Stäbchen vom Schmp. 183°.

Ausb. 2.7 g (90% d. Th.). Eine alkohol. Lösung fluoresziert grün. Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. \*)  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-84^\circ$  (Pyridin,  $c = 1.0$ ).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$  (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 64.15 H 5.32 N 9.28

b) 9.2 g *p-Tolyl-D-isoglucosamin* werden, wie oben beschrieben, mit Hydrazinhydrat zum Oson dehydriert. Dann gibt man eine heiße Lösung von 3.16 g 2,3-Diamino-naphthalin (XI) (0.02 Mol) in 20 ccm 2 n HCl, 2.4 ccm Eisessig und 80 ccm Wasser dazu, worauf sich sofort ein grünlicher Niederschlag abscheidet. Man erhitzt 90 Min. zum Sieden, kühlt ab und wäscht gründlich mit Methanol. Aus Butanol, Propanol oder Dioxan gelbe Stäbchen, die nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem vorstehenden Produkt identisch sind. Ausb. 3 g (50% d. Th.).

*Tetraacetylverbindung von XIIa*: 0.5 g XIIa werden in Pyridin mit *Acetanhydrid* acetyliert. Beim Eingießen in Wasser erhält man einen grünlich-gelben Niederschlag. Er wird in kaltem Propanol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und das heiße Filtrat bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Gelbe Stäbchen vom Schmp.  $148^\circ$ . Ausb. 0.7 g (90% d. Th.).  $[\alpha]_D^{22}$ :  $-57^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.0$ ).

$C_{24}H_{24}N_2O_8$  (468.4) Ber. N 5.98  $CH_3CO$  36.75 Gef. N 5.95  $CH_3CO$  36.80

6.7-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2) (XIIb): a) 1 g XIIa (0.003 Mol) wird in 60 ccm Wasser suspendiert und auf siedendem Wasserbad auf  $90^\circ$  erhitzt. Unter Turbinieren läßt man 90 ccm 0.2 m *Kaliumpermanganat* innerhalb von 45 Min. zutropfen. Man saugt vom Mangan-dioxydhydrat heiß ab und wäscht mit heißem alkalischem Wasser nach. Die vereinigten Filtrate werden mit verd. Salzsäure in der Siedehitze auf  $p_H$  2 eingestellt, wobei sich die Säure abscheidet. Zur Reinigung kocht man mit Tierkohle in verd. Natronlauge auf und fällt mit verd. Säure aus. Gelbe Nadelbüschel vom Zers.-P.  $194^\circ$ . Ausb. 0.6 g (80% d. Th.).

$C_{13}H_8N_2O_2$  (224.2) Ber. C 69.63 H 3.60 N 12.49 Gef. C 69.52 H 3.68 N 12.47

b) 0.2 g 6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (XII d) werden in 50 ccm 5-proz. Natronlauge 20 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend mit 50 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Dabei kristallisieren die gelben Nadelbüschel des Natriumsalzes von XII b, die sich bei  $334^\circ$  zersetzen. Zur Reinigung wird in kaltem Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und nach dem Filtrieren mit verd. Salzsäure die Carbonsäure vom Schmp.  $194^\circ$  (Zers.) ausgefällt. Ausb. 0.12 g (56% d. Th.).

6.7-Benzo-chinoxalin (XII c): 80 mg 6.7-Benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2) (XII b) werden in einem Saugrohr mit Kühlfinger bei 10–20 Torr im Sandbad allmählich auf  $220-230^\circ$  erhitzt. Am Kühlzapfen kondensiert sich ein gelbes kristallines Sublimat, das aus unveränderter Carbonsäure und der Stammverbindung besteht. Beim Erkalten einer alkalischen Lösung beider Stoffe kristallisieren die gelben Stäbchen des 6.7-Benzo-chinoxalins. Schmp.  $117-118^\circ$  (Zers.). Ausb. 35 mg (54% d. Th.).

$C_{12}H_8N_2$  (180.2) Ber. N 15.56 Gef. N 15.90

6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (XII d): 1 g XIIa (0.003 Mol) und 3 g *Kaliumperjodat* werden in 100 ccm 50-proz. Propanol und 2.5 ccm 2 n Essigsäure suspendiert und unter kräftigem Rühren auf dem Wasserbad auf  $90^\circ$  bis zur Lösung erwärmt. Im Laufe von 45 Min. gibt man 5 ccm 2 n Essigsäure hinzu. Beim Verdünnen mit dem doppelten Vol. Wasser kristallisiert der Aldehyd in glänzenden, bräunlich-gelben Blättchen. Reinigung aus Aceton/Wasser. Schmp.  $174^\circ$ . Ausb. 0.56 g (80% d. Th.). Löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{13}H_8N_2O$  (208.2) Ber. C 74.98 H 3.87 N 13.46 Gef. C 75.16 H 3.88 N 13.39

\*) Die grüne Fluoreszenz und die grüne Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure wurden bei allen hier beschriebenen 6.7-Benzo-chinoxalinen beobachtet.

6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (XIIe): Eine Lösung von 1.04 g 6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (XII d) in 60 ccm heißem Propanol wird mit 1 ccm Phenylhydrazin und 0.5 ccm Eisessig versetzt und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Dabei fallen die bräunlich-roten rhombischen Blättchen des Phenylhydrazons analysenrein aus. Man wäscht mit Alkohol und Äther. Schmp. 276° (Zers.), Ausb. 1.25 g (83% d. Th.). Die Substanz ist schwer löslich in Alkoholen, Chloroform, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Dioxan und Pyridin in der Hitze. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Farbreaktion.

$C_{19}H_{14}N_4$  (298.3) Ber. N 18.78 Gef. N 18.92

6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-methylphenylhydrazon (XII f): Die Darstellung erfolgt wie beschrieben unter Verwendung von Methylphenylhydrazin. Gelbe Blättchen vom Schmp. 225° (Zers.). Die Ausb. beträgt 80% d. Th.

$C_{20}H_{16}N_4$  (312.4) Ber. N 17.94 Gef. N 17.75

2'-[D-arabo-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (XVa): Eine Lösung von 2.82 g D-Fructoson-methylphenylhydrazon-(1) in 80 ccm heißem Wasser wird mit einer Suspension von 3.1 g 2.3-Diamino-phenazin-sulfat (entspr. XIV) in 70 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 30 Min. auf sied. Wasserbad erhitzt. Die anfänglich tiefrote Farbe des Reaktionsgemisches geht mit fortschreitender Kondensation über Schwarzbraun und Rotviolett in Blauviolett über. Nach dem Abstumpfen mit 6.8 g krist. Natriumacetat fällt aus der rotbraun verfärbten Lösung bereits in der Hitze ein schwarzbraunes amorphes Produkt aus. Man saugt nach dem Abkühlen ab und wäscht mit Wasser und anschließend mit wenig Methanol. Die Substanz ist in Pyridin, Dimethylformamid, Dioxan und Tetrahydrofuran mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz löslich, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. Starke Mineralsäuren lösen mit violett-blauer, verd. Laugen mit tieferer Farbe. Konz. Schwefelsäure gibt eine intensive tiefviolette Farbreaktion. Zur Reinigung löst man in Pyridin und fällt mit Äther aus. Die rotbraunen amorphen Flocken nehmen beim Trocknen eine grünlich-schwarze Farbe an und zeigen bis 300° keinen Schmp. Ausb. 3 g (85% d. Th.).

$C_{18}H_{16}N_4O_4$  (352.3) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90 Gef. C 61.38 H 4.57 N 15.98

Tetraacetylverbindung von XVa: Die Acetylierung von XVa erfolgte in Pyridin mit Acetanhydrid. Beim Eingießen in Wasser erhält man ein rotes amorphes Pulver. Zur Reinigung löst man in Aceton und fällt mit Äther. Die Acetylverbindung ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz löslich und gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Farbreaktion. Sie zersetzt sich unscharf ab 200°. Ausb. 60% d. Th.

$C_{26}H_{24}N_4O_8$  (520.5) Ber. N 10.76 Gef. N 10.98

2'-Carboxy-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (XVb): 0.7 g XVa werden in 40 ccm Dioxan und 1.5 ccm 2 n NaOH auf siedendem Wasserbad gelöst und unter Turbinieren innerhalb von 30 Min. 60 ccm 0.2 m Kaliumpermanganat zugegeben. Danach verdünnt man mit 80 ccm Wasser, saugt heiß ab und prüft das tiefrote Filtrat mit Natriumsulfit auf überschüss. Kaliumpermanganat. Das Filtrat säuert man mit verd. Salzsäure in der Hitze bis auf  $p_H$  2 an. Die rotbraune Säure wird in kalter verd. Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle aufgeköcht und aus dem Filtrat durch Ansäuern die Carbonsäure wieder ausgefällt. Nach längerem Trocknen bei 80° erhält man das Monohydrat, bei 120° i. Vak. über  $P_2O_5$  die wasserfreie Säure. Der Zers.-P. liegt oberhalb 360°. Ausb. 300 mg (55% d. Th.). Im wasserfreien Zustand ist die Substanz schwer verbrennbar. Die C,H-Bestimmung wurde unter Zusatz von Vanadin(V)-oxyd ausgeführt.

$C_{15}H_8N_4O_2$  (276.2) Ber. C 65.21 H 2.92 Gef. C 64.96 H 3.08