

GÜNTER HENSEKE und KLAUS-JÜRGEN BÄHNER¹⁾

Heterocyclische Verbindungen, IV

Über die Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen
im Chinoxalinsystem

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 25. April 1958)

Zur Darstellung substituierter Chinoxalinderivate sind Osonhydrazone besonders gut geeignet. Das 6(7)-Methyl-2-[D-*arabo*-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin wurde oxydativ zum entsprechenden Aldehyd und zur Carbonsäure abgebaut und mit Phenylhydrazin dehydrierend zum 6(7)-Methyl-1'-phenyl-3'-[D-*erythro*-trihydroxy-propyl]-[pyrazolo-4'.5':2.3-chinoxalin] umgesetzt. — Aus Chinoxalin-aldehyd-(2) und Diazomethan erhielt man 2-Acetyl-chinoxalin, dessen Methylgruppe sich mit Benzaldehyd zum 2-Cinnamoyl-chinoxalin kondensiert. — 2,3-Dimethyl-chinoxalin bildet mit Jod und Pyridin ein Chinoxalin-bis-[methylen-pyridiniumjodid]-(2,3), dessen aktivierte Methylengruppen sich mit Nitrosodimethylanilin zu einem „Dinitron“ kondensierten. In saurer Lösung erfolgte Aufspaltung zum Chinoxalin-dialdehyd-(2,3). Kondensation mit Diacetyl und Einwirkung von Alkoholat ergab 1,4-Dihydroxy-2,3-dimethylphenazin.

Die Darstellung von im Benzolkern substituierten 2-Tetrahydroxyalkyl-chinoxalinen gelang erstmals E. FISCHER²⁾, der 3,4-Diamino-toluol (I) mit Glucosonlösung (II) umsetzte. Weitere substituierte 2-Polyhydroxyalkyl-chinoxaline wurden in der Folgezeit nicht beschrieben, da ihre Synthese aus Zuckern oder deren Osonlösungen auf Schwierigkeiten stieß³⁾. Erst in jüngster Zeit wurden in den Osonhydrazonen geeignete Zuckerderivate aufgefunden, die mit substituierten *o*-Phenylendiamin-abkömmlingen in guter Ausbeute zu Chinoxalinen umgesetzt werden können⁴⁾.

Das auf diesem Wege gewonnene 6(7)-Methyl-2-[D-*arabo*-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa) ließ sich als Tetraacetylverbindung charakterisieren. Die oxydative Spaltung der Tetrahydroxybutyl-Seitenkette mit Kaliumperjodat führte zum 6(7)-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2) (IIIb), der in gelblichen Nadeln kristallisiert und sich im Gegensatz zum unsubstituierten Chinoxalin-aldehyd-(2) als licht- und luftbeständig erwies. Er bildet ein kristallisiertes Phenylhydrazon und Thiosemicarbazon.

Die bei der Oxydation mit Perjodat in geringer Menge als Nebenprodukt anfallende 6(7)-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) (IIIc) wurde in guter Ausbeute durch Oxydation von IIIa mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung⁵⁾ erhalten.

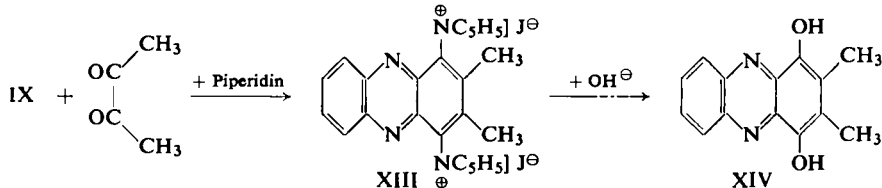
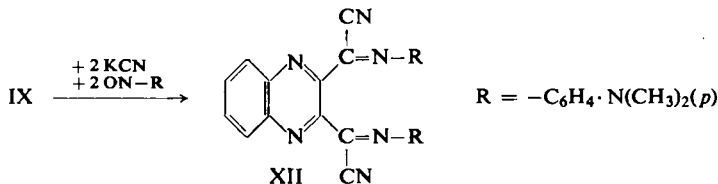
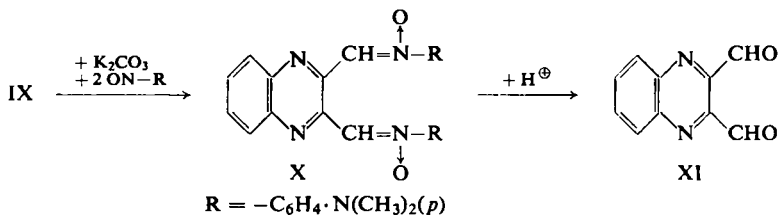
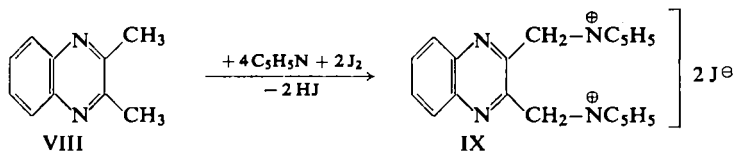
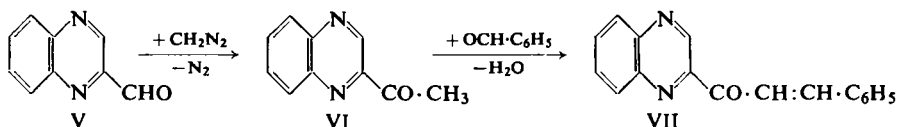
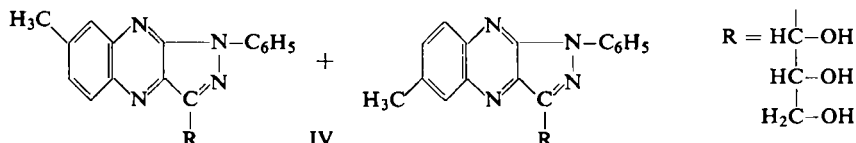
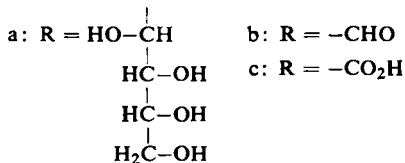
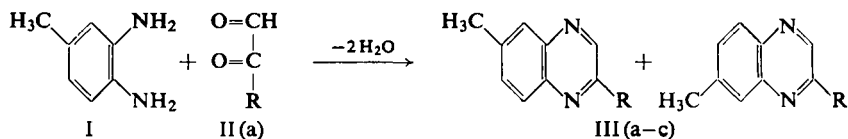
¹⁾ III. Mitteil.: G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. **91**, 113 [1958]. Vgl. K.-J. BÄHNER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1957.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 92 [1889].

³⁾ Vgl. P. GRIESS und G. HARROW, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2209 [1887].

⁴⁾ G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. **89**, 956 [1956].

⁵⁾ A. MÜLLER und I. VARGA, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1993 [1939].



IIIa wurde mit Phenylhydrazin unter den Bedingungen der Flavazolreaktion zum 6(7)-Methyl-1'-phenyl-3'-[D-*erythro*-trihydroxy-propyl]-[pyrazolo-4'.5':2.3-chinoxalin] (IV) umgesetzt und daraus eine Triacetylverbindung hergestellt. Eine Trennung der mit III bzw. IV bezeichneten Gemische in die theoretisch möglichen Isomeren gelang bisher nicht.

In Analogie zu den Arbeiten von A. BURGER und L. MODLIN⁶⁾, die aus Chinolin-aldehyd-(2) mit Diazomethan das 2-Acetyl-chinolin darstellten, erhielten wir bei der Umsetzung von Chinoxalin-aldehyd-(2) (V) mit Diazomethan das farblose 2-Acetyl-chinoxalin (VI) und daraus mit Phenylhydrazin das gelbe Phenylhydrazon. Die neugebildete Methylgruppe kondensiert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat⁷⁾ zum 2-Cinnamoyl-chinoxalin (VII). Dieser Reaktionsverlauf schließt eine gleichfalls mögliche *N*-Methylierung aus⁸⁾.

Es ist bekannt, daß Methylgruppen, die sich in α - oder γ -Stellung zum Ringstickstoff eines heterocyclischen Systems befinden, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen⁹⁾. Komplizierter werden die Verhältnisse jedoch, wenn wie im 2,3-Dimethyl-chinoxalin (VIII) zwei Methylgruppen benachbart stehen. Z. B. haben bereits G. M. BENNETT und G. H. WILLIS¹⁰⁾, sowie W. BORSCHKE und W. DOELLER¹¹⁾ bei Kondensationsversuchen eine gegenseitige Hemmung der Reaktionsfähigkeit beider Methylgruppen festgestellt. Wir fanden indessen, daß mit Hilfe der Pyridiniumverbindungen¹²⁾ diese Schwierigkeiten zu umgehen sind. Bereits A. GREEN und R. DELABY¹³⁾ haben ein Chinoxalin-methylen-pyridiniumsalz-(2) beschrieben. Bei unseren Versuchen, die Methylgruppen mit dem Pyridiniumrest zu substituieren, erwies sich die Methode nach L. C. KING¹⁴⁾ als vorteilhaft. In nahezu quantitativer Ausbeute erhielten wir aus VIII mit Jod und Pyridin das Chinoxalin-bis-[methylen-pyridiniumjodid]-(2,3) (IX). Die hellgelben Blättchen zersetzten sich bei 209° und ließen sich in das farblose Perchlorat überführen.

Unterschichtet man die wäßrige Lösung dieser Salze mit Chloroform und versetzt mit Alkali, so schlägt die Farbe sofort nach Tiefrot um¹⁵⁾, und man kann eine dunkel-

6) J. Amer. chem. Soc. **62**, 1079 [1940].

7) J. C. E. SIMPSON, Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings, S. 276, Interscience Publishers, Inc., New York 1953.

8) A. H. COOK und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1942**, 710; **1943**, 397; **1944**, 489.

9) F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] **123**, 246 [1923]; M. HENZE, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1273 [1937]; W. KOENIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3602 [1899]; A. BENRATH, J. prakt. Chem. [2], **73**, 386 [1906]; A. A. ALBERTS und G. B. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1284 [1935].

10) J. chem. Soc. [London] **1928**, 1960.

11) Liebigs Ann. Chem. **537**, 39 [1939]; vgl. auch ST. TH. HENDERSON, J. chem. Soc. [London] **1929**, 466; G. M. BENNETT und G. H. WILLIS, ebenda **1930**, 1709.

12) F. KRÖHNKE und Mitarbb., Angew. Chem. **65**, 606 [1953].

13) Bull. Soc. chim. France **1955**, 700, 704.

14) L. C. KING, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1612 [1944]; L. C. KING und M. McWHIRTER, ebenda **68**, 717 [1946]; L. C. KING und I. RYDEN, ebenda **69**, 1813 [1947]; L. C. KING, M. McWHIRTER und R. L. ROWLAND, ebenda **70**, 239, 242 [1948].

15) Gegen Ende unserer experimentellen Untersuchungen erschien die Mitteilung von O. WESTPHAL und K. JANN (Liebigs Ann. Chem. **605**, 8 [1957]), in der ähnliche Umsetzungen beschrieben werden.

rote, hochschmelzende Substanz von offenbar betainartigem Charakter isolieren¹⁶⁾. Sie wurde bisher nicht näher untersucht.

Für die Umsetzung der aktivierten Methylengruppen in IX mit Nitrosoverbindungen haben wir mit Erfolg Kaliumcarbonat¹⁷⁾ als Katalysator verwendet und damit eine Reduktion bzw. eine Selbstkondensation des *p*-Nitroso-dimethylanilins vermieden¹⁸⁾. Das Chinoxalin-dialdehyd-(2.3)-bis-[*p*-dimethylamino-phenylnitron] (X) kristallisiert in dunkelroten, fast schwarz erscheinenden Blättchen, die sich bei 208° zersetzen. Mit Säuren erfolgt Spaltung der Anilbindung¹⁹⁾ zum unbeständigen Chinoxalin-dialdehyd-(2.3) (XI), dessen offenbar farblose Kristalle bisher nicht analysenrein erhalten wurden. Dagegen konnte der *o*-Dialdehyd durch sein Bis-phenylhydrazon (lange rote Nadeln) charakterisiert werden. Das entsprechende Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] kristallisiert in gelben Nadeln²⁰⁾. Die gleichzeitige Einwirkung von *p*-Nitrosodimethylanilin und Kaliumcyanid auf IX führt in quantitativer Ausbeute zum kupferroten Chinoxalin-bis-[glyoxylsäurenitril-(*p*-dimethylamino-anil)]-(2.3) (XII), das von O. WESTPHAL und K. JANN¹⁵⁾ schon beschrieben wurde. In Gegenwart von Piperidin kondensierten wir IX auch mit Diacetyl zum orangefarbenen 2.3-Dimethyl-phenazin-bis-pyridiniumjodid-(1.4) (XIII), während die genannten Autoren mit sek. Butylamin als Katalysator die Abspaltung des einen Pyridinrestes beobachteten²¹⁾. XIII läßt sich mit Perchlorsäure in das Perchlorat überführen.

Unter der Einwirkung von Natriumäthylat werden jedoch beide Pyridiniumreste abgespalten. Dabei entsteht das in rotbraunen Nadeln kristallisierende 1.4-Dihydroxy-2.3-dimethyl-phenazin (XIV).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6(7)-Methyl-2-[*D*-arabo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa)

a) 7.16 g *D*-Fructose-phenylosazon (0.02 Mol) werden in 40 ccm Wasser, 40 ccm Äthanol und 5 ccm konz. Salzsäure suspendiert und mit 0.04 Mol Natriumnitrit in 9 ccm Wasser bei 45° langsam in Lösung gebracht. Die dunkelrote Lösung wird filtriert, die überschüss. Mineralsäure mit Natriumacetat abgepuffert und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Nach Ausschütteln des Phenylazids mit Chloroform oder Benzol fügt man zur orangefarbenen Osonlösung 1.46 g 3.4-Diamino-toluol (0.012 Mol) und erhitzt 10 Min. auf dem sied. Wasserbad. Farblose Nadeln vom Schmp. 176° (Zers.) (aus verd. Äthanol). Ausb. 3.2 g (60% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: -181° ($c = 1.0$, in Pyridin).

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 59.02 H 6.09 N 10.65

¹⁶⁾ E. AMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3338 [1887]; F. KROLLPFEIFFER und A. MÜLLER, ebenda 66, 740 [1933]; 68, 1169 [1935]; F. KRÖHNKE und Mitarbb., ebenda 66, 605 [1933]; 68, 1177 [1935]; 69, 2006 [1936]; 70, 538, 543, 1114 [1937]; Chem. Ber. 84, 131 [1951].

¹⁷⁾ F. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 961 [1900]; K. MIESCHER und J. SCHMIDLIN, Helv. chim. Acta 33, 1843 [1950].

¹⁸⁾ P. EHRLICH und F. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2343 [1899]; A. HANTZSCH und M. LEHMANN, ebenda 35, 905 [1902].

¹⁹⁾ H. STAUDINGER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 2, 554 [1919]; F. KRÖHNKE und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2006 [1936]; 71, 2583 [1938]; W. RIED und H. BENDER, Chem. Ber. 89, 1574, 1893 [1956].

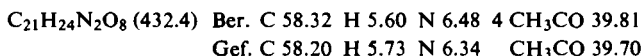
²⁰⁾ M. SEYHAN, Chem. Ber. 84, 477 [1951].

²¹⁾ Vgl. F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. 589, 26 [1954].

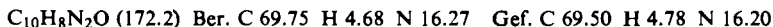
b) 2.82 g *D-Fructoson-methylphenylhydrazon* (0.01 Mol) werden mit 2.38 g *schwefelsaurem 3.4-Diamino-toluol* (0.01 Mol) in 20 ccm Wasser gelöst und 10 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach Abstopfen mit 2.96 g Natriumacetat (0.02 Mol) scheidet sich *IIIa* ab. Ausb. 2.5 g (fast 100% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 176° (Zers.).

c) 2.6 g *D-Fructoson-phenylhydrazon* (0.01 Mol) und 1.95 g *3.4-Diamino-toluol-dihydrochlorid* werden in 10 bis 20 ccm Wasser gelöst und 10 Min. erhitzt. Nach Zugabe von 2.96 g Natriumacetat (0.02 Mol) scheidet sich *IIIa* ab. Ausb. 80% d. Th.

Tetraacetylverbindung von IIIa: 1.3 g *IIIa* werden in 10 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* gelöst und nach 2 Tagen in Eiswasser gegossen. Der farblose Sirup erstarrt nach mehrmaligem Wechsel des Wassers. Farblose Nadeln vom Schmp. 70° (aus verd. Äthanol). $[\alpha]_D^{20}$: -37° ($c = 1.0$, in Chloroform).



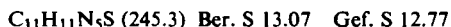
6(7)-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2) (IIIb): 2.64 g *IIIa* werden mit 4.6 g *Kaliumperjodat* (0.02 Mol) in 30 ccm Wasser und 50 ccm Chloroform suspendiert und 5 bis 6 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Man trennt beide Schichten, schüttelt die wäbr. Phase mit Chloroform durch, wäscht die Chloroformlösung mit wenig gelöstem Natriumhydrogencarbonat und trocknet über geglühtem Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der braune Rückstand mit Benzin oder Petroläther mehrfach extrahiert, auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeeengt und gut gekühlt. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 114° (Zers.). Ausb. 1.04 g (60% d. Th.).



Phenylhydrazon: Gelbe Prismen vom Schmp. 200–204° (Zers.).



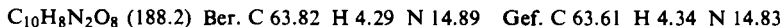
Thiosemicarbazon: Ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 238° (Zers.).



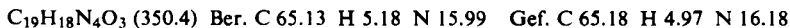
6(7)-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) (IIIc)

a) Die bei der Perjodat-Spaltung erhaltene wäbr. Phase wird mit Salzsäure stark angesäuert. Farblose Nadeln vom Schmp. 166° (Zers.).

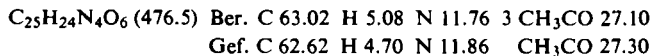
b) 2.64 g *IIIa* (0.01 Mol) werden in 100 ccm 10-proz. H_2O_2 -Lösung aufgeschlämmt und unter kräftigem Rühren bei 60–70° langsam 6 g Natriumhydroxyd hinzugegeben. Nach Beendigung der O_2 -Entwicklung wird die dunkelgelbe, klare Lösung noch 45 Min. bei 80° gehalten. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure feine farblose Nadeln vom Schmp. 166° (Zers.). Ausb. 1.32 g (70% d. Th.).



6(7)-Methyl-1'-phenyl-3'-[D-erythro-trihydroxy-propyl]-[pyrazolo-4'.5':2.3-chinoxalin] (IV): 2.64 g *IIIa* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Wasser und 5.8 ccm Eisessig (0.1 Mol) heiß gelöst und 5.24 g *Phenylhydrazin* (0.05 Mol) und 10 ccm *n* HCl hinzugegeben. Nach 30 Min. beginnt *IV* auszukristallisieren. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 228° (Zers.) (aus Propanol). Ausb. (nach 3 Stdn.) 1.2 g (34% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: -28° ($c = 1.0$, in Pyridin).



Triacetylverbindung von IV: Gelbe Nadeln vom Schmp. 125° (Zers.) (aus Äthanol). $[\alpha]_D^{20}$: +60° ($c = 1.0$, in Chloroform).



2-Acetyl-chinoxalin (VI): 1.58 g *Chinoxalin-aldehyd-(2)* (V) (0.01 Mol) werden in 10 ccm Chloroform gelöst und bei 0° mit 2.1 g *Diazomethan* (0.05 Mol) in Äther tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter lebhafter N₂-Entwicklung. Das Reaktionsgemisch bleibt 2 Tage bei Raumtemp. stehen, wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der rotbraune Rückstand wird mit Benzol extrahiert, eingeengt und abgekühlt. Farblose Nadeln vom Schmp. 77°. Ausb. 1.69 g (ca. 100% d. Th.).

C₁₀H₈N₂O (172.2) Ber. C 69.75 H 4.68 N 16.27 Gef. C 69.80 H 4.70 N 16.39

Phenylhydrazon von VI: Mit *Phenylhydrazin* kondensiert sich VI in schwachsaurer Lösung zu kleinen gelben Prismen vom Schmp. 222° (Zers.).

C₁₆H₁₄N₄ (262.3) Ber. C 73.26 H 5.38 N 21.36 Gef. C 73.20 H 5.49 N 21.20

2-Cinnamoyl-chinoxalin (VII): 344 mg VI (0.003 Mol) werden mit 0.5 ccm *Benzaldehyd* in wenig Äthanol gelöst und 70 mg Natriumäthylat hinzugefügt. Nach gelindem Erwärmen erhält man gelbbraune Blättchen vom Schmp. 159–160°. Ausb. 300 mg (60% d. Th.).

C₁₇H₁₂N₂O (260.3) Ber. N 10.76 Gef. N 10.92

Chinoxalin-bis-[methylen-pyridiniumjodid]-(2.3) (IX): 7.9 g wasserfreies *2.3-Dimethyl-chinoxalin (VIII)* (0.05 Mol) werden in 30 ccm Pyridin gelöst und bei 90° vorsichtig 25.4 g *Jod* (0.1 Mol) in 50 ccm *Pyridin* hinzugegeben. Die Temperatur darf nicht über 100° ansteigen. Nach 4 bis 5 Stdn. scheiden sich beim Abkühlen kleine gelbliche Stäbchen aus. Man wäscht mit Methanol und Äther und kristallisiert aus Methanol um. Fahlgelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 209° (Zers.). Ausb. 8.2 g (95% d. Th.).

C₂₀H₁₈N₄J₂ (568.2) Ber. N 9.86 J 44.67 Gef. N 9.39 J 44.27

Chinoxalin-bis-[methylen-pyridiniumperchlorat]-(2.3) (entspr. IX): Man löst IX in heißem Methanol und gibt tropfenweise *Perchlorsäure* hinzu. Der Niederschlag wird aus verd. Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 237° (Zers.).

Chinoxalin-dialdehyd-(2.3)-bis-[p-dimethylamino-phenylnitron] (X): 5.68 g IX (0.01 Mol) werden in Methanol gelöst, mit 3 g *p-Nitroso-dimethylanilin* (0.02 Mol) versetzt und zur warmen Lösung 2.8 g Kaliumcarbonat (0.02 Mol) in 10 ccm Wasser schnell hinzugegeben. Unter Farbumschlag nach Tiefrot und CO₂-Entwicklung setzt die Reaktion ein, die innerhalb von 2 Stdn. unter gelindem Sieden zu Ende geführt wird. Spitze dunkelrote Blättchen vom Schmp. 208° (Zers.) (aus Propanol). Ausb. 3.6 g (80% d. Th.).

C₂₆H₂₆N₆O₂ (454.5) Ber. C 68.70 H 5.76 N 18.50 Gef. C 68.62 H 5.62 N 18.41

Chinoxalin-dialdehyd-(2.3) (XI): 2.27 g X (0.005 Mol) werden in 20 ccm Wasser suspendiert und mit 1.5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die tiefrote Suspension hellt sich merklich auf. Nach 30 min. Schütteln wird das grüngraue Produkt abgesaugt, in einigen ccm Methanol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Unregelmäßige farblose Kristalle ohne definierten Schmp., die sich ab 80° zersetzen und bisher nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Bis-phenylhydrazon: Gibt man zur schwach sauren Lösung von XI die entsprechende Menge *Phenylhydrazin*, so erhält man dunkelrote Nadeln vom Schmp. 188° (Zers.) (aus Propanol). Ausb. 100% d. Th.

C₂₂H₁₈N₆ (366.4) Ber. C 72.11 H 4.95 N 22.94 Gef. C 71.77 H 4.49 N 22.98

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]: Aus XI und *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* erhält man gelbe Flocken, die aus viel Butanol in langen gelben Nadeln kristallisieren. Schmp. 283° (Zers.).

C₂₂H₁₄N₁₀O₈ (546.4) Ber. C 48.36 H 2.58 N 25.64 Gef. C 48.10 H 2.80 N 24.94

Oxydation von 2.3-Dimethyl-chinoxalin (VIII) mit Selendioxyd zum Dialdehyd XI: 4.75 g 2.3-Dimethyl-chinoxalin (0.03 Mol) werden in 100 ccm Xylol gelöst und bei 95–110° langsam

mit kleinen Portionen von insgesamt 8.0 g Selendioxyd oxydiert. Nach 4 bis 5 stdg. Erhitzen auf dem Ultrarotstrahler wird heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert. Der wäbr. Rückstand wird filtriert, schwach angesäuert und mit *Phenylhydrazin* versetzt. Das rotbraune Produkt wird bald fest und kristallisiert aus Propanol in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 188° (Zers.). Es ist mit dem oben erhaltenen Produkt identisch.

Chinoxalin-bis-(glyoxylsäure-nitril-(p-dimethylamino-anil))-(2.3) (XII): 5.64 g IX werden in Methanol gelöst und unter Umschwenken mit einer Mischung von 3.5 g *p-Nitroso-dimethylanilin* (etwas mehr als 0.02 Mol) in 10 ccm Äthanol und 1.6 g *Kaliumcyanid* (0.04 Mol) in 5 ccm Wasser versetzt. Aus der blutroten Lösung scheiden sich sofort dunkelrote Kristalle ab, die nach 2 Stdn. abgesaugt werden. Rote, kupferglänzende Nadeln vom Schmp. 268° (Zers.). Ausb. 4.34 g (92% d. Th.).

$C_{28}H_{24}N_8$ (472.5) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.72 Gef. C 71.25 H 4.64 N 23.89

2.3-Dimethyl-phenazin-bis-pyridiniumjodid-(1.4) (XIII): 2.82 g IX (0.005 Mol) werden in 30 ccm verd. Methanol gelöst, mit 0.5 ccm *Diacetyl* versetzt und 0.5 ccm Piperidin langsam hinzugegeben. Aus der tiefroten Lösung beginnt bald die Kristallisation orangefarbener Prismen vom Schmp. 203° (Zers.). Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (60% d. Th.).

$C_{24}H_{20}N_4I_2$ (618.3) Ber. N 9.06 J 41.05 Gef. N 9.00 J 40.16

2.3-Dimethyl-phenazin-bis-pyridiniumperchlorat-(1.4) (entspr. XIII): Die äthanol. Lösung von XIII wird mit einem kleinen Überschuß *Perchlorsäure* versetzt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Fahlgelbe Prismen, die sich oberhalb 360° zersetzen.

$C_{24}H_{20}N_4]2ClO_4$ (563.4) Ber. N 9.95 Gef. N 10.14

1.4-Dihydroxy-2.3-dimethyl-phenazin (XIV): 618 mg XIII (0.001 Mol) löst man in Äthanol und fügt langsam 140 mg *Natriumäthylat* hinzu. Die tiefbraune Lösung scheidet langsam dunkelrote Nadeln ab, deren Zersetzungspunkt oberhalb 360° liegt. Ausb. 50% d. Th.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3) Ber. N 11.66 Gef. N 11.55