

Robert Fuks und Heinz Günter Viehe\*)

Heterosubstituierte Acetylene, XXVI<sup>1)</sup>

## Inamin-Addition an Imine: Ringerweiterung von Heterocyclen um zwei Kohlenstoffatome

Aus der Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 23. Juni 1969)



Während die Addition acyclischer Imine an Inamine stereoselektiv zu *cis*-Derivaten von Acrylamidinen führt, liefern cyclische Imine entsprechend Ringerweiterungsprodukte. So entstehen aus Indoleninen Benzazepin-Derivate (Ringerweiterung von 5 auf 7 Glieder) und aus Dihydroisochinolin ein Benzazocin-Derivat (Ringerweiterung von 6 auf 8 Glieder). Im letzten Fall läßt sich das zum späteren Achtring valenzisomere primäre Cycloaddukt durch Hydrolyse ohne Ringöffnung nachweisen.

Heterosubstituted Acetylenes, XXVI<sup>1)</sup>

Ynamine Additions to Imines: Ring Extension of Heterocycles by two Carbon Atoms

Whereas the addition of acyclic imines to ynamines gives stereoselectively *cis*-acrylamidines, the cyclic imines yield by the same reaction type a two carbon atom ring extension of the heterocycle. So, from indolenines, benzazepines are obtained (ring extension from a five to a seven membered ring) and from 3,4-dihydroisoquinoline, 3-benzazocine is isolated (ring extension from a six to an eight membered ring). In that last case, the primary unstable cyclo adduct which rearranges into the eight membered ring, can be trapped by its hydrolysis product without ring opening.



Die vorstehend beschriebene Addition von Inaminen an Carbonylverbindungen<sup>1)</sup> läßt sich auf deren Imine<sup>2)</sup> übertragen. Die Bildung der Acrylamidine läuft über primäre  $\Delta^2$ -Azetine<sup>3)</sup> und deren Valenzisomerisierung ab, wie im folgenden begründet werden soll.

\*) Neue Adresse: Univ. Löwen, 96, Naamsestraat, Leuven, Belgien.

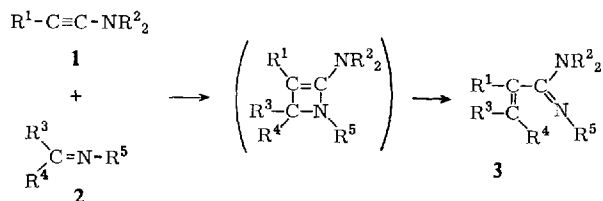
1) XXV. Mittel.: R. Fuks und H. G. Viehe, Chem. Ber. 103, 564 (1970), vorstehend.

2) R. Fuks, R. Buijle und H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 594 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 585 (1966).

3) F. Effenberger und R. Maier, Angew. Chem. 78, 389 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 416 (1966), haben in anderem Zusammenhang eine Verbindung als 1,2-Dihydroazet formuliert, der auf Grund unserer hier mitgeteilten Erfahrungen die valenzisomere Acrylamidinstruktur zukommen dürfte. Auch die mitgeteilten Kernresonanzmessungen der beiden Ring-H-Atome mit einer für eine cyclische Verbindung viel zu hohen Kopplungskonstante, die aber für eine olefinische *trans*-Anordnung erwartet werden kann<sup>4)</sup>, sprechen für die valenzisomere offene Struktur. Ähnliches gilt für eine Patentbehauptung. Union Carbide Corp. C. A. 64, P 19630 f (1966).

4) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 2, S. 727, Pergamon Press 1966; H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron [London] 23, 173, 187 (1967).

## Inamin-Addition an acyclische Imine 2



Die in Tab. 1 zusammengefaßten Reaktionen werden durch Kochen der Inamine **1** und der Imine **2** in Äther- oder Benzollösung mit meist etwa 5 Mol-% Bortrifluorid bis zum Verschwinden der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dehnschwingung im IR-Spektrum durchgeführt. Auch die unkatalysierte Addition gelingt gelegentlich bei etwa  $150^\circ$  im Bombenrohr. Stereoselektiv wird jeweils dasjenige Isomere (**3a, b, d, g** und **i**) gebildet, welches den Inamin-Substituenten  $\text{R}^1$  und den größeren der Imin-C-Substituenten  $\text{R}^3$  *cis*-ständig hat ( $\text{R}^3 > \text{R}^4$ ).

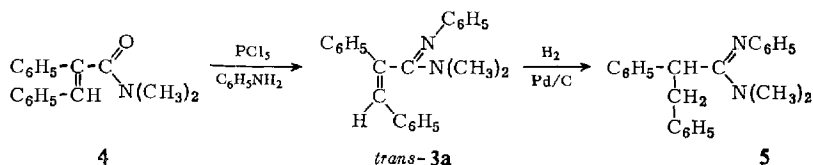
Tab. 1. Darstellung von Acrylamidinen **3**

3	Inamine 1	Imine 2	% Ausb.	Isomerenverhältnis
a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$	43	nur <i>cis</i>
b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N-}[\text{CH}_2]_3\text{-CH}_3$	70	nur <i>cis</i>
c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_3$	54	85% <i>cis</i> , 15% <i>trans</i>
d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N-}[\text{CH}_2]_3\text{-CH}_3$	65	<i>cis</i>
e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_3$	47	Isomerengemisch 85% <i>cis</i> , 15% <i>trans</i>
f	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	45	
g	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{NC}_6\text{H}_5$	39	nur ein Isomeres
h	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$	30	Isomerengemisch 70% : 30%
i	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$	15	nur ein Isomeres

Die Konfigurationszuordnung der Acrylamidine **3a–e** mit Stilbenstruktur erfolgt durch die UV- und NMR-Spektren und deren Vergleich mit den vorstehend<sup>1)</sup> durch Synthese strukturgesicherten Acrylamiden. Auch bei den Acrylamidinen **3** haben die *trans*-Isomeren die längstwelligen UV-Absorptionsmaxima, während im NMR-Spektrum die *cis*-Isomeren jeweils den höheren  $\tau$ -Wert haben (Tab. 2). Für die Acrylamidine **3g–i** wird analog ohne Beweis die *cis*-Struktur angenommen.

Auch das reaktive *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin läßt sich mit Phenylaminam in kondensieren (**3g**), *N,N,N'*-trisubstituierte Benzamidine dagegen nicht.

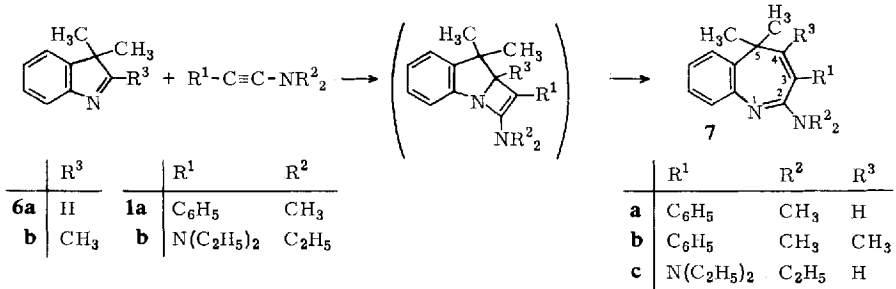
Das Amidin *trans*-**3a** läßt sich aus dem zugehörigen Acrylamid **4** gewinnen. Die anderen Verbindungen **3b–i** (Tab. 1) wurden, gestützt auf Analysen und Spektralwerte, analog formuliert. Durch katalytische Hydrierung von **3a** erhält man **5**.





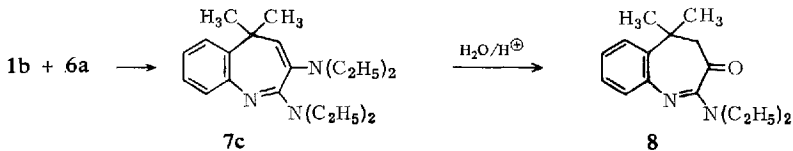
Die *cis*-Isomerenbildung erfolgt vermutlich ähnlich wie bei den Carbonyl-Additionen kinetisch gesteuert über ein intermediäres  $\Delta^2$ -Azetin und dessen stereospezifische Valenzisomerisierung. Daß die *trans*-Isomeren thermodynamisch begünstigt sind, läßt sich aus den im Versuchsteil beschriebenen Isomerisierungsversuchen erkennen.

### Inamin-Addition an Indolenine 6

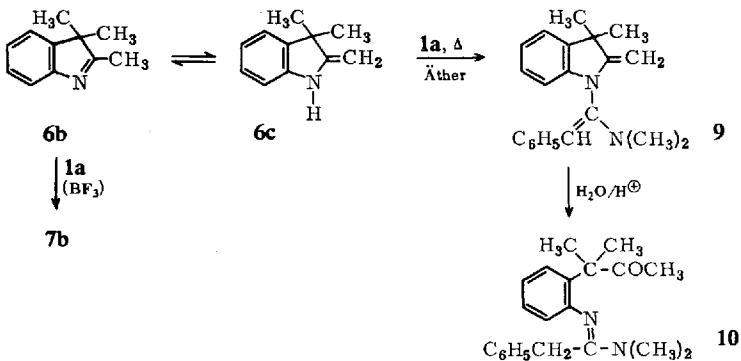


Die Addition des 3,3-Dimethyl-indolenins (**6a**) an Dimethylamino-phenyl-acetylen (**1a**) liefert in hoher Ausbeute das Benzazepin-Derivat **7a**, dessen Strukturzuordnung im Versuchsteil beschrieben ist.

Auch Bis-diäthylamino-acetylen (**1b**) addiert an **6a** zum Benzazepin-Derivat **7c**, dessen Hydrolyse das zugehörige Benzazepinon **8** liefert:

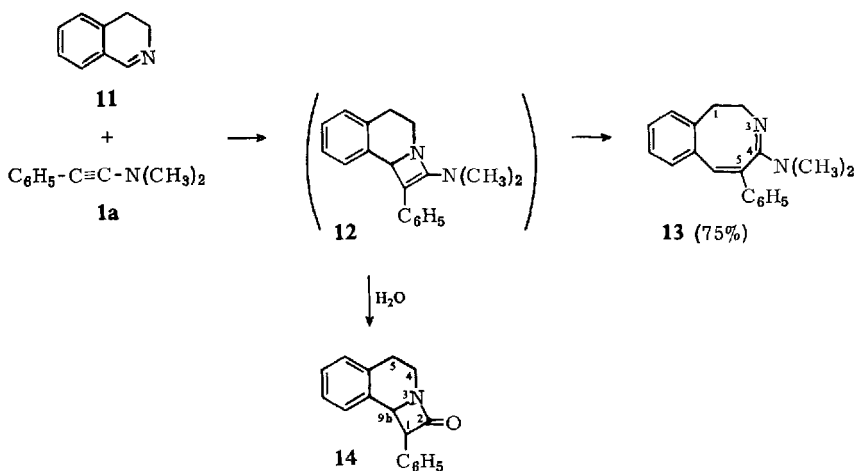


Aus **1a** und 2,3,3-Trimethyl-indolenin (**6b**) entsteht das erwartete Benzazepin-Derivat **7b** und daneben das Enamin **9**, das leicht zum ringoffenen Amidin **10** hydrolysiert. **9** dürfte aus dem Enamin-Tautomeren **6c** folgendermaßen entstanden sein:



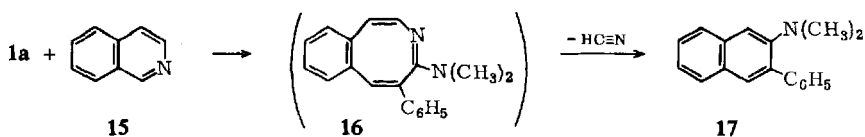
**6b** reagiert in 4 Tagen mit **1a** ohne BF<sub>3</sub>-Zusatz in siedendem Äther zu **9** ohne **7b**.

## Inamin-Addition an 3,4-Dihydro-isochinolin (11)



Aus **11** und **1a** entsteht in Äther bei  $\text{BF}_3$ -Katalyse als erwartetes Ringerweiterungsprodukt das 4-Dimethylamino-5-phenyl-1,2-dihydro-3-benzazocin (**13**), daneben ein Hydrolyseprodukt, dessen Carbonylbande bei  $1770/\text{cm}$  (in  $\text{CCl}_4$ )<sup>5)</sup> sowie alle weiteren Daten auf ein tricyclisches  $\beta$ -Lactam **14** hinweisen. Setzt man dem Reaktionsgemisch aus **1a** und **11** von Anfang an 1 Moläquiv. Wasser zu, so entsteht **14**, aber nicht mehr **13**. Wir erklären die Bildung von **14** als direktes Hydrolyseprodukt des selbst nicht faßbaren intermediären Azetins (**12**).

Überraschenderweise reagiert Isochinolin (**15**) mit **1a** statt zum Azacyclooctatetraen-Derivat (**16**) (vermutlich unter  $\text{HC}\equiv\text{N}$ -Abspaltung) zum Naphthalinderivat **17**<sup>6)</sup>.



5) Siehe *J. Bellamy*, *IR Spectra of Complex Molecules*, S. 214, Methuen Co. Ltd. 1962 und *B. J. Nicolaus, E. Bellasis, G. Pagani, L. Mamani und E. Testa*, *Helv. chim. Acta* **48**, 1867 (1965).

6) *N. L. Allinger, W. Szkrybalo und M. A. DaRooge*, *J. org. Chemistry* **28**, 3008 (1963), haben eine ähnliche Fragmentierung des Dibenzo[eg][1.4]-diazocins mitgeteilt. — Eine diskutierbare Diels-Alder-Synthese von **1a** mit nachfolgender  $\text{HCN}$ -Abspaltung ist unwahrscheinlich.

## Beschreibung der Versuche

Für die Ausführung der Analysen danken wir Herrn *F. Goes* und Mitarbeitern, für die Messungen der IR- und UV-Spektren Fräulein *C. Moons* und Fräulein *C. de Meeus*, für die Gaschromatographie Herrn Dr. *C. Moussebois* und Mitarbeitern. Wir danken besonders für die NMR-Messungen durch die Herren Dr. *J. F. M. Oth*, *R. Merényi* und Mitarbeiter.

*Allgemeine Methode für die Synthese von Acrylamidinen (3) aus nichtcyclischen Iminen 2 und Inaminen 1*

*Methode 1:* Eine Ätherlösung (10 ccm) des *Imins* (0.02 Mol) und des *Inamins* (0.02 Mol) wird mit 5 Mol-% *BF<sub>3</sub>-Ätherat* (0.14 ccm) unter Rückfluß gehalten, solange die Ausgangsverbindungen durch ihre IR-Dehnfrequenzen bei  $4.55 \mu$  (2200/cm) (C=C) und  $6.1 \mu$  (1640/cm) (C=N) nachweisbar sind. Die normalerweise dunkelrote Lösung verdünnt man mit Äther, filtriert, dampft ein und destilliert i. Vak. im Kugelrohr.

*Methode 2:* Wie Methode 1, aber in Benzol statt Äther.

*Methode 3:* Ohne Katalysator werden äquimolare Mengen in einem geschlossenen Rohr bei 150° erwärmt. Aufarbeitung durch Vakuumdestillation.

*cis-2.3-Diphenyl-N,N-dimethyl-N'-phenyl-acrylamidin (cis-3a):* Nach Methode 1, 24 Stdn. Rückfluß. Bis 120°/0.2 Torr destilliert Benzalanilin (45% wiedergewonnen), bei 150–170°/0.2 Torr mit 43% Ausb. ein gelbes Öl, aus Hexan Schmp. 87–88°.

Nach Methode 2 gleiche Ausbeute nach 1 Stde. Rückfluß.

*trans-2.3-Diphenyl-N,N-dimethyl-N'-phenyl-acrylamidin (trans-3a):* *cis-3a* wird in 6*n* HCl gelöst und danach mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der zunächst ölige Rückstand kristallisiert mit Hexan, Schmp. 114–115°.

*cis-2.3-Diphenyl-N,N-dimethyl-N'-butyl-acrylamidin (cis-3b):* Nach Methode 1 sind 12 Stdn. Kochen erforderlich. Die Destillation bis 115°/0.05 Torr liefert 30% Benzalbutylamin zurück. Als 2. Fraktion destilliert bei 120–135°/0.05 Torr ein hellgelbes Öl, bei erneuter Destillation Sdp.<sub>0.05</sub> 128–132°, Ausb. 70%.

*trans-2.3-Diphenyl-N,N-dimethyl-N'-butyl-acrylamidin (trans-3b):* Wie oben aus der *cis*-Verbindung, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 130–135°.

*cis-2.3-Diphenyl-N,N,N'-trimethyl-acrylamidin (cis-3c):* Nach Methode 1, 20 Stdn. Kochen. 31% Benzalmethylamin destillieren bis 110°/0.2 Torr. Die 2. Fraktion vom Sdp.<sub>0.2</sub> 125 bis 150° besteht dem NMR-Spektrum zufolge aus einem Ölgemisch von 85% *cis*- und 15% *trans*-Verbindung. Nach 3 wöchigem Stehenlassen kristallisiert die *cis*-Verbindung aus Petroläther (40–60°), Schmp. 68°. Aus den Mutterlaugen kristallisiert *trans-3c*, Schmp. 104° aus Petroläther (60–80°).

*cis-2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-N,N-dimethyl-N'-butyl-acrylamidin (cis-3d):* Nach Methode 1 sind 20 Stdn. Rückfluß erforderlich. Destillation bis 125°/0.2 Torr liefert 30% [4-Methoxy-benzal]-butylamin zurück. Die 2. Fraktion vom Sdp.<sub>0.1</sub> 150–170°, redestilliert Sdp.<sub>0.1</sub> 160–165°, besteht aus reinem *cis-3d* als gelbes, dickes Öl. Bei einer Wiederholung fand man im NMR-Spektrum 70% *cis*- und 30% *trans*-Isomeres.

*2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-N,N,N'-trimethyl-acrylamidin (3e):* Methode 1, 18 Stdn. Kochen erforderlich. Bis 120°/0.1 Torr erhält man 35% [4-Methoxy-benzal]-methylamin; bei 160–180°/0.1 Torr ein öliges Gemisch aus 85% *cis*- und 15% *trans-3e*. Bei erneuter Destillation (Sdp.<sub>0.1</sub> 165–170°) änderte sich das Isomerenverhältnis nicht.

*2-Phenyl-N,N-dimethyl-N'-tert.-butyl-acrylamidin (3f)*: Mit Methode 1 ist nach 2 Tagen Kochen die Reaktion noch nicht vollständig. Darum wird nach Methode 3 2 Stdn. auf 150° erwärmt. Destillation bei 70–80°/0.2 Torr ergibt 44% *Acrylamidin 3f*; erneute Destillation Sdp.<sub>0.2</sub> 78–80°. Klare, farblose Flüssigkeit.

*3-Dimethylamino-2-phenyl-N,N-dimethyl-N'-phenyl-acrylamidin (3g)*: Methode 1, 24 Stdn. Kochen erforderlich. Bis 150°/15 Torr 55% unumgesetztes *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin; bei 140–180°/0.1 Torr gelbes Öl, welches aus Methanol kristallisiert. Schmp. 120°, Ausb. 39%.

*2-tert.-Butyl-3-phenyl-N,N-dimethyl-N'-phenyl-acrylamidin (3h)*: Methode 2, 24 Stdn. Kochen erforderlich. Bis 125°/0.1 Torr werden 55% Benzalanilin wiedergewonnen, bei 140 bis 170°/0.1 Torr ein Öl als 70:30-Isomerenmisch erhalten. Bei erneuter Destillation (Sdp.<sub>0.1</sub> 143–147°) änderte sich das Isomerenverhältnis nicht.

*2-Methyl-3-phenyl-N,N-diäthyl-N'-phenyl-acrylamidin (3i)*: Nach Methode 1 und 20 Stdn. Kochen werden beim Sdp.<sub>0.1</sub> 120° 80% unumgesetztes Benzalanilin zurückgewonnen. Die 2. Fraktion (125–140°/0.1 Torr) kristallisiert aus Petroläther (40–60°), Ausb. 15%.

*2,3-Diphenyl-N,N-dimethyl-N'-phenyl-acrylamidin (3a)* aus *2,3-Diphenyl-N,N-dimethyl-acrylamid (4)*<sup>7)</sup>: 0.251 g (0.01 Mol) *cis-4*<sup>1)</sup>, 0.093 g *Anilin* und 0.3 g *Phosphorpentachlorid* werden in 3 ccm Chloroform während 3 Stdn. in Rückfluß gehalten, dann wird Äther zugesetzt, mit Wasser neutral gewaschen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und i. Hochvak. destilliert: Sdp.<sub>0.2</sub> 140–160°, aus Petroläther 0.145 g Ausgangsmaterial 4. Die wäbr. Phase wird mit Natriumhydroxid alkalisch gestellt und mit Äther ausgezogen, der Äther nach dem Trocknen eingedampft und i. Hochvak. destilliert: 0.17 g vom Sdp.<sub>0.2</sub> 135–170°, aus Petroläther (60–80°) 28 mg mit Schmp. und Misch-Schmp. 114°, identisch mit *trans-3a* (IR- und UV-Spektren).

*Hydrierung des Acrylamidins 3a (cis oder trans)*: 0.113 g **3a** in 4 ccm absol. Äthanol werden bei Raumtemperatur unter Normaldruck mit 0.07 g 5proz. Palladiumkohle hydriert, Wasserstoffaufnahme 1 Moläquiv. Nach Filtrieren und Eindampfen kristallisiert aus Petroläther (60–80°) reines **5** vom Schmp. 82–83°, 0.91 g, Ausb. 81%.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (328.4) Ber. C 84.11 H 7.39 N 8.53

Gef. C 83.97 H 7.47 N 8.50 Mol.-Gew. 325 (osmometr. in Benzol)

UV (Hexan): λ<sub>max</sub> (ε · 10<sup>-3</sup>) Schulter 280 mμ (6.3), 243 (17.6).

*2-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-phenyl-5H-1-benzazepin (7a)*: Ein Gemisch von 2.9 g *Dimethylamino-phenyl-acetylen (1a)* und 2.9 g *3,3-Dimethyl-indolenin (6a)*<sup>8)</sup> wird in 10 ccm Äther rückflußgekocht und tropfenweise mit 0.14 ccm *Bortrifluorid-ätherat* (6 Mol-%) versetzt. Nach der exothermen Reaktion wird weitere 6 Stdn. gekocht, eingedampft und aus Äthanol kristallisiert: 4.5 g (78%) **7a**, Schmp. 142°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (290.4) Ber. C 82.71 H 7.64 N 9.65

Gef. C 82.14 H 7.50 N 9.82 Mol.-Gew. 285.5 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 6.1, 6.34, 6.4 μ (1640, 1580, 1560/cm).

UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (ε) 240 (19700), 305 mμ (8100).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.8 [9] m; 3.92 [1] s; 7.1 [6] s; 8.35 [3] s; 8.83 [3] s.

Das Hydrochlorid ist hygroskopisch und wird nicht weiter untersucht.

<sup>7)</sup> Nach *H. G. Mandel* und *A. J. Hill*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3978 (1964).

<sup>8)</sup> *K. Brunner*, *Mh. Chem.* **16**, 850 (1895); *H. Leuchs*, *A. Heller* und *A. Hoffmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 871 (1929); *H. Adkins* und *E. Burks*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 417 (1948). Anstelle des monomeren 3,3-Dimethyl-indolenins kann mit gleichen Ausbeuten auch dessen Trimeres verwendet werden.

2-Dimethylamino-4.5.5-trimethyl-3-phenyl-5H-1-benzazepin (**7b**) und  $\beta$ -Dimethylamino- $\beta$ -[3.3-dimethyl-2-methylen-indoliny-(1)]-styrol (**9**): 3.85 g (26.5 mMol) Dimethylamino-phenylacetylen (**1a**) und 4.2 g (26.5 mMol) 2.3.3-Trimethyl-indolenin (**6b**)<sup>9)</sup> werden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet: 3.6 g farbloses **7b**, Schmp. 138°. Die äthanolische Mutterlauge wird eingedampft und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert. Aus der Fraktion 115 bis 150°/0.3 Torr (2.4 g) kristallisieren mit Äthanol noch 1.6 g **7b**, Gesamtausb. 65%.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (304.4) Ber. C 82.85 H 7.95 N 9.21

Gef. C 83.00 H 7.87 N 9.55 Mol.-Gew. 306.3 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 6.18, 6.25, 6.30, 6.43  $\mu$  (1620, 1600, 1590, 1555/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 310 (8100), 240 m $\mu$  (16650).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau \sim 2.8$  [9] m; 7.18 [6] s; 8.26 [3] s; 8.33 [3] s; 8.76 [3] s.

Das Hydrochlorid von **7b** wird aus einem Äthanol/Aceton/Äther-Gemisch umkristallisiert: hygroskopische, farblose Nadeln, Schmp. 245–248°.

Die äthanol. Mutterlauge von **7b** wird wieder eingedampft und bei 122–128°/0.3 Torr (Luftbadtemperatur) destilliert. Das Produkt (0.2 g) besteht aus 8% **7b** und 92% eines Isomeren **9**, welches beim Stehenlassen rot wird.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (304.4) Ber. C 82.85 H 7.95 N 9.21

Gef. C 82.23 H 7.92 N 9.31 Mol.-Gew. 285 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 6.04, 6.14 (s), Dublett bei 6.22 und 6.27  $\mu$  (1655, 1630, 1610, 1595/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 295 (22100), 271 m $\mu$  (29800).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau \sim 3$  [9] m; 4.63 [1] s; 5.87 [1] d ( $J \approx 1.2$  Hz); 6.08 [1] d ( $J \approx 1.2$  Hz); 7.44 [6] s; 8.62 [3] s; 8.67 [3] s.

Wenn die Reaktion ohne Katalysator 4 Tage unter Rückfluß durchgeführt wird, bildet sich kein Benzazepin **7b**. Durch Vakuumdestillation erhält man öliges **9** neben Ausgangsmaterial.

*Hydrolyse von 9*: **9** wird 30 Min. lang im Wasserbad mit 16proz. Salzsäure erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die saure, wäßr. Phase wird neutralisiert und mit Äther extrahiert, dessen Rückstand aus Petroläther kam: farblose Platten von *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*o*-( $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -acetyl-äthyl)-phenyl]-phenylacetamidin (**10**), Schmp. 95°.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (322.4) Ber. C 78.22 H 8.13 N 8.69

Gef. C 77.96 H 8.28 N 8.66 Mol.-Gew. 316.6 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 5.88, 6.22, 6.31 und 6.38  $\mu$  (1700, 1610, 1585, 1565/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 249 m $\mu$  (10640).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau \sim 3$  [9] m; 6.35 [2] s; 7.08 [6] s; 7.93 [3] s; 8.63 [6] s.

2.3-Bis-diäthylamino-5.5-dimethyl-5H-1-benzazepin (**7c**): Zu 1.68 g (0.1 Mol) *Bis*-diäthylamino-acetylen (**1b**) und 1.45 g (0.01 Mol) 3.3-Dimethyl-indolenin (**6a**)<sup>8)</sup> in 10 ccm Benzol tropft man 0.07 ccm (0.5 Mol-%) Bortrifluorid-ätherat und hält 24 Stdn. unter Rückfluß. Nach Einengen filtriert man 0.5 g **6a** ab. Der ölige Lösungsrückstand destilliert bei 100–115°/0.2 Torr. Aus Äthanol 0.8 g **7c**, Schmp. 81°, Ausb. 26%.

C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> (313.4) Ber. C 76.62 H 9.97 N 13.41

Gef. C 76.56 H 9.83 N 13.31 Mol.-Gew. 306.4 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 6.17, 6.28, 6.37, 6.43  $\mu$  (1620, 1590, 1570, 1555/cm).

<sup>9)</sup> G. Plancher, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1488 (1898).



UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 305 (10900), 268 (11200), 247  $m\mu$  (12500).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau \sim 2.9$  [4] m; 5.04 [1] s; 6.48 [4] q; 7.15 und 7.24 [4] q; 8.47 [3] s; 8.78 [6] t; 8.84 [3] s; 9.22 [6] t.

*Hydrolyse von 7c*: 0.11 g **7c** werden wie bei **9** hydrolysiert (24 Stdn.) und aufgearbeitet. Das Gaschromatogramm des Kristallgemischs zeigt 65% Hydrolyseprodukt und 35% Ausgangsmaterial. Nach zwei Kristallisationen aus Äthanol farblose Nadeln von 2-Diäthylamino-3-oxo-5.5-dimethyl-4.5-dihydro-3H-1-benzazepin (**8**), Schmp. 105°.

$C_{16}H_{22}N_2O$  (258.3) Ber. C 74.38 H 8.59 N 10.85

Gef. C 74.24 H 8.52 N 10.79 Mol.-Gew. 250.9 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 5.89, 6.22, 6.30, 6.39  $\mu$  (1698, 1608, 1587, 1565/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 264  $m\mu$  (15100).

4-Dimethylamino-5-phenyl-1.2-dihydro-3-benzazocin (**13**) und 2-Oxo-1-phenyl-1.4.5.9b-tetrahydro-2H-azeto[2.1-a]isochinolin (**14**): 1.60 g (0.011 Mol) Dimethylamino-phenyl-acetylen (**1a**) und 1.30 g (0.01 Mol) 3.4-Dihydro-isochinolin (**11**)<sup>10)</sup> werden in 10 ccm Benzol gekocht, mit 0.07 ccm (0.05 Mol-%) Bortrifluorid-ätherat versetzt und 45 Min. weitererwärmt. Danach wird abgekühlt, verdünnt und mit 2n HCl extrahiert. Dieser Extrakt wird nach der Neutralisation mit Benzol ausgewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und eingedampft: 2.10 g (75%) fast reines **13** vom Schmp. 126–128°. Aus Aceton bei –25°, Schmp. 130°.

$C_{19}H_{20}N_2$  (276.4) Ber. C 82.54 H 7.29 N 10.14

Gef. C 82.27 H 7.50 N 10.05 Mol.-Gew. 275.4 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr):  $\nu_{C-N}$  6.21  $\mu$  (1510/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 266  $m\mu$  (15700).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau \sim 2.6$  [5] m; 2.73 [1] s; 2.87 [4] m; 6.2 [2] m; 6.85 [2] m; 7.37 [6] s.

Das Hydrochlorid erhält man aus **13** in Benzol mit absol. äther. HCl; Schmp. 254–256° (Äthanol/Aceton/Äther).

$C_{19}H_{21}N_2]Cl$  (312.8) Ber. C 72.96 H 6.76 Cl 11.34 N 8.96

Gef. C 72.78 H 6.73 Cl 11.49 N 9.07

Mol.-Gew. 324 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 6.09, 6.17  $\mu$  (Schulter) (1640, 1620/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 271 (15000), 240  $m\mu$  (14300).

Die erste Benzollösung ergibt nach dem Trocknen und Eindampfen 0.41 g roten Rückstand, der aus Äthanol kristallisiert. Nach drei Umkristallisationen werden 50 mg **14** erhalten, farblose Schuppen, Schmp. 112.5°.

$C_{17}H_{15}NO$  (250.3) Ber. C 81.56 H 6.05 N 5.60 O 6.39

Gef. C 81.74 H 6.11 N 5.61 O 6.67

Mol.-Gew. 253 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 5.76  $\mu$  (1740/cm); IR ( $CCl_4$ ): 5.65  $\mu$  (1770/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 250 (640), 265 (670), 273  $m\mu$  (460).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  2.6 [5] m; 2.75 [4] m; 5.47 [1] m; 5.85 [1] d; 6.05 [1] m;  $\sim 7.0$  [3] m.

*Reaktion von 1a mit 11 in Gegenwart von Wasser*: 1.6 g **1a** (0.01 Mol), 1.3 g **11** (0.01 Mol) und 0.18 g Wasser (0.01 Mol) in 10 ccm Benzol werden zum Sieden erhitzt und dann mit 0.07 ccm  $BF_3$ -Ätherat (0.5 Mol-%) versetzt. Nach 45 Min. wird wie oben aufgearbeitet. Die neutrale Benzollösung gibt von 1.2 g rötlichen Rückstand. Durch Kugelrohrdestillation bei 60–90°/0.2 Torr wird 0.2 g (12%) reines N,N-Dimethyl-phenylacetamid erhalten. Der Destil-

<sup>10)</sup> E. Schmitz, Chem. Ber. **91**, 1133 (1958).

lationsrückstand kristallisiert bei Alkoholzugabe, nach zwei Umkristallisationen werden 0.6 g (24%) reines **14** erhalten, Schmp. 112.5°. Als basische Fraktion werden 1.8 g eines hellgelben Öls erhalten, das frei von **13** ist. Dünnschichtchromatographisch zeigen sich vier Komponenten, die nicht weiter untersucht wurden.

*3-Dimethylamino-2-phenyl-naphthalin (17)*: 2.9 g (0.02 Mol) *Dimethylamino-phenyl-acetylen (1a)*, 2.7 g (0.02 Mol) *Isochinolin (15)* und 0.14 ccm *Bortrifluorid-ätherat (5 Mol-%)* werden drei Tage in 10 ccm Äther gekocht. Man dampft ein und fraktioniert i. Hochvak.: 1 g Ausgangsmaterial **15**, Sdp<sub>0.01</sub> 80–120°. Die zweite ölige Fraktion von 140–160°/0.1 Torr (0.9 g) kristallisiert aus Äthanol in gelben Nadeln vom Schmp. 106°, Ausb. 18% **17**.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N (247.3) Ber. C 87.42 H 6.93 N 5.66

Gef. C 87.13 H 7.05 N 5.63 Mol.-Gew. 249.1 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 6.14  $\mu$  (1630/cm).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 318 (168), 272 (6620), 227 m $\mu$  (75900).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.2–2.9 [11] m; 7.44 [6] s.

[240/69]