

## Über halogen- und stickstoffhaltige Derivate aliphatischer Carbonsäuren, 8. Mitt.\*:

2-Chinoxalone aus  $\alpha$ -Oximinomono- und -dicarbonsäureestern

Von

**H. Reinheckel**

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 5. Juni 1968)

$\alpha$ -Oximinocarbonsäureester wie auch  $\alpha$ -Oximinodicarbonsäurediester geben mit *o*-Phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung die entsprechenden 3-Alkyl-2-chinoxalone bzw.  $\omega$ -(2-Chinoxalon-3-yl)-*n*-carbonsäureester. Am Beispiel des  $\gamma$ -(2-Chinoxalon-3-yl)-buttersäuremethylesters werden Verseifung und Hydrazid- bzw. Hydrazon-Bildung beschrieben. Analog dem *o*-Phenylendiamin reagiert 1,2-Diaminonaphthalin zu 2-Alkyl-benzo[*f*]chinoxalonen-(3) und  $\omega$ -(Benzo-2-chinoxalon-3-yl)-*n*-carbonsäureestern. Die Isomerenbildung der Benzo-Derivate wird diskutiert.

Esters and diesters of  $\alpha$ -oximino carboxylic acids and  $\alpha$ -oximino dicarboxylic acids with *o*-phenylene diamine in alcoholic hydrogen chloride solution yield the corresponding 3-alkyl-2-quinoxalones and esters of  $\omega$ -[2-quinoxalonyl-(3)] carboxylic acids. For methyl  $\gamma$ -[2-quinoxalonyl-(3)] butyrate saponification and hydrazide and hydrazone formation are described. Similarly to *o*-phenylene diamine, 1,2-diaminonaphthalene yields 2-alkyl benzo[*f*]quinoxalones-(3) and esters of  $\omega$ -[benzoquinoxalon-(2)-yl-(3)] carboxylic acids. The formation of isomeric benzo derivatives is discussed.

In früheren Arbeiten haben wir über die Darstellung von  $\alpha$ -Oximinomono- und -dicarbonsäureestern aus den entsprechenden  $\alpha$ -Brom-Ver-

\* 7. Mitt.: H. Reinheckel und G. Tauber, Mh. Chem. 98, 1944 (1967).

bindungen mittels Natriumnitrit berichtet<sup>1, 2</sup>. Diese  $\alpha$ -Oximinoester sollten sich nun als 1,2-Dicarbonyl-Abkömmlinge mit *o*-Phenylendiamin zu 2-Chinoxalonen umsetzen lassen.

Allgemein werden Chinoxaline aus 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen mit *o*-Phenylendiamin erhalten; diese Reaktion kann zum Nachweis von 1,2-Dioxo-Verbindungen dienen. Analog erhält man 3-Alkyl-2-chinoxalone aus  $\alpha$ -Ketosäuren, bzw. deren Estern, und *o*-Phenylendiamin<sup>3</sup>. In der aliphatischen Reihe genügt es dabei, die Ketosäuren in essigsaurer Lösung mit dem Diamin umzusetzen<sup>4</sup>; diese Reaktion kann zum papierchromatographischen Nachweis der  $\alpha$ -Ketosäuren benutzt werden<sup>5</sup>. Die beiden Anfangsglieder der Reihe erhält man auch, wenn *o*-Phenylendiamin mit Oxalessigester bzw.  $\alpha$ -Oxalpropionsäureester umgesetzt und das Reaktionsprodukt verseift und decarboxyliert wird<sup>6</sup>. Ein anderer Weg zu 3-Alkyl-2-chinoxalonen geht von  $\alpha$ -Bromfettsäuren aus über 3,4-Dihydrochinoxalin-Derivate, die in alkalischer Lösung mit  $H_2O_2$  dehydriert werden<sup>7, 8</sup>.

### 3-Alkyl-2-chinoxalone

Von den beiden möglichen tautomeren Formen (2-Hydroxy-3-alkyl-chinoxalin und 3-Alkyl-2-chinoxalon ist die Lactamform bevorzugt.



Darüber liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die sich der IR- und UV-Spektren<sup>9, 10</sup> sowie der Ionisationskonstanten<sup>9</sup>, der potentiometrischen Bestimmung der pK-Werte<sup>10</sup> und der Messung der Lichtabsorption<sup>11</sup> bedienen.

Auch unsere im späteren Teil beschriebenen Verbindungen sind als 3-Alkyl-2-chinoxalone zu formulieren. Ihre IR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß sowohl in festem Zustand (in KBr) als auch gelöst ( $CHCl_3$ ) fast ausschließlich die Lactamform vorliegt.

<sup>1</sup> H. Reinheckel, Mh. Chem. **98**, 1217 (1967).

<sup>2</sup> H. Reinheckel, Mh. Chem. **98**, 1437 (1967).

<sup>3</sup> K. Asano, J. pharm. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] **78**, 729 (1958).

<sup>4</sup> D. C. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4483 (1954).

<sup>5</sup> Th. Wieland und E. Fischer, Naturwiss. **36**, 219 (1949).

<sup>6</sup> Y. J. L'Italien und C. K. Banks, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3246 (1951).

<sup>7</sup> M. Goldweber und H. P. Schultz, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 287 (1954).

<sup>8</sup> R. L. Wear und C. S. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2893 (1950).

<sup>9</sup> S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4874, 5010; **1958**, 674.

<sup>10</sup> G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. [London] **1958**, 108.

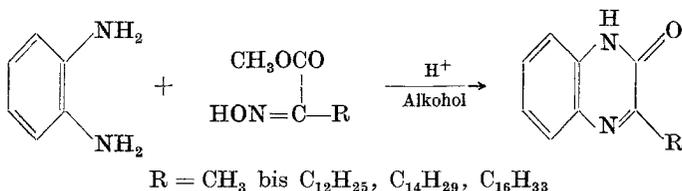
<sup>11</sup> S. Bodforss, Ann. Chem. **609**, 103 (1957).

Tabelle 1. 3-Alkyl-2-chinoxalone

R	Ausb., % d. Th.	Kristallform	Summen- formel*	Schmp., °C	Literatur Schmp. [°C]
Methyl-	52	gelbliche Nadeln aus Äthanol	$C_9H_8N_2O$	244—245	245 <sup>16</sup>
Äthyl-	66	Nadeln aus Benzin	$C_{10}H_{10}N_2O$	192	198 <sup>6</sup>
<i>n</i> -Propyl-	53	blaßgelbe Nadeln aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{11}H_{12}N_2O$	185	184—185 <sup>7</sup>
<i>n</i> -Butyl-	59	Nadelbüschel aus Benzin u. Äthanol	$C_{12}H_{14}N_2O$	156	154—155 <sup>7</sup>
<i>n</i> -Amyl-	50	Nadeln aus verd. Äthanol	$C_{13}H_{16}N_2O$	155,5—156	151—152 <sup>7</sup>
<i>n</i> -Hexyl-	58	Spieße aus Benzin, dann Äthanol	$C_{14}H_{18}N_2O$	141—141,5	140—141 <sup>7</sup>
<i>n</i> -Heptyl-	57	Nadeln aus verd. Äthanol	$C_{15}H_{20}N_2O$	141	140 <sup>3</sup>
<i>n</i> -Octyl-	51	Nädelchen aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{16}H_{22}N_2O$	126	122 <sup>3</sup>
<i>n</i> -Nonyl-	36	Nadeln aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{17}H_{24}N_2O$	127	128 <sup>3</sup>
<i>n</i> -Decyl-	33	Nadeln aus Äthanol	$C_{18}H_{26}N_2O$	123	—
<i>n</i> -Undecyl-	80	Nadeln aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{19}H_{28}N_2O$	123—124	126 <sup>3</sup>
<i>n</i> -Dodecyl-	58	Nädelchen aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{20}H_{30}N_2O$	121—121,5	—
<i>n</i> -Tetradecyl-	72	Nädelchen aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{22}H_{34}N_2O$	123,5	—
<i>n</i> -Hexadecyl-	70	Nädelchen aus Benzin, dann verd. Äthanol	$C_{24}H_{38}N_2O$	122,5—123	—

\* Die Analysen (CH, N) ergaben Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Die 3-Alkyl-2-chinoxalone können nun direkt aus allen von uns beschriebenen  $\alpha$ -Oximinocarbonsäuremethylestern<sup>1</sup> durch Erhitzen mit *o*-Phenylendiamin in alkohol.-mineralsaurer Lösung unter Rückfluß in durchschnittlich 50—60proz. Ausbeute dargestellt werden. Wir berichteten bereits früher darüber in einer Kurzzmitteilung<sup>12</sup>.



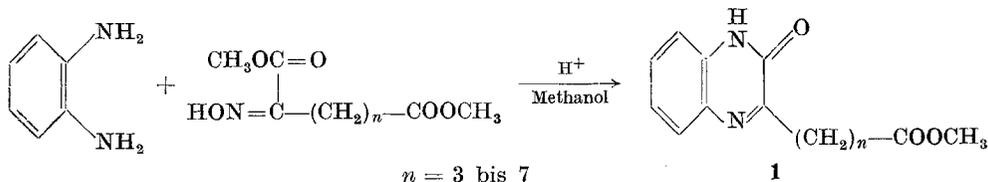
Die Zugabe von Mineralsäure ist zur Hydrolyse der Oximgruppierung notwendig, ein Erhitzen nur in alkoholischer Lösung läßt die Komponenten unverändert. In Xylol bleiben Oximinoester und *o*-Phenylendiamin ebenfalls zum größten Teil unverändert, nur geringe Mengen des Chinoxalins können isoliert werden.

Die niederen Glieder fallen beim Abkühlen aus der Lösung aus, die höheren scheiden sich schon in der Hitze ab. Ebenso wie die normalen *anti*-Oximinocarbonsäureester können auch die *syn*-Isomeren<sup>1, 13</sup> zu denselben 3-Alkyl-2-chinoxalonen umgesetzt werden. Während z. B. der *anti*-Oximinoester C<sub>16</sub> das Chinoxalon in 3 Stdn. mit 72% Ausbeute ergibt, entstehen aus dem *syn*-Isomeren in 10 Stdn. nur 30% des Chinoxalons, wobei ein großer Teil des Isomeren unverändert bleibt.

Die Schmelzpunkte der dargestellten Chinoxalone alternieren nur schwach, und zwar sind die der ungeradzahigen Glieder (mit Ausnahme von C<sub>3</sub>) etwa ebenso hoch wie die der nächstniederen geradzahigen. Die niederen Homologen der Alkylchinoxalone lösen sich sowohl in Mineralsäuren [z. B. in wäbr. HCl (1 : 1) unter Gelbfärbung] als auch in Alkalien.

#### $\omega$ -(2-Chinoxalon-3-yl)-*n*-carbonsäureester

Unter den gleichen Bedingungen wie  $\alpha$ -Oximinocarbonsäureester geben  $\alpha$ -Oximinodicarbonsäuredimethylester mit *o*-Phenylendiamin  $\omega$ -(2-Chinoxalon-3-yl)-*n*-carbonsäuremethylester (**1**) (vgl. Tab. 2).



<sup>12</sup> H. Reinheckel, Mber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin **1**, 698 (1959).

<sup>13</sup> S. L. Spassov, G. Heublein, A. Jovtscheff, H. Reinheckel und V. Jehlička, Mh. Chem. **98**, 1682 (1967).

Tabelle 2.  $\omega$ -(2-Chinoxalon-3-yl)-*n*-carbonsäuremethylester (1)

$\omega$ -2-Chinoxalon-(2)-yl-(3) methylester	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Kristallform	Summen- formel *
-carbonsäure- **	( <i>n</i> =0)	220	gelbe, spießige Plättchen aus Methanol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-essigsäure- ***	( <i>n</i> =1)	220,5—221	gelbliche Nadeln aus Methanol	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-propionsäure- †	( <i>n</i> =2)	213 —215	Nadeln aus Methanol/Wasser	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- <i>n</i> -buttersäure- ††	( <i>n</i> =3)	129	Nadeln aus Methanol/Wasser	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- <i>n</i> -valeriansäure-	( <i>n</i> =4)	150 —151 †††	kleine Nadeln aus Methanol/Wasser	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- <i>n</i> -capronsäure-	( <i>n</i> =5)	131 —132	Spießel aus Methanol/Wasser	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- <i>n</i> -önanthensäure-	( <i>n</i> =6)	114,5—115	Nadeln aus Methanol/Wasser	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- <i>n</i> -caprylsäure-	( <i>n</i> =7)	104 —104,5	Nädelchen aus Methanol/Wasser	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
- $\alpha$ -methyl- <i>n</i> -buttersäure-	(2)	126 —127	Blättchen aus Methanol/Wasser	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* Die Analysen (CH, N) ergaben Werte, welche mit den bet. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

\*\* Aus Mesoxalsäurediäthylester-Hydrat.

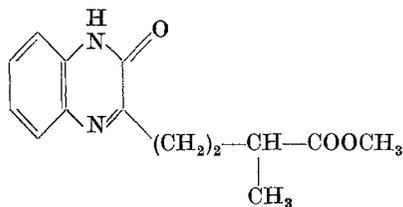
\*\*\* Aus Oxallessigsäurediäthylester.

† Aus  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure.

†† Äthylester: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*; Schmp. 119° C; filzige Nadeln aus Äthanol/Wasser; 44% d. Th.

††† Lit.: Schmp. 151° C.

Diese Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben. Lediglich die Äthylester der 2-Chinoxalon-3-carbonsäure ( $n = 0$ ) und -3-essigsäure ( $n = 1$ ) sind aus Mesoxalsäure- bzw. Oxalessigsäurediäthylester erhalten worden, und der Methylester der -valeriansäure ( $n = 4$ ) aus  $\alpha$ -Oxopimelinsäure<sup>17</sup>. Um in der Reihe der Methylester zum Vergleich die Anfangsglieder ( $n = 0$  bis 2) zu bekommen, haben wir aus den  $\alpha$ -Ketodicarbonsäuren  $C_3$ — $C_5$  bzw. ihren Estern die Chinoxalone dargestellt. Der flüssige  $\alpha'$ -Oximino- $\alpha$ -methyladipinsäuredimethylester<sup>2</sup> gibt ebenso glatt den  $\gamma$ -(2-Chinoxalon-3-yl)- $\alpha$ -methyl- $n$ -buttersäuremethylester (2).



2

Die Schmelzpunkte der Ester fallen mit steigender Kohlenstoffanzahl der Carbonsäurekette von  $C_2$  an stetig ab, nur das Buttersäure-Derivat schmilzt „viel zu tief“. Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -methylverzweigten Substanz liegt erheblich tiefer als der des isomeren -valeriansäuremethylesters (vgl. Tab. 2).

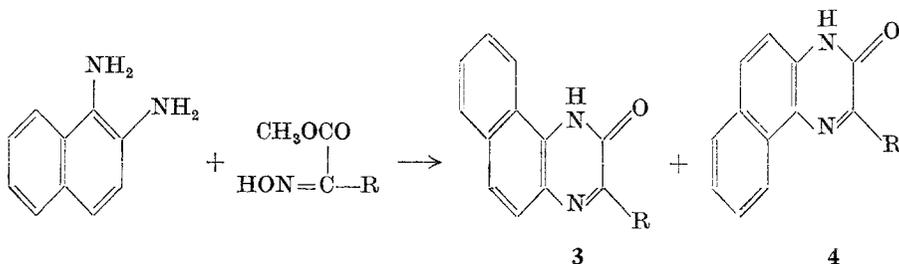
Wie bei den 3-Alkyl-2-chinoxalonen ist auch hier die Lactamform bevorzugt. IR-spektrographisch läßt sich nur die Carbonylbande nachweisen, während die OH-Schwingung fehlt.

Es ist bekannt, daß 2-Chinoxalonessigsäureester bei alkalischer Verseifung und anschließendem Ansäuern unter Decarboxylierung 3-Methyl- bzw. 3-Äthyl-2-chinoxalone geben<sup>6</sup>. Ähnlich den Acyl- oder Carboxyl-essigsäuren spalten also auch Chinoxalonylessigsäuren leicht  $CO_2$  ab. Wenn die Carboxylgruppe aber durch mehrere Methylengruppen vom Chinoxalonring getrennt ist, sollten die Säuren stabil sein. Dementsprechend läßt sich  $\gamma$ -2-Chinoxalon-3-buttersäure leicht durch saure Verseifung aus ihrem Ester darstellen. Sie ist in konz. HCl kaum löslich und kristallisiert aus, wenn eine Lösung des Esters in Salzsäure zum Sieden erhitzt wird.

Auch mit nucleophilen Reagentien reagiert der Ester in normaler Weise; z. B. entsteht mit Hydrazin-Hydrat bei mehrstündigem Erhitzen das recht hoch schmelzende Hydrazid. Dieses ist relativ schwer löslich und gibt mit Carbonylverbindungen außerordentlich schwer lösliche Hydrazone.

*Alkyl-benzof[f]chinoxalone*

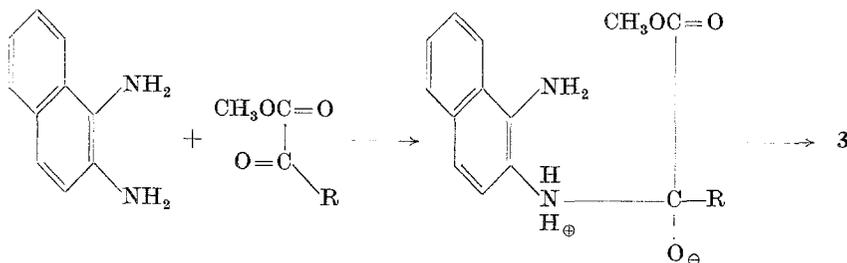
Wird anstelle des o-Phenylendiamins 1,2-Diaminonaphthalin mit den  $\alpha$ -Oximinocarbonsäureestern umgesetzt, so entstehen benzokondensierte Chinoxalon-Derivate. Infolge der Asymmetrie des Diamin-Moleküls können sich 2 Isomere bilden, nämlich die 2-Alkyl-3-oxo-4H- (3) und 3-Alkyl-2-oxo-1H-benzof[f]chinoxaline (4).



Bei den Umsetzungen entsteht in fast allen Fällen ein Gemisch beider Isomere, die bisher sämtlich noch nicht beschrieben sind.

Beim Umkristallisieren reichert sich ein höherschmelzendes und schwerer lösliches Isomeres an, der Schmelzpunkt steigt im Verlaufe mehrerer Kristallisationen durchweg um  $30^\circ$ , teilweise sogar um  $50^\circ$  im Vergleich zum Isomeren-gemisch an. Die Reindarstellung eines niedriger schmelzenden Isomeren ist sehr schwierig, da Reste des höherschmelzenden kaum zu entfernen sind. In einem Fall wurde nach langwieriger fraktionierender Kristallisation das tiefer-schmelzende Isomere rein isoliert.

Wir neigen zu der Ansicht, daß der Primärschritt an der Oximgruppe stattfindet. Die  $\beta$ -Aminogruppe ist basischer als die  $\alpha$ -Aminogruppe (vgl. *Henseke*<sup>14</sup>), folglich sollte in der Hauptsache 3 entstehen.



Die Undecyl-Verbindung wird aus der  $\alpha$ -Ketotridecansäure erhalten und zeigt beim Umkristallisieren nur normales Ansteigen des Schmelzpunktes um wenige Grade (vgl. Tab. 3). Da der Schmelzpunkt außerdem viel tiefer liegt als der der benachbarten Glieder, muß angenommen

<sup>14</sup> G. Henseke und W. Lemke, Chem. Ber. **91**, 104 (1958).

Tabelle 3. Alkyl-benzo[*f*]chinoxalone (3 oder 4)

R	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Kristallform	Summenformel *
Methyl-	24	288**	gelbbraune Nadeln	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
Äthyl-	16	244 — 245	blaßgelbe, filzige Nadelchen	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Propyl-	21	231 — 232	gelbliche Nadeln	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Butyl-	30	215 — 216	blaßgelbe Nadeln	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Amyl-	19	162 — 162,5	blaßgelbe Nadeln	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Hexyl-	18	184	blaßgelbe Nadeln	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Heptyl-	26	187,5 — 188	blaßgelbe Nadelchen	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Octyl-	24	180 — 180,5	blaßgelbe Nadeln	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Nonyl-	23	174 — 174,5	Nadelchen	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Decyl-	27	159***	blaßgelbe, filzige Nadelchen	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Undecyl-	49	109 — 110	Nadelchen	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Dodecyl-	25	142 — 143 †	filzige Nadelchen	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Tetradecyl-	23	140 — 141	blaßgelbe Nadelchen	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Hexadecyl-	36	111 — 112	blaßgelbe Nadeln	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O

\* Die Analysen (CH, N) ergaben Werte, die mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

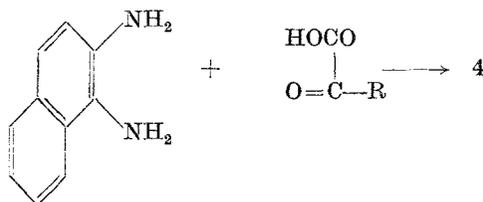
\*\* Bei 250—260° C Kristallumwandlung zu Prismen.

\*\*\* Aus den Mutterlaugen durch fraktionierte Kristallisation mittels Essigester, später Benzin und Äthanol, niedrigschmelzendes Isomeres C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O\* vom Schmp. 122—125°. Die gleiche Verbindung erhält man aus  $\alpha$ -Ketolaurinsäure und 1,2-Diaminonaphthalin mit Essigsäure.

† Das niedrigschmelzende Isomere vom Schmp. 111—116° C erhält man aus  $\alpha$ -Ketomyristinsäure nach Kristallisation aus Äthanol in einer Ausb. von 55% d. Th.

werden, daß bei dieser Umsetzung nur *ein* Isomeres, u. zw. das tiefer-schmelzende, entsteht.

Die Umsetzung der *freien* Ketosäuren C<sub>12</sub> und C<sub>14</sub> mit dem Diamin unter Zugabe von Salzsäure führt jedoch nicht zum reinen niedrig-schmelzenden Isomeren, sondern nur zu einer starken Anreicherung desselben. Dagegen ergibt Umsetzung in schwach saurer Lösung (Essig-säure) ein tiefschmelzendes Isomeres, das nur wenig durch das hoch-schmelzende verunreinigt ist. Dies würde auch unsere obigen Anschauungen bestätigen, indem die basische β-Aminogruppe jetzt von der Carboxyl-gruppe der Ketosäure zuerst angegriffen wird und dadurch 4 entsteht:



Das so aus der α-Ketolaurinsäure erhaltene Produkt entspricht dem Isomeren, das durch die oben erwähnte langwierige fraktionierende Kristallisation isoliert worden war.

Ob aber diese vorläufige Zuordnung von hoch- und tiefschmelzenden Isomeren zutrifft, muß erst bestätigt werden.

Das Methyl-benzo[f]chinoxalon, das bei 288° C schmilzt, lagert sich zuvor bei etwa 250—260° C (abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit) in eine andere Kristallform um. Diese Erscheinung, die auch bei den nachfolgenden Chinoxalonen zu beobachten ist, wurde schon an einigen Chinoxalin-Derivaten beschrieben<sup>15</sup>.

Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen kennzeichnen diese wiederum als Lactamform.

#### ω-Benzo[f]chinoxalonyl-n-carbonsäureester

Analog dem o-Phenylendiamin reagiert auch 1,2-Diaminonaphthalin mit den α-Oximinodicarbonsäuredimethylestern zu den entsprechenden Benzochinoxalonderivaten.

Für die Möglichkeit zur Ausbildung eines Isomerengemisches (5 und 6) gilt das vorhin Gesagte.

Die Benzochinoxalonester sind in Benzin wesentlich schwerer löslich als die Alkylbenzochinoxalone (Analoges gilt in der Reihe der unkondensierten Chinoxalone). Bei den ungeraden Homologen, die deutlich schwerer löslich sind als die geraden, empfiehlt sich mehrmalige Extraktion des

<sup>15</sup> A. Butenandt, E. Biekert und G. Neubert, Ann. Chem. **603**, 205 (1957).

<sup>16</sup> O. Hinsberg, Ann. Chem. **292**, 249 (1896).

<sup>17</sup> R. Fusco und S. Rossi, Chim. Ind. [Milano] **45**, 834 (1963).

Tabelle 4.  $\omega$ -Benzochinoxalonyl-carbonsäuremethylester (5 oder 6)

$\omega$ -Benzochinoxalonyl- .....methylester	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Kristallform	Summenformel*
-carbonsäure.**	57	249 —250	gelbbraune Nadeln***	$C_{14}H_{10}N_2O_3$
-essigsäure.†	84	236 ††	winzige Nadelchen	$C_{15}H_{12}N_2O_3$
-propionsäure.†††	50	243,5—244	bläßgelbe Nadeln	$C_{16}H_{14}N_2O_3$
- <i>n</i> -buttersäure-	25	195 —196	gelbliche Nadelchen	$C_{17}H_{16}N_2O_3$
- <i>n</i> -valeriansäure-	48	167 —168	gelbe Nadelchen	$C_{18}H_{18}N_2O_3$
- <i>n</i> -capronsäure-	28	156,5—157	Nadelchen	$C_{19}H_{20}N_2O_3$
- <i>n</i> -önanthsäure-	28	163,5—165	gelbliche Nadelchen	$C_{20}H_{22}N_2O_3$
- <i>n</i> -caprylsäure-	21	148 —149	Nadeln	$C_{21}H_{24}N_2O_3$
- $\alpha$ -methyl- <i>n</i> -buttersäure-	8	162 —164	bläßgelbe Nadelchen aus Methanol/Wasser	$C_{18}H_{18}N_2O_3$

\* Die Analysen (C, H, N) ergaben Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

\*\* Aus Mesoxalsäurediäthylester-Hydrat.

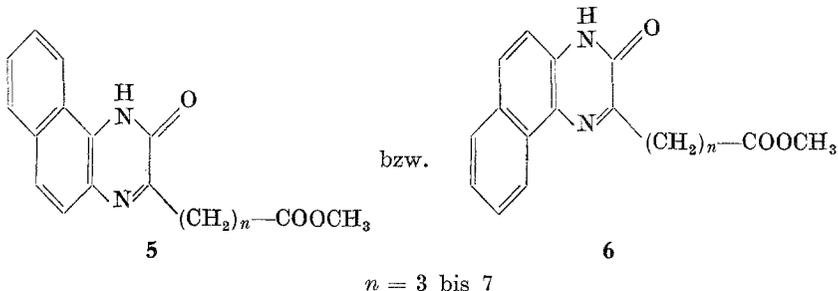
\*\*\* In Lösung grünliche Fluoreszenz.

† Aus Oxalelessäuredimethylester.

†† Der Schmp. hängt von dem zur Kristallisation benutzten Lösungsmittel und der Erhitzungsgeschwindigkeit ab; er schwankt zwischen 205 und 236° C.

††† Aus  $\alpha$ -Ketoglutarsäure.

Rohproduktes mit siedendem Benzin (110—120° C). Die Anfangsglieder der Reihe ( $n = 0$  bis 2) werden wiederum aus den  $\alpha$ -Ketodicarbonsäuren bzw. ihren Estern erhalten.  $\alpha'$ -Oximino- $\alpha$ -methyladipinsäuredimethylester gibt den erwarteten - $\alpha$ -methyl- $n$ -buttersäuremethylester, der hier nur wenig tiefer als der isomere -valeriansäuremethylester schmilzt.



Das Essigsäure-Derivat, das aus Oxalessigsäuredimethylester erhalten wird, zeigt anomales Verhalten. Der Schmelzpunkt (vgl. Tab. 4) hängt sowohl von der Erhitzungsgeschwindigkeit als auch von dem bei der Kristallisation benutzten Lösungsmittel ab. Die angegebene Zahl ist die höchste Schmelztemperatur, die nach mehrmaliger Kristallisation aus Methanol bei schnellem Erhitzen erreicht wird. Kristallisation derselben Probe aus Essigsäureäthylester führt zu tieferen Schmelzpunkten. Ganz allgemein schwanken sie zwischen etwa 205 und 236°. Der Grund für dieses Verhalten liegt offenbar darin, daß die Kristall-Umwandlung zu einer anderen Modifikation im gleichen Temperaturbereich liegt wie die Schmelzpunkte beider Modifikationen.

Herrn Dr. *F. Falk* danke ich für die unter seiner Leitung ausgeführten Mikroanalysen, Herrn Dr. *G. Kretzschmar* für die Anfertigung der IR-Spektren.

### Experimenteller Teil

#### 3-Alkyl-2-chinoxalone

0,1 Mol  $\alpha$ -Oximinocarbonsäuremethylester oder -äthylester werden mit *o*-Phenylendiamin im Molverhältnis 1 : 1 in etwa der 5- bis 10fachen Menge Methanol oder Äthanol und 25 ml konz. HCl/15 ml Wasser mehrere Std. im Sieden gehalten. Nach dem Filtrieren und Abkühlen kristallisieren die Chinoxalone aus der Lösung. Spezielle Angaben, wie Ausbeuten und physikalische Daten, sind in Tab. 1 gegeben.

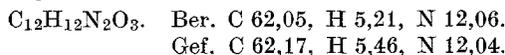
#### $\omega$ -2-Chinoxalon-3-yl- $n$ -carbonsäureester (1)

0,02 Mol  $\alpha$ -Oximinodicarbonsäuredimethylester werden mit 0,02 Mol *o*-Phenylendiamin in 35 ml Methanol und 6 ml konz. HCl 5 Std. gekocht. Die dunkelgrüne Lösung wird heiß filtriert und in der Kälte mit 100 ml Wasser

versetzt. Das dabei ausfallende Chinoxalon **1** wird zur Vorreinigung aus Benzin umkristallisiert (Tab. 2).

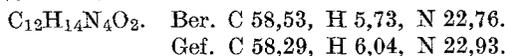
*γ-(2-Chinoxalon-3-yl)-n-buttersäure*

2 g **1** ( $n = 3$ ) werden unter Erwärmen in 4 ml konz. HCl und 20 ml Wasser gelöst. Nach  $\frac{1}{2}$  Min. setzt Kristallisation ein, die sich in wenigen Sekunden unter Bildung eines dicken Kristallbreies vervollständigt. Durch Zugabe weiterer 12 ml konz. HCl und 10 ml Wasser löst sich die Säure wieder auf. Nach  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wird die Säure in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis sich Chloridion nicht mehr nachweisen läßt. Ausb. 1,5 g (80% d. Th.). Die Säure ist in Wasser und konz. HCl in der Kälte unlöslich, in heißem Wasser wenig, in heißer wäbr. HCl (1:1) sowie in Äthanol und Laugen löslich. Aus wäbr. Äthanol filzige Nadelchen vom Schmp. 212—214° C, die bei 120° C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet werden.



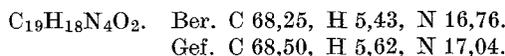
*γ-(2-Chinoxalon-3-yl)-buttersäurehydrazid*

2,5 g des Methylesters werden in 30 ml Methanol mit 5 ml 80proz. Hydrazinhydrat 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus wäßrigem Äthanol filzige Nadelchen vom Schmp. 222—223° C (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet bei 120° C). Ausb. 2,4 g (96% d. Th.).



*N'-Benzal-γ-(2-chinoxalon-3-yl)-buttersäurehydrazid*

500 mg des Hydrazids wurden in 30 ml 50proz. Äthanol gelöst und mit wenigen Tropfen frisch destill. Benzaldehyds versetzt. Die sehr schwer lösliche Benzalverbindung wurde aus viel Äthanol (etwa 300 ml) umkristallisiert, wobei sie nur langsam in kleinen Kriställchen vom Schmp. 255° C (Zers.) wieder ausfiel.



*Alkyl-benzo[f]chinoxalone*

0,05 Mol α-Oximinocarbonsäureester werden mit 0,055 Mol 1,2-Diaminonaphthalin\* in 150 ml Äthanol zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 15 ml wäbr. HCl (1:1 bis 1:2) versetzt. Nach 5stdg. Kochen, Abkühlen, Absaugen und Trocknen werden die Kristalle mit Benzin ausgekocht und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 3).

*ω-Benzochinoxalon-3-yl-carbonsäuremethylester*

0,024 Mol α-Oximinodicarbonsäuredimethylester und 0,02 Mol 1,2-Diaminonaphthalin werden in 100 ml Methanol innerhalb 1 Stde. in der Siedehitze tropfenweise mit 15 ml konz. HCl versetzt und anschließend noch 5 Stdn. gekocht. Umkristallisiert wird aus viel Methanol (Tab. 4).

\* Das 1,2-Diaminonaphthalin wird am besten stets frisch bereitet. Es läßt sich bequem reduktiv aus 1-Phenylazo-2-aminonaphthalin herstellen. Da sein Dihydrochlorid schwer löslich ist, muß bei den Umsetzungen die HCl-Zugabe über die gesamte Reaktionszeit verteilt werden.