

## GÜNTER HENSEKE und WALTRAUT LEMKE

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

## Über höherkondensierte Flavazole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 14. Oktober 1957)

Die in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen isomeren 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-benzo-chinoxaline I und II sowie das 2'-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (VIII) wurden mit Phenylhydrazin in saurer Lösung zu kondensierten Flavazolderivaten umgesetzt. In neutraler Lösung konnten mit Phenylhydrazin die Benzo-chinoxalin-aldehyd-phenylhydrazone erhalten werden. Das Chinoxalin-, das 6.7-Benzo-chinoxalin- und die beiden isomeren Benzo-chinoxalin-aldehyd-phenylhydrazone wurden in neuartiger Reaktion zu den 1'-Phenyl-pyrazolo-chinoxalinen cyclisiert. Das 1'-Phenyl-[(benzo-1''.2'':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (IVc) und das 1'-Phenyl-[(benzo-1''.2'':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (Vc) sind außerdem durch Decarboxylierung der entsprechenden Benzo-flavazol-carbonsäuren zugänglich. Die 1-Phenyl-3-[trihydroxy-propyl]-benzo-flavazole wurden oxydativ zu den entsprechenden Carbonsäuren und Aldehyden abgebaut.

Besonders charakteristisch für 2-[Tetrahydroxy-butyl]-chinoxaline ist ihr Verhalten gegenüber Phenylhydrazin, wobei in Abhängigkeit vom  $p_H$  des Reaktionsmediums verschiedene Produkte entstehen. Diese interessanten Umsetzungen wurden im wesentlichen von H. OHLE und Mitarbb. aufgeklärt. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin in neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung erhielten sie das Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon<sup>2)</sup>, in essigsäurem Medium dagegen ein neues Ringsystem<sup>3)</sup>, das von den Autoren 1-Phenyl-3-[D-*erythro*-1'.2'.3'-trihydroxy-propyl]-flavazol<sup>\*)</sup> genannt wurde.

In Analogie zu der OHLESchen Arbeitsweise<sup>4)</sup> gelangt man zum 1'-Phenyl-3'-[D-*erythro*-trihydroxy-propyl] - [(benzo-1''.2'':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (IVa), wenn man das 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (I) mit Phenylhydrazin-hydrochlorid und überschüssiger Essigsäure erhitzt. Die Lösungen des

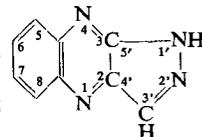
1) II. Mitteil.: G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. **91**, 101 [1958], vorstehend. Vgl. W. LEMKE, geb. DOSE, Diplomarb. Univ. Greifswald 1956. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Rostock im Mai 1957.

2) H. OHLE, W. GROSS und A. WOLTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2148 [1937]; H. OHLE, M. HIELSCHER und G. NOETZEL, ebenda **76**, 1051 [1943].

3) H. OHLE und M. HIELSCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 13 [1941]; H. OHLE und A. ILTGEN, ebenda **76**, 1 [1943]; H. OHLE und G. MELKONIAN, ebenda **74**, 279, 398 [1941]. Vgl. auch F. SACHS und P. BECHERESCU, ebenda **36**, 1135 [1903].

\*) Das [Pyrazolo-4'.5':2.3-chinoxalin] wird mit dem Trivialnamen „Flavazol“ bezeichnet. Wir verwenden in dieser Mitteil. die Beilstein-Nomenklatur und nur in einigen Fällen die Bezeichnung „Benzoflavazol“.

4) H. OHLE und R. LIEBIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1536 [1942]; H. OHLE und J. KRUYFF, ebenda **77**, 507 [1944].



leuchtend roten Flavazols in Chloroform, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff zeigen gelbe Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen über Grün nach Rosa umschlägt. Diese Farbreaktion und die gelbe Fluoreszenz wird bei allen [(Benzo-1'''.2''':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalinen] beobachtet.

Unter gleichen Bedingungen entsteht aus dem 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-7.8-benzo-chinoxalin (II) das gelbe 1'-Phenyl-3'-[D-*erythro*-trihydroxy-propyl]-[(benzo-1'''.2''':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (Va). Die Bildung von Va erfolgt allerdings wesentlich langsamer als die von IVa. Mit konz. Schwefelsäure erhält man wie bei allen [(Benzo-1'''.2''':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalinen] eine rote Farbreaktion.

Überraschenderweise verliefen alle Versuche, auch das isomere 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-5.6-benzo-chinoxalin (III) zum entsprechenden Benzo-pyrazolo-chinoxalin umzusetzen, erfolglos. Der gleiche Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden isomeren Tetrahydroxybutyl-Derivate II und III zeigte sich auch in ihrem Verhalten gegenüber Phenylhydrazin in neutraler Lösung. Unter diesen Bedingungen tritt gewöhnlich eine Spaltung der Zuckerseitenkette ein, wobei das Phenylhydrazon des Chinoxalinaldehyds gebildet wird<sup>2)</sup>. Während II bereits nach 5stdg. Erhitzen 10–15% d. Th. an 7.8-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (VII) liefert, wird III selbst nach 40stdg. Erhitzen quantitativ zurückgewonnen. Aus dem 2-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (I) werden nach 5stdg. Reaktionsdauer 20% d. Th. 6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (VI) erhalten. Damit erweist sich das linear anellierte Chinoxalinderivat I auch bei Umsetzungen in neutraler Lösung den angular anellierten Verbindungen II und III an Reaktionsfähigkeit überlegen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin in saurer Lösung auf 2'-[D-*arabo*-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (VIII) liefert ein amorphes, schwarzes Produkt, dessen Analysenergebnisse auf die Struktur IX schließen lassen.

Die fortgesetzte lineare Anellierung, insbesondere auch das Vorliegen eines zweiten Azinringes scheint den Verlauf der Flavazolbildung nicht zu beeinflussen. Im Gegensatz dazu bewirkt einfache angulare Anellierung eine Verzögerung der Umsetzung oder verhindert sie ganz.

Für die Darstellung der Benzo-flavazol-carbonsäuren hat sich die von OHLE und Mitarbb.<sup>5)</sup> angewendete Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig nicht bewährt. Nach dieser Methode werden stets Stoffgemische erhalten, bei denen es sich wahrscheinlich um Chinonderivate handelt, wie sie für ähnliche Verbindungen bereits beschrieben sind<sup>6)</sup>.

Am schonendsten erfolgt die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung. Rascher gelangt man mit Kaliumpermanganat zum Ziel, jedoch treten bei einem Überschuß die in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> erwähnten Ringabbaureaktionen ein. Das nach einem der beiden letztgenannten Verfahren gewonnene dunkelrote 1'-Phenyl-3'-carboxy-[(benzo-1'''.2''':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (IVb) und die gelbe analoge 7.8-Benzo-Verbindung (Vb) lassen sich durch Decarboxylierung in die ebenfalls rote Stammverbindung IVc bzw. in die gelbe Vc überführen.

<sup>5)</sup> H. OHLE und G. MELKONIAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 279, 398 [1941].

<sup>6)</sup> G. B. CRIPPA, Gazz. chim. ital. **59**, 330 [1929]; G. B. CRIPPA und M. LONG, ebenda **61**, 388 [1931].

Die Oxydation von IVa und Va mit Kaliumperjodat führt durch Abbau der Zuckerseitenkette zu den entsprechenden Aldehyden. IVd kristallisiert in dunkelroten Nadeln und bildet ein violettes Phenylhydrazon. Die gelben Stäbchen von Vd kondensieren sich mit Phenylhydrazin zu einem ziegelroten Hydrazon.

Beide Benzo-flavazol-aldehyde erweisen sich im Gegensatz zu den Aldehyden, die sich von den Benzo-chinoxalinen I und II ableiten<sup>7)</sup>, als völlig resistent gegen wäßrige Alkalien.

Nach OHLE und MELKONIAN<sup>5)</sup> gelingt es nicht, Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (XII) mit Phenylhydrazin in saurer Lösung zum 1-Phenyl-flavazol (XIIc) zu dehydrieren. Sorgt man jedoch durch geeignete Wahl des Lösungsmittels für eine homogene Lösung der Ausgangsstoffe, so kann man bereits nach 24stdg. Reaktionsdauer das 1-Phenyl-flavazol in 80-proz. Ausbeute isolieren. Unter ähnlichen Bedingungen lassen sich auch die Benzo-chinoxalin-aldehyd-phenylhydrazone VI und VII zu den auf anderem Wege bereits dargestellten Flavazolen IVc und Vc cyclisieren. Während das linear anellierte Hydrazon VI verhältnismäßig rasch und in hoher Ausbeute zum roten Benzo-flavazol umgesetzt wird, erfolgt die Cyclisierung des angularen Produktes VII nur langsam und in schlechter Ausbeute. Auf diesem Wege läßt sich auch aus dem 5.6-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2) (X) über das entsprechende Phenylhydrazon das isomere gelbe 1'-Phenyl-[(benzo-1''-2'':5.6)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (XI) darstellen.

Aus den experimentellen Befunden geht eindeutig hervor, daß die Flavazolbildung mit gewissen Einschränkungen auch auf höher anellierte Polyhydroxyalkyl-chinoxaline übertragen werden kann. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Chinoxalin-aldehyd-phenylhydrazone ebenfalls zu Flavazolderivaten cyclisiert werden können. Die letztere Reaktion besteht aus einer einfachen Dehydrierung und kann als eine Wasserstoffionenkatalyse gedeutet werden. Das Phenylhydrazon (XII) lagert in saurer Lösung ein Proton an, wodurch die N=C-Doppelbindung in Richtung auf den stärker elektronenaffinen Stickstoff polarisiert wird (XIIa). In die Oktettlücke am C-Atom lagert sich das einsame Elektronenpaar des Hydrazonstickstoffs ein (XIIb), worauf wieder ein Proton abgespalten wird. Das gebildete Dihydrochinoxalin-Derivat ist unbeständig<sup>8)</sup> und kann durch Phenylhydrazin zum Chinoxalinderivat (XIIc) dehydriert werden.

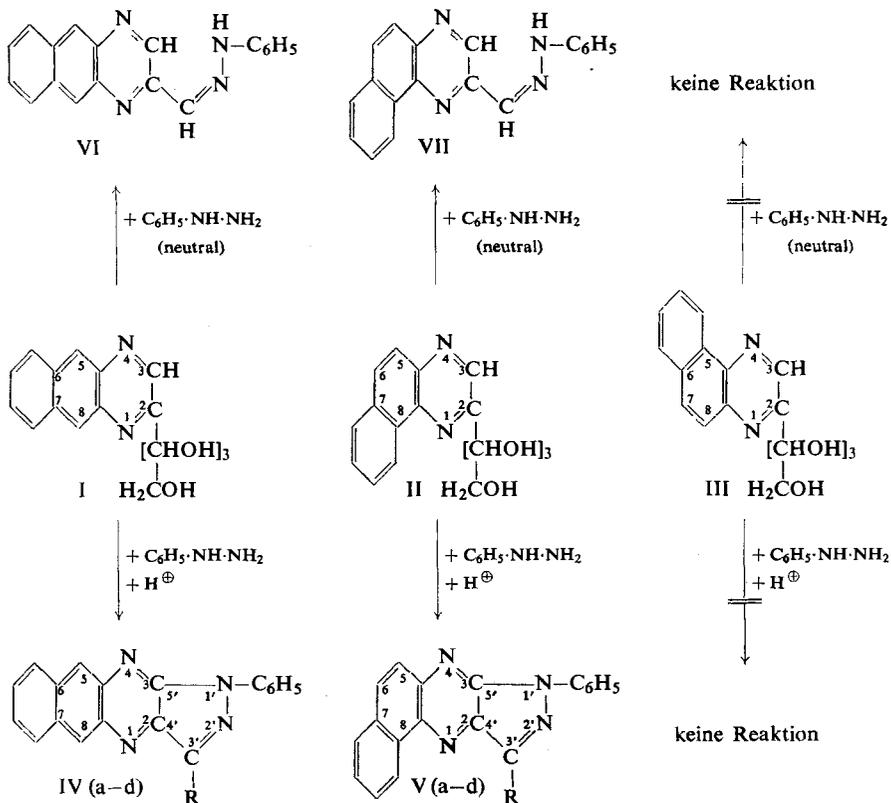
Die im Vergleich zu dem linear gebauten 1-Phenyl-benzo-flavazol (IVc) erheblich langsamere Bildungsgeschwindigkeit der angularen 1-Phenyl-benzo-flavazole (Vc und XI) kann auf den Einfluß der angularen Anellierung zurückgeführt werden, die eine Verringerung der Reaktivität im Vergleich zum linear anellierten System zur Folge hat<sup>9)</sup>.

Dem von OHLE und MELKONIAN<sup>5)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus der Flavazolbildung haftet der Widerspruch an, daß ein normalerweise beständiges Tetrahydrochinoxalinsystem von Phenylhydrazin dehydriert werden soll. Da auch Chinoxalin-

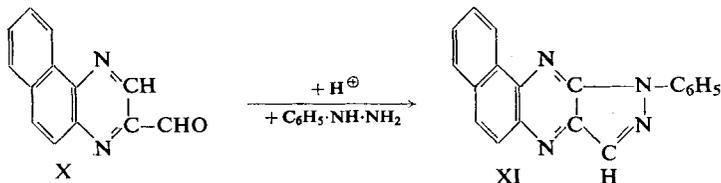
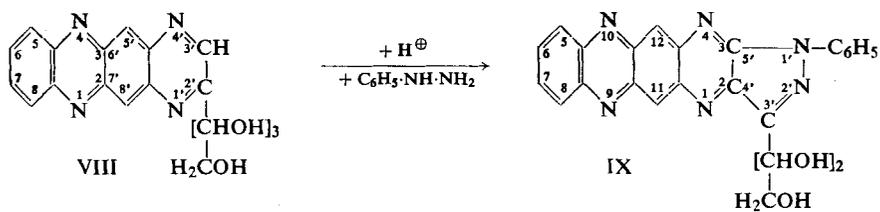
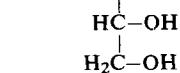
<sup>7)</sup> Vgl. Benzo-chinoxalin-aldehyde in der II. Mitteil. dieser Reihe, I. c. 1).

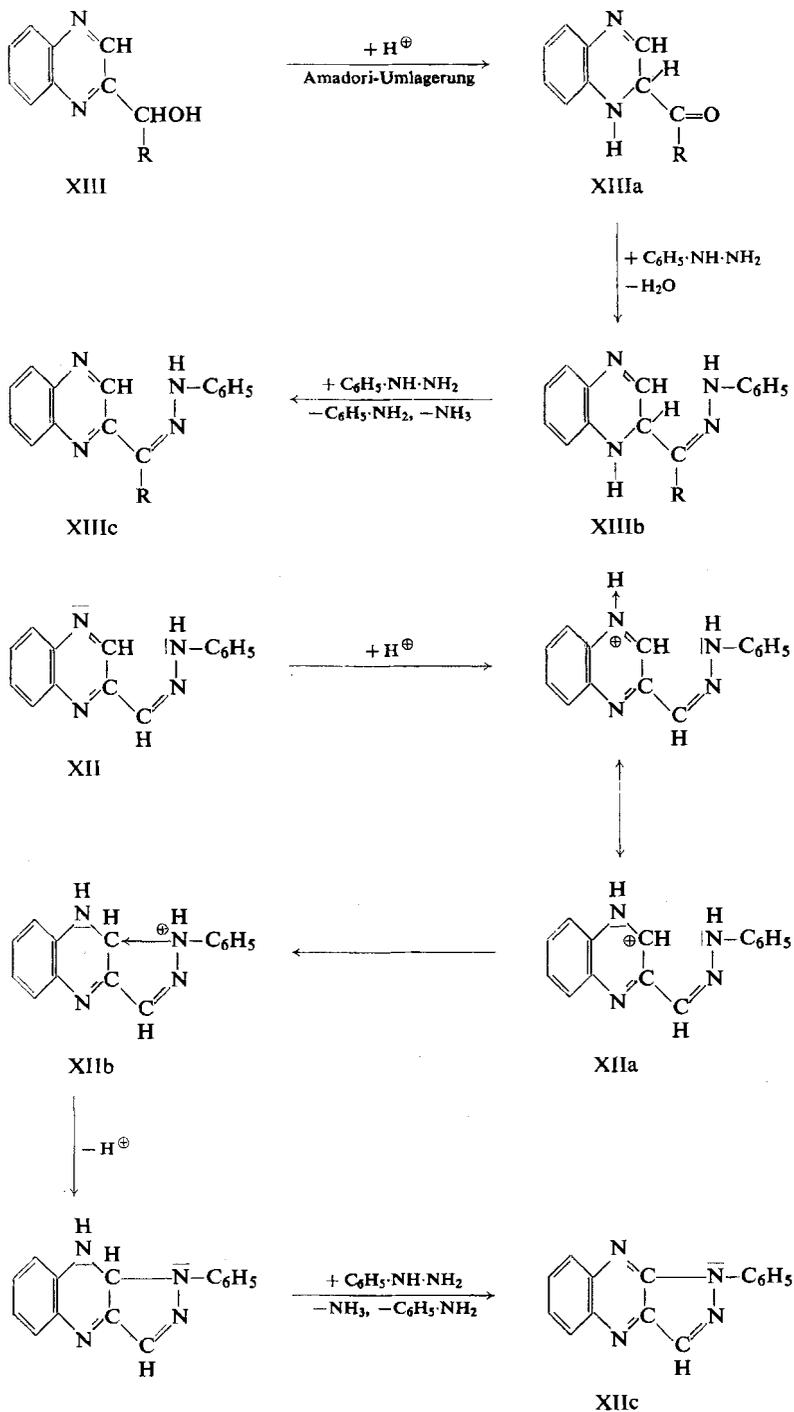
<sup>8)</sup> O. HINSBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2870 [1885]; R. LEUCKART und A. HERMANN, ebenda **20**, 24 [1887]; J. PLÖCHL, ebenda **19**, 6 [1886]; A. F. CROWTHER, F. H. S. CURD, D. G. DAVEY und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1260, 1271.

<sup>9)</sup> E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 15, 23.



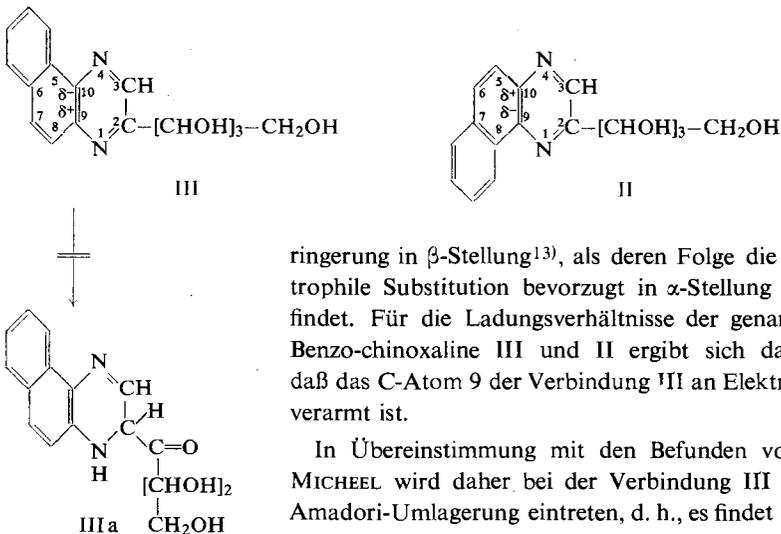
a: R =  $\begin{array}{c} \text{HC-OH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C-OH} \end{array}$ ; b: R =  $\text{CO}_2\text{H}$ ; c: R = H; d: R = CHO





aldehyd-phenylhydrazone zum Flavazol cyclisiert werden<sup>10)</sup>, läßt sich ein Mechanismus diskutieren, der diese Schwierigkeiten umgeht. Danach erfährt das Tetrahydroxybutyl-chinoxalin (III) eine Amadori-Umlagerung<sup>11)</sup> zu XIIIa, welches mit Phenylhydrazin zum Hydrazon XIIIb reagiert. Als Dihydrochinoxalin-Derivat wird letzteres leicht zum Chinoxalyl-(2)-keto-phenylhydrazon XIIIc dehydriert, welches sich unter der katalytischen Wirkung von H<sup>+</sup>-Ionen auf dem für Chinoxalin-aldehyd-phenylhydrazone gültigen Wege (XII bis XIIc) zum Flavazol umsetzt.

Die Ursache für das auffallend unterschiedliche Verhalten des 2-[Tetrahydroxybutyl]-5.6-benzo-chinoxalins (III) und des 2-[Tetrahydroxybutyl]-7.8-benzo-chinoxalins (II) gegenüber Phenylhydrazin ist wahrscheinlich in der Unfähigkeit von III zu suchen, durch Amadori-Umlagerung in das Keton IIIa überzugehen. Nach Untersuchungen von F. MICHEEL und B. SCHLEPPINGHOFF<sup>12)</sup> findet eine Amadori-Umlagerung eines *N*-Aryl-glucosids zum Aryl-isoglucosamin bevorzugt dann statt, wenn durch Substituenteneinfluß im aromatischen Ring am C-Atom, welches das N-Atom trägt, eine Erhöhung der Elektronendichte bewirkt wird. Bei einer Verringerung der Elektronendichte wird die Amadori-Umlagerung stark erschwert oder bleibt ganz aus. Bekanntlich führt die Mesomerie der  $\pi$ -Elektronen im Naphthalinmolekül zu einer Erhöhung der Elektronendichte in  $\alpha$ -Stellung und zu einer Ver-



ringung in  $\beta$ -Stellung<sup>13)</sup>, als deren Folge die elektrophile Substitution bevorzugt in  $\alpha$ -Stellung stattfindet. Für die Ladungsverhältnisse der genannten Benzo-chinoxaline III und II ergibt sich daraus, daß das C-Atom 9 der Verbindung III an Elektronen verarmt ist.

In Übereinstimmung mit den Befunden von F. MICHEEL wird daher bei der Verbindung III keine Amadori-Umlagerung eintreten, d. h., es findet keine Flavazolbildung statt. Dagegen verfügt das C-Atom 9 der Verbindung II über eine größere Elektronendichte, so daß eine Amadori-Umlagerung und damit Bildung des Flavazols Va möglich ist.

10) Vgl. G. HENSEKE, W. DOSE und K. DITTRICH, *Angew. Chem.* **69**, 479 [1957].

11) F. WEYGAND, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 1266 [1940].

12) *Chem. Ber.* **89**, 1702 [1956].

13) E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **43**, 838 [1937]; vgl. auch *Angew. Chem.* **65**, 104 [1953].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6.7-*Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (VI): 0.3 g 2-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-6.7-*benzo-chinoxalin* (I) (0.001 Mol) werden in 30 ccm 50-proz. Propanol mit 0.54 g *Phenylhydrazin* (0.005 Mol) 5 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler erhitzt. Man filtriert heiß und wäscht mit Methanol nach. Ausb. 60 mg (20 % d. Th., bez. auf die eingesetzte Menge). Durch Umkristallisieren aus Dioxan rotbraune Blättchen vom Schmp. 276° (Zers.). Aus dem Filtrat werden 40 % Ausgangssubstanz I zurückgewonnen.

7.8-*Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (VII): 0.6 g 2-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-7.8-*benzo-chinoxalin* (II) (0.002 Mol) werden in 20 ccm Wasser und 10 ccm Propanol gelöst und mit 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 5 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler erhitzt. Man filtriert heiß und wäscht mit Wasser nach. Ausb. 60 mg (10 % d. Th., bez. auf die eingesetzte Menge). Aus Aceton braungelbe Prismen vom Schmp. 217° (Zers.). Das Filtrat scheidet nach längerem Aufbewahren im Eisschrank 60 % Ausgangssubstanz ab.

1'-*Phenyl-3'-[D-erythro-trihydroxy-propyl]-[(benzo-1''.2'':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin]* (IVa): 3 g 2-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-6.7-*benzo-chinoxalin* (I) (0.01 Mol) werden in 100 ccm 50-proz. Propanol mit 3.8 g *Phenylhydrazin* (0.035 Mol), 30 ccm *n* HCl und 2.4 ccm Eisessig auf dem Ultrarotstrahler erhitzt. Nach 24stdg. Reaktionsdauer isoliert man 3 g leuchtend roter Blättchen (78 % d. Th.). Da das Reaktionsgemisch mit zunehmender Niederschlagsmenge sehr heftig zu stoßen beginnt, saugt man die Kristalle zweckmäßig nach 2 und 4 Stdn. ab. Die Substanz wird in kaltem Pyridin gelöst, wobei das in geringer Menge gebildete Phenylhydrazon (VI) (5–10 % der Gesamtausb.) ungelöst bleibt. Beim Versetzen der tiefroten, heißen Pyridinlösung mit Wasser bis zur Trübung erhält man lange, rote Nadeln vom Zers.-P. 210°. Aus Benzol analysenreine Nadelchen vom Schmp. 213° (Zers.). Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Hitze mit orangefarbener Farbe und intensiv gelber Fluoreszenz löslich, unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün nach Rosarot umschlägt.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-25^\circ$  (Pyridin,  $c = 1.0$ ).

$C_{22}H_{18}N_4O_3$  (386.4) Ber. C 68.38 H 4.70 N 14.50 Gef. C 68.34 H 4.71 N 14.31

*Triacetylverbindung von IVa*: 0.5 g *IVa*, gelöst in 5 ccm absol. Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid*, werden nach 48 Stdn. auf Eis gegossen. Der rote Sirup zerfällt unter Wasser pulverig und wird durch Lösen in Äther und Anreiben mit Petroläther in unregelmäßigen, hellroten Kristallen erhalten, die ab 77° sintern und bei 83° schmelzen.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+25^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.0$ ).

$C_{28}H_{24}N_4O_6$  (512.5) Ber. N 10.93  $CH_3CO$  25.20 Gef. N 10.99  $CH_3CO$  25.80

1'-*Phenyl-3'-[D-erythro-trihydroxy-propyl]-[(benzo-1''.2'':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin]* (Va): Die Suspension von 3 g 2-[*D-arabo-Tetrahydroxy-butyl*]-7.8-*benzo-chinoxalin* (II) (0.01 Mol) in 60 ccm Wasser und 30 ccm Propanol versetzt man mit 5.4 g *Phenylhydrazin* (0.05 Mol), 45 ccm *n* HCl und 2.4 ccm Eisessig. Nach 1stdg. Erhitzen auf dem Ultrarotstrahler ist alles gelöst, jedoch beginnt *Va* erst nach 20stdg. Reaktionsdauer aus der tiefgelben Lösung auszukristallisieren. Nach 48 Stdn. heiß abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, konnten 1.3 g, nach weiteren 24 Stdn. noch 0.9 g isoliert werden. Ausb. 2.2 g (57 % d. Th.). Durch weiteres Erhitzen kann die Ausb. auf maximal 70 % d. Th. gesteigert werden. Wenn das Gemisch der Isomeren II und III eingesetzt wird, kann man selbst nach 120stdg. Reaktionsdauer aus dem Filtrat die Verbindung III rein zurückgewinnen.

Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von unumgesetztem Ausgangsstoff getrennt. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 216–217° (Zers.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Verdünnen bräunlichgelb wird.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-8^\circ$  (Pyridin,  $c = 1.0$ ).

$C_{22}H_{18}N_4O_3$  (386.4) Ber. C 68.38 H 4.70 N 14.50 Gef. C 68.22 H 4.71 N 14.63

*Triacetylverbindung von Va*: 0.5 g *Va* werden wie üblich acetyliert. Aus Aceton auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung gelbe Stäbchen vom Schmp. 151°. Ausb. 0.48 g (75 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+49^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.0$ ).

$C_{28}H_{24}N_4O_6$  (512.5) Ber. N 10.93  $CH_3CO$  25.20 Gef. N 11.08  $CH_3CO$  24.90

*1'-Phenyl-3'-carboxy-[(benzo-1'',2'':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin]* (*IVb*): 0.39 g *IVa* werden in 20 ccm Dioxan und 1 ccm 2*n* NaOH auf siedendem Wasserbad unter Rühren innerhalb von 30 Min. mit 20 ccm 0.2 *m* Kaliumpermanganat versetzt. Danach verdünnt man mit heißem Wasser auf 150 ccm und versetzt mit einigen Tropfen Natronlauge bis  $p_H$  9–10. Man filtriert siedend heiß vom Mangandioxydhydrat ab und kocht dieses mit schwach alkalischem Wasser aus. Aus den Filtraten kristallisiert beim Erkalten das rote Natriumsalz. Säuert man mit verd. Salzsäure bis  $p_H$  2 an, so scheiden sich die dunkelroten Nadelchen der Säure als Monohydrat ab. Zur Reinigung wird erneut in ganz verd. Natronlauge gelöst und mit Säure gefällt. Ausb. 120 mg (35 % d. Th.).

$C_{20}H_{12}N_4O_2 \cdot H_2O$  (358.3) Ber. C 67.04 H 3.94 Gef. C 66.71 H 3.88

Durch Trocknen über  $P_2O_5$  i. Vak. bei 100° erhält man die wasserfreie Carbonsäure vom Zers.-P. 252°.

$C_{20}H_{12}N_4O_2$  (340.3) Ber. C 70.58 H 3.55 Gef. C 71.35 H 3.14

*1'-Phenyl-3'-carboxy-[(benzo-1'',2'':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin]* (*Vb*): a) Der Abbau von *Va* mit Kaliumpermanganat zur Carbonsäure und deren Reinigung erfolgt wie beschrieben. Ausb. 40 % d. Th.

b) *Oxydation mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung*: 0.39 g *Va* werden, feingepulvert, in 20 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxydlösung mit 10 ccm Dioxan aufgeschlämmt und auf dem Wasserbad unter Rühren auf 60° erhitzt. Man setzt dem Reaktionsgemisch in kleinen Anteilen 1 g festes Natriumhydroxyd zu, wobei Erwärmung und Sauerstoffentwicklung eintritt. Die Reaktions-Temp. soll 70–80° betragen. Nachdem die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, wird noch 1 Stde. auf siedendem Wasserbad erwärmt, dann versetzt man die gelbbraune Suspension mit dem doppelten Vol. Wasser und kühlt ab. Man erhält 200 mg (54 % d. Th.) Natriumsalz vom Zers.-P.  $>280^\circ$ . Zur Reinigung kocht man mit Wasser aus, wobei wenig Ausgangsstoff ungelöst zurückbleibt. Beim Ansäuern mit Salzsäure bis  $p_H$  2 scheidet sich das Monohydrat der Carbonsäure in gelben Nadeln ab. Die wasserfreie Substanz zersetzt sich bei 255–256°.

$C_{20}H_{12}N_4O_2$  (340.3) Ber. C 70.58 H 3.55 Gef. C 70.20 H 3.59

*1'-Phenyl-3'-formyl-[(benzo-1'',2'':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin]* (*IVd*): Eine Suspension von 0.39 g *IVa* und 1 g Kaliumperjodat in 20 ccm Dioxan, 20 ccm Wasser und 1.5 ccm 2*n* Essigsäure wird auf siedendem Wasserbad unter Rühren auf 90° erhitzt, wobei langsam Lösung eintritt. Nach 15 Min. gibt man noch 10 ccm Dioxan und 2.5 ccm 2*n* Essigsäure zur Reaktionsmischung. Nach weiteren 45 Min. verdünnt man mit heißem Wasser auf 100 ccm, wobei die dunkelroten Nadeln des Aldehyds restlos ausgefällt werden. Man saugt heiß ab, wäscht mit heißem Wasser und löst das trockene Rohprodukt in kaltem Benzol. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus heißem, wäßrigem Aceton umkristallisiert. Dunkelrote Nadelbüschel vom Schmp. 222° (Zers.). Ausb. 0.31 g

(95 % d. Th.). Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz löslich, unlöslich in Wasser, Petroläther, verd. Säuren und Laugen.

$C_{20}H_{12}N_4O$  (324.3) Ber. C 74.06 H 3.73 N 17.28 Gef. C 74.02 H 4.02 N 17.35

*Phenylhydrazon von IVd*: 0.3 g *IVd* werden heiß in 40 ccm Propanol und 20 ccm Dioxan gelöst und mit 0.3 ccm *Phenylhydrazin* und 0.3 ccm Eisessig versetzt, wobei die rote Lösung eine purpurviolette Farbe annimmt. Man erhitzt 30 Min. unter Rückfluß und versetzt mit Wasser bis zur Trübung. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank erhält man einen dunkelvioletten, amorphen Niederschlag. Aus viel Propanol tiefviolette Nadelbüschel vom Schmp. 180° (unscharf) (Zers.). Ausb. 0.3 g (80 % d. Th.).

$C_{26}H_{18}N_6$  (414.5) Ber. C 75.34 H 4.38 Gef. C 75.20 H 4.10

*1'-Phenyl-3'-formyl-[(benzo-1'''.2''':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (Vd)*: Die Oxydation von *Va* zum Aldehyd erfolgt wie beschrieben. Man erhält gelbe Stäbchen, die ab 233° sintern und sich bei 243° zersetzen.

$C_{20}H_{12}N_4O$  (324.3) Ber. C 74.06 H 3.73 N 17.28 Gef. C 73.83 H 4.13 N 17.27

*Phenylhydrazon von Vd*: Aus Alkohol ziegelrote Nadeln, die bei 226° unter Zers. schmelzen. Ausb. 70 % d. Th.

$C_{26}H_{18}N_6$  (414.5) Ber. N 20.28 Gef. N 20.54

*1'-Phenyl-3'-[D-erythro-trihydroxy-propyl]-[(pyrazolo-4'.5':2.3)-1.4.9.10-tetraazatetracen] (IX)*: 0.18 g 2'-[D-arabo-Tetrahydroxy-butyl]-[chinoxalino-7'.6':2.3-chinoxalin] (*VIII*) werden in 40 ccm Dioxan heiß gelöst und filtriert. Das tiefrote Filtrat wird mit 0.3 ccm *Phenylhydrazin*, 2.5 ccm *n* HCl, 0.3 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser versetzt und 40 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler in gelindem Sieden gehalten. Dann versetzt man mit Wasser bis zur Trübung und saugt nach längerem Aufbewahren im Eisschrank ab. Das mit viel Wasser und wenig Methanol gewaschene Rohprodukt wird getrocknet und durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Äther gereinigt. Ausb. 120 mg (57 % d. Th.). Das schwarze amorphe Produkt gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Farbreaktion. Die Trocknung erfolgte über  $P_2O_5$  i. Vak. bei 100°.

$C_{24}H_{18}N_6O_3$  (438.4) Ber. C 65.74 H 4.14 Gef. C 64.74 H 3.85

*1'-Phenyl-[(benzo-1'''.2''':6.7)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (IVc)*: a) Die Suspension von 0.3 g 6.7-Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (*VI*) (0.001 Mol) in 20 ccm Propanol und 20 ccm Dioxan wird mit 0.3 ccm *Phenylhydrazin* (0.003 Mol), 3 ccm *n* HCl und 0.8 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und 30 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler zum Sieden erhitzt. Im Eisschrank kristallisieren dunkelrote Nadelbüschel vom Schmp. 178° (Zers.). Ausb. 150 mg. Das Filtrat wird siedend heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt und scheidet weitere 70 mg Benzo-flavazol vom Zers.-P. 166° ab. Ausb. 220 mg (74 % d. Th.). Aus Alkohol oder Pyridin/Wasser rote Blättchen vom Schmp. 181°. Die Substanz ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelb. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün nach Rosa umschlägt.

$C_{19}H_{12}N_4$  (296.3) Ber. C 77.01 H 4.08 N 18.91 Gef. C 76.93 H 3.92 N 18.85

b) 0.1 g *IVb* werden in einem Saugrohr mit Kühlfinger bei 10–20 Torr im Sandbad langsam auf 270–280° erhitzt. Unter  $CO_2$ -Entwicklung erfolgt Schmelzen. Das rote, mikrokristalline Sublimat sintert ab 150° und zersetzt sich bei 160°. Aus Pyridin/Wasser rote Blättchen, die sich nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) als identisch erweisen.

*l'*-Phenyl-[(benzo-1'''.2''':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (Vc): a) 0.1 g Vb werden wie beschrieben i. Vak. decarboxyliert. Man erhält ein gelbes Sublimat, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit Wasser gelbe Stäbchen vom Schmp. 154° (Zers.) bildet. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Ausb. 40 mg (ca. 50 % d. Th.).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (296.3) Ber. N 18.91 Gef. N 18.59

b) 0.2 g 7.8-*Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (VII) werden mit 0.2 ccm *Phenylhydrazin*, 2 ccm *n* HCl und 0.6 ccm 50-proz. Essigsäure in 10 ccm Dioxan und 10 ccm Propanol 80 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich als erste Fraktion in geringer Menge ein feinkristallines, gelbes Produkt ab, das mit konz. Schwefelsäure eine rote Farbreaktion gibt. Aus Eisessig/Wasser gelbe Stäbchen vom Schmp. 154°. Der Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Substanz zeigt keine Depression. Aus dem Filtrat kann unumgesetztes Ausgangsmaterial, erkennbar an der Blaugrünfärbung mit konz. Schwefelsäure, zurückgewonnen werden.

*l*-Phenyl-flavazol (XIc): 0.5 g *Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (XII) werden mit 0.5 ccm *Phenylhydrazin*, 5 ccm *n* HCl und 0.5 ccm Eisessig in 50 ccm 60-proz. Propanol 24 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler erhitzt. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 145–146° (Zers.), die nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure bei 152° schmelzen. Ausb. 0.35 g (70 % d. Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (246.3) Ber. C 73.14 H 4.09 Gef. C 73.18 H 4.14

OTTO NEUNHOEFFER und ALBRECHT KEILER

## Ein Beitrag zur Theorie der optischen Sensibilisierung von photographischen Emulsionen

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

Theoretische Überlegungen führten zu der Auffassung, daß zwischen dem Sensibilisierungsvermögen von Farbstoffen und dem Grad ihrer Fähigkeit, im angeregten Zustand als Elektronenacceptoren zu wirken, ein Zusammenhang bestehen müsse. Systematische Untersuchungen bei substituierten *N*-Phenylbenzimidazol-trimethincyaninen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Halogensubstitution wirkt auf Grund eines alternierenden Effektes.

Bei optisch sensibilisierten photographischen Emulsionen befindet sich auf den Silberhalogenidkörnern eine monomolekulare Farbstoffschicht, und zwar in der Regel derart, daß die blättchenförmigen Farbstoffmoleküle mit einer der längeren Kanten am Silberhalogenid fixiert sind. Der Sensibilisierungseffekt erfolgt im Absorptionsgebiet dieser Grenzschicht; die Energie der absorbierten Quanten muß auf das Silberhalogenid übergehen können. Für den Mechanismus der Energieübertragung zwischen dem Sensibilisator und dem Silberhalogenid gibt es grundsätzlich