

Furochinoline, 9. Mitt.:

Synthese von Furo[2,3-*b*]chinolinen

Von

**P. Shanmugam, R. Palaniappan, N. Soundararajan,
T. K. Thiruvengadam und K. Kanakarajan**

Department of Chemistry, Madras University Extension Centre, PSG.
Tech. Campus, Coimbatore, S. India

(Eingegangen am 29. April 1975)

*Furoquinolines, Part IX. Synthesis of furo[2,3-*b*]quinolines*

The synthesis of a wide variety of furo[2,3-*b*]quinolines starting from substituted 3-vinyl-2-quinolones is described. The procedure involves acetoxy cyclisation of the vinyl-quinolone by treating with iodine in the presence of silver acetate and dehydroacetoxylation of the resulting 3-acetoxy-2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]quinoline with phosphoric or polyphosphoric acid. The NMR spectra of the furoquinolines are discussed.

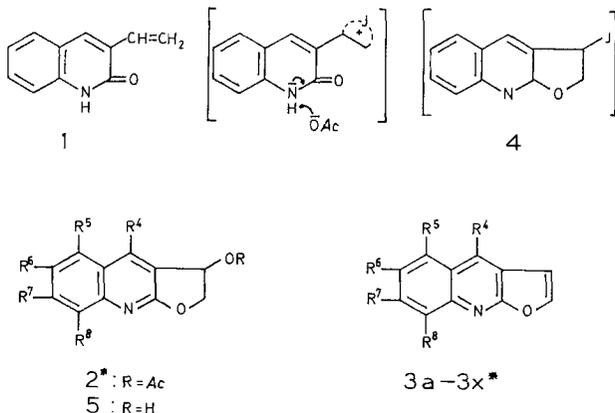
Weil die Alkaloide der Dictamingruppen, die sich in einigen Genera der Rutaceen finden¹, Abkömmlinge des Furo[2,3-*b*]chinolins (**3 a**) sind, haben wir kürzlich über eine praktische Synthese von **3 a—d** aus 3-Vinyl-2-chinolonen berichtet². In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir die Synthese zahlreicher weiterer Furo[2,3-*b*]chinoline, von denen einige als 4-Desmethylderivate von natürlichen Alkaloiden aufgefaßt werden können.

In der ersten Synthesestufe (Addition von Acetylhypojodit = $J_2 + \text{Silberacetat}$) halten wir die Bildung eines nichtklassischen Jodiniumions für ebenso wahrscheinlich, oder wahrscheinlicher, als den früher² diskutierten Additions-Eliminationsmechanismus; es könnte dann durch den Nachbargruppen-Effekt des Lactam-Stickstoffes Ringschluß zu **4** folgen, aus dem mit weiterem Silberacetat das Acetoxyderivat **2** entsteht.

In der zweiten Stufe der Synthese wird **2** entweder durch alkalische Hydrolyse zu der 3-Hydroxyverbindung **5** verseift oder mit Polyphos-

* 8. Mitt.: P. Lakshminarayana, K. Kanakarajan und P. Shanmugam, Z. Naturforsch. **30 b**, 426 (1975).

phorsäure durch Abspaltung von Essigsäure in das gewünschte Endprodukt **3** übergeführt.



3 kann aus **5** auch durch Wasserabspaltung mittels Polyphosphorsäure oder — mit wesentlich schlechterer Ausbeute — mit KHSO_4 in Dioxan erhalten werden.

Tabelle 1

a:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}$
b:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{OCH}_3$
c:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{OCH}_3$
d:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 + \text{R}^7 = \text{OCH}_2\text{O}$
e:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{OCH}_3$
f:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{OCH}_3$
g:	$\text{R}^4 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{OCH}_3$
h:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{Cl}$
i:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{Cl}$
j:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{Br}$
k:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{Br}$
l:	$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{CH}_3$
m:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}$
n:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{OCH}_3$
o:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{H}, \text{R}^8 = \text{OCH}_3$
p:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{OCH}_3$
q:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{OCH}_3$
r:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 + \text{R}^7 = \text{OCH}_2\text{O}$
s:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^7 = \text{Cl}$
t:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{Cl}$
u:	$\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{Br}$
v:	$\text{R}^4 = \text{R}^7 = \text{CH}_3, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{H}$
w:	$\text{R}^4 = \text{Ph}, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}$
x:	$\text{R}^4 (4\text{-Me-Ph}), \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{H}$

* In den Formeln **2** und **3** gelten die Symbole der Tab. 1.

Auch die Furochinoline **3 m—q** haben wir schon ³ aus den entsprechenden Vinylchinolonen — durch Bromaddition und darauffolgende HBr-Eliminierung — dargestellt. Die nach dem in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verfahren gewonnenen Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den in Lit. ³ dargestellten (Tab. 4).

Tabelle 2. 3-Acetoxy-2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]chinoline

Verbindung	Schmp., °C	Ausb., %	Bruttoformel *
2 e	157—158 <i>A</i> **	87	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄
2 f	107—108 <i>A</i>	95	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄
2 g	128—129 <i>B</i>	83	C ₁₅ H ₁₅ NO ₅
2 h	112—113 <i>B</i>	87	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Cl
2 i	131—132 <i>B</i>	87	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Cl
2 j	171—172 <i>A</i>	90	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Br
2 k	136—137 <i>B</i>	79	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Br
2 l	100—101 <i>A</i>	96	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃
2m	113—114 <i>B</i>	96	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃
2 n	123—124 <i>A</i>	98	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄
2 o	153—154 <i>A</i>	97	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄
2 p	156—157 <i>A</i>	100	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
2 q	138—139 <i>A</i>	94	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
2 r	175—176 <i>A</i>	100	C ₁₅ H ₁₃ NO ₅
2 s	152—153 <i>A</i>	98	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃ Cl
2 t	133—134 <i>A</i>	98	C ₁₄ H ₁₁ NO ₃ Cl ₂
2 u	136,5—137,5 <i>A</i>	93	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃ Br
2 v	136—137 <i>A</i>	97	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃
2 w	147—148 <i>A</i>	100	C ₁₉ H ₁₅ NO ₃
2 x	181—182 <i>A</i>	94	C ₂₀ H ₁₇ NO ₃

* Die Analysen (C, H) bestätigten die angegebenen Formeln.

** Umkristallisiert aus: *A* = Benzol—Petroläther, *B* = Petroläther.

NMR-Spektren von Furo[2,3-*b*]chinolinen

Über die NMR-Spektren der Furo[2,3-*b*]chinolinalkaloide und verwandter Verbindungen wurde von zwei Autoren^{4, 5} zusammenfassend berichtet. In einer eingehenden Untersuchung konnte *Robertson* zu einigen wichtigen Schlüssen bezüglich der Absorption verschiedener Protonen in dem Furo[2,3-*b*]chinolinsystem gelangen. Da wir viele neue Furo[2,3-*b*]chinoline dargestellt haben, scheint es zweckmäßig, einige hervorstechende Merkmale, auf welche er hingewiesen hat, zu betrachten. Wie erwartet, erscheinen die Furanprotonen als ein Paar miteinander gekoppelter Dublette, mit $J = 2$ bis 3 cps. Es wurde von *Robertson* beobachtet, daß das C-5-Proton in 4-Methoxyfurochinolinalkaloiden bei tieferem Feld erscheint als bei anderen Phenyl-

Tabelle 3. NMR-Spektren der Acetoxyverbindungen (in CDCl_3)*

Nr.	R ² , m	R ³ , dd	OAc	R ⁴ , s	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
2 e	4,50—4,95	6,32 ($J = 6; 3$)	2,1	8,13	7,07 ($J = 2,5$)	3,87 ^A	7,3 ($J = 9$)	7,8 ($J = 9$)
2 f	4,47—4,73	6,21 ($J = 6; 3$)	2,02	8,05	7,56 d ($J = 9$)	6,88 dd ($J = 9; 2,5$)	3,87 ^A	7,09 d ($J = 9$)
2 g	4,70—4,82	6,40 ($J = 6; 3$)	2,13	8,46	{4,04 ^B ,	4,00 ^B }	7,3 d ($J = 9$)	7,90 d ($J = 9$)
2 h	4,78—4,95	6,48 ($J = 6; 4$)	2,13	8,13	{	7,63 bis 8,05 (3 H) m + Cl in 6	}	
2 i	4,50—5,00	6,34 ($J = 6; 3$)	2,10	8,26	7,68 d ($J = 9$)	7,34 dd ($J = 9; 2$)	(Cl)	7,87 d ($J = 2$)
2 j	4,53—4,70	6,22 ($J = 6; 3$)	2,01	8,02	{	7,52 bis 7,77 (3 H) m + Br in 6	}	
2 k	4,70—4,87	6,27 ($J = 6; 3$)	2,17	8,22	{7,38 — 7,68}	(Br)	8,09 b, s	
2 l	4,63—4,80	6,37 ($J = 6; 3$)	2,11	8,23	7,69 d ($J = 8$)	7,26 dd ($J = 8; 2$)	2,53 ^C	7,75 d ($J = 2,5$)
2m	4,45—4,72	6,39 ($J = 6; 3$)	2,08	2,53 ^C	{	7,28 bis 7,90 (m, 4 H)	}	
2 n	4,62—4,87	6,52 ($J = 6; 2,5$)	2,15	2,62 ^C	7,91 d ($J = 9$)	7,15 dd ($J = 9; 2,5$)	3,98 ^A	7,37 d ($J = 3$)
2 o	4,58—4,85	6,50 ($J = 6; 2,5$)	2,13	2,60 ^C	{7,05 bis 7,57}			4,0 ^A m (3 H)
2 p	4,62—4,83	6,50 ($J = 6; 2,5$)	2,15	2,62 ^C	7,35 s	4,07 ^A	4,07 ^A	7,2 s
2 q	4,62—4,85	6,53 ($J = 6; 3$)	2,16	2,65 ^C	7,78 d ($J = 9$)	7,26 d ($J = 9$)	{4,13 ^B ,	4,07 ^B }
2 r	4,58—4,83	6,49 ($J = 6; 3$)	2,15	2,54 ^C	7,26 s	{ 6,33 ^D }		7,22 s
2 s	4,50—5,00	6,43 ($J = 6; 3$)	2,13	2,58 ^C	7,77 d ($J = 9$)	7,30 dd ($J = 9; 2,5$)	(Cl)	7,79 s
2 t	4,56—4,88	6,50 ($J = 6; 3$)	2,15	2,60 ^C	7,98 s	(Cl)	(Cl)	7,98 s
2 u	4,62—4,88	6,56 ($J = 6,5; 2,5$)	2,18	2,63 ^C	{ 7,8 bis 7,85 }		8,13 d ($J = 2$)	
2 v	4,4—4,9	6,43 ($J = 6; 3$)	2,1	2,58 ^C	7,79 d ($J = 9$)	7,24 dd ($J = 9; 2$)	2,50 ^C	7,70 s
2 w	4,33—4,95	6,25 ($J = 6; 2,5$)	1,85	{	7,15 bis 8,1	m (9 H)	}	
2 x	4,35—4,95	6,25	1,88	2,45 s ^E	{	7,15 bis 8,1, m (8 H)	}	

* Integration und Aufspaltung (b = breit, d = Dublett, m = Multi-plett, s = Singulett) stimmen mit der Zuordnung überein.

^A OCH_3 .

^B OCH_3 , Zuordnung R⁴/R⁵ bleibt offen.

^C CH_3 .

^D OCH_2O .

^E $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

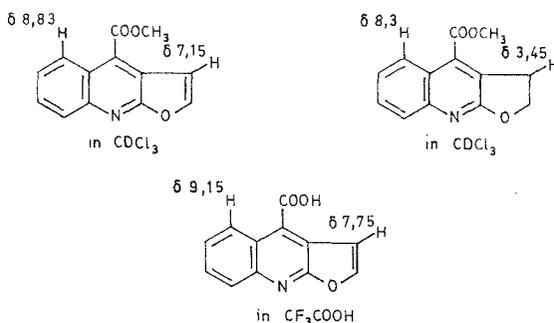
protonen. Im Falle der 4-Chinolonverbindungen wird die signifikant in tieferem Feld erfolgende Absorption des C-5-Protons auf die verminderte Abschirmung infolge der Wirkung der 4-Oxogruppe zurückgeführt.

Tabelle 4. *Furo[2,3-b]chinoline*

Verbindung	Schmp., °C	Ausb., %	Bruttoformel*
3 e	113—114 <i>B</i> **	99	C ₁₂ H ₉ NO ₂
3 f	101—102 <i>B</i>	98	C ₁₂ H ₉ NO ₂
3 g	101—102 <i>B</i>	96	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃
3 h	136—137 <i>B</i>	98	C ₁₁ H ₆ NOCl
3 i	147—148 <i>B</i>	97	C ₁₁ H ₆ NOCl
3 j	149—150 <i>B</i>	99	C ₁₁ H ₆ NOBr
3 k	151—152 <i>B</i>	98	C ₁₁ H ₆ NOBr
3 l	112,5—113,5 <i>A</i>	99	C ₁₂ H ₉ NO
3 r	204—205 <i>A</i>	100	C ₁₃ H ₉ NO
3 s	129—130 <i>A</i>	99	C ₁₂ H ₈ NOCl
3 t	194,5—195,5 <i>A</i>	96	C ₁₂ H ₇ NOCl ₂
3 u	187—188 <i>A</i>	96	C ₁₂ H ₈ NOBr
3 v	85—86 <i>B</i>	100	C ₁₃ H ₁₁ NO
3 w	151—152 <i>A</i>	100	C ₁₇ H ₁₁ NO
3 x	164—165 <i>A</i>	100	C ₁₆ H ₁₃ NO

* Die Analysen (C, H) bestätigten die angegebenen Formeln.

** Umkristallisiert aus: *A* = Benzol—Petroläther, *B* = Petroläther.



Vor kurzem wurde gefunden²², daß eine 4-Methoxycarbonyl- sowie eine 4-Carboxygruppe die Absorption des C-5-Protons der Stammverbindung (**3 a**) nach tieferem Felde verschiebt, wie unten angegeben. Auch bei dem proximalen C-3-Proton erfolgt eine ähnliche Verschiebung nach tieferem Feld.

Von *Robertson* wurde angenommen, daß im Falle der 4-Methoxyalkaloide die 4-Methoxygruppe an der Verschiebung der Absorption des C-5-Protons zu tieferem Feld beteiligt sei. Ein geeigneter Weg, um abzuschätzen, welchen Einfluß die 4-Methoxygruppe auf die Absorption des C-5-Protons ausübt, könnte darin bestehen, das Spektrum eines Methoxyfurochinolins mit dem Spektrum des entsprechenden 4-Desmethoxychinolins zu vergleichen. Da die Daten der NMR-Spektren verschiedener 4-Methoxyfurochinolinalkaloide bekannt sind, ermöglichen einige von uns hergestellte Desmethoxyverbindungen (**3 a—f**) den Vergleich der Absorptionen.

Nachstehend sind in Zeile I die Absorption der C-5-Protonen von **3 b**², **3 c**², **3 d**² und **3 f** und in Zeile II die Absorption der C-5-Protonen von Kokusaginin⁵, Skimmianin⁵, Maculin⁵ und Evolitrin⁶ aufgeführt:

Zeile I: 7,38, 7,69, 7,43, 7,74.

Zeile II: 7,42, 8,00, 7,50, 8,12.

In dem Spektrum von 6-Methoxy-dictamin⁷ wurde die Absorption des C-5-Protons wegen der Überlappung der Signale nicht zugeordnet. Eine ähnliche Überlappung verhinderte die Zuordnung der Absorption des C-5-Protons im Falle von **3 a** mit dem Alkaloid Dictamin⁴. Wie aus obigen Daten ersehen werden kann, vermindert die C-4-Methoxygruppe die Abschirmung des C-5-Protons. Auch auf das unmittelbar benachbarte C-3-Proton übt sie eine Wirkung im Sinne einer geringen Verschiebung der Absorption nach tieferem Feld aus. Die Absorption des C-3-Protons von **3 a** und **3 d** ist in Zeile III, die der entsprechenden Alkaloide in Zeile IV aufgeführt:

Zeile III: 6,85, 6,73, 6,85, 6,83.

Zeile IV: 6,95, 7,00, 7,02, 7,02.

Von *Robertson*⁴ wurde darauf hingewiesen, daß eine in demselben Ring anwesende Methoxygruppe eine positive abschirmende Wirkung auf das in ortho-Stellung befindliche Proton ausübt. Die Betrachtung der Spektren verschiedener, in Tabelle 4 aufgeführter Methoxyverbindungen stützt vollkommen diese Beobachtung. Eine Illustration hiezu liefert die Betrachtung der Spektren der Monomethoxyverbindungen **3 e** und **3 f**. So ist beispielsweise das C-5-Proton von **3 e** der o-Methoxygruppe benachbart und absorbiert bei $\delta = 7,17$; bei **3 f**, in welchem sich die Methoxygruppe in m-Stellung zum C-5-Proton befindet, ist eine Verschiebung nach $\delta = 7,74$ zu beobachten. Ähnlich weist das C-8-Proton in **3 f** Absorption bei $\delta = 7,3$ auf, während in **3 e**, dessen Methoxygruppe sich zum C-8-Proton in m-Stellung befindet, eine Verschiebung nach $\delta = 8,10$ zu beobachten ist.

Tabelle 5. NMR-Spektren von Furo[2,3-*b*]chinolinen*

	R ² , d**	R ³ , d**	R ⁴ , s	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
3 e	7,82	6,86	8,26	7,17 d (<i>J</i> = 2,5)	3,96 s	7,44 dd (<i>J</i> = 9; 2,5)	8,10 d (<i>J</i> = 9)
3 f	7,8	6,8	8,27	7,74 d (<i>J</i> = 9)	7,04 dd (<i>J</i> = 9; 2,5)	3,925	7,32 d (<i>J</i> = 2,5)
3 g	7,78	6,96	8,46	4,07 s	4,10 s	7,6 d (<i>J</i> = 9)	7,99 d (<i>J</i> = 9)
3 h	7,22	6,46	7,78	7,22 d (<i>J</i> = 3)	(Cl)	7,16 dd (<i>J</i> = 9; 2)	7,63 d (<i>J</i> = 9)
3 i	7,43	6,47	7,93	7,48 d (<i>J</i> = 9)	7,06 dd (<i>J</i> = 9; 2)	(Cl)	7,74 d (<i>J</i> = 2)
3 j	7,88	6,69	8,05	{	7,46 bis 7,85 (m, 3 H + Br in 6)		}
3 k	7,67	6,71	8,15	7,65 d (<i>J</i> = 9)	7,39 dd (<i>J</i> = 9; 2)	(Br)	8,17 s
3 l	7,76	6,80	8,26	7,86 d (<i>J</i> = 9)	7,32 dd (<i>J</i> = 8,5; 2)	2,58 s	7,90 d (<i>J</i> = 2)
3 r	7,75	6,88	2,72	7,56 s	6,32 s		7,33 s
3 s	7,80	6,74	2,60	7,90 d (<i>J</i> = 9)	7,44 dd (<i>J</i> = 9; 2)	(Cl)	8,1 d (<i>J</i> = 2)
3 t	7,70	6,83	2,70	8,02 s	(Cl)	(Cl)	7,93 s
3 u	7,86	6,96	2,80	8,25 d (<i>J</i> = 2)	(Br)	7,76—7,89 m	8,07 d (<i>J</i> = 9)
3 v	7,65	6,77	2,73	7,87 d (<i>J</i> = 9)	7,27 dd (<i>J</i> = 9; 2)	2,53 s	7,8 d (<i>J</i> = 2)
3 w	7,74	6,70	{	7,27 bis 8,3 (m, 9 H)***			}
3 x	7,82	6,77	2,6	{	7,33 bis 8,43 (m, 8 H)***		}

* Integration und Aufspaltung (d = Dublett, s = Singulett, m = Multi-plett) stimmen mit der Zuordnung überein.

** *J* = 2,5 Hz (bei **3 f** 2,9 Hz).

*** Einschließlich Aromaten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Unicam Sp 700 A, die IR-Spektren auf einem Perkin-Elmer Modell 337 und die NMR-Spektren auf einem Varian A 60-Spektrometer (in CDCl₃) erhalten. Die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren sind in ppm (δ -Werten gegen *TMS*) ausgedrückt. Die Zuordnung der Protonen-Absorptionen erfolgt, auf Grund der infolge Spin—Spin-Kopplung erhaltenen Signalaufspaltung und der Größenverhältnisse der Kopplungskonstanten.

3-Vinyl-2-chinolone

Die neu dargestellten Vinylchinolone sind in Tab. 4 aufgeführt; sie wurden aus den entsprechenden o-Aminoaldehyden und -ketonen durch

Tabelle 6. *Vinylchinolone*

Ausgangsmaterial	Vinyl- chinolon	Schmp., °C (umkristal- lisiert aus)	Ausb., %	Brutto- formel*
<i>-2-aminobenzaldehyd</i>				
5-Methoxy- ⁸	1 e	> 300, Zers. (CHCl ₃)	47	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂
4-Methoxy- ^{9, **}	1 f	> 300, Zers. (MeOH)	63	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂
5,6-Dimethoxy- ¹⁰	1 g	235—240, Zers. (EtOH)	33	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃
5-Chlor- ^{11, **}	1 h	> 310, Zers. (CHCl ₃)	86	C ₁₁ H ₈ NOCl
4-Chlor- ^{12, **}	1 i	> 310, Zers. (CHCl ₃)	67	C ₁₁ H ₈ NOCl
5-Brom- ^{13, **}	1 j	> 300, Zers. (CHCl ₃ —MeOH)	72	C ₁₁ H ₈ NOBr
4-Brom- ¹⁴	1 k	> 300, Zers. (CHCl ₃)	73	C ₁₁ H ₈ NOBr
4-Methyl- ^{15, *}	1 l	> 300 (CHCl ₃)	71	C ₁₂ H ₁₁ NO
<i>-2-aminoacetophenon</i>				
4,5-Methylenedioxy- ¹⁶	1 r	> 300 (EtOH)	92	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃
4-Chlor- ¹⁷	1 s	> 300 (CHCl ₃)	90	C ₁₂ H ₁₀ NOCl
4,5-Dichlor- ¹⁸	1 t	220—225 (EtOH—HOAc)	95	C ₁₂ H ₉ NOCl ₂
5-Brom- ¹⁹	1 u	225—226 (EtOH—HOAc)	85	C ₁₂ H ₁₀ NOBr
4-Methyl- ²⁰	1 v	198—199 (CHCl ₃)	82	C ₁₃ H ₁₃ NO
2-Aminobenzophenon ²¹	1 w	230, Zers. (CHCl ₃)	92	C ₁₇ H ₁₃ NO
2-Amino-(4'-methyl)- benzophenon ²¹	1 x	218—220 (CHCl ₃)	93	C ₁₈ H ₁₅ NO

* Die Analysen (C, H) bestätigten die angegebenen Formeln.

** Die mit diesem Zeichen versehenen Literaturhinweise betreffen die Darstellung der entsprechenden Nitroaldehyde, aus welcher durch Reduktion mittels Eisen(II)-sulfat und Ammoniak die Aminoaldehyde von uns dargestellt und ohne weitere Reinigung für die Reaktion verwendet wurden.

Anwendung des früher² für **1 a** und **1 d** beschriebenen Verfahrens hergestellt. Später wurde gefunden, daß durch Anwendung einer stärkeren, nämlich 10proz. KOH-Lösung die Ausbeute an Vinylchinolonen erhöht wird (Tab. 6).

Die UV- und IR-Spektren der neuen Verbindungen wurden gemessen; sie zeigen keine Besonderheiten.

3-Acetoxy-2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]chinoline

Nach dem früher² angegebenen Verfahren wurden die Vinylchinolone **1 e—x** in die entsprechenden Acetoxyverbindungen **2 e—x** übergeführt. Die Schmelzpunkte, Ausbeuten und Bruttoformeln der so erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt; die UV- und IR-Spektren wurden gemessen; sie zeigten keine Besonderheiten.

Furo[2,3-*b*]chinoline

Nach dem früher² beschriebenen Verfahren wurden die Acetoxyverbindungen **2 e—x** durch Erhitzen mit Phosphorsäure in die Furochinoline **3 e—x** übergeführt. Bei den Verbindungen **2 h, i, j, k** erwies sich die Anwendung von Polyphosphorsäure (*PPA*) als vorteilhaft. Die Schmelzpunkte, Ausbeuten und Bruttoformeln der erhaltenen Verbindungen sind Tab. 4 zu entnehmen.

3-Hydroxy-2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]chinolin (**5**)

0,458 g 2,3-Dihydroxy-3-acetoxifuro[2,3-*b*]chinolin (**2 a**) wurden mit 20 ml 2 proz. Äthanol. NaOH vermischt und auf dem Dampfbad 1 Stde. erhitzt. Die Lösung wurde hierauf eingeeignet und in Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Äthanol ergab **5** in Form farbloser Flocken. Ausb. 0,374 g (100%); Schmp. 225—226 °C.

IR-Spektren (KBr): 3150 cm^{-1} (—OH); 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 70,57, H 4,85. Gef. C 70,49, H 4,72.

NMR-Spektrum (*DMSO-d*₆): $\text{C}_2\text{—H} = 4,25\text{—}4,95$ (m, 2 H), $\text{C}_3\text{—H} = 5,33\text{—}5,66$ (m, 1 H), $\text{C}_4\text{—H} = 8,33$ (s, 1 H). Aromatische Protonen 7,4 bis 8,1 (m, 4 H).

Dehydratisierung von 3-Hydroxy-2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]-chinolin

1. Dehydratisierung mit Polyphosphorsäure

0,2 g des Hydroxyfurochinolins **5** wurden mit 3 ml Polyphosphorsäure 6 Stdn. auf einem Dampfbad erhitzt. Hierauf wurde in Eiswasser gegossen und mit NH_3 alkalisch gemacht. Der ausgefallene Feststoff wurde mit CHCl_3 extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde an Tonerde mit Benzol:Petroläther = 1:1 chromatographiert und nach Entfernen des Lösungsmittels das Furochinolin (**3 a**) als kristalliner Feststoff erhalten. Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—80 °C) ergab **3 a** als farblose Nadeln. Es erwies sich in jeder Hinsicht (Mischschmp. und *TLC*, UV-, IR- und NMR-Spektren) mit einer authentischen Probe^{2, 22} als identisch.

2. Dehydratisierung mit KHSO_4

Zu 0,2 g der Hydroxyverbindung **5** in 50 ml trockenem Dioxan wurden 0,4 g frisch geschmolzenes KHSO_4 hinzugefügt und auf einem Dampfbad

18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde heiß filtriert und abgedampft. Der Rückstand wurde an Tonerde mit Benzol:Petroläther = 1:1 chromatographiert. Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. = 40 bis 60) ergab **3 a** in Form farbloser Nadeln. Ausb. 0,075 g (41,5%). Die Verbindung erwies sich mit der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen in jeder Hinsicht als identisch.

Wir danken den Herren Dr. *M. R. Subbaram*, Vorstand des Regional Research Laboratory, Hyderabad, Dr. *K. Naga Rajan*, CBA Research Centre, Bombay und Dr. *D. Ramaswamy* von CLRI Madras für die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren und Herrn *R. Balasubramanian* für die Analysen. Ferner danken wir Herrn Prof. *G. R. Damodaran*, Direktor der P. S. G. Charities Institutions, Coimbatore, welcher Einrichtungen zur Verfügung stellte. Weiters danken *R. Palanappian*, *N. Soundararajan* und *K. Kanakarajan* der UGC für die Gewährung von Fellowships.

Literatur

- ¹ a) *H. T. Openshaw*, *Alkaloids* **9**, 226—267 (1967); *ibid.* **7**, 233—246 (1960); *ibid.* 69—79 (1953). b) *H. G. Boit*, *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*, S. 707—729. Berlin: Akademie-Verlag, 1961. c) *Paul J. Scheuer*, *Chemistry of the Alkaloids*, S. 355—365. Van Nostrand Reinhold Co. 1970. d) *J. R. Price*, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **13**, 317—329 (1956).
- ² *P. Shanmugam* und *R. Palaniappan*. *Z. Naturforsch.* **28 b**, 196 (1973).
- ³ *P. Shanmugam*, *P. Lakshminarayana* und *R. Palaniappan*, *Mh. Chem.* **104**, 633 (1973).
- ⁴ *A. V. Robertson*, *Austral. J. Chem.* **16**, 451 (1963).
- ⁵ *M. Vlása*, *Studii Cercet. Chim.* **19**, 515 (1971); *Chem. Abstr.* **75**, 118427 w (1971).
- ⁶ *S. R. Jones*, *J. A. Lambertson* und *A. A. Sioumis*, *Austral. J. Chem.* **21**, 1897 (1968).
- ⁷ *E. Bianchi*, *C. C. Culvenor* und *J. A. Lambertson*, *Austral. J. Chem.* **21**, 2357 (1968).
- ⁸ *J. Troger* und *H. Fromm*, *J. Prakt. Chem.* [3] **29**, 217 (1925).
- ⁹ *P. E. Fanta* und *D. S. Tarbell*, *Organic Synthesis*, Coll. **3**, 661 (1955).
- ¹⁰ *W. Ried* und *N. Schiller*, *Chem. Ber.* **85**, 220 (1952).
- ¹¹ *E. J. Alford* und *K. Schofield*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2106.
- ¹² *D. P. Spalding*, *G. W. Moersch*, *H. S. Mosher* und *P. C. Whitmore*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1598 (1946).
- ¹³ *L. C. Behr*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3672 (1954).
- ¹⁴ *J. Muller*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 3696 (1909).
- ¹⁵ *G. S. Sidhu*, *G. Thyagarajan* und *S. Ansari*, *Ann. Chem.* **627**, 218 (1959).
- ¹⁶ *F. Mosettig* und *K. Czadek*, *Mh. Chem.* **57**, 291 (1931).
- ¹⁷ *C. M. Atkinson* und *J. C. E. Simpson*, *J. Chem. Soc.* **1947**, 232.
- ¹⁸ *E. Roberts* und *E. E. Turner*, *J. Chem. Soc.* **1927**, 1855.

- ¹⁹ *C. S. Gibson und B. Levin*, J. Chem. Soc. **1931**, 2388.
²⁰ *J. R. Keneford, J. S. Morley und J. C. E. Simpson*, J. Chem. Soc. **1948**, 1702.
²¹ *H. J. Schifele und D. F. DeTar*, Organie Synthesis, Coll. **4**, 34 (1963).
²² *P. Shanmugam und P. Lakshminarayana*, Z. Naturforsch. **27b**, 474 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. P. Shanmugam
Madras Univ. Extension Center
PSG Tech. Buildings
Coimbatore 641004
South India*