

durch 4stdg. Kochen mit der doppelten Menge NaOH in 50-proz. Methanol, Hydrierung der entstandenen  $\Delta^2$ -Hexensäure (Sdp. 208°) zu Capronsäure und deren Nachweis als Amid (Schmp. 95–96°).

11. *3-Phenyl-cyclohexanon-(1)*: Bei der Kondensation von 3-Phenyl-cyclohexandion-(1.5) mit Bromessigester<sup>3)</sup> entsteht in 20-proz. Ausb. als Nebenprodukt das 2-[*Carbäthoxy-methyl-oxy*]-4-phenyl-cyclohexen-(1)-on-(6) vom Sdp.<sub>0.4</sub> 195–197°.

5.1 g dieses Enoläthers wurden mit 1.5 g Pd/BaSO<sub>4</sub> in 30 ccm Methanol hydriert. In 8 Stdn. wurden 1.8 Moll. *Wasserstoff* aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Vakuumdestillation isoliert. Sdp.<sub>22</sub> 181–183°. Ausb. 2.3 g (72 % d. Th.) *3-Phenyl-cyclohexanon-(1)*.

*Semicarbazon*: Schmp. 167°. Keine Depression mit einem authent. Vergleichspräparat.

12. *Cyclohexyl-phenyl-methan*: 4 g gut gereinigtes, nach üblichen Methoden dargestelltes *Cyclohexyl-phenyl-ke-ton* wurden mit 2 g PdO/BaSO<sub>4</sub> hydriert. Es wurden fast 2 Moll. *Wasserstoff* aufgenommen. Vakuumdestillation ergab 2.9 g (79 % d. Th.) *Cyclohexyl-phenyl-methan* vom Sdp.<sub>10</sub> 129° und zitronenartigem Geruch.

## GÜNTER HENSEKE und CHARLOTTE BAUER<sup>1)</sup>

### Heterocyclische Verbindungen, V

### Chinoxalinsynthesen mit Osonhydrazonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 3. November 1958)

Die Darstellung von Mischosazonen aus L-Arabinose und D-Xylose und ihre partielle Hydrolyse zu Osonhydrazonen wird beschrieben. Durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin und seinen Derivaten mit den Osonhydrazonen der D-Galaktose und L-Sorbose gelang es, im Benzolkern substituierte Chinoxaline herzustellen und bei den unsubstituierten die Ausbeute gegenüber den bisherigen Methoden erheblich zu verbessern. Die Umsetzung von 2.3-Diamino-naphthalin mit den Osonhydrazonen der D-Galaktose, L-Sorbose, L-Arabinose und D-Xylose führte zu den entsprechenden 2-[Tetrahydroxy-butyl]- bzw. 2-[Trihydroxy-propyl]-6.7-benzo-chinoxalinen, die als 5.6-Benzo-flavazole charakterisiert wurden.

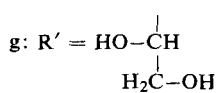
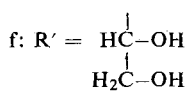
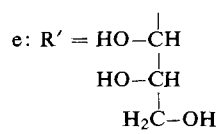
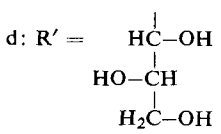
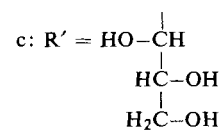
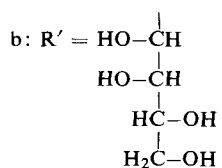
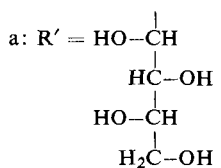
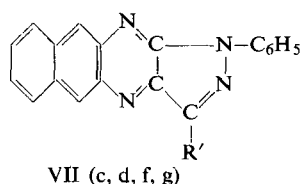
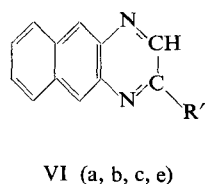
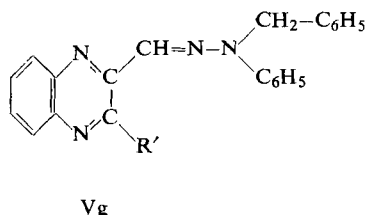
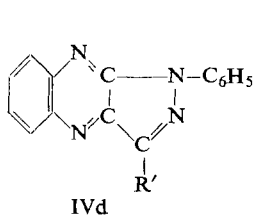
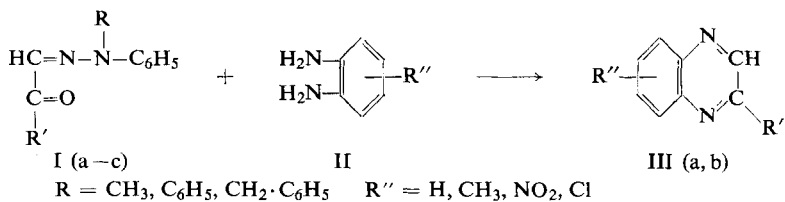
Mit Hilfe der Flavazol-Reaktion erbrachten H. OHLE und R. LIEBIG<sup>2)</sup> den Beweis, daß grundsätzlich alle reduzierenden Zucker mit *o*-Phenylendiamin Chinoxalinderivate zu bilden vermögen. Wenig später gelang es H. OHLE und J. KRUYFF<sup>3)</sup>, das 2-[D-*threo*-Trihydroxy-propyl]-chinoxalin direkt und das 2-[D-*lyxo*-Tetrahydroxy-

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: G. HENSEKE und K.-J. BÄHNER, Chem. Ber. **91**, 1605 [1958]; vgl. CH. BAUER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1957.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1536 [1942].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 507 [1944].

butyl]-chinoxalin als Acetylverbindung zu isolieren, während F. WEYGAND und A. BERGMANN<sup>4)</sup> mit Erfolg das *p*-Tolyl-D-iso-galaktosamin und *p*-Tolyl-D-iso-xylosamin für Chinoxalinsynthesen einsetzen.



In früheren Mitteilungen beschrieben wir die Umsetzung von L-Sorboson-[ $\alpha$ -benzylphenylhydrazon] (Ia, R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit *o*-Phenylendiamin zum 2-[L-xylo-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin<sup>5)</sup> (IIIa, R'' = H) und analoge Synthesen, die zu im Benzol-

<sup>4)</sup> Chem. Ber. **80**, 255 [1947].

<sup>5)</sup> G. HENSEKE und W. LIEBENOW, Chem. Ber. **87**, 1068 [1954].

kern substituierten Chinoxalinen<sup>6)</sup> der Zuckerreihe führten. Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten über Chinoxaline haben wir zunächst die Konstitution von IIIa,  $R'' = H$ , durch Umsetzung zum 1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-flavazol (IVd) gesichert, das auf diesem Wege in 55-proz. Ausbeute erhalten wurde<sup>7)</sup>. Eine ganz erhebliche Ausbeutesteigerung von 28 auf 80 % d. Th. wurde auch bei der Kondensation von D-Galaktoson-1-[ $\alpha,\alpha$ -diphenyl-hydrason] (Ib,  $R = C_6H_5$ ) mit *o*-Phenylendiamin zum 2-[D-lyxo-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = H$ ) erzielt<sup>4)</sup>. In der gleichen Weise konnten mit entsprechend substituierten *o*-Phenylendiaminderivaten das 6(7)-Methyl-2-[D-lyxo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = CH_3$ ) und das 6(7)-Nitro-2-[D-lyxo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = NO_2$ ) gewonnen werden.

Die Chinoxalinderivate mit einer D-lyxo-Tetrahydroxy-butyl-Seitenkette sind in Wasser und Äthanol leicht löslich. Ihr Kristallisationsvermögen ist gering. Verhältnismäßig gute Kristallisationseigenschaften zeichnen dagegen die Chinoxaline der L-Sorbosereihe aus. Das 6(7)-Nitro-2-[L-xylo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa,  $R'' = NO_2$ ) und das 6(7)-Chlor-2-[L-xylo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa,  $R'' = Cl$ ) scheiden sich bereits beim Einengen der Reaktionslösung kristallisiert ab. Alle bisher besprochenen Chinoxalinabkömmlinge sind farblos und reduzieren Fehlingsche Lösung. Die im Benzolkern substituierten Verbindungen stellen möglicherweise Isomerenmische dar. Eine Trennung wurde bisher nicht versucht.

Bei allen Versuchen, die L-Arabinose zu Trihydroxy-propyl-chinoxalin umzusetzen, wurden nur Benzimidazolderivate isoliert, obwohl die Fähigkeit zur Chinoxalinbildung<sup>2)</sup> außer Zweifel steht. Hier brachte auch die Verwendung von Osonhydrason unter den üblichen Bedingungen keine befriedigenden Resultate. Führt man dagegen die Kondensation mit dem  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrason des L-Arabinosons und *o*-Phenylendiamin nicht in mineralaurer sondern in essigsaurer Lösung durch, so erhält man ein orangefarbenes Reaktionsprodukt, dem wahrscheinlich die Konstitution Vg zukommt. Die Verbindung ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Um auch D-Xylose für derartige Synthesen einsetzen zu können, haben wir uns bemüht, ein Osonhydrason dieses Zuckers darzustellen. Die direkte Umsetzung von Osonlösungen der Pentosen mit geeigneten Hydrazinbasen ist unrentabel, weil die Ausbeuten in keinem Verhältnis zur Menge des eingesetzten Phenylsazons stehen. Wesentlich bessere Ausbeuten erzielt man bei der partiellen Hydrolyse entsprechender Mischosazone<sup>5,6,8)</sup>. Zu diesem Zweck wurden L-Arabinose und D-Xylose durch gleichzeitige Einwirkung von  $\alpha$ -Methyl- bzw.  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin und Phenylhydrazin zum L-Arabinose-1-[ $\alpha$ -methyl-phenyl]-2-phenyl-osazon, L-Arabinose-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenyl]-2-phenyl-osazon und zum D-Xylose-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenyl]-2-phenyl-osazon umgesetzt. Bei der partiellen Hydrolyse lieferten die 1-[ $\alpha$ -Benzyl-phenyl]-2-phenyl-osazone beider Pentosen die Oson-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrasone] in 50 bis 60-proz. Ausbeute. Die Umsetzung des D-Xylosen-hydrazons mit *o*-Phenylendiamin in mineralaurer Lösung führte indessen ebensowenig zu einem kristalli-

<sup>6)</sup> G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. **89**, 956 [1956]; G. HENSEKE und K.-J. BÄHNER, Chem. Ber. **91**, 1605 [1958].

<sup>7)</sup> H. OHLE und R. LIEBIG erreichten eine Ausbeute von 3–12 % d. Th.; vgl. 1. c. 2).

<sup>8)</sup> H. OHLE, G. HENSEKE und A. CZYZEWSKI, Chem. Ber. **86**, 316 [1953].

sierten Chinoxalinderivat wie die Kondensationsversuche mit dem L-Arabinosonhydrazon.

Um die Kristallisationsfähigkeit zu verbessern, haben wir an Stelle des *o*-Phenylendiamins das 2,3-Diamino-naphthalin<sup>9)</sup> mit den  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazonen des L-Sorbose und des Galaktose kondensiert und das 2-[L-xylo-Tetrahydroxy-butyl]-6,7-benzo-chinoxalin (VIa) und das 2-[D-lyxo-Tetrahydroxy-butyl]-6,7-benzo-chinoxalin (VIb) in quantitativer Ausbeute isoliert. Beide Benzochinoxaline kristallisieren in gelben Nadeln.

Wesentlich geringere Kristallisationsneigung zeigen die 6,7-Benzo-chinoxaline mit einer Trihydroxy-propyl-Seitenkette. Das 2-[D-threo-Trihydroxy-propyl]-6,7-benzo-chinoxalin (VIc) kristallisiert mit 2 Moll. Kristallwasser in gelben Nadeln. Bei Verlust desselben nimmt die Substanz einen grauen Farbton an. Von der L-Arabinose leitet sich das 2-[L-erythro-Trihydroxy-propyl]-6,7-benzo-chinoxalin (VIe) ab. Die Verbindung bildet ebenfalls gelbe Kristalle, konnte aber auf Grund ihrer leichten Zersetzlichkeit bisher nicht analysenrein erhalten werden. Die Synthesen mit 2,3-Diamino-naphthalin gelingen auch, wenn man an Stelle der Osonhydrazone verdünnte Osonlösungen verwendet. Alle besprochenen Benzochinoxaline zeigen in Lösung gelbgrüne Fluoreszenz und geben mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Farb-reaktion. Sie lassen sich wie die gewöhnlichen Chinoxaline mit einer Zuckerseitenkette zu Benzo-flavazolen umsetzen<sup>10)</sup>. Die 5,6-Benzo-flavazole VIIc, d, f und g wurden in ca. 50-proz. Ausbeute erhalten. Alle Benzo-flavazole kristallisieren in dunkelroten Nadeln und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. In Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zeigen sie gelbe Fluoreszenz.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung einer Osonlösung:*  $\frac{2}{100}$  Mol eines *Phenylsazons* werden in 80 ccm Methanol, 40 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure ( $\frac{6}{100}$  Mol) suspendiert und bei 35° Badtemperatur unter starkem Rühren tropfenweise mit  $\frac{4}{100}$  Mol *Natriumnitrit*-Lösung versetzt. Die überschüss. Mineralsäure wird mit 5 g Natriumacetat  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgestumpft und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Man schüttelt zur Entfernung des Phenylazids und harziger Nebenprodukte gründlich mit Chloroform aus und engt weiter bis zur Abscheidung der anorganischen Salze ein. Der Rückstand wird in 40 ccm Äthanol aufgenommen, die Salze abgesaugt und das klare, gelbe Filtrat für die weiteren Umsetzungen verwendet. Dunkle Osonlösungen eignen sich nicht zur Darstellung der Osonhydrazone.

*D-Xyloson-1-[\alpha-benzyl-phenylhydrazon]* (Ic, R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) Die nach dem obigen Verfahren bereitete gelbe *D-Xyloson*-Lösung wird mit 2 ccm  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin verrührt und nach 24 Stdn. i. Vak. zum Sirup eingengt. Man wäscht den Rückstand mit Äther und läßt ihn unter Wasser im Eisschrank stehen, wobei im Laufe eines Tages Kristallisation erfolgt. Aus wenig Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Stäbchen vom Schmp. 87°. Ausb. 0.7 g (24 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-186^\circ$  (Pyridin, c = 0.44).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (328.4) Ber. C 65.84 H 6.14 N 8.53 Gef. C 65.63 H 5.98 N 8.60

<sup>9)</sup> P. FRIEDLÄNDER und S. v. SAKRZEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 764 [1894]; G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. 91, 101 [1958].

<sup>10)</sup> G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. 91, 113 [1958].

b) *D-Xylose-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenyl]-2-phenyl-osazon*: 1.5 g *D-Xylose*, 25 ccm Methanol und 25 ccm Wasser werden mit 3 ccm  *$\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin*, 1.5 ccm *Phenylhydrazin* und 3 ccm Eisessig auf dem sied. Wasserbad einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn das Mischosazon sich als dunkelrotes Öl abscheidet. Man läßt abkühlen, nimmt das isolierte Mischosazon in Essigester auf und fällt mit Petroläther wieder aus. Aus 50-proz. Äthanol gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 148–150° (Zers.). Ausb. 2.5 g (59 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +7°  $\xrightarrow{48 \text{ Stdn. konst.}}$  -20° (Pyridin,  $c = 0.68$ ).

$C_{24}H_{26}N_4O_3$  (418.5) Ber. N 13.39 Gef. N 13.34

*Triacetylverbindung*: 0.5 g des Osazons werden in 10 ccm Pyridin und 2 ccm *Acetanhydrid* 36 Stdn. aufbewahrt und darauf in Eiswasser gegossen. Aus 70-proz. Äthanol gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 127°. Ausb. 420 mg (64 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -43° (Chlfm.,  $c = 0.42$ ).

$C_{30}H_{32}N_4O_6$  (544.6) Ber. N 10.29 Gef. N 10.48

*Partielle Hydrolyse zum D-Xylosen-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon]*: 4.2 g *1-[ $\alpha$ -Benzyl-phenyl]-2-phenyl-xylosazon* werden in 40 ccm Äthanol, 20 ccm Wasser und 1.6 ccm konz. Salzsäure ( $2/_{100}$  Mol) unter Turbinieren bei 45° Badtemperatur mit  $1/_{100}$  Mol einer *Natriumnitrit*-Lösung tropfenweise versetzt. Das Mischosazon geht vollständig in Lösung. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man das *Osonhydrazon* zum Teil in fester Form. Unter Äther tritt vollständige Kristallisation ein. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter a) beschrieben.

*L-Arabinose-1-[ $\alpha$ -methyl-phenyl]-2-phenyl-osazon*: Man erhitzt 1.6 g *L-Arabinose* ( $1/_{100}$  Mol), 2.5 ccm  *$\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin* ( $2/_{100}$  Mol), 1 ccm *Phenylhydrazin* ( $1/_{100}$  Mol) und 2.5 ccm Eisessig in 50 ccm 50-proz. Äthanol unter Zusatz von 1 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat 1 Stde. auf dem sied. Wasserbad. Das Mischosazon wird mit Wasser ausgefällt, scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus Pyridin/Wasser gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 172 bis 173° (Zers.). Löslich in Äthanol und Pyridin, unlöslich in Äther und Wasser. Ausb. 2.7 g (79 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +132°  $\xrightarrow{48 \text{ Stdn. konst.}}$  +112° (Pyridin,  $c = 0.95$ ).

$C_{18}H_{22}N_4O_3$  (342.4) Ber. C 63.16 H 6.47 N 16.67 Gef. C 63.48 H 6.57 N 16.26

*Triacetylverbindung*: 0.5 g Osazon werden, wie beschrieben, acetyliert. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 149–150°. Ausb. 0.4 g (58 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +8° (Chlfm.,  $c = 0.79$ ).

$C_{24}H_{28}N_4O_6$  (468.5) Ber. N 11.96 Gef. N 11.88

*L-Arabinose-1-[ $\alpha$ -benzyl-phenyl]-2-phenyl-osazon*: 1.6 g *L-Arabinose* ( $1/_{100}$  Mol), 4 ccm  *$\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin* ( $2/_{100}$  Mol), 1 ccm *Phenylhydrazin* ( $1/_{100}$  Mol), 1 ccm Hydrazinhydrat und 2.5 ccm Eisessig werden in 45 ccm Äthanol und 15 ccm Wasser auf dem sied. Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man behandelt das Rohprodukt mit kaltem Essigester, wobei *L-Arabinose-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon]* ungelöst zurückbleibt. Das Mischosazon wird durch Zusatz von Petroläther ausgefällt und aus wenig Äthanol zu gelben Nadeln vom Schmp. 148–149° (Zers.) umkristallisiert. Ausb. 2 g (48 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +95°  $\xrightarrow{48 \text{ Stdn. konst.}}$  +85° (Pyridin,  $c = 0.5$ ).

$C_{24}H_{26}N_4O_3$  (418.5) Ber. N 13.39 Gef. N 13.55

*Triacetylverbindung*: Die Acetylierung von 0.5 g Osazon erfolgte wie üblich. Aus Äthanol 0.45 g gelbe Nadeln vom Schmp. 138° (69 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -18° (Chlfm.,  $c = 0.4$ ).

$C_{30}H_{32}N_4O_6$  (544.6) Ber. N 10.29 Gef. N 10.54

*1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-flavazol (IVd)*: 620 mg *2-[L-xylo-Tetrahydroxybutyl]-chinoxalin (IIIa, R' = H)*<sup>5)</sup> ( $1/_{400}$  Mol) werden in 15 ccm Äthanol, 12 ccm Wasser, 0.6 ccm Eisessig und 7.5 ccm *n* HCl mit 1 ccm *Phenylhydrazin* 40 Stdn. auf dem IR-Strahler

zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte, die im Eisschrank nach mehreren Tagen kristallisiert. Ausb. 0.5 g (55 % d. Th.). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 192° (Zers.). Das Flavazol löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-bräuner Farbe.

$C_{18}H_{16}N_4O_3$  (336.3) Ber. C 64.28 H 4.79 Gef. C 64.50 H 4.70

2-[*D*-Lyxo-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = H$ ): 860 mg *D*-Galaktoson-[ $\alpha$ -*a*-diphenyl-hydrazon] ( $1/400$  Mol) und 450 mg *o*-Phenylendiamin-dihydrochlorid ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 5 ccm Wasser 10 Min. auf 60° erhitzt. Nach 24 Stdn. stumpft man die Lösung mit 2.5 ccm *n* NaOH ab und engt i. Vak. bis zum Sirup ein. Dieser wird mit Äther gewaschen, in wenig absol. Äthanol gelöst, von den ausgeschiedenen Salzen abgetrennt und erneut i. Vak. eingengt. Nach 2- bis 3maliger Wiederholung dieser Behandlung erfolgt unter Äther Kristallisation. Aus wenig absol. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 138° (Zers.). Ausb. 510 mg (81 % d. Th.). Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$  (250.3) Ber. N 11.20 Gef. N 11.56

6(7)-Methyl-2-[*D*-Lyxo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = CH_3$ ): 860 mg *D*-Galaktoson-[ $\alpha$ -*a*-diphenyl-hydrazon] ( $1/400$  Mol) und 305 mg 1,2-Diamino-4-methyl-benzol ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Beim langsamen Eindunsten einer acetonischen Lösung erhält man farblose Stäbchen vom Schmp. 145° (Zers.). Ausb. 520 mg (79 % d. Th.). Die Eigenschaften entsprechen denen der beschriebenen Verbindung.

$C_{13}H_{16}N_2O_4$  (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 Gef. C 59.19 H 5.95

6(7)-Nitro-2-[*D*-Lyxo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIb,  $R'' = NO_2$ ): 860 mg *D*-Galaktoson-[ $\alpha$ -*a*-diphenyl-hydrazon] ( $1/400$  Mol) und 390 mg 4-Nitro-1,2-diamino-benzol ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl auf dem Wasserbad bei 60° zur Lösung gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt, wie beschrieben. Das braungefärbte Rohprodukt wird in wenig absol. Äthanol gelöst und mit Aceton oder Äther vorsichtig ausgefällt. Unregelmäßige, farblose Kristalle vom Schmp. 155° (Zers.). Ausb. 290 mg (39 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-51^\circ$  (Pyridin,  $c = 0.6$ ).

$C_{12}H_{13}N_3O_6$  (295.3) Ber. C 48.81 H 4.44 N 14.23 Gef. C 48.58 H 4.30 N 14.05

6(7)-Nitro-2-[*L*-xylo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa,  $R'' = NO_2$ ): 900 mg *L*-Sorboson-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon] ( $1/400$  Mol) und 390 mg 4-Nitro-1,2-diamino-benzol ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl auf dem Wasserbad bei 60° bis zur Lösung erwärmt und nach 24 Stdn. mit 2.5 ccm *n* NaOH neutralisiert. Die Kristallisation erfolgt bereits beim Einengen. Das Rohprodukt wird mit Äther/Aceton gewaschen. Aus absol. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 168° (Zers.). Ausb. 300 mg (41 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-177^\circ$  (Pyridin,  $c = 0.5$ ).

$C_{12}H_{13}N_3O_6$  (295.3) Ber. C 48.81 H 4.44 N 14.23 Gef. C 49.00 H 4.48 N 14.40

6(7)-Chlor-2-[*L*-xylo-tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin (IIIa,  $R'' = Cl$ ): 900 mg *L*-Sorboson-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon] ( $1/400$  Mol) und 360 mg 4-Chlor-1,2-diamino-benzol ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl auf dem Wasserbad gelöst und wie bei IIIb,  $R'' = H$ , aufgearbeitet. Der erhaltene Sirup zerfällt unter Essigester pulvrig amorph. Aus wenig Essigester unregelmäßige, farblose Kristalle vom Schmp. 118° (Zers.). Ausb. 340 mg (48 % d. Th.).

$C_{12}H_{13}ClN_2O_4$  (284.7) Ber. C 50.60 H 4.60 Gef. C 51.07 H 4.54

2-[*L*-Dihydroxy-äthyl]-chinoxalin-aldehyd-(3)-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon] (*Vg*)\*: 1.1 g *L*-Arabinoson-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon] ( $1/300$  Mol) und 360 mg *o*-Phenylendiamin ( $1/300$  Mol) werden in 10 ccm Wasser, 5 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig 10 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein rotes Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Aus Äthanol gelborangefarbene, derbe Prismen vom Schmp. 173° (Zers.). Ausb. 330 mg (25 % d. Th.). Die Substanz ist in Wasser und Äther unlöslich. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; konz. Schwefelsäure gibt eine blaugüne Farbreaktion.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-73^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.22$ ).

$C_{24}H_{22}N_4O_2$  (398.5) Ber. C 72.15 H 5.55 N 14.03 Gef. C 72.27 H 5.46 N 13.88

2-[*L*-xylo-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (*VIa*)

a) 900 mg *L*-Sorboson-[ $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon] ( $1/400$  Mol) und 395 mg 2.3-Diamino-naphthalin ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl bei 60° gelöst und nach dem Abkühlen mit 2.5 ccm *n* NaOH neutralisiert. Beim Einengen i. Vak. erhält man ein gelblichgrünes Produkt. Man wäscht mit Aceton und Äther und kristallisiert zunächst aus viel Essigester um. Aus Aceton oder Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 163° (Zers.). Ausb. 750 mg (quantitat.).

b) Eine *L*-Sorbosonlösung aus  $1/200$  Mol *L*-Sorbitose-phenylosazon wird mit 395 mg 2.3-Diamino-naphthalin 5 Min. auf 60° erwärmt. Man engt am nächsten Tag zum Sirup ein und wäscht diesen mit Äther. Unter Aceton erfolgt Kristallisation. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 700 mg (93 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-182^\circ$  (Pyridin,  $c = 0.5$ ).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$  (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 Gef. C 63.79 H 5.37

2-[*D*-lyxo-Tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin (*VIb*): 860 mg *D*-Galaktoson-[ $\alpha$ , $\alpha$ -di-phenyl-hydrazon] ( $1/400$  Mol) und 395 mg 2.3-Diamino-naphthalin ( $1/400$  Mol) werden in 10 ccm Äthanol und 2.5 ccm *n* HCl auf dem Wasserbad gelöst und wie beim vorstehenden Versuch a) aufgearbeitet. Aus viel Essigester gelbe Blättchen vom Schmp. 170° (Zers.). Ausb. 750 mg (quantitat.). Die Verbindung konnte ebenfalls aus Galaktosonlösung in 91-proz. Ausb. erhalten werden.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-51^\circ$  (Pyridin,  $c = 0.5$ ).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$  (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.89 H 5.34 N 8.62

2-[*D*-threo-Trihydroxy-propyl]-6.7-benzo-chinoxalin (*VIc*): Zu einer alkohol. *D*-Xylosonlösung, aus  $1/100$  Mol *D*-Xylose-phenylosazon bereitet, gibt man 750 mg 2.3-Diamino-naphthalin ( $1/200$  Mol) und erhitzt 5 Min. auf dem sied. Wasserbad. Die filtrierte Lösung wird nach 24 Stdn. i. Vak. eingedampft und der Sirup in wenig Propanol warm gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich graue Nadeln ab. Aus Wasser hellgelbe Nadeln vom Schmp. 159–160° (Zers.). Die Substanz verliert i. Vak. über  $P_2O_5$  bei 100° 2 Moll. Kristallwasser und nimmt dabei eine graue Farbe an.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-177^\circ$  (Pyridin,  $c = 0.5$ ).

$C_{15}H_{14}N_2O_3$  (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 Gef. C 66.61 H 5.28

2-[*L*-erythro-Trihydroxy-propyl]-6.7-benzo-chinoxalin (*VIe*): Eine *L*-Arabinosonlösung aus  $1/100$  Mol *L*-Arabinose-phenylosazon wird mit 750 mg 2.3-Diamino-naphthalin ( $1/200$  Mol) 5 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt und das Reaktionsgemisch i. Vak. zum Sirup eingedampft. Letzterer erstarrt unter Wasser zu einer gelbbraunen Gallerte, die sich ebenfalls aus Wasser zu gelben Nadeln umkristallisieren läßt. Bereits beim Trocknen im Exsikkator tritt Zersetzung ein.

Die vier beschriebenen Benzo-chinoxaline reduzieren Fehlingsche Lösung.

1-Phenyl-3-[*D*-threo-trihydroxy-propyl]-5.6-benzo-flavazol (*VIIc*): 750 mg *VIb* ( $1/400$  Mol) in 15 ccm Äthanol, 12 ccm Wasser, 0.6 ccm Eisessig und 7.5 ccm *n* HCl werden mit 1 ccm

\*) Vgl. W. LIEBENOW, Dissertat. Univ. Greifswald 1954.

*Phenylhydrazin* auf dem IR-Strahler zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stdn. saugt man das Reaktionsprodukt ab und kristallisiert aus Pyridin/Wasser um. Man erhält rote, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 209° (Zers.). Ausb. 350 mg (36 % d. Th.). Die Substanz ist in Äther und Wasser unlöslich, in Äthanol, Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich.

$C_{22}H_{18}N_4O_3$  (386.4) Ber. C 68.39 H 4.69 N 14.50 Gef. C 68.47 H 4.42 N 14.61

*1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-5.6-benzo-flavazol (VIId)*: 750 mg *VIa* ( $1/400$  Mol.) werden in 15 ccm Äthanol, 12 ccm Wasser, 0.6 ccm Eisessig und 7.5 ccm *n* HCl mit 1 ccm *Phenylhydrazin* auf dem IR-Strahler erhitzt. Nach 4 Stdn. kann man 500 mg (52 % d. Th.) *Flavazol* isolieren. Aus Pyridin/Wasser rote Nadeln vom Schmp. 209° (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4O_3$  (386.4) Ber. C 68.39 H 4.69 Gef. C 68.34 H 4.57

*1-Phenyl-3-[D-dihydroxy-äthyl]-5.6-benzo-flavazol (VIIf)*: 270 mg *VIc* ( $1/100$  Mol) werden, wie beschrieben, zum *Flavazol* umgesetzt. Aus Pyridin/Wasser rote Nadeln vom Schmp. 209° (Zers.). Ausb. 200 mg (56 % d. Th.).

$C_{21}H_{16}N_4O_2$  (356.4) Ber. C 70.77 H 4.52 Gef. C 70.78 H 4.56

*1-Phenyl-3-[L-dihydroxy-äthyl]-5.6-benzo-flavazol (VIIf)*: Darstellung wie üblich aus *VIe*. Rote Nadeln vom Schmp. 209° (Zers.). Ausb. 42 % d. Th.

$C_{21}H_{16}N_4O_2$  (356.4) Ber. C 70.77 H 4.52 N 15.74 Gef. C 70.52 H 4.24 N 15.37