

Eine lichtinduzierte ungewöhnliche Synthese substituierter 3-Azachinolizinone

Gerhard Baum^b, Alois Friderichs^a, Andreas Kümmell^a, Werner Massa^b und Gunther Seitz^{*a}

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg^a,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 27. August 1987

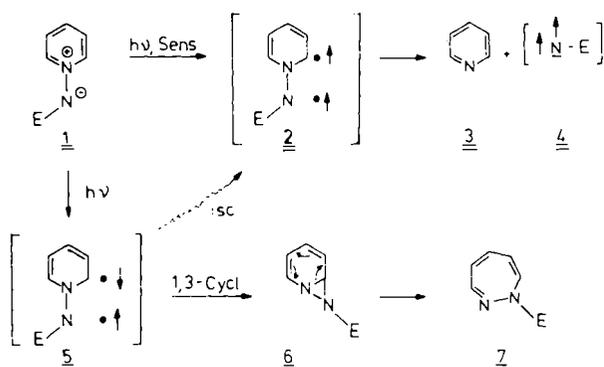
Wir berichten über photochemische Umwandlungen der Cycloalkan-anellierten und mit einem Benzyliden-System konjugierten Pyridinium-*N*-aminide **8**–**10**. **8** reagiert in einer 1,3-Elektrocyclisierung zum Diazanorcaradien **12** und anschließend unter Valenztautomerisierung zum Cyclopenta[*c*]-1,2-diazepin **25**. Im Gegensatz dazu dominiert bei **9** und **10** 1,5-Elektrocyclisierung zu **14** bzw. **15** als nicht isolierbaren Zwischenstufen; diese wandeln sich nach einer plausibel erscheinenden Reaktionsfolge, z. B. **29** → **30a** ⇌ **30b** → **26** in neue 3-Azachinolizinone **26** bzw. **27** um. Die Struktur von **27** wird durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

A Light-Induced Unusual Synthesis of Substituted 3-Azaquinolizinones

We describe the photochemical transformations of the cycloalkane-annulated pyridinium-*N*-aminides **8**–**10**, which are conjugated with a benzylidene system. With **8**, 1,3-electrocyclisation takes place leading to the cyclopenta[*c*]-1,2-diazepine **25** via the diazanorcaradiene **12** which subsequently underwent valence tautomerisation. Contrary to **8**, with **9** and **10**, 1,5-electrocyclisation is dominating yielding **14** and **15** as nonisolable intermediates; these rearrange in a rationalized reaction sequence e.g. **29** → **30a** ⇌ **30b** → **26** to give the novel 3-azaquinolizinones **26** and **27**, respectively. The structure of **27** is proven by X-ray diffraction.

Pyridinium-*N*-aminide (Azomethin-imine) **1** stellen interessante Edukte zur Synthese verschiedener Stickstoffheterocyclen dar. Neben 1,3-dipolaren Cycloadditionen, die sowohl inter- als auch intramolekular realisierbar sind, spielen photochemische 1,3-Elektrocyclisierungen eine dominierende Rolle¹⁾.

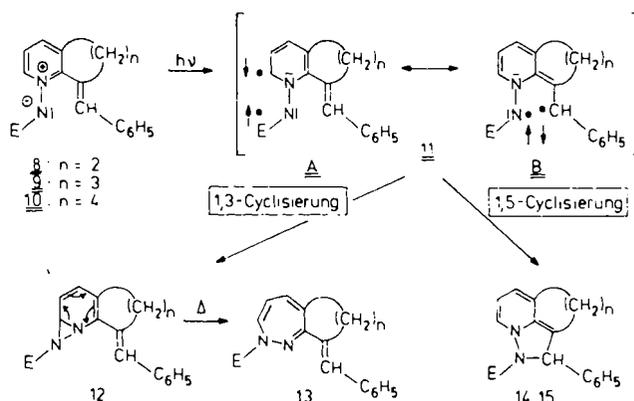
Bei UV-Bestrahlung entstehen nämlich aus Verbindungen des Typs **1** über einen angeregten Singulettzustand **5** 1,7-Diazanorcaradiene **6**, die in einer thermisch erlaubten disrotatorischen Valenztautomerisierung zu 1,2-Diazepinen **7** reagieren; dagegen hat der über den Triplettzustand **2** verlaufende N–N-Bindungsbruch zu **3** und dem Nitren **4** in Abwesenheit eines Sensibilisator einen nur geringen Anteil am Reaktionsgeschehen²⁾.



Wir haben Pyridinium-*N*-aminide des Typs **8**–**10** synthetisiert, in denen der Pyridinring Cycloalkan-anelliert und zudem mit einem Benzyliden-System konjugiert vorliegt. Daraus resultiert eine interessante neue Reaktionsmöglich-

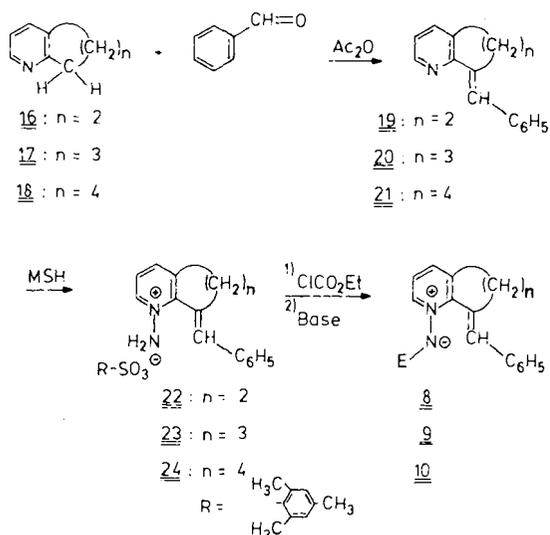
keit: in Abhängigkeit von der Ringgröße des anellierten Cycloalkans sollte sich der exocyclische, arylsubstituierte Methinkohlenstoff dem Amidstickstoff nähern und damit die photochemisch erlaubte 1,5-Elektrocyclisierung³⁾ mehr und mehr gegenüber der gängigen 1,3-Cyclisierung favorisieren.

Wir berichten hier über erste erfolgreiche photochemische Versuche, bei denen Pyridinium-*N*-aminide des Typs **9** und **10** nicht wie **8** 1,3- sondern 1,5-Elektrocyclisierung eingehen zu Tricyclen wie **14** oder **15**, mit interessanten Folgereaktionen.

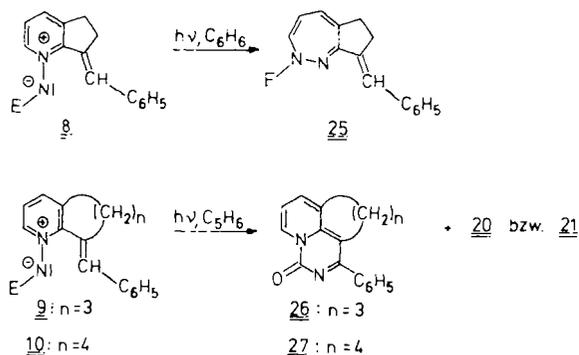


Die aus den alicyclisch anellierten Pyridinen **16**–**18** mit Benzaldehyd/Acetanhydrid erhaltenen Kondensationsprodukte **19**–**21**^{4,5)} lassen sich mit Tamuras Reagenz [*O*-(Mesitylsulfonyl)hydroxylamin (MSH)]⁶⁾ am Pyridinstickstoff leicht zu den Mesitylsulfonaten **22**–**24** aminieren und anschließend mit Chlorameisensäure-ethylester/ethanolische

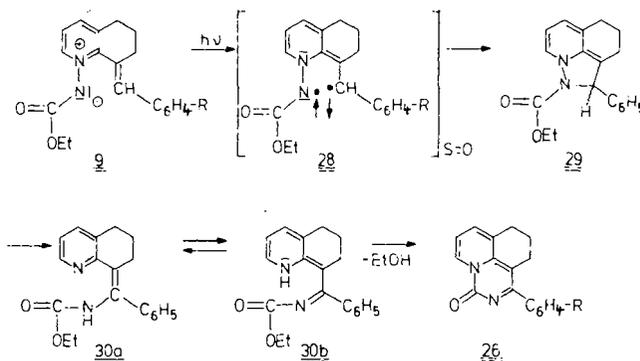
Kaliumhydroxidlösung bei pH = 5–6 zu den gewünschten Pyridinium-*N*-aminiden **8–10** acylieren und deprotonieren^{7,8)}.



Bestrahlt man die Lösung der Pyridinium-*N*-aminide **8–10** in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe¹⁾, so erhält man unterschiedliche Resultate. Wie Studien an Kalottenmodellen zeigen⁹⁾, ist bei **8** mit anelliernem Fünfring eine Annäherung des Aminidstickstoffs an den Methinkohlenstoff für eine 1,5-Elektrocyclisierung aus sterischen Gründen erheblich erschwert. Somit erscheint es plausibel, daß hier 1,3-Cyclisierung mit anschließender Valenztautomerisierung zum Diazepin **25** den bevorzugten Reaktionsweg darstellt. Im Gegensatz dazu liefert die Photoreaktion mit **9** und **10** als Edukten neben den Desaminierungsprodukten **20** und **21** gelbe, kristalline Verbindungen, die sich bei Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$ durch eine intensive Fluoreszenz auszeichnen. Spektrometrische und analytische Daten sowie eine Röntgenstrukturanalyse von **27** belegen, daß es sich dabei um die Azachinolizinone **26** und **27** handelt, Folgeprodukte der durch 1,5-Elektrocyclisierung entstandenen Spezies vom Typ **14** bzw. **15**.



26 und **27** läßt sich durch eine in allen Schritten plausibel erscheinende Reaktionsfolge $\text{9} \rightarrow \text{29} \rightarrow \text{30a} \rightleftharpoons \text{30b} \rightarrow \text{26}$ deuten.



9 reagiert in einer photochemisch erlaubten 1,5-elektrocyclischen Ringschlußreaktion zum Tricyclus **29**. Das entstandene, spannungsfreie Pyridopyrazol **29** stabilisiert sich unter Bruch der a priori labilen N–N-Bindung und unter Wanderung des „Benzylwasserstoffs“ zum konjugierten Merocyansystem $\text{30a} \rightleftharpoons \text{30b}$, das zu **26** cyclisiert.

Durch Substituenten mit (+)- oder (–)-M-Effekt in *p*-Stellung des mit dem 1,5-Dipol konjugierten Phenylrings ist der Verlauf der Photoreaktion nur unbedeutend beeinflussbar¹⁰⁾. Bei Austausch der semicyclischen Doppelbindung in **10** durch eine C=O- bzw. C=N–OCH₃-Funktion resultieren neben N–N-Spaltung die entsprechend anellierte 1,2-Diazepine¹⁰⁾.

Von **27** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (s. Exp. Teil). Der Azachinolizinon-Teil ist annähernd planar: die maximale Abweichung von einer „besten Ebene“ durch die 10 Ringatome beträgt 0,05 Å. Der anellierte 7-gliedrige aliphatische Ring weist im Prinzip Bootkonformation auf, ist jedoch stark verdrillt, wie die Abweichungen von C10 um –0,30 bzw. von C13 um +0,16 Å von der erwähnten Ebene anzeigen. Starke Delokalisation innerhalb des hete-

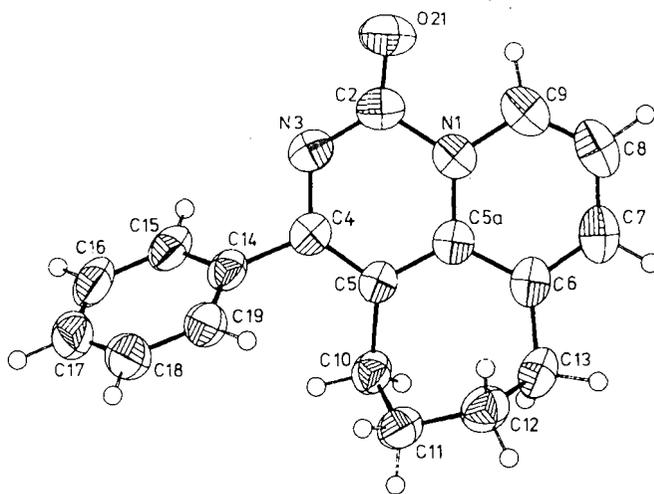


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung¹⁴⁾ eines Moleküls von **27** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder (H-Atome mit willkürlichen Radien)

Die überraschende Bildung der durch einen carbocyclischen Sechs- oder Siebenring anellierte Azachinolizinone

rocyclischen Ringsystems zeigt sich auch in den Bindungslängen (Tab. 2), wobei die besonders kurze C2–N3-Bindung (1.329 Å) bei leicht gestreckter C=O-Bindung C2–O21 (1.224 Å) auf eine deutliche Beteiligung einer polaren Grenzstruktur hinweist. Die deutliche Abwinkelung der Carbonylgruppe in Richtung auf das ebenfalls abgewinkelte H-Atom an C9 [Winkel O21–C2–N1 116.9(2)°, O21–C2–N3 125.6(2)°; H9–C9–N1 111(1)°, H9–C9–C8 128(1)°] kann als Auswirkung einer damit zusammenhängenden intramolekularen H-Brückenbindung O21...H9–C9 erklärt werden [$d(\text{O21}\cdots\text{H9}) = 2.13(2)$ Å, Winkel O21...H9–C9 108°].

Der Phenylrest an C4 ist infolge sterischer Wechselwirkung mit der Methylengruppe C10 um 54.4° gegen die He-

terocyclus-Ebene verdreht. Trotzdem kommen sich die H-Atome an C19 und C10 noch auf 2.69 Å nahe.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir vielmals für die finanzielle Unterstützung, der *Hoechst AG*, der *Bayer AG* und der *Degussa Werke AG* für wertvolle Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Aminopyridinium-mesitylensulfonate 22–24: Zur Lösung von je 10 mmol der Pyridinderivate 19–21 in 50 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 12 mmol MSH in 20 ml Dichlormethan. Man läßt 1 h bei Raumtemp. reagieren, kühlt auf etwa 0°C und versetzt bis zur gerade beginnenden Trübung mit Diethylether. Zur Vervollständigung der Kristallisation bewahrt man das Reaktionsgemisch 2 h bei 5°C auf; der kristalline Niederschlag wird durch Umkristallisation gereinigt.

1-Amino-7-benzyliden-5,6-dihydro-7H-cyclopenta[b]pyridinium-mesitylensulfonat (22): Ausb. 3.89 g (92%); Schmp. 167–168°C (2-Propanol). – IR (KBr): $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$, 3210, 3120, 1610, 1470, 1210, 1180, 1090, 1020, 685. – ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 8.40$ (m_c; 2H, 2-, 4-H), 7.90 (d; 1H, 3-H), 7.40 (m_c; 6H, Methin-H, Aromaten-H), 6.70 (s; 2H, Mesitylen-H), 3.15 (b.s; 4H, 5-, 6-H), 2.56 (s; 6H, o-CH₃), 2.15 (s; 3H, p-CH₃).

C₂₄H₂₆N₂O₃S (422.5) Ber. C 68.22 H 6.20 N 6.63 S 7.59
Gef. C 68.04 H 6.09 N 6.37 S 7.60

1-Amino-8-benzyliden-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-mesitylensulfonat (23): Ausb. 3.01 g (69%); Schmp. 146–148°C (2-Propanol). – IR (KBr): $\nu = 3230 \text{ cm}^{-1}$, 3150, 1655, 1600, 1565, 1480, 1460, 1195, 1175, 1080, 1010, 680. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.13$ (d; 1H, 2-H), 7.70 (d; 1H, 4-H), 7.33 (m_c; 9H, 3-H, NH₂, Methin-H, Aromaten-H), 6.76 (s; 2H, Mesitylen-H), 2.76 (m_c; 4H, 5-, 7-H), 2.60 (s; 6H, o-CH₃), 2.20 (s; 3H, p-CH₃), 1.75 (m_c; 2H, 6-H).

C₂₅H₂₈N₂O₃S (436.6) Ber. C 68.78 H 6.46 N 6.42 S 7.34
Gef. C 68.52 H 6.29 N 6.32 S 7.43

1-Amino-9-benzyliden-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridinium-mesitylensulfonat (24): Ausb. 3.11 g (69%); Schmp. 139 bis 140°C (2-Propanol). – IR (KBr): $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$, 3230, 3140, 2930, 1630, 1600, 1500, 1450, 1220, 1170, 1085, 1015, 685. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.50$ (d; 1H, 2-H), 7.97 (m_c; 1H, 3-H), 7.33 (m_c; 5H, Aromaten-H), 6.83 (s; 1H, Methin-H), 6.77 (s; 2H, Mesitylen-H), 2.87 (m_c; 4H, 5-, 8-H), 2.60 (s; 6H, o-CH₃), 2.20 (s; 3H, p-CH₃), 1.87 (m_c; 4H, 6-, 7-H).

C₂₆H₃₀N₂O₃S (450.6) Ber. C 69.30 H 6.71 N 6.22 S 7.12
Gef. C 69.22 H 6.54 N 6.08 S 7.11

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Ethoxycarbonylpyridinium-N-aminide 8–10: Zur Lösung von je 10 mmol der Salze 22–24 in 100 ml Ethanol tropft man nach Zugabe von 12 mmol Chlorameisensäure-ethylester 10proz. ethanolische Kaliumhydroxidlösung bis pH = 5–7 erreicht ist. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag, die Lösung färbt sich hellgelb (die Farbe der Lösung dient als empfindlicher Indikator, wieviel Kaliumhydroxidlösung zugefügt werden darf; rote oder violette Lösungen zeigen Zersetzung des Reaktionsgemisches an). Die Suspension läßt man 12 h bei Raumtemp. reagieren, neutralisiert erneut durch vorsichtige Zugabe ethanolischer Kaliumhydroxidlösung und filtriert nach Beendigung der Reaktion (Kontrolle durch DC: Kieselgelplatten; Chloroform/Ethanol, 8:2, als Laufmittel). – Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl löst man in Chloroform,

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 27 (ohne H-Atome). $U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
N1	.1896(2)	.0530(1)	.4546(1)	.0492(8)
C2	.2743(2)	-.0670(2)	.4194(1)	.0543(10)
O21	.3706(2)	-.1337(1)	.4584(1)	.0758(9)
N3	.2422(2)	-.0930(1)	.3478(1)	.0530(8)
C4	.1274(2)	-.0170(2)	.3117(1)	.0455(9)
C5	.0338(2)	.0903(2)	.3437(1)	.0427(8)
C5a	.0702(2)	.1299(2)	.4174(1)	.0445(8)
C6	-.0053(2)	.2450(2)	.4583(1)	.0509(9)
C7	.0385(3)	.2673(2)	.5309(1)	.0624(12)
C8	.1613(3)	.1885(2)	.5652(1)	.0689(13)
C9	.2362(3)	.0845(2)	.5266(1)	.0612(12)
C10	-.1143(2)	.1488(2)	.3040(1)	.0511(9)
C11	-.1095(3)	.3074(2)	.2822(1)	.0598(11)
C12	-.0700(3)	.4060(2)	.3473(1)	.0649(12)
C13	-.1253(3)	.3463(2)	.4224(1)	.0619(11)
C14	.1069(2)	-.0600(2)	.2317(1)	.0484(9)
C15	.0787(2)	-.2034(2)	.2140(1)	.0574(11)
C16	.0581(3)	-.2437(3)	.1403(1)	.0706(12)
C17	.0709(3)	-.1443(3)	.0841(1)	.0771(13)
C18	.1018(3)	-.0032(3)	.1009(1)	.0702(12)
C19	-.1189(2)	.0400(2)	.1745(1)	.0563(10)

Tab. 2. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 27

N1–C2	1.463(2)	C2–N1–C5a	121.9(2)
N1–C5a	1.387(2)	C5a–N1–C9	122.4(2)
N1–C9	1.375(2)	N1–C2–N3	117.4(2)
C2–N3	1.330(2)	C2–N3–C4	120.3(2)
C2–O21	1.224(2)	N3–C4–C5	124.9(2)
N3–C4	1.347(2)	C4–C5–C5a	117.4(2)
C4–C5	1.389(2)	C5–C5a–N1	117.8(2)
C4–C14	1.494(2)	N1–C5a–C6	116.7(2)
C5–C5a	1.401(2)	C5a–C6–C7	119.0(2)
C5–C10	1.514(2)	C6–C7–C8	122.0(2)
C5a–C6	1.441(2)	C7–C8–C9	119.4(2)
C6–C7	1.363(2)	C8–C9–N1	120.5(2)
C6–C13	1.509(2)	C5a–C5–C10	121.0(2)
C7–C8	1.393(3)	C5–C10–C11	116.4(2)
C8–C9	1.342(3)	C10–C11–C12	113.0(2)
C10–C11	1.525(3)	C11–C12–C13	113.2(2)
C11–C12	1.516(3)	C12–C13–C6	113.5(2)
C12–C13	1.529(3)	C13–C6–C5a	122.3(2)
Mittelwerte		Mittelwert	
C–C (Phenyl)	1.380	C–C–C (Phenyl)	120.0
C–H	0.99		

trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und reinigt das nach Entfernen des Lösungsmittels resultierende Öl mittels SC an Kieselgel (Säule 30 cm × 2 cm), zunächst mit Chloroform als Eluens zur Abtrennung desaminierter Produkte, anschließend mit Chloroform/Ethanol (8:2). Nach Entfernen des Eluens erhält man ein gelbes Öl, das nach Abkühlung unter 0°C und Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert. Die Kristalle werden durch Umkristallisation gereinigt.

7-Benzyliden-5,6-dihydro-7H-cyclopenta[b]pyridinium-1-(ethoxycarbonylamid) (8): Ausb. 1.41 g (48%); Schmp. 127–129°C (Cyclohexan). – IR (KBr): $\nu = 3110\text{ cm}^{-1}$, 2980, 1630, 1460, 1275, 1100. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (3.99), 288 (4.26), 360 (4.32). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.90$ (s; 1H, Methin-H), 8.53 (dd; 1H, 2-H), 7.63 (dd; 1H, 4-H), 7.35 (m_c; 6H, 3-H, Aromaten-H), 4.20 (q; 2H, OCH₂), 3.16 (b.s.; 4H, 5-, 6-H), 1.33 (t; 3H, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 294 (0.5) [M⁺], 206 (100).

C₁₈H₁₈N₂O₂ (294.4) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52
Gef. C 73.14 H 6.11 N 9.50

8-Benzyliden-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-1-(ethoxycarbonylamid) (9): Ausb. 740 mg (48%); Schmp. 123–125°C (Benzol). – IR (KBr): $\nu = 3070\text{ cm}^{-1}$, 2980, 2950, 1645, 1470, 1280, 1100. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 294 nm (4.22), 355 (3.84). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.40$ (dd; ³J_{2,3} = 6.5 Hz, ⁴J_{2,4} = 1.3 Hz; 1H, 2-H), 7.80 (t; ⁴J_{9,7} = 1.7 Hz; 1H, 9-H), 7.58 (dd; ³J_{4,3} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,2} = 1.3 Hz; 1H, 4-H), 7.36 (m_c; 5H, Aromaten-H), 7.31 (m_c; ³J_{3,4} = 7.7 Hz; ³J_{3,2} = 6.5 Hz; 1H, 3-H), 4.07 (q; 2H, OCH₂), 2.93 (m_c; ⁴J_{7,9} = 1.7 Hz; 2H, 7-H), 2.72 (m_c; 2H, 5-H), 1.87 (m_c; 2H, 6-H), 1.19 (t; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 163.1$ (s; COOCH₂CH₃), 150.5 (s; C-8a), 143.5 (d; ¹J_{CH} = 192 Hz; C-2), 139.2 (s; C-8), 135.5 (s; C-1'), 135.3 (d; ¹J_{CH} = 172 Hz; C-4), 134.6 (d; ¹J_{CH} = 152 Hz; C-9), 129.1 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-3'/C-5'), 127.6 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-2'/C-6'), 127.2 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-4'), 127.1 (s; C-4a), 121.9 (d; ¹J_{CH} = 171 Hz; C-3), 59.6 (t; ¹J_{CH} = 148 Hz; COOCH₂CH₃), 28.5 (m; C-5), 26.0 (m; C-7), 21.5 (m; C-6), 14.6 (q; ¹J_{CH} = 128 Hz; COOCH₂CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 308 (3.9, M⁺), 220 (100).

C₁₉H₂₀N₂O₂ (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.08
Gef. C 73.70 H 6.43 N 9.14

9-Benzyliden-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridinium-1-(ethoxycarbonylamid) (10): Ausb. 1.37 g (85%); Schmp. 115–117°C (Benzol/*n*-Pentan). – IR (KBr): $\nu = 3070\text{ cm}^{-1}$, 2940, 1630, 1470, 1285, 1100, 1080, 770. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 251 nm (4.11), 275 (4.08), 348 (3.35). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.40$ (dd; ³J_{2,3} = 6.3 Hz, ⁴J_{2,4} = 1.3 Hz; 1H, 2-H), 7.68 (dd; ³J_{4,3} = 7.7 Hz, ⁴J_{2,4} = 1.3 Hz; 1H, 4-H), 7.37 (m_c; 6H, 3-H, Aromaten-H), 6.82 (s; 1H, 10-H), 4.10 (q; 2H, OCH₂), 2.91 (m_c; 2H, 8-H), 2.70 (m_c; 2H, 5-H), 1.87 (m_c; 4H, 6-, 7-H), 1.23 (t; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 163.6$ (s; COOCH₂CH₃), 156.7 (s; C-9a), 143.1 (d; ¹J_{CH} = 190 Hz; C-2), 140.8 (s; C-9), 136.9 (d; ¹J_{CH} = 165 Hz; C-4), 135.5 (s; C-1'), 132.8 (s; C-4a), 132.3 (d; ¹J_{CH} = 158 Hz; C-10), 128.6 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-3'/C-5'), 127.9 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-2'/C-6'), 127.3 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-4'), 123.3 (d; ¹J_{CH} = 170 Hz; C-3), 59.9 (t; ¹J_{CH} = 148 Hz; COOCH₂CH₃), 33.5 (m; C-5), 28.5 (m) und 28.3 (m; C-8 und C-6), 26.0 (m; C-7), 14.9 (q; ¹J_{CH} = 128 Hz; COOCH₂CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 322 (33, M⁺), 234 (100).

C₂₀H₂₂N₂O₂ (322.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69
Gef. C 74.22 H 6.85 N 8.61

Allgemeine Vorschrift zur photochemischen Synthese der Verbindungen 25 bzw. 26 und 27: Eine Lösung von 3 mmol des Aminids 8 bzw. 4 mmol von 9 und 10 in je 400 ml Benzol werden im Fallfilmphotoreaktor mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter Stickstoff bei 10–15°C 3–8 h bestrahlt, bis mittels DC (Kieselgelplatten, Essigsäure-ethylester als Laufmittel) das Edukt nicht

mehr nachweisbar ist. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wird durch SC an Kieselgel (Säule 30 cm × 2 cm) aufgetrennt. Zur Gewinnung von 25 wird mit *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester (beginnend mit 9:1, dann auf 8:2 variiert) eluiert, von 26 und 27 zunächst mit Essigsäure-ethylester *N,N*-Spaltungsprodukte abgetrennt und anschließend mit Chloroform/Ethanol (8:2) eluiert. Die nach Entfernen des Eluens zurückbleibenden Öle kristallisieren spontan und lassen sich durch Umkristallisation reinigen.

8-Benzyliden-2,6,7,8-tetrahydrocyclopentano[c]-1,2-diazepin-2-carbonsäure-ethylester (25): Ausb. 415 mg (47%); Schmp. 116–118°C (Cyclohexan/*n*-Hexan). – IR (KBr): $\nu = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020, 3000, 1705, 1635, 1320, 790, 770. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 328 nm (4.25). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.67$ (t; ⁴J_{9,7} = 2.5 Hz; 1H, 9-H), 7.40 (m_c; 5H, Aromaten-H), 6.30 (dt; ³J_{5,4} = 5.8 Hz; ⁴J_{5,6} = 1.6 Hz; 1H, 5-H), 6.15 (d; ³J_{3,4} = 7.5 Hz, 1H, 3-H), 5.65 (dd; ³J_{4,5} = 5.8 Hz, ³J_{4,3} = 7.5 Hz; 1H, 4-H), 4.35 (q; 2H, OCH₂), 2.90 (m_c; 2H, 7-H), 2.58 (m_c; 2H, 6-H), 1.37 (t; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 170.6$ (s; COOCH₂CH₃), 154.8 (s; C-8a), 146.2 (s; C-5a), 136.4 (s) und 134.5 (s; C-8 und C-1'), 130.5 (d; ¹J_{CH} = 156 Hz; C-5), 130.4 (d; ¹J_{CH} = 176 Hz; C-3), 129.5 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-3'/C-5'), 128.4 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-2'/C-6'), 128.0 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-4'), 127.0 (d; ¹J_{CH} = 154; C-9), 119.0 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz; C-4), 62.4 (t; ¹J_{CH} = 148 Hz; COOCH₂CH₃), 30.5 (m) und 30.0 (m; C-6 und C-7), 14.5 (q; ¹J_{CH} = 128 Hz; COOCH₂CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 294 (64, M⁺), 206 (100).

C₁₈H₁₈N₂O₂ (294.4) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52
Gef. C 73.41 H 6.13 N 9.44

9,10-Dihydro-1-phenyl-3H,8H-pyrimido[5,6,1-ij]chinolin-3-on (26): Ausb. 310 mg (30%); Schmp. 210°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 3130\text{ cm}^{-1}$, 2970, 2950, 2920, 1660, 1620, 1520, 1470, 1400, 1360, 1335, 785, 780, 720, 695. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 249 nm (4.12), 345 (3.82), 402 (4.22), 415 (4.22). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.13$ (d; ³J_{5,6} = 7.0 Hz; 1H, 5-H), 7.67 (m_c; 2H, Aromaten-H), 7.48 (d; ³J_{6,7} = 7.0 Hz; 1H, 7-H), 7.43 (m_c; 3H, Aromaten-H), 7.15 (t; ³J_{6,7} = 7.0 Hz, ³J_{5,6} = 7.0 Hz, 1H, 6-H), 3.03 (m_c; 2H, 10-H), 2.94 (m_c; 2H, 8-H), 1.91 (m_c; 2H, 9-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 163.4$ (s), 150.8 (s), 145.5 (s), 138.4 (s), 134.0 (s), 132.9 (d; ¹J_{CH} = 165 Hz), 128.8 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz), 128.9 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz), 128.0 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz), 127.6 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz), 116.8 (d; ¹J_{CH} = 171 Hz), 106.1 (s), 29.8 (m), 26.8 (m), 20.9 (m). – MS (70 eV): m/z (%) = 262 (42, M⁺), 261 (100).

C₁₇H₁₄N₂O (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68
Gef. C 77.65 H 5.36 N 10.64

8,9,10,11-Tetrahydro-1-phenyl-3H-2,4-diazacyclohepta[ij]naphthalin-3-on (27): Ausb. 232 mg (28%); Schmp. 160–162°C (Essigsäure-ethylester) in Form von zwei Kristallmodifikationen.

a) Nadeln: IR (KBr): $\nu = 3450\text{ cm}^{-1}$, 3100, 2940, 2920, 2855, 1660, 1610, 1500, 1480, 1460, 1435, 1410, 13980, 1345, 1335, 1320, 1290, 1270, 1255, 1220, 1215, 1160, 1150, 1100, 1055, 1020, 985, 935, 850, 810, 790, 780, 765, 745, 710, 700, 690.

b) Quader: $\nu = 3430\text{ cm}^{-1}$, 3165, 3050, 2940, 2915, 2900, 2860, 1665, 1615, 1600, 1510, 1460, 1440, 1410, 1390, 1350, 1340, 1320, 1295, 1270, 1255, 1215, 1170, 1160, 1150, 1100, 1080, 1055, 1020, 980, 930, 845, 820, 795, 790, 775, 755, 745, 720, 705, 690. – IR (CHCl₃), Quader und Nadeln identisch: $\nu = 3110\text{ cm}^{-1}$, 2980, 2935, 2860, 1665, 1620, 1595, 1505, 1445, 1435, 1405, 1390, 1345, 1295, 1170, 1150, 1100, 1010, 980, 945, 920, 900, 845, 820, 700, 660. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 251 nm (4.02), 348 (3.78), 404 (4.18), 415 (4.16). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.22$ (d, d; ³J_{5,6} = 7.0 Hz, 1H, 5-H), 7.54 (m_c; 6H, 6-H, Aromaten-H), 7.12 (t; ³J_{6,5} = ³J_{6,7} = 7.0 Hz; 1H, 6-H), 3.17 (m_c; 2H, 11-H), 2.95 (m_c; 2H, 8-H), 1.97 (m_c; 4H, 9-

H, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.1$ (s), 150.8 (s), 149.9 (s), 139.4 (s), 138.3 (s), 136.3 (d; $^1J_{\text{CH}} = 162$ Hz), 129.2 (d; $^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz), 129.1 (d; $^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz), 128.8 (d; $^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz), 127.7 (d; $^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz), 117.1 (d; $^1J_{\text{CH}} = 170$ Hz), 110.8 (s), 32.5 (m), 27.2 (m), 26.6 (m), 25.6 (m). – MS (70 eV): m/z (%) = 276 (58, M^+), 275 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (276.3) Ber. C 78.24 H 5.84 N 10.14
Gef. C 78.17 H 5.84 N 10.14

Röntgenstrukturanalyse von 27

Ein gelber, tafelförmiger Kristall, ca. $0.75 \times 0.67 \times 0.12$ mm³, wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die gefundenen Auslöschungen für $h0l$: $h + l \neq 2n$ und für $0k0$: $k \neq 2n$ führten zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 25 starken Reflexen mit hohem Θ zu $a = 8.289(1)$, $b = 9.285(3)$, $c = 17.908(2)$ Å, $\beta = 90.45(1)^\circ$ verfeinert; $Z = 4$, $d_c = 1.332$ gcm⁻³. Die Intensitäten von insgesamt 2835 Reflexen ($\Theta : 1-25^\circ$, Oktanten $+h, +k, \pm l$) wurden mit ω -Scans über $(0.8 + \text{tg}\Theta)^\circ$ – und jeweils zusätzlich 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundbestimmung – vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 30 s/Reflex. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe blieben 2401 unabhängige, von denen 1845 mit $F_o > 5\sigma$ verwandt wurden. Die Rechnungen erfolgten auf einer Sperry-1100/62-Anlage des HRZ Marburg im System STRUX¹¹⁾, wobei die Lösung mit direkten Methoden (MULTAN 80¹²⁾, gelang. Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix (SHELX 76¹³⁾, wobei für die schwereren Atome anisotrope, für die H-Atome isotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Mit Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ resultierten schließlich Zuverlässigkeitsfaktoren $R_w = \Sigma \sqrt{w} \Delta / \Sigma \sqrt{w} |F_o| = 0.037$ bzw. $R_g = (\Sigma w \Delta^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2} = 0.040$ ($\Delta = |F_o| - |F_c|$). Die größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug das 0.002fache der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenzfouriersynthese waren 0.17 bzw. -0.14 e/Å³. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt¹⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

8: 111113-90-7 / 9: 111113-91-8 / 10: 111113-92-9 / 19: 74701-35-2 / 20: 28707-60-0 / 21: 89691-10-1 / 22: 111113-94-1 / 23: 111113-96-3 / 24: 111113-98-5 / 25: 111113-99-6 / 26: 111114-00-2 / 27: 111114-01-3

- ¹¹⁾ Zusammenfassungen: M. Nastasi, *Heterocycles* **4** (1976) 1509; V. Snieckus, J. Streith, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 348; R. Grashey, Azomethine Imines in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), Bd. 1, Kap. 7, John Wiley u. Sons, Inc., New York 1984; Y. Tamura, M. Ikeda, *Advances in the Chemistry of Heteroaromatic N-Imines and N-Aminoazonium Salts in Advances in Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, Ed.), Bd. 29, Academic Press, Inc., New York 1981.
- ¹²⁾ J. Streith, *Heterocycles* **6** (1977) 2021, und *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 305.
- ¹³⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947; s. auch E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **79** (1979) 181.
- ¹⁴⁾ F. Zymalkowsky, M. Kothari, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **303** (1970) 667.
- ¹⁵⁾ W. Dammertz, E. Reimann, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **314** (1981) 302 sowie *ebenda* **316** (1983) 297.
- ⁶⁾ Y. Tamura, J. Kinamikawa, M. Ikeda, *Synthesis* **1977**, 1.
- ⁷⁾ T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi, I. Ichikawa, K. Hayakawa, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 426.
- ⁸⁾ A. Frankowski, *Tetrahedron* **42** (1986) 1511.
- ⁹⁾ A. Friderichs, *Dissertation*, Marburg 1985.
- ¹⁰⁾ A. Kümmell, *Diplomarbeit*, Marburg 1987.
- ¹¹⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, *STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*.
- ¹²⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- ¹³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ¹⁴⁾ C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. Report ORNL-3794*, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- ¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52638, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[234/87]