

ERNST BIEKERT und LORE ENSLEIN

Über 1.4-Oxazine, III¹⁾Die Kondensation bifunktionaler α -Ketoester mit *o*-Amino-phenolen und *o*-Phenylendiaminen zu symmetrischen Cyaninen

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

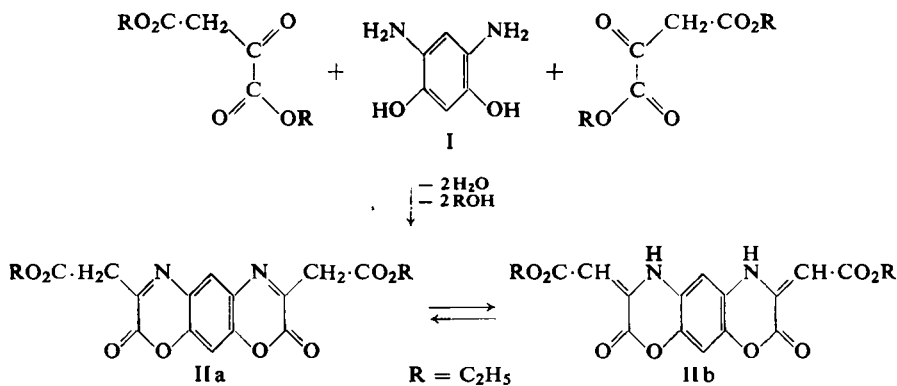
Die Kondensationsreaktion zwischen *o*-Amino-phenolen und α -Ketoestern, die zu 1.4-Benzoxazinonen-(2) führt, kann durch Verwendung bifunktionaler α -Ketoester erweitert werden. Die mit Aceton- α,α' -dioxalsäure-diäthylester erhaltenen Bis-[1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-acetone sind hochschmelzende, tiefarbige Verbindungen mit symmetrischen Cyaninstrukturen. Unter Verwendung von *o*-Phenylendiaminen bilden sich ähnliche cyaninartige Verbindungen von tieferer Farbe.

o-Amino-phenole setzen sich mit α -Keto-carbonsäureestern in hohen Ausbeuten zu substituierten 1.4-Benzoxazinonen-(2) um²⁾, die als Schlüsselsubstanzen für viele weitere Umsetzungen dienen können. Bisher wurden zur Darstellung der Oxazinone ausschließlich Kondensationspartner mit *einer* kondensationsfähigen Gruppierung eingesetzt, d. h. monofunktionelle *o*-Amino-phenole und α -Ketoester.

Die Kondensation zwischen *o*-Amino-phenolen und α -Ketoestern läßt sich nun weiter dadurch variieren, daß

- bifunktionelle *o*-Amino-phenole mit α -Ketoestern,
- bifunktionelle α -Ketoester mit *o*-Amino-phenolen und
- bifunktionelle *o*-Amino-phenole mit bifunktionalen α -Ketoestern

umgesetzt werden. Alle drei Möglichkeiten ließen sich realisieren, wobei insbesondere die Variation b) zu interessanten Verbindungen führte, über die hier hauptsächlich berichtet werden soll.

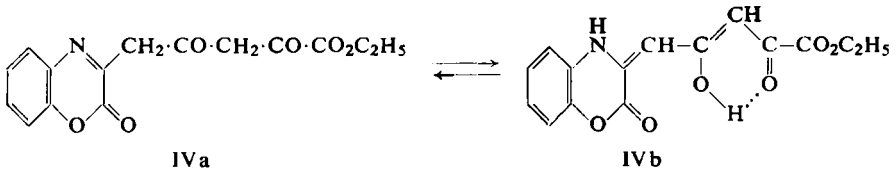
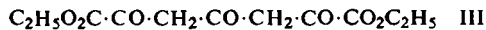


¹⁾ II. Mittel.: E. BIEKERT, D. HOFFMANN und F. J. MEYER, Chem. Ber. **94**, 1676 [1961].

²⁾ E. BIEKERT, D. HOFFMANN und F. J. MEYER, Chem. Ber. **94**, 1664 [1961].

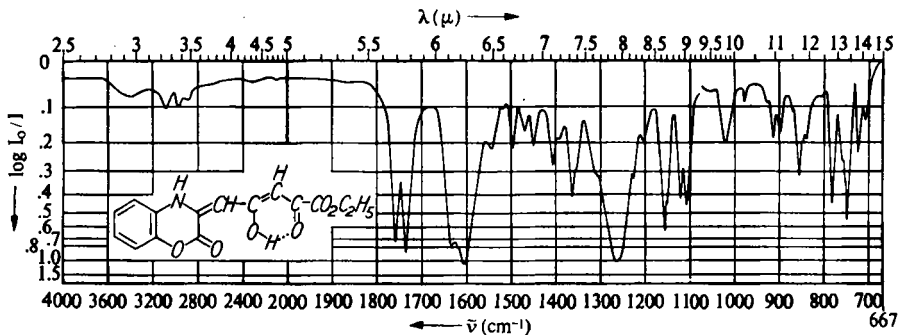
Die Variation a) läßt sich unter Verwendung des leicht zugänglichen 4,6-Diamino-resorcins (I) und Oxalessigsäure-diäthylesters demonstrieren, deren Umsetzung in etwa 50-proz. Ausbeute das Benzo-bis-[1,4-oxazin(2)] IIa bzw. IIb liefert. In gleicher Weise verlaufen Kondensationen von I mit anderen α -Ketoestern.

Für die Variation b) wählten wir als leicht zugänglichen bifunktionellen α -Ketoester den Aceton- α,α' -dioxalsäure-diäthylester (III)³, der mit *o*-Amino-phenol im *Mol-Verhältnis 1:1* in guter Ausbeute das nur einseitig kondensierte, orangerote Benzoxazinon IVa bzw. IVb liefert.



Ebenso glatt verlaufen die Kondensationen zwischen III und substituierten Amino-phenolen wie 2-Amino-3,5-dimethyl-phenol, 2-Amino-4,6-dimethyl-phenol und 3-Amino-naphthol-(2).

Daß diese Benzoxazinone überwiegend in den tautomeren Morpholonformen IVb vorliegen, läßt sich aus ihren IR-Spektren schließen. Das in Abbild. 1 wiedergegebene IR-Spektrum von IV zeigt eine sehr intensive Bande bei 1603/cm (6,24 μ), die auf das Vorliegen einer chelatisierten Carbonylgruppe hindeutet^{4,5}, und bei 1634/cm (6,12 μ) eine Bande, die von den beiden konjugierten C=C-Bindungen herrührt. Das Bandendoublett bei 1761/cm (5,68 μ) und 1736/cm (5,76 μ) entspricht der Lacton- und der Ester-carbonylschwingung.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Benzoxazinons IVb, in KBr gepreßt

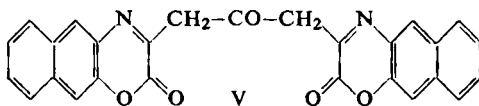
Die durchgehende Konjugation der Seitenkette unter Einbeziehung des ringständigen Stickstoffs kommt vor allem auch im UV-Spektrum der Verbindung IV zum Vorschein, das ein Absorptionsmaximum bei 440 m μ ($\log \epsilon$ 4,43) aufweist.

³) L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 111 [1891].

⁴) R. MECKE und E. FUNCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1124 [1956].

⁵) D. F. MARTIN, M. SHAMMA und W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4891 [1958].

Kondensiert man *o*-Amino-phenole mit III im *Mol-Verhältnis 2:1*, so entstehen tiefrote, hochschmelzende Verbindungen, mit 3-Amino-naphthol-(2) z. B. das 1.3-Bis-[1.4-naphthoxazinon-(2)-yl-(3)]-aceton (V), mit *o*-Amino-phenol das 1.3-Bis-[4-aza-cumarinyl-(3)]-aceton (VI) ²⁾.



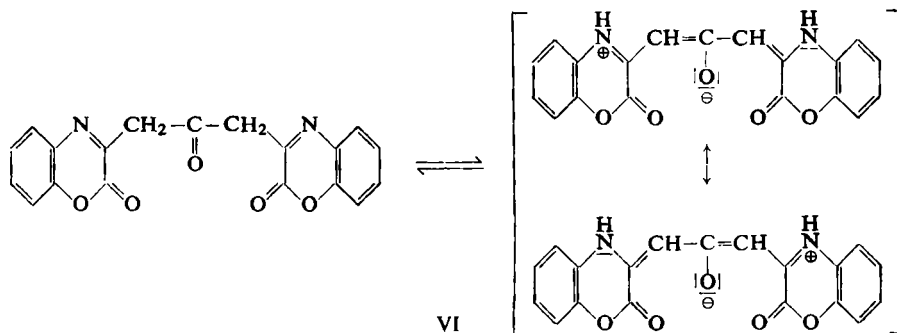
Unsymmetrische Bis-[benzoxazinonyl]-acetone, die auch als 1.3-Bis-azacumarinyl-acetone bezeichnet werden können ²⁾, lassen sich ebenfalls leicht gewinnen, indem die einseitig kondensierten Verbindungen (z. B. IV) mit einer zweiten *o*-Amino-phenol-Komponente weiter umgesetzt werden.

EINE NEUE KLASSE SYMMETRISCHER CYANINE

Die hohen Schmelzpunkte der Bis-benzoxazinonyl-acetone, ihre tiefe Farbigkeit und ihre ungewöhnliche Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lassen vermuten, daß Strukturen mit durchgehender Konjugation vorliegen müssen. Spektroskopische Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen ^{*)}:

Die starken Absorptionsbanden im UV-Spektrum (Abbild. 2) des Bis-benzoxazinonyl-acetons VI bei 490 und 504 m μ (log $\epsilon = 4.51$) bedingen die kräftig orange Farbe seiner Lösungen.

Der Farbton ist in Benzol, Dioxan und Dimethylformamid gleich, also von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig. Dieser Umstand und die Tiefe der Farbe sprechen dafür, daß die Substanz als *symmetrisches Cyanin* mit echter Ladungsresonanz zu formulieren ist:

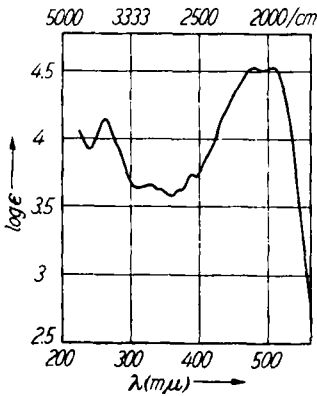


Das IR-Spektrum (Abbild. 3) von VI entspricht dieser Annahme: Die kurzwellige Bande bei 1779/cm (5.62 μ) ist auf die beiden Lactongruppen zurückzuführen, während im Bereich gesättigter Ketone zwischen 1754/cm (5.7 μ) und 1724/cm (5.8 μ) keine weitere Bande auftritt.

Wenn die angegebene cyaninähnliche Struktur zutrifft, so muß beim Ansäuern der Lösungen, d. h. bei Anlagerung eines Protons, eine Farbvertiefung auftreten, da die

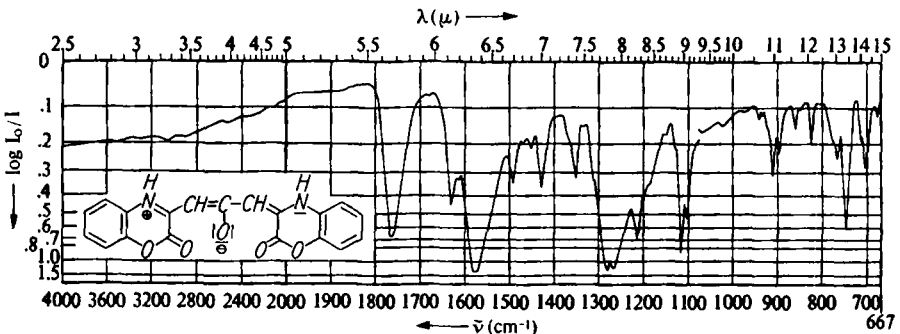
^{*)} Für die Messung und Deutung des UV-Spektrums sei Herrn Professor PESTEMER, Farbenfabriken Bayer, herzlich gedankt.

mittelständige O–H-Gruppe jetzt weniger störend auf die Resonanz der Polymethinkette einwirkt als das negativ geladene Sauerstoffatom. Tatsächlich schlägt die Farbe



Abbild. 2. UV-Spektrum des
1.3-Bis-[4-aza-cumarinyl-(3)]-acetons
(VI) in Butanol

der Dioxanlösung nach Zugabe von konz. Salzsäure nach Tiefblau um; infolge Zersetzung des Farbstoffs in dem stark sauren Milieu bleicht die Lösung jedoch nach kurzer Zeit aus.



Abbild. 3. IR-Spektrum von VI, in KBr gepreßt

SULFONIERUNG

Um zu wasserlöslichen Derivaten der völlig wasserunlöslichen Bis-benzoxazinonyl-acetone zu kommen, wurde die Sulfonierung des Kondensationsproduktes VI aus *o*-Amino-phenol und Aceton-dioxalsäure-diäthylester $C_{19}H_{12}N_2O_5$ untersucht.

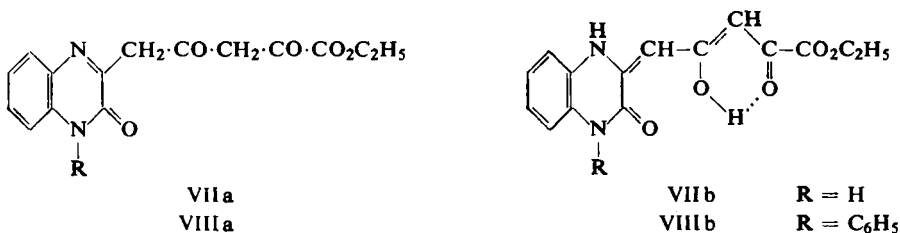
Mit 20-proz. Oleum läßt sich eine tiefrote Disulfonsäure $C_{19}H_{12}N_2O_{11}S_2$ darstellen, deren Isolierung wegen ihrer extremen Wasserlöslichkeit große Schwierigkeiten bereitete. Sie gelang schließlich durch Eintragen der Sulfonierungslösung in wasserfreien Essigester unter Kühlung.

Daß das chromophore System bei der Sulfonierung intakt geblieben ist, zeigt das UV-Spektrum der Verbindung, dessen Hauptmaximum bei 504 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,53$) liegt. Ebenso ist im IR-Spektrum der Disulfonsäure die Lactonbande erhalten.

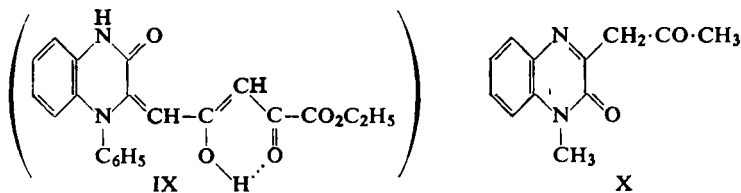
KONDENSATIONEN VON *o*-PHENYLENDIAMINEN MIT
ACETON-DIOXALSÄURE-DIÄTHYLESTER (III)

Die bisher beschriebenen Bis-benzoxazinonyl-acetone interessierten uns vor allem wegen ihrer prächtigen, tiefroten Farbe. Da sie jedoch wegen der Lactonstruktur gegen Alkali unbeständig sind, ersetzten wir die *o*-Amino-phenol-Komponente bei der Kondensation durch *o*-Phenylendiamin und *o*-Amino-diphenylamin. Umsetzungen zwischen *o*-Phenylendiaminen und α -Ketosäuren bzw. α -Ketoestern sind mehrfach beschrieben und führen zu substituierten Chinoxalonen^{6,7)}. Kürzlich berichteten S. FATUTTA und A. STENER⁸⁾ über die Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit α,γ -Diketoestern und charakterisierten die Umsetzungsprodukte als 2-substituierte Chinoxalone-(3), im Falle des Acetylbrenztraubensäureesters als 2-Acetyl-chinoxalon-(3).

Werden *o*-Phenylendiamin oder *o*-Amino-diphenylamin mit Aceton-dioxalsäure-diäthylester (III) im Mol-Verhältnis 1:1 umgesetzt, so bilden sich die einseitig kondensierten Chinoxalone VII und VIII, die, wie ihre IR- und UV-Spektren lehren, ebenfalls in den durchkonjugierten Formen VIIb und VIIIb vorliegen.



Das IR-Spektrum der Verbindung VIII zeigt im Carbonylbereich 3 Banden: bei 1736/cm (5.76 μ) die Bande der gesättigten Estergruppierung, bei 1689/cm (5.92 μ) die Amid-I-Bande des Chinoxalons-(3) und bei 1618/cm (6.18 μ) die C=O-Bande der chelatisierten Carbonylgruppe der Seitenkette (vgl. Abbild. 1). Bei 1645/cm (6.08 μ) tritt die Absorption der beiden konjugierten Doppelbindungen auf. Das Spektrum von VIIa, b weist völlig analoge Banden auf.



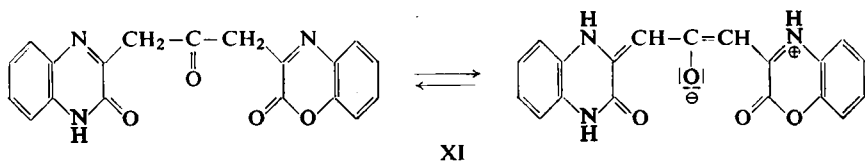
Daß das Kondensationsprodukt aus *o*-Amino-diphenylamin mit III als 4-Phenyl-chinoxalon-(3) VIII und nicht als isomeres 1-Phenyl-chinoxalon-(3) IX zu formulieren ist, schließen wir aus dem Verlauf analoger, in der Literatur beschriebener

⁶⁾ O. HINSBERG, Liebigs Ann. Chem. 237, 327 [1887].

⁷⁾ P. H. GORE und G. K. HUGHES, J. Amer. chem. Soc. 77, 5738 [1955]; D. C. MORRISON, J. Amer. chem. Soc. 76, 4483 [1954].

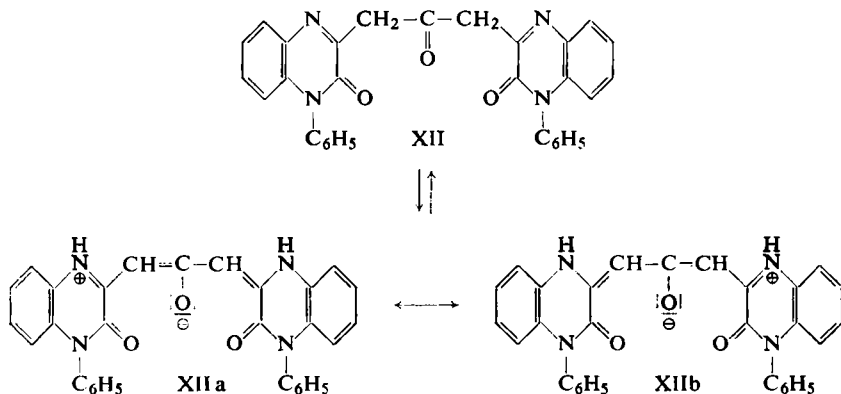
⁸⁾ Gazz. chim. ital. 88, 89 [1958].

Kondensationen. Es bildet sich z. B. aus *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin und Acetyl-brenztraubensäureester als einziges Reaktionsprodukt das 2-Acetyl-4-methyl-chinoxalon-(3) (X)⁸⁾. Wird das einseitig kondensierte Chinoxalon VII, das noch eine freie α -Ketoestergruppierung trägt, weiter mit 1 Mol. *o*-Amino-phenol umgesetzt, so entsteht die Verbindung XI, die sowohl einen Chinoxalon- als auch einen Benzoxazinonyl-Rest trägt und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.



Das IR-Spektrum von XI zeigt die Lactonbande bei 1770/cm (5.65 μ), die Amid-I-Bande bei 1695/cm (5.90 μ) und die Schwingung der konjugierten Doppelbindungen bei 1645/cm (6.08 μ). Die durch Mesomerie nach Rot verschobene Absorption der Carbonylgruppe liegt erwartungsgemäß bei 1592/cm (6.28 μ).

Ein 1.3-Bis-[chinoxalonyl]-aceton XII konnte schließlich durch Kondensation von *o*-Amino-diphenylamin mit III im Mol-Verhältnis 2:1 dargestellt werden. Die Verbindung ist nach ihrer tiefen Farbe und nach ihren IR- und UV-Spektren ebenfalls als symmetrisches Cyanin XIIa zu formulieren:



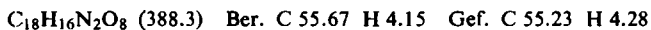
Entsprechend zeigt ihr IR-Spektrum nur eine Amid-I-Bande bei 1686/cm (5.93 μ), die Bande der konjugierten Doppelbindungen bei 1639/cm (6.10 μ) und die starke, durch Mesomerie rotverschobene Carbonylabsorption bei 1587/cm (6.3 μ).

Das UV-Spektrum von XII in Butanol weist zwei Hauptmaxima bei 495 m μ (log ϵ = 4.71) und bei 510 m μ (log ϵ = 4.76) auf, die denen des Bis-azacumarinyl-acetons VI in Lage und Intensität entsprechen (vgl. Abbild. 2).

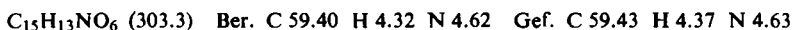
Herrn Professor A. BUTENANDT danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit, Fräulein I. KÖHLER und Fräulein G. SCHILD für die Messung von IR- und UV-Spektren. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für eine Beihilfe gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kondensation mit 4.6-Diamino-resorcin: Eine Lösung von 4.6-Dinitro-resorcin in Äthanol wird über Raney-Ni hydriert und die Lösung unter N₂ in eine Vorlage eingesaugt, in der sich die äquivalente Menge *Oxalelessigsäure-diäthylester* befindet. Danach wird das Lösungsmittel langsam abgedampft, wobei sich das *Benzo-bis-[1.4-oxazinon-(2)] IIa, b* abscheidet. Schmp. 270–275° unter langsamer Dunkelfärbung (aus Chlorbenzol). Ausb. um 50% d. Th.

*Kondensationen mit Aceton-dioxalsäure-diäthylester (III)*1. *Überschuß an III*

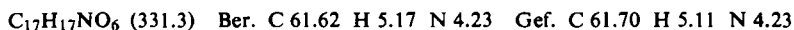
Mit *o*-Amino-phenol: a) 600 mg III (2.3 mMol) und 200 mg *o*-Amino-phenol (1.8 mMol) werden in kaltem Methanol gelöst, mit 1 Tropfen 2*n* HCl versetzt und 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen des Lösungsmittels kristallisiert der δ -[1.4-Benzoxazinon-(2)-yl-(3)]- α,γ -dioxo-valeriansäure-äthylester (IV) in orangefarbenen, glänzenden Nadeln, Schmp. 200° (aus Methanol). Ausb. ca. 75% d. Th.



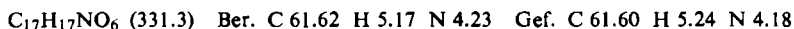
b) Arbeitet man bei Raumtemperatur, so färbt sich die alkoholische Lösung der Komponenten sofort orangerot, und nach wenigen Min. beginnt die Kristallisation des Oxazinon IV. Nach 1 tägigem Stehenlassen beträgt die Ausbeute etwa 50% d. Th.

c) Als Lösungsmittel können außer Methanol auch Butanol oder Xylol verwendet werden. In siedendem Xylol ist die Reaktion nach wenigen Minuten beendet.

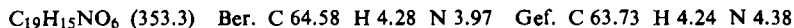
Mit 2-Amino-3.5-dimethyl-phenol: 66 mg 2-Amino-3.5-dimethyl-phenol (0.48 mMol) werden mit 132 mg III (0.51 mMol) in 5 ccm Methanol gelöst und vorsichtig erwärmt. Schon bei 30° beginnt die Kristallisation des δ -[5.7-Dimethyl-1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]- α,γ -dioxo-valeriansäure-äthylesters, die durch kurzes Erwärmen auf 70° vervollständigt wird. Feine, orangefarbene Nadelchen (aus Butanol), Schmp. 248°. Ausb. etwa 60% d. Th.



Mit 2-Amino-4.6-dimethyl-phenol: Aus III und 2-Amino-4.6-dimethyl-phenol wird wie oben δ -[6.8-Dimethyl-1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]- α,γ -dioxo-valeriansäure-äthylester in orangeroten Nadelchen vom Zers.-P. 236° (aus Aceton) erhalten. Ausb. 75–80% d. Th.



Mit 2-Amino-naphthol-(3): 128 mg 2-Amino-naphthol-(3) (0.81 mMol) werden unter Kochen in etwa 10 ccm Methanol gelöst und zu einer methanol. Lösung von 224 mg III (0.86 mMol) gegeben. Das Gemisch läßt man bei Raumtemp. 6 Tage stehen. Es kristallisiert der δ -[Naphtho-2'.3':5.6-[1.4-oxazinon-(2)-yl-(3)]]- α,γ -dioxo-valeriansäure-äthylester in orangefarbenen Nadelchen vom Zers.-P. 243° aus, der sich aus Chloroform reinigen läßt. Ausb. 67% d. Th.

2. *Überschuß an o-Amino-phenolen**Mit o-Amino-phenol*

a) *Kondensation ohne Lösungsmittel:* 2.58 g III (0.01 Mol) werden mit 2.18 g *o*-Amino-phenol (0.02 Mol) im Ölbad erhitzt. Ab 80° beginnt sich das Gemisch unter Blasenentwicklung dunkelrot zu färben. Man hält die Temperatur 10 Min. auf 165°, läßt erkalten und kocht das dunkelrote krist. Reaktionsprodukt mehrmals in Methanol aus. Das zurückbleibende,

dunkelrote *1.3-Bis-[1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-aceton* (VI) ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es läßt sich aus viel Chloroform oder Dimethylformamid umkristallisieren und zersetzt sich bei 305°. Ausb. etwa 60% d. Th.

$C_{19}H_{12}N_2O_5$ (348.2) Ber. C 65.53 H 3.47 N 8.05 Gef. C 65.25 H 3.69 N 7.65

b) *Kondensationen in Lösungsmitteln*: In Methanol ist die Kondensation bei Raumtemperatur nach 6 wöchigem Stehenlassen mit 50-proz. Ausbeute erfolgt.

Durch Kochen der Reaktionspartner in Butanol erhält man Ausbeuten um 60%.

Die höchsten Ausbeuten werden bei etwa 5stdg. Kochen der Komponenten in *Benzol* erzielt*): 80.5 g *o-Amino-phenol* (0.73 Mol) werden mit 91 g *III* (0.35 Mol) 5 Stdn. in 1.5 l *Benzol* gekocht und der krist. Rückstand mit Chloroform angerührt: Ausb. 117 g *VI* vom Zers.-P. 300° (96% d. Th.).

$C_{19}H_{12}N_2O_5$ (348.2) Ber. C 65.53 H 3.47 N 8.05 Gef. C 65.38 H 3.92 N 8.00

Mit *2-Amino-3.5-dimethyl-phenol*: 133 mg *III* (0.53 mMol) werden zusammen mit 152 mg *2-Amino-3.5-dimethyl-phenol* (1.1 mMol) in wenig Methanol gelöst, das Lösungsmittel abgedampft und der orangefarbene Rückstand im Ölbad langsam erhitzt. Ab 90–100° beginnt die Reaktion unter Blasenbildung und Dunkelrotfärbung. Man hält die Temp. bei 120–130°, bis keine Blasenbildung mehr zu beobachten ist, erhitzt noch kurz auf 150° und kocht den Rückstand nach Erkalten mehrmals mit Methanol aus.

Beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid kann man zwei Kristallformen des *Bis-[5.7-dimethyl-1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-acetons* beobachten: violette, schiefergrau schimmernde Nadelchen und dunkelorange Blättchen. Nach mehrmaligem Auskochen mit Eisessig und Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man einheitliche violette Nadelchen vom Zers.-P. 330°. Ausb. 67% d. Th.

$C_{23}H_{20}N_2O_5$ (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 N 6.93 Gef. C 68.30 H 5.04 N 7.02

Mit *2-Amino-4.6-dimethyl-phenol*: Analog erhält man das tiefrote *Bis-[6.8-dimethyl-1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-aceton* vom Zers.-P. 319°, das aus Chloroform und Dimethylformamid umkristallisiert wird.

$C_{23}H_{20}N_2O_5$ (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 Gef. C 68.08 H 4.99

Mit *2-Amino-naphthol-(3)* und *III* bildet sich bei trockenem Erhitzen auf 160–180° in 90-proz. Ausbeute das *Bis-naphthoxazinonyl-aceton V*, das sich aus viel Dioxan umkristallisieren läßt. Zers.-P. 318°.

Diese Kondensation läßt sich auch in kochendem Dimethylformamid ausführen, doch sind die Ausbeuten dabei geringer.

$C_{27}H_{16}N_2O_5$ (448.4) Ber. C 72.31 H 3.60 N 6.25 Gef. C 71.96 H 3.87 N 6.15

Darstellung unsymmetrischer Bis-azacumarinyl-acetone

100 mg (0.33 mMol) *IVa* bzw. *b* werden zusammen mit 50 mg (0.36 mMol) *2-Amino-3.5-dimethyl-phenol* in wenig Dimethylformamid heiß gelöst und das Lösungsmittel langsam abdestilliert. Nach kurzer Zeit scheidet sich das *1-[1.4-Benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-3-[5.7-dimethyl-1.4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-aceton* in feinen, roten Nadeln ab. Nach mehrmaligem Auskochen mit Methanol und Aceton und Umkristallisieren aus Dimethylformamid zeigen die rotvioletten, schillernden Nadeln einen Zers.-P. ab 293°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{21}H_{16}N_2O_5$ (376.4) Ber. C 67.01 H 4.28 N 7.44 Gef. C 67.00 H 4.39 N 7.42

*) Für die Ausarbeitung dieser Vorschrift danken wir Herrn F. J. MEYER, Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.

Sulfonierung des Bis-azacumarinyl-acetons VI: 2 g (5.7 mMol) VI werden unter Rühren bei Raumtemperatur in etwa 10 ccm 20-proz. *Oleum* im Verlaufe einer Stunde eingetragen. Es wird so lange weitergerührt, bis sich eine Probe der tiefblauen Lösung in Wasser vollständig mit tiefroter Farbe löst.

Nun werden zu dem Ansatz unter Rühren und Eiskühlung langsam 200 ccm trockener Essigester zugesetzt, wobei sich die *Disulfonsäure* in dunkelroten Flocken abscheidet. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° wird abzentrifugiert und auf der Zentrifuge so lange mit Essigester gewaschen, bis eine wäßr. Lösung der Disulfonsäure keine Reaktion mehr auf SO_4^{2-} zeigt. Aus dem klaren, roten Überstand scheidet sich im Verlaufe mehrerer Tage bei 0° weitere Disulfonsäure ab.

Zur Reinigung wird die sehr hygroskopische Disulfonsäure aus wenig absol. Äthanol durch Zusatz von trockenem Essigester umgefällt. Die *Bis-[1,4-benzoxazinon-(2)-yl-(3)]-aceton-disulfonsäure* schmilzt nicht bis 360°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$ (508.4) Ber. S 12.61 Gef. S 13.34

UV-Spektrum: λ_{max} 504 m μ ($\log \epsilon = 4.53$). Das IR-Spektrum zeigt neben den für Sulfonsäure charakteristischen Banden die C=O-Valenzschwingung der Lactongruppe bei 1754/cm (5.70 μ).

Kondensation mit o-Phenylendiamin: 1.1 g (10 mMol) *o-Phenylendiamin* werden in der eben benötigten Menge Methanol gelöst und tropfenweise einer heißen Lösung von 2.8 g (11 mMol) III in 25 ccm 90-proz. Methanol zugefügt. Die Lösung wird sofort dunkelrot, und ein feiner, dunkelroter Niederschlag scheidet sich ab. Nach 2 $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß wird heiß filtriert und das dunkelrote *Chinoxalon VIIa, b* gut mit Methanol gewaschen. Ausb. 1.05 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid zeigt VII einen Zers.-P. von 248°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (302.3) Ber. C 59.60 H 4.67 N 9.27
Gef. C 59.28 H 4.88 N 9.52

Aus der Mutterlauge wird eine Verbindung vom Schmp. 147° isoliert, die aus wäßr. Methanol braunrote Nadeln bildet. Ausb. 1 g. Analytisch scheint sie aus *o-Phenylendiamin* und III unter Abspaltung von 2 Moll. Wasser entstanden zu sein; doch wurde ihre Struktur noch nicht weiter untersucht.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (330.3) Ber. C 61.81 H 5.49 N 8.48
Gef. C 62.03 H 5.66 N 8.80

Kondensation von VII mit o-Amino-phenol: 433 mg (1.4 mMol) des *Chinoxalons VII* werden ohne Lösungsmittel zusammen mit 155 mg (1.4 mMol) *o-Amino-phenol* erhitzt. Bei etwa 160° beginnt die Reaktion, wobei etwas *o-Amino-phenol* absublimiert. Es wird noch etwas *o-Amino-phenol* zugegeben und 20 Min. bei 170° gehalten. Nach dem Abkühlen wird die dunkelrote, harte Masse gut mit Methanol ausgekocht. Zurück bleiben 445 mg (90% d. Th.) rohes 1-[4-Aza-cumarinyl-(3)]-3-[*chinoxalon*-(3)-yl-(2)]-aceton (XI), das aus Dimethylformamid und Dimethylformamid/Äthanol in feinen, roten Nadelchen vom Zers.-P. 305° erhalten wird. Die Verbindung ist noch in heißem Anilin und Pyridin löslich, kann daraus jedoch nicht kristallisiert erhalten werden. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie praktisch unlöslich.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (347.3) Ber. C 65.70 H 3.77 N 12.10 Gef. C 66.00 H 4.04 N 12.08

Umsetzung von III mit o-Amino-diphenylamin

a) *im Mol-Verhältnis 1:1:* 560 mg (3 mMol) *o-Amino-diphenylamin* werden, in Butanol gelöst, zu einer Lösung von 800 mg (3.1 mMol) III in Butanol zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung wird von dem dunkelroten

Kristallniederschlag abfiltriert und aus viel Butanol umkristallisiert. Das *Chinoxalon VIII* zersetzt sich bei 225°; Ausb. 380 mg (33% d. Th.).

$C_{21}H_{18}N_2O_5$ (378.4) Ber. C 66.66 H 4.80 N 7.40 Gef. C 66.80 H 5.11 N 7.36

b) im Mol-Verhältnis 2:1: 8 g (43 mMol) *o*-Amino-diphenylamin werden mit 5.2 g (20 mMol) *III* trocken erhitzt. Bei 60–70° setzt die Reaktion unter Dunkelrotfärbung und Abdestillieren von Äthanol ein. Es wird unter N_2 -Atmosphäre 1 Stde. bei 110–120° belassen und nach dem Abkühlen mit Methanol versetzt, wobei das Reaktionsprodukt durchkristallisiert. Der dunkelrote Kristallbrei wird mit Methanol ausgekocht, heiß abfiltriert und zuerst aus viel Aceton, dann mehrmals aus viel Butanol umkristallisiert. Das leuchtend rote 1.3-Bis-[4-phenyl-chinoxalon-(3)-yl-(2)]-aceton (*XII*) zersetzt sich bei 281°. Ausb. 3.5 g (35% d. Th.).

$C_{31}H_{22}N_4O_3$ (498.5) Ber. C 74.68 H 4.45 N 11.24 Gef. C 74.56 H 4.56 N 11.14

KURT ALDER †, FRANZ HEINZ FLOCK und WALTER ZIMMERMANN

Darstellung und Reaktionen von *cis*- und *trans*-1-Äthoxy-2-acetoxy-äthen. Die Synthese von *syn*- und *anti*-6-Hydroxy-pseudopelletierin

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Die Pyrolyse von 1-Äthoxy-1.2-diacetoxy-äthan über Aluminiumoxyd führt zu einem Gemisch der beiden isomeren 1-Äthoxy-2-acetoxy-äthene, deren Addition an Acrolein Dihydropyran-Derivate ergibt. Letztere lassen sich zum 2-Acetoxy-glutaraldehyd hydrolysieren, der, nach ROBINSON-SCHÖPF mit Methylamin und Aceton-dicarbonsäure kondensiert, die erwähnten Pseudopelletierin-Derivate liefert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Philodien-Eigenschaften ungesättigter Systeme beabsichtigten wir die Darstellung von *trans*-1.2-Diacetoxy-äthen. Da die thermische Beanspruchung von 1.1.2-Triacetoxy-äthan immer in der für Aldehyddiacyle typischen Weise unter Bildung von Acetanhydrid zum Acetoxy-acetaldehyd führte, wählten wir als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche 1-Äthoxy-1.2-diacetoxy-äthan (*I*) und hofften, über eine durch Aluminiumoxyd katalysierte Abspaltung von Äthanol zu der gesuchten Verbindung zu gelangen. Statt des Alkohols wurde aber fast quantitativ 1 Mol. Essigsäure abgespalten, und es resultierte ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Äthoxy-2-acetoxy-äthen (*IIIa* und *b*). Diese beiden Isomeren haben wir dann isoliert und zum Gegenstand der weiteren Untersuchung gemacht.