

## Notizen

### 2-(Alkylamino)-4-(dichlormethyl)chinoline aus (Trichlorvinyl)-keten-*N*-aryliminen und aliphatischen Aminen

Alfred Roedig\* und Werner Ritschel

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. November 1981

#### 2-(Alkylamino)-4-(dichlormethyl)quinolines from (Trichlorovinyl)ketene *N*-Arylimines and Aliphatic Amines

On treatment of the *N*-alkylketene imine **2a** with morpholine in THF, the amino substituted butenimine **5a** is formed probably via **3a**. When, however, the *N*-arylketene imines **2b** and **c**, generated in situ from the amides **4b** and **c**, react with secondary aliphatic amines or *tert*-butylamine the quinolines **6a** – **c** are produced. The structure of **6b** is confirmed by the <sup>13</sup>C NMR spectrum. The formation of **5a** and quinolines **6** from **2** may be considered as an evidence for compounds of type **3** and **5** as intermediates in the formation of **7** from **1** or **2** with primary amines (see preceding paper).

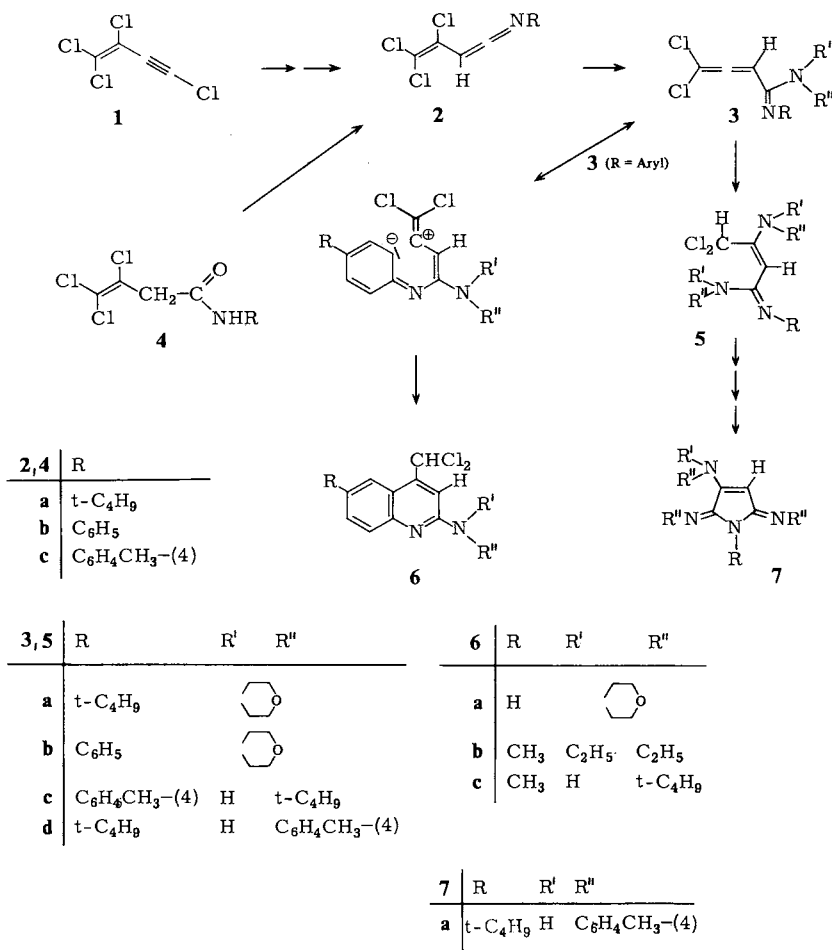
Die Reaktion von Perchlorbutenin (**1**) mit prim. aliphatischen Aminen in Ether führt zu den Ketenimininen **2**<sup>1)</sup>. Mit prim. aromatischen Aminen in dipolar aprotischen Lösungsmitteln läuft sie hingegen über die Zwischenstufe **2** hinaus zu den Pyrrolindiimininen **7** ( $R' = H, R = R''$ )<sup>2)</sup>. Gemischt substituierte Verbindungen **7** ( $R' = H, R \neq R''$ ) sind aus **2** erhältlich.

Die folgenden Untersuchungen wurden unternommen, um den zu **7** postulierten Reaktionsweg experimentell noch besser abzusichern. Wenn nämlich wie dort<sup>2)</sup> angenommen als weitere Zwischenstufe ein Allenamidin **3** auftritt, das weiteres Amin am zentralen C-Atom zur ringschließenden Spezies **5** addiert, dann muß die Ringbildung ausbleiben, wenn deren Amidgruppe kein H-Atom mehr enthält. Dieser Sachverhalt wird durch die Umsetzung des Ketenimins **2a** mit Morpholin in THF bestätigt, die in 93proz. Ausbeute das gegenüber weiterem Amin stabile **5a** liefert.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.) von **5a** erscheint das Singulett der *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 1.20$ . Die Integration des Multipletts bei  $\delta = 3.0 - 3.9$  zeigt zwei Morpholinreste an. Die Singulett bei  $\delta = 4.80$  und  $6.93$  sind dem Vinylproton und der Dichlormethylgruppe zuzuordnen.

Überraschenderweise nimmt nun die Reaktion von *N*-Arylketenimininen **2** mit sek. aliphatischen Aminen einen ganz anderen Verlauf. Wegen der Instabilität der *N*-Arylketenimine wurden diese aus den Säureamiden **4** über die zugehörigen Imidoylchloride in situ erzeugt und mit dem betreffenden Amin in THF umgesetzt. Aus **4b** mit Morpholin wurde so in 74proz. Ausbeute ein gelbes Produkt der analytischen Zusammensetzung von Allenamidin **3b** erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.) mit einem Singulett für eine Morpholingrouppe bei  $\delta = 3.75$  und einem Multiplett für 6 Protonen bei  $\delta = 7.1 - 8.0$  wäre zwar mit **3b** vereinbar, doch fehlt die Kumulenbande im IR-Spektrum. Demnach kann es sich nur um ein isomeres Folgeprodukt von **3b**, vermutlich das Chinolinderivat **6a**, handeln.

Chem. Ber. **115**, 2664 – 2667 (1982)



Daß dieser Ringschluß tatsächlich eintritt, geht aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der aus **4c** über **2c** mit Diethylamin dargestellten Verbindung **6b** hervor. Dieses zeigt in CDCl<sub>3</sub> (TMS int.) für die Ring-C-Atome 9 Signale im Bereich  $\delta = 106.8 - 154.6$ . Alle übrigen Absorptionen liegen bei wesentlich höherem Feld. Im protonengekoppelten Spektrum sind 4 dieser 9 Signale in Dubletts mit Kopplungskonstanten zwischen 150 und 161 Hz aufgespalten, was genau dem Substitutionsmuster des Chinolinkerns entspricht.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des unsubstituierten Chinolins liegen sämtliche Signale zwischen  $\delta = 121.6$  und  $150.9^3$ . Die nicht in diesen Rahmen passenden Resonanzen von **6b** bei  $\delta = 106.8$  und  $154.6$  sind substituentenbedingt.

Auch die Überführung von **4c** über **2c** mit *tert*-Butylamin, einem aliphatischen Amin, in **6c** ist glatt möglich. Das Ergebnis dieser Reaktion ist insofern überraschend, als sie über das Allenamidin **3c** verlaufen sein muß, dessen Tautomeres **3d** in der Reaktion von **2a** mit *p*-Toluidin als Zwischenstufe auf dem Weg zu dem Pyrrolindimin **7a** postuliert wurde<sup>2)</sup>. Im Gleichgewicht  $3c \rightleftharpoons 3d$  sollte **3c** mit dem Proton am basischeren Stickstoff begünstigt sein, d.h. auch in der Reaktion von **2a** mit *p*-Toluidin wäre mit **6c** als Reaktionsprodukt zu rechnen. Möglicherweise ist

die jeweilige Reaktionsrichtung in irgendeiner schwer vorherzusagenden Weise von der Basizität des im Überschuß vorhandenen Amins ( $pK_a$  von *tert*-Butylamin 10.45, von *p*-Toluidin 5.12) abhängig<sup>4)</sup>.

Die UV-Spektren (Acetonitril) der Chinoline **6a–c** zeigen übereinstimmend zwei starke Maxima bei  $\approx 215$  und  $255$  nm sowie ein schwächeres im Bereich von  $360–380$  nm.

Der Verlauf der hier beschriebenen Chinolinsynthese über ein ringschließendes Allenamidin **3** ist in gewisser Hinsicht vergleichbar mit dem der Reaktion von Perfluor-2-methyl-2-penten mit Anilin, die über eine **3** entsprechende Ketenimin-Zwischenstufe ( $C=C=NC_6H_5$  anstelle von  $C=C=CCl_2$ ) ebenfalls zu einem Chinolinderivat führt<sup>5)</sup>. Bekannt ist auch die säurekatalysierte Indenbildung aus Aryllenen<sup>6)</sup>. Wie diese so dürfte auch die Cyclisierung **3**  $\rightarrow$  **6** als eine innermolekulare, elektrophile Substitution am Phenylkern aufzufassen sein, nur daß sie wegen der *N*-Substitution keiner Säurekatalyse bedarf.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G, <sup>1</sup>H-NMR mit dem Varian-Gerät T 60, <sup>13</sup>C-NMR mit dem Bruker-Gerät WH 90 und UV mit dem Beckman-Gerät DBG T.

*N-tert-Butyl-4,4-dichlor-1,3-dimorpholino-2-butenimin (5a)*: 550 mg (2.0 mmol) reines **2a**<sup>1)</sup> in 20 ml absol. THF werden mit 6.10 g (70 mmol) Morpholin **4 d** unter Luftausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren werden Lösungsmittel und überschüssiges Morpholin i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ml Petrolether ( $30–50^\circ\text{C}$ ) gelöst. Nach 2 d bei  $-20^\circ\text{C}$  haben sich 675 mg (93%) farblose Kristalle vom Schmp.  $88^\circ\text{C}$  (aus Ethanol/Wasser) abgeschieden. – IR (KBr): 1610 (C=N), 1580  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta = 6.93$  (s, 1 H,  $\text{CHCl}_2$ ), 4.80 (s, 1 H, =CH), 3.0–3.9 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ). – UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 (4.29), 267 nm (4.19). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl):  $m/e = 363$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  (364.3) Ber. C 52.75 H 7.47 Cl 19.46 N 11.53

Gef. C 52.76 H 7.32 Cl 19.48 N 11.36

*Allgemeine Angaben zur Darstellung der Chinoline 6*: 10 mmol Amid **4**<sup>2)</sup> werden in 30 ml absol. Benzol mit 2.10 g (10 mmol) Phosphor(V)-chlorid 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Benzols und Phosphoroxychlorids i. Vak. löst man den aus dem Imidoylchlorid bestehenden Rückstand in 40 mmol absol. THF und tropft bei  $0^\circ\text{C}$  rasch 100 mmol Amin zu. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird vom Aminhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.20–0.063) mit Chloroform gereinigt.

*4-(Dichlormethyl)-2-morpholinochinolin (6a)*: Aus **4b** mit Morpholin. Ausb. 2.20 g (74%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $110^\circ\text{C}$  (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 1610, 1550  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta = 7.1–8.0$  (m, 6 H,  $\text{CHCl}_2$  und Aromaten-H), 3.75 (s, 8 H,  $\text{CH}_2$ ). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 (4.54), 255 (4.42), 362 nm (3.71).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$  (297.2) Ber. C 56.58 H 4.75 N 9.43 Gef. C 56.43 H 4.81 N 9.32

*4-(Dichlormethyl)-2-(diethylamino)-6-methylchinolin (6b)*: Aus **4c** mit Diethylamin. Ausb. 2.40 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $75–77^\circ\text{C}$  (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 1610, 1545  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta = 7.0–7.8$  (m, 5 H,  $\text{CHCl}_2$  und Aromaten-H), 3.65 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (t, 6 H, Ethyl- $\text{CH}_3$ ). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$  ppm):  $\delta = 154.6, 147.4, 143.4, 131.5$  (d,  $J = 150$  Hz), 131.2, 126.9 (d,

$J = 155$  Hz), 121.4 (d,  $J = 150$  Hz), 117.3, 106.8 (d,  $J = 161$  Hz) (Ring-C-Atome), 68.8 (d,  $J = 178$  Hz,  $\text{CHCl}_2$ ), 42.5 (t,  $J = 130$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 21.4 (q,  $J = 130$  Hz, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 13.2 (q,  $J = 130$  Hz, Ethyl- $\text{CH}_3$ ). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 (4.45), 257 (4.34), 383 nm (3.66).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (297.2) Ber. C 60.62 H 6.10 Cl 23.87 N 9.43

Gef. C 60.26 H 6.63 Cl 23.84 N 9.25

2-(*tert*-Butylamino)-4-(dichlormethyl)-6-methylchinolin (6c): Aus 4c mit *tert*-Butylamin. Ausb. 2.75 g (93%) gelbe Kristalle vom Schmp. 109–110 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3420 (N–H), 1618, 1567  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  int.):  $\delta = 6.8$ –7.7 (m, 5 H,  $\text{CHCl}_2$  und Aromaten-H), 4.55 (Bauch, 1H, NH), 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 9H, tBu). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 214 (4.47), 252 (4.45), 365 nm (3.68). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 296$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (297.2) Ber. C 60.62 H 6.10 Cl 23.86 N 9.43

Gef. C 60.40 H 6.33 Cl 23.88 N 9.48

<sup>1</sup>) A. Roedig, W. Ritschel und M. Fouré, Chem. Ber. **113**, 811 (1980).

<sup>2</sup>) A. Roedig, W. Ritschel, D. Scheutzow und H. J. Hecht, Chem. Ber. **115**, 2652 (1982), vorstehend.

<sup>3</sup>) J. Morishima, K. Okada und T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1425 (1972).

<sup>4</sup>) Ausführliche Diskussion s. Dissertation W. Ritschel, Univ. Würzburg 1979.

<sup>5</sup>) W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, C. R. Owen und A. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 134.

<sup>6</sup>) D. R. Taylor, Chem. Rev. **67**, 317 (1967).

[407/81]