

Umlagerungen von Heterocyclen, VIII<sup>1)</sup>  
 Mesoionische Sechsringheterocyclen, XII<sup>2)</sup>

## Ketenoide Umlagerungen mesoionischer Pyrimidine

Thomas Kappe\* und Wolfgang Lube

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,  
 Heinrichstr. 28, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 26. Januar 1979

Die bicyclischen Pyrimidin-Betaine **1** lagern sich bei 260–300°C über die Ketenzwischenstufe **2** in die Chinolone **3** um. In analoger Weise reagieren die monocyclischen Pyrimidine **9**. Die Primärprodukte dieser Umlagerung stabilisieren sich jedoch durch zwei Folgereaktionen zu **13**. Die Konstitution der Umlagerungsprodukte wird für **3a** durch Abbau, für **13a** durch unabhängige Synthese gestützt.

### Rearrangement Reactions of Heterocycles, VIII<sup>1)</sup>

### Mesoionic Six-membered Heterocycles, XII<sup>2)</sup>

### Ketenoid Rearrangements of Mesoionic Pyrimidines

The bicyclic pyrimidine betaines **1** rearrange at 260–300°C *via* the ketene intermediates **2** to yield the quinolones **3**. The monocyclic pyrimidines **9** react in an analogous way. However, the primary products of this rearrangement are stabilized by two consecutive reactions leading to the formation of **13**. The structure of the rearranged products are substantiated in the case of **3a** by degradation reactions and for **13a** by an independent synthesis.

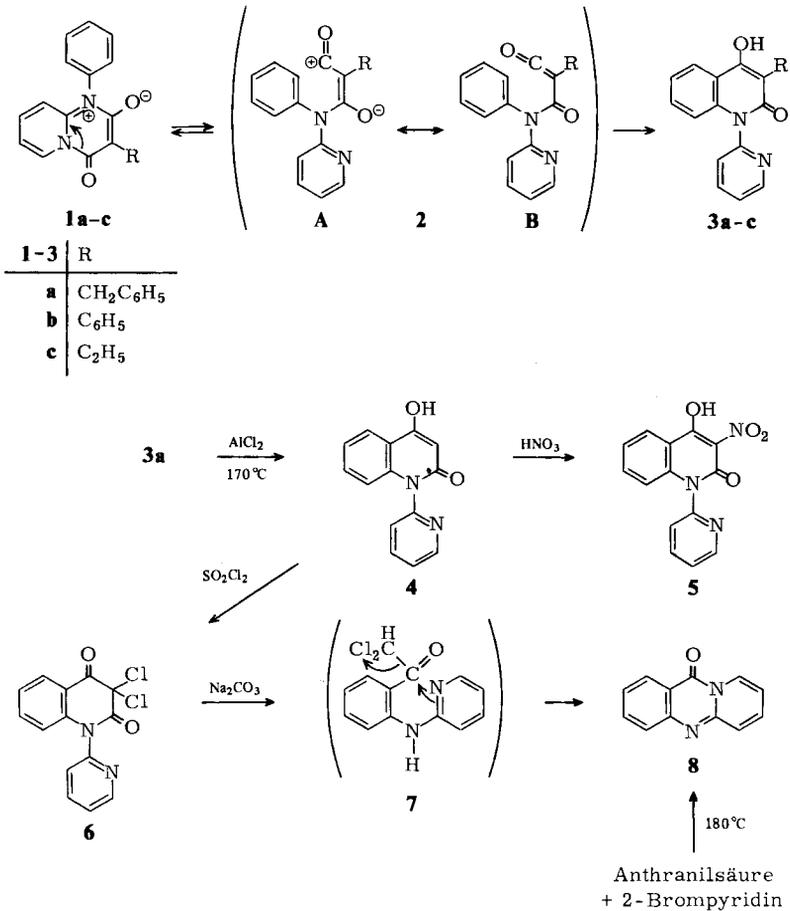
In einer Reihe von Arbeiten konnten wir zeigen, daß geeignet substituierte 4-Hydroxy-2-pyrone sich thermisch umlagern lassen. Hierbei entstehen über Acylketenzwischenstufen C,C-Verknüpfungen zu Phenalenon-<sup>3)</sup> bzw. Naphthalin-Derivaten<sup>1,4)</sup> oder unter *O,O*-Umacylierung thermodynamisch stabilere 2-Pyrone<sup>5,6)</sup>. Analoge 4-Hydroxy-2-pyridone konnten bisher nicht umgelagert werden, dagegen schien uns in entsprechenden *N*-arylsubstituierten Pyrimidin-Mesoionen<sup>7)</sup> die Nucleophilie der N-Atome soweit verringert, daß eine Ringöffnung zu Acylketenen erreichbar sein sollte. Darüber hinaus wurde das ketenoide Reaktionsverhalten von Fünfringmesoionen, insbesondere von Münchnonen, bereits von Huisgen<sup>8)</sup> und Heimgartner<sup>9)</sup> durch Dimerisierungs- und Abfangreaktionen untersucht. Auch die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung<sup>10)</sup> dieser Mesoionen läßt auf die primäre Bildung offenkettiger Ketene schließen<sup>11)</sup>.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Thermolyse von Pyrimidin-Mesoionen beschrieben.

### Umlagerungen bicyclischer Pyrimidine

Übersichtlich und in Übereinstimmung mit dem erwarteten Ergebnis erfolgt die Umlagerung der bicyclischen Pyridopyrimidin-Mesoionen **1a–c**<sup>7)</sup>, welche an N-1 einen

Phenylrest tragen. Diese Substanzen sind bis etwa 250–260°C stabil, zwischen 260 und 300°C erfolgt die Umlagerung über die resonanzstabilisierten Carbonylketene (**2A** ↔ **2B**) zu den 4-Hydroxy-1-(2-pyridyl)carbostyrilen **3a–c**. Während bei der in der letzten Publikation<sup>1)</sup> beschriebenen Umlagerung von 4-Hydroxy-2-pyronen zu 1-Naphtholen auch ein 6π-elektrocyclischer Cyclisierungsschritt in Betracht kommt, scheint der Ringschluß von **2** zu den Carbostyrilen **3** eher durch einen elektrophilen Angriff des Ketens auf den Phenylrest erklärbar.



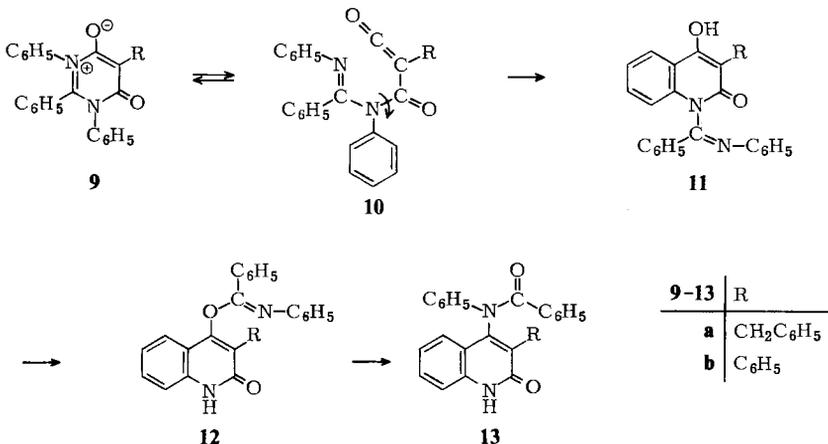
Die Konstitution der 2-Chinolone **3** ergibt sich aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) sowie aus dem chemischen Verhalten: Alle drei Verbindungen sind laugenlöslich und geben mit Acetanhydrid Monoacetylderivate. Das Benzylderivat **3a** wird bei 170°C mit AlCl<sub>3</sub> glatt zu **4** entbenzyliert, wie dies für 3-Benzyl-4-hydroxycarbostyrile charakteristisch<sup>12)</sup> ist. (Das olefinische Proton in 3-Stellung von **4** erscheint im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei δ = 6.0.) Die Nitrierung<sup>13)</sup> dieser Verbindung liefert das 3-Nitroderivat **5**, während die Chlorierung<sup>14)</sup> mit Sulfurylchlorid zum 3,3-

Dichlor-2,4(1*H*,3*H*)-chinolindion **6** führt. Diese Verbindung bietet die Möglichkeit, durch Abbau zu einer bekannten Substanz zu kommen: Die Einwirkung von wäßriger Natriumcarbonatlösung auf **6** gibt in 90proz. Ausbeute das Pyridochinazolone **8**, welches bereits 1924 von *Seide*<sup>15)</sup> aus 2-Chlorbenzoesäure und 2-Aminopyridin hergestellt wurde. Wie wir fanden, läßt sich **8** auch aus Anthranilsäure und 2-Brompyridin in Gegenwart von metallischem Kupfer synthetisieren. Durch die Darstellung von **8** aus **3** wird auch die Acylierung des *N*-Phenylrestes beim Umlagerungsschritt **1** → **3** bewiesen.

Der Abbau von 3,3-Dichlor-2,4(1*H*,3*H*)-chinolindionen mit Alkalien ist gut untersucht<sup>16, 17)</sup>. Im Falle von *N*-arylstuierierten Derivaten erfolgt eine Ringöffnung und Decarboxylierung zu 2-(Dichloracetyl)diphenylamin bereits in Natriumcarbonatlösung<sup>17)</sup>. Es ist nun bemerkenswert, daß das erwartete [2-(Dichloracetyl)phenyl](2-pyridinyl)amin (**7**) unter diesen Bedingungen nicht gefaßt werden kann, sondern sofort (in einer der Haloform-Spaltung ähnlichen Reaktion) den Ring zu **8** schließt.

### Umlagerung monocyclischer Pyrimidine

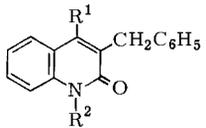
Beim Erhitzen auf ca. 300°C erfahren die monocyclischen Derivate **9a, b** eine Umlagerung zu isomeren Substanzen. Nimmt man an, daß die Reaktion in analoger Weise wie bei **1a–c** erfolgt, so sollten über die valenzisomeren Ketene **10** die Verbindungen **11a, b** entstehen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Substanzen sind mit dieser Formulierung jedoch nicht vereinbar. So sind die umgelagerten Produkte im Gegensatz zu **3a–c** nicht in verdünnten Alkalien löslich, geben mit Acetanhydrid keine Acetyllderivate, und eine Entbenzylierung des Benzyllderivates mit Aluminiumtrichlorid bei 170–180°C ist nicht möglich. Abbauprobieren mit 12 *N* NaOH oder 6 *N* HCl ließen die Substanz unangegriffen, was mit der Konstitution **11** ebenfalls nicht vereinbar ist. Eine Analyse der Spektren (s. Exp. Teil) der isomerisierten Benzylverbindung ließ die Konstitution **13a** für dieses Produkt wahrscheinlich erscheinen. Dabei ist das Massenspektrum besonders aufschlußreich: es zeigt alle zu erwartenden Fragmente, insbesondere aber mit *m/e* = 105 das Benzoyl-Radikal als Basispeak.



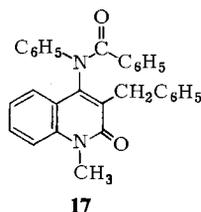
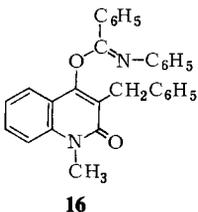
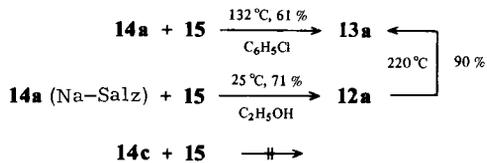
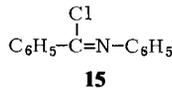
Der Mechanismus der Reaktion von **9** nach **13** muß demnach drei aufeinanderfolgende Umlagerungen beinhalten: Zunächst erfolgt die erwartete ketenoide Umlagerung unter Ausbildung des Chinolonsystems **11**. Der Benzimidoylrest wird hierauf vom N-Atom des Carbestyryls auf das nucleophilere O-Atom in 4-Stellung übertragen, wobei anzunehmen ist, das dieser Reaktionsschritt unter den Bedingungen der Schmelze intermolekular abläuft. Die nun folgende Reaktion des so entstandenen Imidsäureesters **12** zum Benzanilid **13** ist die im Prinzip seit langem bekannte *Chapman-Umlagerung*<sup>18)</sup>, welche in letzter Zeit auch präparatives Interesse<sup>19)</sup> findet.

### Versuche zur Konstitutionssicherung

Ausgehend von der Annahme, daß in den umgelagerten Produkten das erwartete 4-Hydroxycarbestyrylssystem mit einem Benzanilidrest verknüpft ist, haben wir 3-Benzyl-4-hydroxycarbestyryl (**14a**) mit *N*-Phenylbenzimidoylchlorid (**15**) in siedendem Chlorbenzol zur Reaktion gebracht und erhielten direkt das umgelagerte Produkt **13a** in 61proz. Ausbeute. Durch Umsetzung des Natriumsalzes von **14a** mit **15** bei Raumtemperatur entstand hingegen der (als Zwischenprodukt bei der Umlagerung zu postulierende) Imidsäureester **12a**, welcher durch trockenes Erhitzen auf 220°C zu **13a** isomerisierte. Eine Synthese von **13a** durch Benzoylierung des 4-Anilino-3-benzylcarbestyryls (**14d**) mittels Benzoessäureanhydrid gelang nicht. Erwartungsgemäß läßt sich das 4-Ethoxyderivat **14c**<sup>20)</sup> nicht mit **15** zur Reaktion bringen, während das *N*-Methylderivat **14b**<sup>12a)</sup> in siedendem Xylol zu **16** reagiert. Auch dieser Imidsäureester lagert sich bei 220°C glatt unter Bildung von **17** um, während mit wäßrig-ethanolischer Salzsäure **14b** zurückerhalten wird. Die Verbindung **17** konnte auch aus dem Umlagerungsprodukt **13a** mit Dimethylsulfat in wäßriger Natronlauge erhalten werden, nicht jedoch mit Diazomethan in Ether/Methanol.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	OH	H
<b>b</b>	OH	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>d</b>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H



## Schlußbemerkung

Es sei darauf hingewiesen, daß der die Umlagerungen einleitende Reaktionsschritt ( $1 \rightleftharpoons 2$  bzw.  $9 \rightleftharpoons 10$ ) reversibel ist. Die Ketene **2** und **10** wurden bereits bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen vom Typ **1** und **9** aus *N,N'*-disubstituierten Amidinen und reaktiven Malonestern oder Kohlensuboxid als Zwischenprodukte postuliert<sup>7,21</sup>. Demnach erscheint die Bildung der Mesoionen **1** und **9** kinetisch determiniert, während der unter C,C-Verknüpfung verlaufende Ringschluß zum Chinolinderivat der thermodynamischen Kontrolle unterliegt. Damit ergibt sich ein einheitliches Bild für die bisher untersuchten<sup>1,3-6</sup>, und über Carbonylketene ablaufenden, Umlagerungsreaktionen.

## Experimenteller Teil

Schmpp. unter 200°C: Büchi-Schmp.-Apparat (nach Dr. Tottoli), über 200°C: Metallheizblock, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60 A (mit TMS als inneren Standard). – Massenspektren: AEI MS-20, 70 eV-Anregung.

*3-Benzyl-4-hydroxy-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon (3a)*: 1.00 g **1a**<sup>7)</sup> werden unter Stickstoff 30 min auf 305°C erhitzt. Das entstehende Öl wird nach dem Erkalten mit Aceton digeriert und der Rückstand aus wenig Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.52 g (52%) farblose Prismen, Schmp. 262°C. – IR (KBr): 3200–3000 m, 1620–1580 cm<sup>-1</sup> s (C=O, Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 4.2 (s, CH<sub>2</sub>), 7.0–8.4 (m, 12 arom. H), 8.6 (dd, *J* = 7 + 1.5 Hz, 6-H im Pyridinrest).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (328.4) Ber. C 76.81 H 4.91 N 8.53 Gef. C 76.75 H 5.05 N 8.30

*4-Hydroxy-3-phenyl-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon (3b)*: 1.00 g **1b**<sup>7)</sup> werden unter Stickstoff 25 min auf 295°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch kristallisiert beim Anreiben mit Diethylether und wird aus 1-Butanol umkristallisiert. Ausb. 0.57 g (57%) farblose Prismen, Schmp. 215–218°C.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (314.3) Ber. C 76.42 H 4.49 N 8.91 Gef. C 76.61 H 4.86 N 8.49

*3-Ethyl-4-hydroxy-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon (3c)*: 2.00 g **1c**<sup>7)</sup> werden unter Stickstoff 30 min auf 310°C erhitzt. Nach dem Erkalten und Durchreiben des glasigen Rückstandes mit Aceton wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.10 g (55%) farblose Blättchen, Schmp. 259 bis 261°C.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 72.17 H 5.30 N 10.52 Gef. C 72.19 H 5.29 N 10.33

*4-Acetoxy-3-benzyl-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon* wird aus **3a** (1.00 g) und Acetanhydrid (30 ml) durch 45 min Erhitzen unter Rückfluß in Gegenwart von Natriumacetat (20 mg) erhalten. Ausb. 0.51 g (45%). Farblose Prismen, Schmp. 172°C (Ethanol). – IR (KBr): 1750 m (Ester-C=O), 1635 s (Amid-C=O), 1595 cm<sup>-1</sup> m (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.4 (s, CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, CH<sub>2</sub>), 6.4 (dd, *J* = 7 + 1.5 Hz, 3-H Pyridinrest), 7.0–8.0 (m, 11 arom. H), 8.6 (dd, *J* = 7 + 1.5 Hz, 6-H Pyridin).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (370.41) Ber. C 74.58 H 4.90 N 7.56 Gef. C 74.69 H 5.02 N 7.59

Analog wird *4-Acetoxy-3-phenyl-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon* aus **3b** erhalten; Ausb. 52% farblose Prismen, Schmp. 181°C (aus Ethanol).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (356.4) Ber. C 74.15 H 4.53 N 7.86 Gef. C 73.88 H 4.61 N 7.59

Analog wird *4-Acetoxy-3-ethyl-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon* aus **3c** erhalten; Ausb. 50% farblose Prismen, Schmp. 212°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1770 s (Ester-C=O), 1660–1640 s (Amid-C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> m (Aromat).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (308.3) Ber. C 70.12 H 5.23 N 9.08 Gef. C 70.12 H 5.28 N 8.81

**4-Hydroxy-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon (4):** 1.00 g **3a** werden mit 3.00 g  $\text{AlCl}_3$  verrieben und 10 min auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Man zersetzt die Schmelze mit verd. Salzsäure und digeriert den dunkelbraunen Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$ . Ausb. 0.29 g (37%) farblose Prismen, Schmp.  $262-264^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 6.0$  (s, 3-H), 6.4 (dd,  $J = 7 + 1.5$  Hz, 3-H Pyridinrest), 7.0–8.2 (m, 6 arom. H), 8.6 (dd,  $J = 7 + 1.5$  Hz, 6-H im Pyridinrest).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.72 H 4.34 N 11.85

**4-Hydroxy-3-nitro-1-(2-pyridyl)-2(1H)-chinolinon (5):** Die Lösung von 1.00 g **4** in 7 ml Eisessig wird mit 2.5 ml Salpetersäure ( $D$  1.4) versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 20 min wird abgekühlt, im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und aus wenig Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.53 g (45%) gelbliche Nadeln, Schmp.  $165^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$  (283.2) Ber. C 59.37 H 3.20 N 14.84 Gef. C 59.33 H 3.11 N 14.68

**3,3-Dichlor-1-(2-pyridyl)-2,4(1H,3H)-chinolindion (6):** Die Suspension von 2.00 g **4** in 15 ml Dioxan wird bei  $50-60^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 3 ml Sulfurylchlorid versetzt. Nach kurzem Sieden gießt man auf Eis, filtriert das kristallin anfallende Produkt ab und wäscht mit Wasser neutral. Ausb. 1.95 g (58%) gelbe Prismen, Schmp.  $162-164^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). – IR (KBr):  $1720$  s (C=O an C-4),  $1680$  s (C=O an C-2),  $1595$   $\text{cm}^{-1}$  m (Aromat).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (307.1) Ber. C 54.75 H 2.62 Cl 23.09 N 9.12  
Gef. C 54.60 H 2.73 Cl 23.00 N 9.04

#### 6H-Pyrido[2,1-b]chinazolin-6-on (8)

a) 2.00 g **6** werden mit 3.00 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verrieben und in eine Mischung von 8 ml Ethanol und 20 ml Wasser eingetragen. Nach 10 min werden nochmals 1.00 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 ml Wasser und 5 ml Ethanol zugesetzt. Der Ansatz wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, das Produkt abfiltriert und neutral gewaschen. Ausb. 1.15 g (90%) gelbe Nadeln, Schmp.  $210-212^\circ\text{C}$  (aus Ethanol).

b) 1.37 g (10 mmol) Anthranilsäure und 1.58 g (10 mmol) 2-Brompyridin werden mit 1.38 g (10 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0.50 g Kupferpulver 1.5 h auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzt. Man nimmt in verd. Salzsäure auf, filtriert, engt zur Trockne ein und digeriert mit Ethanol. Das so erhaltene Hydrochlorid von **8** wird aus Wasser umkristallisiert und die freie Base **8** aus heißem Wasser mit verd. Ammoniak gefällt. Ausb. 1.66 g (85%).

Die nach a) und b) erhaltenen Produkte sind mit einem nach *Seide*<sup>15)</sup> hergestellten Präparat identisch. – IR (KBr):  $1690$  s (C=O),  $1610$   $\text{cm}^{-1}$  (C=C, Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 6.6-9.0$  (m, arom. H).

**3-Benzyl-4-(N-phenylbenzimidoyloxy)-2(1H)-chinolinon (12a):** 0.25 g (0.011 mol) Natrium werden in 25 ml absol. Ethanol gelöst und in das so hergestellte Alkoholat 2.51 g (10 mmol) 3-Benzyl-4-hydroxycarbostyryl (**14a**)<sup>12a, 22)</sup> eingetragen. Nach vollständigem Lösen der Verbindung setzt man 2.10 g (10 mmol) *N-Phenylbenzimidoylchlorid* (**15**) zu, wobei sofort Natriumchlorid ausfällt. Es wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt und mit 75 ml Wasser **12a** gefällt. Ausb. 3.05 g (71%) farblose Prismen, Schmp.  $184-186^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). – IR (KBr):  $1650$  s (C=O),  $1595$   $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.1$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.35 (dd,  $J = 9 + 1.5$  Hz, 2 o-H im *N*-Phenyl), 6.8–7.8 (m, 17 arom. H), 12.2 (s, NH).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (430.5) Ber. C 80.91 H 5.15 N 6.51 Gef. C 80.89 H 5.26 N 6.64

#### 4-(Benzoylphenylamino)-3-benzyl-2(1H)-chinolinon (13a)

a) 1.00 g **9a**<sup>7)</sup> werden unter Stickstoff 30 min auf  $290^\circ\text{C}$  erhitzt. Das entstandene rote Öl wird durch Anreiben mit Ether zur Kristallisation gebracht und aus 1-Butanol umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (48%).

b) Die Lösung von 1.05 g (5 mmol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid (**15**) und 1.85 g (5 mmol) **14a**<sup>12a, 22)</sup> in 150 ml wasserfreiem Chlorbenzol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt zur

Trockne ein und reibt den öligen Rückstand mit Cyclohexan an. Farblose Kristalle aus 1-Butanol, Ausb. 1.65 g (61%).

c) 0.50 g **12a** werden 20 min auf 220 °C erhitzt. Nach anfänglichem Schmelzen tritt Kristallisation ein. Farblose Prismen aus 1-Butanol, Ausb. 0.45 g (90%).

Schmp. und Misch.-Schmp. der nach a)–c) gewonnenen Substanzen 264 °C. Die IR-Spektren stimmen überein. – IR (KBr): 3200–2800 w (NH assoz.), 1650 s (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> sh (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.1 (s, CH<sub>2</sub>), 6.8–7.5 (m, 19 arom. H), 12.5 (s, NH). – MS: m/e = 430 (90%, M<sup>+</sup>), 413 (5), 341 (10), 340 (70), 326 (50), 310 (10), 263 (15), 248 (70), 180 (30), 169 (20), 128 (15), 105 (100), 91 (32), 77 (100), 51 (40).

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (430.5) Ber. C 80.91 H 5.15 N 6.51 Gef. C 80.85 H 5.12 N 6.48

#### Versuche zur Hydrolyse von **13a**

a) Man erhitzt 0.20 g **13a** mit 5 ml 12 N NaOH 4 h unter Rückfluß. Nach Verdünnen mit 20 ml Wasser werden 0.18 g (90%) unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

b) Die Lösung von 0.20 g **13a** in einer Mischung aus 5 ml 2-Propanol und 5 ml konz. Salzsäure wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man bringt im Rotationsverdampfer zur Trockne, digeriert mit Wasser und gewinnt **13a** praktisch quantitativ zurück.

4-(Benzoylphenylamino)-3-phenyl-2(1H)-chinolinon (**13b**): 1.00 g **9b**<sup>7)</sup> werden 25 min unter Stickstoff auf 325 °C erhitzt. Der ölige Rückstand wird mit Cyclohexan angerieben und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.46 g (46%) farblose Nadeln, Schmp. 277 °C. – IR (KBr): 3460–3400 m (NH), 1650 sh, 1645 s (C=O), 1595 cm<sup>-1</sup> (Aromat).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (416.5) Ber. C 80.75 H 4.84 N 6.73 Gef. C 80.79 H 4.96 N 6.52

4-Anilino-3-benzyl-2(1H)-chinolinon (**14d**): 12.5 g (50 mmol) **14a**<sup>12a,22)</sup>, 23.3 g (250 mmol) Anilin und 6.5 g (50 mmol) Anilin-hydrochlorid werden verrührt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Anilins durch Wasserdampfdestillation wird der kristalline Rückstand nacheinander mit heißer Natriumcarbonatlösung, Wasser und Methanol digeriert. Die Umkristallisation erfolgt aus wäßrig/ethanolischer Salzsäure. Ausb. 11.1 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 239 °C. – IR (KBr): 3100–2700 b (NH assoz.), 1620 s (C=O), 1595 cm<sup>-1</sup> s (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.95 (s, CH<sub>2</sub>), 6.3–7.7 (m, 14 arom. H), 8.0 (s, NH-4), 11.6 (s, NH-1).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (326.5) Ber. C 80.96 H 5.58 N 8.58 Gef. C 80.13 H 5.40 N 8.10

3-Benzyl-1-methyl-4-(N-phenylbenzimidoyloxy)-2(1H)-chinolinon (**16**): Die Lösung von 1.05 g (5 mmol) N-Phenylbenzimidoylchlorid (**15**) und 1.33 g (5 mmol) **14b**<sup>12a)</sup> in 200 ml wasserfreiem Xylol wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wird im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand mit Cyclohexan angerieben und aus wenig Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.20 g (57%) farblose Nadeln, Schmp. 182 °C. – IR (KBr): 1650 sh, 1645 s (C=O), 1595 cm<sup>-1</sup> s (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.7 (s, CH<sub>3</sub>), 4.1 (s, CH<sub>2</sub>), 6.41 (dd, J = 9 + 1.5 Hz, 2 o-H in N-Phenyl), 6.8–7.8 (m, 17 arom. H).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (444.5) Ber. C 81.06 H 5.44 N 6.30

Gef. C 80.50 H 5.54 N 6.34 Molmasse 444 (MS)

Hydrolyse von **16** zu **14b**: Die Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **16** in 30 ml konz. Salzsäure wird unter Zusatz von 10 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man dreimal mit je 50 ml Benzol/Diethylether (1:1). Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 2 N NaOH behandelt und vom Ungelösten abgetrennt. Beim Ansäuern des Filtrates fällt **14b** an, Schmp. 220 °C (aus Eisessig). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einem authentischen Präparat<sup>12a)</sup>.

## 4-(Benzoylphenylamino)-3-benzyl-1-methyl-2(1H)-chinolinon (17)

a) Durch Chapman-Umlagerung von **16**: 500 mg **16** werden im Ölbad 20 min auf 220°C erhitzt. Die Schmelze wird mit Cyclohexan angerieben und aus Benzol umkristallisiert, Ausb. 450 mg (90%).

b) Durch Methylierung von **13a**: Die Lösung von 430 mg (1.0 mmol) **13a** in wenig 1-Propanol wird nach Zugabe von 30 ml 10proz. NaOH zusammen mit 3 ml Dimethylsulfat 30 min unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Wasser und bringt mit konz. Salzsäure auf pH 3. Das Produkt wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, das nach Einengen der organischen Phase zurückbleibende Öl mit Cyclohexan angerieben und aus Toluol oder 1-Butanol umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 182°C. — IR (KBr): 1665 sh, 1650 s (C=O), 1595 cm<sup>-1</sup> s (Aromat). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.65 (s, CH<sub>3</sub>), 4.0 (s, CH<sub>2</sub>), 6.7–7.9 (m, 19 arom. H).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (444.5) Ber. C 81.06 H 5.44 N 6.30

Gef. C 80.72 H 5.48 N 6.49 Molmasse 444 (MS)

## Literatur

- <sup>1)</sup> VII. Mitteil.: Th. Kappe und H. Schmidt, Chem. Ber. **112**, 2756 (1979).
- <sup>2)</sup> XI. Mitteil.: Th. Kappe, W. Golser, M. Hariri und W. Stadlbauer, Chem. Ber. **112**, 1585 (1979).
- <sup>3)</sup> Th. Kappe, Tetrahedron Lett. **1968**, 5327.
- <sup>4)</sup> Th. Kappe und G. Nöhammer, Monatsh. Chem. **103**, 649 (1972).
- <sup>5)</sup> G. Nöhammer und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **107**, 859 (1976).
- <sup>6)</sup> A. M. Chirazi, A. Brandner und Th. Kappe, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1189 (1977).
- <sup>7)</sup> Th. Kappe und W. Lube, Monatsh. Chem. **102**, 781 (1971).
- <sup>8)</sup> H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schaefer, Chem. Ber. **103**, 2581 (1970); E. Funke und R. Huisgen, ebenda **104**, 3222 (1971).
- <sup>9)</sup> J. Lukáč, J. H. Bieri und H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta **60**, 1657 (1977).
- <sup>10)</sup> K. T. Potts, R. Armbruster, E. Houghton und J. Kane, Org. Mass Spectrom. **7**, 203 (1973).
- <sup>11)</sup> Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen einer dipolaren, cyclischen Form und einer ungeladenen offenkettigen Form (bzw. umgekehrt) wurde kürzlich der Ausdruck „Valenzpolaromerie“ vorgeschlagen: S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta **59**, 2566 (1976).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> E. Ziegler und H. Junek, Monatsh. Chem. **90**, 762 (1959). — <sup>12b)</sup> E. Ziegler und K. Gelfert, ebenda **90**, 858 (1959); E. Ziegler, H. Junek, E. Nölken, K. Gelfert und R. Salvador, ebenda **92**, 814 (1961).
- <sup>13)</sup> Zur Nitrierung des Grundkörpers: S. Gabriel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 1508 (1918).
- <sup>14)</sup> Zur Chlorierung des Grundkörpers: E. Ziegler, R. Salvador und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **93**, 1376 (1962).
- <sup>15)</sup> O. Seide, Liebigs Ann. Chem. **440**, 317 (1924).
- <sup>16)</sup> E. Ziegler, Th. Kappe und R. Salvador, Monatsh. Chem. **94**, 453 (1963); E. Ziegler und Th. Kappe, ebenda **94**, 689, 736 (1963); G. Kollenz und Th. Kappe, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1634.
- <sup>17)</sup> Th. Kappe und E. Ziegler, Monatsh. Chem. **94**, 935 (1963).
- <sup>18)</sup> A. W. Chapman, J. Chem. Soc. **127**, 1992 (1925); **1927**, 174; **1929**, 569; J. W. Schulenberg und S. Archer, Org. React. **14**, 1 (1965).
- <sup>19)</sup> R. A. Scherrer und H. R. Beatty, J. Org. Chem. **37**, 1681 (1972).
- <sup>20)</sup> Th. Kappe und E. Ziegler, Synthesis **1969**, 74.
- <sup>21)</sup> Über das Auftreten von Carbonylketenen als Zwischenprodukte bei der Synthese derartiger Malonylheterocyclen siehe E. Ziegler, Chimia **24**, 62 (1970).
- <sup>22)</sup> P. Baumgarten und W. Kärger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 832 (1927).

[25/79]