

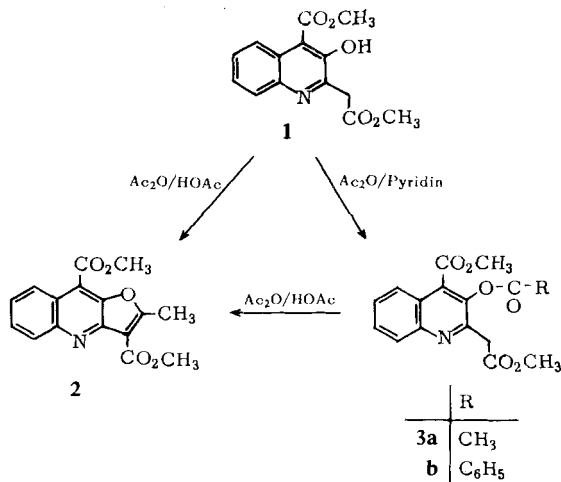
Ekkehard Winterfeldt

Notiz zur Bildung von Furochinolinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Hannover

(Eingegangen am 2. November 1970)

Kürzlich berichteten wir¹⁾ über die durch Acetanhydrid ausgelöste Cyclisierung des Chinolinderivates **1** zum Furochinolin **2**. Die Tatsache, daß wir und andere²⁾ bei der weiteren Verfolgung der Reaktion schwankende und teilweise nicht akzeptable Ausbeuten erhielten, löste eine nähere Untersuchung aus.



Es war gefunden worden, daß **3a** beim Erhitzen in reinem Acetanhydrid nicht in **2** übergeht, worauf **3a** als Zwischenprodukt ausgeschlossen worden war. Inzwischen hat sich aber gezeigt, daß die Bildung von **2** durch Protonen katalysiert wird. Bei der Acetylierung von **1** in reinem Acetanhydrid bildet sich Essigsäure, die diese Rolle übernimmt und zur Bildung von **2** führt.

Mit Pyridin und Acetanhydrid bleibt erwartungsgemäß die Reaktion auf der Stufe von **3a** stehen, das durch weiteres Erhitzen mit reinem Acetanhydrid nicht verändert wird. Kocht man jedoch **3a** in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid unter Rückfluß, so geht es glatt in das Furochinolin **2** über. Damit ist gezeigt, daß in Gegenwart von Protonen **3a** glatt in **2** überführbar ist. Wendet man diese Bedingungen auch bei der direkten Cyclisierung von **1** an, so wird **2** in reproduzierbaren Ausbeuten von 76–80% erhalten. Abschließend sei erwähnt, daß auch andere *O*-Acyllderivate, so z. B. das Benzoat **3b**, beim Erhitzen in Acetanhydrid/Eisessig als einziges Cyclisierungsprodukt **2** liefern.

Ob eine Umesterung zu **3a** vorgeschaltet ist oder ob eine primäre Acylierung der CH₂-Gruppe die Reaktion auslöst, kann z. Zt. nicht beantwortet werden.

¹⁾ E. Winterfeldt und J. M. Nelke, Chem. Ber. 103, 1183 (1970).

²⁾ Privatmittel. Dr. H. König, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

3-Benzoyloxy-2-methoxycarbonylmethyl-4-methoxycarbonyl-chinolin (3b): Die Lösung von 500 mg *3-Hydroxy-2-methoxycarbonylmethyl-4-methoxycarbonyl-chinolin (1)*¹⁾ in 2 ccm *Benzoylchlorid* beließ man 4 Stdn. bei Raumtemperatur, nahm in 20 ccm Methanol auf, versetzte mit 5 ccm *Pyridin* und ließ über Nacht stehen. Nach Eingießen in Wasser extrahierte man mehrfach mit Äther, wusch die Ätherphase mit gesätt. Hydrogencarbonatlösung und mit gesätt. Kaliumchloridlösung, trocknete sie mit Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und erhielt (aus Äther) 520 mg (75%) des *Benzoats 3b* vom Schmp. 91°.

UV: λ_{\max} 241 m μ , 323 (qualitativ).

IR: C=O 1730, Aromat 1500, 1600/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ τ 6.37 (3) s, 6.12 (3) s, —CH₂— 5.85 (2) s, arom. Prot. 1.5—2.5 (9).

C₂₁H₁₇NO₆ (379.3) Ber. C 66.50 H 4.52 N 3.70 Gef. C 66.58 H 4.58 N 3.88

2-Methyl-3.9-bis-methoxycarbonyl-furo[3.2-b]chinolin (2): 200 mg des *Chinolins 3b* erhitzte man in einem Gemisch von 12 ccm *Eisessig* und 6 ccm *Acetanhydrid* 8 Stdn. unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ein, nahm in Methylenchlorid auf, schüttelte mit gesätt. Na₂CO₃-Lösung, trocknete über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand lieferte aus Aceton/Äther 140 mg (88%) des *Furochinolins 2*, nach IR-, UV-, NMR-Spektrum und Schmelzpunkt identisch mit dem bereits beschriebenen¹⁾ Produkt.

Auf die gleiche Weise und mit vergleichbaren Ausbeuten erhielt man **2** auch aus **3a** und aus **1**.

[382/70]