

Synthese von kristallin-flüssigen Verbindungen, I<sup>1)</sup>

## **n-Alkyl- und n-Alkoxyderivate des 3-Hydroxy-2,5-diphenyl-pyrazins**

Von H. SCHUBERT, I. EISSFELDT<sup>2)</sup>, R. LANGE<sup>3)</sup> und F. TREFFLICH<sup>4)</sup>

Mit 4 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es werden die Synthesen von 2 homologen Reihen des 3-Hydroxy-2,5-diphenyl-pyrazins und 2-Benzoyl-4(5)-phenyl-imidazols beschrieben. p-n-Alkyl- und p-n-Alkoxyphenylglyoxal-hydrate kondensieren unter ammoniakalischen Bedingungen bevorzugt zu den entsprechenden Imidazolylketonen und nur in geringen Ausbeuten zu Hydroxypyrazinen. Die Alkylhomologen des Pyrazins schmelzen ab Äthylderivat zu kristallin-flüssigen Phasen auf, die dem smektischen Typ angehören. Mit wachsenden Flügelgruppen treten Umwandlungspunkte in diesen Phasen auf. Die beiden ersten Glieder der Ätherreihe haben zusätzlich einen nematischen Bereich. Allen Imidazolylketonen fehlen diese Eigenschaften. Der Einfluß der  $\alpha$ -ständigen Hydroxygruppe am heterocyclischen Mittelstück der gestreckten Molekeln wird diskutiert.

Zwei Beobachtungen, die wir früher bei der ammoniakalischen Kondensation von Phenylglyoxal-hydrat und einigen seiner sehr einfach gebauten p-Derivate ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Br)<sup>5)</sup> gemacht hatten, schienen uns Veranlassung, diese Reaktion an einem umfangreicheren Material nach verschiedenen Gesichtspunkten näher zu untersuchen. Wir fanden im Zuge der Ausarbeitung eines isomerenfreien Darstellungsweges für die 2-Aroyl-4(5)-aryl-imidazole<sup>6)</sup> die Isomorphie dieser Imidazolylketone mit den isomeren, doch strukturell so unterschiedlichen 3-Hydroxy-pyrazinen<sup>5)</sup> und dem bemerkenswerten Einfluß eines p-Substituenten im Arylgyoxal auf die Bildungstendenz der Hydroxypyrazine, die dann nur noch in ganz untergeordneter Menge entstehen.

1) Vorläufige Mitteilung: H. SCHUBERT u. F. TREFFLICH, Z. Chem. 4, 228 (1964).

2) Aus der Diplomarbeit I. EISSFELDT, Halle 1964.

3) Aus der Diplomarbeit R. LANGE, Halle 1964.

4) Aus der Diplomarbeit F. TREFFLICH, Halle 1965.

5) H. SCHUBERT u. Mitarb., J. prakt. Chem. (4) 24, 125 (1964).

6) H. SCHUBERT, J. prakt. Chem. (4) 8, 333 (1959).

Zur Sicherung der Aussage, ob diese ersten Ergebnisse über den dirigierenden Einfluß eines Ringsubstituenten der Dicarboxylverbindung zu verallgemeinern sind, haben wir für beide Substanzklassen je zwei homologe Reihen, ausgehend von p-n-Alkyl- und p-n-Alkoxyphenylglyoxal-hydraten, mit den ersten 10 bzw. 5 Gliedern aufgebaut. Nach ihrem Schmelzverhalten bilden nur die Hydroxypyrazine eine oder mehrere kristallin-flüssige Phasen aus.

### Zur Synthese der 3-Hydroxy-pyrazine

VON GALLAGER und Mitarb.<sup>7)</sup> sind die in Betracht zu ziehenden ammoniakalischen Kondensationsbedingungen am Phenylglyoxal untersucht worden. In unseren vorausgehenden Arbeiten<sup>5)6)</sup> haben wir diese im wesentlichen übernommen. Die homologe Reihe der p-n-Alkyl-acetophenone ist bis zu beträchtlicher Kettenlänge der Substituenten bekannt. Die Methode ihrer Darstellung, eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion unter Standardbedingungen, läßt sich nicht ohne weiteres zur Bereitung der p-n-Alkoxy-acetophenone übertragen. Es kommt durch den aktivierenden Einfluß der Ätherreste auf den Aromaten zu Komplikationen, die nach den Erfahrungen von PROFFT<sup>8)</sup>, wie wir bestätigen können, hauptsächlich bei großen Ansätzen spürbar werden und zur bevorzugten Bildung der o-Ketone führen. Die von PROFFT<sup>8)</sup> vorgeschlagene Verwendung von wasserfreiem  $ZnCl_2$  als Katalysator an Stelle von  $AlCl_3$  hat sich für die Darstellung ab Äthoxy-Rest aufwärts gut bewährt.

Die  $SeO_2$ -Oxydation in Dioxan vollzieht sich glatt. Die destillative Aufarbeitung der Glyoxale ist wenig empfehlenswert. Die Überführung in die Hydrate mit siedendem Wasser wird ab Pentylrest wegen beträchtlicher Löslichkeitsverringering unbequem. Bei größeren Oxydationsansätzen sind zur Herstellung lagerbeständiger Derivate die Alkoholate besser geeignet.

Für die Kondensation beider Glyoxalreihen wurden die gleichen Bedingungen angewendet: kurze Wärmebehandlung mit konz. Ammoniak in alkoholischer Lösung oder eine einstündige  $NH_4$ -Formiatschmelze. Vergleichsansätze mit Wasser sind wegen der großen Volumina unpraktisch und liefern wesentlich mehr Harzanteile. Die Ergebnisse der Aufarbeitung stützen die anfänglich gemachten Beobachtungen<sup>5)</sup>. Die Kondensation läuft in jedem Falle bevorzugt zur Bildung von Imidazolyketonen ab. Zur Struktursicherung wurden mit dem von uns gefundenen modifizierten WEIDENHAGEN-Verfahren<sup>6)</sup> die mit den Resten  $C_2H_5$  bis  $n-C_5H_{11}$  substituierten Imidazolyketonen über ihre Cu-Salze dargestellt. Das Bildungsverhältnis Imidazolyketon: Hydroxypyrazin kann im extremen Falle bis 150:1 betragen. Vergleicht man den Einfluß der Alkyl- und Alkoxy-Reste nur auf die Pyrazinbildung, so scheint die Gegenwart der Äthergruppierungen die Ausbeuten beträchtlich zu senken. Das n-Butoxy- und n-Pentoxy-pyrazin ließen sich nur noch aus der Formiatschmelze isolieren. Doch bei den sehr geringen Ausbeuten der langkettig substituierten Pyrazine, ihre bessere Löslichkeit zusätzlich der Mischkristallbildung beider Heterocyclentypen erschweren die Trennung, können Anarbeitungsfehler leicht dieses Ergebnis vortäuschen.

Die nach diesen Kondensationsverfahren erzielten Ausbeuten an Hydroxypyrazinen genügen zwar noch für die Untersuchung ihres kristallin-flüssigen Verhaltens. Für weitere präparative Vorhaben sollten jedoch andere Darstellungsmöglichkeiten herangezogen werden. Die vorhandene Hydroxygruppe gestattet die einfache Einführung größerer Reste,

<sup>7)</sup> J. J. GALLAGER u. Mitarb., J. chem. Soc. London **1949**, 910.

<sup>8)</sup> E. PROFFT, Chem. Techn. **4**, 241 (1952).

deren Einfluß auf die kristallin-flüssigen Eigenschaften entscheidend sein kann. Als ein übersichtlicher Syntheseweg bietet sich die von JONES<sup>9)</sup> ausgearbeitete Umsetzung von 1,2-Diketonen mit  $\alpha$ -Aminocarbonsäureamiden in der überarbeiteten Form nach MÜHLMANN und DAY<sup>10)</sup> an. Allerdings ist mit monosubstituierten Glyoxalen der eindeutige Reaktionsablauf nicht mehr gegeben, es können sich zwei Isomere, die die Substituenten in 5- oder 6-Stellung tragen, bilden. Für die Orientierung des Ringschlusses scheint der Temperatureinfluß maßgebend zu sein. Bei höheren Temperaturen sollen sich — leider sind keine Arylglyoxale für diese Entscheidung eingesetzt worden — bevorzugt oder ausschließlich die 5-Isomeren bilden. Nur in dieser Ringstellung der Arylsubstituenten wird die für unsere Zwecke gebrauchte gestreckte Molekel gebildet. Die Stellung der mit Flügelgruppen ausgerüsteten Benzolkerne in der 2,6-Stellung der 3-Hydroxypyrazine würde einen gewinkelten Bau, vergleichbar mit einem m-substituierten Benzolring ergeben, so daß keine kristallin-flüssigen Eigenschaften mehr zu erwarten sind.

### Zum Schmelzverhalten der 3-Hydroxy-pyrazine

Die Kurvenzüge der Schmelzpunkte der beiden homologen Reihen zeigen mit den Maxima der ersten Glieder und den charakteristischen, wohl nicht leicht zu interpretierenden Knicken für das n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-Glied und der fallenden Tendenz weitgehende Übereinstimmung. Das Methylpyrazin bildet auch bei sorgfältiger Unterkühlung seiner Schmelze monotrop keine kristallin-flüssige Phase aus, eine an vielen anderen Reihen<sup>11)</sup> beobachtete Erscheinung, wonach die Methylgruppe noch nicht die volle Funktion einer Flügelgruppe erfüllt. Alle folgenden Glieder zeigen einen kristallin-flüssigen Schmelzbereich.

Die auftretenden Phasen gehören ausnahmslos dem smektischen Typ an. Bei Unterkühlungsversuchen wurden niemals nematische gefunden. Werden die kristallin-flüssigen Schmelzbereiche innerhalb dieser Reihe verglichen, findet man Existenzgebiete von  $\sim 50-60^\circ$ . Danach sind diese Hydroxypyrazine in das schon recht groß gewordene Vergleichsfeld von bekannten Verbindungsklassen als Vertreter mit mittelstark ausgeprägten kristallin-flüssigen Eigenschaften einzureihen<sup>11)</sup>. Vom n-Pentylglied an treten im smektischen Gebiet Umwandlungspunkte auf, die sich mit wachsenden

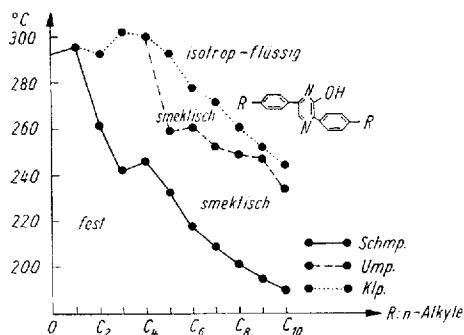


Abb. 1. Phasenumwandlungspunkte der 3-Hydroxy-2,5-bis-(p-n-alkylphenyl)-pyrazine

<sup>9)</sup> R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **71**, 78 (1949).

<sup>10)</sup> F. L. MÜHLMANN u. A. R. DAY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 242 (1956).

<sup>11)</sup> W. KAST, Angew. Chem. **67**, 592 (1955).

Flügelgruppen mehr und mehr den Klärpunkten nähern. Der Gang der Schmelz- und Klärpunkte tendiert auch hier — einer allgemeinen Erscheinung homologer Reihen kristallin-flüssiger Substanzen folgend<sup>11)</sup> — etwa zu Werten von 120 bzw. 150°. Die an den ersten zehn Gliedern gefundenen weitgehend übereinstimmenden Phasenausbildungen lassen für die folgenden außer dem Übergang der Umwandlungspunkte in die Klärpunkte wohl keine besonderen Effekte mehr erwarten.

An jedem Vertreter dieser Reihe wurden beim Aufschmelzen die gleichen Phasenfolgen und die sich darin ausbildenden Texturen gefunden: Es entsteht zunächst eine Schlierentextur, die sich bei den ersten Gliedern bis zum Klärpunkt erhält, ab n-Pentylderivat bei einem definierten Umwandlungspunkt in die Fächertextur übergeht. Beim Abkühlen erscheinen beim Klärpunkt stäbchenartige Gebilde, die dann sehr schnell zu Fächern zusammenwachsen. Diese Textur bleibt wieder bei den ersten Gliedern ohne Umwandlungserscheinungen bis zum Erstarren erhalten. Wird bei den höheren Homologen der Umwandlungspunkt unterschritten, strukturiert sich die Phase zur „durchbrochenen“ Fächertextur um. Erneut nach dem Erstarren erhitzt, erscheint nur bei den höheren Homologen die Textur der ersten smektischen Phase als Paramorphose der festen. Es sei noch erwähnt, daß das n-Heptylpyrazin in der Struktur der festen Phase und der Fächertextur im smektischen Bereich, also der zweiten smektischen Phase, ähnliche Beziehungen erkennen läßt, wie sie ARNOLD<sup>12)</sup> beim Azoxyzimtsäure-dihexylester gefunden hat.

In der Reihe der n-Alkoxy-pyrazine ist der auch hier allgemein zu beobachtenden smektischen Phase ein sehr enger nematischer Schmelzbereich vorgelagert. Das Methoxyglied besitzt nur diesen allein, das folgende Äthoxy-

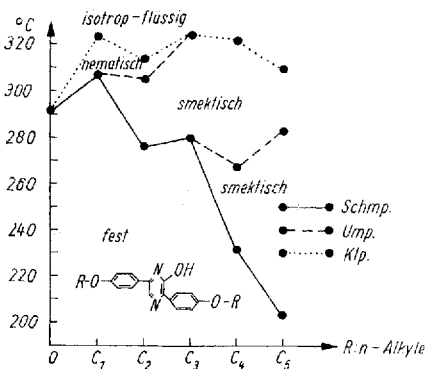


Abb. 2. Phasenumwandlungspunkte der 3-Hydroxy-2,5-bis-(p-n-alkoxyphenyl)-pyrazine

homologe schmilzt zu einer smektischen Phase mit Fächertextur auf, der ein sehr schmaler nematischer Bezirk von  $\sim 10^\circ$  bis zur isotropen Schmelze folgt.

Eine einheitlich fächertextierte smektische Phase besitzt nur das n-Propoxyderivat. Mit den folgenden Homologen zeichnet sich mit dem Aufschmelzen zur smektischen Phase in Schlierentextur, der dann folgenden Umwandlung zur Fächertextur mit der Annäherung dieser Umwandlungspunkte an die Klärpunkte die Analogie zur Reihe der n-Alkyl-hydroxypyrazine ab. Der Vergleich der Ausdehnung des kristallin-flüssigen Existenzgebietes — er leidet nicht an zu unterschiedlichen Beträgen der Schmelz- und der Klärpunkte — läßt die hinreichend bekannte stärkere Flügelgruppen-

<sup>12)</sup> H. ARNOLD, Dissertation Halle 1959.

wirkung der Ätherreste erkennen<sup>11)</sup>). Das ist besonders beim n-Pentylglied mit  $> 100^\circ$  ausgeprägt. Da diese Reihe zum Unterschied mit einem in der Ausdehnung sehr begrenzten nematischen Schmelzbereich beginnt, ist sicher in den schon extrem hoch liegenden Schmelzpunkten  $\sim 300^\circ$  zu suchen. Die ersten Glieder der beiden Reihen zeigen nach dem Aufschmelzen schwache Zersetzungsercheinungen, so daß mehrfaches Schmelzen und Erstarren des gleichen Präparates zu Depressionen der Umwandlungs- und Klärpunkte führt.

Präparative Fragen zum Problem Struktur/kristallin-flüssiges Verhalten beschränken sich vornehmlich auf die Natur der Flügelgruppen und die des Mittelstücks. In beiden Reihen liegt als solches ein zusätzlich substituiertes Diazin vor. Über den Einfluß, den heterocyclische Systeme in dieser Funktion haben, wird man aber erst etwas Allgemeineres aussagen können, wenn andere Vergleichsreihen mit Pyridinen, Pyrimidinen und N-reicheren Azinen vorliegen. Der weitere Ausbau der von WEYGAND und Mitarb.<sup>13)</sup> begonnenen Pyridazinreihe erscheint in diesem Zusammenhang wünschenswert.

Es sind kristallin-flüssige Substanzen bekannt, die entweder an den versteifenden Gruppen (Benzol- und Naphthalinringe, Diphenylsysteme) oder auch am Mittelstück weitere Substituenten haben. In der VORLÄNDERSCHEN Sprache als „Ruder“ bezeichnet, äußert sich ihre Gegenwart ( $\text{CH}_3$ , Halogene,  $\text{NO}_2$ ) auf die Ausbildung kristallinflüssiger Phasen meist leicht störend. Die hier beschriebenen Pyrazine sind u. W. die ersten kristallin-flüssigen Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe am Mittelstück. Es war zu erwarten, daß auch dieser, dazu noch zur Assoziation befähigte Substituent einen Störeffekt auslösen sollte. So hatten wir bisher in der Imidazolreihe vergeblich nach kristallinflüssigen Eigenschaften unter den 2,4(5)-Diaryl-Derivaten<sup>14)</sup> gesucht, die nach dem Kalottenmodell als langgestreckte, ebene Moleküle die geforderten Strukturmerkmale aufweisen. Die bei diesen Substanzen zunehmende Ausbildung von Polyassoziaten durch H-Brückenbindungen scheint die Bedingungen zur parallelen und ebenen seitlichen Orientierung der Molekeln nicht mehr zu erfüllen.

An den  $\alpha$ -Hydroxyazinen sind die verwickelteren Strukturverhältnisse gut bekannt<sup>15)</sup>. Nach den Ionisationskonstanten, UV- und IR-Spektren liegen z. B. die  $\alpha$ -Hydroxy-pyridine<sup>15)</sup> sehr weitgehend in einer Amidstruktur vor. Der induktive Effekt des zweiten N-Ring-Atoms in den Diazinen stört die Ausbildung dieses Bindungszustandes und erhöht ihre Acidität. Die IR-Spektren von zwei Vertretern aus beiden Reihen zeigen die

<sup>13)</sup> C. WEYGAND u. Mitarb., J. prakt. Chem. **151**, 215 (1938); **158**, 266 (1941).

<sup>14)</sup> H. SCHUBERT u. Mitarb., J. prakt. Chem. (4) **18**, 192 (1962).

<sup>15)</sup> A. ALBERT u. J. N. PHILIPP, J. chem. Soc. London **1956**, 1294.

Carbonylbande im Erwartungsbereich, was mit gewissen Vorbehalten für das Vorliegen einer Amidstruktur gedeutet werden kann.

Vergleicht man allein die physikalischen Daten von 2-Chlor- und 2-Hydroxy-pyrazin (Flüssigkeit; Schmp. 188°), so muß man annehmen, daß

in den Hydroxyverbindungen recht starke Assoziationsercheinungen ins Spiel kommen. Diese werden von einer Amidstruktur, aber auch schon von der Enolform (der gebräuchlichen Schreibformel) der Hydroxy-pyrazine verständlich.

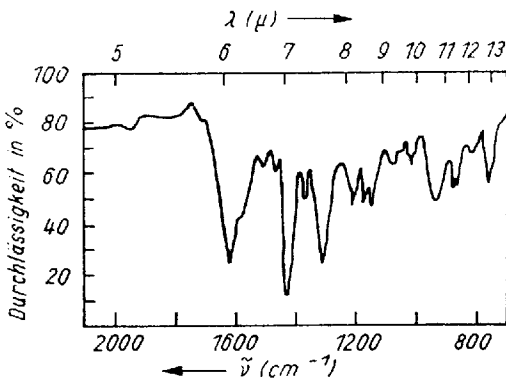


Abb. 3. IR-Spektrum des 3-Hydroxy-2,5-bis-(p-n-hexylphenyl)-pyrazins (Nujol)

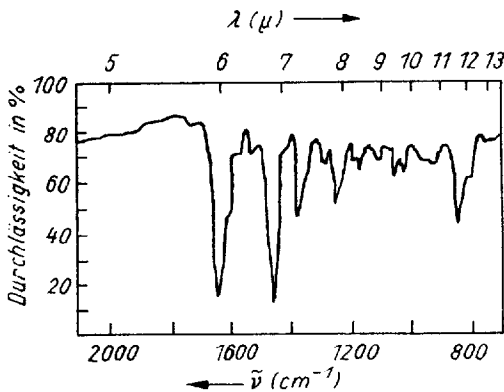
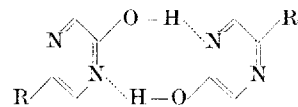


Abb. 4. IR-Spektrum des 3-Hydroxy-2,5-bis-(p-n-propoxyphenyl)-pyrazins (Nujol)



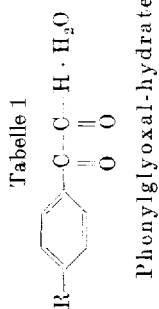
Damit werden die kristallin-flüssigen Hydroxy-pyrazine zu einem geeigneten Untersuchungsmaterial über Assoziationsfragen, da hier den Carbonsäuren vergleichbar definierte Zweierassoziate gebildet werden können. Die Möglichkeiten der zusätzlichen Substitution am Mittelstück mit langkettigen oder sperrigen Resten unter Blockierung der assoziationsfähigen Hydroxylgruppe versprechen weitere Einblicke in die allgemeinen Bauprinzipien der kristallin-flüssigen Substanzen mit einem heterocyclischen Mittelstück.

In den folgenden Arbeiten werden wir darüber berichten.

### Beschreibung der Versuche<sup>16)</sup>

p-n-Hexylphenyl-glyoxal-hydrat (Tab. 1): In 450 ml Dioxan, dem 20 ml Wasser zugesetzt sind, werden 83 g  $\text{SeO}_2$  gelöst. Die Mischung wird auf 80° erwärmt. Dann werden 135 g p-n-Hexyl-acetophenon zugegeben. Unter kräftigem Rühren wird noch 4 Stunden im schwachen Rückfluß gehalten. Es wird abgekühlt und vom ausgeschiedenen

<sup>16)</sup> Alle Schmelzp. korr.

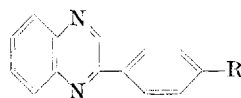


R	Schmp. °C (u. Zers.)	Ausbeute %	Summenformel	Analyse	2,4-Dinitrophenylhydrazone		
					Schmp.	Summenformel	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93—95	77,2	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (180,19)	gef. C 66,2 H 6,63 ber. C 66,65 H 6,71	215—216	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (342,31)	gef. N 16,40 ber. N 16,37
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76—78	74,2	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (194,22)	gef. C 68,32 H 7,22 ber. C 68,02 H 7,27	200—201	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (356,33)	gef. N 15,67 ber. N 15,73
n-CH <sub>9</sub> 4	68—70	20,2	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (208,25)	gef. C 70,29 H 7,67 ber. C 69,2 H 7,75	197—198	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (370,36)	gef. N 15,13 ber. N 15,13
n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	73—75	82,3	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (222,27)	gef. C 71,28 H 8,44 ber. C 70,24 H 8,16	187—188	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (384,38)	gef. N 14,65 ber. N 14,58
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	63—65	53,0	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (236,30)	gef. C 71,21 H 8,49 ber. C 71,18 H 8,47	174—175	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (398,41)	gef. N 14,05 ber. N 14,07
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	63—64	53,0	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (250,33)	gef. C 72,04 H 9,02 ber. C 72,0 H 8,80	169—171	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (412,44)	gef. N 13,79 ber. N 13,59
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	59—63	45,4	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (264,35)	gef. C 73,04 H 9,36 ber. C 72,72 H 9,09	166—168	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (426,46)	gef. N 13,43 ber. N 13,14
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	63—65	69,2	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (278,38)	gef. C 74,53 H 9,31 ber. C 73,38 H 9,35	164—165	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (440,49)	gef. N 13,24 ber. N 12,72
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	62—65	52,8	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> (292,40)	gef. C 73,68 H 9,95 ber. C 73,97 H 9,58	161—162	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (454,51)	gef. N 12,95 ber. N 12,33
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	87—89	71	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (196,21)	gef. C 60,71 H 6,07 ber. C 61,2 H 6,1	215—217	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (338,32)	gef. N 15,64 ber. N 15,64
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	73—75	64	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (210,23)	gef. C 62,56 H 6,63 ber. C 62,88 H 6,66	215—216	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (372,35)	gef. N 14,89 ber. N 14,94
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	77—78	77	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (224,26)	gef. C 63,77 H 7,47 ber. C 64,28 H 7,14	198—199	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (386,38)	gef. N 14,62 ber. N 14,50
n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O	70—71	65	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (238,29)	gef. C 65,52 H 7,35 ber. C 65,54 H 7,56	184—185	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (400,41)	gef. N 14,27 ber. N 14,0

Se abfiltriert. Das gelbrote Filtrat wird im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt. Der rotgefärbte Rückstand wird 2 Stunden unter Rühren mit 2 l Wasser gekocht. Dabei entsteht keine homogene Lösung. Nach dem Abkühlen wird das gelbbraune Rohhydrat auf Ton getrocknet. Die gut pulverisierte Substanz wird mit Petroläther digeriert. Nach dem Absaugen ist das Hydrat nur noch schwach gelb gefärbt. Durch Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von A-Kohle werden die letzten Se-Anteile entfernt. Ausbeute: 90 g (50,8% d. Th.) feine farblose Nadeln vom Schmp. 63–65° (u. Zers.).

Chinoxalin (Tab. 2): Aus der vorstehenden Verbindung mit o-Phenylendiamin in sehr wenig Alkohol durch 2stündiges Erhitzen. Das Chinoxalin kristallisiert nur sehr zögernd. Aus wenig verdünntem Methanol farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 49–50°.

Tabelle 2



2-Phenyl-chinoxaline

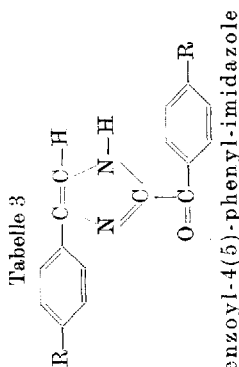
R	Schmp. °C	Summenformel	Analyse
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	49–50	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (290,39)	gef. N 9,62 ber. N 9,65
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	46–47	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (304,42)	gef. N 9,19 ber. N 9,21
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	53–54	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> (318,44)	gef. N 8,85 ber. N 8,80
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	54–54,5	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (332,47)	gef. N 8,78 ber. N 8,43
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	54–55	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> (346,49)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	132–133	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (250,31)	gef. N 11,38 ber. N 11,21
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	105–106	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (264,34)	gef. N 10,9 ber. N 10,31
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	92–93	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (278,37)	gef. N 9,98 ber. N 10,07
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	75–76	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (292,40)	gef. N 10,11 ber. N 9,6

2-p-n-Propylbenzoyl-4(5)-p-n-propylphenyl-imidazol (Tab. 3): 22 g p-n-Propylbenzoyl-carbinolacetat vom Schmp. 49–50° (erhalten aus dem entsprechenden ω-Bromacetophenon mit wasserfreiem K-Acetat in Eisessig) werden in 400 ml Methanol gelöst. Nach Zugießen einer Lösung von 60 g Cu-II-Acetat in 400 ml konz. Ammoniak wird die Mischung 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Der dunkelrote Niederschlag wird heiß abgesaugt und mit 150 ml Alkohol/Dioxan (1:1) digeriert, dann filtriert. Das so vorbehandelte Cu-Salz wird mit 150 ml Methanol aufgeschlämmt und mit H<sub>2</sub>S in der Siedehitze zerlegt. Vom CuS wird abfiltriert, dieses mit heißem Methanol gut nachgewaschen. Das gelbbraune Filtrat wird im Vakuum sehr weit eingeeengt. Der kristalline Rückstand wird mehrmals aus Alkohol oder verdünntem Dioxan mit A-Kohle umkristallisiert. Ausbeute: 5,63 g (33,9% d. Th.). Blaßgelbe nadelförmige Blättchen vom Schmp. 150–151°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon (Tab. 3): Durch 1stündiges Erhitzen in Dioxan. Aus Dioxan oder Essigester lange glänzend rotgelbe Nadeln und Stäbchen vom Schmp. 243–244°.

2-p-n-Hexylbenzoyl-4(5)-p-n-hexylphenyl-imidazol (Tab. 3) und 3-Hydroxy-2,5-bis-(p-n-hexylphenyl)-pyrazin (Tab. 4): a) Zu einer siedenden Lösung von 23,6 g p-n-Hexylphenylglyoxalhydrat in 200 ml Alkohol werden unter Rühren 25 ml konz. Ammoniak zugegeben. Danach wird noch 1 Stunde zum schwachen Rückfluß erhitzt. Die Abscheidung eines gelbbraunen, feinkristallinen Niederschlages setzt bald nach dem



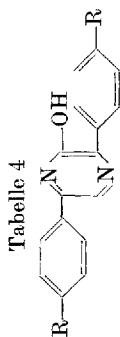


R	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse	2,4-Dinitrophenylhydrazone Schmp. °C	Summenformel	Analyse
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	191—192	14,8 (25)*	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (304,37)	gef. C 78,20 H 6,09 N 9,73 ber. C 78,92 H 6,62 N 9,20	274,5—275	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (484,50)	gef. N 17,79 ber. N 17,35
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	150—150,5	7,4 (33,9)*	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (332,43)	gef. C 79,26 H 7,40 N 8,70 ber. C 79,48 H 7,28 N 8,43	243—244	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (512,35)	gef. N 16,79 ber. N 16,40
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	151—152	37,5 (20—25)*	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (360,48)	gef. C 79,83 H 7,99 N 8,03 ber. C 79,96 H 7,83 N 7,77	223—223,6	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (540,60)	gef. N 15,55 ber. N 15,55
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	153—154	21,2 (~20)*	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O (388,53)	gef. C 79,55 H 8,2 N 7,32 ber. C 80,37 H 8,3 N 7,22	209,5—210	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (568,65)	gef. N 14,95 ber. N 14,78
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	151—152	11,8	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O (416,59)	gef. C 80,39 H 8,33 N 7,14 ber. C 80,76 H 8,65 N 6,73	135—136	Pikrate C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (645,69)	gef. N 11,04 ber. N 10,84
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	145—146	12,6	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O (444,64)	gef. C 80,97 H 9,11 N 6,94 ber. C 81,08 H 9,09 N 6,30	133—135	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (673,74)	gef. N 10,91 ber. N 10,39
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	140—141	13,0	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O (472,69)	gef. C 81,46 H 9,43 N 6,67 ber. C 81,35 H 9,33 N 5,94	129—131	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (701,80)	gef. N 9,86 ber. N 9,98

Tabelle 3 (Fortsetzung)

R	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse	Schmp. °C	2, 4-Dinitrophenylhydrazone Summenformel	Analyse
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	135—136	16,5	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O (500,74)	gef. C 80,94 H 9,52 N 6,70 ber. C 81,60 H 9,60 N 5,60	128—129	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (729,85)	gef. N 10,11 ber. N 9,65
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	132—133	17,4	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O (528,79)	gef. C 80,96 H 9,54 N 5,90 ber. C 81,81 H 9,84 N 5,30	120—122	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (757,90)	gef. N 8,32 ber. N 9,32
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	191—193	8,9	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (336,40)	gef. C 71,4 H 6,01 N 8,28 ber. C 70,94 H 5,86 N 8,41	117—119	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (557,51)	gef. N 13,0 ber. N 12,4
n-C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O	194—195	17,9	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (364,50)	gef. C 72,24 H 6,58 N 8,29 ber. C 72,52 H 6,59 N 7,69	114—116	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (593,61)	gef. N 11,73 ber. N 11,8
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	185—186	6,6	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (392,55)	gef. C 73,8 H 7,35 N 7,58 ber. C 73,8 H 7,53 N 7,53	104—106	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (621,66)	gef. N 11,17 ber. N 11,21
n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O	174—174,5	6,2	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (420,60)	gef. C 74,38 H 7,95 N 8,08 ber. C 74,28 H 7,6 N 6,7	95—96,5	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (649,71)	gef. N 11,01 ber. N 10,8

\*) Über die Cu-Salze erhalten (s. Beschreibung der Versuche).



3-Hydroxy-2,5-diphenyl-pyrazine

Schmelzverhalten

R	Schmp. °C	Umwsp.	Klärp. °C	Ausb. %	Summenformel	Analyse	
						gef.	ber.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	261—262	—	291—293	2,1	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (304,37)	C 78,98	H 6,01
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	242—243	—	301—303	3,3	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (332,43)	C 78,33	H 6,93
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	246—247	—	298—300	1,4	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (360,48)	C 80,98	H 7,90
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	234—255	259—261	291—293	2,8	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O (388,53)	C 79,78	H 7,96
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	218—219	262	276—277	1,2	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (416,59)	C 80,34	H 8,75
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	208—209	252	270—271	2,4	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (444,64)	C 81,01	H 9,0
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	200—201	249	269—260	1,7	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O (472,69)	C 79,9	H 9,49
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	194—195	247	251—252	0,3	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O (500,74)	C 81,80	H 9,71
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	189—190	234	243—244	0,2	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O (528,79)	C 82,23	H 10,09
CH <sub>3</sub> O	307—208	—	323—324	0,35	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	275—276	305	313—314	0,1	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (336,40)	C 71,9	H 5,98
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	278—280	—	322—324	0,3	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (364,50)	C 72,53	H 6,86
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	230—231	268	320—321	0,5	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (392,55)	C 72,93	H 7,23
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	203—204	284	310—311	0,6	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (420,60)	C 74,6	H 8,08

Zutropfen ein. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl neutralisiert und der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute: 12 g (57,7% d. Th.). (Das im Vakuum eingeeengte Filtrat ergibt einen zähen rotbraunen Rückstand, der nicht weiter aufgearbeitet wurde.) Die 12 g werden mit 200 ml Alkohol gründlich ausgekocht, dann abgesaugt. Das alkoholische Filtrat ist tief rotbraun gefärbt, zurück bleiben 0,5 g gelbbraun gefärbtes Pyrazin. Es wird zunächst mit Alkohol/Dioxan (1:2) unter Zusatz von A-Kohle von braunen Anteilen befreit, dann aus Alkohol/Dioxan-Gemischen mehrmals umkristallisiert, zuletzt aus reinem Dioxan. Bei langsamem Abkühlen werden 76 mg (0,4% d. Th.) gut ausgebildete, grünstichig-gelbe Nadeln des Pyrazins vom Schmp. 218–219° erhalten.

Das alkoholische Filtrat wird weit eingeeengt. Der nach dem Absaugen erhaltene schmutzig gelb gefärbte Niederschlag wird unter Zusatz von A-Kohle aus Alkohol/Dioxan (10:1) umkristallisiert, dann folgen vier weitere Reinigungsschritte mit Alkohol/Dioxan-Gemischen (10:3). Man erhält gelbgefärbte Kristalle, deren Masse um 150° schmilzt. Nach weiterem Umkristallisieren aus Alkohol wird das reine Imidazolyketon vom Schmp. 151–152° in Form von blaßgelben Kristallen erhalten. Ausbeute: 2 g (9,7% d. Th.).

Pikrat: (mit viel überschüssiger Pikrinsäure dargestellt): Aus Alkohol kräftige gelbe Tafeln vom Schmp. 135–136°.

b) In einem Becherglas werden 35 g  $\text{NH}_4$ -Formiat aufgeschmolzen und auf 130° erhitzt. Unter Rühren werden 19 g vorst. Glyoxalhydrat in Anteilen eingetragen. Die Schmelze färbt sich dabei dunkelbraun. Die Temperatur wird noch 1 Stunde bei 130–140° gehalten. Anschließend wird zweimal mit 100 ml heißem Wasser extrahiert. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes, ganz zähes Reaktionsprodukt. Nach Auskochen mit 200 ml Alkohol/Dioxan (10:1) bleibt das Pyrazin ungelöst zurück. Die Reinigung erfolgt mit Dioxan wie unter a) beschrieben. Ausbeute: 0,32 g (2% d. Th.) vom Schmp. 218–219°.

Der Alkohol/Dioxanextrakt wird weit eingeeengt und wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute an Imidazolyketon: 2 g (11,8% d. Th.) vom Schmp. 151–152°.

Halle, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1966.