

Synthese von Chinolinderivaten durch Acylierung von *N*-Aryl-carbonsäureamiden und *N*-Aryl-enaminen mit Phosgen

Hubertus Ahlbrecht* und Claus Vonderheid¹⁾

Fachbereich Chemie der Universität Gießen,
D-6300 Gießen, Ludwigstr. 21

Eingegangen am 23. Dezember 1974

Die Acylierung von *N*-Aryl-carbonsäureamiden und *N*-Aryl-enaminen mit Phosgen führt zu 2,4-Dichlorchinolinium- (**2**) und 4-Chlorchinoliniumsalzen (**26**). Diese Verbindungen, die unter milden Bedingungen entstehen, stellen reaktive Zwischenstufen zur Gewinnung vieler Chinolinderivate dar.

Synthesis of Quinolines *via* Acylation of *N*-Aryl-carboxamides and *N*-Aryl-enamines with Phosgene

Acylation of *N*-aryl-carboxamides and *N*-aryl-enamines with phosgene yields 2,4-dichloroquinolinium- (**2**) and 4-chloroquinolinium salts (**26**). These compounds, which are formed under mild conditions, provide reactive intermediates for the synthesis of various quinolines.

Über die Reaktion von Phosgen mit Carbonsäureamiden existieren umfassende Arbeiten²⁾. Auffallend ist, daß bis auf die Anwendung in der modifizierten *Vilsmeier-Haack*-Reaktion³⁾, *N*-aryl-substituierte Carbonsäureamide dabei nicht untersucht wurden. Ähnliches gilt für die Acylierung von Enaminen mit Phosgen⁴⁾. Auch hier wurden bisher nur Enamine mit aliphatischer Aminkomponente eingesetzt.

Wir möchten in der vorliegenden Arbeit über die Reaktionen von Phosgen mit tertiären *N*-Aryl-carbonsäureamiden und *N*-Aryl-enaminen berichten. Diese führen nicht zu den schon bekannten Reaktionsprodukten, sondern stellen einen neuen Syntheseweg für sonst nur schwieriger erhältliche Chinolinderivate dar.

Ergebnisse und Diskussion

Die erschöpfende Einwirkung von Phosgen auf *N*-Methylpropionsäureanilid (**1a**) oder *N*-Methylphenyllessigsäureanilid (**1b**) liefert ein farbloses kristallines Produkt **2**, das sich völlig in Wasser löst. Aus der wäßrigen Lösung fällt nach einiger Zeit, schneller und vollständiger bei Zusatz von Kaliumcarbonat, ein weiteres Produkt aus, dem nach der Elementaranalyse die Struktur des Chlorchinolons **3** oder **4** zukommt. Im NMR-Spektrum beobachtet man die für die angegebenen Verbindungen zu erwartenden Signale. Bemerkenswert ist hierbei ein Signal (Dublett mit Feinaufspaltung) der Intensität 1H bei tiefem Feld

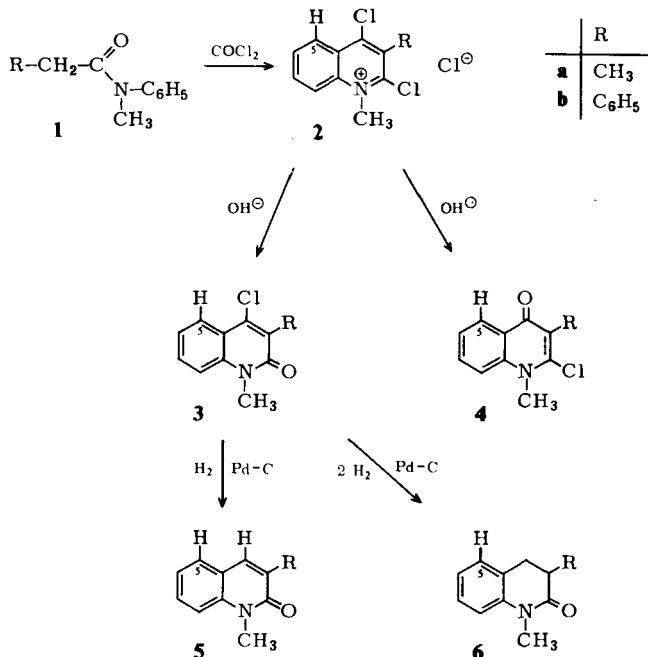
¹⁾ C. Vonderheid, Dissertation, Univ. Gießen, in Vorbereitung.

²⁾ H. Babad und A. G. Zeiler, Chem. Rev. 73, 75 (1973); H. Ulrich, The Chemistry of Imidoyl Halides, Plenum Press, New York 1968.

³⁾ H. H. Bosshard und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 42, 1659 (1959).

⁴⁾ A. Halleux und H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C 1970, 881; I. Belsky, Tetrahedron 28, 771 (1972).

(Signalschwerpunkte für **3a**: $\delta = 8$; **3b**: $\delta = 8.13$ ppm), das wir dem *peri*-Wasserstoff in 5-Stellung zuordnen.



Die Tieffeldverschiebung dieses Wasserstoffsignals in Verbindungen mit einem Heteroatom in der weiteren *peri*-Stellung ist offenbar eine allgemein gültige Erscheinung. So findet man sowohl beim α -Tetralon ($\delta = 8$ ppm) als auch bei 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-(Dimethylamino)-naphthalin das Signal des *peri*-Wasserstoffs mit $\delta \approx 8.15$ ppm⁵⁾ bei deutlich tieferem Feld als das der übrigen aromatischen Protonen. Daß auch Chlor einen ähnlichen Effekt aufweist, zeigt das von uns als Modellsystem untersuchte 1-Chlornaphthalin. Hier treten im NMR-Spektrum zwei Signalgruppen der relativen Intensitäten 1 und 6 auf, wobei das Signal bei tieferem Feld ($\delta = 8.15$ ppm) mit der Intensität 1H dem Wasserstoff in Position 8 zuzuordnen ist. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung ist auch in einem 4-Chinolon⁶⁾ ($\delta = 8.44$ ppm) und bei 4-Hydroxy-2-chinolon^{6, 7)} ($\delta = 8.16$ ppm) beobachtet worden. Da in den Chinolinderivaten durch eine 4-Oxo-Gruppe ein größerer entschirmender Effekt hervorgerufen wird als durch eine 4-Hydroxy-Gruppe, erlangt nicht nur das Phänomen sondern auch das Ausmaß der Tieffeldverschiebung ihren Wert zur Strukturermittlung.

Aufgrund der oben aufgeführten Daten sollte man für **3** eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 8.1$ und für **4** eine von $\delta \approx 8.4$ ppm erwarten. Die gefundenen Werte sprechen somit stark für die Struktur des 2-Chinolons **3**.

⁵⁾ G. O. Dudek, Spectrochim. Acta **19**, 691 (1963).

⁶⁾ H. Möhrle und Ch. M. Seidel, Arch. Pharm. (Weinheim) **307**, 785 (1974).

⁷⁾ H. Nishimura, Y. Nagai, T. Suzuki und T. Sawayama, Yakugaku Zasshi **90**, 818 (1970) [C. A. **73**, 77020w (1970)].

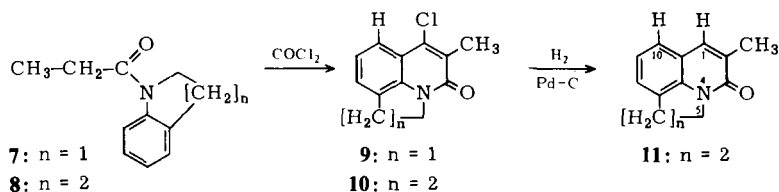
Eine weitere Bestätigung liefert die Hydrierung mit Palladium-Aktivkohle. Man erhält nach Aufnahme von 1 mol Wasserstoff die chlorfreien Chinolone **5a** und **b**. Da bei beiden Verbindungen für 5-H keine Tieffeldverschiebung mehr auftritt, muß der für die Entschirmung verantwortliche Substituent in 4-Stellung Chlor gewesen sein.

Auch die IR-Daten stützen die 2-Chinolonstruktur, denn die Carbonylabsorption der hydrierten Verbindungen bei 1645 cm^{-1} stimmt gut überein mit dem Wert von 1652 cm^{-1} für das 1-Methyl-2-chinolon⁸⁾. Für das 1-Methyl-4-chinolon wird dagegen ein Wert von 1629 cm^{-1} angegeben⁸⁾.

5a läßt sich mit weiterem Wasserstoff zu **6a** hydrieren. Wir haben **6a** auf zweitem Weg⁹⁾ synthetisiert, da in den spektroskopischen Daten gewisse Diskrepanzen zu den Literaturwerten¹⁰⁾ auftraten.

Auch die 4-Chlor-1-methyl-2-chinolone **3a** und **b** haben wir zur weiteren Bestätigung aus Methyl- beziehungsweise aus Phenylmalonester und Methylanilin^{11,12)} und anschließende Chlorierung mit Phosphoroxychlorid⁸⁾ auf zweitem Wege synthetisiert. Die erhaltenen Produkte waren nach den spektroskopischen Daten und den Misch-Schmelzpunkten identisch mit **3a** und **b**.

Geht man von den Amidin **7** und **8** mit bicyclischen Aminkomponenten aus, so lassen sich in glatter Reaktion die tricyclischen Chinolone **9** und **10** erhalten.



Die 2-Chinolon-Struktur beruht auf der zu **3** analogen Darstellung und wird auch durch die Lage der Carbonylschwingung der hydrierten Verbindung **11** im IR-Spektrum bei 1645 cm^{-1} bestätigt. Außerdem tritt für die Verbindungen **9** und **10** im NMR-Spektrum wiederum das Signal bei $\delta \approx 7.9\text{ ppm}$ für den *peri*-ständigen Wasserstoff auf, welches in der hydrierten Verbindung **11** nicht mehr zu beobachten ist.

Das bei der Reaktion zuerst anfallende sehr hygroskopische Chlorid **2** (das Jodid ist besser zu handhaben und analysenrein erhältlich) stellt einen wertvollen Vorläufer für die Gewinnung einer Reihe von bifunktionellen Chinolinderivaten dar, wie wir für **2a** gezeigt haben. Die folgenden Reaktionen sind gleichzeitig ein Beweis der Struktur von **2**.

So liefert trockenes Erhitzen auf 150°C unter Abspaltung von Methylchlorid 2,4-Dichlor-3-methylchinolin **14**¹³⁾. Dessen saure Hydrolyse führt analog Lit.¹⁴⁾ zu dem Chinolon **12**, das sich mit Methyljodid zu **3a** alkylieren läßt¹⁵⁾.

⁸⁾ N. J. McCorkindale, *Tetrahedron* **14**, 223 (1961).

⁹⁾ F. Mayer, L. van Zütphen und H. Philipps, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **60**, 858 (1927).

¹⁰⁾ Y. Ogata, K. Tagaki und I. Ishino, *J. Org. Chem.* **36**, 3975 (1971).

¹¹⁾ U. Hörlein und W. Geiger, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **304**, 130 (1971).

¹²⁾ D. Chakravarti, R. N. Chakravarti und S. C. Chakravarti, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3340.

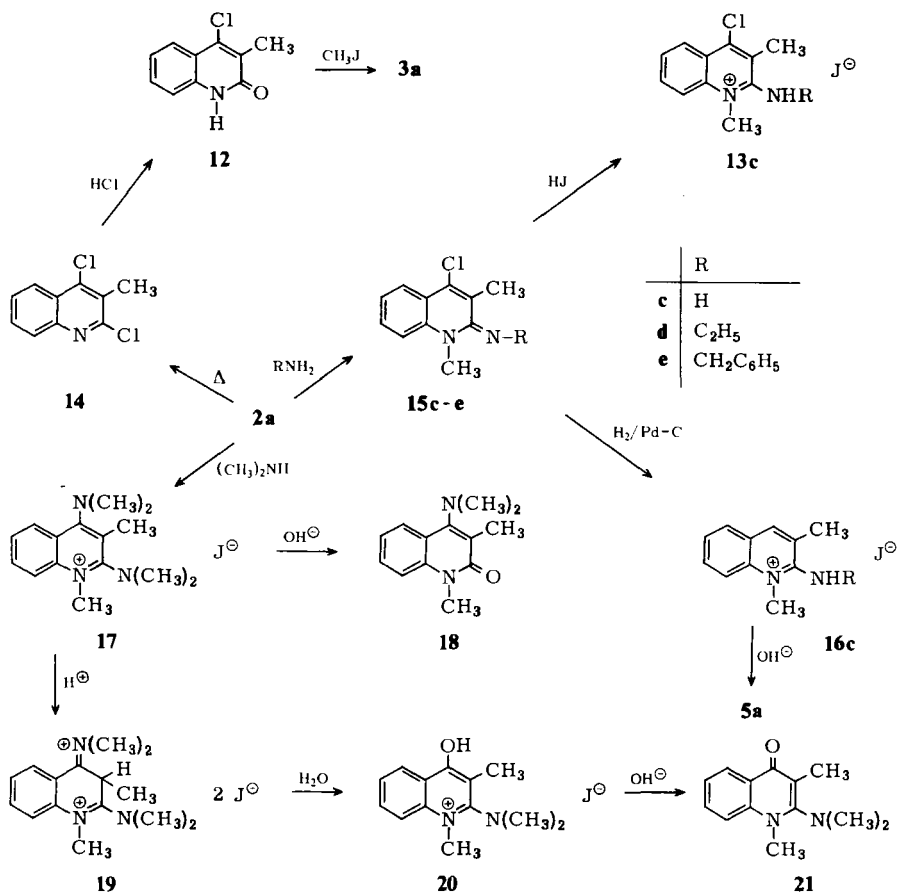
¹³⁾ S. Gabriel und W. Gerhard, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **54**, 1070 (1921).

¹⁴⁾ R. J. Rowlett jr. und R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1288 (1946).

¹⁵⁾ P. Friedländer und F. Müller, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **20**, 2009 (1887).

Mit Ammoniak und primären Aminen läuft die der Hydrolyse analoge Aminolyse ab. Zunächst wird das reaktivere Chlor in 2-Stellung substituiert, worauf sich die Deprotonierung durch überschüssiges Amin zu den (1,2-Dihydro-2-chinolylden)aminen **15** anschließt. Eine Substitution des zweiten Chlors wird hier nicht beobachtet. Ein *peri*-Wasserstoffsignal, mit der für ein 4-ständiges Chlor typischen Tieffeldverschiebung in den Verbindungen **15** und **13c** ($\delta \approx 7.75$ ppm), welches bei der durch katalytische Hydrierung von **15c** erhaltenen chlorfreien Verbindung **16c** nicht mehr auftritt, und die Hydrolyse¹⁶⁾ dieser Verbindung zum 2-Chinolon **5a** lassen sich hier als Strukturbeweise aufführen.

Mit sekundären Aminen wie Dimethylamin werden jedoch beide Chloratome ausgetauscht. Da in diesem Fall die Ausbildung des relativ unreaktiven 4-Chlor-2-chinolon-Systems nicht möglich ist, erhält man das Chinoliniumsalz **17**. Verbindung **17** wird wiederum als Jodid charakterisiert. Salze dieses Typs haben pharmakologisches Interesse und waren bisher nur nach einem aufwendigeren Weg zugänglich¹⁷⁾.



¹⁶⁾ W. Roser, Liebigs Ann. Chem. **282**, 363 (1894).

¹⁷⁾ Geigy Chemical Corp. (Erf. R. Pfister und A. R. Sallmann), US-Pat. 3301861 (31. Jan. 1967) [C. A. **66**, 115615j (1967)].

Aus **17** läßt sich gezielt sowohl die 2- als auch die 4-ständige Dimethylaminogruppe hydrolytisch abspalten.

Angriff einer Base erfolgt erwartungsgemäß in 2-Stellung. Mit wäßriger Natronlauge erhält man analog Lit.¹⁷⁾ das 4-Dimethylamino-2-chinolon **18**, dessen Acidolyse¹⁸⁾ zum bekannten 4-Hydroxy-2-chinolon¹²⁾ führt.

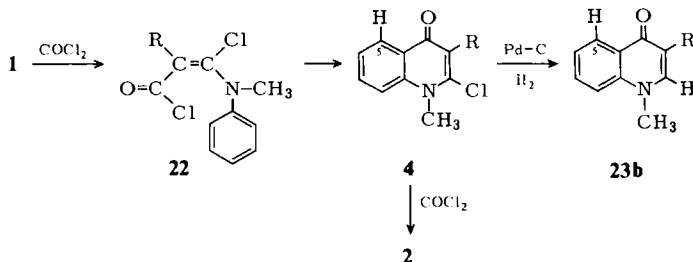
Dagegen entsteht bei der sauren Hydrolyse aus dem Salz **17** das 2-Dimethylamino-4-hydroxychinoliniumsalz **20**, aus dem mit wäßrigem Kaliumcarbonat das zu **18** „inverse“ Aminochinolon **21** gebildet wird. Sowohl IR- als auch NMR-Spektrum bestätigen die Struktur **21**. So liegt die Carbonylschwingung von **18**, wie bei den unsubstituierten Verbindungen⁸⁾, mit 1635 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen als die von **21** mit 1620 cm^{-1} . Außerdem ist die Tieffeldverschiebung für 5-H in **21** ($\delta = 8.3\text{ ppm}$) erwartungsgemäß wesentlich größer als in **18** ($\delta = 7.8\text{ ppm}$).

Der Grund für die an sich überraschende Reaktionsweise liegt darin, daß **17** offenbar relativ leicht in 3-Stellung zu dem Dikation **19** protoniert werden kann. Das in Trifluoressigsäure gelöste Salz **17** liefert nämlich im NMR-Spektrum für das Methylsignal ein Dublett ($J = 7\text{ Hz}$) und für das Methinproton ein Quartett ($J = 7\text{ Hz}$), was nur mit dem Vorliegen von **19** zu vereinbaren ist. **17** verhält sich somit wie ein Enamin. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, daß die positive Ladung in dem Amidiniumkationsystem lokalisiert ist und der aromatische Charakter des Chinolinsystems weitgehend aufgehoben ist.

Die Verbindungen **12**, **13**, **15**–**21** waren noch unbekannt.

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Es ist bekannt, daß bei der Phosgenierung von *N,N*-Dialkylcarbonsäureamiden α -Chlor- β -(chlorformyl)enamine vom Typ **22** entstehen¹⁹⁾.



Im Falle von *N*-Arylderivaten bleibt die Reaktion nun nicht auf dieser Stufe stehen, sondern es schließt sich eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung des Anilinringes zu **4** an, die leicht zu verstehen ist. **4** wird unter den Reaktionsbedingungen weiter chloriert und geht in **2** über. Um diesen Reaktionsablauf zu stützen, haben wir versucht, die Zwischenprodukte **22** und **4** zu isolieren. Während **22** offenbar nicht faßbar ist, und auch **4a** trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte,

¹⁸⁾ J. Ficini und R. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 947.

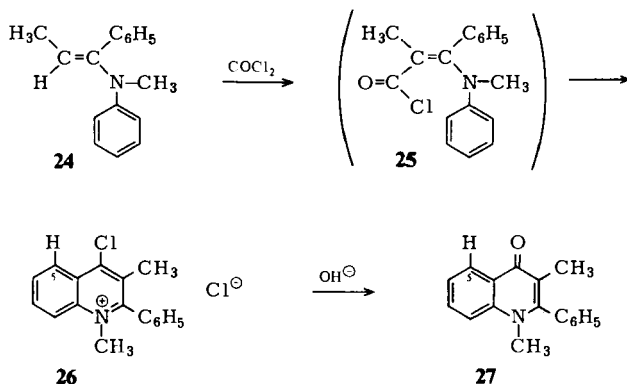
¹⁹⁾ R. Buyle und H. G. Viehe, *Tetrahedron* **24**, 4217 (1968).

gelang es, **4b** zu isolieren, wenn mit äquimolarer Phosgenmenge umgesetzt wird. Die Struktur als 2-Chlor-4-chinolon ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Hydriert man analog zu Verbindung **3**, so erhält man die chlorfreie Verbindung **23b**.

Da in den beiden Verbindungen **4b** und **23b** für 5-H die gleiche, zudem noch gegenüber den 4-Chlor-2-chinolonen wesentlich größere Tieffeldverschiebung auftritt ($\delta = 8.5$ ppm), zeigt dies, daß der anisotrope Substituent in 4-Stellung die Oxogruppe ist. Außerdem findet man im IR-Spektrum für die Carbonylschwingung von **23b** einen Wert von 1620 cm^{-1} , der gut mit dem Wert von 1629 cm^{-1} für das 1-Methyl-4-chinolon⁸⁾ übereinstimmt. Um die Struktur endgültig zu sichern, haben wir **23b** aus 2-Formyl-2-phenylessigester und Anilin mit anschließender Methylierung²⁰⁾ dargestellt und die Identität durch spektroskopischen Vergleich und Misch-Schmelzpunkt bestätigt.

Läßt man auf **4b** weiteres Phosgen einwirken, erhält man **2b**. Um noch den letzten Schritt von **22** nach **4** zu belegen, haben wir das *N*-Aryl-enamin **24** mit Phosgen umgesetzt.

Über das auch in diesem Fall nicht isolierbare β -(Chlorformyl)enamin **25** entsteht das Chinoliniumsalz **26** und aus diesem das 4-Chinolon **27**.



Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sichern sowohl den Reaktionsweg als auch die Struktur der Phosgenierungsprodukte. Sie zeigen aber auch, daß hier aus den einfach und in großer Menge zugänglichen vielfältigen Carbonsäureamiden mit dem billigen Phosgen reaktive Zwischenstufen entstehen, die einer Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten offenstehen. Weitere Untersuchungen dieser ergiebigen Heterocyclensynthese, nicht nur ausgehend von Carbonsäureamiden, sondern auch von Enaminen, sind begonnen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie e. V.* für die Unterstützung dieser Arbeit, C. Vonderheid dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium.

²⁰⁾ W. J. Adams und D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1951, 1525.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren: M 225 Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer. — ¹H-NMR-Spektren: Gerät A 60 der Fa. Varian (TMS als innerer Standard, TFE = Trifluoressigsäure).

Die Carbonsäureamide **1a**, **b**, **7** und **8** entstehen in durchweg über 80% Ausbeute, indem äquimolare Mengen Amin und Säurechlorid in Benzol bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung unter Rückfluß erhitzt werden.

2,4-Dichlor-1,3-dimethylchinoliniumchlorid (2a): In die Lösung von 24.5 g (150 mmol) **1a** in 200 ml wasserfreiem Benzol werden innerhalb von 5 h bei Raumtemp. 46.5 g (470 mmol) Phosgen eingeleitet und bis zur angegebenen Reaktionsdauer gerührt. Die Lösung färbt sich zunächst schwach gelb, dann beginnt die Abscheidung eines farblosen Feststoffes. Zur Aufarbeitung wird die Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. abgedampft, wobei auch überschüssiges Phosgen entfernt wird. Dann wird der Feststoff unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute an **2a** beträgt nach 3tägiger Reaktion 21.6 g (55%) und nach 14tägiger Reaktion 32.6 g (83%). Schmp. 110–115°C (Zers.).

Im Filtrat befindet sich noch Ausgangsamid **1a**, so daß bei größerer Reaktionsdauer die Ausbeute ansteigen wird. Von einer Erhöhung der Reaktionstemp. wurde hier abgesehen, da Verfärbung des Ansatzes eintritt.

IR (KJ): 1610, 1570, 1505, 1365, 1160, 1155, 770, 755 cm⁻¹. — ¹H-NMR (TFE): δ = 2.98 ppm (s, CH₃), 4.82 (s, CH₃), 7.95–8.46 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.63–8.85 (m, 5-H).

Die Substanz ist stark hygroskopisch, so daß keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden konnte.

2,4-Dichlor-1,3-dimethylchinoliniumjodid: 2.63 g (10 mmol) **2a** werden in 5 ml Eiswasser gelöst und mit 2 g Natriumjodid in 5 ml Wasser versetzt. Es scheidet sich sofort ein gelber Feststoff ab, der nach dem Absaugen mit Wasser, heißem Aceton und Äther gewaschen wird. Ausb. 3.20 g (91%). Schmp. 175–178°C (Zers.).

IR (KJ): 1610, 1570, 1500, 1365, 1160, 770, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (TFE): δ = 2.97 ppm (s, CH₃), 4.83 (s, CH₃), 7.95–8.45 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.63–8.86 (m, 5-H).

[C₁₁H₁₀Cl₂N]J (354.0) Ber. C 37.32 H 2.85 N 3.97 Gef. C 37.33 H 2.73 N 3.96

4-Chlor-1,3-dimethyl-2-chinolon (3a): 4.2 g (16 mmol) **2a** werden in 10 ml Eiswasser gelöst und mit 10 ml einer 30proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (80%). Schmp. 153°C.

IR (KJ): 1635, 1595, 745 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 ppm (s, CH₃), 3.73 (s, CH₃), 7.14–7.65 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.9–8.1 (m, 5-H).

C₁₁H₁₀ClNO (207.7) Ber. C 63.62 H 4.85 N 6.74 Gef. C 63.99 H 4.84 N 6.78

2,4-Dichlor-1-methyl-3-phenylchinoliniumchlorid (2b): In die Lösung von 4.5 g (20 mmol) **1b** in 50 ml wasserfreiem Benzol werden 5.95 g (60 mmol) Phosgen eingeleitet. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ist unter Gelbfärbung der Lösung wenig Niederschlag entstanden. Nun wird noch 3 h bei leichter Phosgeneinleitung unter Rückfluß erhitzt, wobei sich weiterer farbloser Feststoff abscheidet. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.9 g (76%).

IR (KJ): 1610, 1585, 1560, 1495, 1355, 1160, 965, 755, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (TFE): δ = 4.88 ppm (s, CH₃), 7.25–7.8 (m, C₆H₅), 8.02–8.56 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.71–8.93 (m, 5-H).

4-Chlor-1-methyl-3-phenyl-2-chinolon (3b): 3.3 g (10 mmol) **2b** werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 8 ml einer 30proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und der entstandene Feststoff nach dem Abkühlen abgesaugt. Ausb. 2.0 g (74%) vom Schmp. 120–121°C (aus Methanol).

IR (KJ): 1630, 1605, 1595, 1585, 755 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 ppm (s, CH₃), 7.3–7.8 (m, C₆H₅, 6-H, 7-H, 8-H), 8.03–8.23 (m, 5-H).

C₁₆H₁₂ClNO (269.7) Ber. C 71.25 H 4.48 N 5.19 Gef. C 71.53 H 4.64 N 5.03

Zweite Darstellung der Verbindungen 3: 10 mmol des entsprechenden 4-Hydroxy-1-methyl-2-chinolons^{11,12)} werden in 5 ml POCl₃ bis zum Ende der HCl-Entwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen liefert die Hydrolyse mit Eiswasser die folgenden Produkte, die aus Methanol umkristallisiert werden.

3a: Ausb. 1.3 g (62%). Schmp. 152°C, Misch-Schmp. 152–153°C.

3b: Ausb. 1.55 g (58%). Schmp. 120–121°C, Misch-Schmp. 121°C.

IR- und ¹H-NMR-Spektren der auf beiden Wegen dargestellten Verbindungen **3** sind identisch.

2-Chlor-1-methyl-3-phenyl-4-chinolon (4b): In die Lösung von 3.0 g (13.4 mmol) **1b** in 30 ml wasserfreiem Benzol werden bei 6–10°C langsam 3.0 g (30 mmol) Phosgen eingeleitet. Nach dreitägigem Rühren ist ein farbloser Feststoff ausgefallen. Nun wird die Lösung eingeeengt, mit wenig eiskaltem Äther versetzt und filtriert. Nach dem Trocknen wird der Feststoff in 400 ml Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (67%). Schmp. 246–247°C.

IR (KJ): 1620, 1605, 1595, 1545, 760, 750, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.99 ppm (s, CH₃), 7.23–7.75 (m, C₆H₅, 6-H, 7-H, 8-H), 8.38–8.62 (m, 5-H).

C₁₆H₁₂ClNO (269.7) Ber. C 71.25 H 4.48 N 5.19 Gef. C 71.57 H 4.40 N 5.23

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Verbindung 9 und 10: In die Lösung von 20 mmol des jeweiligen Carbonsäureamids (**7** oder **8**) in 30 ml wasserfreiem Benzol werden 10 g (100 mmol) Phosgen eingeleitet und 3 d gerührt. Dann wird kurz aufgeköcht, i. Vak. von Benzol und überschüssigem Phosgen befreit und mit Äther aufgenommen. Der nach Filtration und Auswaschen mit weiterem Äther erhaltene Feststoff wird in 30proz. Kaliumcarbonatlösung eingetragen, wobei er unter CO₂-Entwicklung hydrolysiert. Absaugen und Umkristallisieren aus Essigester liefert die folgenden Produkte:

6-Chlor-5-methyl-1,2-dihydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-4-on (9): Ausb. 1.5 g (35%). Schmp. 209°C.

IR (KJ): 1630, 1585, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 ppm (s, CH₃), 3.42 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 4.48 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 7.05–7.46 (m, 8-H, 9-H), 7.8–8.0 (m, 7-H).

C₁₂H₁₀ClNO (219.7) Ber. C 65.61 H 4.59 N 6.38 Gef. C 65.82 H 4.66 N 6.06

1-Chlor-2-methyl-6,7-dihydro-3H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-3-on (10): Ausb. 2.3 g (50%), Schmp. 144°C.

IR (KJ): 1630, 1585, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.07 ppm (quint, *J* = 6 Hz, CH₂), 2.26 (s, CH₃), 2.95 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 4.1 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 6.9–7.54 (m, 8-H, 9-H), 7.7–7.88 (m, 10-H).

C₁₃H₁₂ClNO (233.7) Ber. C 66.81 H 5.18 N 5.99 Gef. C 66.67 H 5.17 N 5.96

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 5a, b, 11 und 23b: 10 mmol der jeweiligen chlorhaltigen Verbindung und 1.0 g Natriumacetat werden in 20 ml Eisessig gelöst, mit wenig Palladium-Aktivkohle versetzt und auf 70°C erwärmt. Dann wird unter einem leichten Wasserstoffüberdruck bis zur Aufnahme der theoret. Wasserstoffmenge hydriert. Die Reaktionsdauer beträgt bei allen eingesetzten Verbindungen etwa 90 min. Nach dem Ende der Hydrierung wird

filtriert, der Rückstand mit 10 ml Eisessig gewaschen und die vereinigten Filtrate bei 80–90°C i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockne eingengt. Dieser Rückstand wird in 40 ml Wasser aufgenommen und mit Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht, wobei die Reaktionsprodukte fest anfallen. Absaugen und Umkristallisieren ergibt die folgenden Produkte:

1,3-Dimethyl-2-chinolon (5a): Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther (1 : 1), Ausb. 1.32 g (76%), Schmp. 74°C (Lit.²¹⁾ 64–65°C).

IR (KJ): 1645, 1595, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.29 ppm (d, *J* = 1.3 Hz, CH₃), 3.78 (s, CH₃), 7.25–7.85 (m, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

C₁₁H₁₁NO (173.2) Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.09 Gef. C 76.38 H 6.40 N 8.08

1-Methyl-3-phenyl-2-chinolon (5b): Umkristallisiert aus Methanol/Wasser (2 : 1), Ausb. 1.5 g (64%). Schmp. 136–137°C.

IR (KJ): 1645 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.79 ppm (s, CH₃), 7.12–7.96 (m, C₆H₅, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

C₁₆H₁₃NO (235.3) Ber. C 81.68 H 5.67 N 5.95 Gef. C 81.63 H 5.59 N 5.98

2-Methyl-6,7-dihydro-3H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-3-on (11): Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther (1 : 3). Ausb. 1.55 g (78%). Schmp. 104°C.

IR (KJ): 1645, 1620, 1590, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (in CDCl₃): δ = 2.03 ppm (quint, *J* = 6 Hz, CH₂), 2.23 (d, *J* = 1.3 Hz, CH₃), 2.91 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 4.17 (t, *J* = 6 Hz, CH₂), 6.8–7.35 (m, 8-H, 9-H, 10-H), 7.46 (q, *J* = 1.3 Hz, 1-H).

C₁₃H₁₃NO (199.3) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.03 H 6.47 N 7.08

1-Methyl-3-phenyl-4-chinolon (23b): Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther (1 : 3). Ausb. 1.36 g (58%). Schmp. 124°C (Lit.²⁰) 126°C).

IR (KJ): 1625, 1580 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.8 ppm (s, CH₃), 7.3–7.9 (m, C₆H₅, 2-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.55–8.8 (m, 5-H).

C₁₆H₁₃NO (235.5) Ber. C 81.68 H 5.67 N 5.95 Gef. C 81.53 H 5.52 N 5.95

Diese Verbindung wurde nach Lit.²⁰) dargestellt. Wir erhielten identische IR- und ¹H-NMR-Spektren. Misch-Schmp. 125°C.

1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-chinolinon (6a): 4.15 g (20 mmol) **3a** und 2.0 g Natriumacetat werden in 30 ml Eisessig gelöst, mit Palladium-Aktivkohle versetzt und wie vorher hydriert. Nach 7.5 h ist die theoret. Menge Wasserstoff verbraucht. Nun wird filtriert, mit Eisessig gewaschen und die vereinigten Filtrate bei 80–90°C i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 50 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, wobei sich das Reaktionsprodukt als farbloses Öl abscheidet. Nach dem Ausäthern und Trocknen über Natriumsulfat liefert die Destillation 3.1 g (89%) an **6a**. Sdp. 78°C/0.05 Torr.

IR (Film): 1675, 1605, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.18 ppm (d, *J* = 6.5 Hz, CH₃), 2.05–3 (m, CH₂, CH), 3.27 (s, CH₃), 6.7–7.45 (m, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

C₁₁H₁₃NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 Gef. C 74.88 H 7.70

Zweite Darstellung von Verbindung 6a: Analog Lit.⁹) durch Zusammenschmelzen von 4.2 g (20 mmol) β-Chlor-*N*-methylisobutyranilid mit 7.9 g (60 mmol) AlCl₃. Ausb. 2.7 g (77%). Sdp. 98°C/0.1 Torr. Gleiches IR- und ¹H-NMR-Spektrum wie die vorher dargestellte Probe.

2,4-Dichlor-3-methylchinolin (14): 2.63 g (10 mmol) **2a** werden unter kräftigem Rühren auf etwa 150°C erhitzt. Unter Aufschäumen setzt dabei Gasentwicklung ein, und es entsteht eine braungelbe Schmelze, die sich nach kurzer Reaktionsdauer aufhellt. Beim Abkühlen kristallisiert

²¹) Y. Sato, H. Kojima und H. Shirai, *Tetrahedron* **30**, 2695 (1974).

die Schmelze aus. Zur Reinigung wird eine Wasserdampfdestillation angeschlossen. Ausb. 1.8 g (85%). Schmp. 87°C (Lit.¹³⁾ 83–84°C).

IR (KJ): 1565, 1555, 1480, 1045, 920, 770, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.62 ppm (s, CH₃), 7.45–7.93 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.98–8.18 (m, 5-H).

C₁₀H₇Cl₂N (212.1) Ber. C 56.63 H 3.33 N 6.61 Gef. C 56.91 H 3.29 N 6.59

4-Chlor-3-methyl-2-chinolon (**12**): 1.06 g (5.0 mmol) **14** werden mit 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit fällt aus der zunächst klaren Reaktionslösung ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (91%). Schmp. 268–269°C.

IR (KJ): 3300, 3160, 3100, 2850, 1650, 1595, 750, 685 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.67 ppm (s, CH₃), 7.4–8.4 (m, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, NH).

C₁₀H₈ClNO (193.6) Ber. C 62.03 H 4.16 N 7.23 Gef. C 61.77 H 3.97 N 7.12

Dritte Darstellung der Verbindung 3a: Analog Lit.¹⁵⁾ aus **12** durch Alkylierung mit Methyljodid. Schmp. 148°C. Misch-Schmp. 151°C.

IR- und ¹H-NMR-Spektrum sind identisch mit den Spektren der vorher dargestellten Verbindung **3a**.

(4-Chlor-1,3-dimethyl-1,2-dihydro-2-chinolyden)amin (**15c**): 1.3 g (4.95 mmol) **2a** werden in 10 ml Eiswasser gelöst und unter Kühlung mit 10 ml eiskaltem konz. Ammoniak versetzt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und nach dem Trocknen aus Essigester/Petroläther (1 : 2) umkristallisiert wird. Ausb. 0.80 g (78%). Schmp. 127°C.

IR (KJ): 3360, 1615, 1550, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 ppm (s, CH₃), 3.62 (s, CH₃), 6.44 (b, NH), 6.86–7.55 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.65–7.87 (m, 5-H).

C₁₁H₁₁ClN₂ (206.7) Ber. C 63.93 H 5.36 N 13.56 Gef. C 64.02 H 5.38 N 13.26

N-(4-Chlor-1,3-dimethyl-1,2-dihydro-2-chinolyden)äthylamin (**15d**): 2.63 g (10 mmol) **2a** werden in 30 ml Eiswasser gelöst und unter Eiskühlung mit 20 ml 30proz. wäßriger Äthylaminlösung versetzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab. Nach dem Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels liefert die Destillation 1.9 g (81%) eines gelben Öles. Sdp. 125–127°C/0.001 Torr.

IR (Film): 1620, 1580, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.25 ppm (t, J = 7 Hz, CH₃), 2.34 (s, CH₃), 3.35 (s, CH₃), 3.55 (q, J = 7 Hz, CH₂), 6.7–7.4 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.55–7.78 (m, 5-H).

C₁₃H₁₅ClN₂ (234.7) Ber. C 66.52 H 6.44 N 11.94 Gef. C 66.26 H 6.47 N 11.75

N-(4-Chlor-1,3-dimethyl-1,2-dihydro-2-chinolyden)benzylamin (**15e**): 2.63 g (10 mmol) **2a** werden in Eiswasser gelöst und mit 1.20 g (11.2 mmol) Benzylamin versetzt. Dabei scheidet sich ein Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurz erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das Öl. Der zerriebene Feststoff wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.25 g (76%). Schmp. 96°C.

IR (KJ): 1615, 1605, 1585, 1580, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 ppm (s, CH₃), 3.52 (s, CH₃), 4.85 (s, CH₂), 6.8–7.5 (m, C₆H₅, 6-H, 7-H, 8-H), 7.65–7.85 (m, 5-H).

C₁₈H₁₇ClN₂ (296.8) Ber. C 72.84 H 5.77 N 9.44 Gef. C 72.56 H 5.60 N 9.33

2-Amino-4-chlor-1,3-dimethylchinoliniumjodid (**13c**): 207 mg (1.0 mmol) **15c** werden in 2 ml verd. Salzsäure gelöst und mit 2 ml einer wäßrigen Lösung von 1 g Natriumjodid versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert ein hellgelber Feststoff aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Aceton analysenrein anfällt. Ausb. 255 mg (71%). Schmp. 264–266°C (Zers.).

IR (KJ): 3290, 3130, 1640, 1610, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFE): δ = 2.68 ppm (s, CH₃), 4.15 (s, CH₃), 7.2 (b, NH₂), 7.55–8.05 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.3–8.5 (m, 5-H). Identisch mit ¹H-NMR-Spektrum von **15c** in TFE.

[C₁₁H₁₂ClN₂]J (334.6) Ber. C 39.48 H 3.61 N 8.37 Gef. C 38.73 H 3.39 N 8.09

2-Amino-1,3-dimethylchinoliniumjodid (16c): 2.07 g (10 mmol) **15c** und 1.0 g Natriumacetat werden in 20 ml Eisessig gelöst, mit wenig Palladium-Aktivkohle versetzt und auf 60°C erwärmt. Unter leichtem Wasserstoffüberdruck wird wie schon bei den vorherigen Versuchen hydriert. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung wird jetzt aber der Rückstand mit einer wäßrigen Lösung von 4.0 g Natriumjodid versetzt, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Dieser wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.75 g (92%). Schmp. 228 bis 229°C (Zers.).

IR (KJ): 3300, 3120, 1650, 1605, 1520, 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFE): δ = 2.56 ppm (d, J = 1.2 Hz, CH₃), 4.15 (s, CH₃), 7.1 (b, NH₂), 7.45–8.0 (5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.25 (q, J = 1.2 Hz, 4-H).

[C₁₁H₁₃N₂]J (299.1) Ber. C 44.17 H 4.04 N 9.37 Gef. C 43.79 H 4.19 N 9.23

Hydrolyse von 16c zu 5a: 1.5 g (5.0 mmol) **16c** und 0.5 g NaOH werden in 20 ml Wasser 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der farblose Feststoff abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.77 g (89%). Schmp. und Misch-Schmp. 72–73°C. Mit der schon dargestellten Probe **5a** identisches IR- und ¹H-NMR-Spektrum.

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-dimethylchinoliniumjodid (17): 2.63 g (10 mmol) **2a** werden in 30 ml Eiswasser gelöst und mit 20 ml 30proz. wäßriger Dimethylaminlösung versetzt. Nach kurzem Erhitzen wird zu der heißen Lösung eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumjodid gegeben. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe Kristalle ab. Aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 3.1 g (83%). Schmp. 247°C (Zers.).

IR (KJ): 1585, 1555, 1395, 1090, 785 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 ppm (s, CH₃), 3.3 (s, N(CH₃)₂), 3.38 (s, N(CH₃)₂), 4.08 (s, CH₃), 7.4–7.9 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.98–8.12 (m, 5-H). – ¹H-NMR (TFE, Struktur **19**): 1.63 (d, J = 7 Hz, CH₃), 3.7 (b, 4-N(CH₃)₂), 3.94 (s, CH₃), 3.98 (s, 2-N(CH₃)₂), 5.18 (q, J = 7 Hz, CH), 7.5–8.2 (m, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

[C₁₅H₂₂N₃]J (371.3) Ber. C 48.53 H 5.97 N 11.32 Gef. C 48.47 H 5.78 N 11.29

4-Dimethylamino-1,3-dimethyl-2-chinolon (18): 371 mg (1.00 mmol) **17** werden in 4 ml 1 N KOH 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Dimethylaminentwicklung entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der sich bald ein gelbes Öl abscheidet. Dieses Öl kristallisiert beim Abkühlen. Es wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 195 mg (90%). Schmp. 78–79°C.

IR (KJ): 1635, 1590, 760, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 ppm (s, CH₃), 2.94 (s, N(CH₃)₂), 3.66 (s, CH₃), 6.97–7.47 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 7.71–7.95 (m, 5-H).

C₁₃H₁₆N₂O (216.3) Ber. C 72.19 H 7.45 N 12.95 Gef. C 71.87 H 7.33 N 12.90

4-Hydroxy-1,3-dimethyl-2-chinolon: 216 mg (1.00 mmol) **18** werden in 4 ml verd. Salzsäure gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 155 mg (82%). Schmp. 222–223°C (Lit.¹¹⁾ 221–222°C). Misch-Schmp. 222°C.

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum der nach Lit.¹¹⁾ dargestellten Substanz.

2-Dimethylamino-4-hydroxy-1,3-dimethylchinoliniumjodid (20): 1.85 g (5.0 mmol) **17**, 5 ml Wasser und 2 ml konz. Jodwasserstoffsäure werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen farblose Nadeln auskristallisieren. Absaugen und Nachwaschen mit heißem Äther liefert 1.6 g (93%) des analysenreinen Produktes. Schmp. 190–194°C (Zers.).

IR(KJ): 3000, 1615, 1595, 1575, 1540, 1125, 780 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFE): δ = 2.52 ppm (s, CH₃), 3.35 (s, N(CH₃)₂), 4.15 (s, CH₃), 7.5–8.05 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.32–8.52 (m, 5-H).

[C₁₃H₁₇N₂O]J (344.2) Ber. C 45.36 H 4.98 N 8.14 Gef. C 45.46 H 4.88 N 8.08

2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-4-chinolon (21): 1.4 g (4.06 mmol) **20** werden mit 20 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung geschüttelt. Es scheidet sich ein helles Öl ab, welches mit Äther abgetrennt

wird. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abziehen des Äthers bleibt eine zähe Masse übrig, die im Kühlschrank über Nacht erstarrt. Aus Essigester/Petroläther (1 : 3) Ausb. 0.55 g (64%). Schmp. 97°C.

IR (KJ): 1620, 1590, 775 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.1 ppm (s, CH_3), 2.88 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (s, CH_3), 7.03–7.55 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.2–8.43 (m, 5-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (216.3) Ber. C 72.19 H 7.45 N 12.95 Gef. C 72.16 H 7.37 N 12.97

4-Chlor-1,3-dimethyl-2-phenylchinoliniumchlorid (**26**): Die Lösung von 2.23 g (10 mmol) 1-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-1-propen²²⁾ (**24**) in 50 ml wasserfreiem Benzol wird mit Phosgen gesättigt, 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend noch 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nun ist ein heller Feststoff entstanden, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2.75 g (90%). Schmp. 192–195°C (Zers.).

IR (KJ): 1610, 1580, 780 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.42 ppm (s, CH_3), 4.6 (s, CH_3), 7.7 (s, C_6H_5), 7.85–8.7 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.78–9.05 (m, 5-H).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}]\text{Cl}$ (304.2) Ber. C 67.12 H 4.97 N 4.60 Gef. C 67.29 H 5.00 N 4.53

4-Chlor-1,3-dimethyl-2-phenylchinoliniumjodid: Aus 2.23 g (10 mmol) **24** wird wie vorher durch Phosgenierung das Chlorid **26** dargestellt. Dieses Chlorid wird nun in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 5 g Natriumjodid versetzt. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (89%). Schmp. 216–217°C (Zers.).

IR (KJ): 1610, 1570, 1490, 765 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFE): δ = 2.5 ppm (s, CH_3), 4.38 (s, CH_3), 7.38–7.85 (m, C_6H_5), 7.97–8.4 (m, 6-H, 7-H, 8-H), 8.62–8.85 (m, 5-H).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}]\text{J}$ (395.7) Ber. C 51.60 H 3.82 N 3.54 Gef. C 51.48 H 3.65 N 3.56

1,3-Dimethyl-2-phenyl-4-chinolon (**27**): 1.52 g (5.0 mmol) **26** und 0.5 g Natriumhydroxid werden in 10 ml Methanol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Wasser erwärmt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther (50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 0.71 g (57%). Schmp. 141°C.

IR (KJ): 1615, 1590, 755 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.86 ppm (s, CH_3), 3.49 (s, CH_3), 7.2–7.7 (m, C_6H_5 , 6-H, 7-H, 8-H), 8.46–8.67 (m, 5-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.61 Gef. C 81.96 H 5.98 N 5.61

²²⁾ H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe, *Synthesis* 1973, 417.