

**Synthesen kondensierter „Hydroxy-aza- und
-oxa-chinolinone“**

Synthesen von Heterocyclen, 201. Mitt.;
Chinolizine und Indolizine, 11. Mitt.*

Von

Thomas Kappe, Yendra Linnau und Wolfgang Stadlbauer*****

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 9. Juli 1976)

*Synthesis of Condensed "Hydroxy-aza- and -oxa-quinolinones".
Synthesis of Heterocycles, 201; Quinolizines and Indolizines, 11**

The synthesis of some condensed 4-hydroxy-2-pyridone derivatives by the reaction of 2,4,6-trichlorophenyl malonates (**2**) with azomethines incorporating the C=N bond in a ring system is reported. The reaction of 3-aryl- or 3-halo-quinoxalines (**1 a, b**) with **2** yields monopyrido-condensed quinoxalines (**3 a-d**), while 3-alkyl-quinoxalines (**1 c, 9**) react to give dipyrido-derivatives (**4** and **5**). Dehydrogenation of **5** with Pd/C is used to confirm the structure of the known product of the reaction between **2** and 5,10-dihydrophenazine (**8**). The reaction of **2** with monosubstituted quinoxalones **10 a-d** yields the corresponding monopyrido-quinoxalones **11 a-e**.

Die Reaktion von primären und sekundären Enaminen mit Kohlen-suboxid¹ oder Malonylchloriden² führt zu Derivaten des 4-Hydroxy-2-pyridons. Auch Azomethine, die in α -Stellung zur C=N-Doppelbindung eine Methyl- oder Methylengruppe tragen, lassen sich mit Malonylchloriden zu 4-Hydroxy-2-pyridonen^{3, 4} kondensieren. Alle diese Reaktionen verlaufen nach *Ziegler*⁵ über reaktive Ketencarbonsäurederivate. Wegen der einfacheren Darstellung und Handhabung haben *Kappe* et al.⁶ an Stelle von Malonylchloriden bzw. Kohlen-suboxid monosubstituierte und unsubstituierte Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester⁷ als cyclisierende Komponente eingeführt. Es konnte gezeigt werden, daß unter gewissen Voraussetzungen die C=N-Doppelbindung auch Bestandteil eines heteroaromatischen Ringsystems sein kann^{7, 8} und sich Derivate des Pyridins,

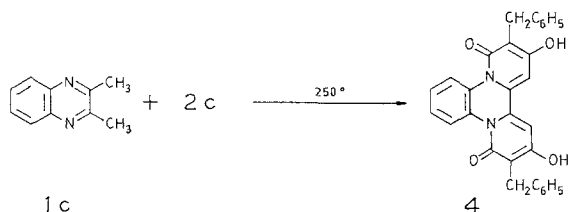
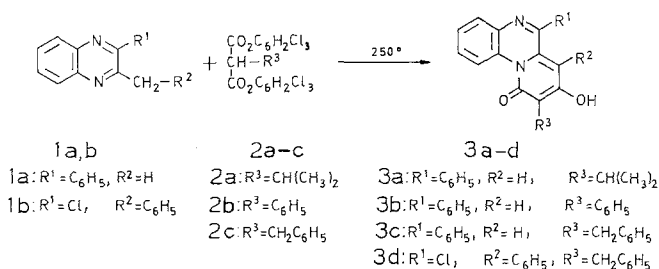
* 10. Mitt.: *Th. Kappe, M. Hariri und F. S. G. Soliman*, Arch. Pharm. **309**, 684 (1976).

** Aus der Dissertation *Y. Linnau*, Universität Graz, 1969.

*** Aus der Dissertation *W. Stadlbauer*, Universität Graz, 1975.

Chinolins, Isochinolins und Phenanthridins, die in α -Stellung zum Ringstickstoff eine Alkylseitenkette tragen, mit den aktiven Malonestern unter Bildung von Hydroxychinolizinonen kondensieren lassen.

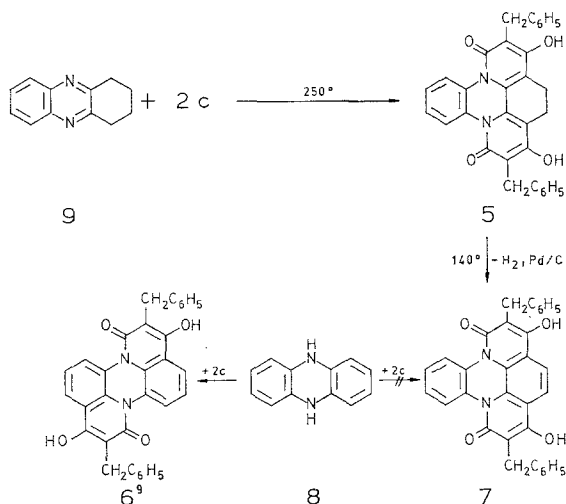
Im folgenden soll nun über die Umsetzung von entsprechend substituierten Chinoxalinen und Benzoxazinen mit Malonsäureestern berichtet werden. So reagieren 2-Methyl-3-phenyl-chinoxalin (**1 a**) und



2-Benzyl-3-chlorchinoxalin (**1 b**) mit monosubstituierten aktiven Malonestern **2 a—c** bei 250° ohne Lösungsmittel zu den kondensierten 4-Hydroxy-2-pyridonen **3 a—d** (diese können auch als „Aza-benzo[c]chinolizinone“ aufgefaßt werden). Obwohl in **3 a—c** in ortho-Position zur Hydroxygruppe noch eine freie Kernstelle vorhanden ist, kann bei der Darstellung dieser Verbindung kein Auftreten von Pyronoderivaten⁸ beobachtet werden. Der Grund dürfte sterischer Natur sein, ähnlich wie bei der Kondensation von 2-Methyl-3-phenylchinolin mit aktiven Malonestern⁸.

Erfolgte bei **1 a** und **1 b** mit **2 a—c** eine 1 : 1-Kondensation, so zeigt die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes aus 2,3-Dimethylchinoxalin (**1 c**) mit Benzylmalonsäure-2,4,6-trichlorphenylester (**2 c**), daß in diesem Fall zwei Malonester-moleküle mit dem Chinoxalinderivat reagiert haben. Eine 2 : 1-Kondensation tritt auch dann ein, wenn äquimolare Mengen der Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Aber auch bei dieser 2 : 1-Kondensation hat das erhaltene Produkt keine Pyrono-pyridostruktur, wie aus dem Fehlen der α -Pyronbande im

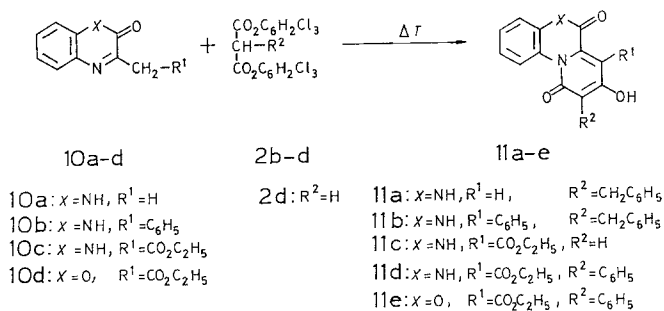
IR-Spektrum ersichtlich ist. Es kommt daher nur eine Formulierung als Dipyrido-chinoxalin **4** in Betracht. Die Erklärung für die ausschließliche Bildung von **4** aus **1 c** und **2 c** ist darin zu suchen, daß nach der Kondensation eines Malonester-moleküls mit **1 c** eine Verbindung entsteht, bei der die Resonanz im Pyrazin-teil des Moleküls weitgehend aufgehoben ist und damit die verbleibende Methylgruppe Bestandteil eines „echten“ Azomethins wird, welches erfahrungsgemäß gegenüber Malonester reaktiver ist als die Phenolgruppierung des monokonden-



sierten Zwischenprodukts oder die heteroaromatische Azomethingruppe der Ausgangsverbindung **1 c**. In analoger Weise entsteht aus 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin (**9**) das kondensierte Dipyridophenazinderivat **5**.

Ein ähnliches Ergebnis erhielten auch Ziegler et al.⁹ bei der Umsetzung von 5,10-Dihydrophenazin (**8**) mit **2 c**, wo ebenfalls eine 2 : 1-Kondensation zu beobachten ist. Bei dem von uns erhaltenen Reaktionsprodukt sind aber zwei Strukturmöglichkeiten denkbar, und zwar eine Diazaperylenstruktur (**6**) oder eine Diazabenzpyrenstruktur (**7**). Da spektroskopische Daten keinen eindeutigen Hinweis für die eine oder andere Struktur geben, bietet sich als Beweis die Herstellung eines Vergleichspräparates von **7** durch katalytische Dehydrierung von **5** mit Palladium auf Aktivkohle an. Beim Vergleich der spektroskopischen Daten und der dünn-schichtchromatographischen *R_f*-Werte (**5**: *R_f* = 0,14, **6**: 0,24 und **7**: *R_f* = 0,36 in Methanol/Aceton/Benzol 1 : 2 : 20 auf Merck-Alu-DC-Folien) zeigt sich, daß das Dehydrierungsprodukt aus **5** mit Pd/C nicht mit dem Kondensationsprodukt von **8** mit **2 c** identisch ist, so daß als gesichert gelten kann, daß **8** zu **6** reagiert und nicht zum isomeren **7**.

Die Ursache dieser unterschiedlichen Reaktionsweise scheint darin zu liegen, daß durch stufenweise und nicht synchrone Kondensation beim einfach acylierten **8** der bereits acylierte aromatische Ring π -Elektronenmangel aufweist und dadurch eine Zweitsubstitution verhindert wird. Der Ringschluß des zweiten Malonylrestes wird daher zum reaktiveren unsubstituierten Ring hin dirigiert. Mit anderen Worten: Dieses Ergebnis zeigt, daß das Malonylsystem $-\text{C}(\text{OH}) = \text{CR}-\text{CO}-\text{X}$ einen elektronenziehenden Substituenten darstellt. Beim 1,2,3,4-Tetra-



hydrophenazin (**9**) hingegen erfolgt kein Dirigieren zum anderen Ring nach erfolgter Erstsabstitution, da der Ringschluß an einem isolierten Enamin- oder Azomethinsystem wesentlich leichter erfolgt als am Anilinteil des Moleküls (zum aromatischen Ring hin).

Die Dehydrierung von **5** zu **7** mit Palladium verläuft keineswegs so glatt wie zu erwarten wäre; es kommt vielmehr zur Bildung einiger Nebenprodukte und die Ausbeute an **7** liegt unter 10%. Außerdem muß die Isolierung durch Säulenchromatographie durchgeführt werden, wobei man noch ein weiteres Produkt in ebensogroßer Menge erhält, welches die Masse 326 besitzt und dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde. Zur Herstellung des 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin (**9**) wurde eine einfach durchzuführende Eintopfreaktion verwendet, die die etwas aufwendige Isolierung des Cyclohexan-1,2-dions umgeht und dadurch ein schnelleres Arbeiten erlaubt: Als Ausgangsmaterial wurde Cyclohexan-1,2-dionhemihydrat¹⁰ verwendet, welches gut lagerfähig ist und beim Erhitzen mit Wasser eine Lösung von Cyclohexan-1,2-dion gibt. Diese Lösung reagiert mit o-Phenylendiamin glatt zum 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin (**9**).

Die aus o-Phenylendiamin und Brenztraubensäure bzw. Phenylbrenztraubensäure leicht zugänglichen Methyl- bzw. Benzylchinoxalone **10 a, b** lassen sich ebenfalls bei etwa 250° mit monosubstituierten Malonsäureestern **2** zu **11 a, b** umsetzen. Wesentlich reaktiver als **10 a, b** ist der Ester **10 c**, der aus o-Phenylendiamin und Oxalessigester gewonnen wird und bereits in siedendem Brombenzol (156°) mit **2** reagiert.

Mit dem Chinoxalin **10 c** läßt sich auch der unsubstituierte Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2 d**) ohne Pyronbildung erfolgreich kondensieren. Dabei entsteht **11 c** in über 50% Ausbeute. Auch den 2-Oxo-1,4-benzoxazin-3-essigsäureäthylester **10 d** kann man bei relativ niedriger Temperatur (210°) zum Pyrido-benzoxazin **11 e** umsetzen.

Zu den Eigenschaften der Verbindungen **3**, **4**, **5** und **11** sei noch bemerkt, daß diese sowie ihre Acetoxyderivate eine starke Fluoreszenz aufweisen (siehe Exper. Teil: Acetoxyderivat von **3 c**).

Experimenteller Teil

2-Benzyl-3-chlor-chinoxalin (**1 b**)

10 g 3-Benzyl-2-chinoxalin (**10 b**) werden mit 50 ml POCl_3 auf dem Wasserbad 15 Min. erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Das überschüss. POCl_3 wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand langsam in 400 ml Eiswasser eingerührt. Nach Abstumpfen der Mutterlauge mit wenig NaOH wird der Niederschlag mit H_2O gewaschen und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 8,3 g (76%) schwach rosa gefärbte Plättchen, Schmp. 86°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Ber. Cl 13,92, N 11,00.
Gef. Cl 13,67, N 11,17.

1,2,3,4-Tetrahydrophenazin (**9**)

10,0 g (40 mMol) 1,2-Cyclohexandion-hemihydrat¹⁰, * werden 18 Stdn. in 150 ml Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; das so hergestellte 1,2-Cyclohexandion wird mit einer wäßr. Lösung von 10,0 g (80 mMol) o-Phenylendiamin, die mit verd. HCl auf pH 4 gebracht wurde, kurz zum Sieden erhitzt, bis der charakteristische Geruch von 1,2-Cyclohexandion verschwunden ist. Dann bringt man die abgekühlte Lösung mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung auf pH 6 und filtriert. Das gut getrocknete Rohprodukt wird mit *PÄ* (Petroläther, Sdp. 30—60°) ausgekocht und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Nach neuerlichem guten Trocknen kristallisiert man aus sehr viel Wasser (etwa 2—3 l) um. Ausb. 4,2 g (29%) gelbliche prism. Nadeln, Schmp. 91,5° (Lit.: Schmp.^{11, 12} 91—92°).

8-Hydroxy-9-isopropyl-6-phenyl-10H-pyridol[1,2-a]chinoxalin-10-on (**3 a**)

Ein Gemisch von 2,2 g (10 mMol) 2-Methyl-3-phenyl-chinoxalin (**1 a**) und 5,0 g (10 mMol) Isopropylmalonsäure-2,4,6-trichlorphenylester (**2 a**) wird 30 Min. auf 250° erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmasse reibt man zunächst mit *PÄ*, dann mit Cyclohexan an. Ausb. 1,2 g (36%), gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 317—318° (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 76,34, H 5,49, N 8,48.
Gef. C 76,30, H 5,25, N 8,63.

* 1,2-Cyclohexandion-hemihydrat wurde uns dankenswerterweise von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

8-Hydroxy-6,9-diphenyl-10H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-10-on (3 b)

Erhitzt man 2,2 g (10 mMol) **1 a** mit 5,4 g (10 mMol) **2 b** 30 Min. auf 250°, so erhält man nach Behandlung des abgekühlten Reaktionsgemisches mit Äther 2,4 g (65%) **3 b**, gelbe Prismen aus Nitrobenzol, Schmp. 271 bis 272° (leichte Zers.).

$C_{24}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 79,10, H 4,43, N 7,69.
Gef. C 79,23, H 4,47, N 7,81.

9-Benzyl-8-hydroxy-6-phenyl-10H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-10-on (3 c)

Eine Mischung von 2,2 g (10 mMol) **1 a** und 5,5 g (10 mMol) **2 c** läßt man 30 Min. bei 250° reagieren. Durch Anreiben des erkalteten Gemisches mit P \ddot{A} (Sdp. 120°) fällt **3 c** kristallin aus. Ausb. 1,6 g (42%), gelbe Stäbchen aus n-Propanol, Schmp. 265°.

$C_{25}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 79,34, H 4,80, N 7,40.
Gef. C 79,48, H 4,64, N 7,13.

O-Acetylderivat von **3 c**: gelbe Nadeln aus n-Propanol, Schmp. 207°.

$C_{27}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 6,66. Gef. N 6,78.

UV (Äthanol): λ_{max} = 418 sh, 400 m, 397 sh, 382 sh, 300 s, 295 nm sh (Bestimmung von lg ϵ wegen zu schlechter Löslichkeit nicht möglich).

Fluoreszenz (Äthanol): Anreg. 418 nm; Fluoresz. max. 505 nm.

9-Benzyl-6-chlor-8-hydroxy-7-phenyl-10H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-10-on (3 d)

2,5 g (10 mMol) **1 b** und 5,5 g (10 mMol) **2 c** werden 30 Min. auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird mit P \ddot{A} angerieben. Ausb. 0,9 g (22%), gelbe Stäbchen, Schmp. (aus viel Cyclohexan) 239–240°.

$C_{25}H_{17}ClN_2O_2$. Ber. N 6,79. Gef. N 6,74.

3,12-Dibenzyl-2,13-dihydroxy-dipyrido[1,2-a : 2',1'-c]-chinoxalin-4,11-dion (4)

0,8 g (5 mMol) **1 c** und 5,5 g (10 mMol) **2 c** werden 40 Min. auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit P \ddot{A} , dann mit Äther angerieben. Ausb. 0,8 g (68%) gelbe Prismen aus Nitrobenzol, Zers.-P. 340°.

IR (KBr): 3100 s (OH, assoz., sehr breit), 1660 sh, 1640 sh, 1620 s (Aromat, breit), 1550 cm^{-1} m.

$C_{30}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 75,93, H 4,68, N 5,91.
Gef. C 75,89, H 4,71, N 6,16.

O,O-Diacetylderivat von **4**: gelbe Nadeln aus n-Propanol, Schmp. 202 bis 204°.

$C_{34}H_{26}N_2O_6$. Ber. C 73,10, H 4,70, N 5,02.
Gef. C 73,29, H 4,90, N 5,60.

2,7-Dibenzyl-4,5-dihydro-3,6-dihydroxy-dipyrido[3,2,1-de : 1',2',3'-mn]-phenazin-1,8-dion (5)

0,92 g (5 mMol) **9** und 5,5 g (10 mMol) **2 c** werden 30 Min. auf 250° erhitzt und nach dem Abkühlen mit Äther digeriert. Der grünlichbraune Rückstand wird aus viel Xylol umkristallisiert. Gelbe Prismen, Schmp.

270° (Zers.); durch Anreiben mit CHCl_3 erhält man 0,7 g (35%) hellgelbe Prismen, Schmp. 302—303° (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (500,5). Ber. N 5,59. Gef. N 5,72.

IR (KBr): 3400—2800 m (OH, CH, breit), 1640 sh, 1610 s (C=O), 1580 m, 1550 m, 1500 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 2,75$ (s, 4 aliph. H in 4- und 5-Stellung), 3,8—4,1 (d, 2 Benzyl- CH_2 , $J = 8$ Hz), 6,8—7,2 (m, 12 arom. H), 7,6 (m, 2 arom. H an C-9 und C-12), 7,9—8,4 (s, 2 OH, breit).

MS: $m/e = 501$ (1%, $M + 1$), 500 (7%, M^+), 499 (4%, $M - 1$ H), 498 (8%, $M - 2$ H), 472 (1%, $M - \text{CO}$), 471 (1%), 410 (1%), 408 (1%, $M - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), 395 (6%), 379 (6%), 369 (8%), 368 (23%, $M - \text{Benzylketen}$), 367 (14%), 366 (40%, $M - 2$ H — Benzylketen), 342 (8%), 341 (9%), 340 (11%, $M - 1$ Malonrest), 339 (15%), 338 (48%, $M - 2$ H — 1 Malonylrest), 311 (5%), 310 (6%), 309 (5%), 293 (5%), 292 (5%), 291 (5%), 283 (5%), 282 (7%), 281 (7%), 279 (5%), 276 (5%), 275 (5%), 265 (5%), 264 (12%), 250 (5%), 249 (5%), 248 (6%), 247 (8%), 238 (6%), 237 (12%), 235 (5%), 180 (5%, Phenazin), 111 (5%), 98 (5%), 97 (6%), 95 (5%), 93 (5%), 92 (40%, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), 91 (60%, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 84 (5%), 83 (6%), 82 (5%), 81 (6%), 73 (5%), 71 (6%), 70 (5%), 69 (12%), 67 (5%), 65 (8%), 64 (6%), 63 (5%), 60 (5%), 57 (11%), 56 (5%), 55 (12%), 51 (6%), 45 (8%), 44 (100%, CO_2), 43 (13%), 42 (5%).

2,7-Dibenzyl-3,6-dihydroxy-dipyrido-[3,2,1-de : 1',2',3'-mn]-phenazin-1,8-dion (7)

2,5 g (5 mMol) **5** werden 20 Stdn. mit 1,5 g 5% Pd/C in 100 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt, wobei man zur Regenerierung des Katalysators langsam Luft durch die Suspension leitet. Nach dem Abfiltrieren trennt man etwa 0,8 g nicht umgesetztes **5** ab und unterwirft das Filtrat der Säulenchromatographie (Säule 1,6 × 30 cm, Merck-Kieselgel 60, Laufmittel Benzol/ CHCl_3 7 : 3). Zwischen 550 und 950 ml Eluat erhält man 0,05 g **7**, braune Nadeln aus CHCl_3 , Schmp. 268°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (498,5). Ber. N 5,62. Gef. N 5,76.

IR (KBr): 3600—2800 m (OH, CH, breit), 1630 sh, 1605 s (C=O), 1575 m, 1555 sh, 1540 sh, 1495 cm^{-1} m.

MS: $m/e = 499$ (9%, $M + 1$), 498 (30%, M^+), 496 (14%, $M - 2$ H), 367 (9%), 366 (32%, $M - \text{O}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 364 (5%), 339 (9%), 338 (39%, $M - 1$ Malonylrest), 336 (5%), 310 (5%), 309 (5%), 308 (5%), 282 (7%), 281 (5%), 280 (5%), 279 (5%), 275 (5%), 247 (9%), 242 (9%), 234 (7%), 219 (9%), 210 (5%), 207 (20%), 206 (100%, $M - 1$ Malonylrest — $\text{O}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 205 (9%), 191 (5%), 180 (5%, Phenazin), 179 (9%), 178 (32%, $M - 2$ Malonylreste), 152 (5%), 151 (9%), 131 (5%), 130 (5%), 127 (7%), 105 (5%), 105 (5%), 103 (9%), 102 (7%), 91 (23%, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 89 (7%), 77 (7%, Phenyl), 76 (11%), 51 (7%), 50 (9%), 44 (34%), 43 (9%).

Bei der Säulentrennung von **7** erhält man zwischen 350 und 550 ml Eluat eine schneller laufende *Verbindung*; gelbe Plättchen aus *PÄ*, Schmp. 180°, Ausb. 0,06 g.

IR (KBr): 3550—3300 w (NH, breit), 3100—2900 w (CH), 1725 sh, 1695 m (C=O), 1665 m, 1645 m, 1620 m, 1580 sh, 1490 cm^{-1} .

MS: $m/e = 326$ (2%), 325 (3%), 273 (3%), 272 (11%), 271 (5%), 233 (15%), 232 (6%), 217 (6%), 213 (5%), 200 (6%), 181 (15%), 180 (100%),

173 (5%), 172 (14%), 149 (8%), 119 (8%), 106 (8%), 105 (11%), 104 (6%), 99 (6%), 98 (20%), 97 (8%), 95 (6%), 93 (19%), 91 (12%), 85 (31%), 84 (54%), 83 (8%), 77 (43%), 71 (9%), 70 (11%), 69 (11%), 57 (23%), 55 (15%), 51 (10%), 44 (15%), 43 (21%), 42 (11%).

9-Benzyl-8-hydroxy-5H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-6,10-dion (11 a)

1,6 g (10 mMol) 3-Methyl-2-chinoxalon (**10 a**) und 5,5 g (10 mMol) **2 c** werden 30 Min. auf 260° erhitzt. Man digeriert mit *PÄ* (Sdp. 120°), dann mit Äther. Ausb. 2,05 g (65%), gelbe Platten aus Nitrobenzol, Schmp. 324—326° (Zers.).

$C_{19}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 71,69, H 4,43, N 8,80.
Gef. C 71,69, H 4,38, N 8,63.

O-Acetylderivat von **11 a**: gelbe Lanzetten aus n-Butanol, Schmp. 238 bis 241°.

$C_{21}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 7,78. Gef. N 7,68.

9-Benzyl-8-hydroxy-7-phenyl-5H-pyrido-[1,2-a]chinoxalin-6,10-dion (11 b)

Erhitzt man 2,4 g (10 mMol) 3-Benzyl-2-chinoxalon (**10 b**) und 5,5 g (10 mMol) **2 c** 30 Min. auf 265° und wird das Reaktionsgemisch mit Äther behandelt, so fällt eine gelbe Substanz aus. Ausb. 3,4 g (86%), gelbe Platten aus Nitrobenzol, Schmp. 298—300° (Zers.).

$C_{25}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 76,12, H 4,60, N 7,10.
Gef. C 75,93, H 4,84, N 7,09.

8-Hydroxy-6,10-dioxo-5H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-7-carbonsäure-äthylester (11 c)

1,28 g (5 mMol) (3-Oxo-2-chinoxalyl)-essigsäureäthylester (**10 c**) und 2,32 g (5 mMol) **2 d** werden in 25 ml Brombenzol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Benzol fällt gelbes **11 c** aus. Ausb. 0,8 g (52%), gelbe Prismen aus *DMF*/Äthanol, zersetzt sich ab 280°.

$C_{15}H_{12}N_2O_5$. Ber. C 60,00, H 4,03, N 9,33.
Gef. C 59,08, H 4,10, N 9,43.

8-Hydroxy-6,10-dioxo-9-phenyl-5H-pyrido[1,2-a]chinoxalin-7-carbonsäureäthylester (11 d)

1,16 g (4,5 mMol) **10 c** und 2,7 g (5 mMol) **2 b** löst man in 10 ml Brombenzol und läßt 30 Min. unter Rückfluß reagieren. Durch Zusatz von Benzol fällt **11 d** aus. Ausb. 1,0 g (53%), gelbe Plättchen aus Brombenzol, Schmp. 292—293° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_2O_5$. Ber. C 67,01, H 4,28, N 7,45.
Gef. C 66,99, H 4,21, N 7,74.

8-Hydroxy-6,10-dioxo-9-phenyl-pyrido[2,1-c][1,4]benzoxazin-7-carbonsäure-äthylester (11 e)

1,2 g (5 mMol) 2-Oxo-1,4-benzoxazin-3-essigsäureäthylester (**10 d**) und 2,7 g (5 mMol) **2 b** werden 30 Min. auf 210° erhitzt. Die Schmelze wird mit *PÄ* angerieben. Ausb. 0,4 g (21%), gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 229—230°.

$C_{21}H_{15}NO_6$. Ber. C 66,84, H 4,01, N 3,71.
Gef. C 66,25, H 4,02, N 3,71.

Literatur

- ¹ *E. Ziegler* und *F. Hradetzky*, *Mh. Chem.* **95**, 1247 (1964).
- ² *E. Ziegler*, *F. Hradetzky* und *K. Belegatis*, *Mh. Chem.* **96**, 1347 (1965);
E. Ziegler, *F. Hradetzky* und *M. Eder*, *Mh. Chem.* **97**, 1394 (1966).
- ³ *E. Ziegler* und *G. Kleineberg*, *Mh. Chem.* **96**, 1360 (1965).
- ⁴ *E. Ziegler*, *G. Kleineberg* und *K. Belegatis*, *Mh. Chem.* **98**, 77 (1967);
E. Ziegler und *K. Belegatis*, *Mh. Chem.* **98**, 219 und 221 (1967).
- ⁵ *E. Ziegler*, *Chimia* **24**, 62 (1970).
- ⁶ *Th. Kappe*, *M. A. A. Chirazi*, *H. P. Stelzel* und *E. Ziegler*, *Mh. Chem.* **103**, 568 (1972).
- ⁷ *Th. Kappe*, *Mh. Chem.* **98**, 874 (1967).
- ⁸ *Th. Kappe*, *Mh. Chem.* **98**, 2148 (1967).
- ⁹ *E. Ziegler*, *H. Junek*, *E. Noelken* und *R. Salvador*, *Mh. Chem.* **92**, 814 (1961).
- ¹⁰ *Farbenfabrik Bayer AG*. (Erf. *W. Sutter* und *K. F. Wedemeyer*), D. O. S. 2 011 651 (1970) [*Chem. Abstr.* **76**, 3463 (1972)].
- ¹¹ *C. R. Clemons* und *H. McIlwain*, *J. Chem. Soc. [London]* **1934**, 1991.
- ¹² *L. de Borger*, *M. Anteunis*, *H. Lammens* und *M. Verzele*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **73**, 73 (1964).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. Th. Kappe
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich