

Synthese von 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dionen und 2(1*H*)-Pyridinonen. – Ein Beitrag zum Mechanismus und zur Regiochemie 1,4-Dipolarer Cycloadditionen neuer und bekannter 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate an elektronenreiche und elektronenarme Alkine

Hans Gotthardt*, Joachim Blum und Karl-Heinz Schenk

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 13. September 1985

Die Synthese einiger Vertreter der 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3a–f** wird beschrieben. Als maskierte 1,4-Dipole vereinigen sich die Betaine **3a–d, g–i** mit Bis(diethylamino)ethin (**4a**), 1-(Diethylamino)-1-propin (**4b**), Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4c**) oder Propiolsäure-methylester (**4d**) zu den stabilen Heterobicyclen **5a–m**, während die Reaktionen von **3e, f** mit **4c** oder **3e** mit **4d** unter Phenylisocyanat-Eliminierung die 2(1*H*)-Pyridinone **6g, i** bzw. **6h** ergeben. Bei höheren Temperaturen spalten auch die bicyclischen Primäraddukte **5b–e, k, m** Phenylisocyanat ab und liefern in hohen Ausbeuten 2(1*H*)-Pyridinon-Derivate **6a–f**. Im Falle der Cycloadditionen von **3** an die unsymmetrischen Alkine **4b, d** sind die beobachteten Regioselektivitäten mit den Ergebnissen aus MNDO-Rechnungen und der FMO- und PMO-Theorie in Einklang.

Synthesis of 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-ene-3,5-diones and 2(1*H*)-Pyridinones. – A Contribution to the Mechanism and to the Regiochemistry of 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of New and Known 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates to Electron-rich and Electron-poor Alkynes

The synthesis of some new representatives of the 3,6-dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates **3a–f** is described. As masked 1,4-dipoles, the betaines **3a–d, g–i** combine with bis(diethylamino)ethyne (**4a**), 1-(diethylamino)-1-propyne (**4b**), dimethyl acetylenedicarboxylate (**4c**), or methyl propiolate (**4d**) to produce the stable heterobicycles **5a–m**, whereas the reactions of **3e, f** with **4c** or **3e** with **4d** proceed with elimination of phenyl isocyanate to give the 2(1*H*)-pyridinones **6g, i** or **6h**, respectively. At higher temperatures, the bicyclic primary adducts **5b–e, k, m** also release phenyl isocyanate to form 2(1*H*)-pyridinone derivatives **6a–f** in high yields. In the case of the cycloaddition of **3** to the unsymmetrical alkynes **4b, d** the observed regioselectivities are in agreement with the results of MNDO calculations and the FMO and PMO theory.

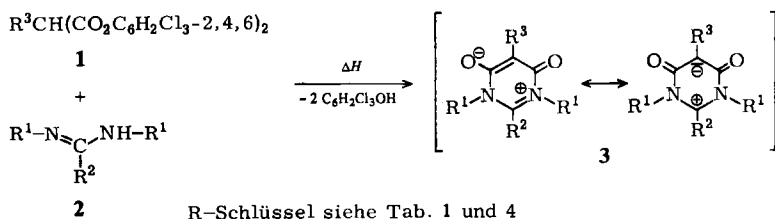
3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate vom Typ **3¹⁾** sind potentielle 1,4-Dipole, die sowohl mit elektronenarmen CC-Mehrfachbindungen^{2–7)} als auch mit elektronenreichen Alkinen⁷⁾ sowie mit Benz-in⁸⁾ zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit normalem bzw. inversem Elektronenbedarf befähigt sind. Erstmals wurden jüngst in unserem Arbeitskreis auch 1,4-

Dipolare Cycloadditionen an $\text{CO}^{9)}$ und NN -Doppelbindungen¹⁰⁾ sowie an Singulett-Sauerstoff¹¹⁾ erzielt. In einer weiteren Studie untersuchten wir das Cycloadditionsverhalten einiger neuer, in 2-Stellung Heteroatomgruppen tragender Pyrimidinium-4-olate **3** gegenüber elektronenreichen und elektronenarmen Alkinen sowie die Regiochemie der Produkte bei Einsatz unsymmetrischer Alkine.

1. Synthese und physikalische Eigenschaften der 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3**

Nur wenige Vertreter der in 2-Stellung durch Heteroatomgruppen substituierten monocyclischen Pyrimidinium-4-olate vom Typ **3** sind bisher durch Umsetzung von Isoharnstoffen bzw. Isothioharnstoffen mit Kohlensuboxid synthetisiert worden¹²⁾. Wegen der Verwendung von Kohlensuboxid sind die dabei erhaltenen Betaine in 5-Position unsubstituiert. Setzt man dagegen nach der bekannten Methode¹³⁾ geeignete substituierte Isoharnstoffe **2c**, Isothioharnstoffe **2a, b** bzw. Guanidine mit den reaktiven Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **1a, b** als Dielektrophil um, so gelingt auch die Darstellung der in 5-Stellung substituierten und in 2-Position Heteroatomgruppen tragenden Pyrimidinium-4-olate **3**.

Als besonders reaktiv erweist sich *S*-Ethyl-*N,N'*-dimethylisothioharnstoff (**2a**), der mit Phenylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) (**1a**) bereits in siedendem Ether exotherm reagiert. Dabei scheiden sich spontan 84% gelbe Prismen des 2-(Ethylthio)-3,6-dihydro-1,3-dimethyl-6-oxo-5-phenyl-1-pyrimidinium-4-olats (**3a**) ab.



Tab. 1. 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3** aus Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **1** und Isoharnstoffen **2**

Edukte 1	2	Pro- dukt 3	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
a	a	a	CH ₃	SC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	84	168–168.5
a	b	b	C ₆ H ₅	SC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	85	230.5–231.5 ^{a)}
b	a	c	CH ₃	SC ₂ H ₅	CH ₃	75	197–198 ^{a)}
c	a	d	CH ₃	SC ₂ H ₅	H	64	98–100 ^{a)}
b	c	e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	CH ₃	73	244–246 ^{a)}
b	d	f	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	50	188–189 ^{a)}

^{a)} Zers.

Analog reagiert **2a** mit **1b** oder **c** zu **3c** bzw. **d** der Tab. 1, während die Umsetzung des Isothioharnstoffs **2b** mit **1a** zu **3b** einer Reaktionstemperatur von 120°C bedarf. Auch der Isoharnstoff **2c** und das Guanidin **2d** setzen sich mit **1b** in wenigen min bei 140–150°C zu den Pyrimidinium-4-olaten **3e, f** (Tab. 1) um. Wie die **3d**-Bildung lehrt, ist man bei der Darstellung der in 5-Stellung unsubstituierten Vertreter nicht auf das Reagenz Kohlensuboxid angewiesen, sondern – wie wir bereits unlängst zeigten¹⁰ – erfüllt der bequemer zugängliche Malonester **1c** den gleichen Zweck.

Die neuen monocyclischen Pyrimidinium-4-olate **3a–f** sind gelbe (**3a–d**) bis farblose (**3e, f**) Verbindungen mit teilweise hohen Zersetzungspunkten, die im IR-Spektrum intensive Carbonylstreckschwingungen bei 1675–1617 cm⁻¹ aufweisen. In Einklang mit der Betain-Konstitution zeigt beispielsweise das protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **3c** Resonanzen bei $\delta = 94.03, 155.41$ und 159.19, die den Kohlenstoffatomen C-5, C-2 und C=O entsprechen.

Bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer erleiden die Pyrimidinium-4-olate **3** offensichtlich verschiedene Fragmentierungen. Während alle hier untersuchten Betaine R³C₃O₂¹⁺ als Schlüsselfragment bieten, kommt es bei **3a–c, e, f** auch zu Isocyanat-Abspaltung, wie die Ionen M⁺ – R¹NCO und/oder R¹NCO¹⁺ nahelegen. Weiterhin findet man die Fragment-Ionen R¹NCR²⁺ und R¹NCR²⁺ sowie in einigen Fällen M⁺ – CO. Dies spricht für eine Ringverengung von **3** unter Kohlenmonoxid-Abspaltung zu 4-Imidazolidinon-Derivaten, die anschließend in R¹NCR²⁺ und teilweise auch in R¹NCR²⁺ fragmentieren. Auch die übrigen spektroskopischen Daten stimmen mit den Formeln **3a–f** überein (s. Exp. Teil).

2. 1,4-Dipolare Cycloadditionen der Pyrimidinium-4-olate **3** an Alkine

Obwohl Pyrimidinium-4-olate **3** als potentielle 1,4-Dipole schon seit 1971 bekannt sind, wurden erst relativ wenige 1,4-Dipolare Cycloadditionen von **3** an elektronenarme Alkine beschrieben^{3,4}. Dabei wurden als Folgeprodukte 2(1*H*)-Pyridinone und nur in einem Fall auch das bicyclische Primäraddukt isoliert. Dagegen blieben entsprechende Cycloadditionen an elektronenreiche Alkine bislang erfolglos^{1,4,8}. Wie in einer früheren Studie⁷ untersuchten wir deshalb auf der Basis der FMO-¹⁴ und PMO-Theorie^{15–19} zunächst, (1) welche Edukt-Paare wohl energetisch günstige Grenzorbitalwechselwirkungen aufweisen, um Cycloadditionen experimentell realisieren zu können, und (2) welche Additionsrichtungen (Regiochemie) bei Einsatz unsymmetrisch substituierter Alkine energetisch bevorzugt sind.

2.1. Theoretische Betrachtungen

Auch bei 1,4-Dipolaren Cycloadditionen von Pyrimidinium-4-olaten **3** an Alkine **4** lassen sich Reaktivitäten und Regioselektivitäten mit dem aus der MO-Störungstheorie entwickelten Modell^{15–19} gut ableiten⁷. Wie früher⁷ ermittelten wir die Grenzorbital-Koeffizienten, HO-/LU-Grenzorbitalenergien, Nettoatomladungen und Dipolmomente von **3i–k** (Tab. 2) nach dem MNDO-Verfahren²⁰ unter Verwendung bekannter Bindungsabstände und -winkel für das Pyrimidinium-4-olat-System²¹. Dabei zeigt die Vertauschung der Methylgruppe von der 5- in die 2-Stellung oder Einführung einer weiteren Methylgruppe in die 2-Position von **3i** keine wesentlichen Änderungen in den Grenzorbital-Koeffizienten und Eigenwerten.

Tab. 2. Grenzorbinale-Koeffizienten und -Energien (HO, LU) sowie Nettoatomladungen q_i und Dipolmomente μ von **3**

$3^a)$	HO(LU)-Koeffizienten		E [eV] HO(LU)	q_2	q_5	μ [Debye]
	c_2	c_5				
i	0.1277 (0.7739)	-0.7761 0.2158	-7.987 (-0.772)	0.3466	-0.4793	9.57
j	0.1404 (0.6425)	-0.7762 0.2026	-8.168 (-1.295)	0.2895	-0.4771	8.39
k	0.1232 (0.2037)	-0.7852 0.0399	-7.731 (-1.883)	0.3722	-0.4996	9.72

^{a)} **3i**: $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$; **3j**: $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = SCH_3$; **3k**: $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = NH_2$, $R^3 = CH_3$.

Aus den Eigenwerten der Tab. 2 und den entsprechenden Daten des 2-(Dimethylamino)-1-propins ($E_{HO} = -8.92$, $E_{LU} = 2.03$ eV)⁷⁾, die stellvertretend für **4b** herangezogen werden können, ergibt sich nach Tab. 3 für die Reaktionen der Betaine **3i–k** mit der elektronenreichen CC-Dreifachbindung von **4b** eine energetisch bevorzugte LU(3)-HO(**4b**)-Grenzorbinale-Wechselwirkung, die einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit *inverser* Elektronenbedarf entspricht. Wegen der unterschiedlichen Größen der Grenzorbinale-Koeffizienten an den Reaktionszentren ($c_2 > c_1$ in HOMO-Inamin)⁷⁾ sind bei diesen Cycloadditionen Produkte zu erwarten, deren Regiochemie sich vom Primäraddukt **5f** ableitet.

Tab. 3. Beteiligte Grenzorbinale, HO-LU-Energieseparationen, Elektronenbedarf und erwartete Regiochemie der Cycloadditionen von **3** an **4**

$3^a)$	Beteiligte Grenzorbinale $4^a)$	ΔE (HO-LU) ^{b)} [eV]	Elektronen- bedarf	Erwartete Regiochemie
i-LU	b -HO	8.15 (10.02)	invers	5f
j-LU	b -HO	7.63 (10.20)	invers	
k-LU	b -HO	7.04 (9.76)	invers	
i-HO	d -LU	8.24 (10.74)	normal	5m
j-HO	d -LU	8.42 (10.22)	normal	
k-HO	d -LU	7.98 (9.63)	normal	

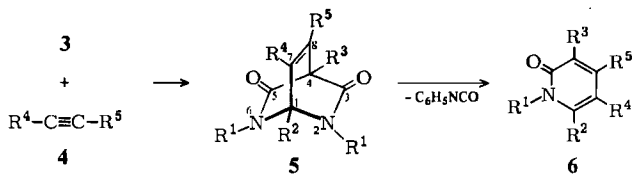
^{a)} R-Schlüssel siehe Tab. 2 und 4. — ^{b)} Die Werte in Klammern beziehen sich auf die zweite, energetisch ungünstigere HO-LU-Wechselwirkung.

Geht man dagegen vom elektronenreichen Inamin **4b** zum elektronenarmen Propiolsäureester **4d** über, so kehrt sich die Grenzorbinalekontrolle um. In diesem Fall erfolgen die Cycloadditionen von **3i–k** an **4d** ($E_{HO} = -11.51$, $E_{LU} = 0.25$ eV)⁷⁾ mit *normalem* Elektronenbedarf und unterliegen einer dominierenden HO(3)-LU(**4d**)-Grenzorbinale-Wechselwirkung (Tab. 3). Da im LUMO von **4d** die Koeffizienten $c_2 > c_1$ sind und einen Vorzeichenwechsel aufweisen⁷⁾, ergibt sich mit den HOMO-Koeffizienten von **3** (Tab. 2) für die erwarteten Produkte eine Regio-

chemie, die dem Primäraddukt **5m** mit der Estergruppe in 7-Stellung entspricht. Weiterhin sind die Größen der HO-LU-Energieseparationen der dominierenden Wechselwirkungen in Tab. 3 etwa vergleichbar mit denen bei anderen Cycloadditionen⁷⁾. Folglich sollten – zumindest in erster Näherung – Cycloadditionen von **3** nicht nur mit elektronenarmen, sondern auch mit elektronenreichen Alkinen realisierbar sein.

2.2. 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dione **5** aus **3** und elektronenreichen Alkinen

30 min Erwärmen einer Toluol-Lösung aus dem Pyrimidinium-4-olat **3a** in Gegenwart von 1.43 Moläquiv. Bis(diethylamino)ethin (**4a**) auf 90°C liefert tatsächlich nach Kristallisation 54% gelbes 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion-Derivat **5a**, dessen Konstitution aus Elementaranalyse und spektroskopischen Daten folgt. Beispielsweise spricht das Molekül-Ion bei $m/z = 444$ (21%) im Massenspektrum von **5a** für ein 1:1-Addukt, und die Lage der Carbonylstreckschwingungen bei 1645 und 1629 cm^{-1} im IR-Spektrum ist mit einem cyclischen Säureamid-Abkömmling vereinbar.



R-Schlüssel siehe Tab. 4 und 5

Tab. 4. 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dione **5** aus 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten **3** und Alkinen **4**

Edukte	Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]	
3	4	5						
a	a	a	CH ₃	SC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	54
g	a	b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	51
h	a	c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	63
g	b	d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	61
h	b	e	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	62
i	b	f	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	83
b	b	g	C ₆ H ₅	SC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	70
a	b	h	CH ₃	SC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	48
c	b	i	CH ₃	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	43
d	b	j	CH ₃	SC ₂ H ₅	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	34
i	c	k	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	81
h	d	l	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	CO ₂ CH ₃	H	75
i	d	m	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	84

In gleicher Weise setzen sich **3g**¹⁰⁾ und **h**¹³⁾ mit **4a** zu den Bicyclen **5b** bzw. **c** der Tab. 4 um, die bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer unter anderem Phenylisocyanat abspalten, das bei $m/z = 119$ als Basispeak erscheint.

Bei Einsatz unsymmetrisch substituierter Alkine ist zwar grundsätzlich die Bildung zweier regioisomerer Cycloaddukte möglich, jedoch sollte aufgrund der jeweils bevorzugten Grenzorbitalwechselwirkung nur eine Additionsrichtung realisiert werden. Deshalb erwarteten wir in den Fällen der Cycloadditionen von **3** an das elektronenreiche 1-(Diethylamino)-1-propin (**4b**) wegen der dominierenden LU(3)-HO(**4b**)-Grenzorbitalkontrolle (Tab. 3) nur jeweils ein Addukt mit 8-ständiger Diethylaminogruppe im Bicyclus vom Typ **5**.

In der Tat ergibt die Umsetzung von **3g** mit **4b** in Toluol bei 100°C in 61proz. Ausbeute nur ein Cycloaddukt, für das wir aus den spektroskopischen Daten Konstitution **5d** ableiten. Analog führt die Reaktion von **3a–d, h, i** mit **4b** zu den Bicyclen **5e–j** (Tab. 4).

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Regiochemie in den Inamin-Addukten **5d–j** mit der Vorhersage belegen die protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektren von **5e, j** sowie die Überführungen von **5d, e** in die 2(1*H*)-Pyridinone **6c, d** (s. unten).

So ist beispielsweise im ¹³C-NMR-Spektrum von **5e** das Dublett von C-1 bei $\delta = 78.67$ ($^1J_{CH} = 156.3$) durch die Fernkopplung zu den Protonen der 7-CH₃-Gruppe mit $^3J_{CH} = 5.8$ zu Quartetts aufgespalten, während in **5j** der Brückenkohlenstoff C-4 bei $\delta = 86.34$ mit $^1J_{CH} = 167.7$ Hz nur als Dublett erscheint. Bei umgekehrter Additionsrichtung sollte dagegen das C-4-Dublett in **5j** die Quartettfeinstruktur aufweisen und nicht die C-1-Resonanz in **5e**. Auch alle anderen spektroskopischen Daten sind mit den vorgeschlagenen Konstitutionen in Einklang (s. Exp. Teil).

2.3. 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dione **5** aus **3** und elektronenarmen Alkinen

Cycloadditionen von **3** an elektronenarme Alkine wurden im Rahmen dieser Untersuchungen nur exemplarisch an einigen Betainen getestet. So vereinigt sich das Pyrimidinium-4-olat **3i** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4c**) in Xylol bei 140°C glatt zum farblosen 1:1-Addukt **5k**, das im Massenspektrum das korrekte Molekül-Ion bei $m/z = 420$ aufweist.

Verliefen die Cycloadditionen von **3** an das Inamin **4b** regiospezifisch zu Bicyclen mit 8-ständiger Diethylaminogruppe, so sollte sich bei Einsatz des elektronenarmen Propiolsäure-methylesters (**4d**) infolge der jetzt bevorzugten HO(3)-LU(**4d**)-Grenzorbitalkontrolle (Tab. 3) die Additionsrichtung im Bicyclus **5** umkehren. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Reaktionen der Betaine **3h, i** mit **4d** zu **5l, m** lehren (Tab. 4).

Die skizzierte 7-Stellung der Estergruppe in den Primäraddukten **5l, m** folgt zweifelsfrei aus den ¹H-NMR-Spektren sowie aus der Thermolyse von **5m** zu **6f** (s. unten). So erscheinen in den ¹H-NMR-Spektren von **5l** und **m** die Resonanzen des Brückenkopf-1-H und des olefinischen 8-H als AX-Spinsysteme mit einer Fernkopplungskonstante von $^4J = 2.4$ Hz, was für die Allylanordnung dieser Protonen spricht.

2.4. 2(1*H*)-Pyridinone **6** aus **3** und **4** oder durch Thermolyse von **5**

Erhitzt man den Bicyclus **5b** ohne Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf 150°C, so kommt es im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zur Phenylisocyanat-Abspaltung und Bildung des blaßgelben 2(1*H*)-Pyridinons **6a**, dessen

Konstitution aus spektroskopischen Daten ableitbar ist. Im IR-Spektrum liegt die C=O-Bande im erwarteten Bereich bei 1634 cm^{-1} , und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bietet neben weiteren mit Formel **6a** in Einklang stehenden Resonanzen das Pyridinon-6-H als Singulett bei $\delta = 6.86$.

Die analogen Thermolysen von **5c–e, k, m** erfolgen glatt bei $150–220^\circ\text{C}$ und liefern nach Kristallisation oder Säulenchromatographie die 2-Pyridinon-Derivate **6b–f** der Tab. 5.

 Tab. 5. 2(1*H*)-Pyridinone **6** aus **3** und **4** bzw. **5**

Edukte	Produkt 6	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]
5b	a	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	82
5c	b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	92
5d	c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	78
5e	d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	73
5k	e	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	85
5m	f	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	92
3e + 4c	g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	39
3e + 4d	h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	73
3f + 4c	i	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	49

Diesmal sind in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6c** und **d** die Resonanzen der 5-CH₃-Gruppen bei $\delta = 2.10$ bzw. 2.07 zu Dubletts und die der entsprechenden 6-H bei 7.10 bzw. 7.02 zu Quartetts mit einer Fernkopplungskonstante von $^4J = 1.0\text{ Hz}$ aufgespalten, was die 5-Stellung der CH₃-Gruppe belegt. Auch die Dublett-Aufspaltungen der ^1H -Resonanzen von der 3-CH₃-Gruppe und von 6-H bei $\delta = 2.20$ bzw. 8.14 , die auf das Konto der Fernkopplungen ($^4J = 1.0$ bzw. 2.6 Hz) mit dem als Multiplett bei $7.70–7.80$ erscheinenden 4-H gehen, stimmen mit der formulierten Konstitution **6f** überein. Diese Befunde bieten gleichzeitig eine weitere Stütze für die in den Primäraddukten **5d, e, m** realisierte Additionsrichtung der unsymmetrischen Alkine **4b** und **d**.

Während sich die in 2-Stellung unsubstituierten und die eine 2-Ethylthiogruppe enthaltenden Pyrimidinium-4-olate **3a–d, g–i** mit Alkinen zu isolierbaren Bicyclen vom Typ **5** bequem umsetzen lassen, die erst bei höheren Temperaturen Spaltung in 2-Pyridinone erleiden, reagieren die in 2-Position mit Phenoxy- oder Diethylaminogruppen substituierten Vertreter **3e, f** mit elektronenarmen Alkinen direkt zu den 2-Pyridinonen vom Typ **6**.

So erhält man aus **3e** oder **f** und Acetylendicarbonester **4c** in Xylol nach 3 Stunden Erhitzen auf 140°C die farblosen 2-Pyridinon-Derivate **6g** bzw. **i** als Ergebnis einer Cycloaddition mit nachgeschalteter Phenylisocyanat-Eliminierung. Im IR-Spektrum von **6g** erscheinen drei C=O-Banden, wobei die 4-Estergruppe der Absorption bei 1737 zuzuordnen ist, während die 5-Estergruppe infolge der konjugativen Kopplung mit dem Stickstoff und der 6-Phenoxygruppe nach 1712 verschoben ist. Die 2-Oxofunktion entspricht der Bande bei 1667 cm^{-1} .

Die analoge Umsetzung von **3e** mit Propiolsäure-methylester (**4d**) liefert das 2-Pyridinon **6h**, dessen Regiochemie aus den spektroskopischen Daten eindeutig folgt. So belegt bereits die C=O-Bande bei 1722 cm^{-1} die 5-Stellung der Estergruppe, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist die durch Fernkopplung ($^4J = 1.0\text{ Hz}$) verursachte Dublett- und Quartett-Aufspaltung der Resonanzen der 3- CH_3 -Gruppe und von 4-H bei $\delta = 2.21$ bzw. 7.91 die benachbarte Anordnung dieser Kopplungspartner am Pyridinonring. Auch die übrigen spektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Konstitutionen in Einklang (s. Exp. Teil).

2.5. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition von **3g** an **4b**

Die Extinktionsabnahme des längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges von **3g** in Gegenwart von 10–11 Moläquiv. Inamin **4b** bei 28°C gestattet die zeitliche Verfolgung des Reaktionsablaufs. Die Auswertung der Meßdaten nach dem Gesetz pseudoerster Reaktionsordnung ergibt im $\ln(E_0/E)/\text{Zeit}$ -Diagramm lineare Regressionen, deren Steigungen über die mittleren **4b**-Konzentrationen in die k_2 -Werte umgerechnet wurden.

Wie die gemittelten k_2 -Werte der Tab. 6 lehren, ist der Lösungsmittelinfluß auf die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Cycloaddition von **3g** an das Inamin **4b** relativ gering. So nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Solvenspolarität E_T ²²⁾ etwas zu, wie das Verhältnis $k_2(\text{Acetonitril}, E_T = 46.0)/k_2(\text{Dioxan}, E_T = 36.0\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 24$ belegt. Dieser geringe Einfluß der Solvenspolarität auf die k_2 -Werte spricht für eine allerdings kleine Ladungszunahme im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt und ist mit einem konzertierten – jedoch nicht synchronen – thermisch erlaubten $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Prozeß²³⁾, bei dem Partialladungen im Übergangszustand auftreten, vereinbar. Eine sehr kleine aber inverse Abhängigkeit der k_2 -Werte von der Solvenspolarität wurde auch bei der Cycloaddition von **3** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) an Diphenylketen festgestellt; in diesem Fall beträgt das Verhältnis $k_2(\text{Acetonitril})/k_2(\text{Dioxan}) = 0.40$ ⁹⁾.

Tab. 6. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 der Umsetzung von **3g** mit **4b** bei 28°C

Lösungsmittel	[3g] $10^4 \cdot [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	[4b] $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	Korrelationskoeffizient	Steigung $10^4 \cdot k_{\psi}$ $[\text{s}^{-1}]$	k_2 $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	\bar{k}_2 $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Dioxan ^{a)}	0.4263	4.4114	0.986	2.28	0.54	0.62
	0.4113	4.6407	0.998	3.07	0.69	
Acetonitril ^{b)}	0.4139	4.5422	0.999	69.7	16.1	14.9
	0.4510	4.4698	0.999	57.7	13.6	

Meßwellenlängen: ^{a)} $\lambda = 370$. – ^{b)} $\lambda = 350\text{ nm}$.

In vergleichbaren Größenordnungen liegen auch die Lösungsmittelabhängigkeiten bei den synchronen 1,3-Dipolaren Cycloadditionen²⁴⁾ und Diels-Alder-Reaktionen²⁵⁾, während bei den mehrstufigen $[2 + 2]$ -Cycloadditionen des Tetra-

cyanethens an elektronenreiche Alkene, die über dipolare Zwischenstufen ablaufen, mit steigender Solvenspolarität die k_2 -Werte vergleichsweise um Faktoren bis zu 63000 ansteigen²⁶). Allerdings ist bei der Interpretation von sehr kleinen k_2 -Solvensabhängigkeiten Vorsicht geboten, wie eine kinetische Studie erst jüngst zeigte²⁷).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms bestens gedankt. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. *W. Thiel*, Universität Wuppertal, für die Benutzung des MNDO-Rechenprogramms sowie der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 1420. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. — ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz), wenn nicht anders erwähnt, 90 MHz. — ¹³C-NMR-Spektren: Gerät Varian FT 80 A, $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. Wenn nicht anders vermerkt, wurde mit Toluol/Essigester (1:1) eluiert. — Alle Umsetzungen mit Inaminen werden unter Reinstickstoff unter Zusatz einer Spatelspitze Hydrochinon durchgeführt.

3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3**

2-(*Ethylthio*)-3,6-dihydro-1,3-dimethyl-6-oxo-5-phenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3a**): Beim Versetzen der siedenden Suspension aus 5.75 g (10.7 mmol) Phenylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)²⁸ (**1a**) und 30 ml Ether mit 1.32 g (10.0 mmol) *S*-Ethyl-*N,N'*-dimethylisothioharnstoff²⁹ (**2a**) kommt es sofort zur Abscheidung gelber Kristalle, die nach 2 h Rühren bei Raumtemp. abgesaugt werden. Man erhält 2.33 g (84%) gelbe Prismen mit Schmp. 168–168.5°C (aus Essigester). — IR (KBr): 1656, 1619 (C=O), 1581 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 229 (4.37), 257 (3.93), 369 nm (3.66). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 1.33$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.97 (q, $J = 7.3$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 3.80 (s; 6H, 2CH₃), 7.12–7.52 (m; 3H, Aromaten-H), 7.61–7.85 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (270°C): $m/z = 276$ (21%, M⁺), 248 (10, M⁺ – CO), 219 (38, M⁺ – CH₃NCO), 145 (29, C₉H₅O₂⁺), 118 (100, C₈H₈N⁺), 117 (22, C₈H₅O⁺), 103 (11, C₃H₇N₂S⁺), 102 (8, C₃H₆N₂S⁺), 92 (28), 91 (31), 90 (79), 89 (24), 77 (46), 74 (38, CH₃NCSH⁺), 63 (35), 51 (37), 50 (27), 44 (30), 40 (61).

C₁₄H₁₆N₂O₂S (276.4) Ber. C 60.85 H 5.84 N 10.14 Gef. C 60.71 H 5.83 N 10.07

2-(*Ethylthio*)-3,6-dihydro-6-oxo-1,3,5-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3b**): Eine trockene Mischung aus 2.52 g (9.84 mmol) *S*-Ethyl-*N,N'*-diphenylthioharnstoff³⁰ (**2b**) und 5.75 g (10.7 mmol) **1a**²⁸) erhitzt man 5 min auf 120°C (Bad) und kristallisiert den Schmelzkuchen aus Ether (Tiefkühlschrank) zu 3.34 g (85%) zitronengelben Prismen mit Zers.-P. 230.5–231.5°C (aus Toluol) um. — IR (KBr): 1630 (C=O), 1581 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 (4.40), 224 (4.49), 376 nm (3.67). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H, CH₃), 2.02 (q, $J = 7.3$ Hz; 2H, CH₂), 7.10–7.65 (m; 3H, Aromaten-H), 7.49 (s; 10H, 2C₆H₅), 7.83–8.05 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (300°C): $m/z = 400$ (66%, M⁺), 376 (32), 343 (47), 194 (31, C₁₃H₁₀N₂⁺), 180 (90, C₁₃H₁₀N⁺), 164 (52, C₉H₁₀NS⁺), 145 (100, C₉H₅O₂⁺), 136 (67, C₇H₆NS⁺), 119 (6, C₇H₅NO⁺), 117 (37, C₈H₅O⁺), 92 (18, C₆H₆N⁺), 91 (43), 89 (92), 77 (82), 63 (14), 51 (22).

C₂₄H₂₀N₂O₂S (400.5) Ber. C 71.98 H 5.03 N 7.00 Gef. C 72.18 H 5.00 N 7.02

2-(Ethylthio)-3,6-dihydro-1,3,5-trimethyl-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olat (**3c**): 2.60 g (5.45 mmol) Methylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)²⁸ (**1b**) werden in der gerade notwendigen Menge siedendem Ether (ca. 30 ml) gelöst, mit 0.66 g (5.00 mmol) **2a**²⁹ versetzt und nach langsamem Abkühlen 2 h bei Raumtemp. gerührt. Kristallisation im Kühlschrank erbringt 0.800 g (75%) gelbe Prismen mit Zers.-P. 197–198 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 1668, 1630 cm⁻¹ (C=O). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 226 (4.41), 262 (3.54), 360 nm (3.38). – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.41 (t, J = 7.4 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.95 (s; 3H, CH₃), 3.20 (q, J = 7.4 Hz; 2H, CH₂CH₃), 3.87 (s; 6H, 2NCH₃). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 9.31 (1 C, 5-CH₃), 14.50 (1 C, CH₂CH₃), 29.88 (1 C, CH₂CH₃), 36.23 (2 C, 2NCH₃), 94.03 (1 C, C-5), 155.41 (1 C, C-2), 159.19 (2 C, C-4, -6). – MS (250 °C): m/z = 214 (40%, M⁺), 186 (6, M⁺ – CO), 185 (16, M⁺ – C₂H₅), 157 (63, M⁺ – CH₃NCO), 112 (19, C₇H₆NO₂⁺), 96 (17, C₅H₆NO⁺), 83 (100, C₄H₃O₂⁺), 74 (26, CH₃NCSH⁺), 69 (15), 57 (5, CH₃NCO⁺), 56 (99, CH₂NCO⁺, CH₃NCCH₃⁺), 55 (9, CH₃CCO⁺), 42 (15).

C₉H₁₄N₂O₂S (214.3) Ber. C 50.45 H 6.59 N 13.07 Gef. C 50.13 H 6.55 N 13.14

2-(Ethylthio)-3,6-dihydro-1,3-dimethyl-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olat (**3d**): Zur siedenden Mischung aus 2.50 g (5.40 mmol) Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)²⁸ (**1c**), 25 ml Ether und 25 ml Essigester tropft man rasch eine Lösung aus 0.70 g (5.30 mmol) **2a**²⁹ und 10 ml Ether und kocht 20 min unter Rückfluß. Nach 2 h Kühlen auf –30 °C erhält man 0.680 g (64%) gelbe Prismen mit Zers.-P. 98–100 °C (vorgeheizter Block). – IR (KBr): 1675 cm⁻¹ (C=O). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 222 (4.34), 250 (3.41), 351 nm (3.31). – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.46 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH₂CH₃), 3.23 (q, J = 7.50 Hz; 2H, CH₂CH₃), 3.84 (s; 6H, 2NCH₃), 5.19 (s; 1H, 5-H).

C₈H₁₂N₂O₂S (200.3) Ber. C 47.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 47.83 H 5.85 N 14.70

3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-2-phenoxy-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3e**): Das trockene Gemisch aus 1.44 g (5.00 mmol) *N,N',O*-Triphenylisoharnstoff³¹ (**2c**) und 2.39 g (5.01 mmol) **1b**²⁸ wird unter Magnetührung bis zur klaren Schmelze 15 min auf 140 °C (Bad) erhitzt. Anreiben des erkalteten Schmelzkuchens mit Ether ergibt 1.36 g (73%) Kristallinat, das nach Umlösen aus Toluol große, farblose Prismen mit Zers.-P. 244–246 °C ergibt. – IR (KBr): 1670 sh, 1645 (C=O), 1587 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.06 (s; 3H, CH₃), 6.40–6.66 (m; 2H, Aromaten-H), 6.96–7.53 (m; 13H, Aromaten-H). – MS (250 °C): m/z = 370 (23%, M⁺), 342 (35, M⁺ – CO), 265 (40, M⁺ – C₇H₅O), 196 (6, C₁₃H₁₀NO⁺), 194 (37), 119 (10, C₇H₅NO⁺), 118 (30), 91 (11, C₆H₅N⁺), 83 (100, C₄H₃O₂⁺).

C₂₃H₁₈N₂O₃ (370.4) Ber. C 74.58 H 4.90 N 7.56 Gef. C 74.67 H 4.79 N 7.67

2-(Diethylamino)-3,6-dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3f**): Nach 5 min Erhitzen von 0.850 g (3.18 mmol) 1,1-Diethyl-2,3-diphenylguanidin³² (**2d**) und 1.52 g (3.19 mmol) **1b**²⁸ auf 150 °C (Bad) erhält man nach Anreiben mit Ether 0.560 g (50%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 188–189 °C (aus Essigester/Acetonitril). – IR (KBr): 1617 (C=O), 1586 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.66 (t, J = 7.1 Hz; 6H, 2CH₂CH₃), 1.91 (s; 3H, CH₃), 2.54 (q, J = 7.1 Hz; 4H, 2CH₂CH₃), 7.28–7.54 (m; 10H, 2C₆H₅). – MS (300 °C): m/z = 349 (9%, M⁺), 321 (2, M⁺ – CO), 320 (3, M⁺ – C₂H₅), 230 (23, M⁺ – C₇H₅NO), 201 (100, C₁₂H₁₃N₂O⁺), 187 (20), 175 (8, C₁₁H₁₅N₂⁺), 119 (8, C₇H₅NO⁺), 118 (7, C₆H₅NCCH₃⁺), 103 (15), 91 (9, C₆H₅N⁺), 83 (5, C₄H₃O₂⁺), 72 (36, C₄H₁₀N⁺).

C₂₁H₂₃N₃O₂ (349.4) Ber. C 72.18 H 6.64 N 12.03 Gef. C 71.51 H 6.70 N 11.95

2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dione **5**

Allgemeine Arbeitsweise: Man rührt bei der angegebenen Temp. eine Suspension aus 3 und 2–3 Moläquiv. Alkin **4** in Toluol bzw. Xylol, entfernt nach Reaktionsende das Lö-

sungsmittel i. Wasserstrahlvak. und kristallisiert den Eindampfrückstand entweder direkt um oder arbeitet durch SC auf.

7,8-Bis(diethylamino)-1-(ethylthio)-2,6-dimethyl-4-phenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5a**): 1.38 g (5.00 mmol) **3a**, 1.20 g (7.14 mmol) Bis(diethylamino)ethin³³ (**4a**) und 50 ml Toluol erbringen nach 30 min/90°C 1.21 g (54%) gelbe, verfilzte Kristalle mit Schmp. 149–150°C (aus Essigester/*n*-Hexan). – IR (KBr): 1645, 1629 (C=O), 1598 cm⁻¹ (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 224 (4.48), 253 (sh, 4.15), 393 nm (3.82). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.15 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.17 (t, *J* = 7.8 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.63 (q, *J* = 7.8 Hz; 2H, SCH₂), 3.03 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H, 7-N(CH₂CH₃)₂), 3.27 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 3.60 (s; 6H, 2NCH₃), 7.10–7.43 (m; 3H, Aromaten-H), 7.73–7.88 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 444 (21%, M⁺), 415 (8, M⁺ – C₂H₅), 168 (11, **4a**⁺), 158 (22), 145 (25), 116 (100), 56 (27).

C₂₄H₃₆N₄O₂S (444.7) Ber. C 64.83 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.84 H 8.07 N 12.60

7,8-Bis(diethylamino)-2,4,6-triphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5b**): 1.02 g (3.00 mmol) 3,6-Dihydro-6-oxo-1,3,5-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰ (**3g**), 1.00 g (5.95 mmol) **4a**³³ und 45 ml Toluol (1 h, 90°C) ergeben 0.780 g (51%) farblose, verfilzte Nadelchen mit Schmp. 129–130°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1720, 1685 (C=O), 1625, 1599 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.72 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 1.02 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, 7-N(CH₂CH₃)₂), 2.70 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 2.87 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, 7-N(CH₂CH₃)₂), 5.80 (s; 1H, 1-H), 7.02–7.37 (m; 13H, Aromaten-H), 8.08–8.23 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (300°C): *m/z* = 508 (3%, M⁺), 289 (31, M⁺ – C₆H₅NCO), 360 (36), 317 (8, M⁺ – C₆H₅NCO, – N(C₂H₅)₂), 119 (100, C₆H₅NCO⁺), 91 (70), 77 (19), 64 (38).

C₃₂H₃₆N₄O₂ (508.7) Ber. C 75.56 H 7.13 N 11.02 Gef. C 75.50 H 7.22 N 11.09

4-Benzyl-7,8-bis(diethylamino)-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5c**): Aus 0.710 g (2.00 mmol) 5-Benzyl-3,6-dihydro-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹³ (**3h**), 0.670 g (3.98 mmol) **4a**³³ und 30 ml Toluol (1 h, 100°C) erhält man 0.660 g (63%) farblose Nadeln mit Schmp. 124–125°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1720, 1695 (C=O), 1619, 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 1.14 (t, *J* = 7.2 Hz; 6H, 7-N(CH₂CH₃)₂), 2.94 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 3.03 (q, *J* = 7.2 Hz; 4H, 7-N(CH₂CH₃)₂), 3.57 (s; 2H, CH₂), 5.78 (s; 1H, 1-H), 7.02–7.40 (m; 13H, Aromaten-H), 7.50–7.63 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (230°C): *m/z* = 522 (2%, M⁺), 403 (16, M⁺ – C₆H₅NCO), 374 (25, M⁺ – C₆H₅NCO, – C₂H₅), 331 (4, M⁺ – C₆H₅NCO, – N(C₂H₅)₂), 119 (100, C₆H₅NCO⁺), 91 (94), 64 (49), 52 (18).

C₃₃H₃₈N₄O₂ (522.7) Ber. C 75.83 H 7.33 N 10.72 Gef. C 75.76 H 7.32 N 10.69

8-(Diethylamino)-7-methyl-2,4,6-triphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5d**): 0.680 g (2.00 mmol) **3g**¹⁰, 0.550 g (4.96 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**4b**) und 30 ml Toluol (1 h, 100°C) liefern 0.550 g (61%) farblose Nadelchen mit Schmp. 146–147°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1708, 1674 (C=O), 1586 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 2.12 (s; 3H, 7-CH₃), 2.67 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, 8-N(CH₂CH₃)₂), 5.60 (s; 1H, 1-H), 7.07–7.47 (m; 13H, Aromaten-H), 8.07–8.23 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (300°C): *m/z* = 451 (1%, M⁺), 340 (9, M⁺ – C₇H₁₃N), 332 (50, M⁺ – C₆H₅NCO), 317 (38), 303 (94, M⁺ – C₆H₅NCO, – C₂H₅), 287 (19), 261 (15), 128 (22), 119 (100, C₆H₅NCO⁺), 104 (31), 91 (55), 77 (59), 64 (30), 51 (17).

C₂₉H₂₉N₃O₂ (451.6) Ber. C 77.13 H 6.47 N 9.31 Gef. C 76.86 H 6.50 N 9.19

4-Benzyl-8-(diethylamino)-7-methyl-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5e**): 0.710 g (2.00 mmol) **3h**¹³, 0.660 g (5.95 mmol) **4b** und 30 ml Toluol (1 h, 100°C) ergeben

0.580 g (62%) farblose Nadeln mit Schmp. 161–162°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1708, 1679 (C=O), 1652, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00 (t, J = 7.0 Hz; 6H, 8-N(CH_2CH_3)₂), 2.05 (s; 3H, 7- CH_3), 2.97 (q, J = 7.0 Hz; 4H, 8-N(CH_2CH_3)₂), 3.57 (s; 2H, CH_2), 5.60 (s; 1H, 1-H), 7.00–7.43 (m; 13H, Aromaten-H), 7.46–7.62 (m; 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.37 (qt, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.8, $^2J_{\text{CH}}$ = 2.7 Hz; 2C, 8-N(CH_2CH_3)₂), 15.82 (qd, $^1J_{\text{CH}}$ = 128.2, $^3J_{\text{CH}}$ = 3.0 Hz; 1C, 7- CH_3), 31.64 (t, $^1J_{\text{CH}}$ = 128.5 Hz; 1C, CH_2), 46.93 (tq, $^1J_{\text{CH}}$ = 134.0, $^2J_{\text{CH}}$ = 3.6 Hz; 2C, 8-N(CH_2CH_3)₂), 69.15 (t, $^2J_{\text{CH}}$ = 5.7 Hz; 1C, C-4), 78.67 (dq, $^1J_{\text{CH}}$ = 156.3, $^3J_{\text{CH}}$ = 5.8 Hz; 1C, C-1), 123.21, 123.51, 125.27, 126.37, 127.25, 129.39, 131.09, 134.29, 138.52, 139.06 (jeweils m; Aromaten-C, C-7), 147.25 (m; 1C, C-8), 170.09 (m; 2C, C-3, -5). – MS (300°C): m/z = 465 (1%, M^+), 354 (2, M^+ – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$), 346 (14, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 317 (100, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, – C_2H_5), 274 (29, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, – $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 198 (17), 119 (49, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$), 104 (17), 91 (36), 77 (32), 64 (16).

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$ (465.6) Ber. C 77.39 H 6.71 N 9.03 Gef. C 77.42 H 6.72 N 9.10

8-(Diethylamino)-4,7-dimethyl-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5f**): 0.560 g (2.01 mmol) 3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰ (**3i**), 0.550 g (4.96 mmol) **4b** und 30 ml Toluol (1 h, 100°C) liefern 0.650 g (83%) farblose Prismen mit Schmp. 103–104°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1709, 1665 (C=O), 1591 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.99 (t, J = 7.0 Hz; 6H, 8-N(CH_2CH_3)₂), 1.60 (s; 3H, 4- CH_3), 2.06 (s; 3H, 7- CH_3), 2.96 (q, J = 7.0 Hz; 4H, 8-N(CH_2CH_3)₂), 5.66 (s; 1H, 1-H), 7.02–7.42 (m; 2C₆H₅). – MS (230°C): m/z = 389 (10%, M^+), 278 (2, M^+ – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$), 270 (60, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 255 (69, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, – CH_3), 241 (100, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, – C_2H_5), 199 (15), 119 (20, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$), 104 (18), 91 (13), 77 (26), 72 (7, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (389.5) Ber. C 74.01 H 6.99 N 10.79 Gef. C 73.96 H 7.03 N 10.76

8-(Diethylamino)-1-(ethylthio)-7-methyl-2,4,6-triphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5g**): 1.20 g (3.00 mmol) **3b**, 0.600 g (5.41 mmol) **4b** und 50 ml Toluol (1 h, 100°C) liefern 1.07 g (70%) gelbe Blättchen mit Schmp. 239–240°C (aus Toluol). – IR (KBr): 1640 (C=O), 1592 cm^{-1} (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 221 (4.55), 257 (sh, 4.20), 358 nm (3.84). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.51 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.28 (t, J = 7.0 Hz; 3H, SCH_2CH_3), 1.44 (s; 3H, 7- CH_3), 2.38 (q, J = 7.0 Hz; 2H, SCH_2), 2.45 (q, J = 7.0 Hz; 4H, NCH_2), 7.07–7.62 (m; 13H, Aromaten-H), 7.87–8.05 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: m/z = 511 (27%, M^+), 482 (5, M^+ – C_2H_5), 391 (2, M^+ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, – H), 275 (21), 220 (34), 214 (19), 192 (19), 180 (34), 145 (21), 136 (41), 117 (20), 91 (37), 89 (100), 77 (78), 51 (41).

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (511.7) Ber. C 72.77 H 6.50 N 8.21 Gef. C 73.05 H 6.50 N 8.14

8-(Diethylamino)-1-(ethylthio)-2,6,7-trimethyl-4-phenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5h**): 1.38 g (5.00 mmol) **3a**, 0.830 g (7.48 mmol) **4b** und 50 ml Toluol (15 min, 90°C) ergeben 0.930 g (48%) blaßgelbe Nadelchen mit Schmp. 191–192°C (aus Dichlormethan/*n*-Hexan). – IR (KBr): 1640 (C=O), 1597 cm^{-1} (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 222 (4.47), 258 (4.16), 340 nm (3.88). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.20 (t, J = 7.0 Hz; 3H, SCH_2CH_3), 1.88 (s; 3H, 7- CH_3), 2.58 (q, J = 7.0 Hz; 2H, SCH_2), 3.27 (q, J = 7.0 Hz; 4H, NCH_2), 3.52 (s; 6H, 2 NCH_3), 7.12–7.43 (m; 3H, Aromaten-H), 7.67–7.83 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: m/z = 387 (80%, M^+), 358 (11, M^+ – C_2H_5), 344 (17), 330 (15, M^+ – CH_3NCO), 276 (48, M^+ – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$), 219 (57), 158 (95), 118 (72), 89 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (387.6) Ber. C 65.08 H 7.54 N 10.84 Gef. C 64.80 H 7.62 N 10.69

8-(Diethylamino)-1-(ethylthio)-2,4,6,7-tetramethyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (**5i**): 1.28 g (5.98 mmol) **3c**, 1.00 g (9.01 mmol) **4b** und 50 ml Toluol (30 min, 90°C)

liefern 0.830 g (43%) blaßgelbe Prismen mit Schmp. 170–171 °C (aus Dichlormethan/*n*-Hexan). – IR (KBr): 1669, 1641 (C=O), 1598 cm⁻¹ (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 219 (4.51), 261 (4.11), 320 nm (3.65). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 (t, *J* = 7.2 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.19 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 1.89 (s; 3H, 7-CH₃), 2.00 (s; 3H, 4-CH₃), 2.56 (q, *J* = 7.3 Hz; 2H, SCH₂), 3.26 (q, *J* = 7.2 Hz; 4H, NCH₂), 3.50 (s; 6H, 2NCH₃). – MS: *m/z* = 325 (24%, M⁺), 296 (8, M⁺ – C₂H₅), 268 (12, M⁺ – CH₃NCO), 214 (6, M⁺ – C₇H₁₃N), 193 (28), 112 (13), 96 (100), 83 (48), 56 (38).

C₁₆H₂₇N₃O₂S (325.5) Ber. C 59.04 H 8.36 N 12.91 Gef. C 58.94 H 8.43 N 12.81

8-(Diethylamino)-1-(ethylthio)-2,6,7-trimethyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion (5j): 2.00 g (10.0 mmol) **3d**, 1.65 g (14.9 mmol) **4b** und 100 ml Toluol (30 min, 90 °C) ergeben nach Einengen auf 30 ml und Versetzen mit *n*-Hexan Kristalle, die aus Dichlormethan/*n*-Hexan (Klärung mit Aluminiumoxid) zu 1.05 g (34%) farblosen Prismen mit Schmp. 141–142 °C umkristallisiert werden. – IR (KBr): 1691, 1673 sh, 1660 (C=O), 1594 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, *J* = 7.2 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.19 (t, *J* = 7.4 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 1.89 (s; 3H, 7-CH₃), 2.58 (q, *J* = 7.4 Hz; 2H, SCH₂), 3.25 (q, *J* = 7.2 Hz; 4H, NCH₂), 3.45 (s; 6H, 2NCH₃), 5.23 (s; 1H, 4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.76 (qt, ¹J_{CH} = 126.3, ²J_{CH} = 2.5 Hz; 2 C, N(CH₂CH₃)₂), 16.57 (qt, ¹J_{CH} = 127.8 Hz; 1 C, SCH₂CH₃), 17.93 (q, ¹J_{CH} = 129.8 Hz; 1 C, 7-CH₃), 27.73 (tq, ¹J_{CH} = 135.6, ²J_{CH} = 3.7 Hz; 1 C, SCH₂), 33.91 (q, ¹J_{CH} = 142.4 Hz; 2 C, 2NCH₃), 45.99 (tq, ¹J_{CH} = 135.6, ²J_{CH} = 3.8 Hz; 2 C, NCH₂), 86.34 (d, ¹J_{CH} = 167.7 Hz; 1 C, C-4), 109.17 (q, ³J_{CH} = 6.7 Hz; 1 C, C-1), 150.67 (m; 1 C, C-7), 161.69 (m; 1 C, C-8), 162.19 (m; 2 C, C-3, -5). – MS: *m/z* = 311 (23%, M⁺), 282 (42, M⁺ – C₂H₅), 254 (27, M⁺ – CH₃NCO), 250 (17, M⁺ – SC₂H₅), 239 (6, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 200 (58, M⁺ – C₇H₁₃N), 183 (25), 179 (27), 169 (21), 152 (46), 123 (21), 112 (33), 109 (19), 82 (100), 72 (37), 56 (50).

C₁₅H₂₅N₃O₂S (311.5) Ber. C 57.85 H 8.09 N 13.49 Gef. C 57.57 H 8.10 N 13.40

4-Methyl-3,5-dioxo-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (5k): Aus 0.840 g (3.02 mmol) **3i**¹⁰, 0.640 g (4.51 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4c**) und 30 ml Xylol (2 h, 140 °C) erhält man 1.03 g (81%) farblose Nadeln mit Schmp. 183–184 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1749, 1713 br., 1651 (C=O), 1594 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 (s; 3H, 4-CH₃), 3.89 (s; 3H, OCH₃), 3.90 (s; 3H, OCH₃), 6.67 (s; 1H, 1-H), 7.10–7.47 (m; 2C₆H₅). – MS: *m/z* = 420 (1%, M⁺), 301 (71, M⁺ – C₆H₅NCO), 286 (21), 269 (100, 301 – CH₃OH), 254 (17), 211 (23), 183 (29), 155 (24), 154 (27), 119 (15, C₆H₅NCO⁺), 104 (28), 77 (86).

C₂₃H₂₀N₂O₆ (420.4) Ber. C 65.71 H 4.80 N 6.66 Gef. C 65.63 H 4.75 N 6.61

4-Benzyl-3,5-dioxo-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-7-carbonsäure-methylester (5l): 1.20 g (3.39 mmol) **3h**¹³, 0.700 g (8.33 mmol) Propiolsäure-methylester (**4d**) und 30 ml Xylol (3 h, 140 °C) liefern nach SC (R_F = 0.88) mit Toluol/Essigester (9:1) 1.12 g (75%) farblose Prismen mit Schmp. 159–160 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1726, 1707, 1687 (C=O), 1634, 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 (s; 2H, CH₂), 3.81 (s; 3H, OCH₃), 6.61 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz; 1H, 1-H), 7.08–7.54 (m; 3C₆H₅), 7.44 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz; 1H, 8-H). – MS: *m/z* = 438 (0.5%, M⁺), 319 (100, M⁺ – C₆H₅NCO), 304 (11, 319 – CH₃), 260 (7, 319 – CO₂CH₃), 119 (28, C₆H₅NCO⁺), 115 (10), 104 (10), 91 (25), 77 (32), 64 (13), 51 (11).

C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.5) Ber. C 73.96 H 5.06 N 6.39 Gef. C 73.91 H 5.04 N 6.21

4-Methyl-3,5-dioxo-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-7-carbonsäure-methylester (5m): 1.39 g (5.00 mmol) **3i**¹⁰, 0.670 g (7.98 mmol) **4d** und 50 ml Xylol (3 h, 140 °C) ergeben 1.51 g (84%) farblose Nadeln mit Schmp. 169–170 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1724, 1710, 1687 (C=O), 1637, 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s; 3H,

4-CH₃), 3.96 (s; 3H, OCH₃), 6.70 (d, ⁴J = 2.4 Hz; 1H, 1-H), 7.12–7.53 (m; 11H, 2C₆H₅, 8-H). – MS: *m/z* = 362 (1%, M⁺), 243 (100, M⁺ – C₆H₅NCO), 242 (57), 184 (25, 243 – CO₂CH₃), 119 (6, C₆H₅NCO⁺), 105 (10), 77 (31).

C₂₁H₁₈N₂O₄ (362.4) Ber. C 69.60 H 5.01 N 7.73 Gef. C 69.65 H 4.90 N 7.50

2(1H)-Pyridinone 6

Allgemeine Arbeitsweisen

a) **6a–f**: Die entsprechenden Primäraddukte **5b–e, k, m** werden ohne Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. 10 min über ihren Schmp. erhitzt, wobei das abgespaltene Phenylisocyanat vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird entweder direkt umkristallisiert oder zuvor durch SC gereinigt.

b) **6g–i**: Eine Suspension aus dem Betain **3** und Überschuß Alkin **4** rührt man in Xylol (10 ml/mmol **3**) 3 h bei 140°C (Bad), engt i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um.

4,5-Bis(diethylamino)-1,3-diphenyl-2(1H)-pyridinon (**6a**): Aus 2.75 g (5.41 mmol) **5b** erhält man bei 150°C 1.73 g (82%) blaßgelbe Prismen mit Schmp. 121–122°C (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 1634 (C=O), 1601, 1579 cm⁻¹ (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.42), 242 (4.24), 326 nm (4.02). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.07 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.97 (q, *J* = 7.0 Hz; 8H, 4NCH₂), 6.86 (s; 1H, 6-H), 7.23–7.44 (m; 2C₆H₅). – MS: *m/z* = 389 (96%, M⁺), 360 (100, M⁺ – C₂H₅), 318 (24), 317 (24, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 316 (35), 297 (35), 226 (29), 198 (16), 186 (15), 130 (15), 115 (18), 104 (25), 77 (36).

C₂₅H₃₁N₃O (389.6) Ber. C 77.08 H 8.02 N 10.79 Gef. C 76.97 H 8.10 N 10.74

3-Benzyl-4,5-bis(diethylamino)-1-phenyl-2(1H)-pyridinon (**6b**): 1.15 g (2.20 mmol) **5c** (150°C) liefern nach SC (*R_F* = 0.69) 0.820 g (92%) gelbliches, zähes Öl. – IR (CCl₄): 1645 (C=O), 1607, 1584 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.04 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.91 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, NCH₂), 3.27 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, NCH₂), 4.04 (s; 2H, CH₂), 6.87 (s; 1H, 6-H), 7.05–7.30 (m; C₆H₅), 7.41 (s; C₆H₅). – MS (280°C): *m/z* = 403 (65%, M⁺), 374 (100, M⁺ – C₂H₅), 332 (20), 331 (17, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 330 (29), 303 (23), 115 (22), 104 (23), 91 (41), 77 (27), 72 (11, N(C₂H₅)₂⁺).

C₂₆H₃₃N₃O Ber. 403.2624 Gef. 403.2620 (MS)

4-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-diphenyl-2(1H)-pyridinon (**6c**): 0.800 g (1.77 mmol) **5d** (160°C) ergeben nach SC (*R_F* = 0.58) 0.460 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 112–113°C (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1609, 1590 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.10 (d, ⁴J = 1.0 Hz; 3H, 5-CH₃), 2.73 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, NCH₂), 7.10 (q, ⁴J = 1.0 Hz; 1H, 6-H), 7.30 (s; C₆H₅), 7.37 (s; C₆H₅). – MS: *m/z* = 332 (46%, M⁺), 317 (32, M⁺ – CH₃), 303 (100, M⁺ – C₂H₅), 287 (25), 260 (12, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 104 (23), 77 (42), 72 (5, N(C₂H₅)₂⁺).

C₂₂H₂₄N₂O (332.5) Ber. C 79.48 H 7.28 N 8.43 Gef. C 79.55 H 7.19 N 8.20

3-Benzyl-4-(diethylamino)-5-methyl-1-phenyl-2(1H)-pyridinon (**6d**): 0.880 g (1.89 mmol) **5e** (190°C) liefern nach SC (*R_F* = 0.74) 0.480 g (73%) blaßgelbes Öl. – IR (CCl₄): 1655 (C=O), 1616, 1591 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.07 (d, ⁴J = 1.0 Hz; 3H, 5-CH₃), 3.11 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, NCH₂), 4.07 (s; 2H, CH₂), 7.02 (q, ⁴J = 1.0 Hz; 1H, 6-H), 7.05–7.24 (m; C₆H₅), 7.34 (s; C₆H₅). – MS: *m/z* = 346 (17%, M⁺), 331 (3, M⁺ – CH₃), 317 (100, M⁺ – C₂H₅), 274 (36, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 255 (7, M⁺ – C₆H₅CH₂), 198 (20), 104 (18), 91 (19), 77 (31), 72 (6, N(C₂H₅)₂⁺).

C₂₃H₂₆N₂O Ber. 346.2045 Gef. 346.2047 (MS)

1,2-Dihydro-3-methyl-2-oxo-1-phenyl-4,5-pyridindicarbonsäure-dimethylester (6e): Aus 1.16 g (2.76 mmol) **5k** (220°C) erhält man 0.710 g (85%) blaßgelbe Prismen mit Schmp. 121–122°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1732 (4-Ester-C=O), 1720 (5-Ester-C=O), 1661 (C=O), 1619, 1593 cm⁻¹ (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 201 (4.36), 268 (4.16), 304 nm (3.75). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s; 3H, 3-CH₃), 3.84 (s; 3H, 5-CO₂CH₃), 4.01 (s; 3H, 4-CO₂CH₃), 7.20–7.60 (m; C₆H₅), 8.17 (s; 1H, 6-H). – MS: *m/z* = 301 (68%, M⁺), 286 (30, M⁺ – CH₃), 270 (51, M⁺ – OCH₃), 269 (100, M⁺ – CH₃OH), 254 (25), 242 (21, M⁺ – CO₂CH₃), 211 (34, M⁺ – CO₂CH₃ – OCH₃), 183 (45, M⁺ – 2 CO₂CH₃), 155 (33), 154 (38), 104 (32), 77 (97), 59 (11, CO₂CH₃⁺), 51 (35).

C₁₆H₁₅NO₅ (301.3) Ber. C 63.78 H 5.02 N 4.65 Gef. C 63.76 H 5.00 N 4.56

1,2-Dihydro-3-methyl-2-oxo-1-phenyl-5-pyridindicarbonsäure-methylester (6f): 0.920 g (2.54 mmol) **5m** (220°C) ergeben 0.570 g (92%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 123–124°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1715 (Ester-C=O), 1655 (C=O), 1624, 1596, 1560 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz; 3H, 3-CH₃), 3.87 (s; 3H, OCH₃), 7.20–7.58 (m; C₆H₅), 7.70–7.80 (m; 1H, 4-H), 8.14 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz; 1H, 6-H). – MS: *m/z* = 243 (100%, M⁺), 242 (77), 228 (3, M⁺ – CH₃), 212 (23, M⁺ – OCH₃), 184 (46, M⁺ – CO₂CH₃), 104 (12), 77 (42), 53 (14), 51 (18).

C₁₄H₁₃NO₃ (243.3) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 Gef. C 69.17 H 5.41 N 5.69

1,2-Dihydro-3-methyl-2-oxo-6-phenoxy-1-phenyl-4,5-pyridindicarbonsäure-dimethylester (6g): Aus 3.70 g (10.0 mmol) **3e** und 2.84 g (20.0 mmol) **4c** erhält man 1.54 g (39%) farblose, verfilzte Nadelchen mit Schmp. 142.5–143.5°C. – IR (KBr): 1737 (4-Ester-C=O), 1712 (5-Ester-C=O), 1667 (C=O), 1614, 1594 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s; 3H, 3-CH₃), 3.55 (s; 3H, 5-CO₂CH₃), 3.95 (s; 3H, 4-CO₂CH₃), 6.50–6.64 (m; 2H, Aromaten-H), 6.83–7.32 (m; 8H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 393 (100%, M⁺), 378 (5, M⁺ – CH₃), 362 (21, M⁺ – OCH₃), 361 (27, M⁺ – CH₃OH), 334 (10, M⁺ – CO₂CH₃), 300 (29, M⁺ – C₆H₅O), 272 (61), 246 (18), 154 (19), 141 (23), 119 (19), 77 (82), 65 (15), 51 (26).

C₂₂H₁₉NO₆ (393.4) Ber. C 67.17 H 4.87 N 3.56 Gef. C 67.09 H 4.93 N 3.53

1,2-Dihydro-3-methyl-2-oxo-6-phenoxy-1-phenyl-5-pyridindicarbonsäure-methylester (6h): 1.85 g (5.00 mmol) **3e** und 0.840 g (10.0 mmol) **4d** liefern 1.23 g (73%) farblose Nadelchen mit Schmp. 187–188°C. – IR (KBr): 1722 (Ester-C=O), 1664 (C=O), 1627, 1592 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz; 3H, 3-CH₃), 3.67 (s; 3H, OCH₃), 6.53–6.67 (m; 2H, Aromaten-H), 6.93–7.38 (m; 8H, Aromaten-H), 7.91 (q, ⁴*J* = 1.0 Hz; 1H, 4-H). – MS: *m/z* = 335 (73%, M⁺), 242 (100, M⁺ – C₆H₅O), 227 (14, 242 – CH₃), 199 (38), 128 (14), 111 (16), 99 (11), 83 (22), 77 (56), 51 (24).

C₂₀H₁₇NO₄ (335.4) Ber. C 71.63 H 5.11 N 4.18 Gef. C 71.50 H 5.07 N 3.96

6-(Diethylamino)-1,2-dihydro-3-methyl-2-oxo-1-phenyl-4,5-pyridindicarbonsäure-dimethylester (6i): 1.75 g (5.01 mmol) **3f** und 1.14 g (8.03 mmol) **4c** ergeben 0.920 g (49%) farblose Nadeln mit Schmp. 163–164°C. – IR (KBr): 1736 (Ester-C=O), 1650 (C=O), 1607, 1591 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, *J* = 7.1 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.10 (s; 3H, 3-CH₃), 2.81 (q, *J* = 7.1 Hz; 4H, NCH₂), 3.83 (s; 3H, 5-CO₂CH₃), 3.96 (s; 3H, 4-CO₂CH₃), 7.12–7.58 (m; C₆H₅). – MS: *m/z* = 372 (56%, M⁺), 357 (3, M⁺ – CH₃), 343 (18, M⁺ – C₂H₅), 341 (55, M⁺ – CH₃O), 313 (38, M⁺ – CO₂CH₃), 311 (100), 309 (31), 268 (53, M⁺ – N(C₂H₅)₂ – CH₃OH), 242 (24), 105 (29), 104 (22), 83 (14), 77 (65), 72 (16, N(C₂H₅)₂⁺), 59 (14, CO₂CH₃⁺), 51 (22).

C₂₀H₂₄N₂O₅ (372.4) Ber. C 64.50 H 6.50 N 7.52 Gef. C 64.20 H 6.52 N 7.30

Kinetik der Umsetzung von 3g mit 4b: Gleiche Volumina von thermostatisierten (28°C) Stammlösungen aus **3g** und **4b** werden rasch gemischt, und die zeitliche Extinktionsabnahme

von **3g** wird in der 1.000-cm-Quarzküvette bei der in Tab. 6 angegebenen Meßwellenlänge UV-spektroskopisch über 3–4 Halbwertszeiten verfolgt. Zur Kompensation eventueller Nebenreaktionen von **4b** wird im Vergleichsstrahlengang eine im Verhältnis 1:1 verdünnte Stammlösung aus **4b** verwendet. Die Auswertung der Meßdaten nach pseudoerster Reaktionsordnung ergibt im $\ln(E_0/E)/\text{Zeit}$ -Diagramm lineare Regressionen, deren Steigungen k_{ψ} entsprechen. Division der k_{ψ} -Werte durch die mittlere **4b**-Konzentration ($[\mathbf{4b}] - [\mathbf{3g}]/2$) ergibt die k_2 -Werte.

- ¹⁾ Übersicht: *W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher, Heterocycles 19, 1083 (1982); W. D. Ollis, S. P. Stanforth und C. A. Ramsden, Tetrahedron 41, 2239 (1985), und dort zitierte Literatur.*
- ²⁾ *K. T. Potts und M. Šorm, J. Org. Chem. 36, 8 (1971).*
- ³⁾ *Th. Kappe und W. Lube, Angew. Chem. 83, 967 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 925 (1971).*
- ⁴⁾ *K. T. Potts und M. Šorm, J. Org. Chem. 37, 1422 (1972).*
- ⁵⁾ *R. A. Coburn und R. A. Glennon, J. Heterocycl. Chem. 10, 487 (1973).*
- ⁶⁾ *R. A. Glennon, J. J. Gaines und M. E. Rogers, J. Med. Chem. 24, 766 (1981).*
- ⁷⁾ *H. Gotthardt und J. Blum, Chem. Ber. 118, 2079 (1985), und dort zitierte Literatur.*
- ⁸⁾ *Th. Kappe und D. Pocivalnik, Heterocycles 20, 1367 (1983).*
- ⁹⁾ *H. Gotthardt und K.-H. Schenk, Angew. Chem. 97, 604 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 608 (1985).*
- ¹⁰⁾ *H. Gotthardt und K.-H. Schenk, Chem. Ber. 118, 4567 (1985).*
- ¹¹⁾ *H. Gotthardt und K.-H. Schenk, Tetrahedron Lett. 24, 4669 (1983).*
- ¹²⁾ *E. Ziegler, W. Steiger und C. Strangas, Z. Naturforsch., Teil B 32, 1204 (1977).*
- ¹³⁾ *Th. Kappe und W. Lube, Monatsh. Chem. 102, 781 (1971).*
- ¹⁴⁾ *K. Fukui, Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971), und dort zitierte Literatur.*
- ¹⁵⁾ *R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2721; Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974).*
- ¹⁶⁾ *W. C. Herndon, Chem. Rev. 72, 157 (1972); Fortschr. Chem. Forsch. 46, 141 (1974).*
- ¹⁷⁾ *K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).*
- ¹⁸⁾ *J. Bastide, N. El Ghandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. 1972, 4225; Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2290.*
- ¹⁹⁾ *J. Bastide und O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2294.*
- ²⁰⁾ *M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, 4907 (1977).*
- ²¹⁾ *C. Kratky und Th. Kappe, J. Heterocycl. Chem. 18, 881 (1981).*
- ²²⁾ *C. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 98 (1979).*
- ²³⁾ *R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).*
- ²⁴⁾ *R. Huisgen in A. Padwa (Hrsg.), 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1, S. 1, J. Wiley & Sons, New York 1984.*
- ²⁵⁾ *J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 779 (1980).*
- ²⁶⁾ *R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977).*
- ²⁷⁾ *J. Drexler, R. Lindermayer, M. A. Hassan und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 26, 2559 (1985).*
- ²⁸⁾ *Th. Kappe, Monatsh. Chem. 98, 874 (1967).*
- ²⁹⁾ *M. Schenk, Arch. Pharm. 249, 476 (1911).*
- ³⁰⁾ *W. Will, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1490 (1881).*
- ³¹⁾ *M. Busch, G. Blume und E. Pungs, J. Prakt. Chem. 79, 521 (1909).*
- ³²⁾ *H. Bredebeck und K. Bredebeck, Chem. Ber. 94, 2278 (1961).*
- ³³⁾ *S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. 103, 1209 (1970)*

[209/85]