

Chinolizine und Indolizine, XIV¹
Umlagerungen von Heterocyclen, X²
Ringumwandlungen von 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolizinonen

Thomas Kappe* und Yendra Linnau

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

(Eingegangen 27. Oktober 1982. Angenommen 25. November 1982)

*Quinolizines and Indolizines, XIV¹. Rearrangement Reactions of Heterocycles,
X². Ringtransformations of 1-Acyl-2-hydroxy-4-quinolizinones*

By heating with ammonia or aniline 1-acyl-2-hydroxy-4-quinolizinones (**1a-e**) are transformed to 4-hydroxy-5-(2-pyridyl)-2-pyridones (**3a-f**), with **4a-d** as minor sideproducts. The structure of the rearranged compound **3f** was established by an independent synthesis starting with **6** and **7**. The reaction of **1a, d** with ethyl β -aminocrotonate (β -ACE) yields pyrono-quinolizinones **8a, b** and pyronopyridones **9a, b** as byproducts; the latter are obtained in high yield by reaction of **3a, d** with β -ACE. The ringtransformation reaction cannot be extended to 1-methoxycarbonyl-quinolizinones, such as **10**; in this case 2-amino-4-quinolizinone **11** is the main product of the reaction with ammonia.

(Keywords: Ethyl β -aminocrotonate; 4-Hydroxy-2-pyridones; 2-Pyrones)

Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen³ zur Struktur von „Wollenberg-Verbindungen“ war auch die Umsetzung von 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolizinonen (**1**) mit β -Aminocrotonsäureester (β -ACE) von Interesse. Hierbei machten wir die Beobachtung, daß neben dem erwarteten Pyrono-chinolizinon **8** eine weitere Verbindung **9** entsteht, die sich auf Grund der Elementaranalyse vom Pyrono-chinolizinon rein formal dadurch unterscheidet, daß ein O-Atom durch eine NH-Gruppe ersetzt ist. Offensichtlich beteiligt sich der bei der Umsetzung mit β -ACE freigesetzte Ammoniak zum Teil an der Reaktion. Nun ist es aber interessant festzustellen, daß das Pyrono-chinolizinon **8** nicht mehr mit

Ammoniak reagiert. Außerdem zeigen die Spektren der neuen, stickstoffreicheren Substanz, daß die NH-Gruppe in **8** nicht unter Erhaltung des kondensierten tricyclischen Systems eingebaut sein kann, sondern eine Umlagerung des ganzen Systems stattgefunden haben muß. Dies legte den Schluß nahe, daß der freiwerdende Ammoniak mit einem Teil der Ausgangssubstanz bereits vor der Kondensation mit β -ACE reagiert haben muß. Wir haben deshalb zunächst die Reaktion der 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolinone (**1 a-e**) mit Ammoniak allein untersucht.

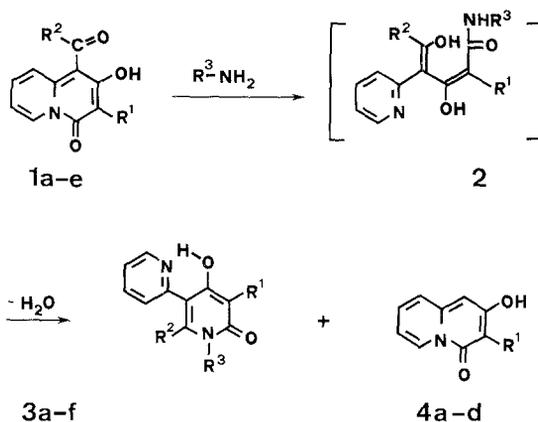
Ergebnisse und Diskussion

Am günstigsten erweist sich die Umsetzung der 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolinone (**1**)¹ mit konz. wäßrigem Ammoniak bei 135–140 °C im Bombenrohr oder Autoklaven. Bei dieser Reaktionstemperatur ist nach ca. 3 Stunden das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt. Versuche, im offenen Gefäß zu arbeiten und gasf. NH₃ in die Lösung von **1 a-e** in verschiedenen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur einzuleiten, liefern schlechtere Ausbeuten. Ein ähnliches Ergebnis wie die Umsetzung mit Ammoniak bringt auch die Reaktion von **1 c** mit Anilin. In diesem Fall genügt es, die beiden Komponenten für 30 Minuten auf 170–175 °C zu erhitzen, um das N-Phenyl-4-hydroxy-2-pyridon **3 f** in ca. 80% Ausbeute zu gewinnen.

In der Hauptsache entstehen bei diesen Reaktionen zwei Produkte (**3 a-f** und **4 a-d**). Beide sind in Alkalien löslich. Eine Trennung gelingt aber auf Grund der Löslichkeit der einen Komponente (**3**, welche auch das Hauptprodukt der Reaktion darstellt) in verd. Mineralsäuren. Nach Entfernen von **4** lassen sich die Verbindungen **3** durch Abstumpfen der Säure bis auf *pH* 5 wieder ausfällen.

Die Struktur des säureunlöslichen Nebenproduktes, welches oft nur in Spuren auftritt, mitunter jedoch in Ausbeuten bis zu 18% d. Th. entsteht (s. Tabelle 1), konnte sehr schnell geklärt werden, da es sich hierbei um die bereits bekannten^{1, 4} entacylierten Verbindungen **4 a-d** handelt.

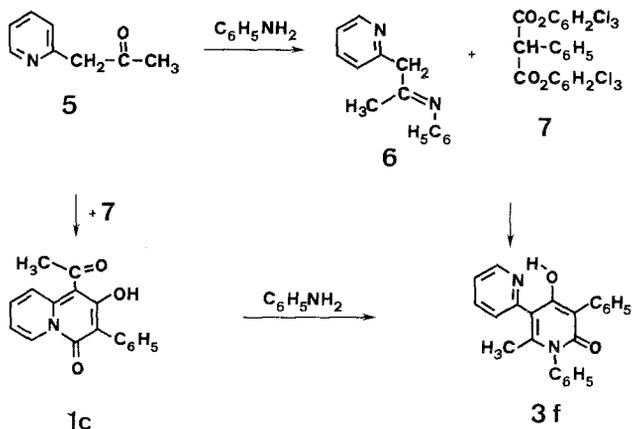
Die als Hauptprodukte anfallenden Substanzen erweisen sich auf Grund der IR- und NMR-Spektren sowie der noch zu besprechenden chemischen Beweise als 4-Hydroxy-5-(2-pyridyl)-2-pyridone **3 a-e**. Ihre Bildung erklärt sich sehr einfach dadurch, daß im ersten Schritt eine Umamidierung des cyclischen Amids **1** mit Ammoniak oder Anilin unter Bildung eines offenkettigen β , δ -Diketocarbonsäureamids **2** erfolgt. Durch Wasserabspaltung zwischen der Amidgruppe und der (endolisierten) Ketogruppe in δ -Stellung entsteht das 4-Hydroxy-2-pyridon **3**.

Tabelle 1. *R*-Schlüssel der Verbindungen 1–4 und Ausbeuten an 3a–f und 4a–d

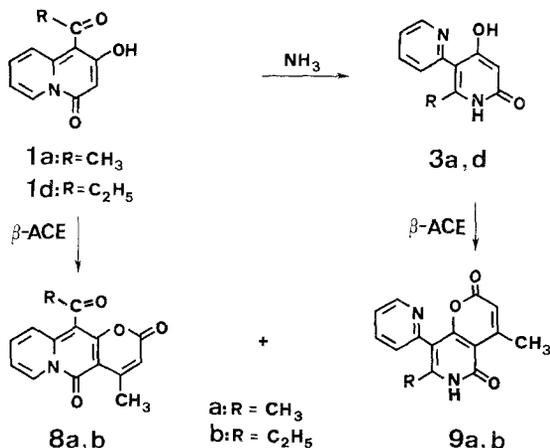
1-4	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²	<i>R</i> ³	Ausbeuten [%]			
				Pyridon		Chinolizinon	
a	H	CH ₃	H	3 a	31	4 a	1
b	C ₂ H ₅	CH ₃	H	3 b	35	4 b	18
c	C ₆ H ₅	CH ₃	H	3 c	55	4 c	4
d	H	C ₂ H ₅	H	3 d	23	4 a	1
e	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	3 e	74	4 d	12
f	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	3 f	79	4 c	1

Für die Entstehung der entacylierten 2-Hydroxy-4-chinolizinone **4** als Nebenprodukte kann man einen der Säurespaltung von β -Dicarbonylverbindungen analogen Mechanismus annehmen. Solche Spaltungen verlaufen nach *Henecka*⁵ mit wäßrigem Ammoniak oft schon bei niedriger Temperatur. Gaschromatographisch läßt sich nachweisen, daß die Acetylgruppe als Acetamid abgespalten wird.

Zur Erhärtung der Struktur der 4-Hydroxy-2-pyridone **3** schien eine unabhängige Synthese des N-Phenylderivates **3 f** am geeignetsten. Nach *Ziegler*⁶ reagieren Azomethine mit einer α -ständigen CH₃- oder CH₂-Gruppe mit Malonylchloriden oder reaktiven Malonestern zu 4-Hydroxy-2-pyridonen. Wir haben deshalb aus 2-Pyridylaceton (**5**) auf die übliche Weise das Anil **6** (Sdp., 0,1 mm, 157–158 °C) hergestellt und dieses mit Phenylmalonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**7**) bei 190–200 °C kondensiert. Dabei entsteht **3 f** in ca. 60 % Ausbeute.

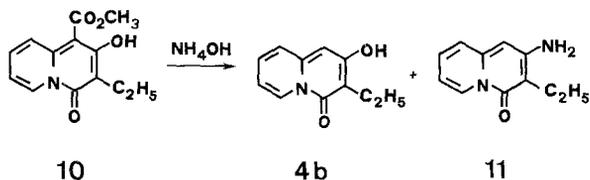


Nachdem so die Struktur des 4-Hydroxy-2-pyridons **3** eindeutig geklärt ist, ergibt sich auch die Struktur des in der Einleitung erwähnten Nebenproduktes aus 1-Acetyl-2-hydroxy-4-chinolinon **1a** mit β -Aminocrotonsäureester. Nach früheren Untersuchungen⁷ reagieren 4-Hydroxy-2-pyridone mit β -ACE bei 180–200 °C zu Derivaten des 2,5-Dioxo-5,6-dihydro-2H-pyrano[3,2-c]pyridins. Tatsächlich reagieren die Hydroxy-2-pyridone **3a** und **d** mit β -ACE bei 180–190 °C unter Verlust von Ammoniak und Ethanol zu den Pyrono-pyridonen **9a** und **9b**, welche mit den als Nebenprodukten bei der Reaktion von **1a** und **1d** mit β -ACE erhaltenen Substanzen identisch sind.



Auf das Ausbleiben der Umlagerungsreaktion bei der Einwirkung von NH_3 auf die Pyrono-chinolizinone **8 a, b** ist bereits eingangs hingewiesen worden. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Erfolg der Reaktion an das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in 2-Stellung gebunden ist. Tatsächlich erhält man bei der Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf 1-Acetyl-4-chinolizinon⁸ unter den üblichen Bedingungen (3 Stunden, 140°C) dieses in über 90% Ausbeute unverändert zurück. Auch der Methylether von **1 b**, 1-Acetyl-3-ethyl-2-methoxy-4-chinolizinon¹, ist mit Ammoniak nicht im gewünschten Sinne zur Reaktion zu bringen. Auch die Acylgruppe in 1-Stellung des Moleküls übt einen bemerkenswerten Einfluß auf die Umamidierungsfähigkeit des Chinolizinons aus. Selbst 16stündiges Erhitzen von 2-Hydroxy-1,3-diphenyl-4-chinolizinon⁴ mit konz. Ammoniak auf 150°C führt nicht zu einem ringgeöffneten oder abgebauten Produkt.

Mit 2-Hydroxy-4-chinolizinon-1-carbonsäureester, wie z. B. dem 1-Methoxy-carbonylderivat **10**, erwarteten wir jedoch, mit Ammoniak nach dem gleichen Mechanismus eine Umlagerung erreichen zu können. Aus **10** hätte so ein 3-Ethyl-5-(2-pyridyl)-4-oxo-glutarimid („Acetondicarbonsäure-imid“) entstehen sollen.



Tatsächlich erhält man aber in 20% Ausbeute das 3-Ethyl-2-hydroxy-4-chinolizinon **4 b**, welches durch Verseifung und Decarboxylierung aus **10** entstanden ist, und als Hauptprodukt (40% d. Th.) eine Verbindung, die auf Grund der Elementaranalyse und der Spektren das 2-Amino-3-ethyl-4-chinolizinon (**11**) ist. Die Bildung von **11** läßt sich nur durch nucleophile Substitution der OH-Gruppe in **10** und anschließende Verseifung und Decarboxylierung erklären⁹.

Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat (Büchi) bzw. Metallheizblock (über 200°C), korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; $^1\text{H-NMR}$: Varian A-60 A (*TMS* interner Standard).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolizinonen (1) mit Ammoniak zu Derivaten des 4-Hydroxy-2-pyridons (3a–e)

10 mmol **1** werden in 25–50 ml konz. Ammoniak gelöst, in ein Bombenrohr gefüllt und 3 h auf 135–140 °C erhitzt. Der Ammoniak wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückgebliebene Kristallbrei in 1 N HCl digeriert, wobei Derivate des 2-Hydroxy-4-chinolizinons (**4**)^{1,4} ungelöst bleiben (und durch Filtration entfernt werden), während **3a–e** in Lösung gehen. Durch Abstumpfen des Filtrats mit einer Sodalösung bis pH 5–6 fallen **3a–e** aus. IR-Spektren s. Tab. 2.

Tabelle 2. IR-Spektroskopische Daten der 4-Hydroxy-2-pyridone **3a–f** und **9a, b**

Nr.	C = O 2-Pyridon	Assoz. OH—C=O NH—C=O	NH ^a	weitere Banden bis 1500 cm ⁻¹		
3a	1660 s	1595 s	2920 m	1640 sh,	1565 w,	1540 sh
3b	1630 s	1585 s	2920 m	1640 sh,	1560 sh,	1540 sh
3c	1640 s	1585 s	2920 m		1570 w,	
3d	1640 s	1585 s	2960 m		1560 sh,	1540 sh
3e	1630 s	1575 s	2900 m		1560 sh,	1540 sh
3f	1640 s	—	—	1590 m,	1560 w,	1530 m
9a	1670 s	—	2920 m	1610 w,	1580 m,	1545 s
	1740 s ^b					
9b	1660 s	—	2900 m	1610 w,		
	1750 s ^b					

^a Mittlere Intensität und breit.

^b C = O des 2-Pyrons.

4-Hydroxy-6-methyl-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3a)

Ausb. 31%, farbl. Plättchen aus DMF, zersetzt sich ab 300 °C ohne zu schmelzen.

C₁₁H₁₀N₂O₂ (202,2). Ber. C 65,33 H 4,99 N 13,86.
Gef. C 65,36 H 4,76 N 13,85.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 2,3 (s, CH₃), 6,7 (s, H-3), Pyridin-H: 7,8–8,15 (m, H-4, H-5), 8,5 (dd, J = 8 und 1,5 Hz, H-6).

3-Ethyl-4-hydroxy-6-methyl-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3b)

Ausb. 35%, farbl. Prismen aus Methanol, Schmp. 256–257 °C (Zers.).

C₁₃H₁₄N₂O₂ (230,2). Ber. C 67,80 H 6,13 N 12,17.
Gef. C 67,49 H 5,94 N 12,18.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 1,3 (t, J = 7 Hz, CH₃), 2,3 (s, CH₃), 2,9 (q, J = 7 Hz, CH₂); Pyridin-H: 8,15–8,45 (m, H-4, H-5), 8,8 (dd, J = 8 und 1,5 Hz, H-3), 9,0 (dd, J = 8 und 1,5 Hz, H-6).

4-Hydroxy-6-methyl-3-phenyl-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3c)

Ausb. 55%, farbl. Nadeln aus viel 1-Butanol, zersetzt sich ab 290 °C ohne zu schmelzen.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278,3). Ber. C 73,37 H 5,06 N 10,07.
Gef. C 73,44 H 4,89 N 10,15.

6-Ethyl-4-hydroxy-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3d)

Ausb. 23%, farbl. Plättchen aus DMF, zersetzt sich ab 295 °C ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,2). Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96.
Gef. C 66,46 H 5,59 N 13,10.

1H -NMR (CF_3CO_2H): $\delta = 1,1$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 2,6 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 6,7 (s, H-3); Pyridin-H: 7,9–8,2 (m, H-4, H-5), 8,4 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-3), 8,8 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-6).

6-Ethyl-3-benzyl-4-hydroxy-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3e)

Ausb. 74%, farbl. Prismen aus Methanol, Schmp. 213–214 °C.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306,4). Ber. C 74,48 H 5,92 N 9,15.
Gef. C 74,06 H 5,65 N 9,17.

6-Methyl-4-hydroxy-1,3-diphenyl-5-(2-pyridyl)-2-pyridon (3f)

a) Aus **1c** und Anilin: 2,8 g (10 mmol) **1c** und 1,02 g (11 mmol) Anilin werden bei 170–175 °C 30 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Ether digeriert und aus 1-Butanol (farbl. grobe Prismen) oder aus Xylol (farb. Nadeln) umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (79%), Schmp. 232–233 °C (leichte Zers).

$C_{23}H_{18}N_2O_2$ (354,4). Ber. C 77,94 H 5,12 N 7,91.
Gef. C 77,63 H 4,72 N 7,72.

b) Aus 2-Pyridylaceton-anil (**6**) und **7**: Man gewinnt **6** zunächst auf die übliche Weise durch 90 min Erhitzen von äquimolaren Mengen 2-Pyridylaceton (**5**) und Anilin mit katalyt. Mengen $TosOH$ und Xylol als Wasser-schlepper. Ausb. 87% d. Th., Sdp. (0,1 mm) = 156–158 °C.

Äquimolare Mengen von **6** und Phenylmalonester **7** werden bei 190–200 °C 30 min erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Ether behandelt. Den Niederschlag digeriert man mit 1 N HCl, unlösliche Bestandteile werden abfiltriert und durch Abstumpfen des Filtrats mit Sodalösung auf pH 5–6 fällt man **3f** aus. Durch Wiederauflösen der Kristalle in 1 N NaOH und Wiederausfällen mit Essigsäure (bis pH 5–6) erhält man **3f** rein. Ausb. 58%, Schmp., Mschmp. sowie IR-Spektren (s. Tab. 2) sind mit dem nach der voranstehend beschriebenen Methode erhaltenen Produkt identisch.

1H -NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 2,0$ (s, CH_3), 7,2–8,0 (m, 10 H der Phenylgruppen und 3-Pyridin-H), 8,8 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, 6-Pyridin-H).

Umsetzung der 1-Acyl-2-hydroxy-4-chinolizinone 1a und 1d mit β -Aminocroton-säureethylester (β -ACE)

10 mmol **1a** bzw. **1d** und 20 mmol β -ACE werden in 6 ml heißem Nitrobenzol gelöst und 15 min auf 180–190 °C erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von Cyclohexan wird die Masse abfiltriert. Durch mehrmalige Auf-

schlammung des Reaktionsgemisches in heißem Brombenzol wird **8a** von **9a** bzw. **8b** von **9b** getrennt. **9a** und **9b** sind unlösl. in Brombenzol. **8a** und **8b** gewinnt man wieder durch Einengen oder Zusatz von P. E. zum Filtrat.

Die Trennung kann man auch mit einer chromatographischen Säule durchführen: Säulenfüllung: Al_2O_3 Stufe I (neutral) „Woelm“, Höhe 10 cm, Durchmesser 3,5 cm. Die Pyronochinolizinone **8a** bzw. **8b** werden mit einem Gemisch aus 250 ml Benzol und 500 ml CHCl_3 eluiert. **9a** bzw. **9b** verbleiben am Start der Säule und werden durch Soxhlet-Extraktion mit CHCl_3 vom Al_2O_3 eluiert.

11-Acetyl-4-methyl-2,5-dioxo-2H,5H-pyranol[2,3-b]chinolizin (8a)

Ausb. 37%, gelbe Nadeln aus 1-Butanol, Schmp. 269—270 °C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (269,3). Ber. C 66,91 H 4,12 N 5,20.
Gef. C 67,23 H 4,21 N 4,82.

IR (KBr): 1740 s (2-Pyron), 1690 m (Acetyl), 1670 s (4-Chinolizinon), 1630 m (C = C), 1600 w, 1560 m, 1515 cm^{-1} sh.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2,2$ (d, $J = 1$ Hz, CH_3), 2,25 (s, CH_3), 5,7 (d, $J = 1$ Hz, H-3), 6,75 und 7,2 (m, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-8 und H-9), 7,7 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-10), 8,8 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-7).

4-Methyl-2,5-dioxo-11-propionyl-2H,5H-pyranol[2,3-b] chinolizin (8b)

Ausb. 45%, gelbe Nadeln aus 1-Butanol, Schmp. 221—222 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (283,3). Ber. C 67,83 H 4,63 N 4,95.
Gef. C 67,82 H 4,58 N 5,04.

IR (KBr): 1740 s (2-Pyron), 1690 s (Propionyl), 1665 s (4-Chinolizinon), 1625 m (C = C), 1600 w, 1560 m, 1510 cm^{-1} sh.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 1,0$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 2,55 (s, CH_3), 2,9 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 6,0 (s, H-3), 7,0—7,4 (m, H-8 und H-9), 7,6 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-10), 9,0 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-7).

4,7-Dimethyl-2,5-dioxo-8-(2-pyridyl)-5,6-dihydro-2H-pyranol[3,2-c]pyridin (9a)

Ausb. 11%, farbl. Nadeln aus 1-Butanol, zersetzt sich bei 335—340 °C ohne zu schmelzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (268,3). Ber. C 67,15 H 4,51 N 10,45.
Gef. C 66,96 H 4,41 N 10,67.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2,0$ und 2,3 (s, 2 CH_3), 5,9 (s, H-3), 7,6—8,3 (m, 3 Pyridin-H), 8,5 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, Pyridin-H 6).

7-Ethyl-4-methyl-2,5-dioxo-8-(2-pyridyl)-5,6-dihydro-2H-pyranol[3,2-c]pyridin (9b)

Ausb. 19%, farbl. Prismen aus viel 1-Butanol, zersetzt sich bei 330—335 °C ohne zu schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (282,3). Ber. C 68,07 H 5,00 N 9,93.
Gef. C 68,17 H 5,22 N 9,98.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 0,9$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 2,3 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 2,4 (s, CH_3), 6,0 (s, H-3), 7,65—8,4 (m, 3-Pyridin H), 8,6 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz, Pyridin-H 6).

Darstellung von 9a und 9b durch Umsetzung von 3a bzw. 3d mit β -ACE

1 mmol **3a** (0,2 g) oder **3d** (0,22 g) wird in 4 ml siedendem Nitrobenzol gelöst und 2 mmol (0,26 g) β -ACE portionsweise zugeben. Reaktionsdauer: 15–20 min; Reaktionstemperatur: 210 °C.

Ausb. **9a**: 0,25 g (94 %). Ausb. **9b**: 0,26 g (92 %). Beide Substanzen sind identisch mit den Produkten aus dem voranstehend beschriebenen Versuch.

2-Amino-3-ethyl-4-chinolizinon (11)

2,5 g (10 mmol) 3-Ethyl-2-hydroxy-4-chinolizinon-1-carbonsäuremethylester (**10**)⁴ wird in 50 ml konz. Ammoniak suspendiert und in einem Bombenrohr 4 h auf 150 °C erhitzt. Die flüssigen Reaktionsstoffe werden im Rotationsverdampfer entfernt, und die zurückgebliebenen Substanzen digeriert man mit einer 5 % Sodalösung. Nach einigen Stunden bei 50 °C geht **4b** in Lösung, **11** bleibt ungelöst. Ausb. 0,91 g (48 %) **11**, schwach bräunliche Prismen aus Toluol, Schmp. 174–175 °C.

$C_{11}H_{12}N_2O$ (188,2). Ber. C 70,19 H 6,43 N 14,88.

Gef. C 69,94 H 6,40 N 15,12.

IR (KBr): 3 380–3 340, 3 210 (NH₂-stretching), 1 670 sh (C = O), 1 635 m (C = C), 1600 cm⁻¹ (NH₂-binding).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,2 (t, J = 7 Hz, CH₃), 2,7 (q, J = 7 Hz, CH₂), 4,3 (s, NH₂), 6,0 (s, H-1), 6,5–7,3 (m, H-7, H-8, H-9), 8,8 (dd, J = 7 und 1,5 Hz, H-6).

Literatur

- ¹ XIII. Mitteilung: *Kappe Th., Linnau Y.*, Monatsh. Chem. **114**, 349 (1983).
- ² IX. Mitteilung: *Kappe Th., Ravai Y., Stadlbauer W.*, Monatsh. Chem. **114**, 227 (1983).
- ³ *Kappe Th., Linnau Y.*, Liebigs Ann. Chem. **761**, 25 (1972).
- ⁴ *Kappe Th.*, Monatsh. Chem. **98**, 874 (1967).
- ⁵ *Henecka H.*, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, S. 135. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1950.
- ⁶ *Ziegler E., Kleineberg G.*, Monatsh. Chem. **96**, 1360 (1965); *Ziegler E., Beleggratis K.*, Monatsh. Chem. **98**, 219 u. 221 (1967); *Kappe Th., Chirazi M. A. A., Stelzel P., Ziegler E.*, Monatsh. Chem. **103**, 586 (1972).
- ⁷ *Kappe Th., Baxevanidis G., Ziegler E.*, Monatsh. Chem. **102**, 1392 (1971); näheres über diese Variante der *Pechmann*-Kondensation siehe bei: *Kappe Th., Mayer C.*, Synthesis **1981**, 524.
- ⁸ *Thyagarajan B. S., Gopalakrishnan P. V.*, Tetrahedron **23**, 3851 (1967).
- ⁹ Zur Aminierung von ähnlichen Systemen vgl.: *Stadlbauer W., Kappe Th.*, Synthesis **1981**, 833 (1981); Monatsh. Chem. **113**, 751 (1982) und dort zit. Lit.