

Neue 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olaten und eines 6-Oxo-6*H*-1,3-thiazin-3-ium-4-olats an Keten-Derivate und Enamine

Hans Gotthardt* und Carmen Flosbach

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

Eingegangen am 19. November 1987

Die Reaktionen der Keten-Derivate **4**, **7** und **9** sowie der Enamine **13** und **17** mit einigen ausgewählten Titelverbindungen werden beschrieben. In diesen Fällen sind entweder Primäraddukte vom Typ **5**, **14** oder **20** als Ergebnis einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition faßbar, oder als Folgereaktionen treten Eliminierungen zu Produkten vom Typ **8**, **11**, **16** oder **18** ein. Die 2(1*H*)-Pyridinone **8** entstehen auch bei der Thermolyse von **5**, während **15a–d** aus **14a–d** oder **20** durch Säurebehandlung zugänglich sind. Die beobachteten Regioselektivitäten werden mit den Ergebnissen aus MNDO-Rechnungen und der FMO- und PMO-Theorie verglichen.

Obwohl die Bereitschaft der 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition an zahlreiche Mehrfachbindungssysteme bis in jüngste Zeit eingehend studiert worden ist^{1–3}, liegen über das Cycloadditionsverhalten der Titelverbindungen keine systematischen Untersuchungen vor⁴. Lediglich Umsetzungen einiger 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olate und -1,3-thiazin-3-ium-4-olate mit Acetylendicarbonestern, Arylisocyanaten und Phenylisothiocyanat sowie Reaktionen von 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olaten mit *o*-Chinonen sind beschrieben worden^{5–8}.

Mit dem Ziel der Synthese von möglicherweise biologisch interessanten Heterocyclen untersuchten wir im Rahmen unserer Studien über das Reaktionsverhalten mesomerer Betaine auch die Cycloadditionsneigung der Titelverbindungen gegenüber Alkenen, über deren erste Ergebnisse wir hier berichten.

1. Synthese der 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olate **3**

Zahlreiche 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olate vom Typ **3** sind zwar durch Umsetzung von sekundären Säureamiden **2** mit vermutlich undefinierten Gemischen aus Malonylchloriden und (Chlorcarbonyl)ketenen durch kurzes Erwärmen zugänglich^{4,6,7,9}, jedoch gelingt in vielen Fällen eine Verbesserung der Ausbeute, wenn man **2** mit reinem (Chlorcarbonyl)phenylketen in Essigester bei 20°C zur Reaktion bringt (s. Exp. Teil). Auf diesem Wege gelingt auch die Synthese des wenig stabilen, in 2-Stellung unsubstituierten Vertreters **3f**.

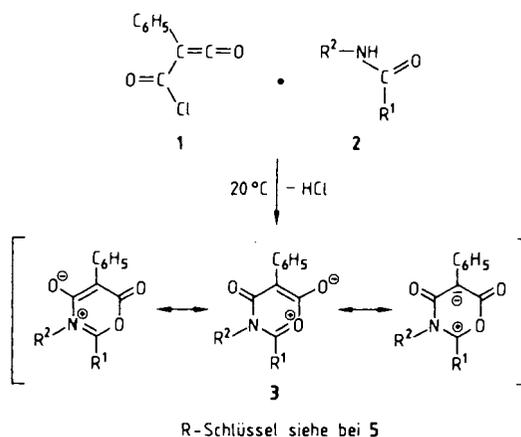
2. Cycloadditionen der 1,3-Oxazinium-4-olate **3** an Keten-Derivate **4**, **7** und **9**

Da in der Literatur erst wenig erfolgreiche Cycloadditionen von **3** an einige elektronenarme 2π-Systeme beschrieben worden sind^{5–7} – entsprechende Umsetzungen mit elektronenreichen 2π-Systemen liegen unseres Wissens noch

Novel 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of 6-Oxo-6*H*-1,3-oxazin-3-ium-4-olates and of a 6-Oxo-6*H*-1,3-thiazin-3-ium-4-olate to Ketene Derivatives and Enamines

The reactions of the ketene derivatives **4**, **7**, and **9** as well as of the enamines **13** and **17** with some selected title compounds are described. In these cases either primary adducts of type **5**, **14**, or **20** are produced by a 1,4-dipolar cycloaddition, or subsequent eliminations proceed with formation of products of type **8**, **11**, **16**, or **18**. The 2(1*H*)-pyridinones **8** are formed by thermolysis of **5**, whereas **15a–d** are accessible on treatment of **14a–d** or **20** with acid. The observed regioselectivities are compared with the results of MNDO calculations and the FMO and PMO theory.

nicht vor —, lag die Vermutung nahe, daß **3** bisher lediglich mit elektronisch schlecht oder nicht geeigneten Reaktionspartnern zur Umsetzung gebracht worden sind.



Wir untersuchten deshalb zunächst mit Hilfe der FMO-^{10,11} und PMO-Theorie¹⁰ die beiden Fragen, (1) von welchen Edukt-Paaren wohl genügende Reaktivität für 1,4-Dipolare Cycloadditionen zu erwarten sei und (2) welche Additionsrichtungen (Regiochemie) bei Umsetzungen von **3** mit geeigneten unsymmetrisch substituierten Alkenen energetisch bevorzugt sind.

Dazu berechneten wir die relevanten Grenzorbinale-Koeffizienten und -Energien sowie weitere Daten einiger ausgewählter Betaine und Alkene unter Optimierung der Bindungsabstände und -Winkel nach dem MNDO-Verfahren¹² (Tab. 1).

Am Modellbeispiel der Cycloadditionen von **3c** mit elektronenreichen Alkenen erhält man mit den Daten der Tab. 1 und den relevanten MNDO-Daten für 1,1-Dimethoxyethen (**4**)¹³, 1,1-Bis(dimethylamino)ethen (**7**) und 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**) unter Berücksichtigung jeweils beider HO-LU-Grenzorbinale-

wechselwirkungen nach dem 3. Term der Störungsgleichung^{10a)} die in Tab. 2 für beide möglichen Additionsrichtungen aufgelisteten Energien.

Tab. 1. Grenzorbinale-Koeffizienten (c_{ij})_x und -Energien (HO, LU) sowie Nettoatomladungen (q_x), Standardbildungsenthalpien (ΔH_f°) und Dipolmomente (μ) der Betaine **3**, **10** und **19** sowie der Alkene **7**, **9**, **13a**^{a)} und **17a**^{b)}

	Grenzorbinale-Koeffizienten		\bar{E} [eV]	q_x	ΔH_f°	μ	
	HO- c_{ij}	LU- c_{ij}					HO(LU)
3c	ϵ_2	0.1090	0.7844	-8.52	0.3580	-51.9	8.12
	ϵ_5	-0.8002	0.1887	(-1.36)	-0.4435		
3f	ϵ_2	0.1082	0.7975	-8.61	0.3917	-47.7	7.47
	ϵ_5	-0.8005	0.1898	(-1.35)	-0.4462		
10	ϵ_{9a}	0.0733	0.4264	-8.53	0.3629	-28.5	8.63
	ϵ_3	-0.7894	0.1385	(-1.80)	-0.4415		
19	ϵ_2	0.0841	0.7636	-8.54	0.2390	31.1	8.55
	ϵ_5	-0.7411	0.1043	(-1.56)	-0.4563		
7	ϵ_1	0.3795	-0.6889	-9.00	0.2058	34.5	0.44
	ϵ_2	0.5603	0.6729	(1.10)	-0.1419		
9	ϵ_1	0.4469	-0.6787	-9.28	0.2095	-17.4	1.51
	ϵ_2	0.6009	0.6757	(0.96)	-0.1212		
13a ^{a)}	ϵ_1	0.6405	-0.6617	-9.50	-0.0011	9.5	0.74
	ϵ_2	0.6491	0.6867	(0.94)	-0.0864		
17a ^{b)}	ϵ_1	0.6369	-0.6636	-9.54	0.0199	7.9	0.63
	ϵ_2	0.6475	0.6802	(0.96)	-0.0798		

a) 1-(Dimethylamino)-1-cyclopenten (**13a**). — b) 1-(Dimethylamino)-1-cyclohexen (**17a**).

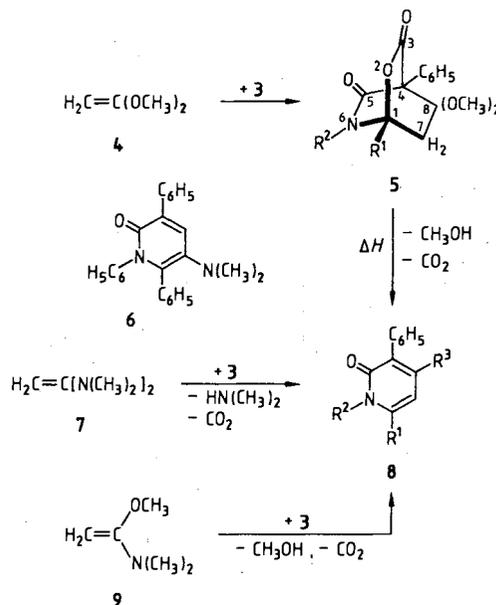
Tab. 2. Nach dem 3. Term der Störungsgleichung^{10a)} für beide Additionsrichtungen errechnete Energien [eV] der Cycloadditionen von **3c** an die bindungsunsymmetrischen Alkene **4**, **7** und **9** (Resonanzintegral $\beta_{CC} = 5.00 \text{ eV}^{10b)}$

Edukte	Betain (3c)-Alken-Wechselwirkung	
3c +	C(2)---C(2)/C(5)---C(1)	[C(2)---C(1)/C(5)---C(2)]
4 ^{a)}	-5.084	[-3.204]
7	-3.737	[-3.022]
9	-3.956	[-3.352]

a) Berechnet mit den MNDO-Daten für **4**¹³⁾.

Andererseits ergibt die analoge Rechnung für die Cycloaddition von **3c** an den elektronenarmen Propiolsäure-methylester (MNDO-Daten s. Lit.¹⁴⁾ für die energetisch bevorzugte Regiochemie den kleineren Energiewert von $E = -2.442 \text{ eV}$, woraus man schließen kann, daß die Betaine vom Typ **3**, **10** und **19** gegenüber den elektronenreichen Alkenen **4**, **7** und **9** wesentlich reaktiver sein sollten als vergleichsweise gegenüber elektronenarmen Olefinen. Darüber hinaus folgt aus den Daten der Tab. 2, daß die Ausbildung der beiden neuen σ -Bindungen zwischen der 5-Stellung von **3c** und dem substituierten Alken-C-1 sowie zwischen den beiden 2-Positionen der Edukte zur energetisch bevorzugten Additionsrichtung im Cycloaddukt führen sollte.

In der Tat reagiert das 1,3-Oxazinium-4-olat **3a** in Gegenwart von 1.36 Moläquiv. Ketenacetal **4** bereits bei Raumtemperatur vollständig, wie das Ausbleichen der gelben Dichlormethan-Suspension und die Bildung einer farblosen Lösung signalisieren. Durch Kristallisieren erhält man 72% **5a** als farblose Nadeln, die sich beim Schmelzvorgang (124–125°C) unter Gasentwicklung zersetzen und nach Erstarren in einen Feststoff mit Schmelzpunkt von ca. 230°C übergehen.



2, 3, 5	R ¹	R ²	R ³	8
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	a
b	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	b
c	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	c
d	-[CH ₂] ₃ -		OCH ₃	d
e	-[CH ₂] ₄ -		OCH ₃	e
f	H	CH ₃	OCH ₃	f
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	g
	C ₆ H ₅	CH ₃	N(CH ₃) ₂	h
	-[CH ₂] ₃ -		N(CH ₃) ₂	i

Analog vereinigen sich die 1,3-Oxazinium-4-olate **3c–f** mit **4** mit 98–49% Ausbeute zu den Primäraddukten **5c–f** als Ergebnis einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition. Lediglich im Falle der Umsetzung von **3b** mit **4** werden neben 30% **5b** noch 45% **8b** als Folgeprodukt (s. unten) gebildet.

Für die Konstitutionen **5a–f** sprechen in den IR-Spektren die Lacton-C=O-Valenzschwingung bei 1776–1757 cm⁻¹ sowie die Lactam-Bande bei 1704–1694, und im Massenspektrum von **5f** ist auch das korrekte Molekül-Ion bei m/z (%) = 291 (3) erkennbar, während **5a–e** als größten Massenpeak $M^+ - CO_2$ bieten.

Weiterhin erscheinen die beiden nicht isochronen Methoxygruppen in den ¹H-NMR-Spektren von **5a, c–f** als zwei getrennte Singulets bei $\delta = 3.16–3.34$, während sie im Spektrum von **5b** zufällig bei 3.25 zusammenfallen. Die durch **4** in die Cycloaddukte **5a–d** eingebrachte CH₂-Gruppe gibt Anlaß zu einer AB-Spinnkopplungsaufspaltung im erwarteten Bereich, wogegen im Spektrum von **5e** diese Absorption als Pseudo-Singulett bei $\delta = 2.50$ auftritt.

Die in **5** realisierte Additionsrichtung folgt zweifelsfrei aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5f**. In diesem Fall belegt das ABX-Spinsystem bei $\delta_A = 2.497$, $\delta_B = 2.655$ und $\delta_X = 5.58$ die benachbarte Anordnung der beiden geminalen 7-H zum Brückenkopf-1-H, was nur mit der in Formel **5f** skizzierten Regiochemie – die übrigens bestens mit der Aussage aus der PMO-Theorie (Tab. 2) übereinstimmt – in Einklang ist. Auch die anderen spektroskopischen Daten sprechen für die Konstitutionen **5** (s. Exp. Teil).

Schon das bei **5a** und den anderen Primäraddukten beobachtete Schmelzverhalten sowie das in einem Fall isolierte Folgeprodukt **8b** läßt vermuten, daß **5** thermisch unter Methanol- und CO_2 -Abspaltung gezielt in Verbindungen vom Typ **8** überführbar sein sollten.

Wie die Experimente lehren, ist dies tatsächlich der Fall. So zerfallen die Primäraddukte **5a, c–f** beim Erhitzen über ihre Zersetzungspunkte in glatter Reaktion in die 4-Methoxy-2(1H)-pyridinone **8a, c–f**, die im IR-Spektrum nur noch eine C=O-Bande bei $1643–1628\text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Die 4-Stellung der Methoxygruppe in **8f** folgt nicht nur aus der für **5** abgeleiteten Regiochemie, sondern darüber hinaus aus der Dublett-Aufspaltung ($^3J = 8.0\text{ Hz}$) des 2(1H)-Pyridinon-5-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Weiterhin ist die Konstitution von **8d** durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum belegt, das in Einklang mit der skizzierten Regiochemie die C-8-Resonanz als Dublett ($^1J = 167.2$) mit einer Triplett-Feinaufspaltung ($^2J = 2.1\text{ Hz}$) bei $\delta = 89.85$ bietet.

Sind bei den Umsetzungen der Betaine **3** mit dem Ketenacetal **4** die Primäraddukte **5** faßbar, so ist dies bei Einsatz der Keten-Derivate **7** oder **9** nicht mehr der Fall. Die ebenfalls schon bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion von **3a** mit **9** ist nach 5 min beendet, und die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert diesmal überraschend die regioisomeren (Dimethylamino)-2(1H)-pyridinone **6** (41%) und **8g** (30%) als Ergebnis einer Methanol- und CO_2 -Abspaltung aus den Primäraddukten.

Die konstitutionelle Zuordnung der beiden gelben Regioisomeren gelingt mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren anhand der 2(1H)-Pyridinon-H-Resonanzen. Da sich einerseits der –M-Effekt der 2-C=O-Gruppe auf die 4-Stellung stärker auswirkt als auf die 5-Position, andererseits der +M-Effekt des 2(1H)-Pyridinon-Stickstoffs stärker in der 5-Stellung zur Geltung kommt, sollte die 4-H-Resonanz von **6** bei niedrigerer magnetischer Feldstärke erscheinen als die 5-H-Resonanz von **8g**. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Signale bei $\delta = 6.09$ (4-H von **6**) bzw. 5.80 (5-H von **8g**) belegen.

Als weiteren bemerkenswerten Unterschied zeigen die UV-Spektren von **8g** und **6** eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges von $\lambda_{\text{max}} = 356\text{ nm}$ (**8g**) nach 303 nm (**6**). Diese beachtliche hypsochrome Verschiebung um $\Delta\tilde{\nu} = 4913\text{ cm}^{-1}$ geht vermutlich auf das Konto einer in **6** wesentlich stärker ausgeprägten sterischen Resonanzhinderung durch Auslenkung der *N*-Phenylgruppe aus der Pyridinon-Ebene als vergleichsweise im Regioisomeren **8g**.

Die im 58:42-Verhältnis auftretenden Regioisomere **6** und **8g** sind deshalb überraschend, da man nach Tab. 2 für die Umsetzung von **3c** mit **9** – die bezüglich der Regiochemie stellvertretend als Modellreaktion herangezogen werden

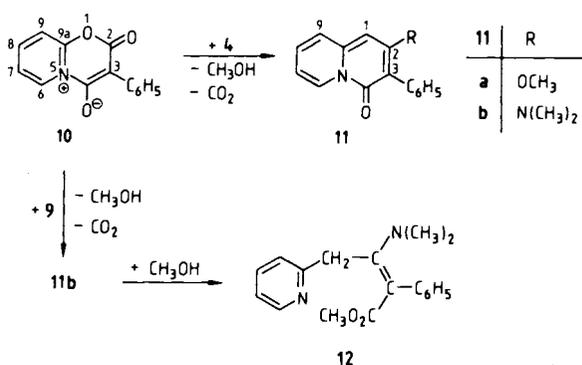
kann – eigentlich die Bildung eines energetisch bevorzugten Regioisomeren vom Typ **8**, und nicht vom Typ **6**, erwartet hätte. In diesem Zusammenhang sei jedoch darauf hingewiesen, daß laut Tab. 2 der Energieunterschied für die Realisierung beider Additionsrichtungen für den vorliegenden Fall kleiner ist ($\Delta E = 0.604\text{ eV}$) als in den beiden anderen Fällen der Tab. 2, wo tatsächlich nur das energetisch begünstigtere Regioisomere vom Typ **5** bzw. **8** experimentell auffindbar ist.

Damit in Einklang reagieren die Keten-Derivate **7** oder **9** mit dem 1,3-Oxazinium-4-olat **3b** regioselektiv zu **8h**, und die analogen Umsetzungen mit dem Betain **3d** liefern einheitliches 4-(Dimethylamino)-2(1H)-pyridinon **8i** als Ergebnis einer Dimethylamin- bzw. Methanol-Abspaltung aus den Primäraddukten mit nachgeschalteter CO_2 -Eliminierung.

In Übereinstimmung mit den Konstitutionen weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des 2(1H)-Pyridinons **8h** und des 2,3-Dihydro-5(1H)-indolizins **8i** die 5-H- bzw. 8-H-Resonanz als Singulett bei $\delta = 5.92$ bzw. 5.94 auf. Darüber hinaus folgt die für **8h** skizzierte Regiochemie aus der durch die 1-Methylgruppe verursachten Quartett-Kopplungsaufspaltung ($^3J_{\text{CH}} = 2.5\text{ Hz}$) der 2-C=O-Resonanz bei $\delta = 163.683$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, die bei umgekehrter Additionsrichtung durch das 4-H noch eine zusätzliche Dublett-Feinaufspaltung aufweisen sollte.

3. Reaktionen des 4-Oxo-4H-pyrido[2,1-b][1,3]-oxazin-5-ium-2-olats **10** mit **4** und **9**

Verliefen die Cycloadditionen der monocyclischen Betaine **3** bereits bei Raumtemperatur, so ist die Reaktion des bicyclischen Betains **10** mit dem Ketenacetal **4** sogar nach 3tägigem Erhitzen auf 110°C noch unvollständig, und die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert neben wenig **10** das einheitliche Methoxychinolizin-4-on **11a** (91%) als Ergebnis einer Methanol- und CO_2 -Abspaltung aus dem Primäraddukt.



Im Rückblick auf die in der 3-Reihe erzielten Ergebnisse war bei der hier notwendigen, relativ hohen Reaktionstemperatur mit einer nachgeschalteten Primäraddukt-Fragmentierung unter Bildung von **11a** durchaus zu rechnen.

Die in **11a** realisierte 2-Stellung der Methoxygruppe, die auch aus den MNDO-Daten der Tab. 1 ableitbar ist, steht in Einklang mit der durch die Wasserstoffatome 1-H und 9-H verursachten Dublett-Dublett-Kopplungsaufspaltung ($^1J_{\text{CH}} = 166.6$, $^3J_{\text{CH}} = 2.6\text{ Hz}$) der C-1-Resonanz bei $\delta = 88.45$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

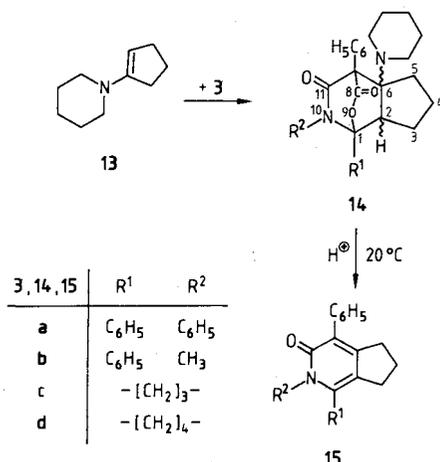
Die analoge Umsetzung von **10** mit dem Keten-Derivat **9** ist dagegen schon nach 20minütigem Erhitzen auf 110°C beendet, und die chromatographische Trennung ergibt diesmal neben dem erwarteten (Dimethylamino)chinolizin-4-on **11b** (38%) noch überraschend 57% Butensäure-methylester **12**.

Wie **11a** zeigt auch **11b** in Übereinstimmung mit der 2-Stellung der Dimethylaminogruppe die 1-H-Resonanz als Singulett bei $\delta = 6.24$, während die 9-H-Resonanz beispielsweise als Dublett bei 8.92 erscheint. Darüber hinaus bietet **11b** die Resonanz der $N(CH_3)_2$ -Gruppe als ein scharfes Singulett, wogegen die gleiche Gruppe im 1H -NMR-Spektrum von **12** Anlaß zu zwei getrennten Singulett gibt. Letzterer Befund spricht für eine starke konjugative Kopplung des Aminstickstoffs mit dem π -System des 2-Butensäure-methylesters in **12**, woraus sich auch die sehr niedrige Wellenzahl der C=O-Esterbande bei 1612 cm^{-1} im IR-Spektrum erklärt. Die Anwesenheit der CH_2 -Gruppe in **12** – nachgewiesen durch 1H - und protonengekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum – belegt auch indirekt die in **11b** realisierte Additionsrichtung.

Die in Formel **12** skizzierte *E*-Konfiguration leiten wir aus der Bildungsweise ab. So ist **12** offenbar Ergebnis eines nucleophilen Angriffs des im Zuge der **11b**-Bildung aus dem Primäraddukt abgespaltenen Methanols an den Carbonylkohlenstoff von **11b** mit nachgeschalteter Ringöffnung und Protonenverschiebung von der Methoxoniumgruppe nach C-4 von **12**.

4. Cycloadditionen der 1,3-Oxazinium-olate **3** und **10** mit Enaminen

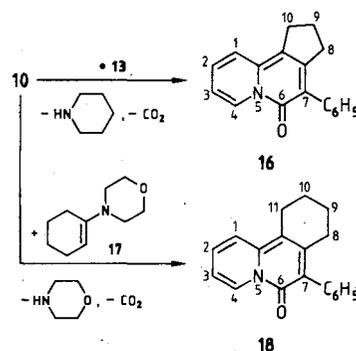
Wie im Falle der Reaktionen von **3** mit dem Ketenacetal **4** cycloaddieren die 1,3-Oxazinium-4-olate **3a–d** auch an die elektronenreiche CC-Doppelbindung des 1-Piperidino-1-cyclopentens (**13**) bereits nach 5- bis 10minütigem Rühren bei Raumtemperatur unter Bildung der Primäraddukte **14a–d**, die im kristallinen Zustand nur begrenzt lagerfähig sind und nach einigen Tagen unkontrollierte Zersetzung erleiden. Deshalb weisen die Massenspektren von **14** auch keine Molekül-Ionen auf, als schwerste Fragment-Ionen erscheinen vielmehr $M^+ - CO_2$ und/oder $M^+ - CO_2 - C_5H_{11}N$.



protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **14a**. Sie sind den Carbonylkohlenstoffatomen zuzuordnen und sprechen wegen der fehlenden $^3J_{CH}$ -Dublett-Feinaufspaltung für die in Formel **14** skizzierte Regiochemie. Darüber hinaus sind Lacton- und Lactambanden in den IR-Spektren sowie weitere spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) mit den Konstitutionen **14** in Einklang. Die vorliegenden Daten erlauben allerdings keine Aussage über eine erfolgte *exo*- oder *endo*-Verknüpfung der Edukte in **14**.

Versucht man wie im Falle von **5** die Primäraddukte **14** thermisch durch CO_2 - und Piperidin-Abspaltung in Cyclopenta[*c*]pyridinon-Derivate **15** überzuführen, so beobachtet man zwar Gasentwicklung, jedoch keine Bildung definierter Produkte. Die gewünschte Überführung in **15** gelingt dagegen, wenn man **14a–d** mit einem Moläquivalent *p*-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur behandelt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung fallen die farblosen, kristallisierten Cyclopenta[*c*]pyridinone **15a–d** in Ausbeuten von 83–31% an. Offensichtlich wird die relativ sauber und unter milden Bedingungen ablaufende Fragmentierung erst durch die Protonierung des Aminstickstoffs von **14** ausgelöst, da erst dann der gebildete Piperidiniumrest als gute Abgangsgruppe fungieren kann.

Demgegenüber ist bei der Umsetzung des bicyclischen Betains **10** mit dem Enamin **13** kein Primäraddukt faßbar. Hier geht vielmehr die Reaktion infolge der sich im Primäraddukt aufbauenden Ringspannung unter CO_2 - und Piperidin-Eliminierung bis zum Cyclopenta[*a*]chinolizin-6-on-Derivat **16** durch. Auch die Reaktion von **10** mit 1-Morpholino-1-cyclohexen (**17**) liefert auf analogem Wege das Cyclohexa[*a*]chinolizin-6-on **18**.



Die spektroskopischen Daten von **15**, **16** und **18** sind z. T. denen von **8** ähnlich und stimmen mit den angegebenen Konstitutionen überein (s. Exp. Teil).

Die hier beschriebenen Cycloadditionen an Enamine, und insbesondere die unter sehr milden Bedingungen erfolgenden Fragmentierungen zu Verbindungen vom Typ **15**, **16** und **18**, besitzen synthetisches Interesse für den gezielten Aufbau kondensierter Heterocyclen.

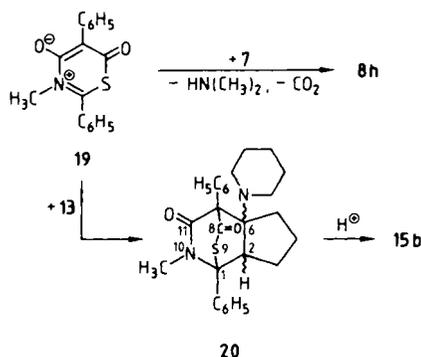
5. Cycloadditionen des 6-Oxo-6*H*-1,3-thiazin-3-ium-4-olats **19**

Das 1,3-Thiazinium-4-olat **19** – zugänglich in 67proz. Ausbeute durch Umsetzung von *N*-Methyl(thiobenzamid) mit (Chlorcarbonyl)phenylketen bei Raumtemperatur – weist laut Tab. 1 ähnliche MNDO-Daten auf wie die 1,3-

Eine Aussage über die in **14** realisierte Additionsrichtung gestatten die zwei scharfen Singulett bei $\delta = 168.98$ und 169.85 im

Oxazinium-4-olate vom Typ **3**. Deshalb sollte **19** gegenüber den Alkenen **7** und **13** eine ähnliche Reaktivität und Regio-selektivität entfalten wie vergleichsweise bei den analogen Reaktionen von **3** beobachtet.

Dies ist tatsächlich der Fall, wie die rasche Umsetzung von **19** mit dem Ketenaminal **7** lehrt, bei der ein Produkt anfällt, das mit dem aus **3b** und **7** oder **9** erhaltenen 2(1H)-Pyridinon-Derivat **8h** identisch ist.



Weiterhin reagiert **19** mit dem Enamin **13** ebenfalls bei Raumtemperatur in 69proz. Ausbeute zum einheitlichen Primäraddukt **20**, das im IR-Spektrum neben der Lactambande bei 1662 cm^{-1} noch eine Thiollactonschwingung bei 1691 aufweist.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Primäraddukte **14a** und **20** unterscheiden sich außer in der Resonanzlage von C-8 nur wesentlich bei den Absorptionen der Brückenkopf-Kohlenstoffatome C-1 und C-7. So werden durch den Ersatz des Lactonsauerstoffs in 9-Stellung von **14a** durch Schwefel – also beim Übergang von **14a** nach **20** – sowohl die C-1-Resonanz von $\delta = 95.57$ (**14a**) nach 47.00 (**20**) als auch die C-7-Absorption von 69.67 (**14a**) nach 77.75 (**20**) verschoben. Diese und weitere spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) stimmen mit Konstitution **20** überein.

Schließlich wird **20** bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in das Cyclopenta[*c*]pyridin-2-on **15b** übergeführt, das mit dem oben aus **14b** durch Säureeinwirkung erhaltenen Produkt übereinstimmt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des MNDO-Rechenprogramms, dem Rechenzentrum der Universität Wuppertal für Rechenzeit sowie der Bayer AG, der Hoechst AG und der BASF AG für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz) sowie Bruker AC 250 (250 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian FT 80A (20 MHz) und Bruker AC 250 (62.9 MHz), wenn nicht anders erwähnt, 20 MHz. $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi und Modell Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. – Säulenchro-

matographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. Die Elutionen erfolgten mit Toluol unter Zugabe steigender Mengen an Essigester bis zum Maximalverhältnis Toluol/Essigester (70:30).

6-Oxo-6H-1,3-oxazin-3-ium- und 6-Oxo-6H-1,3-thiazin-3-ium-4-olate

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von **3**, **10** sowie **19**: Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man eine Lösung aus 30.0 mmol sekundärem Säureamid **2** oder 2(1H)-Pyridinon [im Falle von **19** *N*-Methyl(thiobenzamid)] in 30 ml absol. Essigsäure-ethylester bei Raumtemp. mit 45.0 mmol (Chlorcarbonyl)phenylketen¹⁵ (**1**), rührt über Nacht und engt die gebildete Suspension i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether suspendiert, abgesaugt und aus Dichlormethan/Ether oder im Falle von **10** aus Acetonitril umkristallisiert.

6-Oxo-2,3,5-triphenyl-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olat (**3a**): Ausb. 49% gelbe Kristalle mit Zers.-P. $155\text{--}157^\circ\text{C}$ (Lit.⁹) 56%, 156 bis 158°C .

3-Methyl-6-oxo-2,5-diphenyl-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olat (**3b**): Ausb. 90% orangegelbe Kristalle mit Zers.-P. $190\text{--}192^\circ\text{C}$ (Lit.⁹) 50%, $192\text{--}194^\circ\text{C}$.

2,3-Dimethyl-6-oxo-5-phenyl-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olat (**3c**): Ausb. 70% blaßgelbe Blättchen mit Zers.-P. $123\text{--}125^\circ\text{C}$ (Lit.⁹) 59%, $124\text{--}127^\circ\text{C}$.

7,8-Dihydro-2-oxo-3-phenyl-2H,6H-pyrrolo[2,1-*b*][1,3]oxazin-5-ium-4-olat (**3d**): Ausb. 95% farblose Blättchen mit Zers.-P. $143\text{--}145^\circ\text{C}$ (Lit.⁷) 60%, $145\text{--}146^\circ\text{C}$.

6,7,8,9-Tetrahydro-2-oxo-3-phenyl-2H-pyrido[2,1-*b*][1,3]oxazin-5-ium-4-olat (**3e**): Ausb. 82% hellgelbe Nadeln mit Zers.-P. $157\text{--}159^\circ\text{C}$ (Lit.⁷) 58%, $156\text{--}158^\circ\text{C}$.

3-Methyl-6-oxo-5-phenyl-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olat (**3f**): Ausb. 51% feine, gelbe Nadeln mit Zers.-P. $128\text{--}129^\circ\text{C}$. **3f** erleidet beim Umkristallisieren teilweise Zersetzung. – IR (KBr): 1723 und 1672 cm^{-1} (C=O).

2-Oxo-3-phenyl-2H-pyrido[2,1-*b*][1,3]oxazin-5-ium-4-olat (**10**): Ausb. 73% gelbe Nadeln mit Zers.-P. $234\text{--}236^\circ\text{C}$ (Lit.⁹) 85%, $234\text{--}236^\circ\text{C}$.

3-Methyl-6-oxo-2,5-diphenyl-6H-1,3-thiazin-3-ium-4-olat (**19**): Ausb. 67% orangegelbe Nadeln mit Zers.-P. $190\text{--}192^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1653 w, 1598 und 1585 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.63$ (s; 3H, NCH_3), $7.08\text{--}7.67$ (m; 10H, 2 C_6H_5). – MS (167°C): m/z (%) = 295 (2, M^+), 267 (25, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 118 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}^+$), 105 (15, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$), 91 (12), 89 (15, C_7H_5^+), 77 (40, C_6H_5^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (295.4) Ber. C 69.13 H 4.44 N 4.74
Gef. C 69.05 H 4.59 N 5.00

Cycloadditionen und Folgereaktionen

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von **5**: Eine Suspension aus 1.00 mmol **3** und 5.0 ml absol. Dichlormethan (im Falle von **5f** absol. Toluol) wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. tropfenweise mit 1,1-Dimethoxyethen (**4**) versetzt und bis zur Entstehung einer farblosen Lösung (ca. 5–30 min) gerührt. Der Rückstand wird entweder direkt aus Dichlormethan/Ether kristallisiert oder durch SC getrennt.

8,8-Dimethoxy-1,4,6-triphenyl-2-oxa-6-azabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (**5a**): Aus 0.340 g (0.997 mmol) **3a** und 0.120 g (1.36 mmol) **4** erhält man 0.310 g (72%) farblose Nadeln mit Zers.-P. $124\text{--}125^\circ\text{C}$ (Gasentwicklung, ab 113°C Gelbfärbung). Bei der Zersetzung entsteht ein Feststoff mit Schmp. ca. 230°C . – IR (KBr):

1776 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1704 (Lactam-C=O), 1592 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.90 und 3.30 (AB, 2J = 13.6 Hz; 2H, CH_2 -7), 3.32 und 3.34 (2 s; 6H, 2 OCH_3), 6.73–7.55 (m; 13H, Aromaten-H), 8.00–8.29 (m; 2H, 2 Aromaten-*o*-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 46.86 (1 C; C-7), 51.37 (1 C; OCH_3), 52.08 (1 C; OCH_3), 68.23 (1 C; C-4), 91.50 (1 C; C-1), 102.91 (1 C; C-8), 126.79, 126.96, 127.84, 128.28, 128.70 und 128.93 (12 C; Aromaten-C), 129.50 und 130.86 (2 C; Aromaten-C), 132.37 (2 C; Aromaten-C), 133.73 und 136.57 (2 C; Aromaten-C), 165.95 (1 C; C-5), 167.23 (1 C; C-3). – MS (125°C): m/z (%) = 385 (27, M^+ – CO_2), 370 (4, M^+ – CO_2 – CH_3), 353 (23, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 325 (14, 353 – CO), 180 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_5^+$), 77 (44), 44 (50, CO_2^+).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (429.5) Ber. C 72.71 H 5.40 N 3.26
Gef. C 72.78 H 5.45 N 3.00

8,8-Dimethoxy-6-methyl-1,4-diphenyl-2-oxa-6-azabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (5b) und 4-Methoxy-1-methyl-3,6-diphenyl-2(1H)-pyridinon (8b): 0.280 g (1.00 mmol) 3b und 0.150 (1.71 mmol) 4 ergeben nach SC 0.110 g (30%) 5b als farblose Kristalle mit Zers.-P. 118°C (Gasentwicklung) sowie 0.130 g (45%) 8b, farblose Nadeln mit Schmp. 239–240°C.

5b: IR (KBr): 1767 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1694 (Lactam-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.62 (s; 3H, NCH_3), 2.88 und 3.01 (innere Linien von AB, die beiden äußeren Linien sind verdeckt; 2H, CH_2 -7), 3.25 (s; 6H, 2 OCH_3), 7.18–7.78 (m; 8H, Aromaten-H), 7.95–8.22 (m; 2H, Aromaten-*o*-H). – MS (135°C): m/z (%) = 308 (4, M^+ – CO_2 – CH_3), 291 (81, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 290 (100), 118 (55, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCH}_3^+$), 105 (7, $\text{C}_6\text{H}_5^+\text{CO}^+$), 102 (12, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}^+$), 89 (9, C_7H_5^+), 77 (38), 44 (30, CO_2^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (367.4) Ber. C 68.65 H 5.76 N 3.81
Gef. C 68.90 H 5.74 N 3.74

8b: IR (KBr): 1624 cm^{-1} (C=O), 1602 und 1588 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.37 (s; 3H, NCH_3), 3.73 (s; 3H, OCH_3), 6.04 (s; 1H, 5-H), 7.17–7.63 (m; 10H, 2 C_6H_5). – MS (108°C): m/z (%) = 291 (85, M^+), 290 (100), 276 (4, M^+ – CH_3), 248 (12, M^+ – CH_3 – CO), 118 (42, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCH}_3^+$), 102 (8, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}^+$), 77 (23).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (291.4) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81
Gef. C 78.10 H 5.88 N 4.69

8,8-Dimethoxy-1,6-dimethyl-4-phenyl-2-oxa-6-azabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (5c): 0.220 g (1.01 mmol) 3c und 0.100 g (1.14 mmol) 4 liefern 0.290 g (94%) farblose Stäbchen mit Zers.-P. 95–97°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1757 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1701 (Lactam-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 1.78 (s; 3H, 1- CH_3), 2.42 und 2.51 (AB, 2J = 13.9 Hz; 2H, CH_2 -7), 3.04 (s; 3H, NCH_3), 3.18 (s; 3H, OCH_3), 3.21 (s; 3H, OCH_3), 7.19–7.42 (m; 3H, Aromaten-H), 7.90–8.02 (m; 2H, Aromaten-*o*-H). – MS (73°C): m/z (%) = 261 (1, M^+ – CO_2), 246 (1, M^+ – CO_2 – CH_3), 229 (21, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 228 (15), 186 (11, M^+ – CO_2 – CH_3OH – CH_3OC), 56 (15, CH_2NCO^+), 44 (100, CO_2^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 N 4.59
Gef. C 62.68 H 6.26 N 4.29

11,11-Dimethoxy-7-phenyl-9-oxa-5-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]-undecan-6,8-dion (5d): 0.460 g (2.01 mmol) 3d und 0.200 g (2.27 mmol) 4 erbringen 0.310 g (49%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 94–95°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1763 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1700 (Lactam-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.80–2.60 (m; 4H, CH_2 -2,3), 2.38 und 2.71 (AB, 2J = 13.0 Hz; 2H, CH_2 -10), 3.16 (s; 3H, OCH_3), 3.19 (s; 3H, OCH_3), 3.37–3.95 (m; 2H, NCH_3), 7.21–7.47 (m; 3H, Aromaten-H), 7.97–8.14 (m; 2H, Aromaten-*o*-H). – MS (157°C): m/z (%) = 273 (13, M^+ – CO_2), 258 (13, M^+ – CO_2 – CH_3), 241 (85, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 240 (100), 210 (16, M^+ – CO_2 – CH_3OH – OCH_3), 198 (16, M^+ – CO_2 –

CH_3OH – CH_3CO), 176 (23), 118 (46, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}^+$), 105 (16, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$), 91 (27), 89 (21, C_7H_5^+), 77 (21), 44 (37, CO_2^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (317.4) Ber. C 64.34 H 6.04 N 4.41
Gef. C 64.08 H 5.82 N 4.29

12,12-Dimethoxy-8-phenyl-10-oxa-6-azatricyclo[6.2.2.0^{1,6}]-dodecan-7,9-dion (5e): 0.240 g (0.988 mmol) 3e und 0.120 g (1.36 mmol) 4 liefern 0.320 g (98%) farblose, seidig schimmernde Blättchen mit Zers.-P. 112–112.5°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1760 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1694 (Lactam-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 155–2.30 (m; 6H, CH_2 -2,3,4), 2.50 (pseudo-s; 2H, CH_2 -11), 3.19 (s; 3H, OCH_3), 3.23 (s; 3H, OCH_3), 3.58–4.05 (m; 2H, NCH_2), 7.20–7.44 (m; 3H, Aromaten-H), 7.93–8.10 (m; 2H, Aromaten-*o*-H). – MS (102°C): m/z (%) = 287 (18, M^+ – CO_2), 272 (73, M^+ – CO_2 – CH_3), 255 (98, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 254 (100), 240 (24, M^+ – CO_2 – CH_3OH – CH_3), 212 (40, M^+ – CO_2 – CH_3OH – CH_3OC), 118 (27, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}^+$), 91 (21), 89 (10, C_7H_5^+), 82 (12, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 77 (14), 44 (37, CO_2^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (331.4) Ber. C 65.24 H 6.39 N 4.23
Gef. C 65.21 H 6.39 N 4.20

8,8-Dimethoxy-6-methyl-4-phenyl-2-oxa-6-azabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (5f): 0.406 g (2.00 mmol) 3f und 0.350 g (3.98 mmol) 4 ergeben 0.470 g (81%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 127–127.5°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1762 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1697 (Lactam-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.497 und 2.655 (AB-Teil von ABX, $^2J_{\text{AB}}$ = 13.71, $^3J_{\text{AX}}$ = 2.38, $^3J_{\text{BX}}$ = 2.83 Hz; 2H, CH_2 -7), 3.133 (s; 3H, NCH_3), 3.212 (s; 3H, OCH_3), 3.222 (s; 3H, OCH_3), 5.581 (X-Teil von ABX; 1H, 1-H), 7.33–7.39 (m; 3H, Aromaten-H), 8.00–8.04 (m; 2H, Aromaten-*o*-H). – MS (82°C): m/z (%) = 291 (3, M^+), 247 (1, M^+ – CO_2), 232 (1, M^+ – CO_2 – CH_3), 215 (23, M^+ – CO_2 – CH_3OH), 214 (24), 203 (100, M^+ – 4), 175 (54, 203 – CO), 162 (31, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCOCO}_2\text{H}^+$), 118 (8, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}^+$), 91 (30), 89 (14, C_7H_5^+), 88 (23, 4⁺), 44 (44, CO_2^+), 42 (46, CH_3NCH^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (291.3) Ber. C 61.85 H 5.88 N 4.81
Gef. C 61.76 H 5.88 N 4.80

Überführung von 5a,c–f in die 4-Methoxy-2(1H)-pyridinone 8a,c–f: Die Verbindungen 5 werden bis zur Beendigung der Gasentwicklung oberhalb ihrer Zers.-P. erhitzt und die Rückstände aus Dichlormethan/Ether kristallisiert.

4-Methoxy-1,3,6-triphenyl-2(1H)-pyridinon (8a): Aus 0.200 g (0.466 mmol) 5a erhält man 0.164 g (100%) farblose Nadeln mit Schmp. 233–234°C. – IR (KBr): 1637 cm^{-1} (C=O), 1618, 1603, 1590 und 1570 (C=C); intensive Banden bei 1363, 1198, 709, 692. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.82 (s; 3H, OCH_3), 6.23 (s; 1H, 5-H), 6.98–7.65 (m; 10H, 2 C_6H_5), 7.18 (s; 5H, C_6H_5). – MS (150°C): m/z (%) = 353 (48, M^+), 352 (85), 325 (12, M^+ – CO), 310 (24, M^+ – CO – CH_3), 180 (51, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}_6\text{H}_5^+$), 102 (13, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}^+$), 77 (100, C_6H_5^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (353.4) Ber. C 81.56 H 5.42 N 3.96
Gef. C 81.31 H 5.33 N 3.93

4-Methoxy-1,6-dimethyl-3-phenyl-2(1H)-pyridinon (8c): 0.200 g (0.655 mmol) 5c ergeben 0.150 g (100%) 8c als seidenmatt schimmernde Blättchen mit Schmp. 101.5–102°C. – IR (KBr): 1632 cm^{-1} (C=O), 1602, 1588 und 1557 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 2.36 (s; 3H, 6- CH_3), 3.52 (s; 3H, NCH_3), 3.73 (s; 3H, OCH_3), 5.97 (s; 1H, 5-H), 7.08–7.46 (m; 5H, C_6H_5). – MS (75°C): m/z (%) = 229 (100, M^+), 214 (6, M^+ – CH_3), 186 (56, M^+ – CH_3 – CO), 145 (6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CO})_2^+$), 77 (7), 56 (18, CH_2NCO^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (229.3) Ber. C 73.34 H 6.60 N 6.11
Gef. C 73.21 H 6.59 N 5.96

2,3-Dihydro-7-methoxy-6-phenyl-5(1H)-indolizinon (8d): 0.310 g (0.977 mmol) **5d** liefern beim Trocknen in der Trockenpistole (50°C) 0.235 g (100%) farblose Nadeln mit Schmp. 125.5–126°C. – IR (KBr): 1637 cm⁻¹ (C=O), 1602, 1591, 1583 und 1550 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68–2.34 (m; 2H, CH₂-2), 2.82–3.26 (m; 2H, CH₂-1), 3.64 (s; 3H, OCH₃), 4.02 (t, J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-3), 6.01 (s; 1H, 8-H), 6.94–7.71 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.19 (tt, ¹J = 130.3, ³J = 2.6 Hz; 1 C, C-1), 32.18 (tm, ¹J = 131.8 Hz; 1 C, C-2), 48.80 (tt, ¹J = 145.6, ³J = 2.7 Hz; 1 C, C-3), 56.01 (q, ¹J = 145.0 Hz; 1 C, OCH₃), 89.85 (dt, ¹J = 167.2, ³J = 2.1 Hz; 1 C, C-8), 111.81 (m; 1 C, C-6), 126.57 (dt, ¹J = 159.6, ³J = 6.5 Hz; 1 C, p-C), 127.54 (dd, ¹J = 157.1, ³J = 4.8 Hz; 2 C, 2 o-C), 130.89 (dt, ¹J = 160.3, ³J = 5.6 Hz; 2 C, 2 m-C), 133.45 (t, ³J = 5.5 Hz; 1 C, s-C), 150.14 (m; 1 C, C-8a), 161.46 (s; 1 C, C-5), 164.54 (m; 1 C, C-7). – MS (160°C): m/z (%) = 241 (86, M⁺), 240 (100), 225 (7, 240 – CH₃), 210 (10, M⁺ – OCH₃), 198 (10, M⁺ – CH₃CO), 89 (5, C₆H₅C⁺).

C₁₅H₁₅NO₂ (241.3) Ber. C 74.67 H 6.27 N 5.81
Gef. C 74.44 H 6.22 N 5.68

6,7,8,9-Tetrahydro-2-methoxy-3-phenyl-4H-chinolizin-4-on (8e): 0.100 g (0.302 mmol) **5e** ergeben 77.0 mg (100%) farblose Nadeln mit Schmp. 116–116.5°C. – IR (KBr): 1628 cm⁻¹ (C=O), 1597 und 1572 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.64–2.14 (m; 4H, CH₂-7,8), 2.80 (pseudo-t, ³J = 6.0 Hz; 2H, CH₂-9), 3.76 (s; 3H, OCH₃), 4.00 (pseudo-t, ³J = 6.0 Hz; 2H, CH₂-6), 5.94 (s; 1H, 1-H), 7.14–7.54 (m; 5H, C₆H₅). – MS (100°C): m/z (%) = 255 (81, M⁺), 254 (100), 240 (18, M⁺ – CH₃), 212 (17, M⁺ – CH₃OC), 115 (18), 89 (12, C₆H₅C⁺), 77 (24).

C₁₆H₁₇NO₂ (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49
Gef. C 75.20 H 6.69 N 5.38

4-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2(1H)-pyridinon (8f): 0.200 g (0.687 mmol) **5f** liefern 0.130 g (88%) farblose Blättchen mit Schmp. 137–138°C. – IR (KBr): 1643 cm⁻¹ (C=O), 1589 und 1539 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.50 (s; 3H, NCH₃), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 6.08 und 7.26 (AX, ³J = 8.0 Hz; 2H, 5-, 6-H), 7.33 (m; 5H, C₆H₅). – MS (60°C): m/z (%) = 215 (90, M⁺), 214 (100), 199 (18, M⁺ – H – CH₃), 184 (10, M⁺ – H – 2 CH₃), 172 (22, M⁺ – 2 CH₃ – CH), 144 (12, C₆H₅CCONCH⁺), 131 (8, C₆H₅CNCO⁺), 115 (18, C₆H₅CCN⁺), 103 (14, C₆H₅CN⁺), 102 (11, C₆H₅CCH⁺), 89 (8, C₆H₅C⁺), 77 (14), 42 (46, CH₃NCH⁺).

C₁₃H₁₃NO₂ (215.3) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51
Gef. C 72.31 H 6.08 N 6.45

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von 8g–i sowie von 6: Die Mischung aus **3** (im Falle von **8h** auch **19**) und **7** oder **9** in 5.0 ml Dichlormethan rührt man bei der angegebenen Temp., engt i. Vak. ein und unterwirft den Rückstand einer SC und/oder kristallisiert aus Dichlormethan/Ether um.

5-(Dimethylamino)-1,3,6-triphenyl-2(1H)-pyridinon (6) und 4-(Dimethylamino)-1,3,6-triphenyl-2(1H)-pyridinon (8g): Aus 0.340 g (0.997 mmol) **3a** und 0.150 g (1.49 mmol) 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**) (5 min, 20°C) erhält man nach SC 0.110 g (30%) **8g** als gelbe Nadeln mit Schmp. 199–199.5°C sowie 0.150 g (41%) **6**, gelbe Nadeln mit Schmp. 206–207°C (ab 192°C Braunfärbung).

6: IR (KBr): 1632 cm⁻¹ (C=O), 1607, 1598, 1586 und 1574 (C=C); intensive Banden bei 1528, 1383, 768, 698. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 256 nm (3.86), 303 (3.54). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.09 (s; 1H, 4-H), 7.03–7.46 (m; 5H, C₆H₅), 7.10 (m; 5H, C₆H₅), 7.16 (m; 5H, C₆H₅). – MS (115°C): m/z (%) = 366 (100, M⁺), 338 (76, M⁺ – CO), 323 (13, M⁺ – CO – CH₃), 180 (40, C₆H₅NCC₆H₅⁺), 77 (38).

8g: IR (KBr): 1643 cm⁻¹ (C=O), 1602, 1591 und 1570 (C=C); intensive Banden bei 1528, 771, 699. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε)

= 240 nm (3.92), 356 (3.56). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.53 [s; 6H, N(CH₃)₂], 5.80 (s; 1H, 5-H), 7.11 (m; 5H, C₆H₅), 7.20 und 7.38 (2 s; 10H, 2 C₆H₅). – MS (120°C): m/z (%) = 366 (100, M⁺), 338 (67, M⁺ – CO), 323 (25, M⁺ – CO – CH₃), 191 (39), 189 (18), 77 (24).

C₂₅H₂₂N₂O (366.5) Ber. C 81.94 H 6.05 N 7.65

8g: Gef. C 81.71 H 6.07 N 7.42

6: Ber. 366.17321 Gef. 366.17331 (MS)

4-(Dimethylamino)-1-methyl-3,6-diphenyl-2(1H)-pyridinon (8h)

a) 0.280 g (1.00 mmol) **3b** und 0.220 g (1.93 mmol) 1,1-Bis(dimethylamino)ethen (**7**) (5 min, 20°C) ergeben nach SC 90.0 mg (30%) farblose Nadeln mit Schmp. 194–195°C (ab 183°C Gelbfärbung).

b) 0.280 g (1.00 mmol) **3b** und 0.150 g (1.49 mmol) **9** [5 min, –30°C (Bad)] liefern 0.150 g (49%) farblose Nadeln mit Schmp. 192–193°C.

c) Analog wie bei a) beschrieben erhält man aus 0.250 g (0.848 mmol) **19** und 0.240 g (2.11 mmol) **7**, 50.0 mg (19%) farblose Nadeln mit Schmp. 192–193°C, die mit obigen Verbindungen übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – IR (KBr): 1621 cm⁻¹ (C=O), 1600 und 1588 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.65 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.31 (s; 3H, NCH₃), 5.92 (s; 1H, 5-H), 7.12–7.60 (m; 5H, C₆H₅), 7.43 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 33.842 (q, ¹J = 140.7 Hz; 1 C, NCH₃), 41.963 [qq, ¹J = 136.5, ³J = 3.8 Hz; 2 C, N(CH₃)₂], 100.878 (d, ¹J = 165.3 Hz; 1 C, C-5), 110.086 (m; 1 C, C-3), 126.020 (dt, ¹J = 161.5, ³J = 7.2 Hz; 1 C, p-C), 127.736 (dd, ¹J = 159.2, ³J = 7.2 Hz; 2 C, 2 o-C), 128.332 (dt; 2 C, 2 m-C), 128.565 (dd, ¹J = 157.9, ³J = 7.6 Hz; 2 C, 2 o-C), 128.927 (dt, ¹J = 161.5, ³J = 7.1 Hz; 1 C, p-C), 131.027 (dt, ¹J = 159.5, ³J = 6.8 Hz; 2 C, 2 m-C), 136.423 (m; 1 C, s-C), 138.008 (t, ³J = 7.4 Hz; 1 C, s-C), 147.625 (m; 1 C, C-6), 155.685 (sept, ³J = 2.8 Hz; 1 C, C-4), 163.683 (q, ³J = 2.5 Hz; 1 C, C-2). – MS (138°C): m/z (%) = 304 (99, M⁺), 303 (100), 289 (23, M⁺ – CH₃), 260 [8, M⁺ – N(CH₃)₂], 245 [5, M⁺ – N(CH₃)₂ – CH₃], 145 [13, C₆H₅CCN(CH₃)₂⁺], 118 (43, C₆H₅CNCH₃⁺), 102 (7, C₆H₅CCH⁺), 91 (14), 77 (28).

C₂₀H₂₀N₂O (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20
Gef. C 78.72 H 6.72 N 8.97

7-(Dimethylamino)-2,3-dihydro-6-phenyl-5(1H)-indolizinon (8i)

a) 0.230 g (1.00 mmol) **3d** und 0.200 g (1.75 mmol) **7** liefern nach SC 0.190 g (75%) grünstichige Nadeln mit Schmp. 124–126°C, die sich bei wiederholtem Umkristallisieren immer grün färben und keine befriedigende Elementaranalyse ergeben.

b) Analog erhält man aus 0.230 g (1.00 mmol) **3d** und 0.150 g (1.49 mmol) **9** 0.190 g (75%) grünstichige Nadeln mit Schmp. 122–123°C, die mit obigem Präparat übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – IR (KBr): 1642 cm⁻¹ (C=O), 1597, 1575 und 1566 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.90–2.37 (m; 2H, CH₂-2), 2.63 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.03 (pseudo-t, ³J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-1), 4.08 (pseudo-t, ³J = 6.8 Hz; 2H, CH₂-3), 5.94 (s; 1H, 8-H), 7.09–7.53 (m; 5H, C₆H₅). – MS (74°C): m/z (%) = 254 (100, M⁺), 239 (65, M⁺ – CH₃), 210 [17, M⁺ – N(CH₃)₂], 182 [13, M⁺ – N(CH₃)₂ – CO], 120 (13), 115 (13, C₆H₅CCN⁺), 77 (6).

2-Methoxy-3-phenyl-4H-chinolizin-4-on (11a): 0.240 g (1.00 mmol) **10**, 0.110 g (1.25 mmol) **4** und 5.0 ml Toluol kocht man 3 d unter Rückfluß und trennt den Eindampfdruckstand durch SC in 20.0 mg **10** und 0.210 g (91%) **11a**, gelbe Nadeln mit Schmp. 130.5–131.5°C (aus Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): 1643 cm⁻¹ (Enolether), 1624 (C=O), 1598, 1574, 1563 und 1555 (C=C). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 233 nm (3.95), 277 (3.66), 368 (3.51). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.84 (s; 3H, OCH₃), 6.37 (s; 1H, 1-H), 6.61–7.77 (m; 8H, C₆H₅ und 7,8,9-H), 9.07 (d, ³J = 7.2 Hz; 1H, 6-H). – ¹³C-

NMR (CDCl₃): δ = 55.90 (q, ¹J = 145.1 Hz; 1 C, OCH₃), 88.45 (dd, ¹J = 166.6, ³J = 2.6 Hz; 1 C, C-1), 107.78 (m; 1 C, C-3), 113.63 (dm, ¹J = 171.6 Hz; 1 C, C-9), 124.39 (dt, ¹J = 166.5, ³J = 5.6 Hz; 1 C, p-C), 126.84 (dd, ¹J = 175.4, ³J = 5.4 Hz; 1 C, C-7), 127.79 (dd, ¹J = 159.2, ³J = 6.0 Hz; 2 C, 2 o-C), 127.95 (dm, ¹J = 166.8 Hz; 1 C, C-8), 130.19 (dd, ¹J = 166.5, ³J = 8.2 Hz; 1 C, C-6), 131.09 (dt, ¹J = 160.6, ³J = 6.0 Hz; 2 C; 2 m-C), 133.83 (m; 1 C, s-C), 142.22 (m; 1 C, C-9a), 158.23 (m; 1 C, C-4), 163.32 (m; 1 C, C-2). – MS (43°C): *m/z* (%) = 251 (100, M⁺), 223 (94, M⁺ – CO), 208 (60, M⁺ – CO – CH₃), 207 (33), 191 (21, M⁺ – CO – CH₃OH), 180 (50, M⁺ – CO – COCH₃), 89 (14, C₆H₅C⁺), 78 (32, C₅H₄N⁺), 77 (20).

C₁₆H₁₃NO₂ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.22 N 5.57
Gef. C 76.39 H 5.14 N 5.48

2-(Dimethylamino)-3-phenyl-4H-chinolin-4-on (**11b**) und (E)-3-(Dimethylamino)-2-phenyl-4-(2-pyridinyl)-2-butensäure-methylester (**12**): Eine Suspension aus 0.480 g (2.01 mmol) **10**, 0.600 g (5.94 mmol) **9** und 5.0 ml Toluol erhitzt man 20 min unter Rückfluß und trennt den Eindampfdruckstand durch SC in 0.200 g (38%) **11b**, gelbe Nadeln mit Schmp. 102.5–103.5°C (aus Ether/Petrolether), und 0.340 g (57%) **12**, farblose Nadeln mit Schmp. 54–54.5°C (aus Dichlormethan/Petrolether).

11b: IR (KBr): 1643 cm⁻¹ (Enamin-C=C), 1614 (C=O), 1597, 1564 und 1547 (C=C). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 237 nm (4.20), 284 (4.46), 301 (sh, 4.12), 387 (3.96). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.24 (s; 1H, 1-H), 6.51–7.60 (m; 8H, C₆H₅ und 7,8,9-H), 8.92 (d, ³J = 7.2 Hz; 1H, 6-H). – MS (80°C): *m/z* (%) = 264 (100, M⁺), 236 (43, M⁺ – CO), 221 (21, M⁺ – CO – CH₃), 206 (13, M⁺ – CO – 2 CH₃), 193 (35), 192 [22, M⁺ – CO – N(CH₃)₂], 117 (10, C₆H₅CCO⁺), 78 (8, C₅H₄N⁺).

C₁₇H₁₆N₂O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60
Gef. C 77.05 H 6.04 N 10.58

12: IR (KBr): 1640 sh und 1612 cm⁻¹ (C=O), 1592 und 1568 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 und 3.00 [2s; 6H, N(CH₃)₂], 3.57 (s; 3H, OCH₃), 3.93 (s; 2H, CH₂), 6.95–7.67 (m; 8H, C₆H₅ und Pyridin-3,4,5-H), 8.51 (d, ³J = 7.2 Hz; 1H, Pyridin-6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.02 (qq, ¹J = 138.1, ³J = 3.5 Hz; 1 C, NCH₃), 38.42 (qq, ¹J = 137.8, ³J = 3.3 Hz; 1 C, NCH₃), 39.51 (t, ¹J = 128.6 Hz, 1 C, C-4), 56.91 (q, ¹J = 144.7 Hz; 1 C, OCH₃), 119.75 (m; 1 C, C-2), 121.91 (dt, ¹J = 163.7, ³J = 6.8 Hz; 1 C, p-C), 123.60 (dm, ¹J = 163.6 Hz; 1 C, Pyridin-C-5), 127.04 (dt, ¹J = 160.5, ³J = 7.4 Hz; 1 C, Pyridin-C-3), 128.49 (dd, ¹J = 159.7, ³J = 7.3 Hz; 2 C, 2 o-C), 128.62 (dt, ¹J = 159.9, ³J = 7.3 Hz; 2 C, 2 m-C), 134.55 (t, ³J = 6.7 Hz; 1 C, s-C), 136.89 (dd, ¹J = 163.2, ³J = 6.2 Hz; 1 C, Pyridin-C-4), 149.44 (dm, ¹J = 177.5 Hz; 1 C, Pyridin-C-6), 152.94 (m; 1 C, C-3), 158.06 (m; 1 C, Pyridin-C-2), 170.69 (m; 1 C, C-1). – MS (55°C): *m/z* (%) = 296 (2, M⁺), 281 (3, M⁺ – CH₃), 264 (2, M⁺ – CH₃OH), 252 [31, M⁺ – N(CH₃)₂], 251 (35), 224 (100, 252 – CO), 209 (38, 224 – CH₃), 193 [11, M⁺ – N(CH₃)₂ – CO₂CH₃], 180 (45, C₁₃H₁₀N⁺), 92 (14, C₅H₄NCH₂⁺), 89 (12, C₆H₅C⁺), 77 (8).

C₁₈H₂₀N₂O₂ (296.4) Ber. C 72.95 H 6.80 N 9.45
Gef. C 73.24 H 6.91 N 9.73

Allgemeine Arbeitsweise für die Synthese von **14a–d** und **20**: Nach 5- bis 10min. Rühren einer Suspension aus **3** bzw. **19** und **13** in 5.0 ml Dichlormethan bei Raumtemp. engt man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Ether um.

1,7,10-Triphenyl-6-piperidino-9-oxa-10-azatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]-undecan-8,11-dion (**14a**): 0.340 g (0.997 mmol) **3a** und 0.300 g (1.99 mmol) 1-Piperidino-1-cyclopenten (**13**) ergeben 0.310 g (63%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 136–136.5°C (ab 128°C Gelbfärbung). – IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (Lacton-C=O), 1699 (Lactam-C=O), 1597 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08–2.13 (m; 10H, Piperidin-

CH₂- β,β',γ , CH₂-4,5), 2.23–2.93 (m; 5H, Piperidin-CH₂- α,α' , 2-H), 3.27–3.70 (m; 2H, CH₂-3), 6.67–7.67 (m; 13H, Aromaten-H), 7.92–8.07 (m; 2H, 2 o-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.36 (t; 1 C, Piperidin-C-4), 24.77 (t, ¹J = 129.2 Hz; 1 C, Piperidin-C-3), 25.31 (t, ¹J = 129.2 Hz; 1 C, Piperidin-C-5), 27.07 (t, ¹J = 126.8 Hz; 1 C, C-4), 30.12 (t, ¹J = 133.3 Hz; 1 C, C-3), 37.41 (t, ¹J = 131.0 Hz; 1 C, Piperidin-C-2), 38.47 (t, ¹J = 131.0 Hz; 1 C, Piperidin-C-6), 48.86 (t, ¹J = 138.0 Hz; 1 C, C-5), 51.54 (d, ¹J = 126.2 Hz; 1 C, C-2), 69.67 (m; 1 C, C-7), 75.75 (m; 1 C, C-6), 95.57 (m; 1 C, C-1), 127.04 (2 C), 127.49 (2 C), 127.79 (1 C), 127.85 (1 C), 128.29 (2 C), 128.75 (2 C), 128.98 (1 C), 129.16 (1 C), 129.31 (1 C), 132.04 (1 C), 132.66 (2 C) und 134.08 (1 C, insgesamt 17 Aromaten-C), 137.50 (t, ³J = 6.3 Hz; 1 C, s-C von NC₆H₅), 168.98 und 169.85 (2 s; 2 C; C-8, -10). – MS (120°C): *m/z* (%) = 363 (1, M⁺ – HNC₅H₁₀ – CO₂), 197 (22, C₆H₅CONHC₆H₅⁺), 151 (6, **13**⁺), 150 [13, (**13** – H)⁺], 105 (100, C₆H₅CO⁺), 85 (6, HNC₅H₁₀), 77 (57), 44 (11, CO⁺).

C₃₂H₃₂N₂O₃ (492.6) Ber. C 78.02 H 6.55 N 5.69
Gef. C 77.87 H 6.58 N 5.54

10-Methyl-1,7-diphenyl-6-piperidino-9-oxa-10-azatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]-undecan-8,11-dion (**14b**): 0.280 g (1.00 mmol) **3b** und 0.300 g (1.99 mmol) **13** liefern 0.150 g (35%) farblose Stäbchen mit Zers.-P. 91–92°C (Gasentwicklung, ab 87°C Gelbfärbung). – IR (KBr): 1775 cm⁻¹ (Lacton-C=O), 1682 (Lactam-C=O), 1603 und 1582 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17–1.88 (m; 10H, Piperidin-CH₂- β,β',γ , CH₂-4,5), 2.09–2.88 (m; 5H, Piperidin-CH₂- α,α' , 2-H), 2.63 (s; 3H, NCH₃), 3.10–3.76 (m; 2H, CH₂-3), 7.09–7.82 (m; 8H, Aromaten-H), 7.88–8.15 (m; 2H, 2 o-H). – MS (117°C): *m/z* (%) = 386 (1, M⁺ – CO₂), 301 (6, M⁺ – HNC₅H₁₀ – CO₂), 151 (44, **13**⁺), 150 [100, (**13** – H)⁺], 135 (30), 118 (20, C₆H₅CNCH₃⁺), 105 (94, C₆H₅CO⁺), 84 (20, C₅H₁₀N⁺), 77 (81), 44 (61, CO⁺).

C₂₇H₃₀N₂O₃ (430.6) Ber. C 75.32 H 7.02 N 6.51
Gef. C 75.25 H 7.20 N 6.28

1-Phenyl-12-piperidino-13-oxa-3-azatetracyclo[5.5.2.0^{3,8}.0^{8,12}]-tetradecan-2,14-dion (**14c**): 0.230 g (1.00 mmol) **3d** und 0.300 g (1.99 mmol) **13** ergeben 0.280 g (73%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 113.5–114.5°C (Gasentwicklung, ab 107°C Gelbfärbung). – IR (KBr): 1763 cm⁻¹ (Lacton-C=O), 1693 (Lactam-C=O), 1600, 1580 und 1537 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–1.68 (m; 6H, Piperidin-CH₂- β,β',γ), 1.68–4.15 (m; 17H, Piperidin-CH₂- α,α' , CH₂-4,5,6,9,10,11 und 8-H), 7.15–7.48 (m; 3H, Aromaten-H), 7.73–8.18 (m; 2H, 2 o-H). – MS (138°C): *m/z* (%) = 336 (3, M⁺ – CO₂), 251 (37, M⁺ – HNC₅H₁₀ – CO₂), 178 (100, C₅H₁₀NC₅H₆CO⁺), 151 (49, **13**⁺), 150 [47, (**13** – H)⁺], 134 (6, 251 – C₆H₅CCO), 112 (19), 84 (11, C₅H₁₀N⁺), 44 (2, CO⁺).

C₂₃H₂₈N₂O₃ (380.5) Ber. C 72.60 H 7.42 N 7.36
Gef. C 72.38 H 7.42 N 7.17

1-Phenyl-13-piperidino-14-oxa-3-azatetracyclo[6.5.2.0^{3,8}.0^{9,13}]-pentadeca-2,15-dion (**14d**): 0.480 g (1.98 mmol) **3e** und 0.350 g (2.32 mmol) **13** erbringen 0.610 g (78%) farblose Stäbchen mit Zers.-P. 104–105°C (Gasentwicklung, ab 91°C Gelbfärbung). – IR (KBr): 1762 cm⁻¹ (Lacton-C=O), 1691 (Lactam-C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24–1.60 (m; 6H, Piperidin-CH₂- β,β',γ), 1.60–2.27 (m; 12H; CH₂-5,6,7,10,11,12), 2.27–2.62 (m; 4H, Piperidin-CH₂- α,α'), 2.76 (t, ³J = 7.0 Hz; 1H, 9-H), 2.98–3.97 (m; 2H, CH₂-4), 7.14–7.47 (m; 3H, Aromaten-H), 7.77–8.12 (m; 2H, 2 o-H). – MS (100°C): *m/z* (%) = 350 (1, M⁺ – CO₂), 269 [39, C₅H₁₀NC₅H₆C(CO)C₆H₅⁺], 265 (17, 350 – HNC₅H₁₀), 178 (100, C₅H₁₀NC₅H₆CO⁺), 151 (80, **13**⁺), 150 [88, (**13** – H)⁺], 148 (13, 265 – C₆H₅CCO), 118 (25, C₆H₅CHCO⁺), 112 (37), 91 (41), 84 (21, C₅H₁₀N⁺), 56 (7, CH₂NCO⁺).

C₂₄H₃₀N₂O₃ (394.5) Ber. C 73.07 H 7.67 N 7.10
Gef. C 73.19 H 7.81 N 6.90

10-Methyl-1,7-diphenyl-6-piperidino-9-thia-10-azatricyclo-[5.2.2.0^{2,6}]undecan-8,11-dion (**20**): 0.295 g (1.00 mmol) **19** und 0.300 g (1.99 mmol) **13** liefern 0.310 g (69%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 118–120°C (ab 90°C Rotfärbung). – IR (KBr): 1691 cm⁻¹ (Thiollacton-C=O), 1662 (Lactam-C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20–2.65 (m; 14H, Piperidin-CH₂-β,β',γ,α,α', CH₂-3,4), 2.75 (s; 3H, NCH₃), 3.13–3.79 (m; 3H, CH₂-5, 2-H), 7.07–7.67 (m; 8H, Aromaten-H), 7.85–8.12 (m; 2H, 2 o-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 23.19 (1 C, Piperidin-C-4), 24.74 (2 C, Piperidin-C-3,5), 25.07 (1 C, C-4), 27.15 (1 C, C-3), 31.68 (1 C, NCH₃), 32.80 (1 C, C-5), 37.47 (2 C, Piperidin-C-2,6), 47.00 (1 C, C-1), 53.46 (1 C, C-2), 77.16 (1 C, C-6), 77.75 (1 C, C-7), 126.54 (2 C), 127.48 (1 C), 128.42 (1 C), 128.60 (1 C), 129.14 (1 C), 129.31 (1 C), 129.57 (1 C), 132.41 (1 C), 132.77 (2 C) und 135.64 (1 C, insgesamt 12 Aromaten-C), 170.89 (1 C, C-11), 198.23 (1 C, C-8). – MS (80°C): *m/z* (%) = 386 (1, M⁺ – COS), 301 (20, 386 – HNC₅H₁₀), 300 (22), 178 (31, C₆H₅CSNCH₃CO⁺), 151 (74, 13⁺), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 118 (42, C₆H₅CNCH₃⁺), 117 (15, C₆H₅CCO⁺), 91 (20), 84 (7, C₅H₁₀N⁺), 77 (39), 60 (17, COS⁺).

C₂₇H₃₀N₂O₂S (446.6) Ber. C 72.61 H 6.77 N 6.27
Gef. C 72.41 H 6.79 N 5.99

Überführung von **14** bzw. **20** in **15**: Die Lösung von **14** oder **20** in Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge *p*-Toluolsulfonsäure · 1 H₂O versetzt und 2 h (im Falle von **20** 10 h) gerührt. Nach Aufarbeitung durch SC kristallisiert man aus Dichlormethan/Ether oder Dichlormethan/Petrolether **15c,d** um.

2,5,6,7-Tetrahydro-1,2,4-triphenyl-3H-cyclopenta[*c*]pyridin-3-on (**15a**): 40% farblose, seidig schimmernde Blättchen mit Schmp. 213–214°C. – IR (KBr): 1647 cm⁻¹ (C=O), 1607, 1592 und 1560 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57–2.19 (m; 2H, CH₂-6), 2.59 (t, ³J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-7), 2.88 (t, ³J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-5), 6.86–7.65 (m; 15H, 3 C₆H₅). – MS (110°C): *m/z* (%) = 363 (100, M⁺), 335 (12, M⁺ – CO), 180 (12, C₆H₅CNC₆H₅⁺), 77 (41).

C₂₆H₂₁NO (363.5) Ber. C 85.92 H 5.82 N 3.85
Gef. C 85.74 H 5.97 N 3.65

2,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-1,4-diphenyl-3H-cyclopenta[*c*]pyridin-3-on (**15b**): Aus **14b** 31% bzw. aus **20** 74% farblose Nadeln mit Schmp. 163–164°C. – IR (KBr): 1647 cm⁻¹ (C=O), 1606, 1593, 1579 und 1568 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66–2.19 (m; 2H, CH₂-6), 2.51 (t, ³J = 6.5 Hz; 2H, CH₂-7), 2.83 (t, ³J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-5), 3.34 (s; 3H, NCH₃), 7.07–7.64 (m; 10H, 2 C₆H₅). – MS (86°C): *m/z* (%) = 301 (80, M⁺), 300 (100), 285 (2, 300 – CH₃), 272 (4, 300 – CO), 257 (3, 300 – CH₃ – CO), 244 (3, M⁺ – CO – NCH₃), 118 (10, C₆H₅CNCH₃⁺), 77 (8).

C₂₁H₁₉NO (301.4) Ber. C 83.69 H 6.36 N 4.65
Gef. C 83.53 H 6.36 N 4.56

1,2,3,7,8,9-Hexahydro-6-phenyl-5H-cyclopenta[*g*]indolizin-5-on (**15c**): 83% farblose Stäbchen mit Schmp. 103–104°C. – IR (KBr): 1652 cm⁻¹ (C=O), 1595 sh, 1585 und 1556 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.37 (m; 4H, CH₂-2,8), 2.54–3.07 (m; 6H, CH₂-1,7,9), 4.10 (t, ³J = 7.0 Hz; 2H, CH₂-3), 7.03–7.55 (m; 5H, C₆H₅). – MS (70°C): *m/z* (%) = 251 (62, M⁺), 250 (100), 222 (4, 250 – CO), 194 (6, 250 – CO – C₂H₄), 112 (7).

C₁₇H₁₇NO (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57
Gef. C 81.15 H 6.89 N 5.76

1,3,4,8,9,10-Hexahydro-7-phenylcyclopenta[*a*]chinolizin-6(2H)-on (**15d**): 56% farblose Nadeln mit Schmp. 101–102°C. – IR (KBr): 1637 cm⁻¹ (C=O), 1587 und 1555 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57–2.25 (m; 6H, CH₂-2,3,9), 2.50–3.02 (m; 6H, CH₂-1,8,10), 3.97 (pseudo-t, ³J = 6.8 Hz; 2H, CH₂-4), 7.08–7.57

(m; 5H, C₆H₅). – MS (65°C): *m/z* (%) = 265 (91, M⁺), 264 (100), 250 (10, 264 – CH₂), 236 (7, 264 – C₂H₄), 77 (4).

C₁₈H₁₉NO (265.4) Ber. C 81.47 H 7.22 N 5.28
Gef. C 81.32 H 7.27 N 5.22

9,10-Dihydro-7-phenylcyclopenta[*a*]chinolizin-6(8H)-on (**16**): 10 min Rühren einer Suspension aus 0.240 g (1.00 mmol) **10**, 0.300 g (1.99 mmol) **13** und 5.0 ml Dichlormethan bei Raumtemp. liefert nach Einengen und Kristallisieren aus Dichlormethan/Ether 0.180 g (69%) gelbe Nadeln mit Schmp. 166–166.5°C. – IR (KBr): 1646 cm⁻¹ (C=O), 1622, 1598 und 1557 (C=C). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 230 nm (4.47), 265 (sh, 4.10), 393 (4.13). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94–2.29 (pseudo-q; 2H, CH₂-9), 2.96 und 2.99 (2 t, ³J = 6.0 Hz; 4H, CH₂-8,10), 6.56–7.62 (m; 8H, C₆H₅, 1,2,3-H), 9.06 (d, ³J = 7.4 Hz; 1H, 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 25.10 (1 C; C-9), 29.51 (1 C; C-10), 34.38 (1 C; C-8), 113.78 (1 C; C-3), 116.35 (1 C; C-10a), 117.46 (1 C; C-7), 122.42 und 126.88 (2 C; C-1,2), 127.99 (2 C; 2 *m*-C), 128.35 und 128.48 (2 C), 130.00 (2 C; 2 *o*-C), 136.04 und 136.93 (2 C), 154.25 (1 C), 157.35 (1 C; C-6). – MS (96°C): *m/z* (%) = 261 (100, M⁺), 233 (66, M⁺ – CO), 217 (24), 204 (14), 117 (15), 108 (12), 77 (9).

C₁₈H₁₅NO (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36
Gef. C 82.52 H 5.83 N 5.56

8,9,10,11-Tetrahydro-7-phenyl-6H-cyclohexa[*a*]chinolizin-6-on (**18**): Nach 24 h Rückflußkochen von 0.240 g (1.00 mmol) **10**, 0.200 g (1.20 mmol) 1-Morpholino-1-cyclohexen (**17**) und 5.0 ml Acetonitril ergibt der Eindampfdruckstand 0.120 g (43%) gelbe Nadeln mit Schmp. 141–141.5°C (aus Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=O), 1618 und 1598 (C=C). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 247 nm (4.12), 391 (4.14). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63–2.17 (m; 4H, CH₂-9,10), 2.60 (pseudo-t, ³J = 5.5 Hz; 2H, CH₂-8), 2.93 (pseudo-t, ³J = 5.5 Hz; 2H, CH₂-11), 6.82–7.87 (m; 8H, C₆H₅, 1,2,3-H), 9.30 (d, ³J = 7.6 Hz; 1H, 4-H). – MS (133°C): *m/z* (%) = 275 (77, M⁺), 247 (80, M⁺ – CO), 218 (100, M⁺ – CO – C₂H₅), 204 (11, M⁺ – CO – C₃H₇), 91 (6).

C₁₉H₁₇NO (275.4) Ber. C 82.88 H 6.22 N 5.09
Gef. C 82.66 H 6.34 N 4.96

CAS-Registry-Nummern

1: 17118-70-6 / 2a: 93-98-1 / 2b: 613-93-4 / 2c: 79-16-3 / 2d: 616-45-5 / 2e: 675-20-7 / 2f: 123-39-7 / 3a: 68823-21-2 / 3b: 68823-13-2 / 3c: 68823-05-2 / 3d: 81685-04-3 / 3e: 81685-05-4 / 3f: 112423-01-5 / 4: 922-69-0 / 5a: 112423-03-7 / 5b: 112423-04-8 / 5c: 112423-06-0 / 5d: 112423-07-1 / 5e: 112423-08-2 / 5f: 112423-09-3 / 6: 112423-15-1 / 7: 815-62-3 / 8a: 112423-10-6 / 8b: 112423-05-9 / 8c: 112423-11-7 / 8d: 112423-12-8 / 8e: 112423-13-9 / 8f: 112423-14-0 / 8g: 112423-16-2 / 8h: 112423-17-3 / 8i: 112423-18-4 / 9: 867-89-0 / 10: 68823-24-5 / 11a: 112423-19-5 / 11b: 112423-20-8 / 12: 112423-21-9 / 13: 1614-92-2 / 14a: 112423-22-0 / 14b: 112423-23-1 / 14c: 112423-24-2 / 14d: 112423-25-3 / 15a: 112423-27-5 / 15b: 112423-28-6 / 15c: 112423-29-7 / 15d: 112423-30-0 / 16: 112423-31-1 / 17: 670-80-4 / 18: 112423-32-2 / 19: 112423-02-6 / 20: 112423-26-4 / *N*-Methyl(thiobenzamid): 5310-14-5 / 2(1H)-Pyridinon: 142-08-5

¹⁾ Literaturzusammenstellung: H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 109.

²⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 115.

³⁾ H. Gotthardt, M. Riegels, *Chem. Ber.* **120** (1987) 445.

⁴⁾ Übersicht: W. Friedrichsen, Th. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* **19** (1982) 1083; W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **41** (1985) 2239.

⁵⁾ Th. Kappe, W. Golser, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3668.

⁶⁾ Th. Kappe, W. Golser, M. Hariri, W. Stadlbauer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1585.

- ⁷⁾ W. Friedrichsen, E. Kujath, G. Liebezeit, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 222.
- ⁸⁾ K. T. Potts, R. Ehlinger, W. M. Nichols, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2596.
- ⁹⁾ W. Friedrichsen, E. Kujath, G. Liebezeit, R. Schmidt, I. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1655.
- ¹⁰⁾ I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979. — ^{10a)} Lit.¹⁰⁾, S. 32. — ^{10b)} Lit.¹⁰⁾, S. 175.
- ¹¹⁾ K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57.
- ¹²⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- ¹³⁾ H. Gotthardt, H.-G. Kinzelmann, U. Feist, J. Buddrus, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2317.
- ¹⁴⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2079.
- ¹⁵⁾ Pfizer, Chas., and Co., Inc. (K. Butler, W. Kenneth, Erf.), S.African Pat. 6900059 (25. Juni 1969) [*Chem. Abstr.* **72** (1970) 66625a].

[321/87]