

PYRONO-CHINOXALINE AUS 3-HYDROXY-4-PYRONEN<sup>1)</sup>

F.Eiden, H.Müller und G.Bachmann

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 24 February 1968; received in UK for publication 14 March 1968)

A. Peratoner formulierte das durch Einwirkung von o-Phenylendiamin-dihydrochlorid auf Dibrom-komensäure (2, R = H)<sup>2)</sup> entstandene Reaktionsprodukt als 4-Pyrono-[2,3:b]chinoxalin-2-carbonsäure (1, R = H)<sup>3)</sup>. Nach unseren Untersuchungen entstehen jedoch bei dieser Reaktion sowie bei der Umsetzung von 2, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 1-Pyrono-[3,4:b]chinoxalin-3-carbonsäure-Derivate 3, R = H bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

3, R = H, ließ sich durch Erhitzen in Methanol, Äthanol bzw. Isopropanol und wenig Säure in die Chinoxalin-Derivate 5, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> überführen; aus 5, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entstand durch Erhitzen in Diphenyläther wiederum 3.

Die Synthese von 5, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, gelang durch Kondensation des 3-Methylchinoxalin-2-carbonsäureäthylesters 4, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>4)</sup>, mit Oxalsäurediäthylester.

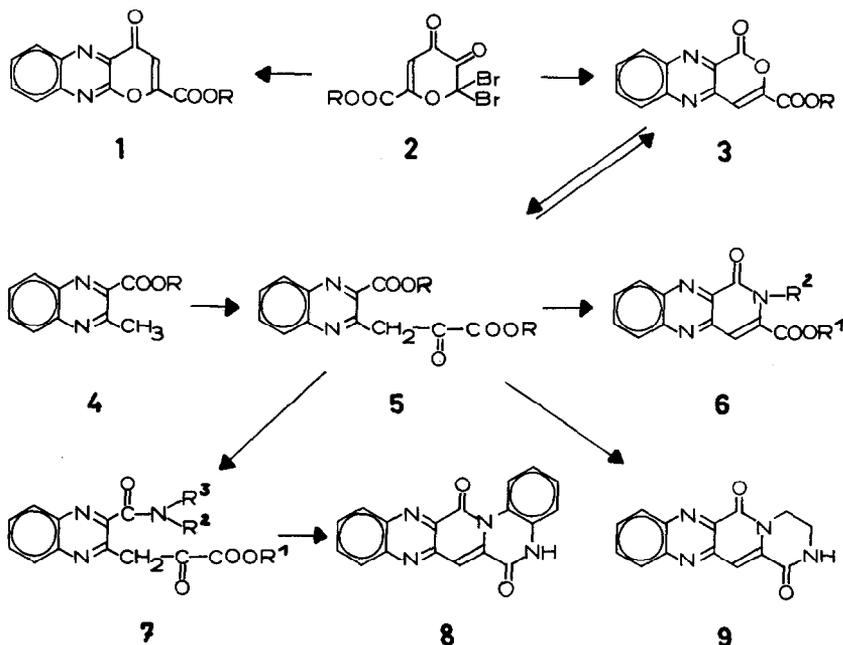
Durch Reaktion von 5, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit primären Aminen entstanden die Pyridono-chinoxaline 6, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (p), mit sekundären Aminen die Chinoxalyl-carbonsäureamide 7, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = Piperidyl, bzw.

Morpholinyl. Beim Erhitzen von 7, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (o), in einem Acetanhydrid/Eisessig-Gemisch entstand das Pyrido-dichinoxalin 8. Mit Äthylendiamin ließ sich aus 5, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 9 darstellen.

1-Pyrono-[3,4:b]chinoxalin-3-carbonsäureäthylester (3, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): gelbe Kristalle, Schmp. 231<sup>0</sup> (Zers., Dimethylformamid); UV-Spektrum: Vorbande 450-460 nm, Maxima 378, 248 nm (Dimethylformamid); IR-Spektrum: Maxima 1770, 1740, 1640 cm<sup>-1</sup> (KBr).

β-[2-Carbäthoxy-chinoxalyl]brenztraubensäureäthylester (5, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): rote Kristalle, Schmp. 135<sup>0</sup> (Äthanol); UV-Spektrum: Vorbande 460-470 nm, Maxima 386, 298 nm (Hexan); IR-Spektrum: 1750, 1730, 1720, 1625 cm<sup>-1</sup> (KBr); NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Protonenverhältnis 6:4:1:4, Signale 1,5/4,5/7,3/8 ppm (δ).

2-Alkyl-1-oxo-1,2-dihydro-pyrido-[3,4:b]chinoxalin-3-carbonsäureäthylester  
(6, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) gelbe Kristalle, Schmp. 158° (Äthanol).



B-[2-Piperidinocarbonyl-chinoxalyl-(3)]brenztraubensäureäthylester

(7, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NR<sup>2</sup> R<sup>3</sup> = Piperidyl): gelbe bis orangefarbene Kristalle, Schmp.

175° (Äthanol). 5,6-Dihydro-6,14-dioxo-pyrido[1,2:a'; 4,5:b]dichinoxalin (8):  
orangefarbene Kristalle, Schmp. > 350° (Dioxan-Dimethylformamid).

1,5-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[1',2':1,2]pyrido[3,4:b]chinoxalin (9):  
gelbe Nadeln, Schmp. > 330° (Zers.).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung  
unserer Untersuchungen.

- 1) Zugl. 17. Mitt. der Untersuchungen an 4-Pyronen; 16. Mitt. F. Eiden und H. Fenner, Tetrahedron Letters [London] 4487 (1967).
- 2) dargestellt nach E. Mennel, J. prakt. Chem. [2] 26, 449 (1882); weiterverwendet ohne Isolierung.
- 3) A. Peratoner und d'Angelo, Gazz. chim. ital. 41, II, 642, 681 (1911); C. 1912, I, 824.
- 4) H. Dahn und H. Hauth, Helv. chim. Acta 42, 1214 (1959).