

Studies on Quinolizine Derivatives. XIII.¹⁾ Synthesis of Azacycl[3,3,3]azine Derivatives. (6)

By the reaction of triazacycl[3,3,3]azine derivatives (IV) with dimethyl acetylenedicarboxylate in dimethylformamide or acetonitrile, the two products, namely dimethyl 4-cyano-1,6-diazacycl[3,3,3]azine-2,3-dicarboxylate (VIa) and tetramethyl 1,6-diazacycl[3,3,3]azine-2,3,4,5-tetracarboxylate (VIb), were obtained.

At present, a variety of N-bridged hetero[12]annulenes is known, *e.g.*, cycl[3,3,3]azine (I),²⁾ azacycl[3,3,3]azine (II),³⁾ diazacycl[3,3,3]azine (III),¹⁾ triazacycl[3,3,3]azine (IV),⁴⁾ and teraazacycl[3,3,3]azine (V).⁵⁾ Ceder and coworkers pointed out that IV and V had aromatic properties⁶⁾ and examined electrophilic substitutions such as bromination and thiocyanation to IV and V.

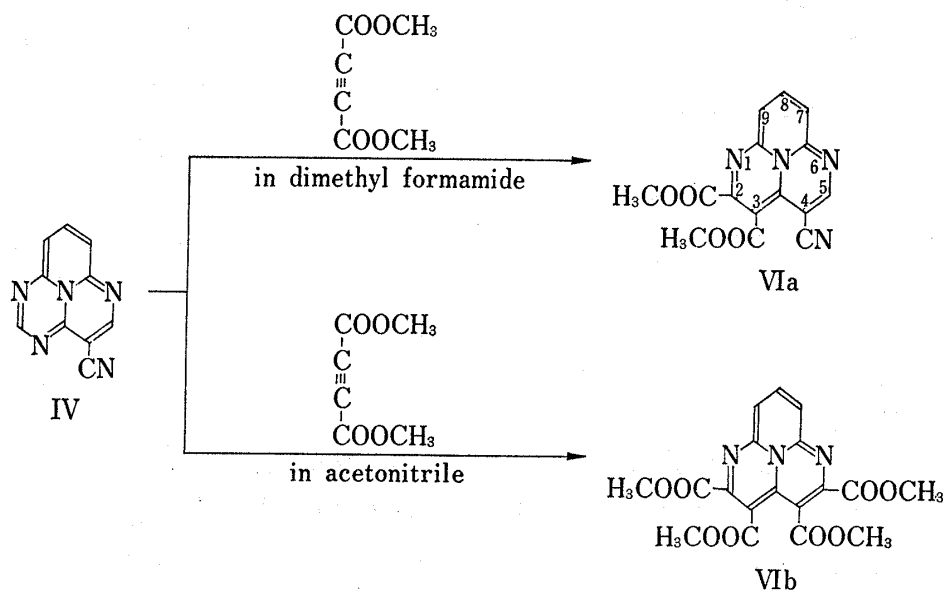


Chart 1

In this paper, we wish to report the synthetic methods of new diazacycl[3,3,3]azine derivatives (VIa, b) from 4-cyano-1,3,6-triazacycl[3,3,3]azine (IV) and dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAC).

Thus, a mixture of IV and DMAC in dimethylformamide was heated on a steam bath for 10 hours. After evaporation, the reaction mixture was chromatographed on silica gel to separate dimethyl 4-cyano-1,6-diazacycl[3,3,3]azine-2,3-dicarboxylate (VIa) which was recrystallized from CHCl_3 -MeOH to give yellowish-green needles, mp 197–198°. *Anal.* Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$: C, 58.06; H, 3.25; N, 18.06. Found: C, 58.00; H, 3.26; N, 18.03.

- 1) Part XII: M. Matsuo, H. Awaya, C. Maseda, Y. Tominaga, R. Natsuki, Y. Matsuda, and G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2765 (1974).
- 2) D. Farquhar and D. Leaver, *Chem. Comm.*, **1964**, 24.
- 3) H. Awaya, C. Maseda, R. Natsuki, Y. Tominaga, Y. Matsuda, and G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 1939 (1974).
- 4) a) O. Ceder and J.E. Andersson, *Acta. Chem. Scan.*, **26**, 596 (1974); b) H. Awaya, C. Maseda, Y. Tominaga, R. Natsuki, Y. Matsuda, and G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 1939 (1974).
- 5) O. Ceder and J.E. Witte, *Acta. Chem. Scan.*, **26**, 635 (1972).
- 6) O. Ceder, *Acta. Chem. Scan.*, **27**, 359 (1973) and *ibid.*, **27**, 2095 (1973).

Mass Spectrum m/e : 310 (M^+). IR (KBr), cm^{-1} : 2200 (CN), 1735 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 236, 284, 363, 415, 428.⁷⁾ NMR (CDCl_3) δ : 3.27 (3H, singlet, OMe), 3.76 (3H, singlet, OMe), 5.68 (1H, doublet, $J=8$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$ or $\text{C}_9\text{-H}$), 5.82 (1H, doublet, $J=8$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$ or $\text{C}_9\text{-H}$), 6.76 (1H, singlet, $\text{C}_5\text{-H}$), 6.84 (1H, triplet, $J=8$ Hz, $\text{C}_8\text{-H}$).

On the other hand, a solution of IV and DMAC in acetonitrile was refluxed for 20 hours to give tetramethyl 1,6-diazacycl[3,3]azine-2,3,4,5-tetracarboxylate (VIb), as green needles ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$), mp 248—249°. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$: C, 53.87; H, 3.77; N, 10.47. Found: C, 53.62; H, 3.69; N, 10.50. Mass Spectrum m/e : 401 (M^+). IR (KBr) cm^{-1} : 1760, 1730, 1710 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 262 (4.28), 286 (4.28), 364 (4.31), 437 (4.13). NMR (CDCl_3) δ : 3.59 (6H, singlet, $(\text{OMe})_2$), 3.80 (6H, singlet, $(\text{OMe})_2$), 5.95 (2H, doublet, $J=8$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$ and $\text{C}_9\text{-H}$), 6.98 (1H, triplet, $J=8$ Hz, $\text{C}_8\text{-H}$).

Further works on the degradation of VI and the synthesis of the parent compound are in progress.

Faculty of Pharmaceutical Science,
Nagasaki University,
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki

Received March 19, 1975

KEIJI KURATA
MIWAKO MATSUO
HIROYOSHI AWAYA
YOSHINORI TOMINAGA
YOSHIRO MATSUDA
GORO KOBAYASHI

7) Due to insufficient solubility of this compound, ϵ could not be determined.

[Chem. Pharm. Bull.
23(7)1630—1632(1975)]

UDC 547.91.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Dennstaedtia scabra* (WALL.) MOORE¹⁾

Im Zusammenhang mit der chemotaxonomischen Studien der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*) konnten aus den oberiridischen Teilen von *Dennstaedtia scabra* (WALL.) MOORE neben dem bereits bekannten Pterosin A zwei Glieder der Pterosin A-Reihe, nämlich 4-Hydroxy-Pterosin A (II) und Pterosin V (III) isoliert und deren Strukturen aufgeklärt werden. Ausserdem konnten Pterosin K (VI) und F (VII) durch eine GC-MS-Analyse identifiziert werden.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*), wurde *Dennstaedtia scabra* (WALL.) MOORE (Jap. Name: Kobanoishikaguma, Fundort: Owase/Mie-Präfektur, Sammelzeit: Juli, 1973) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberiridischen Teile dieser Pflanzen wurden mit Methanol extrahiert, der Rückstand des Extrakts in Wasser suspendiert und nach einander mit CHCl_3 , Essigsäureäthylester und *n*-Butanol ausgeschüttelt. Die jeden Phasen wurden zuerst mit Aktivkohle behandelt und durch anschliessende präparative Dünnschichtschromatographie an Kiesel-Gel gereinigt. Aus der CHCl_3 und Essigsäureäthylester Phasen wurden neben Pterosin A(I)²⁾ zwei Glieder der Pterosin A-Reihe, II und III in geringer Menge isoliert.

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen VII Mitteil., VI Mitteil.: T. Murakami, T. Satake, und C.M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 936 (1975).
- 2) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1491 (1971); **22** 723 (1974).