

Reaktionen von Diazoalkanen mit vic. Polycarbonylverbindungen. VI²⁾

Versuche mit Chinisatinen

Bernd Eistert* und Peter Donath¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 23. Januar 1973

Unsubstituiertes Chinisatin (**7a**), dessen 1-Methyl- (**7b**) und 1-Phenyl- (**7c**) und das Benzo[*ij*]chinolizintrion **7d** wurden mit einigen aliphatischen Diazoverbindungen umgesetzt. Es wird angenommen, daß die Reaktionen mit einer Addition (zum Zwitterion **8**) beginnen. Letzteres kann sich durch Prototropie zum Diazoaldol **12** isomerisieren oder unter N₂-Abspaltung in das Epoxid **9** oder das Dioxol **11** umwandeln. Während Epoxide **9** sehr stabil sind, aber mit HCl das 3-Chlor-4-hydroxycarbostyryl **10** liefern, wandelt sich das Dioxol **11** allmählich unter Abspaltung von R'CHO zum *aci*-Reduktion **14** um; mit Säuren erfolgt Ringerweiterung von **12** zu Benzazepin-Derivaten **13**.

Reactions of Diazoalkanes with vic. Polycarbonyl Compounds, VI²⁾

Investigations with Quinisatins

The reaction of unsubstituted quinisatin (**7a**), of the corresponding 1-methyl (**7b**) and 1-phenyl (**7c**) derivatives as well as of the benzo[*ij*]quinolizinetrione **7d** with some aliphatic diazo compounds is investigated. The reactions are believed to start with an addition to yield the zwitter ion **8**. The latter can either isomerize to the diazoaldol **12** by a proton transfer, or eliminate nitrogen to yield the epoxides **9** or the dioxols **11**. The epoxides **9** are very stable but give the 3-chloro-4-hydroxycarbostyryls **10** upon reaction with HCl. The dioxoles **11** however change slowly to the *aci*-reductons **14** by elimination of the corresponding aldehyde R'CHO. Treatment of **12** with acids leads to ring enlargement with formation of benzazepin derivatives **13**.

Aus 1-Phenylchinisatin (**7c**) erhält man mit absol. ätherischer Diazomethanlösung ein relativ stabiles „Diazoaldol“ **12c** (R' = H), das erst bei Zugabe von Methanol unter N₂-Abspaltung Ringerweiterung zu einem Benzazepin **13c** erleidet³⁾. Wir berichten im folgenden ausführlicher über Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit verschiedenen Chinisatinen.

Chinisatine **7** sind aus 4-Hydroxycarbostyrylen **1** vorzüglich auf zwei Wegen erhältlich: Man kann **1** in das 3,3-Dichlorderivat **2** umwandeln⁴⁾, dieses in ein Aminal **3** überführen, es hydrolysieren und das entstandene Hydrat **4** dehydratisieren⁵⁾. Anderer-

¹⁾ Aus der Dissertation P. Donath, Univ. Saarbrücken 1970.

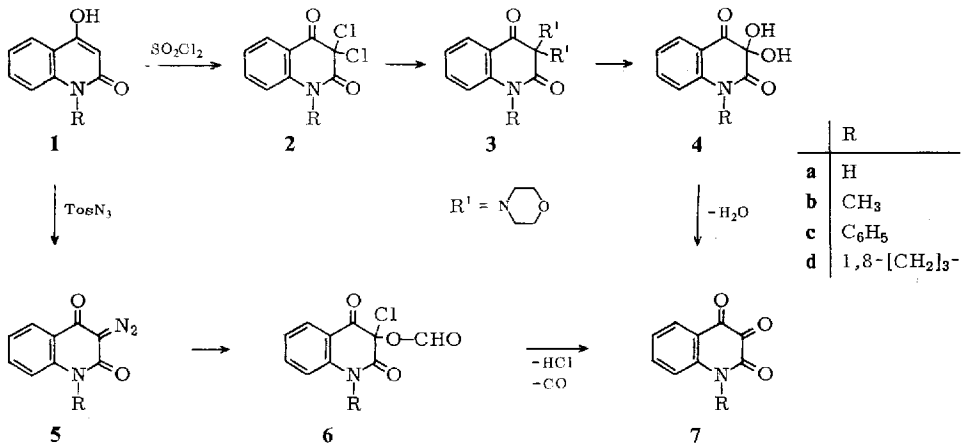
²⁾ V. Mittel.: B. Eistert und O. Grammel, Chem. Ber. **104**, 1942 (1971).

³⁾ B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

⁴⁾ E. Ziegler und H. Junek, Monatsh. Chem. **90**, 762 (1959); E. Ziegler, R. Salvador und Th. Kappe, ebenda **93**, 1376 (1962); H. Wittmann, ebenda **96**, 523 (1965).

⁵⁾ E. Ziegler, E. Lender und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **99**, 990 (1968).

seits kann man aus **1** durch Diazogruppen-Übertragung die Diazoverbindung **5**, daraus mit *tert*-Butylhypochlorit/Ameisensäure die 3-Chlor-3-formyloxyverbindung **6** herstellen und durch Pyrolyse bei ca. 120°C unmittelbar das wasserfreie **7** erhalten⁶⁾. Diese beiden Wege lieferten bei ähnlichem Zeit- und Materialaufwand praktisch gleiche Ausbeuten.



I. Versuche mit unsubstituiertem Chinisatin (**7a**)

Bei der Einwirkung von Diazomethan in Äther oder Tetrahydrofuran auf **7a** erfolgte sofort lebhaftes N₂-Entwicklung, wobei in fast quantitativer Ausbeute das schwerlösliche, relativ hoch schmelzende Epoxid **9a** (R' = H) entstand. Sein IR-Spektrum zeigt Epoxidbanden bei 742, 902 und 1250 cm⁻¹; im NMR-Spektrum (DMSO-D₆) tritt bei δ 3.2 ppm das Protonensignal der CH₂-Gruppe auf, und mit FeCl₃ bleibt jede Farbreaktion aus. Mit äthanolischer HCl-Lösung entstand aus **9a** unter Abspaltung von Formaldehyd das 3-Chlor-4-hydroxycarbostyryl (**10a**), das identisch mit einem aus **2a** erhältlichen Produkt war⁷⁾. Umlagerung von **9a** (R' = H) zum Ringerweiterungsprodukt **13a**, das inzwischen auf anderem Wege erhältlich wurde⁸⁾, erfolgte hier nicht.

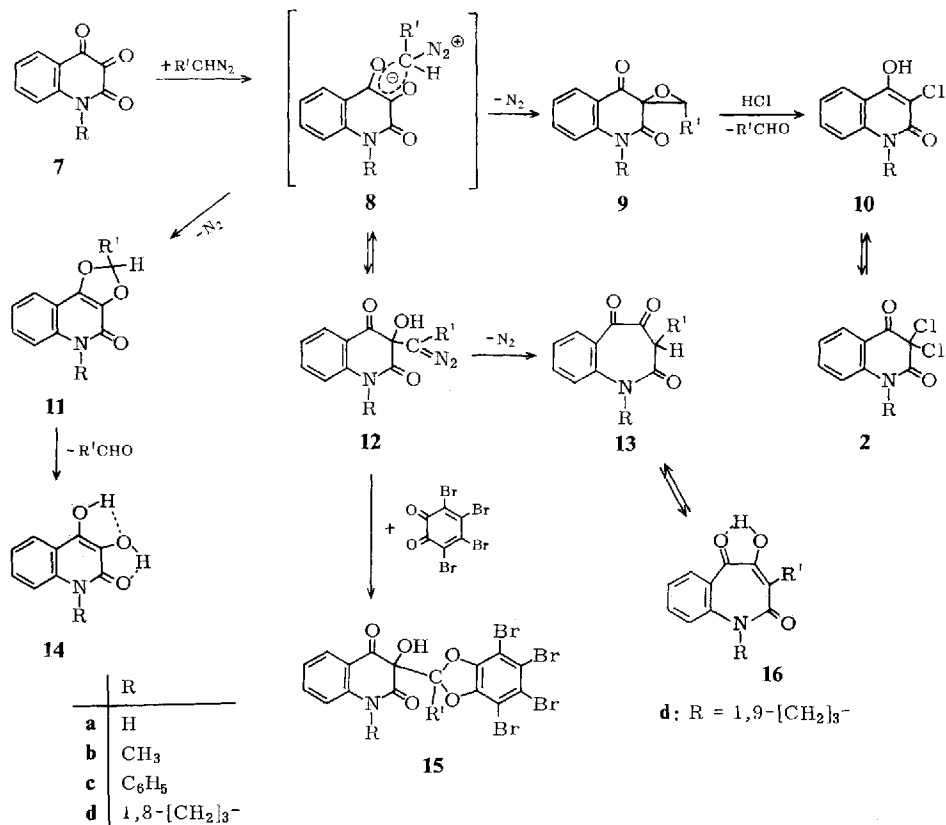
Diazoäthan reagierte mit **7a** weniger lebhaft; die Reproduzierbarkeit der Ausbeuten war auch in absolut-methanolfreier ätherischer Lösung nicht gewährleistet. Bei -15°C in absol. Tetrahydrofuran entstand mit ca. 60% Ausb. das Ringerweiterungsprodukt **13a** bzw. dessen Enolform **16a** (R' = CH₃), die mit methanolischer FeCl₃-Lösung die für cyclische α-Dicarbonylverbindungen typische blaugrüne Farbreaktion gab. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt ein OH-Signal (δ 12.9 ppm) und ein Singulett (2.15 ppm); daneben tritt ein Dublett (1.8 ppm) und ein Quartett (mit Schwerpunkt bei 6.5 ppm, J = 4.5 Hz) auf, womit auch die Ketoform **13a** (R' = CH₃) nachgewiesen ist. Die Flächenintegrale ergeben in CDCl₃ das Keto-Enol-Verhältnis 72:28%.

⁶⁾ M. Regitz und D. Studler, Liebigs Ann. Chem. **684**, 214 (1965); M. Regitz und H. G. Adolph, ebenda **723**, 47 (1969).

⁷⁾ Th. Kappe und E. Ziegler, Monatsh. Chem. **96**, 889 (1965).

⁸⁾ H. W. Moore, H. R. Sheldon und W. Weyler jr., Tetrahedron Lett. **1969**, 1243.

Mit *Diazoessigester* entstand aus **7a** nach längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute das gelbe „Diazoaldol“ **12a** ($R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). Sein IR-Spektrum zeigt Banden bei 3333 (OH), 3135 (NH), 2085 ($\text{N}=\text{N}$) und CO-Banden bei 1712, 1696 und 1682 cm^{-1} .



Rührte man eine Lösung dieses Diazoaldols in absol. Tetrahydrofuran mit wasserfreiem Zinkchlorid, so entstand allmählich unter N_2 -Entwicklung das Ringerweiterungsprodukt **16a** ($R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), das man auch durch Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Suspension des Diazoaldols erhielt. Es zeigte die rotbraune FeCl_3 -Farbreaktion *cis*-enolisierter β -Ketocarbonsäureester. Die enolische OH-Gruppe ließ sich mit Diazomethan methylieren.

Das IR-Spektrum von **16a** ($R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) zeigt folgende Banden (in KBr): 3260 (OH), 2980–3060 (NH); 1724, 1678 und 1662 (CO); 1615 cm^{-1} (C=C), aber keine N_2 -Bande. Das NMR-Spektrum ($\text{DMSO-}D_6$) enthält ein NH-Singulett (δ 11.2 ppm), eine Signalgruppe der aromatischen Protonen (7.1–8.5 ppm), ein CH_3 -Triplet (1.25 ppm) und ein CH_2 -Quadruplett (4.2 ppm; $J = 7\text{ Hz}$). Das enolische OH-Proton tritt wohl deshalb nicht auf, weil es vom Solvens deuteriert wird.

Umsetzungen von **7a** mit Benzoyl- und 4-Methoxybenzoyldiazomethan gelangen bisher nicht.

II. Versuche mit 1-Methylchinisatin (7b)

Bei der Umsetzung von **7b** mit Diazomethan in absol. Äther entstand das Epoxid **9b** ($R' = H$), das in seinem Verhalten dem Epoxid **9a** ($R' = H$) ähnelte und sich mit äthanolischer HCl-Lösung in das bekannte⁹⁾ **10b** umwandelte. Der Epoxidring ließ sich weder mit *p*-Toluolsulfonsäure noch mit Acetanhydrid/Natriumacetat öffnen.

Ließ man bei $-15^{\circ}C$ ätherische Diazoäthanlösung auf die Tetrahydrofuranlösung von **7b** einwirken, so erhielt man unter N_2 -Abspaltung zwei Produkte, nämlich das (enolische) Ringerweiterungsprodukt **13b** \rightleftharpoons **16b** ($R' = CH_3$) und das Dioxol **11b** ($R' = CH_3$).

13b \rightleftharpoons **16b** ($R' = CH_3$) zeigt die blaugrüne $FeCl_3$ -Farbreaktion der α -Diketonole. Im IR-Spektrum findet man eine wegen der Chelatisierung stark verbreiterte OH-Bande (Schwerpunkt 3260 cm^{-1}), eine aufgespaltene CO-Bande (1682 und 1646 cm^{-1}) und eine C=C-Bande (1614 cm^{-1}).

Als Hauptprodukt (ca. 40%) entstand das Dioxol **11b** ($R' = CH_3$). Dieses zersetzt sich relativ rasch; beim Versuch, es aus konz. Essigsäure oder Äthanol umzukristallisieren, erhielt man das bereits bekannte¹⁰⁾ *aci*-Reduktion **14b**, welches Tillmans-Reagenz und $FeCl_3$ -Lösung entfärbte. Der bei der Hydrolyse von **11b** ($R' = CH_3$) entstandene Acetaldehyd wurde mit Fuchsin-Schwefligsäure nachgewiesen. Das NMR-Spektrum des Endiols **14b** zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen (δ 7.1–7.9 ppm) und einem Singulett der NCH_3 -Protonen (3.65 ppm) zwei infolge der doppelten intramolekularen Chelatisierung verbreiterte OH-Signale (8.5 und 9.9 ppm).

Mit Diazoessigester reagierte **7b** erheblich rascher als **7a** zum Diazoaldol **12b** ($R' = CO_2C_2H_5$). Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 2106 (N_2), 3400 (OH) und 1160, 1696 und 1713 cm^{-1} (drei CO-Gruppen). Mit HCl in Äther oder mit Zinkchlorid erfolgte unter N_2 -Abspaltung Ringerweiterung zu **13b** \rightleftharpoons **16b**.

III. Versuche mit 1-Phenylchinisatin (7c)

Über die Umsetzung ätherischer Diazomethanlösung mit **7c** zum Diazoaldol **12c** ($R' = H$) und dessen Umwandlung in das Ringerweiterungsprodukt **13c** \rightleftharpoons **16c** wurde bereits berichtet³⁾.

Man kennt einige Diazoaldole, die sich, wie andere Diazoalkane¹¹⁾, unter N_2 -Abspaltung an Tetrahalogen-*o*-benzochinon anlagern lassen. Bei Versuchen, **12c** ($R' = H$) aus indifferenten Lösungen mit Tetrabrom-*o*-benzochinon „abzufangen“, erhielten wir ein Gemisch mehrerer Produkte, die sich bisher nicht sauber trennen ließen. Daß sich aber das erwartete **15c** ($R' = H$) gebildet hatte, erweisen die Spektren: Im IR-Spektrum ist eine scharfe OH- (3340 cm^{-1}) und eine aufgespaltene CO-Bande (Spitzen bei 1690 und 1725 cm^{-1}) zu erkennen, und im NMR-Spektrum das Signal eines Methinprotons (δ 6.55 ppm in $CDCl_3$).

⁹⁾ E. Ziegler, Th. Wolf und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **96**, 418 (1965).

¹⁰⁾ P. Friedländer und F. Müller, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 2010 (1887).

¹¹⁾ Abfangen von Diazoalkanen mit Tetrabrom-*o*-chinon: L. Horner und L. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. **573**, 30 (1951); von Diazoaldolen: B. Eistert und O. Ganster, Chem. Ber. **104**, 78 (1971); B. Eistert, J. Mußler und H. K. Witzmann, ebenda **105**, 234 (1972).

Mit ätherischer Diazoäthanlösung reagierte die stark gekühlte Lösung von **7c** nicht; beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzte allmählich N₂-Entwicklung ein, wobei das farblose Ringerweiterungsprodukt **13c** \rightleftharpoons **16c** (R' = CH₃) entstand. Das zweifellos zunächst gebildete, nicht isolierte Diazoaldol **12c** (R' = CH₃) ließ sich bisher weder mit Tetrabrom-*o*-benzochinon noch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu einem Pyrazolin abfangen¹¹⁾.

In *Diazoessigester* löste sich **7c** rasch bereits in der Kälte unter Wärmeentwicklung; die Lösung erstarrte zu einem Kristallbrei des Diazoaldols **12c** (R' = CO₂C₂H₅), dessen Struktur sich aus dem IR-Spektrum ergab (OH 3333, N₂ 2106 cm⁻¹). Leitete man HCl-Gas in die ätherische Suspension von **12c** (R' = CO₂C₂H₅), so entwickelte sich rasch N₂; aus der orangeroten Lösung erhielt man das fast farblose Benzazepin **13c** \rightleftharpoons **16c** (R' = CO₂C₂H₅), das mit methanolischer HCl-Lösung die braunrote Farbreaktion der enolisierten β -Ketocarbonsäureester, mit Diazomethan den Enol-Methyläther gab.

Auch Benzoyl- und 4-Methoxybenzoyldiazomethan addierten sich, wenn auch langsamer, an **7c**, wobei Diazoaldole **12c** (R' = C₆H₅CO bzw. *p*-CH₃OC₆H₄CO) entstanden. Sie ließen sich mit HCl/Äthanol unter N₂-Abspaltung in die entsprechenden Ringerweiterungsprodukte **13c** \rightleftharpoons **16c** umwandeln.

IV. Versuche mit dem Benzo[*ij*]chinolizintrion **7d**

Bei der Umsetzung von **7d** mit ätherischer Diazomethanolösung entstand das entsprechende Diazoaldol **12d** (R' = H), das aber nicht rein isoliert wurde. Es lagerte sich allmählich zum Benzazepin **13d** \rightleftharpoons **16d** (R' = H) um, das mit FeCl₃ die blaugrüne Farbreaktion der Enolform, mit *o*-Phenylendiamin das Chinoxalin gab.

Die Umsetzung von **7d** mit Diazoäthan lieferte wieder schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Immerhin konnte als stabiles Produkt das Azepinderivat **13d** \rightleftharpoons **16d** (R' = CH₃) isoliert werden.

Das Dioxol **11d** (R' = CH₃) ist in diesem Falle instabil und spaltet sofort Acetaldehyd ab. Auf die Isolierung des *aci*-Reduktions **14d** wurde verzichtet, da man es durch Reduktion des Triketons **7d** sehr leicht darstellen kann.

Diazoessigester reagierte mit **7d** rasch und vollständig zum Diazoaldol **12d** (R' = CO₂C₂H₅), dessen IR-Spektrum die charakteristischen Banden (OH 3333, N₂ 2111 cm⁻¹) aufweist. Mit äthanol. HCl entstand unter N₂-Abspaltung das Azepin **13d** \rightleftharpoons **16d** (R' = CO₂C₂H₅), dessen Konstitution wieder durch die rotbraune FeCl₃-Reaktion der enolisierten β -Ketocarbonsäureester und die Bildung eines Enoläthers erwiesen wird. Das NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen Protonen (δ 7.1–7.9 ppm), ein Singulett für das OH-Proton bei δ = 13.7 ppm, die Signale der Äthylestergruppe (t CH₃, δ 1.35 ppm, q CH₂ 4.3) und die Signale der –[CH₂]₃-Gruppe (t 3.9 ppm für CH₂N, q 2.0 ppm der mittleren CH₂-Gruppe, t δ 2.9 ppm für die dem Benzolkern benachbarte CH₂-Gruppe).

Mit Benzoyldiazomethanen wurden aus **7d** bisher keine definierten Produkte erhalten.

V. Diskussion

Die hier untersuchten vier Chinisatine **7** zeigen gegen Diazoalkane unterschiedliches Verhalten:

Während mit Diazomethan unter N_2 -Abspaltung in hohen Ausbeuten stabile Epoxide **9** entstehen, erhält man mit Diazoäthan unter den gleichen Bedingungen instabile Dioxole **11** (und daraus *aci*-Reduktone **14**); mit Diazocarbonylverbindungen erfolgt ohne N_2 -Abspaltung aldol-artige Addition zu „Diazoaldolen“ **12**.

7c reagierte als einziges untersuchtes Chinisatin-Derivat nicht nur mit Diazoessigester, sondern auch mit Benzoyldiazomethan zum 1:1-Addukt (Diazoaldol).

Als gemeinsamen Zwischenzustand aller dieser Reaktionen¹²⁾ sehen wir die Zwitterionen **8** an. Bei Verwendung von Diazomethan, das nur wenig Raum benötigt, erfolgt unter N_2 -Verdrängung Ringschluß zum Oxiran **9**; mit Diazoäthan und höheren Diazoalkanen entstehen Dioxole **11**. Ohne N_2 -Abspaltung bilden sich aus **8** unter Protonwanderung die Diazoaldole **12**, die ihrerseits in protischem Medium Ring-erweiterung zu enolisierbaren Benzazepin-Derivaten **13** \rightleftharpoons **16** erleiden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der aldolartigen Umsetzung von Diazoalkanen mit verschieden substituierten Chinisatinen nimmt in der Reihenfolge $R = H < CH_3 < C_6H_5 < 1,8$ -Trimethylen stark zu. Der Substituenteneinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich so interpretieren, daß jede Beeinträchtigung der Carbonamid-Mesomerie die Triketon-Eigenschaften und damit die Reaktivität der mittleren CO-Gruppe von **7** steigert.

Beim 1,8-Trimethylenchinisatin ist die Carbonamid-Mesomerie aus konformativen Gründen stark behindert: am Kalotten-Modell konnte keine C=N-Bindung konstruiert werden.

Experimenteller Teil

Diazomethan- und -äthanlösungen wurden nach der Standard-Vorschrift¹³⁾ aus den aus Methanol umkristallisierten Nitrosoalkylharnstoffen bereitet. Dabei ist besonders wichtig, daß die als Ausgangsstoffe verwendeten Monoamine kein sekundäres Amin enthalten, weil dies Ölbildung bewirken kann.

Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*¹⁴⁾ ausgeführt, die IR-Spektren im KBr-Preßling mit einem Beckman-IR-4- und die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen.

Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Für einige Ausgangs- und Zwischenprodukte werden bewährte Synthesen mitgeteilt.

Als „Benzin A“ wird eine handelsübliche aliphatische Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Siedebereich ca. 50–75°C bezeichnet.

Versuche mit unsubstituiertem Chinisatin (**7a**)

2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-spiro-2'-oxiran (**9a**, $R' = H$): Zur Suspension von 1.75 g (10 mmol) **7a** in 50 ml absol. Äther gab man bei $-15^\circ C$ unter Rühren 50 ml dest. äther. Diazomethanlösung. Die lebhaftete N_2 -Entwicklung war nach 3 min beendet. Das

¹²⁾ B. Eistert und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 900 (1968), und zwar S. 902.

¹³⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., X/4, Stickstoffverbindungen I, 537, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹⁴⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

schwerlösliche Produkt wurde mit Äther gewaschen und aus viel Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (95%) farblose Kriställchen vom Zers.-P. 306°C (ab 225°C Dunkelfärbung).

$C_{10}H_7NO_3$ (189.1) Ber. C 63.5 H 3.71 N 7.4 Gef. C 63.4 H 3.80 N 7.0

Ein Diazoaldol oder ein Ringerweiterungsprodukt ließen sich nicht isolieren.

3-Chlor-4-hydroxycarbostyril (**10a**): 0.95 g (5 mmol) **9a** ($R' = H$) wurden im Gemisch aus 20 ml Äthanol und 5 ml 6 N HCl kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren ließ man abkühlen. Ausb. 0.80 g (82%) farblose Nadeln (aus Äthanol/Wasser) vom Zers.-P. 276–280°C, Misch-Zers.-P. mit dem bekannten⁷⁾ **10a** ohne Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

$C_9H_6ClNO_2$ (195.7) Ber. C 55.2 H 3.07 Cl 18.0 N 7.2

Gef. C 55.1 H 2.99 Cl 17.7 N 7.0

Für die Umsetzungen von **7a** mit Diazoäthan mußte der erforderliche *N*-Äthyl-*N*-nitrosos-harnstoff durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol (oder Äthanol) und Abpressen auf Tontellern hergestellt werden, um ölige Reaktionsprodukte zu vermeiden.

3-Methyl-2,4,5-trioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin (**13a** \rightleftharpoons **16a**, $R' = CH_3$): 1.75 g (10 mmol) **7a** wurden in absol. Tetrahydrofuran bei $-15^\circ C$ unter Rühren mit 50 ml äther. Diazoäthanlösung (ca. 25 mmol) versetzt. Das anfangs tiefrote Gemisch wurde nach ca. 10 min unter N_2 -Entwicklung gelborange. Nach weiteren 10 min wurde, stets unter Rühren, allmählich Benzin A zugesetzt, wobei ein amorpher gelber Niederschlag ausfiel. Umkristallisieren aus Äthanol ergab ein fast farbloses Produkt vom Zers.-P. $241^\circ C$, Ausb. 1.1 g (54%), mit $FeCl_3$ /Methanol blaugrüne Farbreaktion.

$C_{11}H_9NO_3$ (203.2) Ber. C 65.1 H 4.5 N 6.8 Gef. C 65.3 H 4.5 N 6.2

Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ml Benzin A gelöst und diese Lösung in einem Gemisch aus Methanol und flüssigem Stickstoff abgekühlt. Bei raschem Absaugen erhielt man farblose Kriställchen von *4-Äthoxy-3-methyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin* (Enoläthyläther von **13a**, $R' = CH_3$) vom Schmp. $54-55^\circ C$, Ausb. ca. 0.04 g (2%).

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231.2) Ber. C 67.6 H 5.67 N 6.1 Gef. C 67.7 H 5.83 N 6.0

3-Hydroxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-diazoessigsäure-äthylester (**12a**, $R' = CO_2C_2H_5$): Man gab zu 4.5 g (50 mmol) Diazoessigester unter Schütteln 3.5 g (20 mmol) **7a** und ließ ca. 4 Tage stehen, worauf man den Kristallbrei absaugte. Ausb. 5.5 g (96%) gelbe Kriställchen vom Zers.-P. $115^\circ C$ (aus Essigester).

$C_{13}H_{11}N_3O_5$ (289.2) Ber. C 54.0 H 3.80 N 14.5 Gef. C 53.8 H 3.73 N 14.2

4-Hydroxy-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin-3-carbonsäure-äthylester (**16a**, $R' = CO_2C_2H_5$): In die Suspension von 1.45 g (5 mmol) **12a** ($R' = CO_2C_2H_5$) in 40 ml absol. Äther leitete man trockenes HCl-Gas ein, bis sich kein N_2 mehr entwickelte. Nach Kühlen mit Eis saugte man das farblose Produkt ab und wusch es mit kaltem Äther säurefrei. Ausb. 0.95 g (73%) farblose Kriställchen vom Schmp. $179^\circ C$, die mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung rotbraune Farbreaktion gaben.

$C_{13}H_{11}NO_5$ (261.2) Ber. C 59.7 H 4.22 N 5.38 Gef. C 59.5 H 4.17 N 3.50

4-Methoxy-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin-3-carbonsäure-äthylester (Methyläther von **16a**, $R' = CO_2C_2H_5$): Zur Lösung von 0.52 g (2 mmol) **16a** ($R' = CO_2C_2H_5$) in 10 ml Methanol gab man bei Raumtemp. 5 ml dest. äther. Diazomethanolösung, wobei rasch N_2 entwickelt wurde. Beim Eindunsten erhielt man 0.46 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. $164^\circ C$ (aus Äthanol), die keine $FeCl_3$ -Farbreaktion gaben.

$C_{14}H_{13}NO_5$ (275.2) Ber. C 61.1 H 4.75 N 5.08 Gef. C 60.6 H 4.68 N 4.80

II. Versuche mit 1-Methylchinisatin (7b)

Synthesen

3-Diazo-1-methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (5b): Man löste 3.5 g (20 mmol) 4-Hydroxy-1-methylcarbostyryl (**1b**) in 30 ml Dimethylformamid, fügte 6 g Triäthylamin hinzu und trug bei 50°C unter Rühren 4.0 g (20 mmol) *p*-Tosylazid ein. Nach 5 min wurde unter Eiskühlung und gutem Rühren mit 6 N HCl angesäuert, worauf man noch 25 ml Wasser zutropfte. Dabei fiel ein Kristallgemisch von farbloser Diazo- und roter Azoverbindung aus. Letztere konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Tierkohle fast vollständig entfernt werden. Ausb. 2.9 g (72%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 165°C.

$C_{10}H_7N_3O_2$ (201.2) Ber. C 59.8 H 3.47 N 20.9 Gef. C 59.6 H 3.37 N 20.5

3-Chlor-3-formyloxy-1-methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (6b): Zur Suspension von 4.0 g (20 mmol) **5b** in 10 ml konz. Ameisensäure ließ man unter Rühren 2.5 g *tert*-Butylhypochlorid¹⁵ so langsam tropfen, daß die Reaktionstemp. unter Eiskühlung nicht 20°C überstieg. Nach Beendigung der N₂-Abspaltung wurde unter Eiskühlung abgesaugt und mit gekühlter Ameisensäure gewaschen. Ausb. 3.2 g (64%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 229°C (aus Chloroform).

$C_{11}H_8ClNO_4$ (253.8) Ber. C 52.0 H 3.13 N 5.6 Gef. C 51.6 H 2.98 N 5.8

1-Methylchinisatin (7b): 2.5 g (10 mmol) **6b** wurden 2 h i. Wasserstrahlvak. auf 120–130°C erhitzt. Ausb. 1.85 g (100%), Schmp. 236°C (Lit.¹⁶): 234–235°C).

Umsetzungen

1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-spiro-2'-oxiran (9b, R' = H): Zur Suspension von 1.89 g (10 mmol) **7b** in absol. Äther gab man bei –15°C unter Rühren 30 ml dest. äther. Diazomethanlösung. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung wurde das farblose Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.75 g (86%) Kristalle vom Schmp. 181°C (aus Äthanol oder konz. Essigsäure).

$C_{11}H_9NO_3$ (203.2) Ber. C 65.0 H 4.43 N 6.9 Gef. C 64.6 H 4.34 N 6.8

3-Chlor-4-hydroxy-1-methylcarbostyryl (10b): 1.0 g (5 mmol) **9b** (R' = H) wurden in 10 ml äthanol. HCl-Lösung 5 min auf ca. 70°C erwärmt. Beim Verdünnen mit 10 ml Eiswasser schieden sich farblose Nadelchen ab. Ausb. 0.92 g (88%), Schmp. 229–231°C (aus Äthanol/Wasser); mit einem nach Lit.⁹) hergestellten Präparat keine Schmp.-Depression.

$C_{10}H_8ClNO_2$ (209.6) Ber. C 57.2 H 3.81 Cl 17.0 N 6.67
Gef. C 57.1 H 3.75 Cl 17.4 N 6.42

1,3-Dimethyl-2,4,5-trioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin (13b) bzw. Enolform 16b (R' jeweils CH₃): Zum Gemisch aus 1.9 g (10 mmol) **7b** in 50 ml absol. Tetrahydrofuran ließ man bei 15°C 50 ml destillierte ätherische Diazoäthanlösung tropfen, wobei allmählich N₂ entwickelt wurde. Dann wurde das entstandene farblose Produkt abfiltriert (Filtrat s. unten) und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (38%) gelbliche Nadelchen vom Schmp. 237°C, die mit methanol. FeCl₃-Lösung blaugrüne Farbreaktion gaben.

$C_{12}H_{11}NO_3$ (217.2) Ber. C 66.4 H 5.1 N 6.45 Gef. C 66.6 H 5.0 N 6.80

Die Filtrate des vorhergehenden Versuchs wurden so lange tropfenweise mit Benzin A versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Beim Isolieren des farblosen, flockigen Produkts (Dioxol **11b**, R' = CH₃) begann es allmählich Acetaldehyd-Geruch zu zeigen. Daher wurde von einer Elementaranalyse abgesehen. Ausb. ca. 1.15 g (40%).

¹⁵ H. M. Teeter und E. W. Bell, Org. Syn. **32**, 20 (1952).

¹⁶ Farbwerke Hoechst, D.R.P. Kl. 12 p Nr. 287803 [Chem. Zentralblatt **1915**, II, 1034].

3,4-Dihydroxy-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (14b): 0.65 g (3 mmol) frisch hergestelltes **11b** ($R' = \text{CH}_3$) wurden in 5 ml konz. Essigsäure gelöst. Nach Filtrieren wurde mit 20 ml Wasser versetzt. Über Nacht schieden sich seidenglänzende Blättchen eines Essigsäure-Addukts aus, das im Trockenschrank (80°C) Essigsäure abspaltete und dabei seinen Kristallglanz verlor. Zers.-P. 224°C (Lit.¹⁰): 220°C), blaue, allmählich verblassende FeCl_3 - und Tillmans-Farbreaktion. Ausb. 0.38 g (67%).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ (191.2) Ber. C 62.7 H 4.70 N 7.32 Gef. C 62.3 H 4.59 N 7.40

3-Hydroxy-1-methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-diazoessigsäure-äthylester (12b), $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$): 3.8 g (20 mmol) **7b** wurden in 5.0 g (44 mmol) Diazoessigester gelöst. Nach ca. 30 h war dünnschichtchromatographisch kein **7b** mehr nachweisbar. Die ursprünglich rote Lösung erstarrte zu einem gelben Kristallbrei, der durch mehrfaches Waschen mit Benzin A vom überschüss. Diazoessigester befreit wurde. Ausb. 5.8 g (96%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 88°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ (303.2) Ber. C 55.4 H 4.29 N 13.9 Gef. C 55.1 H 4.23 N 14.0

4-Hydroxy-1-methyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin-3-carbonsäure-äthylester (16b), $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$): In 50 ml trockenem Äther suspendierte man 1.5 g (5 mmol) **12b** ($R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) und leitete HCl-Gas ein; nach 2 min war die lebhaftige N_2 -Entwicklung beendet. Bei ca. 0°C wurde das rotorangefarbene Produkt abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Ausb. 1.05 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 111°C (aus Äthanol). Mit FeCl_3 rotbraune Farbreaktion.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (275.2) Ber. C 61.1 H 4.75 N 5.1 Gef. C 61.0 H 4.69 N 5.0

Umsetzung der methanol. Lösung von **16b** ($R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) mit äther. Diazomethanol-Lösung ergab den Enolmethyläther vom Schmp. 84°C. Ausb. fast quantitativ; keine FeCl_3 -Farbreaktion.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (289.2) Ber. C 62.2 H 5.19 N 4.9 Gef. C 61.9 H 5.23 N 4.9

III. Versuche mit 1-Phenylchinasatin (7c)

4-Hydroxy-1-phenylcarbostyryl (1e) (verbessertes Verfahren): 63 g (300 mmol) 2-Anilino-benzoessäure wurden mit 120 g Acetanhydrid 15 min auf 130°C erhitzt. Die entstandene dunkelbraune Lösung wurde abgekühlt und in 300 ml Eiswasser gegossen, das ausfallende harzige Produkt in 2 Liter 1 N NaOH unter Erhitzen gelöst und nach Filtrieren das Filtrat mit 6 N HCl angesäuert, wobei ein hellgelbes Rohprodukt ausfiel. Es wurde abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb. Ausb. 48 g (68%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 284–286°C.

3-Diazo-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (5c): Zur Lösung von 23.6 g (100 mmol) **1e** in 150 ml Dimethylformamid und 30 g Triäthylamin gab man bei 50°C unter kräftigem Rühren 20 g *p*-Tosylazid. Nach 5 min ließ man die rote Lösung abkühlen und säuerte unter Eiskühlung mit 6 N HCl an. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde nochmals kurz gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 18.8 g (71%) hellrosa Nadelchen vom Zers.-P. 223–224°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (263.2) Ber. C 68.4 H 3.42 N 15.9 Gef. C 68.4 H 3.38 N 15.5

3-Chlor-3-formyloxy-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (6c): Zur Suspension von 13 g (50 mmol) Ameisensäure ließ man unter Rühren 6 g (55 ml) *tert*-Butylhypochlorit¹⁴⁾ unter Kühlen mit Eiswasser so langsam tropfen, daß die Temp. nicht 20°C überstieg. Nach Aufhören der N_2 -Entwicklung wurde mit Eis gekühlt, der fast farblose Niederschlag abfil-

triert, mit kleinen Mengen Ameisensäure und mit kaltem Äther gewaschen. Ausb. 9.8 g (62%) farblose Nadelchen vom Zers.-P. 142–142°C (endgültiger Schmp. 215°C).

$C_{16}H_{10}ClNO_4$ (315.7) Ber. C 60.9 H 3.17 N 4.44 Gef. C 60.6 H 3.18 N 4.20

1-Phenylchinesisatin (7c): 9.5 g (30 mmol) **6c** wurden bei 135–140°C/12 Torr 2 h thermolytisch. Unter Abspaltung von CO und HCl entstand in quantitativer Ausb. das ziegelrote **7c** vom Schmp. 215°C (Lit.⁴⁾: 214–215°C).

$C_{15}H_9NO_3$ (251.2) Ber. C 71.7 H 3.58 N 5.6 Gef. C 71.5 H 3.55 N 5.4

„Abfangen“ des Diazoaldols **12c** mit Tetrabrom-*o*-benzochinon zum 3-Hydroxy-2,4-dioxo-1-phenyl-3-(4,5,6,7-tetrabrom-1,3-benzodioxol-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**15c**, R' = H): Man tropfte bei –15°C unter Rühren eine Lösung von **7c** in absol. Tetrahydrofuran so lange zu einer Diazomethanolösung, bis keine Farbaufhellung mehr auftrat, und gab dann auf einmal die äquivalente Menge einer Lösung von Tetrabrom-*o*-benzochinon hinzu. Man erhielt ein Gemisch, das sich bisher nicht völlig trennen ließ, aber größere Mengen **15c** (R' = H) enthielt (Spektren).

3-Methyl-2,4,5-trioxo-1-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin (**13c** bzw. **16c**, R' = CH₃): Zur Lösung von 2.5 g (10 mmol) **7c** in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gab man bei –15°C einen kleinen Überschuss dest. äther. Diazoäthanlösung und rührte ohne Kühlung, bis die zunächst schwache, bei Raumtemp. lebhaftes N₂-Entwicklung beendet war. Mit Benzin A fiel ein hellgelbes Produkt aus, das man aus wenig Äthanol umkristallisieren konnte. Ausb. 1.9 g (68%) Kristalle vom Zers.-P. 206°C, die mit methanol. FeCl₃-Lösung blaugrüne Farbreaktion gaben.

$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.2) Ber. C 73.1 H 4.69 N 5.02 Gef. C 72.8 H 4.72 N 4.85

3-Hydroxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-diazoessigsäure-äthylester (**12c**, R' = CO₂C₂H₅): 5.0 g (20 mmol) **7c** wurden in 5 g (44 mmol) Diazoessigester gelöst. Nach kurzer Zeit, besonders beim Umrühren mit einem Glasstab, erstarrte die orangefarbene Lösung schlagartig zu einem gelben Kristallbrei. Der überschüss. Diazoessigester wurde durch Verrühren mit kaltem Äther und Benzin A herausgelöst. Ausb. 7.1 g (97%) gelbe Blättchen vom Zers.-P. 89°C.

$C_{19}H_{15}N_3O_5$ (365.3) Ber. C 62.7 H 4.14 N 11.5 Gef. C 62.7 H 4.16 N 11.0

4-Hydroxy-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin-3-carbonsäure-äthylester (**16c**, R' = CO₂C₂H₅): In die Suspension von 3.65 g (10 mmol) **12c** (R' = CO₂C₂H₅) in 40 ml absol. Äther leitete man ca. 30 s trockenen Chlorwasserstoff, wobei N₂ entwickelt wurde. Aus der orangefarbenen Lösung schied sich beim Kühlen ein hellgelbes Produkt aus, das man absaugte und mehrmals mit kleinen Mengen gekühltem Äther wusch. Ausb. 2.35 g (70%) farblose Nadelchen vom Zers.-P. 176°C (aus Äthanol oder Benzol).

$C_{19}H_{15}NO_2$ (337.3) Ber. C 67.7 H 4.45 N 4.15 Gef. C 67.4 H 4.50 N 3.80

4-Methoxy-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin-carbonsäure-3-äthylester (Methyläther von **16c**, R' = CO₂C₂H₅): Zur Lösung von 0.68 g (2 mmol) **16c**, R' = CO₂C₂H₅, in 10 ml Methanol gab man unter Umschütteln so lange dest. äther. Diazomethanolösung, bis sich kein N₂ mehr entwickelte. Beim Einengen der hellgelben Lösung hinterblieb ein Sirup, der in wenig Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 185°C ergab. Ausb. 6.15 g (87%).

$C_{20}H_{17}NO_3$ (451.4) Ber. C 68.4 H 4.88 N 3.97 Gef. C 68.4 H 4.84 N 3.70

3-(Diazophenacyl)-3-hydroxy-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**12c**, R' C₆H₅CO): Man löste 2.5 g (10 mmol) **7c** in 50 ml absol. Acetonitril, fügte 1.6 g (11 mmol) frisch aus Benzin A umkristallisiertes Benzoyldiazomethan hinzu und verschloß mit einem CaCl₂-Trockenröhrchen. Die Umsetzung verlief sehr langsam. DC-kontrollierte Proben

ergaben erst nach ca. 3 Wochen einen Niederschlag. Die gelben Kristalle, die noch Acetonitril enthielten, wurden abgesaugt und an staubfreier Luft getrocknet. Ausb. 1.52 g (38%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 144°C (aus Benzol).

$C_{23}H_{15}N_3O_4$ (397.3) Ber. C 69.6 H 3.80 N 10.6 Gef. C 69.5 H 3.95 N 10.5

3-Benzoyl-4-hydroxy-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin (16c, R' = C₆H₅CO): Zur Suspension von 0.80 g (2 mmol) **12c** (R' = C₆H₅CO) in 30 ml Äther gab man unter Rühren 2 ml äther. HCl-Lösung. Unter N₂-Entwicklung entstand eine rote Lösung, aus der nach kurzer Zeit farblose Nadelchen ausfielen. Nach 10 min Kühlen im Eisbad saugte man ab und wusch mit gekühltem Äther. Ausb. 0.54 g (73%), Schmp. 188°C (mit wenig gekühltem Äthanol). Mit methanol. FeCl₃ rote Farbreaktion.

$C_{23}H_{15}NO_4$ (369.3) Ber. C 74.9 H 4.07 N 3.8 Gef. C 74.6 H 4.04 N 3.9

3-(α -Diazo-4-methoxyphenacyl)-3-hydroxy-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (12c, R' = 4-CH₃OC₆H₄CO): Man löste 2.5 g (10 mmol) **7c** und 1.94 g (11 mmol) frisch aus Benzin A umkristallisiertes 4-Methoxybenzoyldiazomethan in 50 ml absol. Acetonitril und ließ das Gemisch, mit einem CaCl₂-Röhrchen verschlossen, im Dunkeln stehen. Die DC-kontrollierte Umsetzung erreichte nach 24 Tagen ein Maximum, doch schieden sich keine Kristalle aus. Das ölige Gemisch wurde in Benzol gelöst und fraktioniert mit Benzin A versetzt, wobei sich das Diazoaldol ausschied. Ausb. 2.2 g (52%), Zers.-P. 122°C.

$C_{24}H_{17}N_3O_5$ (427.3) Ber. C 67.6 H 4.00 N 9.82 Gef. C 68.0 H 4.01 N 9.30

4-Hydroxy-3-(4-methoxybenzoyl)-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin (16c, R' = p-CH₃OC₆H₄CO): Durch N₂-Abspaltung mit HCl wie bei **12c**, R' = C₆H₅CO; Ausb. 0.56 g (70%) hellgelbe Kriställchen vom Schmp. 165°C. Rote FeCl₃-Farbreaktion.

$C_{24}H_{17}NO_5$ (399.3) Ber. C 72.2 H 4.26 N 3.52 Gef. C 71.9 H 4.24 N 3.40

IV. Versuche mit 1,2,3-Trioxo-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzolij]chinolizin (7d)

Die Synthese von *4-Hydroxy-2-oxojulolin (1d)* wurde reproduzierbar verbessert: 66.5 g (0.5 mol) 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin wurden mit 80 g (0.5 mol) Malonsäure-diäthylester langsam zum Sieden erhitzt, wobei die Ölbadtemp. nicht 170°C überschreiten soll. Nach 12stdg. Erhitzen wurde über eine 10-ccm-Vigreux-Kolonnen die Hauptmenge des Äthanol abdestilliert, wobei die Ölbadtemp. allmählich auf 210°C gebracht wurde. Dann wurde bei 250–260°C der nicht umgesetzte Malonsäureester zusammen mit weiterem Äthanol und kleinen Mengen Tetrahydrochinolin abdestilliert. Der Kolbeninhalt begann dabei bereits zu kristallisieren. Nach Entfernen des Ölbad und Abkühlen hinterblieb ein gelber Kristallbrei, der mit Äthanol vermischt, abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Aus konz. Essigsäure farblose Nadelchen vom Schmp. 308–310°C (Lit.: 300°C), Ausb. 62.5 g (62%). Zur Herstellung des Triketons **7d** wurde das Verfahren von Ziegler und Mitarbb.^{4,5)} verwendet, das, von **1d** ausgehend, über die 3,3-Dichlorverbindung **2d**, das Aminoal **3d** und das Hydrat **4d** gute Ausbeuten an Triketon lieferte.

5,7,8-Trioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydro-1H-azepino[3,2,1-ij]chinolin (13d \rightleftharpoons 16d, R' = H): Zur Lösung von 2.0 g (10 mmol) **7d** in 40 ml absol. Tetrahydrofuran gab man bei –15°C 20 ml (12 mmol) dest. äther. Diazomethanlösung. Dabei färbte sich die rote Lösung nach gelborange, ohne daß N₂-Entwicklung zu beobachten war. Es war offenbar das Diazoaldol **12d** (R' = H) entstanden. Beim Einengen der Lösung i. Vak. verlor das Reaktionsgemisch N₂, und es entstand das oben genannte Ringerweiterungsprodukt. Ausb. 1.6 g (75%) hellgelbes Kristallpulver vom Schmp. 174°C (aus Benzol/Benzin A).

$C_{13}H_{11}NO_3$ (229.2) Ber. C 68.2 H 4.82 N 6.1 Gef. C 68.1 H 4.79 N 6.1

13d \rightleftharpoons **16d** ($R' = H$) gab einerseits die blaugrüne $FeCl_3$ -Farbreaktion der α -Diketonenole und andererseits mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin $C_{19}H_{15}N_3O$ vom Schmp. 266–268°C.

6-Methyl-5,7,8-trioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydro-1*H*-azepino[3,2,1-*ij*]chinolin (**13d** \rightleftharpoons **16d**, $R' = CH_3$): Zur Lösung von 2.1 g (10 mmol) **7d** in 40 ml absol. Tetrahydrofuran gab man bei –15°C 30 ml (15 mmol) dest. äther. Diazoäthanlösung. Die Lösung färbte sich gelborange. Die langsam einsetzende geringe N_2 -Entwicklung war nach 30 min beendet. Man versetzte solange mit Benzin A, bis das nahezu farblose Rohprodukt quantitativ ausfiel. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Benzin A erhielt man farblose Kristalle, Schmp. 184°C, Ausb. 1.6 g (66%). Blaugrüne Farbreaktion mit $FeCl_3$.

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243.2) Ber. C 69.1 H 5.35 N 5.77 Gef. C 68.6 H 5.38 N 6.00

2-Hydroxy-1,3-dioxo-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-benzo[*ij*]chinolizin-2-diazoessigsäure-äthylester (**12d**, $R' = CO_2C_2H_5$): 4.3 g (12 mmol) **7d** wurden mit 5.0 g (44 mmol) Diazoessigsäure-äthylester verrührt. Nach ca. 2 h war ein gelber Kristallbrei entstanden, der durch kalten Äther und Benzin A vom unumgesetzten Diazoessigester befreit wurde. Ausb. 6.5 g (99%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 110°C.

$C_{16}H_{15}N_3O_5$ (329.3) Ber. C 58.4 H 4.57 N 12.7 Gef. C 58.4 H 4.62 N 12.4

5,7,8-Trioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydro-1*H*-azepino[3,2,1-*ij*]chinolin-6-carbonsäure-äthylester (**13d** \rightleftharpoons **16d**, $R' = CO_2C_2H_5$): Man leitete ca. 30 s trockenes HCl-Gas in die Suspension von 3.3 g (10 mmol) **12d** ($R' = CO_2C_2H_5$) in 40 ml trockenem Äther. Die lebhaftere N_2 -Entwicklung war nach 3 min beendet. Beim Abkühlen mit Eiswasser schieden sich nahezu farblose Kristalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen wurden. Ausb. 2.2 g (73%) farblose Nadelchen vom Schmp. 137°C.

$C_{16}H_{15}NO_5$ (301.3) Ber. C 63.8 H 4.98 N 4.6 Gef. C 64.0 H 5.02 N 4.4

7-Methoxy-5,8-dioxo-2,3,5,8-tetrahydro-1*H*-azepino[3,2,1-*ij*]chinolin-6-carbonsäure-äthylester (Enolmethyläther von **16d**, $R' = CO_2C_2H_5$): 0.9 g **16d** ($R' = CO_2C_2H_5$) in 10 ml Methanol wurden mit 10 ml (ca. 6 mmol) dest. äther. Diazomethanollösung versetzt. Die Lösung wurde eingedunstet und das ausgefallene Rohprodukt mit kaltem Äther gewaschen. Ausb. 0.74 g (78%) farblose Kriställchen vom Schmp. 83°C.

$C_{17}H_{17}NO_5$ (315.3) Ber. C 64.8 H 5.40 N 4.4 Gef. C 64.6 H 5.38 N 4.3

[20/73]