

Zur Chemie der vicinalen Triketone, XII¹, **
Versuche zur Darstellung von Schiff'schen Basen aus cyclischen, vicinalen Triketonen

Friedrich Günzl und Helga Wittmann*

Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

(Eingegangen 19. April 1982. Angenommen 5. Mai 1982)

The Chemistry of Vicinal Triketones, XII¹.
Attempts for Preparing Schiff Bases from Cyclic Vicinal Triketones

The quinolinetriones *TMCH*, *PCH*, *MCH* and phenalene trione (*PT*) do not react with aryl isocyanates to *Schiff* bases^{5a}, but react by ring contraction to yield the spiro-imidazolidines **2 a-d**, **3 a-e**, **4 a-b** and **5 a-c**. However, reaction of ninhydrine with aryl isocyanates gives the 1:2 adductes **1 a-e**. Benzal aniline reacts with *TMCH*, *PCH*, and *PT* to yield known phenoxazine derivatives^{2c, 11}. In contrast, *PCH* or *MCH* react with benzylidene benzalaniline to yield the *Schiff* bases **7 a-b**, which can be transformed into the "bisamine" **8**, comparable to the ninhydrine reaction.

(*Keywords: Ninhydrine reaction; Schiff bases; Triketones, reactivity*)

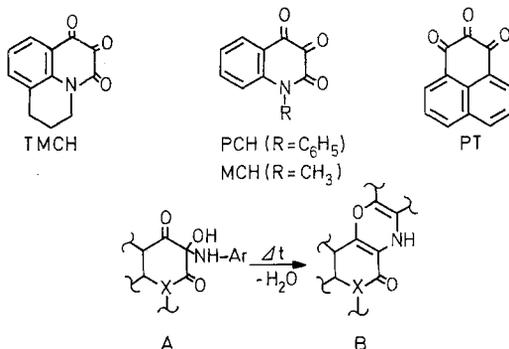
Einleitung

In vorangegangenen Mitteilungen^{2a-d} wurde beschrieben, daß aromatische Amine mit cyclischen, vicinalen Triketonen, wie 1,2,3-Trioxo-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-benzo[*ij*]chinolizin (*TMCH*), 1-Phenyl-2,3,4-trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (*PCH*), 1-Methyl-2,3,4-trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (*MCH*) und 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen (*PT*), Ringschlüsse zu entsprechenden Phenoxazinderivaten **B** eingehen.

Bei eingehenden Untersuchungen Aufschluß über den Reaktionsablauf zu erhalten, konnten außer den primär gebildeten „Halb-

** Herrn emer. o. Univ. Prof. Dr. *Erich Ziegler*, Graz, mit besten Wünschen zur Vollendung des 70. Lebensjahres gewidmet.

aminalen“ **A** keine weiteren Zwischenprodukte isoliert werden. Die Annahme, daß aus **A** durch Wasserabspaltung vorerst *Schiffsche* Basen entstehen, die analog dem 1-Phenyl-imino-1,2-naphthochinon³ ring-schließen, konnte bisher experimentell nicht bestätigt werden.



Mit Ausnahme des aus *PT* und 2-Aminopyridin^{2b} zugänglichen Azomethin, ist kein weiteres aus den Chinisatinen und *PT* mit aromatischen Aminen erhalten worden. Dagegen lassen sich aus Ninhydrin mit aromatischen Aminen unter vergleichbaren Bedingungen die entsprechenden *Schiffschen* Basen sehr wohl isolieren⁴, die jedoch nicht im gewünschten Sinn cyclisierbar sind.

Da es nach den bisherigen Befunden in keinem Fall gelungen ist, durch direkte Umsetzung der vic. Triketone mit aromatischen Aminen zu *Schiffschen* Basen zu gelangen, wurde nunmehr versucht, andere Wege zu beschreiten.

Staudinger und *Endle*^{5a} haben gefunden, daß die Addition von Phenylisocyanat an Carbonylgruppen zu nicht isolierbaren Vierringaddukten führt, die sich unter CO₂-Abspaltung zu *Schiffschen* Basen stabilisieren. Diese Reaktion ist auch späterhin erfolgreich zur Darstellung von Azomethinen^{5b, c} angewandt worden.

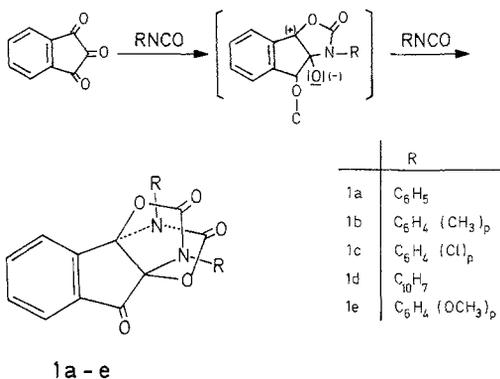
In vorliegendem Fall hat aber die Übertragung dieses Synthesprinzips^{5a}, wie nachstehend dargelegt wird, nicht zu den gewünschten Produkten geführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzungen mit Arylisocyanaten

Aus der Reaktion von wasserfreiem Ninhydrin mit Phenylisocyanat (1:2, in *DMF*, 40°) isolierte man nach 15 h aus der tief rotvioletten

Lösung farblose Kristalle **1 a**. Die Werte der Elementaranalyse und die MS-spektroskopisch ermittelte Molmasse (m/e 398) sprechen für ein 1:2 Addukt aus Ninhydrin und Phenylisocyanat. Im IR-Spektrum finden sich zwei CO-Banden bei 1820 und 1800 cm^{-1} , deren Lage auf eine Oxazonstruktur hinweist. Auch weitere Umsetzungen von Ninhydrin mit *p*-Tolyl-, *p*-Chlorphenyl-, α -Naphthyl- und *p*-Anisyl-isocyanat führen zu den analogen Produkten **1 b-e**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1 b** zeigt die Signale der beiden CH_3 -Gruppen der Tolyreste als zwei Singulets bei 2,3 und 2,4 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich zwei Signale für sp^3 Kohlenstoff bei 92,8 und 95,2 ppm. Auf Grund dieser Befunde lassen sich **1 a-e** wie folgt formulieren:



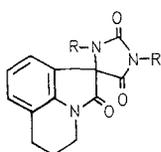
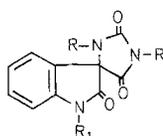
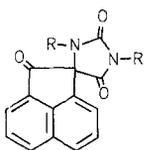
Die Annahme, daß die rotviolette Färbung der Mutterlaugen von **1 a-e** von geringen Mengen an *Schiffschen* Basen stammen könnte, wurde durch ein vergleichendes Dünnschichtchromatogramm der Mutterlauge **1 e** und der nach *Kok* und *Roth*⁴ dargestellten *Schiffschen* Base aus Ninhydrin und *p*-Anisidin bestätigt.

Die Hauptreaktion ist demnach der nucleophile Angriff des Isocyanates an die mittlere CO-Gruppe des Ninhydrins, welcher jedoch nicht zu einem gespannten Vierring^{5a} sondern unter Einbeziehung einer benachbarten CO-Gruppe zum energetisch günstigeren Zwitterion **C** führt, das sich durch Addition eines zweiten Isocyanates zu **1** stabilisiert.

Die Umsetzung von *TMCH* mit Phenylisocyanat (Molverh. 1:2) gelingt erst in siedendem *DMF* oder in siedendem Phenylisocyanat allein, unter Zusatz von etwas Chinolin. Man isoliert ein farbloses Produkt **2 a**, das auf Grund der MS-spektroskopisch bestimmten Mol-

masse m/e 409 und der Analysenwerte formal als ein um CO_2 vermindertes 1:2 Addukt der Reaktanden anzusehen ist. Die CO_2 -Abspaltung konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im IR-Spektrum von **2a** findet man drei CO-Banden bei 1785, 1735 und 1715 cm^{-1} . Die Lagen der beiden ersten Banden zeigen Übereinstimmung mit den CO-Bandenlagen von 1,3-Diphenyl-2,4-imidazolidindion, welches von Ziegler, Wittmann und Orlinger⁶ aus Betain und Phenylisocyanat erhalten worden ist. Da der CO_2 -Verlust auf eine Ringverengungsreaktion des Triketons schließen läßt¹, kann **2a** wie folgt formuliert werden:

**2 a - d****3 a - e** ($\text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_5$) **4 a - b** (R_1CH_3)**5 a - e**

| | R |
|--------------------|---|
| 2 a, 3 a, 4 a, 5 a | C_6H_5 |
| 2 b, 3 b, 4 b, 5 b | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)_p$ |
| 2 c, 3 c, 5 c | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{Cl})_p$ |
| 2 d, 3 d | C_2H_5 |
| 3 e | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_3)_p$ |

Analog sind die Verbindungen **2b–d** aus *TMCH* und den entsprechenden Arylisocyanaten erhältlich. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2c** zeigt Signale bei 74 ppm für das Spiro-C-Atom und 153, 164,5 sowie 166,5 ppm für die drei CO-Gruppen.

PCH und *MCH*, aber auch *PT*, verhalten sich gegenüber Arylisocyanaten analog und reagieren unter Ringverengung zu den Spiroimidazolidinen **3a–e**, **4a–b** bzw. **5a–c**.

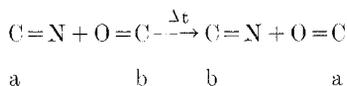
Die ^1H -NMR Signale der an den Imidazolringen befindlichen aromatischen Reste (**3c**, **4a**, **5b**) weisen einen Verschiebungsunterschied von etwa 0,3 ppm auf (s. exp. Teil). Bei den Verbindungen (**3b**, **3e**, **5b**) ist diese Aufspaltung auch an den Signalen der CH_3 -Gruppen zu beobachten. Der Grund für die unterschiedlichen Signale der beiden Substituenten ist eine sterisch bedingte Wechselwirkung mit dem Indolsystem. Dieses Phänomen verschwindet bei der Messung in Deuterobenzol (s. **2c** exp. Teil), da beide Substituenten auf Grund des „aromatic solvend induced shift“ in den Einfluß von Ringströmen gelangen.

Ein analoges Spiro-imidazolidin-System vom Typ **2**–**5** hat *Errera*⁷ aus *PT* und entsprechenden Harnstoffen in siedendem Eisessig erhalten, dessen Struktur als Ringverengungsprodukt des *PT* von *Crooks*, *Deeks* und *de Simone*⁸ erkannt worden ist. Diese Autoren beschreiben auch das Reaktionsprodukt aus *PT* und Diphenylharnstoff, welches mit **5a** IR-spektroskopisch identisch ist. Sie formulieren diese Reaktion als säurekatalysierte Pinakol-Pinakolonumlagerung. Ob ein solcher Mechanismus auch auf die von uns in *DMF* ausgeführte Reaktion zutrifft, scheint auf Grund früherer Befunde bei derartigen Ringverengungsreaktionen¹ wenig wahrscheinlich. Jedenfalls konnte mit den genannten Triketonen *PT*, *TMCH* oder *PCH* und Diphenylharnstoff in *DMF* keine Bildung der Spiro-imidazolidine **2a**–**5a** beobachtet werden. Ein Versuch die Chinisatine *TMCH* und *PCH* mit Diphenylharnstoff in siedendem Eisessig zur Reaktion zu bringen, führte nicht zum Ziel. So bleibt die Bildung von Spiro-imidazolidinen mittels Harnstoff in Eisessig auf *PT* beschränkt.

Wie diese experimentellen Befunde zeigen, gelang es bei den cyclischen vicinalen Triketonen nicht, mittels Isocyanaten^{5a} zu *Schiff*-schen Basen zu gelangen, da die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

2. Umsetzung mit Benzalanilinen

Am Beispiel der *Schiff*schen Base aus Ethyl-methylketon und 1-Amino-1,3-dimethylbutan konnte *Haury*⁹ zeigen, daß beim Erhitzen von Azomethinen mit höher siedenden Ketonen ein Austausch der Carbonylkomponenten im Azomethin nach folgenden Schema möglich ist:

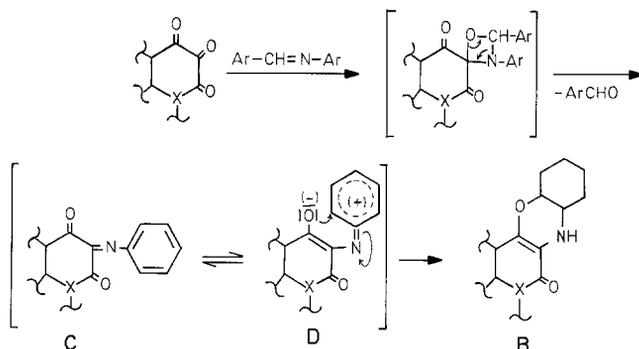


Eine ähnliche Reaktion ist die Umsetzung von Acetonphenylhydrazon mit Benzaldehyd in siedendem Eisessig zu Benzaldehydphenylhydrazon und Aceton, die von *Arbuzow* und *Kiteav*¹⁰ beschrieben worden ist.

Die Annahme, daß nach obigem Schema auch die Darstellung von *Schiff*schen Basen aus Triketonen möglich sein sollte, wurde durch das Ergebnis der Umsetzung von Ninhydrin mit Benzal-*p*-Anisidin bestätigt. Man erhielt in 49% Ausbeute 2-Imino-(4-methoxyphenyl)indan-1,3-dion (**6**), welches mit der literaturbekannten⁴ Verbindung identisch ist.

Dagegen führt die Reaktion von wasserfreiem *PT*, *TMCH* oder *PCH* mit Benzanilin, sowohl in *DMF* bei 120° als auch beim direkten Zusammenschmelzen der Reaktanden, zu den bekannten Phenoxazinen: 7*H*,8*H*-Naphtho[1,8-*b,c*]phenoxazin-7-on¹¹, 8-Oxo-5,6-dihydro-4*H*,8*H*,9*H*-benzo[1,9,9a]chinolizino[2,3*b*]-[1,4]benzoxazin^{2c} und 5-Phenyl-5,6-dihydro-7*H*-chino[4,3*b*]-[1,4]benzoxazin-6-on^{2c}. In allen Fällen konnte Benzaldehyd als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden.

Obwohl auch diese Reaktion — im Gegensatz zum Ninhydrin — wiederum nicht zu den gewünschten Azomethinen, sondern zu den schon bekannten^{2c,11} Ringschlußprodukten vom Typ **B** geführt hat, schien sich die Annahme zu erhärten, daß Azomethine als nicht isolierbare Zwischenprodukte auftreten sollten.



Im ersten Reaktionsschritt addiert sich Benzalanilin an die mittlere CO-Gruppe des Triketons. Die nachfolgende Abspaltung von Benzaldehyd führt dann zwangsläufig zum Azomethin **C**. Auf Grund der bekannten Tendenz der vicinalen cyclischen Triketoverbindungen in das Reduktionssystem überzugehen, ist die Annahme eines Gleichgewichtes mit dem Enamin **D** berechtigt, welches sofort zum Phenoxazin **B** ringschließt.

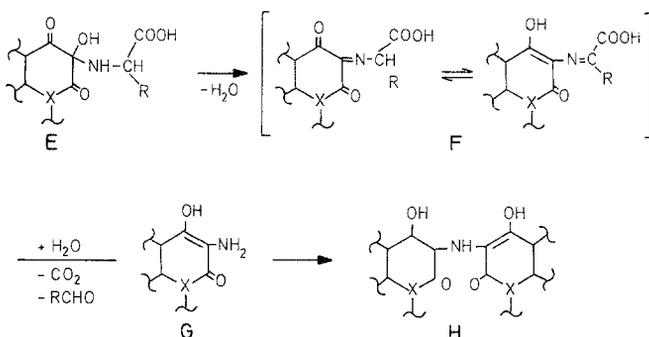
Dieses Postulat konnte durch ein weiteres Analogiebeispiel erhärtet werden.

3. Umsetzung mit Benzylidenbenzylaminen

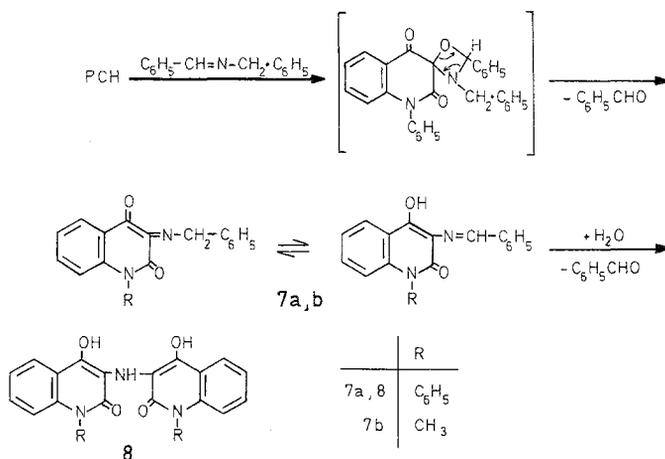
In einer Reihe von Mitteilungen^{12a-e} wurde beschrieben, daß cyclische vicinale Triketone mit Aminosäuren die „Ninhydrin-Reaktion“ geben. Bei diesen Umsetzungen wurden allerdings aus *TMCH* und *PT* stets farblose „Bisamine“ vom Typ **H**^{12c,e} isoliert, die nachträglich zum Farbstoff oxidierbar sind. Hier konnte zunächst gezeigt werden, daß als Primärprodukte „Halbaminale“ **E** entstehen, die über nicht isolierbare *Schiffsche* Basen **F** letztlich zu Aminoreduktionen **G** hydrolysiert werden. Nachfolgend findet Kondensation zum Bisamin **H** statt.

Setzt man *PCH* mit Benzylidenbenzylamin unter Wasserausschluß um, so isoliert man die langgesuchte *Schiffsche* Base **7a** in Form gelber Nadeln, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Bei kurzem Erhitzen in wäßrigem *DMF* findet unter Abspaltung von Benzaldehyd und NH_3 sofort die Bildung des „Bisamin“ **8** statt.

Da wegen der geringen Löslichkeit von **7a** keine ausreichend exakte Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums möglich war, wurde zum Vergleich auch N-Methyl-chinisatin *MCH* mit Benzylidenbenzylamin unter analogen



Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das hierbei erhaltenene Azomethin **7b** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in *DMSO* folgende Signale: $10,0^s$ für $-\text{CH}=\text{N}-$, $8,8$ für OH (mit *MeOD* austauschbar), $7,2-8,3$ Aromat und $3,5$ ppm für CH_3 .



Die auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums angezeigte Redukton-Enaminstruktur von **7b** konnte experimentell nicht erhärtet werden. Wegen der starken Verbrückung der OH -Gruppen gelang es weder mit CH_3I noch mit Diazomethan, den entsprechenden Methylether zu erhalten.

Mit der Isolierung der *Schiffschen Basen* **7a, b** sind auch die für den Ablauf der „Ninhydrin-Reaktion“ bisher nur hypothetischen Zwischenprodukte^{12c} experimentell nachgewiesen worden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Sterk* für Aufnahme und Interpretation der IR- und NMR-Spektren, sowie den Herren Dr. *G. Uray* und Dr. *W. Fabian* für die Aufnahme der MS-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Schmelzpunkte wurden mittels Metallblock bestimmt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren (KBr), cm^{-1} , Perkin-Elmer 421; ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60, Standard: *TMS*, δ in ppm; ^{13}C -NMR-Spektren: Varian H 100, FT ^{13}C -Modifikation, Standard: *TMS*, internes Locksignal: Hexafluorbenzol, δ in ppm; MS: AEI organic MS 20, 70 eV, 4,3 KVIP.

Für alle Umsetzungen wurden wasserfreie Triketone und absolute Lösungsmittel verwendet.

Die Elementaranalysen ($\text{C}, \text{H}, \text{N}$ für **1 a**, **2 a** und **7 b**, N, Cl für **1 c**, **2 c**, **3 c** und **5 c**, N für **1 b**, **d**, **e**, **2 b**, **d**, **3 a**, **b**, **e**, **4 a**, **b**, **5 a**, **b**, **7 a** und **8**) sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten Werten aus den im weiteren jeweils angegebenen Summenformeln.

2,8,10-Trioxo-1,9-diphenyl-3a,8a-(iminomethanoepoxy)-indano[2,1-d]oxazol (1 a)

0,16 g Ninhydrin, 0,22 ml Phenylisocyanat und 5 Tropfen Chinolin läßt man in 5 ml absol. *DMF* 15 h lang bei 40° stehen, entfernt das Lösungsmittel im Vak. und reibt den Rückstand mit Ethanol an. Farblose Prismen aus *n*-Butanol, Schmp. $225\text{--}227^\circ$, Ausb. 0,25 g (62% d. Th.). $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (393,38).

IR: 1820, 1800, 1755 cm^{-1} (C=O).

^1H -NMR (CDCl_3): 7,41^s und 7,0—7,95^m (Aromat).

MS: 398 *m/e* M^+ .

2,8,10-Trioxo-1,9-di-p-tolyl-3a,8a-(iminomethanoepoxy)-indano[2,1-d]oxazol (1 b)

Analog **1 a** aus 0,16 g Ninhydrin, 0,27 g *p*-Tolyl-isocyanat, 5 Tropfen Chinolin in 5 ml *DMF*. Farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. $239\text{--}240^\circ$, Ausb. 0,13 g (30% d. Th.). $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (426,43).

IR: 1830, 1800, 1765.

^1H -NMR (CDCl_3): 7,27^s und 7,1—8,0^m (Aromat), 2,3^s und 2,4^s (CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): 95,2 (C-3a), 92,8 (C-8a), 153,2 (C-2 und C-10), 186,4 (C-8).

2,8,10-Trioxo-1,9-bis-(4-chlorphenyl)-3a,8a-(iminomethanoepoxy)-indano[2,1-d]oxazol (1 c)

Analog **1 a** aus 0,16 g Ninhydrin, 0,31 g 4-Chlorphenyl-isocyanat, 5 Tropfen Chinolin in 5 ml *DMF*. Farblose Kristalle aus *DMF*/ H_2O , Schmp. 287° , Ausb. 0,3 g (60% d. Th.). $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ (467,27).

2,8,10-Trioxo-1,9-di-(naphth-1-yl)-3a,8a-(iminomethanoepoxy)-indano[2,1-d]oxazol (1 d)

Analog **1 a** aus 0,16 g Ninhydrin, 0,29 ml α -Naphthylisocyanat, 5 Tropfen Chinolin in 5 ml *DMF*, 20 h bei 40° . Der Rückstand wird mit Ether angerieben, dekantiert, mit kaltem CHCl_3 versetzt und vom Naphthylharnstoff abfiltriert.

Man bringt das Filtrat im Vak. zur Trockene und reibt den Rückstand solange mit heißem Methanol durch, bis farblose Kristalle verbleiben, die aus *n*-Butanol umkristallisiert werden. Schmp. 257°, Ausb. 0,17 g (34% d. Th.). C₃₁H₁₈N₂O₅ (498,5).

IR: 1827, 1805, 1759.

2,8,10-Trioxo-1,9-bis-(4-methoxy-phenyl)-3a,8a-(iminomethanoepoxy)-indano[2,1-d]oxazol (1e)

Analog **1a** aus 0,16 g Ninhydrin, 0,3 g *p*-Methoxyphenyl-isocyanat, 5 Tropfen Chinolin in 5 ml *DMF*. Farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. 228°, Ausb. 0,2 g (44% d. Th.). C₂₅H₁₈N₂O₇ (458,43).

IR: 1815, 1805, 1755.

¹H-NMR (*DMSO*): 6,9—8,0 (Aromat), 3,8^s (CH₃).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Spiro-imidazolidindione 2a—d, 3a—e, 4a—b und 5a—c

Das jeweilige Triketon und das Arylisocyanat werden im Molverh. 1:3 in 5 ml *DMF* und 5 Tropfen Chinolin pro mol Triketon unter Rückfluß am Sieden gehalten, im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand angerieben.

2,2',5'-Trioxo-1,3-diphenyl-1',2',5',6'-tetrahydrospiro[imidazolidin-4,1'-(4'H)-pyrrolo][3,2,1-ij]chinolin (2a)

Ansatz: 0,215 g *TMCH*, 0,33 ml Phenylisocyanat. Reaktionszeit: 75 min, anreiben mit Ether. Farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 196°, Ausb. 0,32 g (78% d. Th.). C₂₅H₁₉N₃O₃ (409,45).

IR: 1785, 1735 und 1715 (C=O), 1635, 1600 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,40^s und 7,14^s (Aromat), 7,0—7,2^m (Aromat), 3,66^t, 2,72^t und 1,95^t (3 × CH₂, *J* = 6 Hz).

MS: 409 *m/e M*⁺.

2,2',5'-Trioxo-1,3-di-p-tolyl-1',2',5',6'-tetrahydrospiro[imidazolidin-4,1'-(4'H)-pyrrolo][3,2,1-ij]chinolin (2b)

Ansatz: 0,215 g *TMCH*, 0,4 g *p*-Tolylisocyanat, Reaktionszeit: 1,75 h, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. 190°, Ausb. 0,32 g (73% d. Th.). C₂₇H₂₃N₃O₃ (437,5).

IR: 1785, 1740, 1730 (C=O), 1640, 1620.

¹H-NMR (*DMSO*): 7,28^s und 7,04^s (Aromat), 6,9—7,55 (Aromat), 2,31^s und 2,15^s (2 × CH₃), 3,66^t, 2,72^t und 1,95^t (3 × CH₂, *J* = 6 Hz).

2,2',5'-Trioxo-1,3-bis-(4-chlorphenyl)-1',2',5',6'-tetrahydrospiro[imidazolidin-4,1'-(4'H)-pyrrolo][3,2,1-ij]chinolin (2c)

Ansatz: 0,215 g *TMCH*, 0,46 g *p*-Chlorphenylisocyanat, Reaktionszeit: 75 min, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 156° (Zers.), Ausb. 0,25 g (52% d. Th.). C₂₅H₁₇Cl₂N₃O₃ (478,3).

IR: 1785, 1735 und 1715 (C=O), 1635, 1600.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,35^s und 7,10^s (Aromat), 6,94—7,2 (Aromat), 3,66^t, 2,72^t und 1,95^t (3 × CH₂, *J* = 6 Hz).

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): 7,62^s (Aromat).

¹³C-NMR (CDCl₃): 166,5, 164,5 und 153,0 (Carbonyl-C), 74 (Spiro-C).

2,2',5-Trioxo-1,3-diethyl-1',2',5',6'-tetrahydrospiro[imidazolidin-4,1'-(4'H)-pyrrolo][3,2,1-ij]chinolin (2d)

Ansatz: 0,215 g *TMCH*, 0,24 ml Ethylisocyanat, Reaktionszeit: 36 h, anreiben mit Ethanol, farblose Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 132°, Ausb. 0,075 g (24% d. Th.). C₁₇H₁₉N₃O₃ (313,3).

IR: 1795, 1740 und 1732 (C=O), 1650, 1620.

¹H-NMR (CDCl₃): 6,87–7,15 (Aromat), 3,61^a und 3,25^a (2 × CH₂, *J* = 7,5 Hz), 3,72^t, 2,83^t und 2,05^t (3 × CH₂, *J* = 6 Hz), 1,26^t und 1,0^t (2 × CH₃, *J* = 7,5 Hz).

1,1',3'-Triphenyl-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (3a)

Ansatz: 0,25 g *PCH*, 0,33 ml Phenylisocyanat, Reaktionszeit 75 min, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. 222°, Ausb. 0,38 g (85% d. Th.). C₂₈H₁₉N₃O₃ (445,4).

IR: 1785, 1735 und 1725 (C=O), 1615, 1595.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,1–7,5 (Aromat).

1-Phenyl-1',3'-di-p-tolyl-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (3b)

Ansatz: 0,25 g *PCH*, 0,4 g *p*-Tolylisocyanat, Reaktionszeit: 1,75 h, anreiben mit Methanol, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 200°, Ausb. 0,35 g (73% d. Th.). C₃₀H₂₃N₃O₃ (473,5).

IR: 1800 und 1740 br. (C=O), 1625, 1605.

¹H-NMR (CDCl₃): 6,85–7,55 (Aromat), 2,38^s und 2,26^s (2 × CH₃).

1-Phenyl-1',3'-bis-(4-chlorphenyl)-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (3c)

Ansatz: 0,25 g *PCH*, 0,46 g *p*-Chlorphenylisocyanat, Reaktionszeit: 75 min, Anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. 216–217°, Ausb. 0,23 g (44% d. Th.). C₂₈H₁₇Cl₂N₃O₃ (514,3).

IR: 1795, 1745 und 1735 (C=O), 1615, 1595.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,42^s und 7,17^s (Aromat), 6,90–7,40 (Aromat).

1',3'-Diethyl-1-phenyl-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (3d)

Ansatz: 0,25 g *PCH*, 1 ml Ethylisocyanat, Reaktionszeit: 15 h, anreiben mit Methanol, farblose Kristalle aus Methanol/Wasser, Schmp. 161–162°, Ausb. 0,12 g (34% d. Th.). C₂₀H₁₉N₃O₃ (349,3).

IR: 1795, 1752 und 1735 (C=O), 1625, 1608.

1-Phenyl-1',3'-bis-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (3e)

Ansatz: 0,25 g *PCH*, 0,38 g *p*-Methoxyphenylisocyanat, Reaktionszeit: 1,75 h, anreiben mit Ethanol, farblose Kristalle aus *n*-Butanol, Schmp. 175°, Ausb. 0,35 g (69% d. Th.). C₃₀H₂₃N₃O₅ (505,5).

IR: 1805, 1740 br. (C=O), 1620, 1600.

¹H-NMR (*DMSO*): 6,85–7,55 (Aromat), 3,84^s und 3,72^s (2 × CH₃).

1-Methyl-1',3'-diphenyl-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (**4 a**)

Ansatz: 0,19 g *MCH*, 0,33 ml Phenylisocyanat, Reaktionszeit: 2,5 h, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 177—178°, Ausb. 0,25 g (66% d. Th.). $C_{23}H_{17}N_3O_3$ (383,4).

IR: 1790, 1725 br. (C=O), 1615, 1605.

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,41^s und 7,14^s (Aromat), 6,85—7,5 (Aromat), 3,15^s (CH_3).

1-Methyl-1',3'-bis-(p-chlorphenyl)-2,3-dihydrospiro[indol-3,4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (**4 b**)

Ansatz: 0,19 g *MCH*, 0,46 g 4-Chlorphenylisocyanat, Reaktionszeit: 1,75 h, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 184—185°, Ausb. 0,073 g (16% d. Th.). $C_{23}H_{15}Cl_2N_3O_3$ (452,3).

IR: 1795, 1745, 1730 (C=O), 1620.

1H -NMR (*DMSO*): 7,0—7,9 (Aromat), 3,22^s (CH_3).

2,2',5'-Trioxo-1',3'-diphenylspiro[acenaphthen-1,4'-imidazolidin] (**5 a**)

Ansatz: 0,21 g *PT*, 0,33 ml Phenylisocyanat, Reaktionszeit: 75 min, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 205°, Ausb. 0,27 g (67% d. Th.). $C_{26}H_{16}N_2O_8$ (404,4).

IR: 1780, 1730, 1715 (C=O), 1600.

1H -NMR ($CDCl_3$): 6,85—8,15 (Aromat).

2,2',5'-Trioxo-1',3'-di-p-tolylspiro[acenaphthen-1,4'-imidazolidin] (**5 b**)

Ansatz: 0,21 g *PT*, 0,4 g *p*-Tolylisocyanat, Reaktionszeit: 75 min, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 186°, Ausb. 0,16 g (41% d. Th.). $C_{28}H_{20}N_2O_8$ (432,4).

IR: 1800, 1735 br. (C=O), 1610.

1H -NMR (*DMSO*): 7,40^s und 7,0^s (Aromat), 7,5—8,5 (Aromat), 2,34^s und 2,1^s ($2 \times CH_3$).

2,2',5'-Trioxo-1',3'-bis-(4-chlorphenyl)-spiro[acenaphthen-1,4'-imidazolidin] (**5 c**)

Ansatz: 0,21 g *PT*, 0,46 g 4-Chlorphenylisocyanat, Reaktionszeit: 75 min, anreiben mit Ether, farblose Kristalle aus Eisessig, Schmp. 212—213°, Ausb. 0,28 g (59% d. Th.). $C_{26}H_{14}Cl_2N_2O_8$ (473,3).

IR: 1795, 1735 br. (C=O), 1610.

1H -NMR (*DMSO*): 7,1—8,5 (Aromat).

2-Imino-(4-methoxyphenyl)-indan-1,3-dion (**6**)

Man erhitzt 0,16 g Ninhydrin und 0,37 g Benzal-*p*-anisidin in 20 ml Dioxan 6 h lang auf 60°, bringt im Vak. zur Trockene und reibt den Rückstand zweimal mit Petrolether durch. Dann wird in Ether aufgenommen und abgesaugt. Violette Kristalle aus Ethanol, Schmp. 134°, Ausb. 0,13 g (49% d. Th.). Die Identität mit der literaturbekannteren⁴ Verbindung wurde durch IR festgestellt.

2-Benzylidenimino-4-hydroxy-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydro-chinolin (**7 a**)

Je 1 g *PCH* und Benzylidenbenzylamin werden in je 10 ml *DMF* gelöst und 10 h über Molekularsieb 4 Å stehen gelassen. Man dekantiert und erhitzt unter Rühren 2,5 h lang auf 50°. Zum Schluß wird die Temp. kurzzeitig auf 60° erhöht

und danach im Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit absol. Ethanol angerieben und unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Gelbe Nadeln aus absol. Ethanol, Schmp. 205°, Ausb. 0,93 g (68% d. Th.). $C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340,3).

IR: 2900—2500 br. (OH assoz.), 1655 (C=O).

1H -NMR ($CDCl_3$): 10,24^s (1 H, —CH=N—), 6,8—8,2 (Aromat), OH wegen zu geringer Löslichkeit nicht exakt bestimmbar.

MS: 340 *m/e* M^+ .

2-Benzylidenimino-4-hydroxy-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin (7b)

Analog **7a** aus 0,95 g *MCH* und 0,98 g Benzylidenbenzylamin, 2 h bei 80°. Gelbe Nadeln aus absol. Ethanol, Schmp. 136°, Ausb. 0,45 g (32% d. Th.). $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278,3).

IR: 2900—2500 br. (OH assoz.), 1650 (C=O), 1630.

1H -NMR (*DMSO*): 10,0^s (1 H, —CH=N—), 8,8 br. (1 H, OH, mit *MeOD* austauschbar), 7,2—8,3 (Aromat), 3,63^s (CH_3).

Bis-(2-oxo-4-hydroxy-1-phenyl-1,2-dihydro-chinolinyl-3)-amin (8) aus 7a

Man erhitzt 0,68 g **7a** in 30 ml *DMF*/ H_2O unter N_2 2 h lang unter Rückfluß. Beim Erkalten fällt **8** in farblosen Kristallen aus, die aus Chlorbenzol umkristallisiert werden. Schmp. 240° (Zers.), Ausb. 0,25 g (52% d. Th.). Der abgespaltene Benzaldehyd ist im *DMF*/ H_2O -Filtrat als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisbar. $C_{30}H_{21}N_3O_4$ (497,5).

IR: 3280 (NH), 1630 (C=O), (vgl. Lit.^{2c,11}).

Literatur

- 1 Wittmann H., Günzl F., Z. Naturforsch. **33b**, 1540 (1978).
- 2 a) Wittmann H., Platzer H., Sterk H., Müller A. K., Ziegler E., Monatsh. Chem. **103**, 1253 (1972). — b) Wittmann H., Taleban H., Herzog R., Z. Naturforsch. **32b**, 184 (1977). — c) Wittmann H., Herzog R., Z. Naturforsch. **31b**, 1401 (1976). — d) Wittmann H., Taleban H., Herzog R., Z. Naturforsch. **31b**, 1407 (1976).
- 3 Lantz R., Wahl A., Bull. soc. chim. **2**, 488 (1935).
- 4 Kok W., Roth H. J., Arch. Pharmaz. **308**, 301 (1975).
- 5 a) Staudinger H., Endle R., Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1042 (1917). — b) Jovtscheff A., Falk F., J. Prakt. Chem. **13**, 265 (1961). — c) Niwa E., Aoki H., Tanaka H., Munataka K., Namiki M., Chem. Ber. **99**, 3932 (1966).
- 6 Ziegler E., Wittmann H., Orlinger F., Monatsh. Chem. **96**, 208 (1965).
- 7 Errera G., Gazz. Chim. Ital. **43**, 583 (1910).
- 8 Crooks P. A., Deeks T., de Simone F., Gazz. Chim. Ital. **107**, 353 (1977).
- 9 Haury W. E., U.S. Pat. 2 692 284 (1954), Chem. Abstr. **49**, 15946 (1955).
- 10 Arbuzov A. E., Kiteav Y. P., Chem. Abstr. **52**, 9980 (1958).
- 11 Wittmann H., Müller A. K., Wurm G., Ziegler E., Monatsh. Chem. **101**, 380 (1970).
- 12 a) Wittmann H., Monatsh. Chem. **95**, 1198 (1964). — b) ebenda **96**, 523 (1965). — c) Wittmann H., Dreveny W., Ziegler E., Monatsh. Chem. **99**, 1205 (1968). — d) ebenda **99**, 1543 (1968). — e) Wittmann H., Müller A. K., Ziegler E., Monatsh. Chem. **100**, 497 (1969).