

ätherische Lösung vom Aluminiumschlamm abfiltriert und der Rückstand viermal mit Äther ausgekocht. Nach dem Einengen der vereinigten ätherischen Lösungen wurde 0,73 g (70%) eines zähen Öles erhalten, das beim Stehen zu einer weissen Masse erstarrte.

Nach viermaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff farblose, prismatische Kristalle vom Smp. 62–63°. UV.-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\max} = 196 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,02$); 261 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,66$). Die schwache Bande bei 261 $\text{m}\mu$ weist auf geringe Mengen einer Verunreinigung mit konjugierten Doppelbindungen hin.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (170,25) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,32 H 9,66%

Aus dem isomeren *trans*-Diol (12) wurde in analoger Reaktion dasselbe Diol (14) in 75% Ausbeute erhalten. Smp. 61–63°, Misch-Smp. 61–63°.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Anstalt für organische Chemie an der Universität Basel (Leitung Herr E. THOMMEN), teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Herr Dr. H. GYSEL) ausgeführt. Die IR.- und UV.-Spektren wurden von Herrn K. STICH auf einem PERKIN-ELMER Spektrograph, Modell 21, resp. auf einem Unicam 1P28 aufgenommen.

SUMMARY

1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-diene (4) and the *cis* and *trans* forms of 1,6-diamino-cyclodeca-3,8-diene (7) have been synthesized from naphthalene via isotetralin (1). No transannular reaction was observed during the reduction of the dioxime of (4) to the diamine (7).

The β,γ -unsaturated diketone (4) has an abnormal UV.-absorption spectrum and shows an unusual tendency towards acetalisation.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

191. Über γ -Aryl- α,β -diketo-butyramide

19. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von H. DAHN und G. ROTZLER²⁾

(8. VII. 60)

Amide von α,β -Diketosauren sind bisher kaum beschrieben worden; auf den üblichen Wegen der Amidherstellung aus den entsprechenden Estern dürften sie wegen Konkurrenzreaktionen³⁾ nicht leicht herzustellen sein. p-Chlor- und p-Brombenzoyl-glyoxylsäureamid wurden von KRÖHNKE⁴⁾ in eleganter Weise durch Kondensation von Phenacylpyridiniumsalzen mit Nitrosodimethylanilin und Natriumcyanid und anschliessende saure Hydrolyse der entstehenden Cyan-anile gewonnen. Ausserdem sind die cyclischen Diketoamide Pyromekazon⁵⁾ (= 2,3,4-Trioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin), sein 6-Carboxyderivat «Azon-carbonsäure»⁵⁾ und sein N-Anilino-

¹⁾ 18. Mitt.: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, Helv. 43, 320 (1960).

²⁾ Aus der Dissertation G. ROTZLER, Basel 1959.

³⁾ Die Ketogruppen reagieren bevorzugt: A. WAHL & M. DOLL, Bull. Soc. chim. France [4] 73, 468 (1913).

⁴⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 80, 298 (1947).

⁵⁾ H. OST, J. prakt. Chem. [2] 27, 257 (1883); A. PERATONER, Reale Accad. Lincei [5] 77, I, 327 (1902).

derivat⁶⁾, sowie die bicyclischen Amide Chinisatin⁷⁾ (= 2,3,4-Trioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin) und sein N-Methylderivat⁸⁾ beschrieben; sie sind nur schwierig zugänglich.

Wir fanden eine einfache Methode zur Herstellung von Diketoamiden vom Typus der γ -Aryl- α,β -diketo-butyramide (II), und zwar aus 4-Aryl-hydroxytetronimiden (I). Die letzteren lassen sich sehr leicht und in guter Ausbeute (meist ca. 90% d. Th.) aus aromatischen oder heterocyclischen Aldehyden (R = Phenyl, subst. Phenyl, Naphtyl, Pyridyl, Furyl, Thienyl etc.) durch Umsetzung mit Glyoxal und Kaliumcyanid in wässriger Lösung herstellen⁹⁾. Die Umwandlung von I in II geschah durch einstündiges Kochen mit 40-proz. Essigsäure oder 0,01N Schwefelsäure. Die Ausbeuten an II wurden indessen durch eine Reihe von Nebenreaktionen beeinträchtigt: a) die γ -ständige CH_2 -Gruppe von II ist durch die Nachbarschaft von Aryl und Carbonyl aktiviert und neigt unter den Reaktionsbedingungen zu Polykondensationen vom Aldoltypus, die dunkle Harze liefern; b) die Carbonamidgruppe wird langsam hydrolysiert und die entstehende α,β -Diketosäure verliert alsbald CO_2 , wobei Arylmilchsäure entsteht¹⁰⁾. Die Hydrolyse lässt sich durch Senken der Temperatur zurückdrängen, die Aldolkondensation auch durch Verkürzen der Einwirkungszeit der Säure. Stark saure Kationenaustauscher wie Amberlite IR 120 (H^+) erwiesen sich hierfür als besonders günstig, weil I auf dem Austauscher sehr rasch adsorbiert wird, während II in die Lösung zurückkehrt und durch Abfiltrieren vor weiterer Säureeinwirkung geschützt und zugleich von unumgesetztem I getrennt werden kann.

Iminoäther werden durch verd. Säure normalerweise zu Estern hydrolysiert, cyclische Iminoäther zu Lactonen¹¹⁾; diese Reaktionsweise (\rightarrow III) wurde auch bei IIb (R = o-Cl-C₆H₄) gefunden¹²⁾; bei den analog gebauten sog. Iminoascorbinsäuren (Ie) ist diese Hydrolyse die einzige beschriebene Reaktionsweise¹³⁾¹⁴⁾. Dass bei den Aryl-hydroxytetronimiden (Ia-c) neben und statt dieser Hydrolyse (\rightarrow III) auch Ringöffnung (\rightarrow II) stattfindet, muss damit zusammenhängen, dass in der 4-Stellung von I eine Benzylstellung vorliegt, d. h. dass ein Carbonium-Ion in dieser Stellung stabilisiert werden kann. Wir fanden dies dadurch bestätigt, dass 4-m-Nitrophenyl-hydroxytetronimid (Id), in dem die Stabilisierung des Carbonium-Ions beeinträchtigt ist, praktisch keine Ringöffnung zum Diketoamid II zeigt, sondern lediglich Hydrolyse zur Hydroxytetronsäure III. Um bei den Arylhydroxytetronimiden Ia-c (R = Phenyl, o-Chlorphenyl, p-Methoxyphenyl) die jeweils optimalen Ausbeuten an II zu erzielen, wurde der Verlauf der Reaktion kinetisch kontrolliert, und zwar wurden nebeneinander die Abnahme an Redukton I und die Zunahme an CO_2 ver-

⁶⁾ A. PERATONER, Gazz. chim. ital. 41, II, 619 (1911).

⁷⁾ A. BAEYER & B. HOMOLKA, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2216 (1883).

⁸⁾ P. FRIEDLÄNDER & F. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2009 (1887).

⁹⁾ H. DAHN, J. S. LAWENDEL, E. F. HOEGGER & E. SCHENKER, Helv. 37, 1309 (1954).

¹⁰⁾ H. DAHN, J. S. LAWENDEL, E. F. HOEGGER, R. FISCHER & E. SCHENKER, *Experientia* 10, 245 (1954); über den Verlauf dieser Reaktion wird demnächst berichtet werden.

¹¹⁾ Beispiele s. Dissertation G. ROTZLER, Basel 1959.

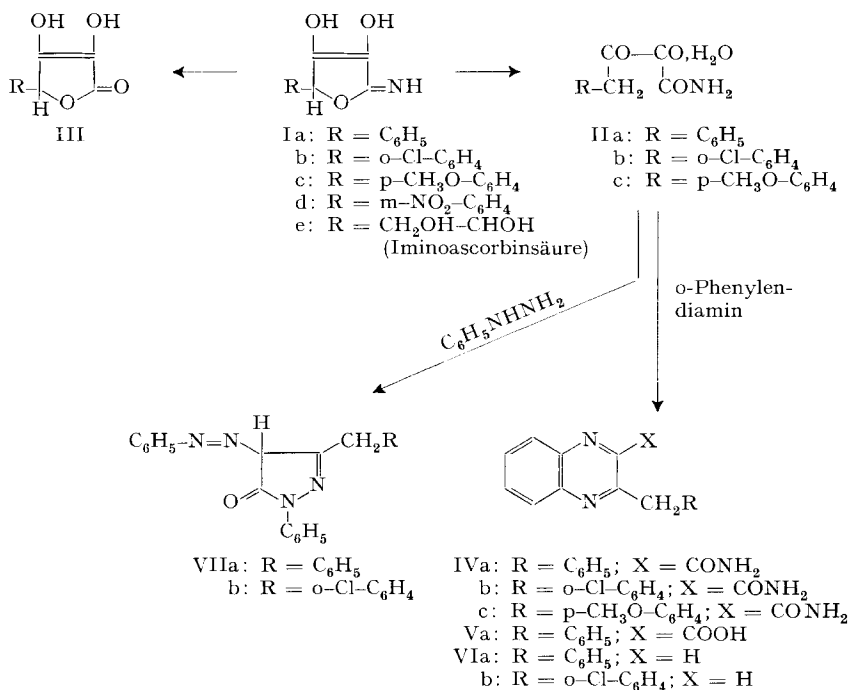
¹²⁾ H. DAHN & J. S. LAWENDEL, Helv. 37, 1318 (1954).

¹³⁾ T. REICHSTEIN, A. GRÜSSNER & R. OPPENAUER, Helv. 16, 561 (1933).

¹⁴⁾ R. G. AULT, D. K. BAIRD, H. C. CARRINGTON, W. N. HAWORTH, R. HERBERT, E. L. HIRST, E. G. V. PERCIVAL, F. SMITH & M. STACEY, J. chem. Soc. 1933, 1419.

folgt¹⁵⁾. Auf diese Weise liessen sich die Rohausbeuten an bereits ziemlich reinem II auf 55–70% steigern.

Die Struktur der Verbindungen II ergab sich aus den folgenden Umsetzungen: a) IIa und IIb verbrauchten je 1 Mol. HJO_4 ; als Reaktionsprodukte wurden Phenyl-essigsäure bzw. o-Chlorphenylessigsäure, Ammoniak und Oxalsäure nachgewiesen, die drei erstgenannten praktisch quantitativ. Aus Ia dagegen erhält man mit HJO_4 Mandelsäure¹²⁾. – b) o-Phenylendiamin lieferte mit IIa 3-Benzyl-chinoxalin-2-carbonamid (IVa); dieses liess sich zur freien Säure Va hydrolysieren und zum 2-Benzylchinoxalin (VIa) decarboxylieren; VIa ist unabhängig aus Benzylglyoxal



und o-Phenylendiamin herzustellen¹⁶⁾. – c) Phenylhydrazin reagierte mit II in doppelter Weise¹⁷⁾: die mittelständige Carbonylgruppe bildete ein Phenylhydrazon, die β -Ketoamid-Gruppierung lieferte einen Pyrazolon-Ringschluss; das Reaktionsprodukt war 1-Phenyl-3-benzyl-4-phenylazo-pyrazolon-(5) (VIIa). VIIa war bereits früher¹⁸⁾ aus Phenylacetyl-acetessigester durch Umsetzung mit Phenyl Diazoniumsalz und anschliessenden Ringschluss mit Phenylhydrazin hergestellt worden.

Die Diketoamide II sind wie andere 1,2,3-Tricarbonylverbindungen an der mittleren Carbonylgruppe hydratisiert, und zwar zum Monohydrat, dem also die Formel

¹⁵⁾ Einzelheiten s. Dissertation G. ROTZLER.

¹⁶⁾ G. M. BENNETT & G. H. WILLIS, J. chem. Soc. 1928, 1960.

¹⁷⁾ Vgl. die analoge Reaktion von α,β -Diketoesäureestern.

¹⁸⁾ C. BÜLOW & E. HAILER, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 915 (1902); nach K. v. AUWERS & A. BOENECKE, Liebigs Ann. Chem. 378, 218 (1911), werden Arylazo-pyrazolone vom Typus VII häufig als Hydroxypyrazole formuliert. VIIa zeigt jedoch im IR.-Spektrum keinerlei OH- oder NH-Banden (vgl. exper. Teil), liegt also offenbar als Pyrazolon vor.

Ar-CH₂-CO-C(OH)₂-CONH₂ (VIII) zukommt. Im Gegensatz zu anderen Tricarbonsäurehydraten lässt sich II-Hydrat nicht ohne tiefgreifende Umsetzung dehydrieren. In Gegenwart von Methanol bildet sich ein beständiges Methanol-Addukt, offenbar ein Halbacetal Ar-CH₂-CO-C(OH)(OMe)-CONH₂. Die IR.-Spektren der Hydrate zeigen die Ketocarbonylbande bei 5,73 μ , die Amidbande bei 5,98 μ (Fig. 1); im UV.-Spektrum erscheint eine breite Carbonylbande bei 295 m μ ($\log \epsilon = 2,24$) (Fig. 2). Entsprechend der Hydratformel VIII reagiert eine Carbonylgruppe bei Zimmertemperatur rasch mit Hydroxylamin, die zweite nur langsam.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sowie der CIBA-STIFTUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

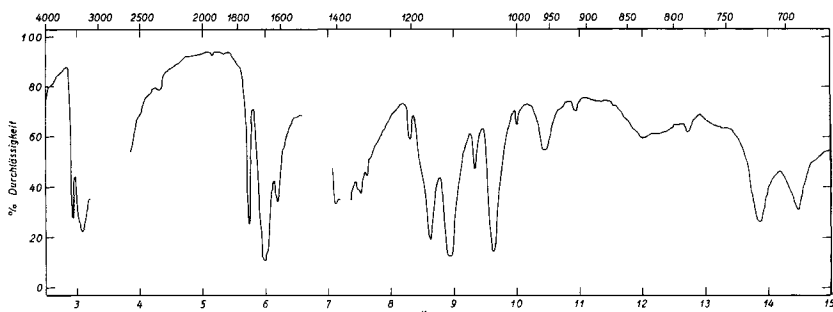


Fig. 1. IR.-Spektrum (in Nujol) von 4-Phenyl-2,3-diketo-butylamid-hydrat (IIa)

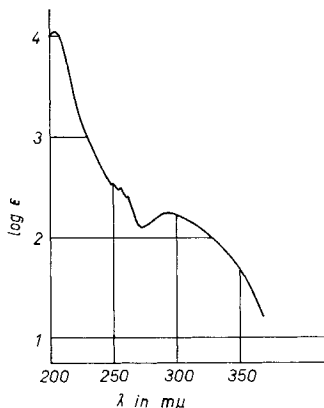


Fig. 2. UV.-Spektrum (in Alkohol) von 4-Phenyl-2,3-diketo-butylamid-hydrat (IIa)

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert (KOFLE-Block); Zersetzungspunkte wurden bei raschem Aufheizen (10°/min) bestimmt.

4-Aryl-2, 3-diketo-butylamide

4-Phenyl-2,3-diketo-butylamid-hydrat (IIa). – a) Durch saure Hydrolyse: 4,59 g (24 mMol) fein pulverisiertes 4-Phenyl-2-hydroxy-tetronimid (Ia) wurden in 100 ml Eisessig suspendiert, unter CO₂ in 400 ml siedende 25-proz. Essigsäure eingetragen und 1 Std. gekocht. Die gelbe Lösung wurde bei < 40° Badtemperatur in einem Vakuum-Rotationsverdampfer eingedunstet;

wenn die Kristallisation begann, wurde die Badtemperatur auf 25–30° gesenkt und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Äther gewaschen: Rohausbeute 3,31 g (66%). Für die meisten Zwecke war das mit Äther farblos gewaschene Rohprodukt rein genug. Zur Reinigung wurde in 400 ml Wasser gelöst, bis zur Kristallisation eingengt, abgesaugt und mit Äther gewaschen, wodurch ca. 20% d. Th. verloren gingen. Smp. 108–110° (Zers.). Zur Analyse wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und 12 Std. bei 20°/0,02 Torr ohne Trocknungsmittel getrocknet.

$C_{10}H_9NO_3 \cdot H_2O$ (209,2) Ber. C 57,40 H 5,26 N 6,70% Gef. C 57,49 H 5,27 N 6,99%

Statt Essigsäure konnte zur Herstellung von IIa auch 0,01N H_2SO_4 verwendet werden; diese wurde vor dem Einengen durch Zugabe von Anionenaustauscher bis pH ca. 6 neutralisiert¹⁵⁾.

b) *Durch Hydrolyse mit Hilfe von Kationenaustauscher*¹⁹⁾: 45 ml Amberlite IR 120 (H^+ -Form) wurden in 2 l Wasser von 70° suspendiert und mit 14,32 g (74,8 mMol) in 20 ml Wasser angeteigtem Ia 30 Min. gerührt. Die Lösung wurde durch einen Filterstab vom Austauscher getrennt und dieser nacheinander mit mehreren Portionen von 2 l Wasser 30 Min. bei 70° verrührt, bis keine nennenswerten Mengen von Amid mehr in Lösung gingen. Jede Fraktion wurde im Vakuum-Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und 12 Std. bei 0° stehen gelassen. Das dabei ausgeschiedene Amid wurde abfiltriert und die vereinigten Mutterlaugen weiter eingengt. Man erhielt insgesamt 11,36 g nahezu farbloses Amid (72%).

IIa ist in unpolaren Lösungsmitteln sehr wenig, in Aceton und Methanol leicht, in kaltem Wasser mässig löslich (2,4% bei 25°). Konzentrierte wässrige Lösungen färben sich beim Erwärmen gelb, dann dunkel; das aus der Lösung durch Eindampfen gewinnbare Kondensationsprodukt ist ein braunes, in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliches Harz. Bei energischer Hydrolyse (Kochen mit 2N Säure) wird quantitativ Phenylmilchsäure gewonnen.

Das IR.-Spektrum von IIa (in Nujol) zeigt Banden bei 2,92; 3,06; 5,73; 5,98; 6,18; 7,10; 8,60; 8,91; 9,61; 10,40; 14,45 μ (s. Fig. 1). UV.-Spektrum (in Alkohol): λ_{max} 295 m μ ($\log \epsilon = 2,24$) (s. Fig. 2).

4-o-Chlorphenyl-2,3-diketo-butyramid (IIb) wurde durch 2stdg. Kochen von Ib in 40-proz. Essigsäure wie IIa hergestellt und aufgearbeitet (Rohausbeute 69%) und zur Reinigung mehrmals aus Methanol-Benzol-Petroläther (2:10:15) umkristallisiert; dadurch wurde das Halbacetal (= Methanol-Addukt) gewonnen, das zur Analyse 2 Std. bei 50°/0,04 Torr ohne Trocknungsmittel getrocknet wurde.

$C_{10}H_8ClNO_3 \cdot CH_3OH$ Ber. C 51,34 H 4,70 O 24,87 N 5,44%
(257,7) Gef. „ 51,43 „ 4,98 „ 24,76 „ 5,66%

Wurde das Methanoladdukt aus methanolhaltigem Wasser umkristallisiert, so erhielt man ein Produkt, dessen Zusammensetzung zwischen der des Methanoladduktes und der des Hydrates lag.

IR.-Spektrum des Hydrates (in Nujol): Banden bei 2,96; 3,04; 5,73; 5,88; 5,96; 6,16; 7,54; 7,78; 8,53; 8,75; 9,17; 9,49; 9,70; 10,60; 10,73; 13,26; 13,48; 14,65 μ . UV.-Spektrum (in Alkohol): λ_{max} 305 m μ ($\log \epsilon = 2,36$).

Titration der Carbonylgruppen: 92 mg IIb-Hydrat (0,38 mMol) verbrauchten nach 2stdg. Stehen mit Hydroxylamin-hydrochlorid 3,6 bis 4,0 ml 0,1N NaOH, entspr. ca. 1 CO-Gruppe; nach 18stdg. Stehen 6,0 bis 6,1 ml, entspr. ca. 1,5 CO-Gruppen.

4-p-Methoxyphenyl-2,3-diketo-butyramid-hydrat (IIc) wurde wie für IIa beschrieben aus Ic hergestellt; Rohausbeute 71%. Nach Umkristallisieren aus Wasser-Aceton farblose Blättchen vom Smp. 110–114° (Zers.). Zur Analyse¹⁹⁾ wurde 12 Std. bei 20°/0,01 Torr getrocknet. IR.-Spektrum (in Nujol): Banden bei 2,93; 3,08; 5,74; 5,98; 6,19; 6,61; 7,13; 7,70; 8,01; 8,51; 8,93; 9,65; 9,75; 10,62; 11,57; 12,20; 12,55 μ .

$C_{11}H_{11}NO_4 \cdot H_2O$ Ber. C 55,23 H 5,48 N 5,86 O 33,44%
(239,2) Gef. „ 55,42 „ 5,68 „ 5,80 „ 33,22%

Spaltung von IIb mit HJO_4 . – a) 124 mg (0,51 mMol) IIb verbrauchten in 2 $\frac{1}{2}$ Std. bei 25° 0,99 mÄquiv. HJO_4 (= 97% der theoret. Menge von 2 Oxäquiv./Mol IIb), in 20 Std. 1,06 mÄquiv. (= 104%).

¹⁹⁾ Versuch von H. MOLL.

b) 1,29 g Ib (5,3 mMol) wurden mit überschüssiger HJO_4 stehengelassen; dabei war keine Gasentwicklung (Druckanstieg) zu beobachten; ein farbloser Niederschlag wurde durch Wasserzusatz gelöst. Nach 16 Std. wurde gründlich mit Äther extrahiert; *aus dem Äther* durch Extraktion mit NaHCO_3 , Ansäuern und Ätherextraktion in üblicher Weise die sauren Bestandteile gewonnen: 870 mg (96%) reine Kristalle vom Smp. $94\text{--}96^\circ$; Misch-Smp. mit authentischer o-Chlorphenyllessigsäure (Smp. $95\text{--}96^\circ$) ohne Depression; mit o-Chlorphenylmilchsäure, die aus Ib durch saure Hydrolyse entsteht¹⁰⁾ (Smp. 95°): Misch-Smp. $83\text{--}91^\circ$. Die isolierte Säure wurde mit Diazomethan verestert und der Ester mit wässrig-methanolischem NH_3 ins Amid verwandelt: Smp. $176\text{--}178^\circ$ (aus Alkohol); Mischprobe mit o-Chlorphenylacetamid (Smp. $178\text{--}179^\circ$) ohne Smp.-Depression²⁰⁾. – In aliquoten Proben der mit Äther extrahierten *wässrigen Oxydationslösung* wurde NH_3 durch Mikrodifusion²¹⁾ bestimmt: gef. 5,45 mMol NH_3 (103% d. Th.). – Ein Teil der wässrigen Lösung wurde zur Entfernung von HJO_4 portionenweise mit HJ reduziert; ein kleiner HJ-Überschuss wurde durch O_2 oxydiert. J_2 wurde durch 25malige Ätherextraktion entfernt und die wässrige Phase im Vakuum zur Trockne eingedampft; zur Entfernung von Jodresten wurde sechsmal mit wenig Wasser versetzt und eingedampft: rohe Oxalsäure (95%); Diphenylaminprobe²²⁾ positiv. Ein anderer Teil der wässrigen Phase wurde alkalisch gestellt, eingengt und mit CaCl_2 versetzt; der Niederschlag ging bei Erhitzen mit Wasser grösstenteils in Lösung. Das zurückbleibende Calciumoxalat wurde über Celite filtriert, mit Wasser und verdünnter Essigsäure gründlich gewaschen, in 2N H_2SO_4 gelöst; in der Lösung wurde Oxalsäure wie üblich mit KMnO_4 titriert: gef. 2,41 mMol Oxalsäure (45%). In einem zweiten Versuch der Calciumoxalatfällung ohne vorherige Ätherextraktion der Oxydationslösung wurden 62% d. Th. Oxalsäure titriert.

c) 195 mg Ia (0,93 mMol) wurden mit überschüssiger HJO_4 -Lösung oxydiert; Proben ergaben bei Mikrodifusion 95–99% d. Th. an NH_3 . Durch Ätherextraktion wurden 95% d. Th. an Phenyllessigsäure gewonnen: Smp. $76,5\text{--}78^\circ$; p-Bromphenacylester Smp. $89\text{--}90^\circ$; Mischproben mit authentischem Material jeweils ohne Smp.-Depression. Nach Calciumsalz-Fällung und -Reinigung liessen sich 23% d. Th. an Oxalsäure titrieren.

Benzylchinoxaline

3-Benzyl-chinoxalin-2-carbonamid (IVa). 978 mg Ia (4,67 mMol) wurden mit 1,2 g o-Phenylendiamin in 40 ml Alkohol + 2 ml Eisessig kurz gekocht, dann bei 0° stehengelassen: 1,01 g (82%) bereits Smp.-reines IVa. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und 1 Std. bei $100^\circ/0,01$ Torr getrocknet: farblose Nadeln, Smp. 163° . IR.-Spektrum (in KBr): Banden bei 2,94; 3,08; 3,14; 5,89; 5,99; 6,18; 6,38; 6,81; 6,86; 6,98; 7,39; 8,06; 8,78; 9,22; 9,32; 9,73; 11,84; 12,06; 12,38; 12,63; 13,04; 13,13; 13,25; 13,92; 14,33; 14,57 μ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (263,3) Ber. C 73,06 H 4,89 N 15,98% Gef. C 73,18 H 5,06 N 15,69%

3-o-Chlorbenzyl-chinoxalin-2-carbonamid (IVb) wurde in analoger Weise aus Ib hergestellt; Ausbeute 90%. Farblose Nadeln vom Smp. 193° (aus Alkohol). Zur Analyse wurde 12 Std. bei $80^\circ/0,02$ Torr getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}$ (297,8) Ber. C 64,60 H 4,04 O 5,38% Gef. C 64,40 H 4,21 O 5,73%

3-p-Methoxybenzyl-chinoxalin-2-carbonamid (IVc) aus IIC: farblose Nadeln vom Smp. 165° (aus Wasser-Aceton 1:1). Zur Analyse wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und 12 Std. bei $20^\circ/0,01$ Torr über P_2O_5 getrocknet¹⁹⁾.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (293,3) Ber. C 69,61 H 5,15 N 14,33% Gef. C 69,81 H 5,27 N 14,37%

3-Benzyl-chinoxalin-2-carbonsäure (Va). 5,0 g IVa (19 mMol) wurden mit 200 ml 10-proz. KOH + 50 ml Alkohol 4 Std. unter Rückfluss gekocht (NH_3 -Entwicklung). Beim Erkalten fiel das K-Salz von Va aus; es wurde durch Wasserzusatz in Lösung gebracht. Die Lösung wurde angesäuert und mit Essigester extrahiert, der Essigester über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; der Rückstand wurde aus Aceton-Wasser umkristallisiert: 4,5 g Va (90%); Smp. 145° (Gasentwicklung). Zur Analyse wurde 12 Std. bei $50^\circ/0,01$ Torr getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (264,2) Ber. C 72,71 H 4,58 N 10,61% Gef. C 72,73 H 4,56 N 10,91%

²⁰⁾ o-Chlorphenyl-milchsäureamid: Smp. $164\text{--}165^\circ$.

²¹⁾ E. CONWAY, Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, London 1947.

²²⁾ F. FEIGL & O. FREHDEN, Mikrochem. 78, 272 (1935).

2-Benzylchinoxalin (VIa). 6,0 g Va (22,7 mMol) wurden in 100 ml Eisessig + 60 ml 2N H₂SO₄ 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Essigsäure wurde durch Einengen im Vakuum grösstenteils entfernt, die konzentrierte Lösung mit 200 ml Wasser verdünnt, mit KOH alkalisch gestellt und bei 0° rasch mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über K₂CO₃ wurde der Ester abdestilliert. Der rohe, ölige Rückstand wurde bei 208–210°/12 Torr destilliert und kristallisierte beim Abkühlen. Nach Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther, Smp. 38,5°. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert und im Kugelrohr bei 80°/0,01 Torr destilliert¹⁹⁾.

C₁₅H₁₂N₂ (220,3) Ber. C 81,79 H 5,49 N 12,72% Gef. C 81,53 H 5,39 N 12,89%

In einem zweiten Versuch wurde unter N₂-Spülung das abgespaltene CO₂ in 0,12N NaOH aufgefangen und nach beendeter Decarboxylierung durch Zusatz von NH₄Cl + BaCl₂ BaCO₃ gefällt. 72 mg Va lieferten hierbei 56 mg BaCO₃ (104%).

Zum Vergleich wurde VIa auf bekanntem Wege aus Benzylglyoxal und *o*-Phenylendiamin hergestellt²³⁾; das IR.-Spektrum des so hergestellten Präparates war mit dem von VIa identisch; es zeigt Banden bei 3,26; 3,30; 3,42; 6,22; 6,39; 6,68; 6,86; 7,08; 7,32; 7,71; 7,78; 8,31; 8,88; 8,97; 9,32; 10,18; 11,45; 13,16; 14,01; 14,40 μ (Film).

2-o-Chlorbenzyl-chinoxalin (VIb). 2,46 g (8,24 mMol) IVb wurden in 200 ml 10N Schwefelsäure 1½ Std. unter Rückfluss gekocht; die grünliche Lösung wurde mit H₂O verdünnt, mit Alkali auf pH ca. 5 gestellt und mit Äther im KUTSCHER-STEUDEL'schen Apparat extrahiert. Das aus dem Äther nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rote Öl wurde im Kugelrohr destilliert (Sdp. 114–116°/0,01 Torr), wobei ein leicht grünliches Öl resultierte. Zur weiteren Reinigung wurde in wenig Alkohol gelöst und auf –80° abgekühlt; 1,52 g farblose Prismen (72%), Smp. 55°. Zur Analyse wurde 20 Std. bei 20°/0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet.

C₁₅H₁₁ClN₂ (254,7) Ber. C 70,73 H 4,35 N 11,00% Gef. C 70,60 H 4,54 N 10,76%

1-Phenyl-3-benzyl-4-phenylazo-pyrazolone-(5)

1-Phenyl-3-benzyl-4-phenylazo-pyrazolon-(5) (VIIa). 163 mg IIa (0,78 mMol) wurden mit 1 ml Phenylhydrazin in 5 ml Eisessig 90 Min. unter Rückfluss gekocht; während des Erkaltes wurden 5 ml Alkohol + 30 ml Wasser zugesetzt; die orange Kristalle (81%) wurden abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol-Benzol 5:1 umkristallisiert und 12 Std. bei 50°/0,01 Torr getrocknet; Smp. 153–154°.

C₂₂H₁₈N₄O Ber. C 74,54 H 5,12 N 15,80%
(354,5) Gef. „ 74,83; 75,15 „ 5,54; 5,09 „ 15,72%

Zum Vergleich wurde VIIa auf beschriebenem Wege¹⁸⁾ aus Phenylacetyl-acetessigester mit Phenylldiazoniumsalz und anschliessender Umsetzung mit Phenylhydrazin hergestellt; Smp. 153–155°; Mischprobe mit VIIa aus IIa ohne Smp.-Depression. Die IR.-Spektren der beiden Präparate waren identisch: in KBr Banden bei 6,01; 6,27; 6,43; 6,51; 6,66; 6,88; 7,45; 7,93; 8,20; 8,76; 9,13; 9,31; 9,43; 9,53; 9,74; 11,13; 12,56; 12,89; 13,30; 14,11; 14,56; 15,06 μ.

1-Phenyl-3-o-chlorbenzyl-4-phenylazo-pyrazolon-(5) (VIIb) wurde in analoger Weise aus IIb hergestellt und zweimal aus 95-proz. Essigsäure umkristallisiert: orange Nadeln vom Smp. 166–169°. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 120°/0,01 Torr getrocknet.

C₂₂H₁₇ClN₄O Ber. C 67,95 H 4,41 O 4,11 N 14,41%
(388,8) Gef. „ 67,67 „ 4,58 „ 4,36 „ 14,19%

ZUSAMMENFASSUNG

γ-Aryl-α,β-diketo-butynamide (II) lassen sich durch Erwärmen von 4-Aryl-2-hydroxy-tetronimiden (I) mit verdünnten Säuren gewinnen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

²³⁾ BENNETT & WILLIS¹⁶⁾ beschrieben VIa als Öl.