

Isochinolino[4,3—c]chinolone aus Phenylmalonylheterocyclen

Wolfgang Stadlbauer und Thomas Kappe*

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

(Eingegangen 8. Januar 1982. Angenommen 26. Januar 1982)

Isoquino[4,3—c]quinolones from Phenyl Malonylheterocycles

The reaction of 3-Phenyl-4-hydroxy-2-quinolones (**1**) and benzylammonium chloride yields the 4-aminocompounds **2** as main products. The isoquinocondensed quinolones **3** are formed as by-products. Thermolysis of 4-benzylamino-2-quinolones (**4**) affords also **3**. Better yields of **3** are obtained by condensing the 4-aminoquinolones **2** with benzaldehyde followed by thermal cyclodehydrogenation of the benzylidenamino compound **6**.

[*Keywords:* 4-Amino-3-phenyl-quinoline-2(1H)-ones; 4-Chloro-3-phenyl-quinoline-2(1H)-ones; Cyclodehydrogenation; 11-Phenyl-isoquino[4,3—c]quinoline-6(5H)-ones; Thermolysis]

Einleitung

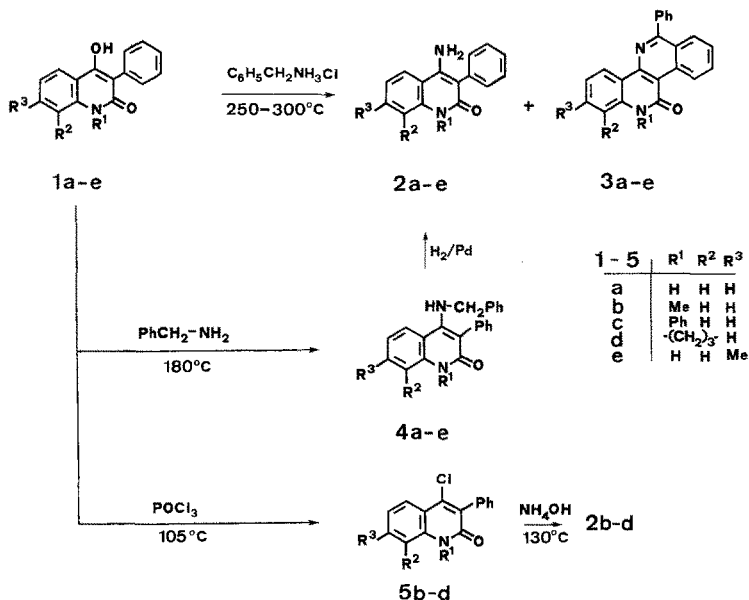
Phenylmalonylheterocyclen wie 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolone (**1**) werden mit Ammoniumhydroxid entweder direkt¹ oder über die 4-Chlor-3-phenyl-2-chinolone (**5**), die aus **1** durch Umsetzung mit Phosphoroxotrichlorid (analog zu Lit.²) zugänglich sind, in die 4-Aminoverbindungen **2** überführt. Die Reaktion verläuft bei beiden Varianten erst bei erhöhter Temperatur und kann daher nur im Bombenrohr oder Autoklaven ausgeführt werden. Alkylamine und **1** geben beim Erhitzen bereits ohne Katalyse die entsprechenden Alkylaminoverbindungen (z. B. die 4-Benzylamino-3-phenyl-2-chinolone **4**, die durch katalytische Hydrierung wieder in **2** überführt werden können), während Anilin mit **1** erst unter Zusatz von Anilinhydrochlorid 4-Arylamino-3-phenyl-2-chinolone liefert³.

* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler zur Vollendung seines 70. Lebensjahres gewidmet.

Läßt man **1** mit Anilinhydrochlorid in der Schmelze reagieren, so entsteht ebenfalls die 4-Anilinoverbindung. Benzylammoniumchlorid und **1** geben dagegen bei der Reaktion in der Schmelze bei 250–300 °C nicht die erwartete Benzylaminoverbindung **4**, sondern die Amino-Verbindung **2^a**. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen dabei noch Di- und Tribenzylamin⁴ sowie in geringer Menge (ca. 5%) eine fluoreszierende Verbindung, deren Struktur und Bildung im folgenden untersucht werden soll.

Ergebnisse und Diskussion

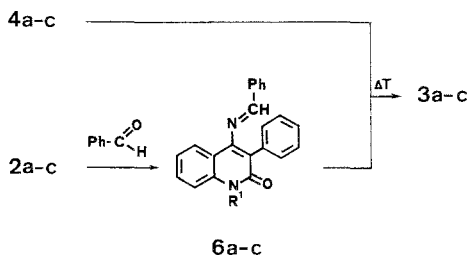
Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolonen (**1**) mit Benzylammoniumchlorid liefert nach Abtrennen von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien Rohprodukte von **2**, welche durch Digerieren mit Chlorbenzol von einer als Nebenprodukt entstandenen kleinen Menge einer stark fluoreszierenden Verbindung befreit werden. Die Aufarbeitung des Chlorbenzol-Extraktes liefert ein Produkt, dessen Masse um 4 geringer ist als die der entsprechenden Benzylaminoverbindung **4**.



Nimmt man an, daß die Bildung von **2** durch thermische Entbenzylierung von intermediär entstandenen **4** (und Übergang der Benzylgruppen auf überschüssiges Benzylammoniumchlorid) vor sich

geht, so kann dem Nebenprodukt die durch zweifache Dehydrierung von **4** gebildete Isochinolino-chinolon-Struktur **3** zugeordnet werden.

Tatsächlich isoliert man auch bei der Thermolyse von **4**, das aus **1** oder **5** durch Umsetzung in siedendem Benzylamin erhalten wird, die entsprechenden Cyclisierungsprodukte **3** in etwas besserer Ausbeute (15—25%); daneben kann auch noch die Bildung von **2** neben einer Vielzahl weiterer Reaktionsprodukte festgestellt werden.

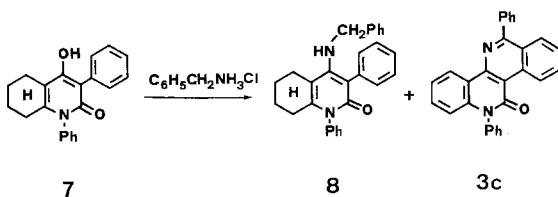


R-Schlüssel s. 1—5

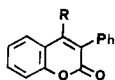
Unterwirft man nicht die Benzylaminoverbindung **4 a**, sondern das Benzylidenamino-chinolon **6 a**, das durch Kondensation der 4-Aminoverbindung **2 a** mit Benzaldehyd gewonnen wurde, der Thermolyse, so kann das Isochinolino-chinolon **3 a** in etwa 45% Ausbeute isoliert werden. Analog verläuft die Reaktion mit dem N-Methylderivat **2 b**; das N-Phenylderivat **2 c** wird dagegen schon bei der Kondensation mit Benzaldehyd gleich weiter dehydriert, und auch bereits beim Umkristallisieren aus Ligroin geht die Benzalverbindung **6 c** stets in das Cyclisierungsprodukt **3 c** über. Der Ringschluß der Benzylidenaminoverbindungen **6** zu den Isochinolinen **3** kann als 6π -elektrocyclische Reaktion mit anschließender Aromatisierung durch Dehydrierung aufgefaßt werden.

Während die Herstellung der Benzylamino-chinolone **4** über die 4-Chlorverbindungen **5** kaum Vorteile gegenüber der Direktmethode aus **1** und Benzylamin bietet, kann aus **5** und Ammoniumhydroxid die 4-Aminoverbindung **2** wesentlich schonender (durch kürzere Reaktionszeit und niedrigere Temperaturen) synthetisiert werden als mit der beschriebenen Direktmethode¹. Die Herstellung von **5** aus **1** und POCl_3 gelingt in guten Ausbeuten, jedoch nur bei den N-substituierten Chinolonen **1 b—d**; die Darstellung der N-unsubstituierten 4-Chlorverbindung **5 a** gelang nicht. Es wurde auf diese Weise stets 2,4-Dichlor-3-phenylchinolin erhalten (vgl. dazu Lit.⁵).

Die Cyclodehydrierung bei der Umsetzung von 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolonen (**1**) und Benzylammoniumchlorid verläuft nur als untergeordnete Nebenreaktion mit weniger als 10% Ausbeute an den Isochinolinen **3**. Bei der Reaktion von Benzylammoniumchlorid mit 1,3-Diphenyl-4-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2(1*H*)-on (**7**) entsteht in geringer Menge die Benzylaminoverbindung **8**. Als Hauptprodukt kann das vollständig dehydrierte Isochinolin **3c** isoliert werden. Das Auftreten einer größeren Menge der entsprechenden 4-Aminoverbindung kann nicht beobachtet werden.



Zur Abklärung der Grenzen der Reaktion von Benzylammoniumchlorid mit Phenylmalonylheterocyclen wurde als O-analoge Verbindung dieses Typs 3-Phenyl-4-hydroxycumarin (**9**) und als monocyclischer Vertreter 1,3-Dimethyl-5-phenyl-barbitursäure (**11**) mit Benzylammoniumchlorid umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß das Cumarin **9** bei 180 °C nur in geringen Ausbeuten zur Benzylaminoverbindung **10** reagiert; letztere kann natürlich in weitaus besseren Ausbeuten aus **9** und Benzylamin hergestellt werden. Erhöht man die Reaktionstemperatur, so erfolgt sowohl in inerten Lösungsmitteln wie Diphenylether als auch in der Schmelze die Bildung einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten.

**9**: R = OH**10**: R = NH-CH₂Ph**11**: R = H**12**: R = CH₂Ph

Die Barbitursäure **11** liefert dagegen mit Benzylammoniumchlorid überhaupt keine Aminoverbindung, sondern wird nur in guten Ausbeuten an der 5-Stelle zur 1,3-Dimethyl-5-benzyl-5-phenyl-barbitursäure (**12**) alkyliert.

Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat (Büchi) bzw. Metallheizblock (über 200 °C), nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 298; Massenspektren: AEI MS 20 (70 eV) und Varian MAT 111 (80 eV); ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und A 60 A (*TMS* interner Standard). Die Analysenwerte (C, H, N) sind mit den im folgenden angeführten Summenformeln für **2c**—**e**, **3a**—**e**, **4a**—**e**, **5b**—**d**, **6a**—**c**, **10** und **12** in bester Übereinstimmung.

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die 4-Amino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-one (**2**)

a) Eine Mischung von 0,01 mol des entsprechenden 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolons (**1**) und 2,0 g Benzylammoniumchlorid werden wie in Lit.⁴ beschrieben umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit heißem Chlorbenzol (ca. 100 ml) digeriert und der Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

b) 0,001 mol des entsprechenden 4-Benzylamino-3-phenyl-2-chinolons (**4**) werden in 100 ml Eisessig nach Zusatz von 0,1 g 5% Palladium auf Aktivkohle unter Rückfluß bei Normaldruck 2 h hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen wird der Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

c) 0,005 mol des entsprechenden 4-Chlor-3-phenyl-2-chinolons (**5**) werden mit 20 ml konz. Ammoniak-Lösung 12 h im Bombenrohr auf 100—130 °C erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und nacheinander mit 2 N NaOH und Xylol ausgewaschen. Nach Anreiben mit Ethanol/Wasser kristallisiert man aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

4-Amino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (**2a**)

Ausb. 72% (a), 79% (b); farblose Prismen, Schmp. 325 °C aus 2-Propanol (vgl. Lit.⁴).

4-Amino-1-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (**2b**)

Ausb. 67% (a), 72% (b), 51% (c); farblose Prismen, Schmp. 276 °C aus Ethanol⁴.

4-Amino-1,3-diphenyl-chinolin-2(1H)-on (**2c**)

Ausb. 70% (a), 75% (b), 53% (c); farblose Prismen, Schmp. 260 °C aus Ethanol. C₂₁H₁₆N₂O (312,4).

IR (KBr): 3 520 m, 3 400 m, 3 200 m, 1 655 m, 1 610 s, 1 590 s, 1 560 cm⁻¹ m.

MS: *m/e* = 313 (6), 312 (9, M⁺), 311 (6), 149 (12), 97 (12), 85 (15), 83 (17), 77 (24), 71 (21), 69 (27), 57 (46), 55 (30), 43 (100).

1-Amino-2-phenyl-6,7-dihydro-3H,5H-benzof[*ij*]chinolizin-3-on (**2d**)

Ausb. 42% (a), 81% (b), 40% (c); Schmp. 221 °C, hellgelbe Nadeln aus Chlorbenzol. C₁₆H₁₆N₂O (276,3).

IR (KBr): 3 550 m, 3 390 m, 3 290 m, 1 660 m, 1 610 s, 1 570 cm⁻¹ s.

4-Amino-7-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (**2e**)

Ausb. 71% (a), 77% (b); farblose Prismen, Schmp. 298 °C aus 2-Propanol. C₁₆H₁₄N₂O (250,3).

IR (KBr): 3 540 m, 3 400 m, 2 900 w, 1 640 s, 1 620 s, 1 600 s, 1 560 cm^{-1} m.
 ^1H NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 2,3$ (s, CH_3), 5,7 (s, br, NH_2), 6,5—7,5 (m, 7 arom. H), 7,8 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5), 11,0 (s, br, NH).
 MS: $m/e = 241$ (27), 250 (100, M^+), 249 (40).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die Isochinolino[4,3-c]chinolone 3

a) Aus den nach Methode a) hergestellten Rohaminoverbindungen **2** trennt man durch Digerieren mit heißem Chlorbenzol die Verbindungen **3** ab; nach dem Einengen des Chlorbenzol-Extrakts wird der Rückstand aus den entsprechenden Lösungsmitteln umkristallisiert.

b) 0,01 mol des entsprechenden 4-Benzylamino-chinolons **4** wird 5 min auf 250—300 °C ohne Lösungsmittel erhitzt, die erkaltete Schmelze mit 50 ml Chlorbenzol angerieben und der Chlorbenzol-Extrakt über Kieselgel (Merck Kieselgel 60) filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats wird mehrmals aus dem angegebenen Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

c) 0,002 mol der entsprechenden Benzalverbindung **6** werden 2 min auf 180—200 °C erhitzt, die erkaltete Schmelze mehrmals mit Chlorbenzol ausgezogen und nach Einengen des Extrakts zur Trockne unter Zusatz von Aktivkohle aus dem entsprechenden Alkohol umkristallisiert.

11-Phenyl-isochinolino[4,3-c]chinolin-6(5H)-on (3a)

Ausb. 6% (a), 24% (b), 47% (c); farblose Prismen, Schmp. 295 °C aus 1-Butanol. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (322,4).

IR (KBr): 3 250 w, 3 060 w, 2 900 w, 1 670 sh, 1 660 s, 1 610 w, 1 575 w, 1 550 m, 1 505 cm^{-1} w.

MS: $m/e = 323$ (2), 322 (8, M^+), 321 (9), 303 (6), 149 (24), 105 (15), 91 (24), 77 (27), 71 (36), 69 (39), 57 (66), 55 (54), 43 (100).

5-Methyl-11-phenyl-isochinolino[4,3-c]chinolin-6(5H)-on (3b)

Ausb. 3% (a), 15% (b), 39% (c); farblose bis beige Prismen, Schmp. 281 °C aus 1-Butanol. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (336,4).

IR (KBr): 3 200 w, 2 980 w, 1 660 s, 1 610 m, 1 560 m, 1 510 cm^{-1} w.

5,11-Diphenyl-isochinolino[4,3-c]chinolin-6(5H)-on (3c)

Ausb. 5% (a), 18% (b), 44% (c); gelbliche Nadeln, Schmp. 325 °C aus 1-Butanol. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (398,5).

IR (KBr): 3 500 w (br), 1 660 s, 1 615 m, 1 590 w, 1 575 w, 1 555 s, 1 505 cm^{-1} m.

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 6,9$ —8,0 (m, 12 arom. H), 8,2 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-1).

MS: $m/e = 399$ (35), 398 (100, M^+), 397 (71).

5-Phenyl-11,12-dihydro-10H,14H-benzof[ij]isochinolino[4,3-g]chinolizin-14-on (3d)

Ausb. 3% (a), 17% (b); gelbliche Prismen, Schmp. 231 °C aus Ethanol/Wasser. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ (362,4).

IR (KBr): 3 100 w, 2 960 w, 1 635 s, 1 605 m, 1 580 m, 1 560 m, 1 510 cm^{-1} w.

MS: $m/e = 363$ (3), 362 (9, M^+), 361 (2), 288 (13), 287 (42), 276 (19), 211 (16), 210 (73), 197 (22), 196 (80), 181 (25), 149 (25), 118 (22), 106 (47), 92 (82), 91 (100).

3-Methyl-11-phenyl-isochinolino[4,3-c]chinolin-6(5H)-on (3e)

Ausb. 6% (a), 23% (b); farblose Prismen, Schmp. 340 °C aus 1-Butanol. $C_{23}H_{16}N_2O$ (336,4).

IR (KBr): 3 200—2 900 br, 1 660 s, 1 610 w, 1 585 sh, 1 570 w, 1 545 cm^{-1} m.

1H NMR (CF_3CO_2H): $\delta = 2,2$ (s, CH_3), 6,7—7,6 (m, 11 arom. H), 8,1 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-1).

MS: $m/e = 337$ (10), 336 (27, M^+), 335 (30), 312 (6), 91 (30), 77 (26), 71 (21), 69 (24), 57 (45), 56 (100), 43 (62).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die 4-Benzylamino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-one 4

a) 0,01 mol des entsprechenden 4-Hydroxy-2-chinolons **1** und 10 ml Benzylamin werden 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Cyclohexan das überschüssige Benzylamin extrahiert. Nach Filtration über silikonimprägniertes Filterpapier (S + S 597 hy) zur Abtrennung der Cyclohexanschicht saugt man ab, digeriert mit 100 ml 0,5 N NaOH und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

b) 0,01 mol des entsprechenden 4-Chlor-2-chinolons **5** und 10 ml Benzylamin werden 12 h in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Verdünnen mit Wasser läßt man 2 h unter Zugabe von Cyclohexan rühren, trennt durch Phasenfiltration vom Cyclohexan, filtriert und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

4-Benzylamino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (4a)

Ausb. 65% (a); farblose Prismen, Schmp. 224 °C aus 1-Butanol. $C_{22}H_{18}N_2O$ (326,4).

IR (KBr): 3 420 m, 2 850 w, 1 665 s, 1 615 sh, 1 605 s, 1 510 m, 1 500 cm^{-1} sh.

1H NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 3,85$ (d, $J = 8$ Hz, CH_2), 6,6—6,8 (m, 13 arom. H), 8,15 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5).

MS: $m/e = 327$ (5), 326 (51, M^+), 325 (58), 247 (14), 235 (31), 234 (25), 221 (14), 220 (29), 217 (26), 206 (11), 205 (12), 190 (18), 167 (35), 155 (16), 149 (20), 115 (12), 106 (55), 92 (52), 91 (100).

4-Benzylamino-1-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (4b)

Ausb. 62% (a), 84% (b); farblose Plättchen, Schmp. 226 °C aus Ethanol. $C_{23}H_{20}N_2O$ (340,4).

IR (KBr): 3 410 m, 3 100—2 900 w, 1 645 sh, 1 620 s, 1 605 s, 1 550 s, 1 505 cm^{-1} m.

1H NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 3,5$ (s, N- CH_3), 3,9 (d, $J = 8$ Hz, CH_2), 6,3 (t, br, NH), 6,7—7,7 (13 arom. H), 8,2 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5).

MS: $m/e = 341$ (10), 340 (38, M^+), 339 (26), 251 (14), 250 (18), 234 (25), 167 (21), 149 (33), 145 (15), 125 (18), 113 (24), 111 (28), 105 (46), 99 (30), 97 (52), 91 (50), 85 (51), 77 (28), 71 (76), 69 (52), 57 (100).

4-Benzylamino-1,3-diphenyl-chinolin-2(1H)-on (4c)

Ausb. 91% (a), 88% (b); farblose Prismen, Schmp. 215 °C aus DMF/Ethanol. $C_{28}H_{22}N_2O$ (402,5).

IR (KBr): 3 510 m, 3 100—2 600 w, 1 610 s, 1 580 w, 1 530 s, 1 505 cm^{-1} m.

$^1\text{H NMR}$ ($DMSO-d_6$): $\delta = 3,7$ (d, $J = 7$ Hz, CH_2), $6,3$ (t, br, NH), $7,0$ – $7,7$ (m, 18 arom. H), $8,2$ (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5).

MS: $m/e = 403$ (2), 402 (5, M^+), 401 (4), 311 (16), 187 (21), 172 (40), 149 (26), 148 (24), 147 (76), 146 (72), 132 (50), 107 (63), 106 (67), 91 (100).

1-Benzylamino-2-phenyl-6,7-dihydro-3H,5H-benzof[ij]chinolizin-3-on (4d)

Ausb. 52% (a); gelbliche Nadeln, Schmp. 174°C aus Ethanol. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (366,5).

IR (KBr): 3430 s, 3100 – 2900 w, 1630 m, 1610 s, 1595 s, 1540 cm^{-1} s.

$^1\text{H NMR}$ ($DMSO-d_6$): $\delta = 1,8$ – $2,2$ (m, CH_2), $2,9$ (t, $J = 7$ Hz, Aryl- CH_2), $3,7$ – $4,0$ (m, N- CH_2 und Benzyl- CH_2), $6,3$ (t, $J = 7$ Hz, NH), $6,8$ – $7,4$ (m, 12 arom. H), $8,0$ (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-10).

4-Benzylamino-7-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (4e)

Ausb. 89% (a); farblose Prismen, Schmp. 225°C aus 1-Butanol. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (340,4).

IR (KBr): 3420 m, 3100 – 2900 w, 1640 sh, 1615 s, 1600 s, 1545 cm^{-1} s.

Allgemeine Herstellungsvorschrift für 4-Chlor-3-phenyl-chinolin-2(1H)-one (5)

0,01 mol des entsprechenden 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolons (**1b**–**d**) werden in 20 ml POCl_3 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf 100 g Eis gegossen, mit 2 N NaOH auf pH 4–5 gebracht und filtriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

4-Chlor-1-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (5b)

Ausb. 84%; gelbliche Prismen, Schmp. 106°C aus Ethanol/Wasser. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NOCl}$ (269,7).

IR (KBr): 3060 w, 1630 s, 1605 w, 1595 m, 1565 cm^{-1} m.

4-Chlor-1,3-diphenyl-chinolin-2(1H)-on (5c)

Ausb. 88%; farblose Prismen, Schmp. 164 – 166°C aus Ethanol/Wasser. $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NOCl}$ (331,8).

IR (KBr): 3060 w, 1650 s, 1605 m, 1590 w, 1560 cm^{-1} w.

1-Chlor-2-phenyl-6,7-dihydro-3H,5H-benzof[ij]chinolizin-3-on (5d)

Ausb. 87%; farblose Prismen, Schmp. 112°C aus Ethanol/Wasser. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NOCl}$ (285,8).

IR (KBr): 3080 – 2840 w, 1630 s, 1585 m, 1575 cm^{-1} m.

4-Benzylidenamino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (6a)

1,18 g (0,005 mol) **1a** werden mit 5 ml Benzaldehyd 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, eingengt und mit Ether angerieben. Nach dem Filtrieren wäscht man mit wenig Ether nach und erhält 1,56 g (95%) gelbe Nadeln, Schmp. 172°C aus Ligroin. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (324,4).

IR (KBr): 3100 – 2800 w, 1680 s, 1650 s, 1605 m, 1590 m, 1505 cm^{-1} m.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7,0\text{--}7,7$ (m, 13 arom. H), 8,0 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5), 8,3 (s, CH).

MS: $m/e = 325$ (1), 324 (5, M^-), 323 (4), 247 (5), 237 (5), 236 (5), 149 (11), 122 (100), 105 (92), 77 (80).

4-Benzylidenamino-1-methyl-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (6b)

0,25 g (0,001 mol) **1b** werden wie unter **6a** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet; 0,31 g (89%) gelbliche Nadeln, die bei $150\text{--}160^\circ\text{C}$ sintern, Schmp. $197\text{--}200^\circ\text{C}$, danach Wiederverfestigung und Zers. bei 252°C . $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338,4).

IR (KBr): 3 120—3 040 w, 1 690 m, 1 630 s, 1 605 m, 1 590 m, 1 565 w, 1 550 m, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ w.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3,5$ (s, CH_3), 6,9—7,6 (m, 13 arom. H), 8,1 (dd, $J = 2$ und 7 Hz, H an C-5), 8,35 (s, CH).

4-Benzylidenamino-1,3-diphenyl-chinolin-2(1H)-on (6c)

8,31 g (0,001 mol) **1c** werden mit 5 ml Benzaldehyd 1 h in Toluol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, mit Petrolether ausgefällt und das erhaltene Gemisch von **3c** und **6c** (0,25 g) aus Ether/Petrolether fraktioniert umkristallisiert; 0,09 g (22%) gelbe Nadeln, Sinterpunkt um $160\text{--}170^\circ\text{C}$, Schmp. 320°C (= Schmp. von **3c**). $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (400,5).

IR (KBr): 3 120—2 840 w, 1 685 m, 1 640 s, 1 605 m, 1 580 m, 1 545 m, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ w.

4-Benzylamino-1,3-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-2(1H)-on (8) und 3c

1,6 g (0,005 mol) 4-Hydroxy-1,3-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-chinolon (**7**) und 2,0 g Benzylammoniumchlorid werden 15 min auf 270°C erhitzt, die erkaltete Schmelze in Wasser eingetragen, filtriert und der Rückstand mit 100 ml 0,5 N NaOH digeriert. Der unlösliche Rückstand wird in Chlorbenzol gelöst und mit Cyclohexan gefällt. 0,13 g (6%) hellgelbe Prismen der Verbindung **8**; Schmp. 201°C aus Methanol/Wasser. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (406,5).

IR (KBr): 3 100 w, 1 660 s, 1 615 m, 1 555 m, 1 510 sh, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ m.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,3$ (m, 2 CH_2), 1,7 (m, 2 CH_2), 4,1 (d, $J = 7$ Hz, Benzyl- CH_2), 7,2—7,8 (m, 15 arom. H), 10,3 (d, breit, $J = 7$ Hz, NH_2).

MS: $m/e = 407$ (20), 406 (100, M^+), 405 (42).

Nach Einengen des Cyclohexan-Chlorbenzol-Filtrats und Anreiben mit Methanol isoliert man 0,95 g (46%) der Verbindung **3c**; Identität mit den nach den Methoden a)—c) gewonnenen Proben von **3c** durch Spektren und Misch-Schmp.

4-Benzylamino-3-phenyl-2H-1-benzopyran-2-on (10)

a) 2,37 g (0,01 mol) 4-Hydroxy-3-phenyl-cumarin (**9**) und 3 g Benzylammoniumchlorid werden in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, mit Ligroin verdünnt und filtriert. Der Niederschlag wird in 2 N NaOH eingetragen und nach Zusatz von 20 ml Cyclohexan 30 min gerührt, das Cyclohexan mit dem freigesetzten Benzylamin durch Phasenfiltration (S + S 597 hy) abgetrennt und der in der wäßrigen Phase befindliche Niederschlag abgesaugt; 0,6 g (18%) farblose Prismen, Schmp. 198°C aus Xylol.

b) 1,0 g **9** und 20 ml Benzylamin werden 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Benzylamin durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit wenig Ethanol angerieben. Das Rohprodukt wird mit 2 N NaOH zur Entfernung des Ausgangsproduktes behandelt und der unlösliche Rückstand (1,2 g, 87%) aus Xylol umkristallisiert; farblose Prismen, Schmp. 198—199°C. C₂₂H₁₇NO₂ (327,4).

IR (KBr): 3 440 s, 3 060 w, 1 670 s, 1 620 cm⁻¹ s.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3,5 (t, br, NH), 4,0 (d, J = 8 Hz, CH₂), 6,6—7,7 (m, 13 arom. H), 8,3 (dd, J = 2 und 7 Hz, H an C-5).

MS: m/e = 328 (10), 327 (32, M⁺), 326 (10), 239 (11), 238 (52), 237 (16), 236 (18), 165 (11), 149 (14), 122 (12), 121 (82), 119 (17), 118 (92), 106 (31), 92 (26), 91 (100).

5-Benzyl-1,3-dimethyl-5-phenyl-pyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**12**)

9,3 g (0,04 mol) 1,3-Dimethyl-5-phenyl-barbitursäure (**11**) werden mit 10 g Benzylammoniumchlorid 15 min auf 270—300°C erhitzt, mit Wasser angerieben und mit 2 N NaOH digeriert. Nach Anreiben mit Ethanol erhält man 8,5 g (67%) gelbliche Nadeln, die aus Ligroin und 2-Propanol umkristallisiert werden. Schmp. 170—172°C. C₁₉H₁₈N₂O₃ (322,4).

IR (KBr): 3 000 w, 1 760 w, 1 690 s, 1 660 m, 1 605 w, 1 590 w, 1 570 w, 1 515 w, 1 500 cm⁻¹ m.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 3,2 (s, 2 CH₃), 3,8 (s, CH₂), 7,1 (s, 5 arom. H), 7,4 (s, 5 arom. H).

MS: m/e = 323 (3), 322 (16, M⁺), 179 (3), 178 (6), 167 (4), 165 (3), 118 (9), 92 (15), 91 (100), 89 (11), 77 (8).

Literatur

- 1 IG Farbenindustrie A.G. (Erf. *Arnim K.*), D.R.P. 681 980 (1939); C.A. **36**, 2273 (1939); Chem. Zentralbl. **1939** II, 4362.
- 2 Lutz R. E., Codington J. F., Rowlett, jr., R. J., Deinet A. J., Bailey P. S., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1810 (1946); Coppola G. M., Hardtmann G., J. Heterocycl. Chem. **18**, 919 (1981); Friedländer P., Müller F., Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2009 (1887); Kawase Y., Yamaguchi S., Morita M., Uesugi T., Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1057 (1980).
- 3 Curd F. H. S., Raison C. G., Rose F. L., J. Chem. Soc. **1947**, 899.
- 4 Stadlbauer W., Kappe Th., Synthesis **1981**, 833.
- 5 Ephraim J., Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2230 (1893); Bayer A. v., Bloem F., Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2147 (1882); Buchmann F. J., Hamilton C. S., J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1332 (1942).