

**Nitrone und Cyan-anile aus verschiedenen Pyridinio-
methylchinoxalin-jodiden und p-Nitroso-N,N-bis-
(β -chloräthyl)-anilin bzw. p-Nitroso-N,N-bis-
(β -hydroxyäthyl)-anilin**

VON WERNER SCHULZE


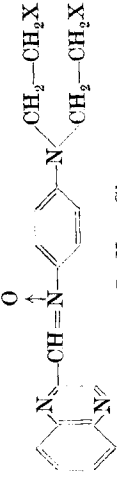
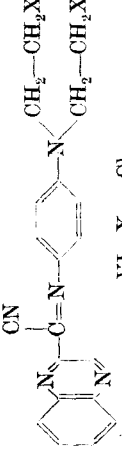
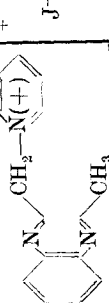
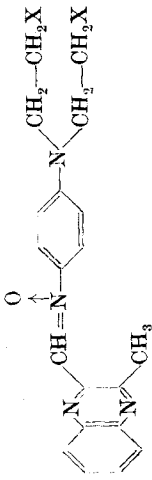
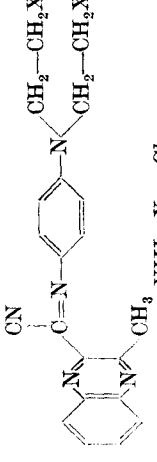
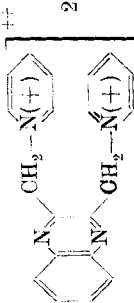
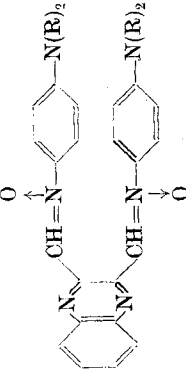
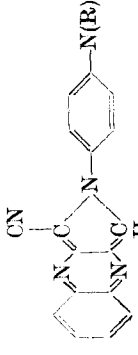
Inhaltsübersicht

Durch Reaktion von 2-(Pyridiniomethyl)-chinoxalinjodid und 2-(Pyridiniomethyl)-3-methyl-chinoxalinjodid mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin bzw. p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin werden die entsprechenden Nitrone erhalten. Bei Gegenwart von Natriumcyanid entstehen die betreffenden Cyan-anile. Diese bilden sich auch aus den Nitronen und Natriumcyanid. Aus 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid, den Nitrosoverbindungen und Natriumcyanid entstehen nicht die 2,3-Bis-(cyananile), sondern Verbindungen mit ganz anderer, noch nicht völlig geklärter Struktur.

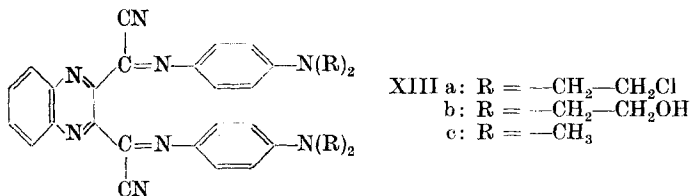
In den vorangegangenen Veröffentlichungen wurde bereits eine Anzahl von Azomethinen mit Stickstofflost-Gruppen beschrieben, die als potentielle Cytostatika synthetisiert wurden. Die Arbeiten wurden nun auf analoge Azomethine mit Chinoxalin als Trägermolekül ausgedehnt. Als Ausgangsmaterial dienten die aus 2-Methylchinoxalin und 2,3-Dimethylchinoxalin durch KING-Reaktion erhältlichen Pyridiniumsalze. Aus 2-(Pyridiniomethyl)-3-methyl-chinoxalin-jodid und aus 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalindijodid konnte mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin kein kristallines Nitron erhalten werden. 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid liefert mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin und p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin in Gegenwart von Natriumcyanid Verbindungen, denen vielleicht, mit allem Vorbehalt, die Struktur X bzw. XI zuzuordnen ist. Eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen gibt die folgende Tabelle.

Auf die Reaktion der Nitrosoverbindungen mit 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid und Natriumcyanid muß noch näher eingegangen werden. Bei der Umsetzung mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin läßt sich in geringer Ausbeute eine orangefarbene Verbindung iso-

¹⁾ Teil III, J. prakt. Chem., im Druck.

| Pyridiniumsalz | Reaktionsprodukt mit den p-Nitroso-anilinen | Reaktionsprodukt mit den p-Nitroso-anilinen und Natriumcyanid |
|---|---|---|
|  |  <p>I: X = Cl II: X = OH</p> |  <p>VI: X = Cl VII: X = OH</p> |
|  |  <p>III: X = Cl</p> |  <p>VIII: X = Cl IX: X = OH</p> |
|  |  <p>IV: R = -CH2-CH2-Cl V: R = -CH3</p> |  <p>X: R = -CH2-CH2-Cl XI: R = -CH2-CH2-OH XII: R = -CH3</p> |

lieren, deren Elementaranalyse nicht auf die zu erwartende Verbindung XIII a stimmt, sondern auf eine Zusammensetzung $C_{21}H_{17}Cl_2N_5$ deutet. p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin liefert in wesentlich besserer Ausbeute eine Verbindung $C_{21}H_{19}N_5O_2$, die ebenfalls nicht XIII b sein kann.



WESTPHAL und JANN²⁾ haben p-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin mit 2,3-Bis-(pyridin-2-ylmethyl)-chinoxalin-dibromid und Natriumcyanid umgesetzt und ordnen dem kupferroten Reaktionsprodukt die normalerweise zu erwartende Struktur XIII c zu. HENSEKE und BÄHNER³⁾ haben dieselbe Reaktion mit 2,3-Bis-(pyridin-2-ylmethyl)-chinoxalin-dijodid durchgeführt und das gleiche, von ihnen ebenfalls als XIII c beschriebene Produkt erhalten. Wir haben beide Vorschriften nachgearbeitet (in der Vorschrift von HENSEKE und BÄHNER muß es 2,6 g KCN statt 1,6 g KCN heißen) und die gleiche Verbindung in guter, aber durchaus nicht quantitativer Ausbeute erhalten. Man muß beachten, daß an dem in sehr feinen Nadelchen anfallenden Rohprodukt viel Lösungsmittel anhaftet und die Ausbeute erst nach gutem Trocknen bestimmt werden kann. Obwohl die angegebenen und auch die von uns erhaltenen Werte der Elementaranalyse etwa auf die Formel XIII c stimmen, kann diese aus folgenden Gründen nicht richtig sein:

1. Das UV-Spektrum stimmt mit den analogen Produkten aus p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin und p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin, für die nach der Elementaranalyse Formel XIII nicht in Frage kommt, gut überein. Die UV-Spektren dieser Verbindungen weisen einen völlig anderen Charakter auf als die Spektren der Cyananile VI, VII, VIII und IX.

2. Übereinstimmung zwischen den 3 in ihrer Struktur unklaren Verbindungen besteht auch darin, daß sie sich in starker Säure mit violetter Farbe lösen und sehr säurestabil sind. Beide Eigenschaften weisen darauf hin, daß die Struktur XIII nicht zutreffen kann. Die Verbindungen VI, VII, VIII und IX lösen sich in halbkonzentrierter Salzsäure mit gelblicher Farbe und werden von der Säure bereits nach $1/2$ Stunde vollständig gespalten, so daß beim Versetzen mit Ammoniak keine Fällung des Ausgangsprodukts mehr eintritt. Die violetten Lösungen der 3 ungeklärten Verbindungen

²⁾ O. WESTPHAL u. K. JANN, Liebigs Ann. Chem. **605**, 8 (1957).

³⁾ G. HENSEKE u. K.-J. BÄHNER, Chem. Ber. **91**, 1605 (1958).

dungen bleiben dagegen auch über einen wesentlich größeren Zeitraum unverändert, so daß die Ausgangssubstanzen mit Ammoniak praktisch quantitativ wieder ausgefällt werden können. Auch gegen konzentrierte Salzsäure sind sie beständig, und sogar ein kurzes Kochen mit der Säure bewirkt keine Spaltung. Es kann sich also keinesfalls um Cyan-anile der Formel XIII handeln.

Um weitere Anhaltspunkte für die Struktur dieser Verbindungen zu erhalten, wurden noch folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Es wurde das UV-Spektrum der Chloräthyl-Verbindung (X?) in äthanolischer Schwefelsäure (es entsteht die oben erwähnte violette Lösung) gemessen. Dabei bleiben die beiden kurzwelligen Maxima praktisch unverändert (266 bzw. 272 und 349 bzw. 352 $m\mu$), während das langwellige Maximum von 435 auf 562 $m\mu$ verschoben wird.

2. Das Molekulargewicht der Methyl-Verbindung (XII?) wurde kryoskopisch in Acetanilid bestimmt. Der gefundene Wert von 320 (berechnet für XII: 313) ist infolge der geringen, aber gegenüber anderen Lösungsmitteln noch relativ hohen Löslichkeit der Verbindung in Acetanilid und der damit verbundenen geringen Schmelzpunktdepression nicht sehr sicher.

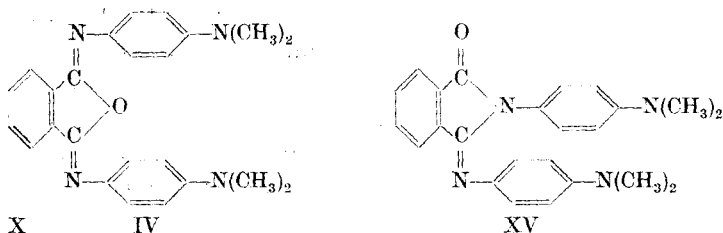
3. Die UR-Spektren aller 3 Verbindungen zeigen eine starke $\nu C \equiv N$ bei etwa 2200 cm^{-1} .

4. Die Methyl-Verbindung (XII?) wurde in Dimethylformamid-Wassergemisch mit Natriumdithionit behandelt. Es bildete sich ein gelbes Reduktionsprodukt, das stark autoxydabel ist und dabei das Ausgangsprodukt zurückbildet.

5. Es wurde untersucht, ob die Verbindungen auch aus den entsprechenden Dinitronen und NaCN entstehen (die Cyan-anile VI, VII und VIII entstehen glatt aus den Nitronen I, II und III und Natriumcyanid). Zu diesem Zweck wurde das Dinitron V durch Reaktion des 2,3-Bis-(pyridinimethyl)-chinoxalin-dijodid mit p-Nitroso-dimethylanilin und K_2CO_3 hergestellt. HENSEKE und BÄHNER³⁾ beschreiben, daß sie V aus dem 2,3-Bis-(pyridinimethyl)-chinoxalin-dijodid, p-Nitroso-dimethylanilin und K_2CO_3 in wäßrig-methanolischer Lösung durch zweistündiges Sieden in 80proz. Ausbeute als dunkelrote Blättchen vom Schmp. 208° erhalten haben. Wir haben die Vorschrift nachgearbeitet und konnten das Ergebnis weder nach den Eigenschaften des erhaltenen Produkts noch nach der Ausbeute bestätigen. Wir erhielten 1 g eines braunvioletten, bei etwa 230–240° schmelzenden Produkts. Es ist nach unseren Erfahrungen mit anderen Nitronen dieser Art auch sehr unwahrscheinlich, daß das Dinitron ein zweistündiges Erhitzen in wäßrig-methanolischer, alkalischer Lösung verträgt. Wir konnten das Dinitron V jedoch beim Arbeiten mit wasserfreiem K_2CO_3 in der Kälte als braungelbes bis braunorangenes Kristallpulver in guter Ausbeute gewinnen.

(In der gleichen Weise konnte auch IV, jedoch nicht die analoge Hydroxy-äthyl-Verbindung, kristallin erhalten werden.) Bei der Umsetzung von V mit Natriumcyanid konnte tatsächlich XII als Reaktionsprodukt isoliert werden.

Diese Ergebnisse stehen mit der Struktur X bis XII nicht in Widerspruch, beweisen sie aber auch nicht. Es ist andererseits nicht ungewöhnlich, daß bei der Reaktion von 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid mit den p-Nitrosoanilinen und Natriumcyanid nicht die erwarteten 2,3-Bis-(cyan-anile) XIII entstehen. Wie schon F. KRÖHNKE und G. KRÖHNKE⁴⁾ fanden, entsteht aus o-Xylylendicyanid und p-Nitroso-dimethylanilin bzw. o-Xylylendibromid, p-Nitrosodimethylanilin und NaCN ebenfalls nicht das Bis-(cyan-anil), sondern eine Verbindung, die nach KRÖHNKE entweder die Struktur XIV oder XV besitzt.



Der Abt. Organische Analyse unseres Instituts danke ich für die Ausführung der Elementaranalysen. Herrn H. FRITZSCHE sei für die Aufnahme der UR-Spektren und Herrn K. WEHRBERGER für die Aufnahme der UV-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

2-(Pyridiniomethyl)-chinoxalin-jodid

Zu einer Lösung von 7,2 g 2-Methylchinoxalin in 40 ml Pyridin werden vorsichtig unter Rühren 12,7 g Jod gegeben. Die Mischung wird zwei Stunden im Wasserbad auf 90° erhitzt. Der entstandene Kristallbrei wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Aceton, wenig Wasser und Methanol gewaschen. Ausbeute 12 g (80% d. Th.). Aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man hellgelbe Kristalle, die bei etwa 220° unter Zersetzung schmelzen (der Schmp. hängt stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. GREEN und DELABY⁵⁾, die die Verbindung auf andere Weise erhalten haben, geben einen Schmp. von 196° an).

$C_{14}H_{12}JN_3$ (349,2) ber.: C 48,15; H 3,47; N 12,03; J 36,35;
gef.: C 48,35; H 3,48; N 12,05; J 35,97.

2-(Pyridiniomethyl)-3-methyl-chinoxalin-jodid

25,4 g Jod werden in eine Lösung von 15,8 g 2,3-Dimethylchinoxalin in 90 ml Pyridin unter Rühren eingetragen. Die Mischung wird im Wasserbad langsam auf 90° erwärmt und

⁴⁾ F. KRÖHNKE u. G. KRÖHNKE; Chem. Ber. **91**, 1474 (1958).

⁵⁾ A. GREEN u. R. DELABY, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **1955**, 704; (Chem. Zbl. **1956**, 134).

4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen und Reiben kristallisieren 15 g (42% d. Th.) des Produkts aus, das mit Aceton gewaschen und aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Bräunliche Kristalle vom Schmp. 201–203° (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_3$ (363,2) ber.: C 49,60; H 3,89; N 11,57; J 34,94;
gef.: C 50,11; H 3,86; N 11,65; J 35,06.

2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid

Nach HENSEKE und BÄHNER³⁾ oder aus dem Dibromid (nach WESTPHAL und JANN²⁾) und Natriumjodid in wäßriger Lösung. Beide Produkte sind identisch, Schmp. 217–219° (Zers.).

Chinoxalin-aldehyd-(2)-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron] (I)

3,5 g 2-(Pyridiniomethyl)-chinoxalin-jodid werden in einer Lösung von 2,5 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin (A) in 50 ml Äthanol suspendiert. Zu der Mischung wird unter Rühren eine Lösung von 0,6 g KOH in 5 ml Wasser gegeben. Nach 1 Stunde saugt man das ausgefallene braungelbe Produkt ab. Ausbeute 2 g (50% d. Th.). Durch Umfällen aus wenig warmem Dimethylformamid/Äthanol erhält man braungelbe Kristalle vom Schmp. 139 bis 141° (Zers.). I entsteht auch in 75% Ausbeute, wenn man statt der Kalilauge 3 g K_2CO_3 zugeibt.

$C_{19}H_{18}Cl_2N_4O$ (389,3) ber.: C 58,61; H 4,66; N 14,39; Cl 18,21;
gef.: C 58,60; H 4,55; N 14,37; Cl 18,25.

Nach Erwärmen von I mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) läßt sich der entstandene Chinoxalin-aldehyd-(2) durch Zugabe von Äthanol und 2,4-Dinitrophenylhydrazin als 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällen. Feine gelbe Nadelchen aus Dimethylformamid/Äthanol, Schmp. 248–249°. Identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus authentischem Chinoxalin-aldehyd-(2).

Chinoxalin-aldehyd-(2)-[p-bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenyl-nitron] (II)

Analog I aus 2,1 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin (B), gelöst in 70 ml Äthanol. Die Reaktion verläuft ebenso mit K_2CO_3 statt KOH. Ausbeute 2,5 g (70% d. Th.). Rotbraune Kristalle aus heißem Dimethylformamid/Äthanol, Schmp. 170–171°.

$C_{19}H_{20}N_4O_3$ (352,4) ber.: C 64,75; H 5,72; N 15,90;
gef.: C 64,80; H 5,84; N 15,93.

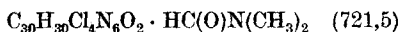
3-Methylchinoxalin-aldehyd-(2)-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron] (III)

2,5 g A und 3,6 g 2-(Pyridiniomethyl)-3-methylchinoxalinjodid werden in 50 ml Äthanol in der Wärme gelöst. Zu der Lösung gibt man bei etwa 30–40° 3 g K_2CO_3 . Unter häufigem Umrühren und Reiben läßt man $\frac{1}{2}$ –1 Stunde stehen (eventuell muß man das Produkt in einer Probe durch Kühlen und Reiben zur Kristallisation bringen und damit impfen), saugt ab und wäscht mit Methanol, Wasser und wieder Methanol. Ausbeute 2 g (50% d. Th.). Aus Äthanol schmutzgelbe derbe Nadeln, Schmp. 138–141°.

$C_{20}H_{20}Cl_2N_4O$ (403,3) ber.: C 59,56; H 5,00; N 13,90; Cl 17,59;
gef.: C 59,58; H 4,90; N 14,07; Cl 17,78.

Chinoxalin-dialdehyd-(2,3)-bis-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron] (IV)

5,7 g 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid werden in einer Lösung von 5 g A in 100 ml Äthanol suspendiert. Die Mischung wird bei 30–40° mit 10 g K_2CO_3 versetzt und häufig umgerührt. Es scheidet sich zunächst ein Teer ab, der nach längerem Stehen und Reiben kristallisiert. Nach dem Absaugen und Waschen mit Methanol, Wasser, Methanol erhält man 4 g IV (60% d. Th.). Durch Umfällen aus wenig warmem Dimethylformamid/Äthanol erhält man schmutziggelbe Kristalle, die ab etwa 85° sintern und bei etwa 93–96° (Zers.) schmelzen. Das so erhaltene Produkt enthält nach den Ergebnissen der Elementaranalyse 1 Mol Kristall-Dimethylformamid.

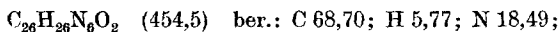


ber.: C 54,93; H 5,17; N 13,60; Cl 19,66;

gef.: C 54,91; H 5,17; N 13,84; Cl 19,47.

Chinoxalin-dialdehyd-(2,3)-bis-[p-dimethylaminophenyl-nitron] (V)

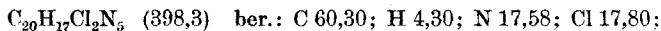
Zu einer warmen Lösung von 3 g p-Nitroso-dimethylanilin in 60 ml Äthanol gibt man 5,7 g 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid und 4 g K_2CO_3 . Nach $\frac{1}{2}$ Stunde Stehen unter häufigem Umschütteln und Reiben kristallisiert ein gelbbraunes Produkt aus. Man saugt ab, wäscht mit Methanol, Wasser, Methanol und erhält 4 g V (90% d. Th.) in Form eines gelbbraunen bis braunorangenen Kristallpulvers, das sich bei etwa 140–145° zersetzt (vorher bereits Dunkelfärbung). Kleine Mengen lassen sich aus heißem Pyridin/Methanol umfällen. Bei größeren Mengen oder bei zu starkem und langem Erhitzen in Pyridin tritt bereits Zersetzung ein, ebenso in heißem Dimethylformamid. Der Schmp. des umgefällten Produktes ist unverändert.



gef.: C 68,68; H 5,81; N 18,30.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[chinoxalyl-(2)]-acetonitril (VI)

a) 3,5 g 2-(Pyridiniomethyl)-chinoxalin-jodid werden in einer Lösung von 2,5 g A in 50 ml Äthanol suspendiert, und die Mischung wird unter Rühren mit einer Lösung von 1 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser versetzt. Es tritt sofort Farbumschlag ein, nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde saugt man ab und erhält 3 g VI (75% d. Th.). Feine gelborangene Nadelchen aus viel warmem Dimethylformamid/Äthanol. Schmp. 220–221° (sintert ab etwa 218°).



gef.: C 60,00; H 4,48; N 17,65; Cl 17,99.

UV (Äthanol):

| λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-----------------------------|----------------|
| Sattel bei 244 | |
| 259 | 4,24 |
| 314 | 4,01 |
| 474 | 4,52 |

b) 1,5 g des Nitrons I werden in 20 ml Äthanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,2 g NaCN in 1 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht ein Kristallbrei von VI, Ausbeute 1 g (65% d. Th.).

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[chinoxalyl-(2)]-acetonitril (VII)

a) Analog VI aus 2,1 g B, gelöst in 70 ml Äthanol. Ausbeute 2 g (55% d. Th.). Aus Äthanol rotviolette Nadeln, Schmp. etwa 225° (Zers.).

$C_{20}H_{19}N_5O_2$ (361,4) ber.: C 66,46; H 5,30; N 19,38;
gef.: C 66,45; H 5,30; N 19,75.

UV (Äthanol):

| λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-----------------------------|----------------|
| 246 | 4,24 |
| Sattel bei 260 | |
| 316 | 4,03 |
| 495 | 4,66 |

b) 1 g des Nitrons II wird in 20 ml Äthanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,2 g NaCN in 1 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert 1 g VII (95% d. Th.) aus.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[3-methyl-chinoxalyl-(2)]-acetonitril (VIII)

a) Analog VI aus 3,6 g 2-(Pyridiniomethyl)-3-methyl-chinoxalin-jodid. Ausbeute 4 g (95% d. Th.). Aus Benzol dunkelorange-farbene bis lachsrote derbe Nadeln, Schmp. 205–206°.

$C_{21}H_{19}Cl_2N_5$ (412,3) ber.: C 61,18; H 4,65; N 16,99; Cl 17,20;
gef.: C 61,53; H 4,56; N 16,91; Cl 17,17.

UV (Äthanol):

| λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-----------------------------|----------------|
| 255 | 4,34 |
| 314 | 4,10 |
| 466 | 4,52 |

b) 1 g des Nitrons III wird in 20 ml Äthanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,15 g NaCN in 1 ml Wasser versetzt. Die Mischung färbt sich orange, nach 1/2 Stunde saugt man ab und erhält 0,9 g VIII (90% d. Th.), die aus Benzol umkristallisiert werden.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[3-methyl-chinoxalyl-(2)]-acetonitril (IX)

Analog VIII aus 2,1 g B, gelöst in 70 ml Äthanol. Ausbeute 3 g (80% d. Th.). IX kann beim Umkristallisieren aus Äthanol in 2 Modifikationen erhalten: gelborangene Nadelchen, die im Lichtkegel des Heitzschmikroskops ab etwa 200°, außerhalb des Lichtkegels bei 205–208° schmelzen; oder violette Plättchen, die im Lichtkegel bei 206–210°, außerhalb bei 211–212° schmelzen.

$C_{21}H_{21}N_5O_2$ (375,4) ber.: C 67,19; H 5,64; N 18,66;
gef.: C 66,63; H 5,72; N 18,50.

UV (Äthanol):

| λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-----------------------------|----------------|
| 256 | 4,15 |
| 316 | 3,92 |
| 485 | 4,46 |

Reaktion von 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid mit p-Nitroso-dimethylanilin und NaCN

a) 5,7 g 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid werden in einer Lösung von 3 g p-Nitroso-dimethylanilin in 80 ml Äthanol suspendiert. Unter Rühren werden 2 g NaCN, gelöst in 10 ml Wasser, zugegeben. Es tritt sofort Rotfärbung und bald Kristallisation eines rotbraunen Produkts ein. Nach 1 Stunde saugt man ab und wäscht mit Äthanol. Die 3,5 g Rohprodukt liefern beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid 2 g rotbraune verfilzte Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren eine braunorangene Farbe annehmen (die tiefere Farbe des Rohprodukts wird wahrscheinlich durch geringe Mengen eines Nebenprodukts verursacht, das besonders bei dem von WESTPHAL und JANN²⁾ angegebenen Verfahren in geringer Menge in Form chinhydronfarbener Kristalle als erste Fraktion aus dem Dimethylformamid auskristallisiert.)

Berechnet für die Struktur XII:

$C_{19}H_{15}N_5$ (313,3) ber.: C 72,82; H 4,83; N 22,36;
gef.: C 72,18; H 5,09; N 22,39; Mol-Gew. 320.

UV (Äthanol):

| λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-----------------------------|----------------|
| 266 | 4,66 |
| 348 | 3,64 |
| 465 | 4,11 |

UR (KBr-Preßling): ν C \equiv N bei 2205 cm⁻¹.

b) Zu einer Suspension von 1 g des Dinitrons V wird eine Lösung von 0,22 g NaCN in 0,5 ml Wasser gegeben. Man läßt 5 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, saugt ab und erhält 0,8 g eines Produkts, aus dem man durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid 0,17 g dunkelorangene verfilzte Nadeln gewinnt, die mit der nach a) gewonnenen Verbindung identisch sind.

Reaktion von 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin und NaCN

Analog der vorstehenden Reaktion mit 5 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin, gelöst in 100 ml Äthanol. Man erhält etwa 5 g eines rotbraunen Reaktionsprodukts. Beim Umfällen aus wenig Dimethylformamid/Äthanol kristallisiert in wechselnder Ausbeute, aber maximal 1 g eines braunorangenen Kristallpulvers, das beim Umkristallisieren aus Benzol 0,1–0,5 g orangefarbene feine Nadelchen oder Blättchen liefert. Bei Verwendung des Pyridiniumbromids (nach WESTPHAL und JANN²⁾) an Stelle des Jodids ist die Ausbeute günstiger (etwa 0,8 g). Schmp.: im Lichtkegel des Heitzschmikroskops sintert und schmilzt die Substanz zwischen etwa 200–210°, außerhalb des Lichtkegels liegt der Schmp. bei 217–218°.

Berechnet für Struktur X:

$C_{21}H_{17}Cl_2N_5$ (410,3) ber.: C 61,47; H 4,18; N 17,07; Cl 17,29;
gef.: C 61,65; H 4,14; N 17,34; Cl 17,24.

UV (Äthanol):

| | λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|---|-----------------------------|----------------|
| | 266 | 4,81 |
| | 349 | 3,70 |
| | 435 | 4,25 |
| in äthanolischer | 272 | 4,73 |
| Schwefelsäure | 352 | 3,98 |
| (100 ml Äthanol + 10 ml konz. H ₂ SO ₄) | 562 | 4,12 |

UR (KPr-Preßling): ν C \equiv N bei 2195 cm⁻¹.**Reaktion von 2,3-Bis-(pyridiniomethyl)-chinoxalin-dijodid mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin und NaCN**

Analog vorstehender Reaktion mit 4,2 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin, gelöst in 150 ml Äthanol. Man erhält 3 g eines dunkelrotbraunen Rohprodukts, aus dem man beim Umfällen aus Dimethylformamid/Äthanol 1,2 g rotbraune Nadelchen gewinnt, die im Lichtkegel des Heitzischmikroskops bei etwa 230–233°, außerhalb bei 238–239° schmelzen.

Berechnet für die Struktur XI:

C₂₁H₁₉N₅O₂ (373,4) ber.: C 67,55; H 5,13; N 18,76;
gef.: C 67,41; H 5,33; N 18,58.

UV (Äthanol):

| | λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|--|-----------------------------|----------------|
| | 269 | 4,74 |
| | 348 | 3,72 |
| | 463 | 4,24 |

UR (KBr-Preßling): ν C \equiv N bei 2210 cm⁻¹.

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1962.