

Heterocyclen aus Amino-Ketonen. XI¹⁾

Einstufige Synthese substituierter 1,2-Dihydro-acridine

VON GERHARD KEMPTER²⁾ und GERHARD MÖBIUS

Herrn Prof. Dr. Gehlen zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die allgemeine Anwendbarkeit des Hydrochlorid-Verfahrens³⁻⁵⁾ zur Darstellung von Heterocyclen mit Lepidingerüst wird geprüft. Die homologen Methyl-n-alkyl-ketone (C₄—C₁₃), aromatisch bzw. aliphatisch substituierte und alicyclische 1,3-Diketone sowie substituierte Acetophenone ergeben die erwarteten substituierten Lepidine.

Substituierte Cyclohexen-(2)-one-(1) können in 65–85proz. Ausbeute mit o-Amino-acetophenonhydrochlorid zu 1,3,9-trisubstituierten Vertretern des bisher unbekanntem 1,2-Dihydro-acridin-Systems umgesetzt werden.

Nach dem Hydrochlorid-Verfahren³⁻⁵⁾ wurde aus aromatischen o-Aminoketonen und den verschiedensten —CH₂—CO-Komponenten eine große Zahl neuer substituierter bzw. b-kondensierter Chinoline dargestellt^{1a,3-7)}, die auch pharmakologisch untersucht wurden⁸⁾.

Für ein weiteres Studium des Zusammenhangs von Struktur und physiologischer Wirkung⁹⁾ werden homologe Reihen substituierter bzw. b-kon-

¹⁾ a) X. Mitteil.: G. KEMPTER, M. MÜHLSTÄDT u. D. HEILMANN, *Angew. Chem.* **78**, 266 (1966). b) IX. Mitteil.: M. SCHOLZ, H. LIMMER u. G. KEMPTER, *Z. Chem.* **5**, 154 (1965).

²⁾ Neue Adresse: Prof. Dr. G. KEMPTER, Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule Potsdam, Potsdam-Sanssouci.

³⁾ G. KEMPTER, P. ANDRATSCHKE, D. HEILMANN, H. KRAUSMANN u. M. MIETASCH, *Chem. Ber.* **97**, 16 (1964).

⁴⁾ G. KEMPTER u. S. HIRSCHBERG, *Chem. Ber.* **98**, 419 (1965).

⁵⁾ G. KEMPTER, Habilitationsschrift, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1964.

⁶⁾ W. TREIBS u. G. KEMPTER, *Chem. Ber.* **92**, 601 (1959).

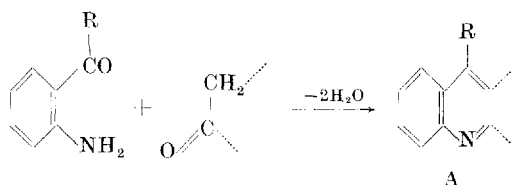
⁷⁾ E. UHLEMANN, PH. THOMAS u. G. KEMPTER, *J. prakt. Chem.* (im Druck).

⁸⁾ P. WOLF, C. WOLF, M. MÜLLER u. G. KEMPTER, *Pharmazie* **21**, 474 (1966).

⁹⁾ So zeigt z. B. in der homologen Reihe der alicyclisch b-kondensierten Lepidine^{3,5)} das 11-Methyl-7,8,9,10-tetrahydro-6 H-cyclohepta[b]chinolin ein Maximum der akuten Toxizität, s. a. l. c.⁸⁾.

densierter Chinoline benötigt, deren Synthese und Strukturbeweis im folgenden mitgeteilt wird.

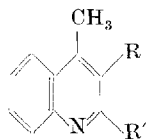
Gleichzeitig wird damit die allgemeine Anwendbarkeit des Hydrochlorid-Verfahrens zur Synthese von Verbindungen mit Chinolingerüst A nach dem FRIEDLÄNDER-Schema⁵⁾



an weiteren Beispielen bewiesen.

Lepidine aus Methyl-n-alkyl-ketonen bzw. Aryl-alkyl-ketonen

Aus Methyl-n-alkyl-ketonen (C_4 – C_{13}), Desoxybenzoin, Dibenzylketon, Propiophenon bzw. Phenylacetone und o-Amino-acetophenonhydrochlorid entstehen in 60–90proz. Ausbeuten die 2,3-disubstituierten Lepidine **1–14**:



1–14

| | | |
|--|--|---|
| 1: R = R' = CH ₃ | 6: R = n-C ₆ H ₁₃ R' = CH ₃ | 11: R = R' = C ₆ H ₅ |
| 2: R = C ₂ H ₅ R' = CH ₃ | 7: R = n-C ₇ H ₁₅ R' = CH ₃ | 12: R = C ₆ H ₅ R' = CH ₂ -C ₆ H ₅ |
| 3: R = n-C ₃ H ₇ R' = CH ₃ | 8: R = n-C ₈ H ₁₇ R' = CH ₃ | 13: R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅ |
| 4: R = n-C ₄ H ₉ R' = CH ₃ | 9: R = n-C ₉ H ₁₉ R' = CH ₃ | 14: R = C ₆ H ₅ R' = CH ₃ |
| 5: R = n-C ₅ H ₁₁ R' = CH ₃ | 10: R = n-C ₁₀ H ₂₁ R' = CH ₃ | |

Da die Siedepunkte der Methyl-n-alkyl-ketone C_4 – C_6 (79,6°, 102°, 127,2°) unterhalb der sonst angewendeten Kondensationstemperaturen (140–150°) liegen, wird die Reaktion nicht wie üblich im offenen Gefäß, sondern unter Rückfluß — bei entsprechend verlängerten Reaktionszeiten von 6–30 Stunden — durchgeführt.

Für **1** waren von J. v. BRAUN und Mitarb.¹⁰⁾ — die es aus Anilin und 3-Methyl-pentandion-(2,4) herstellten — bzw. älteren Autoren¹¹⁾ widersprüchliche Angaben gemacht worden.

¹⁰⁾ J. v. BRAUN, W. GMELIN u. A. PRETZOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 387 (1924).

Wie erwartet, stimmen die UV-Spektren der Verbindungen **1–10** hinsichtlich des langwelligsten Maximums, der Nebenmaxima sowie der Feinstruktur sehr gut mit dem des Lepidins (A) überein. Die Phenylsubstituenten in **11–14** bewirken eine unterschiedliche und — auf Grund der durch sterische Hinderung hervorgerufenen, nicht coplanaren Anordnung^{1b)} — relativ geringe bathochrome Verschiebung (s. Tab. 1).

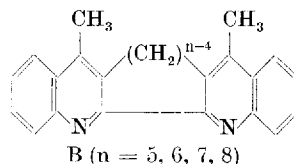
Tabelle 1
UV-Maxima von Lepidin (A) und **1–14**

| | λ_{\max} [m μ] (log) | | | |
|-------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A | 315 (3,51) | 303 (3,53) | 283 (3,69) | 228 (4,45) |
| 1–10 | 318 (3,55–3,67) | 305 (3,50–3,57) | 280 (3,60–3,67) | 236 (4,11–4,27) |
| 11 | 323 (3,76) | 315 (3,75) | — | 236 (4,70) |
| 12 | 320 (3,73) | 305 (3,61) | — | 239 (4,39) |
| 13 | 321 (3,69) | 309 (3,70) | — | 232 (4,55) |
| 14 | 319 (3,55) | 305 (3,47) | — | 232 (4,65) |

Lepidine aus 1,3-Diketonen

Frühere Versuche¹¹⁾, 1,3-Diketone mit o-Amino-acetophenon zu kondensieren, waren erfolglos.

Allerdings konnten G. KEMPTER und W. STOSS¹¹⁾ Cycloalkandione-(1,2) ($n = 5, 6, 7, 8$) nach dem Verfahren der piperidinkatalysierten, thermischen Kondensation⁶⁾ mit je 2 Mol o-Amino-keton zu Verbindungen des Typs B

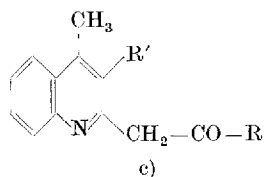
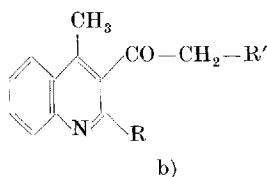
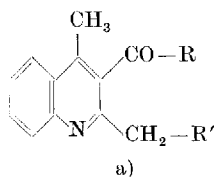
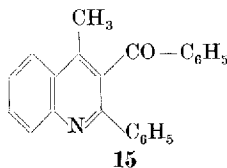


umsetzen, deren komplexchemisches Verhalten (1,10-Phenanthrolin-Typ) untersucht wurde⁷⁾.

Nach dem Hydrochlorid-Verfahren können — auf Grund der hohen Kondensationsgeschwindigkeiten — offenkettige und alicyclische 1,3-Di-

¹¹⁾ G. KEMPTER u. W. STOSS, J. prakt. Chem. (4) **21**, 198 (1963).

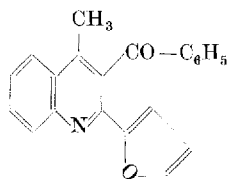
ketone glatt mit *o*-Amino-acetophenon zur Reaktion gebracht werden. So ergibt Dibenzoylmethan in eindeutiger Weise 2-Phenyl-3-benzoyl-lepidin (**15**); hingegen bestehen für Benzoyl-, Acetyl-, Thenoyl-(2)- und 1-Phenyl-3-benzoyl-aceton drei Reaktionsmöglichkeiten.



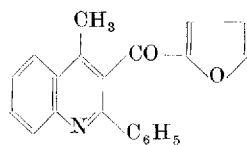
Für **16**, **18** und **19** wird die Struktur a) dadurch bewiesen, daß im IR-Spektrum bei 1665, 1640 bzw. 1660 cm⁻¹ die Bande für eine doppelt konjugierte Carbonylgruppe erscheint, die für die Varianten b) und c) nicht zu erwarten ist. Die für die Verbindung **17** identischen Strukturen a) bzw. b) werden durch die IR-Absorption bei 1680 cm⁻¹ (einfach konjugierte Carbonylgruppe) belegt.

Daß die in den Formeln a) bis c) für die Fälle b) und c) mögliche nochmalige Kondensation (an der -COCH₃ bzw. -CO-CH₂-Gruppe) unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht eingetreten war, hatten die Mikro-Analysen erwiesen.

Bei der Reaktion mit Furoyl-(2)-acetophenon sind zwei Produkte (**20a** bzw. **20b**) zu erwarten, deren Carbonylgruppe in jedem Falle doppelt konjugiert ist.



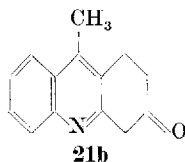
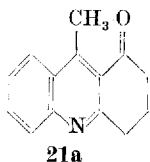
20a



20b

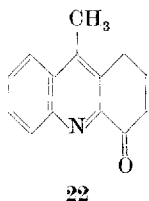
Es entsteht ein einheitliches Produkt, das bei 1650 cm⁻¹ absorbiert; das komplexchemische Verhalten wird die endgültige Strukturzuordnung ermöglichen.

Aus Cyclohexandion-(1,3) (Dihydro-resorzin) kann **21a** bzw. **21b** entstehen.



Das IR-Spektrum ($\nu_{\text{C=O}}$ 1675 cm^{-1} = einfach konjugiert) beweist Struktur **21a**.

Nach dem Hydrochlorid-Verfahren ist aus Cyclohexandion-(1,2) das 4-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (**22**) darstellbar, das nach dem thermischen Verfahren¹¹⁾ nicht erhalten werden konnte, aber als heterocyclisch kondensiertes Ringketon, ebenso wie **21a**, für die Synthese höher kondensierter Heterocyclen interessant ist.

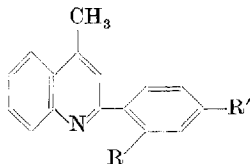


Im Phenylrest substituierte 2-Phenyl-lepidine

Aus den zahlreichen von G. KEMPTER und Mitarb. durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein einer $-\text{CH}_2\text{CO}-$ und einer $\text{CH}_3\text{CO}-$ Gruppierung stets die erstere mit dem o-Amino-keton reagiert (Ausnahme siehe XXXIII unter l. c.³⁾).

Ringsubstituierte Acetophenone sowie der Grundkörper selbst sollten, da keine Alternative besteht, der Kondensation widerstehen oder substituierte 2-Phenyl-lepidine bilden.

Tatsächlich reagieren unter etwas verschärften Bedingungen (160–170°), allerdings in Ausbeuten von 20–65%, substituierte Acetophenone mit



- | | |
|--|---|
| 23: R = R' = H | 28: R = H; R' = OH |
| 24: R = H; R' = Cl | 29: R = OH; R' = H |
| 25: R = H; R' = Br | 30: R = NH ₂ ; R' = H |
| 26: R = OCH ₃ ; R' = H | 31: R = H; R' = NO ₂ |
| 27: R = H; R' = OCH ₃ | |

o-Amino-acetophenon nach dem Hydrochlorid-Verfahren zu den substituierten Lepidinen **23**–**31**.

23 (Flavolin), **28** (Flavenol), **30** (o-Flavanilin) sowie **31** wurden bereits von O. FISCHER und Mitarb.¹²⁾ sowie R. CAMPS¹³⁾, z. T. allerdings mit nicht reproduzierbaren physikalischen Daten, beschrieben.

Die UV-Spektren der gut kristallisierenden Phenyllepidine **23**–**31** unterscheiden sich auf Grund der unterschiedlichen Beeinflussung durch die Substituenten deutlich von dem des Lepidins A.

Tabelle 2
UV-Maxima von **23**–**31**

| | λ_{\max} [m μ] (log ϵ) | | | |
|-----------|--|------------|------------|------------|
| A | 315 (3,51) | 303 (3,53) | 283 (3,69) | 228 (4,45) |
| 23 | 329 (3,74) | 318 (3,80) | 293 (3,85) | 257 (4,54) |
| 24 | 322 (3,96) | 310 (3,98) | 293 (4,04) | 263 (4,65) |
| 25 | 325 (4,02) | 313 (4,06) | 291 (4,08) | 265 (4,65) |
| 26 | 328 (4,86) | 312 (4,89) | 286 (4,92) | 259 (5,37) |
| 27 | 332 (3,99) | 297 (4,10) | 272 (4,41) | 235 (4,18) |
| 28 | 335 (4,06) | 296 (4,12) | 272 (4,41) | 235 (4,20) |
| 29 | 345 (4,10) | 295 (3,95) | 263 (4,63) | 234 (4,18) |
| 30 | 352 (3,76) | 290 (3,87) | 263 (4,36) | 247 (4,41) |
| 31 | 328 (4,27) | 284 (4,23) | — | 242 (4,29) |

Der sterisch nicht gehinderte und offensichtlich coplanare Phenylrest in **23** bewirkt bereits eine starke bathochrome Verschiebung gegenüber A. Innerhalb der gesamten Reihe verschiebt sich das langwelligste Maximum, das bei **23**–**25** nicht sehr ausgeprägt ist, in dem Maße, wie der Einfluß des Substituenten erfahrungsgemäß¹⁴⁾ zunimmt.

Offensichtlich wird die Möglichkeit der konjugativen Wechselwirkung bei **29** und **30**, für die wegen sterischer Hinderung und dem damit verbundenen Herausdrehen des Phenylrestes aus der coplanaren Anordnung niedrigere Werte des langwelligsten Maximums zu erwarten sein sollten, durch Chelatisierung erhöht.

¹²⁾ O. FISCHER u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1505 (1882); **16**, 69 (1883); **19**, 1039 (1886).

¹³⁾ R. CAMPS, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3231 (1899).

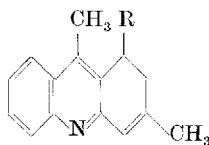
¹⁴⁾ R. BORS DORF u. M. SCHOLZ, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, WTB, Akademie-Verlag, Berlin 1964.

1,3,9-Trisubstituierte 1,2-Dihydro-acridine

1,2-Dihydro-acridine sind bisher in der Literatur^{15,16)} nicht beschrieben. Durch Reduktion von Acridin mit RANEY-Ni/H₂, LiAlH₄ oder Zn/HCl entsteht 9,10-Dihydroacridin; 1,2,3,4-Tetrahydro-acridine werden durch Synthese nach FRIEDLÄNDER^{3,5,6)} gewonnen und können zu Perhydro-acridinen hydriert werden^{15,16)}. Auch Octahydroacridine sind bekannt^{15,16)}.

Bei der Umsetzung substituierter Cyclohexen-(2)-one-(1) mit o-Aminoacetophenon nach dem Hydrochloridverfahren sollten unerwünschte Nebenreaktionen — Selbstkondensation bzw. HCl-Addition unter Verharzung — zu befürchten sein.

Es bilden sich aber in sehr glatter und zügiger Reaktion bei 150—175° in Ausbeuten von 65—85% die erwarteten 1-substituierten 3,9-Dimethyl-1,2-dihydro-acridine **32—38**.



32—38

32: R = CH₃

33: R = C₂H₅

34: R = n-C₃H₇

35: R = i-C₃H₇

36: R = C₆H₅

37: R = p-C₆H₄-Cl

38: R = p-C₆H₄-OCH₃

Die Verbindungen **32—38** müssen nach der Ätherextraktion durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Sie lösen sich in Äther, Benzol oder n-Heptan — wie zahlreiche andere 2,3-allycylisch kondensierte Lepidine³⁻⁵⁾ — mit intensiv blauer Fluoreszens, in alkoholischer Salzsäure mit rotvioletter Farbe. Mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat in Toluol werden sie quaterniert. Der Strukturbeweis der Dihydro-acridine **32—38** wird durch die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchungen geführt.

Die UV-Maxima von 1,2,3,4-Tetrahydro-acridinen⁵⁻¹⁷⁾ stimmen mit denen des Lepidins gut überein; die Maxima von Acridin bzw. dessen Abkömmlingen⁵⁾ sind hingegen auf Grund starker zusätzlicher konjugativer Wechselwirkung um etwa 70 m μ bathochrom verschoben.

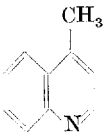
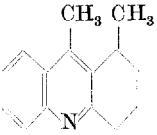
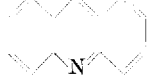
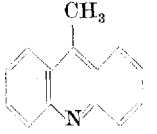
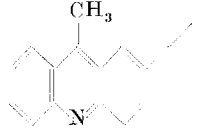
1,2-Dihydro-acridine besitzen aber nur eine Doppelbindung in Konjugation zum Heterocyclus und sollten im Vergleich zum Lepidin bathochrome

¹⁵⁾ R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV, 537 (1952), New York, John Wiley and Sons, Inc.; London, Chapman and Hall, limited.

¹⁶⁾ E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, IV a, 689 (1957), Elseviers Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princetown.

¹⁷⁾ H. LIMMER, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität, Leipzig 1965.

Tabelle 3
UV-Maxima von Lepidin, substituiertem 1,2,3,4-Tetrahydroacridin,
Acridinen

| | λ_{\max} [μ] | | | |
|--|----------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | (log ϵ) | | | |
|  | 315 (3,51) | 303 (3,53) | 283 (3,69) | 228 (4,45) |
|  | 321 (3,82) | 307 (3,71) | 289 (3,67) | 232 (4,60) |
|  | 385 (3,38) | 358 (4,06) | 340 (3,83) | 250 (5,22) |
|  | 389 (3,22) | 359 (3,62) | 340 (3,42) | 253 (5,15) |
|  | 384 (3,65) | 359 (4,01) | 345 (3,83) | 256 (5,04) |

Verschiebungen des langwelligsten Maximums von etwa 20–25 μ zeigen, wie dies bei vergleichbaren Verbindungen (C bzw. D) festgestellt worden war^{3,5,18}).

Tatsächlich sind die langwelligsten Absorptionsmaxima der Verbindungen **32–38** — im Vergleich mit Lepidin — um etwa 25 μ bathochrom verschoben, womit die 1,2-Dihydro-acridin-Struktur bewiesen ist.

Auch die annähernd vergleichbaren 3,4-heterocyclisch kondensierten 1,2-Dihydro-acridine **39** und **40** (hergestellt aus 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydro-1-oxo-dibenzofuran¹⁹) bzw. 1-Oxo-cyclohexeno[3,2-d]2-methylthiazol²⁰)

¹⁸) D. HEILMANN, Dissertation, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1966.

¹⁹) E. B. McCALL, A. J. NEALE u. T. J. RAWLINGS, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5291.

²⁰) M. MÜHLSTÄDT u. E. BORDES, J. prakt. Chem. (4) **20**, 285 (1963).

Tabelle 4
UV-Maxima von **C** bzw. **D**

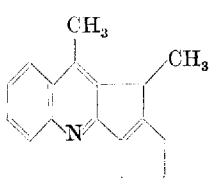
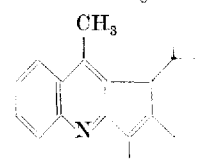
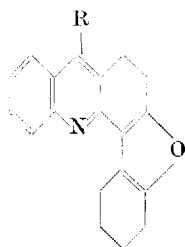
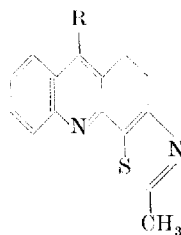
| | | λ_{\max} [m μ] (log) | | | |
|---|----------|---|---------------|---------------|---------------|
|  | C | 338 (4,18) | 322 (4,06) | 294 (3,95) | 258 (4,48) |
| | |  | D | 337 (3,96) | 322 (3,89) |

Tabelle 5
UV-Maxima der Verbindungen **32–38**

| | | λ_{\max} [m μ] (log) | | |
|-----------|------------|---------------------------------------|------------|------------|
| 32 | 346 (3,86) | 331 (3,85) | 298 (3,95) | 259 (4,42) |
| 33 | 346 (3,77) | 332 (3,79) | 297 (3,96) | 258 (4,42) |
| 34 | 346 (3,85) | 332 (3,87) | 296 (4,00) | 259 (4,42) |
| 35 | 347 (3,75) | 332 (3,77) | 296 (3,93) | 256 (4,53) |
| 36 | 347 (3,97) | 331 (3,94) | 300 (3,99) | 259 (4,51) |
| 37 | 346 (3,77) | 331 (3,79) | 298 (4,05) | 260 (4,48) |
| 38 | 346 (3,74) | 332 (3,74) | 298 (4,04) | 262 (4,45) |



39: R = CH₃
41: R = C₆H₅



40: R = CH₃
42: R = C₆H₅

Tabelle 6. 2,3-Disubstituierte Lepidine I—14

| No. | Kond.-Temp. | Ausbeute (%) | Sdp. Schmp. (°C) | n _D ²⁰ | Summenformel (Mol-Gew.) | Analyse | | | N-Methyl-methyl-sulfate Schmp. (°C) |
|-----|-------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------|--|--------------------------|----------------|--------------|-------------------------------------|
| | | | | | | C | H | N | |
| 1 | 79,6 | 77 | 153—155 (9 Torr) 94—95 (n-Hexan) | — | C ₁₂ H ₁₃ N (171,2) | Ber. 84,17 Gef. 84,30 | 7,65 7,78 | 8,18 8,05 | 251—254 (Aceton: Alkohol = 1:1) |
| 2 | 102 | 56 | 137—138 (1,2 Torr) | 1,6009 | C ₁₃ H ₁₅ N (185,3) | Ber. 84,28 Gef. 83,98 | 8,16 8,19 | 7,56 7,50 | 203—206 (Aceton: Alkohol = 4:1) |
| 3 | 127,2 | 73 | 137—138 (0,9 Torr) | 1,5882 | C ₁₄ H ₁₇ N (199,3) | Ber. 84,37 Gef. 83,96 | 8,60 8,64 | 7,03 6,88 | 187—190 (Aceton: Alkohol = 4:1) |
| 4 | 150 | 65 | 149—150 (1,0 Torr) | 1,5788 | C ₁₅ H ₁₉ N (213,3) | Ber. 84,45 Gef. 84,19 | 8,98 9,01 | 6,57 6,43 | 182—185 (Aceton) |
| 5 | 155 | 75 | 164—165 (0,8 Torr) | 1,5701 | C ₁₆ H ₂₁ N (227,3) | Ber. 84,52 Gef. 84,25 | 9,33 9,39 | 6,16 6,20 | 191—194 (Aceton) |
| 6 | 155 | 74 | 182—184 (1,8 Torr) | 1,5662 | C ₁₇ H ₂₃ N (241,4) | Ber. 84,59 Gef. 84,37 | 9,61 9,72 | 5,80 6,77 | 197—199 (Aceton) |
| 7 | 155 | 74 | 186—188 (1,5 Torr) | 1,5598 | C ₁₈ H ₂₅ N (255,4) | Ber. 84,61 Gef. 84,40 | 9,87 10,07 | 5,49 5,59 | 203,5—205 (Aceton) |
| 8 | 155 | 72 | 182—183 (0,6 Torr) | 1,5545 | C ₁₉ H ₂₇ N (269,4) | Ber. 84,70 Gef. 84,51 | 10,12 10,10 | 5,20 5,55 | — |
| 9 | 160 | 70 | 206—208 (1,8 Torr) | 1,5510 | C ₂₀ H ₂₉ N (283,4) | Ber. 84,74 Gef. 84,76 | 10,31 10,39 | 4,94 4,96 | 207,5—209 (Aceton) |
| 10 | 165 | 53 | 214—216 (1,6 Torr) | 1,5458 | C ₂₁ H ₃₁ N (297,5) | Ber. 84,79 Gef. 84,50 | 10,51 10,69 | 4,71 4,65 | 211,5—213 (Aceton) |
| 11 | 150 | 60 | 126,5 (Methylalk.) | — | C ₂₂ H ₁₇ N (295,5) | Ber. 89,46 Gef. 89,17 | 5,80 5,39 | 4,74 4,33 | — |
| 12 | 150 | 70 | 84,5—85 (Methylalk.) | — | C ₂₃ H ₁₉ N (309,4) | Ber. 89,28 Gef. 89,52 | 6,19 6,19 | 4,53 4,70 | — |
| 13 | 150 | 60 | 80 (Äther) | — | C ₁₇ H ₁₅ N (233,3) | Ber. 87,51 Gef. 87,38 | 6,48 6,32 | 6,01 6,34 | — |
| 14 | 110 | 90 | 164 (0,3 Torr) | 1,6433 | C ₁₇ H ₁₅ N (233,3) | Ber. 87,51 Gef. 86,91 | 6,48 6,46 | 6,01 5,87 | — |

Tabelle 7. Lepidine 15—19, 20 a (b), 21 a und 22 aus 1,3-Diketonen

| Kond.- Temp. (°C) | Aus- beute (%) | Sdp. Schmp. (°C) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse | | | |
|-------------------------|----------------------|---|--|--------------------------|--------------|--------------|----------------|
| | | | | C | H | N | S |
| 15 | 80 | 127 (Cyclohexan) | C ₂₃ H ₁₇ NO (323,4) | Ber. 85,42 Gef. 85,14 | 5,30 5,22 | | |
| 16 | 80 | 94,5—95 (Cyclohexan) | C ₁₈ H ₁₅ NO (261,3) | Ber. 82,73 Gef. 83,05 | 5,79 5,99 | | |
| 17 | 60 | 163—164 (1,3 Torr) n _D ²⁵ 1,5998 | C ₁₉ H ₁₃ NO (199,3) | Ber. 78,37 Gef. 78,09 | 6,58 6,69 | | |
| 18 | 70 | 112—113 (n-Heptan) | C ₁₆ H ₁₃ NO (267,3) | Ber. 71,88 Gef. 71,88 | 4,90 5,16 | 5,24 5,15 | 11,99 11,61 |
| 19 | 70 | 170,5—171,5 (Äthanol) | C ₂₄ H ₁₉ NO (337,4) | Ber. 85,43 Gef. 85,32 | 5,68 5,78 | 4,13 4,19 | |
| 20a(b) | 46 | 150,5—152 (n-Hexan) | C ₂₂ H ₁₅ NO ₂ (313,3) | Ber. 80,49 Gef. 80,78 | 4,83 4,97 | 4,47 4,90 | |
| 21a | 90 | 68 (Petroläther 60–70°) 177—183 (2 Torr) | C ₁₄ H ₁₃ NO (211,3) | Ber. 79,59 Gef. 79,79 | 6,20 5,94 | | |
| 22 | 61 | 183—184 (Aceton) | C ₁₄ H ₁₃ NO (211,3) | Ber. 79,59 Gef. 79,52 | 6,20 6,36 | | |

Tabelle 8. Substituierte 2-Phenyl-lepidine 23-31

| | Kond.-Temp. (°C) | Ausbeute (%) | Sdp. Schmp. (°C) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse | | | | |
|-----------|------------------|--------------|--|---------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | C | H | N | Br | Cl |
| 23 | 165 | 55 | 180-182 (0,6 Torr) 61-62 (Petroläther 30-50°) | $C_{16}H_{13}N$ (219,3) | Ber. 87,63 Gef. 87,56 | 5,98 5,88 | 6,39 6,49 | | |
| 24 | 165 | 64 | 71-72 (n-Hexan) | $C_{16}H_{12}ClN$ (253,7) | Ber. 75,74 Gef. 75,95 | 4,77 5,00 | 5,52 5,46 | | 13,97 14,30 |
| 25 | 165 | 23 | 66-68 (n-Hexan) | $C_{16}H_{13}BrN$ (298,2) | Ber. 64,44 Gef. 64,46 | 4,07 4,15 | 4,70 4,59 | 26,80 26,40 | |
| 26 | 160 | 50 | 214-215 (1 Torr) 83,5-84,5 (n-Hexan) | $C_{17}H_{15}NO$ (249,3) | Ber. 81,90 Gef. 81,86 | 6,07 6,24 | 5,62 5,82 | | |
| 27 | 160 | 36 | 224-225 (1 Torr) 67-68 (n-Hexan) | $C_{17}H_{15}NO$ (249,3) | Ber. 81,90 Gef. 82,10 | 6,07 6,29 | 5,62 5,96 | | |
| 28 | 165 | 33 | 244-245 (Äthanol) | $C_{16}H_{13}NO$ (235,3) | Ber. 81,68 Gef. 81,48 | 5,57 5,78 | 5,95 5,90 | | |
| 29 | 165 | 20 | 91-92 (n-Hexan) | $C_{16}H_{13}NO$ (235,3) | Ber. 81,68 Gef. 82,00 | 5,57 5,53 | 5,95 5,66 | | |
| 30 | 160 | 66 | 79-79,5 (n-Hexan) | $C_{16}H_{14}N_2$ (234,3) | Ber. 82,02 Gef. 82,24 | 6,02 6,27 | 11,96 11,80 | | |
| 31 | 160 | 52 | 128,5-129,5 (Äthanol) | $C_{16}H_{13}N_2O_2$ (264,3) | Ber. 72,72 Gef. 72,71 | 4,58 4,60 | 10,60 10,49 | | |

Tabelle 9. 1,2-Dihydro-acridine 32—38, 3,4-heterocyclisch kondensierte 1,2-Dihydro-acridine 39—42

| Kond.- Temp. (°C) | Aus- beute (%) | Sdp. Schmp. (°C) | Summen- formel (Mol.-Gew.) | Analyse | | | |
|-------------------------|----------------------|---|---|--------------------------|--------------|--------------|----------------|
| | | | | C | H | N | Cl |
| 32 | 84 | 151—152 (0,25 Torr) 179—180 (1,5 Torr) | C ₁₆ H ₁₇ N (223,3) | Ber. 86,05 Gef. 85,88 | 7,67 7,73 | 6,27 6,57 | |
| 33 | 71 | 181—183 (1,5 Torr) | C ₁₇ H ₁₉ N (237,3) | Ber. 86,03 Gef. 85,78 | 8,07 8,10 | 5,90 5,84 | |
| 34 | 71 | 195—196 (0,9 Torr) | C ₁₈ H ₂₁ N (251,4) | Ber. 86,01 Gef. 85,86 | 8,42 8,45 | 5,57 5,44 | |
| 35 | 74 | 184—185 (0,8 Torr) | C ₁₈ H ₂₁ N (251,4) | Ber. 86,01 Gef. 86,10 | 8,42 8,60 | 5,57 5,90 | |
| 36 | 84 | 220—222 (0,4 Torr) | C ₂₁ H ₁₉ N (285,4) | Ber. 88,38 Gef. 88,02 | 6,71 6,81 | 4,91 4,77 | |
| 37 | 66 | 247—249 (0,5 Torr) | C ₂₁ H ₁₈ ClN (319,3) | Ber. 78,86 Gef. 78,59 | 5,67 5,61 | 4,38 4,71 | 11,09 11,16 |
| 38 | 74 | 242—244 (0,7 Torr) | C ₂₂ H ₂₁ NO (315,4) | Ber. 83,77 Gef. 83,56 | 6,71 6,62 | 4,44 4,60 | |
| 39 | 55 | 164—166 (Cyclohexan) | C ₂₀ H ₁₉ NO (289,4) | Ber. 83,01 Gef. 82,41 | 6,62 6,20 | | |
| 40 | 51 | 191—192 (Aceton) | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S (266,4) | Ber. 72,15 Gef. 72,51 | 5,30 5,17 | | |
| 41 | 85 | 163 (Aceton) | C ₂₅ H ₂₁ NO (351,5) | Ber. 85,44 Gef. 85,17 | 6,02 5,99 | 3,99 4,44 | |
| 42 | 90 | 173 (Aceton) | C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S (328,4) | Ber. 76,80 Gef. 76,68 | 4,91 4,78 | 8,53 8,98 | |

besitzen UV-Spektren, die im Bandenverlauf denen der Verbindungen 32—38 analog sind und ihre langwelligsten Maxima bei 354 bzw. 357 m μ aufweisen.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren (gemessen am Universal-Spektralphotometer USP-2) sowie die IR-Spektren (gemessen am Universal-Ultrarot-Spektralphotometer UR 10, VEB Zeiss Jena) aller beschriebenen Verbindungen liegen im Original vor.

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt (korr. Werte).

In den vorstehenden Tabellen werden die bei der Darstellung der Verbindungen 1—42 nach dem Hydrochloridverfahren³⁻⁵) angewendeten Kondensationstemperaturen, die Ausbeuten, die physikalischen Daten (Schmp., Sdp., n_D^{20}) und die Mikro-Analysen übersichtlich zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. M. MÜHLSTÄDT sind wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Den Herren Dr. R. BORSDORF, Dr. M. SCHOLZ und Dr. M. KUNZ bzw. den Herren P. KUMPAN und R. MARTIN danken wir für die Anfertigung und Diskussion der UV- und IR-Spektren bzw. die Durchführung der Mikro-Analysen, ebenso der Werkleitung des VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt, in dessen Laboratorien ein Teil der experimentellen Arbeiten durchgeführt wurde.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1966.