

Untersuchungen zur 6-Hydroxyindol-Bildung bei der Nenitzescu-Reaktion, 5. Mitt.¹⁾: Cyclisierung von C-(Chinonylalkyl)-enaminon-Derivaten, I

Uwe Kuckländer und Uta Lessel (geb. Meyer)

Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

Wolfgang Poll

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

Eingegangen am 2. März 1993

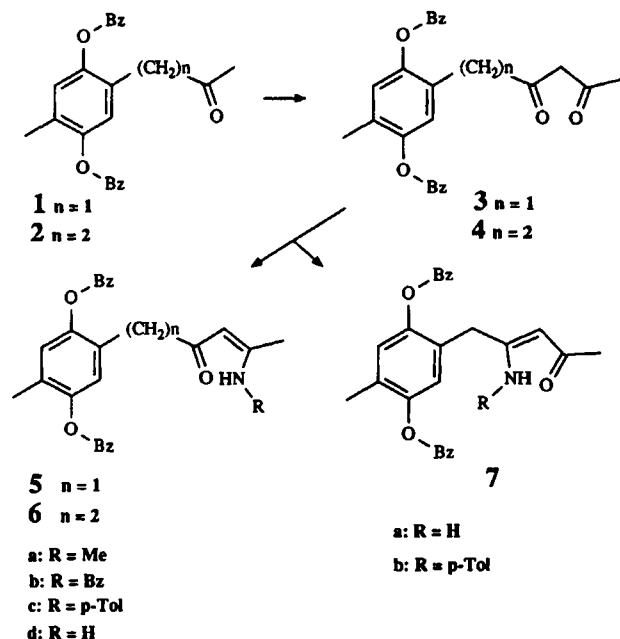
Die labilen Chinonylalkylenaminone **10a-c** und **11a-c** werden synthetisiert und zu den Produkten **17**, **21** und **22a-c** cyclisiert. In Lösung erfahren die Tricyclen **22a-c** Ringöffnung zu den Spiroverbindungen **19a-c** und **20a-c**. Die Struktur von **22a** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Semiempirische quantenchemische Rechnungen sowie *Pearsons* Konzept der harten und weichen Säuren und Basen werden für die Erklärung der beobachteten Reaktionen herangezogen.

Investigations on the Formation of 6-Hydroxyindole in the Nenitzescu-Reaction V¹⁾: Cyclization of C-(Quinonylalkyl)enaminone Derivatives, I

The labile quinonylalkylenaminones **10a-c** and **11a-c** are synthesized and cyclized to the products **17**, **21** and **22a-c**. In solution the tricyclic systems **22a-c** react to spirocompounds **19a-c** and **20a-c**. The structure of **22a** is confirmed by X-ray analysis. Semiempiric quantum chemical calculations and *Pearson's* concept of hard and soft acids and bases are used to explain the observed reactions.

Die Regioselektivität der Reaktion zwischen Chinon und Enaminon wurde mit Hilfe von Modellsubstanzen untersucht^{1,2)}. In der vorliegenden Arbeit sollte die Struktur der Cyclisierungsprodukte von Chinonylalkylenaminonen des Typs **10** und **11** Aufschluß geben über die Reaktivität der verschiedenen elektrophilen und nucleophilen Zentren.

Darstellung der Chinonylalkylenaminone



Die Synthese der Modellsubstanzen erfolgte aus den Ketonen **1** und **2**^{3,4)}, die sich durch *Claisen*-Kondensation mit

Ethylacetat zu den Dicarbonylverbindungen **3** bzw. **4** umsetzen lassen. Diese liegen nach ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Untersuchungen in [D₆]Benzol oder CDCl₃ in der Enol-Form, in [D₆]DMSO zu 40-50% in der Diketo-Form vor.

Bei der Reaktion der Diketone **3** und **4** mit Methylamin, Benzylamin und *p*-Toluidin entstehen jeweils die Enaminone **5a-c** und **6a-c** als Hauptprodukte.

Die Struktur **5** bzw. **6** dieser Verbindungen läßt sich von der möglicher stellungsisomerer β -Ketoenamine **7** mit Hilfe von ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden. Hier können die Methylen- und Methylgruppen in Nachbarschaft zur Carbonyl- bzw. Enaminfunktion anhand der Entschirmung durch die Carbonylgruppe unterschieden werden (Tab. 1).

Tab. 1: Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten der Enaminoketone **5**, **6** und **7** (δ (ppm), CDCl₃)

Nr.	R	$\text{CH}_2\text{-C=}$	$\text{-CH}_2\text{-C=}$
5a	CH ₃	18.6	43.0
5b	Bz	19.0	43.3
5c	p-Tol	19.8	43.4
5d	H	22.0	43.5
6a	CH ₃	18.6	42.3
6b	Bz	18.9	42.5
6c	p-Tol	19.8	42.6
7a	H	29.3	36.7
7b	p-Tol	29.3	32.6

Zudem erfahren die Signale der an die Enaminstruktur geknüpften Methylgruppen bei den Verbindungen **5a-c** und **6a-c** in Analogie zu ähnli-

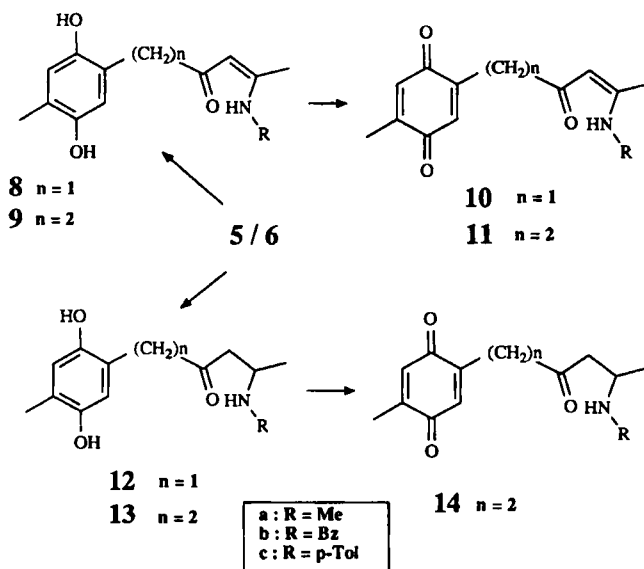
chen Substanzen⁵⁾ im ^1H -NMR-Spektrum beim Wechsel von CDCl_3 zu C_6D_6 als Lösungsmittel eine Hochfeld-Verschiebung (Tab. 2) durch ASIS (aromatic-solvent-induced-shifts)^{6,7)}.

Tab. 2: Chemische Verschiebungen (δ (ppm)) der endständigen Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum der isomeren Enaminone **5**, **6** und **7**.

Nr.	CDCl_3	C_6D_6	$\Delta\delta$
5a	1.83	1.20	0.63
5b	1.84	1.39	0.45
5c	1.88	1.52	0.36
5d	1.81	1.16	0.65
6a	1.88	1.23	0.65
6b	1.89	1.32	0.57
6c	1.90	1.54	0.36
7a	2.01	1.95	0.06
7b	2.00	2.00	0.00

Diese Strukturzuordnung wird durch den Vergleich der spektroskopischen Daten eines Gemisches der Stellungsisomeren **5d** und **7a** sowie der als Nebenprodukt isolierten Verbindung **7b** bestätigt.

Die Enaminone **5** bzw. **6a-c** lassen sich durch Hydrogenolyse in die Hydrochinone **8** bzw. **9a-c** überführen, die mit Ag_2O zu den Chinonylalkylenaminonen **10** und **11a-c** oxidiert werden können. Längere Hydrierung von **5/6** bei Raumtemp. und Normaldruck führt überraschenderweise zu den im Enaminon-Teil reduzierten β -Aminoketonen **12c** und **13c**; letzteres wurde nur als Chinon **14c** isoliert.



Spektroskopische Eigenschaften der Chinone **10** bzw. **11**

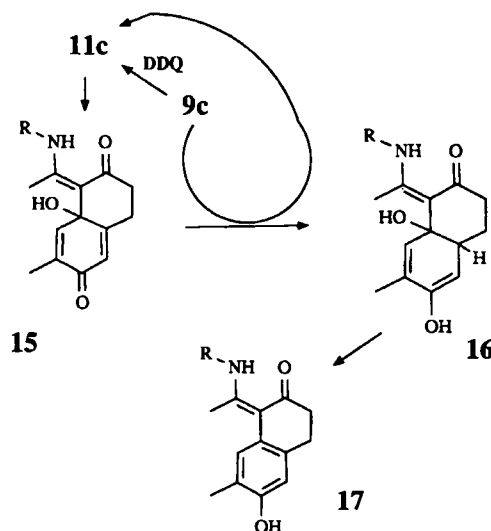
Daß es sich bei den isolierten Oxidationsprodukten von **8/9** um die offenkettigen Chinonylalkylenaminone **10** bzw. **11a-c** handelt, läßt sich mit Hilfe der ^1H -NMR-Daten belegen. Typisch ist eine allylische Kopp-

lung zwischen dem olefinischen Proton 6-H (q ; $\delta = 6.6$ ppm) im Chinon-Teil und der Methylgruppe (d bei 2.0 ppm, $J = 1.5$ Hz) in 5-Stellung. Bei den Chinonylmethyl-enaminonen **10** koppelt das Proton 3-H mit der Methylenbrücke ($J = 0.8$ -1.1 Hz). Die Struktur der Chinonylethyl-enaminone **11** wird zusätzlich durch gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt. Hier sind zwei Singulets und zwei Dubletts zwischen 130 und 150 ppm für C-2, C-5 und C-3, C-6 und ein Dublett für das Enamin- β -C-Atom bei 95 ppm beweisend.

Cyclisierung der Chinonylalkylenaminone

Die äußerst instabilen Chinonylmethyl-enaminone **10** ließen sich nicht zu definierten Substanzen umsetzen. Zeitabhängig aufgenommene ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 zeigen für das *N*-Methyl-Derivat **10a**, daß unter Konzentrationsabnahme eine Umwandlung in das Hydrochinon **8a** erfolgt. Das spricht ebenso wie der beobachtete schwarze Niederschlag für eine autoxidative Polymerisation.

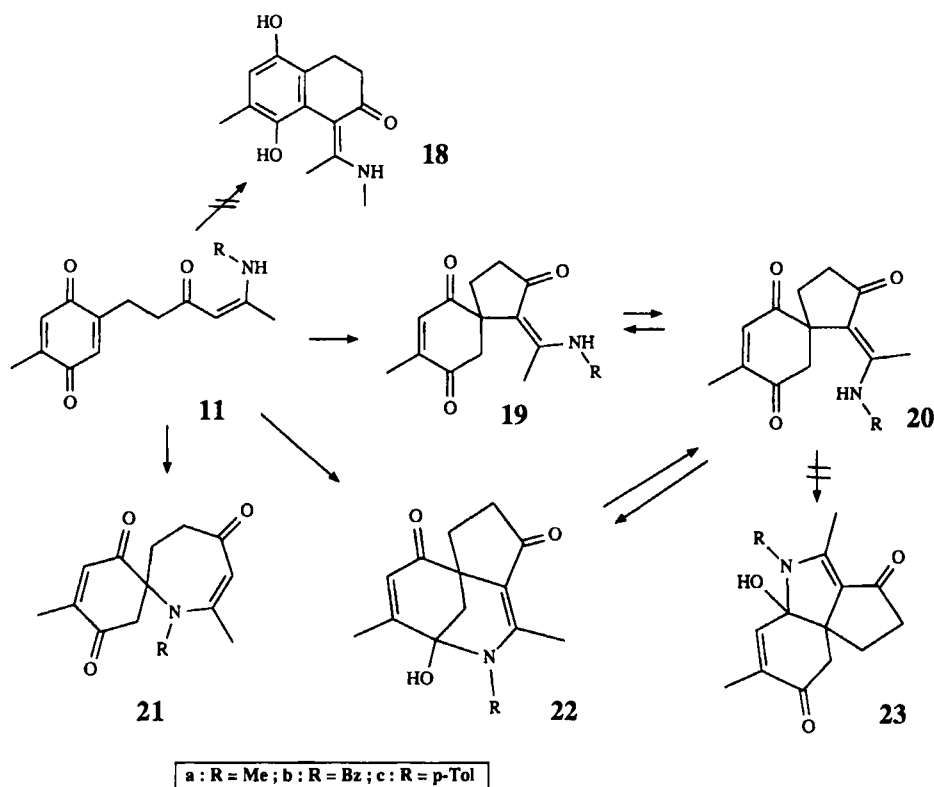
Versetzt man das Hydrochinon **9c** in Eisessig mit katalytischen Mengen 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinone (DDQ), so bilden sich mehrere Produkte. In geringer Ausb. konnte eine oxidationsempfindliche Substanz isoliert werden, deren spektrale Daten mit der Struktur des Tetralons **17** im Einklang stehen.



Die Umsetzung der Chinonylethyl-enaminone **11a-c** in Eisessig verläuft uneinheitlich, es ließen sich keine definierten Produkte isolieren.

In Ethanol entstehen nach dc Untersuchungen jeweils drei Produkte. Aus dem Ansatz des Chinons **11a** konnten so geringe Mengen des Spirocyclus **21a** abgetrennt werden.

Nach etwa einwöchigem Stehen der Chinone **11a-c** in Ethanol bei Raumtemp. fallen die cyclisierten Hauptprodukte **22a-c** kristallin aus. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des gelösten Tricyclus **22c** zeigen ein Gemisch von **22c** und dem Spirocyclus **19c** an. Nach 24 h ist eine vollständige Ringöffnung zum Spiran **19c** erfolgt. **22a** bzw. **b** gehen nach mehrtägigem Stehen in CDCl_3 teilweise in Lösung, die ^1H -NMR-Spektren zeigen dann Signale für die ringoffenen Spiroverbindungen **19a** bzw. **b**.



Durch eine Röntgenstrukturanalyse des Cyclisierungsproduktes von **11a** läßt sich eindeutig belegen, daß in kristallinem Zustand der verbrückte Tricyclus **22a** vorliegt. Somit kann die alternative Struktur **23** ausgeschlossen werden.

Die aus den Spektren des Gemisches von **19c** und **22c** gewonnenen Daten bestätigen die verbrückte Azocin-Struktur **22c**.

Molekül- und Kristallstruktur von **22a**

Aufgrund der Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 und Tab. 3) ergibt sich als Grundkörper von **22a** ein methylenüberbrücktes Azocin mit einem anelierten Cyclopentanring.

Erwartungsgemäß erscheinen die formalen Einfachbindungen C5-C6 und C9-C9a etwas verkürzt aufgrund der Konjugation C4-C5-C6-O6 bzw. C1-C9a-C9-O9 (Tab. 4). Die drastische Verkürzung der Einfachbindung C1-N2 läßt sich mit der optimal konjugierten Enaminon-Struktur erklären; die Atome O9-C9-C9a-C1-N2 sind dabei innerhalb von 0.06 Å planar angeordnet.

Deutliche Deformationen von Bindungswinkeln treten hauptsächlich im gespannten Cyclopentanring auf, dessen Konformation am ehesten der eines Briefumschlages mit C7 als Spitze gleicht. Der Azocin-Ring setzt sich zusammen aus den beiden annähernd planaren Halbringen C6a-C9a-C1-N2-C3 (maximale Abweichung von der Planarität 0.03 Å) und C6a-C6-C5-C4-C3 (maximale Abweichung 0.04 Å), die einen Winkel von 106° miteinander einschließen.

Im Kristall sind die einzelnen Moleküle über mittelstarke intermolekulare Wasserstoffbrücken des Typs O3-H(O)···O9' entlang [001] zu "unendlichen" Ketten verknüpft (Abb. 1).

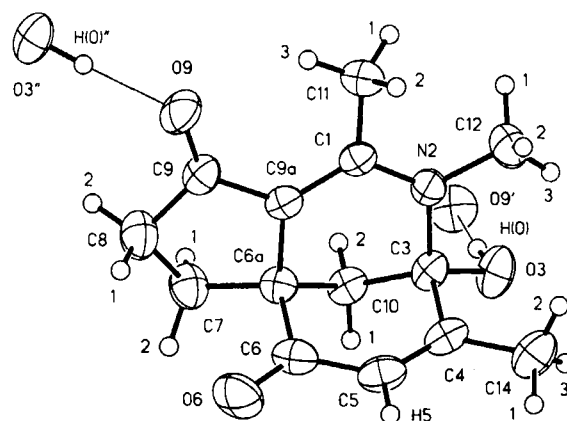


Abb. 1: Molekülstruktur von **22a** einschließlich der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Numerierung der H-Atome setzt sich zusammen aus der Nummer des jeweiligen gebundenen C-Atoms und ggf. einer zusätzlichen Ziffer zur Unterscheidung, wobei nur diese in der Abb. aufgeführt ist. Die Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome entsprechen einer 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Radien der H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht auf 0.15 Å fixiert.

(Symmetriecodes: $\cdot^1 x, 1-y, \frac{1}{2} + z$; $\cdot^2 x, 1-y, -\frac{1}{2} + z$)

Diskussion des Reaktionsverlaufs

Der Ringschluß der Chinonylethylenaminone **11a-c** kann primär durch intramolekulare nucleophile Addition des Enaminon-β-C-Atoms an das Chinon-C-2 unter Bildung der spirocyclischen Strukturen **19** erfolgen. Diese dürften in Ethanol mit

Tab. 3: Atomkoordinaten sowie äquivalente isotrope Temp.-Faktoren U_{eq} der Nicht-Wasserstoffatome und isotrope Temp.-Faktoren U_{iso} der H-Atome von **22a** in Vielfachen von $0.01 \text{ \AA}^2$ (geschätzte Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Die äquivalenten isotropen Temp.-Faktoren wurden nach $U_{eq} = 1/3(U_{11} \cdot a^2 + U_{22} \cdot b^2 + U_{33} \cdot c^2 + 2U_{12} \cdot a \cdot b \cdot \cos \alpha + 2U_{13} \cdot a \cdot c \cdot \cos \beta + 2U_{23} \cdot b \cdot c \cdot \cos \gamma)$ aus den anisotropen Temp.-Faktoren errechnet.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
C1	0.0929(1)	0.3987(1)	0.0048(1)	3.16(5)
N2	0.0862(1)	0.3596(1)	0.0864(1)	3.46(5)
C3	0.1946(1)	0.3468(1)	0.1881(1)	3.57(5)
C4	0.2489(1)	0.2612(1)	0.1767(1)	3.96(5)
C5	0.3291(1)	0.2632(1)	0.1414(1)	4.43(6)
C6	0.3710(1)	0.3429(1)	0.1130(1)	4.11(6)
C6a	0.3093(1)	0.4284(1)	0.1160(1)	3.43(5)
C7	0.3781(2)	0.5093(1)	0.1115(1)	4.64(7)
C8	0.3373(2)	0.5261(1)	-0.0048(1)	5.20(7)
C9	0.2149(1)	0.4889(1)	-0.0582(1)	3.83(6)
C9a	0.1970(1)	0.4339(1)	0.0147(1)	3.14(5)
C10	0.2773(1)	0.4231(1)	0.2061(1)	3.58(5)
C11	-0.0166(1)	0.4032(1)	-0.0959(1)	4.35(6)
C12	-0.0209(2)	0.3145(1)	0.0737(2)	5.08(7)
C14	0.2061(2)	0.1779(1)	0.2024(2)	5.95(9)
O3	0.1631(1)	0.3382(1)	0.2691(1)	4.92(5)
O6	0.4493(1)	0.3411(1)	0.0861(1)	6.26(6)
O9	0.1457(1)	0.5066(1)	-0.1499(1)	5.08(5)
H5	0.364(1)	0.211(1)	0.132(1)	5.0(4)
H71	0.357(1)	0.561(1)	0.143(1)	5.7(5)
H72	0.464(2)	0.499(1)	0.153(1)	5.3(5)
H81	0.383(2)	0.492(1)	-0.031(2)	7.9(6)
H82	0.336(2)	0.591(1)	-0.020(1)	7.2(6)
H101	0.344(1)	0.413(1)	0.271(1)	3.9(4)
H102	0.240(1)	0.477(1)	0.213(1)	3.9(4)
H111	-0.081(2)	0.428(1)	-0.086(1)	5.9(5)
H112	-0.039(2)	0.343(1)	-0.126(2)	7.5(6)
H113	-0.005(2)	0.437(1)	-0.149(2)	6.6(5)
H121	-0.088(2)	0.358(1)	0.046(2)	7.7(6)
H122	-0.042(2)	0.265(1)	0.023(2)	6.8(5)
H123	-0.011(2)	0.296(1)	0.142(2)	8.2(6)
H141	0.259(2)	0.130(1)	0.201(1)	6.8(5)
H142	0.125(2)	0.165(1)	0.151(2)	8.2(7)
H143	0.206(2)	0.186(2)	0.271(2)	10.8(9)
H(O)	0.158(2)	0.394(1)	0.293(2)	7.5(6)

Tab. 4: Bindungsabstände zwischen ausgewählten Nicht-Wasserstoffatomen von **22a** in Å (Standardabweichungen). Die Abstände C-H entsprechen den üblichen Werten.

C1-N2	1.349(2)	C1-C9a	1.384(2)
C4-C5	1.332(3)	N2-C3	1.510(1)
C5-C6	1.459(2)	C3-C4	1.522(2)
C6-O6	1.222(2)	C6-C6a	1.536(2)
C9-C9a	1.435(2)	C9-O9	1.243(2)

den *E*-konfigurierten Isomeren **20** ein Gleichgewicht bilden, was im Einklang mit Lit.-Angaben⁸⁾ für entspr. Enamin-Strukturen und mit den berechneten geringen Energieunterschieden zwischen den beiden Formen steht (Tab. 5). Somit ist ein Ringschluß über **20** durch Anlagerung des Stickstoffs an C-4 der ursprünglichen Chinon-Struktur möglich.

Gegen die Cyclisierung zu **23** spricht der relativ große N-C4=O-Abstand von 4.5 Å im Modell von **20a**. Der Abstand N-C1=O beläuft sich dagegen auf nur 3.0 Å und schafft eigentlich günstigere Voraussetzungen für eine Cyclisie-

rung zu **23** (Abb. 2); allerdings ist der Tricyclus **22a** gegenüber **23a** thermodynamisch begünstigt, wie die Berechnung der Bildungsenthalpien zeigt (Tab. 5).

Die schwerlöslichen Tricyclen **22** werden dem Gleichgewicht **20** $\rightleftharpoons$ **22** in Ethanol durch Niederschlagsbildung entzogen. In CHCl_3 erfolgt Ringöffnung zu den thermodynamisch etwas stabileren Spiroverbindungen **19/20**.

Das als Nebenprodukt bei der Cyclisierung des *N*-Methyl-Derivates **11a** isolierte Heterospiran **21a** ist durch nucleophilen Angriff des Enamin-Stickstoffs am Chinon-C-2 gebildet worden und stellt den thermodynamisch ungünstigsten Fall dar (Tab. 5).

Zum weiteren Verständnis der beobachteten Cyclisierungsreaktionen wurden mit Hilfe von semiempirischen quantenchemischen Berechnungen die Elektronendichteverteilung und die Besetzungen der Grenzorbitale bei den C-Chinonylalkylenaminonen **11a-c** bestimmt.

Allgemein gilt bei Anwendung des Prinzips der harten und weichen Säuren und Basen nach Pearson, daß orbitalkontrollierte weich-weich-Reaktionen bevorzugt zwischen Elektrophilen bzw. Nucleophilen mit großen Koeffizienten der Atomorbitale der reaktiven Zentren im LUMO bzw.

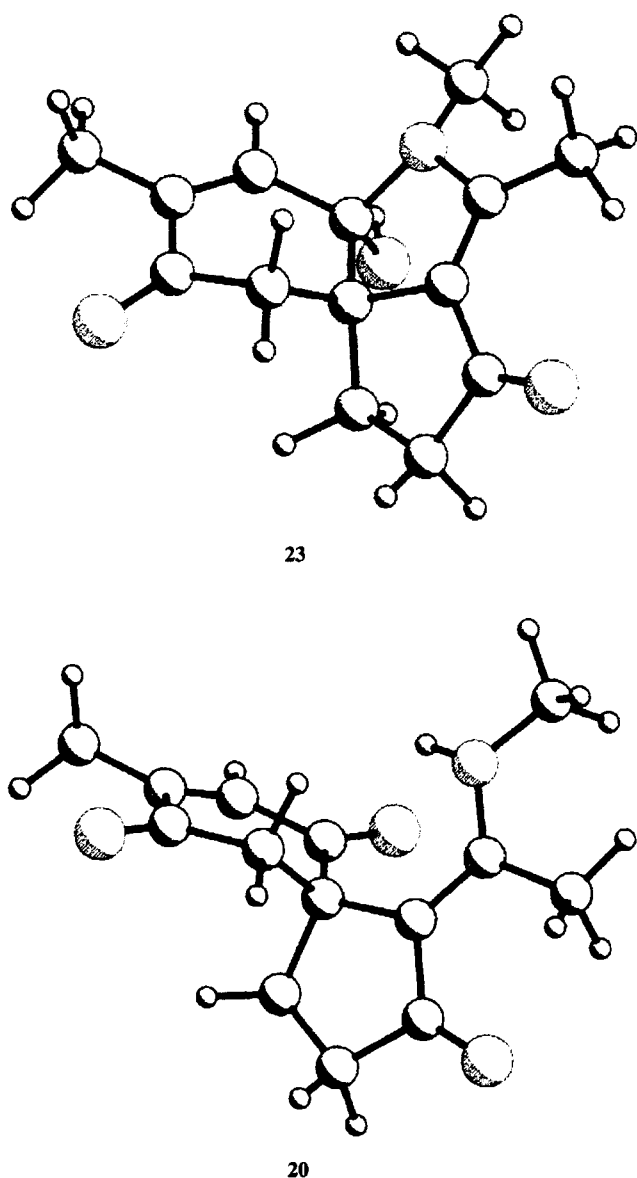


Abb. 2: Pluto-Plot des mit VAMP 4.4 (AM1) berechneten Modells von 20a und 23a

Tab. 5: Bildungsenthalpien ΔH_F (kcal/mol); berechnet mit VAMP 4.4 (PRECISE AM1)

	--	EtOH*	CHCl ₃ *
11a	-72.8	-	-
18	-102.9	-103.5	-
19a	-84.0	-84.8	-84.6
20a	-82.9	-83.8	-83.6
21a	-	-63.9	-
22a	-79.6	-81.4	-80.9
23a	-66.8	-68.1	-

*Lösungsmittel berücksichtigt (Befehle: SCRF = 2 CAVITY = 1.0 ETOH oder CHCl₃)

HOMO und bei geringer Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO stattfinden^{9,10}. Ladungsgesteuerte hart-hart-Umsetzungen dagegen sind zwischen den reaktiven Zentren mit den größten Partialladungen am stärksten favorisiert^{9,10}.

Für die Chinonylalkylenaminone **11** ergaben MNDO-Berechnungen, daß das β -C-Atom der Enaminon-Struktur aufgrund des großen Koeffizienten im HOMO weich ist, während sich die größere negative Ladung am Stickstoff findet.

Die C-Atome 2 und 3 der Chinonpartialstruktur weisen größere Koeffizienten im LUMO und geringere positive Ladungen auf als der Carbonylkohlenstoff C-1 (Tab. 6), d.h. C-2 und C-3 sind als weich und C-1 als hart anzusehen.

Somit sollten weich-weich-Reaktionen bevorzugt zwischen dem Enamin- β -C-Atom und C-2/C-3 der Chinonpartialstruktur ablaufen, während ein Angriff des N-Atoms am Carbonyl-C C-1 als hart-hart-Umsetzung begünstigt sein sollte.

In Einklang mit diesen Berechnungen stehen die experimentellen Ergebnisse. Durch primäre weich-weich-Reaktion könnten die Spirane **19** entstehen mit einer ladungskontrollierten Cyclisierung zum Tricyclus **22** als Folgereaktion. Daß das Heterospiran **21** nur als Nebenprodukt gebildet wird, läßt sich durch den im Vergleich zum β -C-Atom kleineren MO-Koeffizienten des Stickstoffs erklären, der somit für eine orbitalkontrollierte Reaktion weniger geeignet ist.

Analog lassen sich die bei *N*-Chinonylalkylenaminonen beobachteten Spirocyclisierungen^{1,2} als Folge einer weich-weich-Interaktion deuten.

Überraschend und mit den durchgeführten semiempirischen Berechnungen zunächst nicht zu erklären, ist das Ausbleiben der Reaktion am C-3 des Chinon-Ringes zum Tetralon **18** trotz höherer thermodynamischer Stabilität des Produktes (Tab. 5).

Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden Kraftfeldrechnungen (PCMODEL/MMX) für das Chinonylenamin **11a** durchgeführt. Dabei wurde eine für die Cyclisierung zum Tetralon **18** günstige Konformation von **11a** mit einem Abstand von 3.29 Å zwischen β -C und C₃=C ermittelt, die um etwa 10 kcal/mol energiereicher ist als eine Konformation von **11a** (Abb. 3), bei der günstige Atom-Abstände (N...C₄=O: 3.26 Å und β -C...C₂=C: 3.23 Å) zur Knüpfung beider Bindungen zum Tricyclus **22a** vorliegen. Möglicherweise wird letztere Konformation und damit die direkte Bildung von **22a** aus **11a** durch eine intramolekulare CT-Wechselwirkung zwischen Enaminon-Teil als Donator und Chinon-Struktur als Akzeptor stabilisiert. Eine CT-Wechselwirkung ergibt sich auch aus der orange bis roten Farbe der Substanzen **11a-c** sowie aus den UV-Spektren mit einer Schulter bei 400-600 nm ($\lg \epsilon$ bis 2.5).

Die MNDO-Berechnung für die Konformation von **11a** (Abb. 3), die als Vorstufe von **22** angesehen wird, ergab ähnliche AO-Koeffizienten-Verhältnisse bei geringerer Differenz (7 eV) zwischen HOMO- und LUMO-Energie.

Das beobachtete Cyclisierungsverhalten der Modellschubstanzen zu **22** statt zu **18** erscheint somit aufgrund der Ergebnisse der Kraftfeld- und semiempirischen Berechnungen plausibel.

Tab. 6: Durch MNDO (VAMP 4.4) berechnete Partialladungen und Koeffizienten $c = (c^2_{(px)} + c^2_{(py)} + c^2_{(pz)})^{1/2}$ im jeweiligen Grenzorbital der elektrophilen und nucleophilen Zentren sowie Eigenwerte (e) in eV für die Chinonylethylenaminone **11a-c**.

Nr.	11a		11b		11c	
	charge	e	charge	e	charge	e
		c		c		c
		HOMO		HOMO		HOMO
		-9.47		-9.39		-9.28
N	-0.32	0.530	-0.31	0.439	-0.26	0.502
B-C	-0.23	0.650	-0.23	0.512	-0.24	0.644
		LUMO		LUMO		LUMO
		-1.39		-1.39		-1.26
C-1	0.28	0.329	0.28	0.329	0.29	0.324
C-2	-0.13	0.357	-0.13	0.357	-0.11	0.380
C-3	-0.07	0.372	-0.07	0.372	-0.08	0.384
C-4	0.28	0.325	0.28	0.338	0.28	0.332

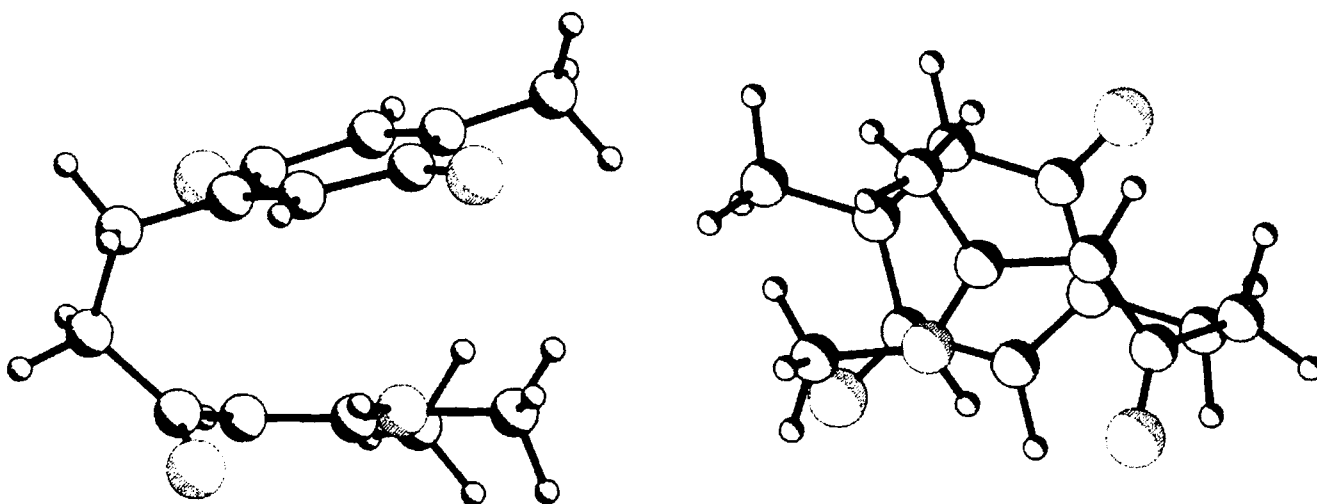


Abb. 3: Energie-Minimum-Konformation von **11a** berechnet mit dem MMX-Kraftfeld⁽¹¹⁾

Experimenteller Teil

Schmp.: Gallenkamp, unkorrigiert.- IR: Perkin-Elmer-IR-Spektralphotometer 177, Feststoffe in KBr, Öle als Film (NaCl) bzw. in Lösung.- MS: Finnigan 3500, 70 eV.- ¹H-NMR: Hitachi/Perkin-Elmer R-24B (60 MHz), Varian FT-80A (80 MHz), Bruker AC-200 (200 MHz), Varian VXR 300 (300 MHz).- ¹³C-NMR: Varian FT-80A (20 MHz), Bruker AC-200 (50 MHz), int. Standard TMS.- UV/VIS: UV-VIS-Spektralphotometer Perkin-Elmer 550 SE.- Elementaranalysen: Zentrale Einrichtung Chemie/Pharmazie "Mikroanalyse" der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.- SC: Sorbens Kieselgel, Korngröße 0.063-0.20 mm.- DC: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck 5554), Detektion: UV-Lösung bei 254 nm.- Weitere exp. Angaben, insbesondere spektroskopische Daten, vgl. Lit.⁽¹⁰⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **22a**: C₁₄H₁₇NO₃, Molmasse: 247.3 g/mol; a = 12.794(2), β = 15.268(2), c = 14.311(2) Å, b = 116.47(1)°; Z = 8; d_{ber} = 1.31 mg/mm³; monoklin; Raumgruppe C2/c. Vierkreisdiffraktometer Siemens P3 (modernisiertes Syntex P2₁); MoKα-Strahlung; Graphitmonochromator; Kristallgröße 0.5 x 0.6 x 0.75 mm³ (hellgelbe Prismen aus Ethanol); 2θ:Θ-scan mit 4° < 2θ < 55°; +h, -k, ±l; 3540 gemessene Reflexe, davon 2849 symmetrieunabhängig. Strukturlösung mittels direkter Methoden; Full-matrix-Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nicht-Wasserstoffatome und isotropen für die H-Atome, die sämtlich einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden konnten; 231 variierte Parameter/2222 beobachtete Reflexe mit F ≥ 4σ_F; R = 0.039, R_w = 0.049; Programmsystem SHELXTL PLUS, Rev. 4.21 (Fa. Siemens) auf einer VAXStation 3200 (Fa. Digital Equipment Corp.). Wei-

tere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57608, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Claisen-Kondensation von Ketonen mit Ethylacetat (allgemeine Vorschrift) Methode A: (in Anlehnung an Lit.12,13))

1.5 g (50 mmol) einer 80proz. NaH-Suspension in Petrolöl werden in 50 ml absol. Cyclohexan mit 25 mmol Keton 30 min unter Rückfluß erhitzt, man tropft 32 mmol absol. Ethylacetat zu und erhitzt nochmals 30 min. Nach 12 h bei Raumtemp. gießt man auf Eis, säuert mit 6 N HCl an, extrahiert mit Diethylether und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. bleibt ein Öl zurück, das nach allgemeiner Vorschrift gereinigt wird.

Methode B: (in Anlehnung an Lit.14,15), modifiziert)

25 mmol des entspr. Ketons werden mit 1.2 g (50 mmol) Natrium in 50 ml absol. Ethylacetat ca. 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt auf Eis, neutralisiert mit 6 N HCl und extrahiert mit Diethylether. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wird nach allgemeiner Vorschrift gereinigt.

Reinigung von β-Diketonen über deren Kupferkomplexe (allgemeine Vorschrift: in Anlehnung an Lit.16,17,18), modifiziert)

Zu dem in wenig CH₃OH gelösten Rohprodukt gibt man überschüssige gesättigte methanolische Kupfer(II)-acetatlösung. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und in 8 N H₂SO₄ suspendiert. Man extrahiert mit Diethylether, wäscht mit H₂O, trocknet über Na₂SO₄ und engt i.Vak. zur Trockne ein, wobei das gereinigte β-Diketon zurückbleibt.

Umsetzung von β-Diketonen mit Aminen zu Enaminonen (allgemeine Vorschrift). Methode A:

5 mmol des β-Diketons werden mit ca. 6 mmol Amin und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl₃ am Wasserabscheider ca. 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. verbleibende Rückstand wird umkristallisiert oder mit Petrolether (40-60°C) ausgekocht.

Methode B:

5 mmol β-Diketon werden mit etwa 6 mmol Amin in 30 ml C₂H₅OH ca. 8 h rückfließend erhitzt, man entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der Rückstand wird mit Petrolether (40-60°C) ausgekocht oder umkristallisiert.

Abspaltung der Benzylethergruppen durch katalytische Hydrierung (allgemeine Vorschrift)

Der Hydrochinon-bis-benzylether wird mit 10 Massenprozent getrockneter Pd/Kohle (10% Pd) und 50-100 ml absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemp. unter H₂ solange geschüttelt, bis keine Gasaufnahme mehr erfolgt. Vom Katalysator wird unter Argon oder N₂ abfiltriert, man entfernt das Lösungsmittel i.Vak. bei Raumtemp. und kristallisiert das zurückbleibende Öl durch Zusatz von Diethylether.

Darstellung der Chinone (allgemeine Vorschrift)

1 mmol des Hydrochinons wird mit der äquimolaren Menge Ag₂O in 30 ml absol. Aceton bei Raumtemp. gerührt. Das Filtrat wird i.Vak. bei Raumtemp. eingeeengt. Eine Isolierung der reaktiven Chinonderivate 10a-c war nur durch Fällung mit Petrolether aus verdünnter Acetonlösung bei Raumtemp. möglich.

Cyclisierung der Chinone (allgemeine Vorschrift)

1 mmol Chinon wird in ca. 20 ml absol. C₂H₅OH suspendiert und bei Raumtemp. belassen. Das Reaktionsprodukt fällt direkt aus oder wird durch Einengen des Ansatzes i.Vak. bei Raumtemp. gewonnen.

1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-2,4-pentandion (3)

a) Aus 8.60 g (23.9 mmol) 1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-propan-2-on⁴⁾ (1) nach allg. Vorschrift, *Methode A*.- b) Aus 8.05 g (22.3 mmol) 1 nach allg. Vorschrift, *Methode B*.- Hellgelbe Kristalle, Schmp. 82°C (Diethylether). Ausb. a) 5.00 g (52%), b) 4.92 g (55%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 (sh, br, C=O (Diketoform)), 1625 (sh), 1610 cm⁻¹ (s, br, C=O (Enolform), C=C).- IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1700 (sh, br, C=O (Diketoform)), 1605 (s, br, C=O cm⁻¹ (Enolform), C=C).- MS (110°C): m/z (%) = 402 (0.6; M⁺), 311 (0.4), 91 (100), 77 (5), 65 (13).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 15.42-15.37 (s, 1H, OH; aust.), 7.51-7.28 ("s", 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl₃), 6.80 (s, 1H), 6.76 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.36 (s, 1H, =CH-CO, z.T. aust.), 5.01 ("s", 4H, O-CH₂ (2 x)), 3.59 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.26 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.94 (s, 3H, H₃C-C-OH bzw. H₃C-CO). Es liegt die Enolform vor.- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 194.24 (s, C=O (Enolform)), 189.35 (s, =C-OH (Enolform)), 151.04 (s), 150.56 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.57 (s), 137.37 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 128.48 (d, ¹J ≈ 158 Hz), 127.79 (d, ¹J ≈ 158 Hz), 127.75 (d, C-2 - C-6 (Bz; 2 x); ¹J ≈ 158 Hz), 127.48 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 127.32 (d, ¹J ≈ 162 Hz), 127.27 (d, ¹J ≈ 162 Hz), 127.14 (d, C-2 - C-6 (Bz; 2 x), ¹J ≈ 162 Hz), 121.91 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.56 (d, ¹J ≈ 155.6 Hz), 115.32 (d, Aryl-C-3, -C-6 (Hydrochinon); ¹J ≈ 155.7 Hz), 99.70 (d, =CH-CO (Enolform); ¹J ≈ 165.5 Hz), 70.98 (t, O-CH₂; ¹J ≈ 143.7 Hz), 70.80 (t, O-CH₂; ¹J ≈ 143.7 Hz), 56.67 (t, CO-CH₂-CO (Diketoform); ¹J ≈ 128 Hz), 39.92 (t, Aryl-CH₂-CO; ¹J ≈ 128.7 Hz), 24.31 (q, H₃C-C-OH bzw. H₃C-CO (Enolform); ¹J ≈ 126 Hz), 16.48 (q, Aryl-CH₃; ¹J ≈ 127.5 Hz). Es überwiegt die Enolform.- C₂₆H₂₆O₄ (402.5) Ber. C 77.6 H 6.51 Gef. C 77.6 H 6.49.

6-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-2,4-hexandion (4)

a) Aus 3.80 g (10.1 mmol) 4-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-butan-2-on⁴⁾ (2) nach allg. Vorschrift, *Methode A*, modifiziert; absol. Pyridin.- b) Aus 9.40 g (25.1 mmol) 2 nach allg. Vorschrift, *Methode B*.- Hellgelbes Pulver vom Schmp. 91°C (Diethylether). Ausb. a) 1.35 g (32%), b) 6.60 g (63%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1705 (sh, w, C=O (Diketoform)), 1620 cm⁻¹ (s, br, C=O (Enolform), C=C).- IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1700 (sh, br, w, C=O (Diketoform)), 1630-1590 cm⁻¹ (s, C=O (Enolform), C=C).- MS (130°C): m/z (%) = 416 (0.2; M⁺), 177 (3), 149 (1), 91 (100), 85 (1), 77 (0.6), 65 (5), 43 (3).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 15.44 (s, 1H, OH; aust.), 7.47-7.28 ("s", 10 H arom. (Bz; 2 x)), 6.76 (s, 1H), 6.74 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.39 (s, 1H, =CH-CO; z.T. aust.), 5.02 (s, 2H, O-CH₂), 4.99 (s, 2H, O-CH₂), 3.00-2.82 (m, 2H, Aryl-CH₂), 2.63-2.40 (m, 2H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.24 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.99 (s, 3H, H₃C-C-OH bzw. H₃C-CO). Es liegt die Enolform vor.- ¹³C-NMR (CDCl₃, Off-Resonanz): δ (ppm) = 193.84 (s, C=O (Enolform)), 191.00 (s, =C-OH (Enolform)), 150.97 (s), 150.57 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.72 (s), 137.66 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 128.48 (d), 127.73 (d), 127.23 (d, C-2 - C-6 (Bz; 2 x)), 127.05 (s), 125.96 (s, Aryl-C-1, -C-4 (Hydrochinon)), 115.28 (d), 114.67 (d, Aryl-C-3, -C-6 (Hydrochinon)), 99.92 (d, =CH-CO (Enolform)), 70.95 (t, O-CH₂), 70.77 (t, O-CH₂), 57.87 (t, CO-CH₂-CO (Diketoform)), 43.98 (t), 38.74 (t, Aryl-CH₂-CH₂ (Diketo- und Enolform)), 30.80 (?), H₃C-CO (Diketoform)), 26.87 (t, Aryl-CH₂), 24.81 (q, H₃C-C-OH (Enolform)), 16.35 (q, Aryl-CH₃).- C₂₇H₂₈O₄ (416.5) Ber. C 77.9 H 6.78 Gef. C 77.7 H 6.97.

(Z)-1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-4-(N-methyl-amino)-3-penten-2-on (**5a**)

Aus 2.00 g (4.97 mmol) **3** und Methylamin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Weißes Pulver vom Schmp. 89–90°C nach Auskochen mit Petroläther (40–60°C). Ausb. 1.38 g (67%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3220 (w, br, NH), 1620 (sh), 1610 (s), 1570 (s, N=C=C=O, C=C).- MS (100°C): m/z (%) = 415 (0.2; M^+), 324 (0.4), 308 (0.2), 146 (0.7), 98 (100), 91 (56), 71 (2), 65 (10), 56 (27).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 10.88–10.50 (m, 1H, NH; aust.), 7.46–7.25 (m, 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl_3), 6.83 (s, 1H), 6.77 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.01 ("s", 4H, O-CH₂ (2 x)), 4.96 (s, 1H, =CH-CO), 3.57 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.89 (d, 3H, N-CH₃; 3J = 5.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.23 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.83 (s, 3H, H₃C-C-N).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 194.98 (s, C=O), 164.45 (s, C=C-N), 150.98 (s), 150.40 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.74 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 128.35 (d, 1J = 161 Hz), 128.30 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x); 1J = 161 Hz), 127.56 (d), 127.50 (d, C-4 (Bz; 2 x)), 127.23 (d), 127.18 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x)), 125.83 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 124.49 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.64 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); 1J = 155.1 Hz), 115.04 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); 1J = 155.7 Hz), 94.39 (d, =CH-CO; 1J = 161.8 Hz), 70.97 (t, O-CH₂; 1J = 143.5 Hz), 70.53 (t, O-CH₂; 1J = 143.5 Hz), 42.96 (t, Aryl-CH₂-CO; 1J = 127.7 Hz), 29.34 (q, N-CH₃; 1J = 138 Hz), 18.64 (q, H₃C-C-N; 1J = 128 Hz), 16.41 (q, Aryl-CH₃; 1J = 126 Hz).- $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ (415.5) Ber. C 78.0 H 7.03 N 3.4 Gef. C 77.8 H 6.87 N 3.4.

4-(N-Benzyl-amino)-1-[2,5-bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-3-penten-2-on (**5b**)

a) Aus 2.00 g (4.97 mmol) **3** und Benzylamin nach allg. Vorschrift, *Methode A*.- b) Aus 2.00 g (4.97 mmol) **3** und Benzylamin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Feines weißes Pulver, Schmp. 61°C nach Auskochen mit Petroläther (40–60°C). Ausb. a) 1.10 g (45%), b) 1.75 g (72%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3180 (w, NH), 1610 (s), 1570 cm^{-1} (s, N=C=C=O, C=C).- MS (200°C): m/z (%) = 491 (0.06; M^+), 400 (0.07), 384 (0.06), 218 (0.1), 174 (58), 147 (1), 146 (1), 132 (2), 105 (1), 91 (100), 77 (1), 65 (7).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 11.21–10.96 ("s", 1H, NH; aust.), 7.47–7.25 (m, 15 H arom. (Bz; 3 x)), 6.84 (s, 1H), 6.78 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.02 ("s", 5H, O-CH₂ (2 x), =CH-CO), 4.42 (d, 2H, N-CH₂; 3J = 6.2 Hz; nach D₂O-Aust. s), 3.60 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.24 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.84 (s, 3H, H₃C-C-N).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 195.70 (s, C=O), 163.31 (s, C=C-N), 151.07 (s), 150.51 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.96 (s), 137.81 (s, C-1 (Bz; 3 x)), 128.76 (d, C-3, C-5 (O-Bz; 2 x)), 128.36 (d, C-3, C-5 (N-Bz)), 127.55 (d, C-4 (O-Bz; 2 x)), 127.41 (d, C-4 (N-Bz; 2 x)), 127.25 (d, C-2, C-6 (O-Bz; 2 x)), 126.84 (d, C-2, C-6 (N-Bz)), 126.04 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 124.38 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.71 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); 1J = 146 Hz), 115.28 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); 1J = 146 Hz), 95.21 (d, =CH-CO; 1J = 162.1 Hz), 71.04 (t, O-CH₂; 1J = 146.9 Hz), 70.67 (t, O-CH₂; 1J = 146.9 Hz), 46.81 (t, N-CH₂; 1J = 137.4 Hz), 43.25 (t, Aryl-CH₂-CO; 1J = 128.0 Hz), 18.96 (q, H₃C-C-N; 1J = 126.4 Hz), 16.42 (q, Aryl-CH₃; 1J = 127.5 Hz).- $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (491.6) Ber. C 80.6 H 6.77 N 2.9 Gef. C 80.4 H 6.74 N 2.9.

(Z)-1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-4-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-3-penten-2-on (**5c**)

a) Aus 2.00 g (4.97 mmol) **3** und *p*-Toluidin nach allg. Vorschrift, *Methode A*, modifiziert; ohne Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure. Hellbeiges Pulver, Schmp. 102–103°C nach Auskochen mit Petroläther (40–60°C).- b) Aus 3.00 g (7.45 mmol) **3** und *p*-Toluidin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Hellbeiges Pulver (Diethylether). Ausb. a) 1.30 g (53%), b) 2.80 g (77%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 (s, br), 1595 cm^{-1} (s, N=C=C=O, C=C).- MS (200°C): m/z (%) = 491 (0.2; M^+), 400 (0.5), 384 (0.3), 318 (0.2), 174 (100), 147 (2), 146 (2), 132 (14), 106 (2), 91 (87), 77 (3), 65 (12).- $^1\text{H-NMR}$

(CDCl_3): δ (ppm) = 12.4 (s, br, 1H, NH; aust.), 7.46–7.24 (m, 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl_3), 7.12 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H (Toluidin); 3J = 8.5 Hz), 6.94 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H (Toluidin); 3J = 8.5 Hz; AA'BB'-System), 6.85 (s, 1H), 6.80 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.14 (s, 1H, =CH-CO), 5.03 ("s", 4H, O-CH₂ (2 x)), 3.65 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.32 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.25 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon)), 1.88 (s, 3H, H₃C-C-N).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 196.24 (s, C=O), 160.83 (s, C=C-N), 151.13 (s), 150.59 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.81 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 136.25 (s), 135.26 (s, C-1, C-4 (Toluidin)), 129.64 (d, C-3, C-5 (Toluidin)), 128.40 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x)), 127.62 (d, C-4 (Bz; 2 x)), 127.30 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x)), 126.25 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 124.61 (d, C-2, C-6 (Toluidin); 1J = 160 Hz), 124.07 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.73 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); 1J = 160 Hz), 115.35 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); 1J = 160 Hz), 96.63 (d, CO-CH=; 1J = 158.5 Hz), 71.10 (t, O-CH₂; 1J = 144.0 Hz), 70.73 (t, O-CH₂; 1J = 144.0 Hz), 43.44 (t, Aryl-CH₂-CO; 1J = 128.4 Hz), 20.85 (q, Aryl-CH₃ (Toluidin); 1J = 126.4 Hz), 19.83 (q, H₃C-C-N; 1J = 128.8 Hz), 16.44 (q, Aryl-CH₃ (Hydrochinon); 1J = 127.3 Hz).- $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (491.6) Ber. C 80.6 H 6.77 N 2.9 Gef. C 80.6 H 6.77 N 2.7.

(Z)-4-Amino-1-[2,5-bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-3-penten-2-on (**5d**)

(Z)-4-Amino-5-[2,5-bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-3-penten-2-on (**7a**)

2.00 g (4.97 mmol) **3** werden in 30 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in Anlehnung an Lit.^[9] mit 1.00 g (13.0 mmol) Ammoniumacetat und 0.5 ml Eisessig 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Solvens i.Vak. bleibt ein Öl zurück, das mit Petroläther (60–80°C) ausgekocht wird. Weißes Pulver vom Schmelzbereich 69–75°C, Gemisch aus **5d** und **7a** im Verhältnis von ca. 2:1. Gesamtausb. 0.85 g (43%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 (sh, br), 3160 (sh, NH), 1620 (s, br), 1530 cm^{-1} (s, N=C=C=O, C=C).- MS (130°C): m/z (%) = 401 (0.2; M^+), 310 (0.8), 219 (0.6), 163 (1), 91 (100), 84 (20), 65 (11), 57 (1).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 9.75–9.38 (s, 1H, NH; aust.), 7.44–7.24 ("s", 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl_3), 6.81 (s), 6.77 (s), 6.71 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.01 ("s", br, 6H, O-CH₂ (2 x), =CH-CO, NH; davon 1H aust.), 3.60 (s, 1.3 H, Aryl-CH₂-CO (**5d**)), 3.40 (s, 0.7 H, Aryl-CH₂-C (**7a**)), 2.24 (s, 3H, Aryl-CH₃), 2.01 (s, 1H, H₃C-C=O (**7a**)), 1.81 (s, 2H, H₃C-C-N (**5d**)).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 196.58 (s), 196.55 (s, C=O), 163.99 (s), 161.75* (s, H₂N-C), 150.99 (s), 150.91* (s), 150.41* (s), 150.23 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.66* (s), 137.62* (s), 137.31 (s), 136.81 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 128.55 (d), 128.41 (d), 128.32 (d), 128.29 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x)), 127.99 (d), 127.73 (d), 127.68 (d, C-4 (Bz; 2 x)), 127.55 (d), 127.51 (d), 127.39 (d), 127.20 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x)), 125.95 (s), 124.02 (s), 122.82 (s, Aryl-C-1, -C-4 (Hydrochinon)), 155.55* (d), 115.46 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); 1J = 155 Hz), 115.17* (d), 114.92 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); 1J = 155 Hz), 95.01 (d, 1J = 162.4 Hz), 94.69* (d, =CH-CO; 1J = 165.0 Hz), 70.92 (t), 70.87 (t), 70.63 (t), 70.53 (t, O-CH₂; 1J = 144 Hz), 43.48* (t, Aryl-CH₂-CO; 1J = 127.9 Hz), 36.70 (t, Aryl-CH₂-C-N), 29.25 (q, H₃C-C=O; 1J = 126.4 Hz), 22.02* (q, H₃C-C-N; 1J = 131 Hz), 16.43* (q, 1J = 127.1 Hz), 16.40 (q, Aryl-CH₃; 1J = 127.1 Hz). "": Signale von **5d**.- $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (401.5) Ber. C 77.8 H 6.78 N 3.5 Gef. C 77.6 H 6.80 N 3.2.

(Z)-1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-5-(N-methyl-amino)-4-hexen-3-on (**6a**)

Aus 1.00 g (2.40 mmol) **4** und Methylamin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Hellgelbes Pulver vom Schmp. 96°C nach Auskochen mit Petroläther (40–60°C). Ausb. 0.75 g (73%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 (vw, br, NH), 1620 (sh), 1615 (s), 1580 (sh), 1575 cm^{-1} (s, N=C=C=O, C=C).- MS (120°C): m/z (%) = 429 (0.2; M^+), 338 (2), 322 (3), 266 (0.4), 247 (0.6), 216 (0.9), 188 (0.9), 98 (45), 91 (100), 71 (4), 65 (11), 56 (26).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 10.9–10.5 (m, 1H, NH; aust.), 7.56–7.28 (m, 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl_3), 6.79 (s, 1H), 6.74 (s, 2H, Aryl-3-H,

-6-H (Hydrochinon)), 5.02 (s, 2H, O-CH₂), 4.99 (s, 2H, O-CH₂), 4.95 (s, 1H, =CH-CO), 2.92 (d, 3H, N-CH₃; ³J = 5.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 3.04-2.81 (m, 2H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.62-2.38 (m, 2H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.23 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.88 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 196.94 (s, C=O), 164.19 (s, C=C-N), 150.85 (s), 150.48 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.80 (s), 137.77 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 128.76 (d), 128.38 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x); ¹J ≈ 159 Hz), 127.59 (d, ¹J ≈ 157 Hz), 127.53 (d, C-4 (Bz; 2 x); ¹J ≈ 157 Hz), 127.20 (d, ¹J ≈ 158 Hz), 127.09 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x); ¹J ≈ 158 Hz), 125.12 (s, Aryl-C-1, -C-4 (Hydrochinon)), 115.16 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); ¹J = 154.6 Hz), 114.41 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); ¹J = 155.0 Hz), 94.64 (d, CO-CH=; ¹J = 160.7 Hz), 70.72 (t, O-CH₂; ¹J = 143.4 Hz), 70.62 (t, O-CH₂; ¹J = 143.4 Hz), 42.30 (t, CO-CH₂; ¹J = 126.9 Hz), 29.29 (q, N-CH₃; ¹J = 137.4 Hz), 27.25 (t, Aryl-CH₂-CH₂; ¹J = 126.8 Hz), 18.59 (q, H₃C-C-N; ¹J = 127.9 Hz), 16.30 (q, Aryl-CH₃ (Hydrochinon); ¹J = 127.2 Hz).- C₂₈H₃₁NO₃ (429.6) Ber. C 78.3 H 7.27 N 3.3 Gef. C 78.1 H 7.07 N 3.2.

(Z)-5-(N-Benzyl-amino)-1-[2,5-bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-4-hexen-3-on (6b)

Aus 2.10 g (5.04 mmol) **4** und Benzylamin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Hellgelbes Pulver, Schmp. 99°C (C₂H₅OH). Ausb. 1.40 g (55%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1620 (sh), 1615 (s), 1580 (sh), 1575 (s), 1570 cm⁻¹ (sh, N-C=C-C=O, C=C).- MS (250°C): m/z (%) = 505 (0.02; M⁺), 414 (0.1), 398 (0.2), 216 (0.2), 174 (9), 146 (4), 132 (5), 91 (100), 65 (5).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.22-11.16 ("s", 1H, NH; aust.), 7.48-7.22 (m, 15 H arom. (Bz; 3 x); überlagert von CHCl₃), 6.80 (s, 1H), 6.75 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.04 (s, 2H, O-CH₂), 5.01 (s, 1H, =CH-CO), 5.00 (s, 2H, O-CH₂), 4.45 (d, 2H, N-CH₂; ³J = 6.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.96/2.53 ("dd", 2H, "J" = 7.7 Hz), 2.92/2.57 ("dd", 2H, "J" = 5.6 Hz, Aryl-CH₂-CH₂; AA'BB'-System), 2.24 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.89 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 197.69 (s, C=O), 163.12 (s, C=C-N), 150.97 (s), 150.60 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 138.03 (s), 137.84 (s, C-1 (Bz; 3 x)), 128.82 (d), 128.44 (d, C-3, C-5 (Bz; 3 x)), 127.61 (d), 127.43 (d), 127.29 (d), 127.18 (d), 126.79 (d, C-2, C-4, C-6 (Bz; 3 x)), 125.98 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 125.31 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.34 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); ¹J ≈ 160 Hz), 114.64 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); ¹J ≈ 156 Hz), 95.49 (d, CO-CH=; ¹J = 161.7 Hz), 70.89 (t, O-CH₂; ¹J = 144.8 Hz), 70.83 (t, O-CH₂; ¹J = 144.8 Hz), 46.82 (t, N-CH₂; ¹J = 135.4 Hz), 42.48 (t, Aryl-CH₂-CH₂; ¹J ≈ 128 Hz), 27.04 (t, Aryl-CH₂-CH₂; ¹J ≈ 134 Hz), 18.94 (q, H₃C-C-N; ¹J ≈ 130 Hz), 16.30 (q, Aryl-CH₃; ¹J ≈ 124 Hz).- C₃₄H₃₅NO₃ (505.7) Ber. C 80.8 H 6.98 N 2.8 Gef. C 81.0 H 7.03 N 2.7.

(Z)-1-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-5-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-4-hexen-3-on (6c)

Aus 2.00 g (4.80 mmol) **4** und *p*-Toluidin nach allg. Vorschrift, *Methode B*. Hellgelbes Pulver, Schmp. 134°C (C₂H₅OH). Ausb. 2.01 g (83%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1620 (s, br), 1610 (s), 1560 cm⁻¹ (m, N-C=C-C=O, C=C).- MS (200°C): m/z (%) = 505 (0.1; M⁺), 414 (2), 398 (2), 323 (0.1), 307 (0.4), 174 (32), 147 (3), 146 (5), 132 (43), 107 (7), 91 (100), 65 (9).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.57 (s, br, 1H, NH; aust.), 7.50-6.72 (m, 16 H arom.; überlagert von CHCl₃), 5.10 (s, 1H, =CH-CO), 5.00 (s, 2H, O-CH₂), 4.98 (s, 2H, O-CH₂), 3.15-2.83 (m, 2H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.75-2.45 (m, 2H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.30 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.22 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon)), 1.90 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 198.15 (s, C=O), 160.61 (s, C=C-N), 150.87 (s), 150.49 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.77 (s), 137.72 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 136.07 (s, C-1 (Toluidin)), 135.25 (s, C-4 (Toluidin)), 129.61 (d, C-3, C-5 (Toluidin)), 128.53 (d), 128.38 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x)), 127.59 (d, C-4 (Bz; 2 x)), 127.21 (d), 127.12 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x)), 125.29 (s, Aryl-C-1, -C-4 (Hydrochinon)), 124.61 (d, C-2, C-6 (Toluidin)), 115.18 (d, Aryl-C-3

(Hydrochinon); ¹J = 154.9 Hz), 114.50 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); ¹J = 154.5 Hz), 96.86 (d, CO-CH=; ¹J = 160.5 Hz), 70.77 (t, O-CH₂; ¹J = 143.2 Hz), 70.66 (t, O-CH₂; ¹J = 143.4 Hz), 42.60 (t, Aryl-CH₂-CH₂; ¹J = 125.3 Hz), 27.00 (t, Aryl-CH₂-CH₂; ¹J ≈ 129 Hz), 20.85 (q, Aryl-CH₃ (Toluidin); ¹J ≈ 127 Hz), 19.78 (q, H₃C-C-N; ¹J ≈ 129 Hz), 16.32 (q, Aryl-CH₃ (Hydrochinon); ¹J ≈ 127 Hz).- C₃₄H₃₅NO₃ (505.7) Ber. C 80.8 H 6.98 N 2.8 Gef. C 80.6 H 6.92 N 2.6.

(Z)-5-[2,5-Bis(benzyloxy)-4-methyl-phenyl]-4-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-3-penten-2-on (7b)

Aus **3** und *p*-Toluidin nach allg. Vorschrift, *Methode B* (s. **5c**). **7b** kristallisiert nach Zusatz von Diethylether zu der eingedampften Mutterlauge aus, nachdem das Hauptprodukt **5c** größtenteils ausgefallen ist. Hellgelbes Pulver, Schmp. 131°C (Diethylether). Ausb. 0.12 g (3%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600 (s), 1560 cm⁻¹ (m, N-C=C-C=O, C=C).- MS (100°C): m/z (%) = 491 (0.8; M⁺), 400 (5), 384 (0.8), 309 (0.8), 293 (0.7), 266 (2), 174 (10), 132 (8), 107 (3), 106 (3), 105 (3), 91 (100), 65 (24), 43 (16).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.6 (s, br, 1H, NH; aust.), 7.4-7.2 ("s", 10 H arom. (Bz; 2 x); überlagert von CHCl₃), 6.95-6.60 (m, 6H arom. (Toluidin, Hydrochinon)), 4.94 ("s", br, 3H, O-CH₂, =CH-CO), 4.88 (s, 2H, O-CH₂), 3.52 (s, 2H, NH-C-CH₂), 2.25 ("s", br, 6H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon, Toluidin)), 2.00 (s, 3H, H₃C-C=O).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 196.01 (s, C=O), 163.55 (s, C=C-N), 150.77 (s), 150.37 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 137.57 (s), 137.34 (s, C-1 (Bz; 2 x)), 135.94 (s), 135.54 (s, C-1, C-4 (Toluidin)), 129.56 (d, C-3, C-5 (Toluidin)), 128.49 (d, C-3, C-5 (Bz; 2 x)), 127.84 (d), 127.76 (d, C-4 (Bz; 2 x)), 127.45 (d), 127.26 (d, C-2, C-6 (Bz; 2 x)), 126.66 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 125.51 (d, C-2, C-6 (Toluidin); ¹J ≈ 160 Hz), 123.56 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 115.26 (d, Aryl-C-3 (Hydrochinon); ¹J ≈ 160 Hz), 114.96 (d, Aryl-C-6 (Hydrochinon); ¹J ≈ 160 Hz), 96.75 (d, =CH-CO; ¹J = 162.5 Hz), 70.82 (t, O-CH₂ (2 x); ¹J = 144.2 Hz), 32.60 (t, N-C-CH₂; ¹J = 126.6 Hz), 29.33 (q, H₃C-CO; ¹J = 131.5 Hz), 20.90 (q, Aryl-CH₃ (Toluidin); ¹J ≈ 127 Hz), 16.44 (q, Aryl-CH₃ (Hydrochinon); ¹J = 126.2 Hz).- C₃₃H₃₃NO₃ (491.6) Ber. C 80.6 H 6.77 N 2.9 Gef. C 80.9 H 6.89 N 2.8.

(Z)-1-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-4-(N-methyl-amino)-3-penten-2-on (8a)

Aus 1.00 g (2.41 mmol) **5a** nach allg. Vorschrift. Altrosa Pulver, Schmp. 154°C (Diethylether; Zers.). Ausb. 0.56 g (98%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3320 (s, br, NH, OH), 1620 (sh), 1610 (s, br), 1565 (sh), 1555 (s), 1530 cm⁻¹ (sh, N-C=C-C=O, C=C).- MS (140°C): m/z (%) = 235 (7; M⁺), 204 (0.2), 164 (2), 137 (3), 136 (3), 108 (4), 99 (7), 98 (100), 71 (6), 56 (25).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.0-10.6 ("s", 1H, NH; aust.), 10.00 (s, 1H, OH; aust.), 6.71 (s, 1H), 6.46 (s, 1H, arom. H), 5.06 (s, 1H, =CH-CO), 4.20 (s, br, 1H, OH; aust.), 3.45 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.95 (d, 3H, N-CH₃; ³J = 5.0 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.17 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.98 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 10.56-10.31 (q, 1H, NH; ³J ≈ 5 Hz; aust.), 8.93 (s, 1H, OH; aust.), 8.38 (s, 1H, OH; aust.), 6.46 ("s", 2H, arom. H), 4.94 (s, 1H, =CH-CO), 3.24 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.87 (d, 3H, N-CH₃; ³J = 5.2 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.00 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.87 (s, 3H, H₃C-C-N).- C₁₃H₁₇NO₃ (235.3) Ber. C 66.4 H 7.28 N 6.0 Gef. C 66.1 H 7.43 N 5.8.

(Z)-4-(N-Benzyl-amino)-1-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-3-penten-2-on (8b)

Aus 2.00 g (4.07 mmol) **5b** nach allg. Vorschrift. Weißes Pulver, Schmp. 141°C (Diethylether; Zers.). Ausb. 1.10 g (87%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 (br), 3200 (sh, NH, OH), 1590 (s), 1550 cm⁻¹ (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (160°C): m/z (%) = 311 (0.6; M⁺), 220 (0.1), 204 (0.5), 174

(16), 164 (12), 147 (10), 146 (7), 136 (17), 108 (20), 91 (100), 65 (16).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 11.15-10.85 (m, 1H, NH; aust.), 8.70 (s, 1H, OH; aust.), 8.30 (s, 1H, OH; aust.), 7.27 ("s", br, 5H arom. (N-Bz)), 6.45 ("s", 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 4.97 (s, 1H, =CH-CO), 4.45 (d, 2H, N-CH₂; 3J = 6.0 Hz; nach D_2O -Aust. s), 3.26 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.00 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.90 (s, 3H, H₃C-C-N).- $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (311.4) Ber. C 73.3 H 6.80 N 4.5 Gef. C 73.4 H 7.07 N 4.3.

(Z)-1-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-4-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-3-penten-2-on (8c)

Aus 1.60 g (3.25 mmol) **5c** nach allg. Vorschrift. Gelbes Pulver, Schmp. 148°C (Diethylether). Ausb. 0.70 g (69%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3210 (s, br, NH, OH), 1620 (s), 1600 (s), 1570 (sh), 1550 cm^{-1} (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (150°C): m/z (%) = 311 (0.8; M^+), 220 (0.3), 174 (53), 164 (25), 147 (40), 136 (31), 132 (100), 108 (35), 91 (80), 85 (25), 79 (16), 77 (16), 65 (29).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 12.36 (s, 1H, NH; aust.), 8.59 (s, 1H, OH; aust.), 8.41 (s, 1H, OH; aust.), 7.15-6.95 (m, 4H, Aryl-2-H, -3-H, -5-H, -6-H (Toluidin)), 6.51 ("s", 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.17 (s, 1H, =CH-CO), 3.36 (s, 2H, Aryl-CH₂), 2.28 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.01 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon)), 1.94 (s, 3H, H₃C-C-N).- $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (311.4) Ber. C 73.3 H 6.80 N 4.5 Gef. C 73.1 H 6.95 N 4.3.

(Z)-1-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-5-(N-methyl-amino)-4-hexen-3-on (9a)

Aus 1.40 g (3.3 mmol) **6a** nach allg. Vorschrift. Weißes Pulver, Schmp. 130°C (Diethylether; Zers.). Ausb. 0.55 g (68%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 (s, br, NH, OH), 1600 (s), 1570 (sh), 1550 (s), 1535 (sh), 1520 (sh, N-C=C-C=O, C=C).- MS (130°C): m/z (%) = 249 (5; M^+), 218 (0.3), 178 (51), 150 (34), 136 (43), 121 (5), 108 (32), 98 (23), 91 (21), 77 (16), 71 (74), 56 (100).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 10.63-10.31 (m, 1H, NH; aust.), 8.40 (s, 1H, OH; aust.), 8.30 (s, 1H, OH; aust.), 6.44 ("s", 2H arom.), 4.95 (s, 1H, =CH-CO), 2.88 (d, 3H, N-CH₃; 3J = 5.2 Hz; nach D_2O -Aust. s), 2.66-2.20 (m, 4H, Aryl-CH₂-CH₂; überlagert von DMSO), 1.98 (s, 3H, Aryl-CH₃), 1.89 (s, 3H, H₃C-C-N).- $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (249.3) Ber. C 67.4 H 7.68 N 5.6 Gef. C 67.7 H 7.89 N 5.6.

(Z)-5-(N-Benzyl-amino)-1-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-4-hexen-3-on (9b)

Aus 1.00 g (1.98 mmol) **6b** nach allg. Vorschrift. Weißes Pulver, Schmp. ca. 70°C, das an der Luft rasch oxidiert wird und polymerisiert. Ausb. wenige mg.- MS (120°C): m/z (%) = 325 (0.08; M^+), 323 (0.06), 232 (0.1), 178 (18), 150 (17), 147 (11), 146 (8), 136 (16), 107 (22), 106 (10), 91 (100), 79 (9), 77 (12), 65 (18).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 11.00-10.75 (m, 1H, NH; aust.), 7.35-7.21 (m, 5H arom. (N-Bz)), 6.66 (s, 1H), 6.49 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 4.97 (s, 1H, =CH-CO), 4.44 (d, 2H, N-CH₂; 3J = 6.4 Hz; nach D_2O -Aust. s), 2.74 ("s", br, 4H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.15 (s, br, 3H, Aryl-CH₃), 1.88 (s, 3H, H₃C-C-N). Signale für Aryl-OH sind nicht zu erkennen.

(Z)-1-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-5-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-4-hexen-3-on (9c)

Aus 1.70 g (3.36 mmol) **6c** nach allg. Vorschrift. Hellbeiges Pulver, Schmp. 132-133°C (Diethylether; Zers.). Ausb. 0.67 g (61%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (m, br, NH, OH), 1600 (s), 1550 (s), 1520 (sh, N-C=C-C=O, C=C).- MS (140°C): m/z (%) = 325 (0.4; M^+), 218 (0.5), 189 (0.6), 178 (34), 174 (5), 150 (27), 146 (46), 136 (24), 132 (100), 107 (15), 91 (72), 79 (12), 77 (15), 65 (24).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 12.08 (s, br, 1H, NH; aust.), 8.98 (s, 1H, OH; aust.), 7.15 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H (Toluidin));

"J" = 8.60 Hz), 6.96 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H (Toluidin)); "J" = 8.60 Hz; AA'BB'-System), 6.68 (s, 1H), 6.51 (s, 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.10 (s, 1H, =CH-CO), 4.37 (s, 1H, OH; aust.), 2.79 ("s", 4H, Aryl-CH₂-CH₂), 2.34 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.16 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon)), 1.91 (s, 3H, H₃C-C-N).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 12.45 (s, 1H, NH; aust.), 8.30 (s, br, 2H, OH (2 x); aust.), 7.40-6.80 (m, 4H arom. (Toluidin)), 6.50 ("s", 2H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 5.20 (s, 1H, =CH-CO), 2.80-2.40 ("s", 4H, Aryl-CH₂-CH₂; überlagert von DMSO), 2.28 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.00 ("s", br, 6H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon), H₃C-C-N).- $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (325.4) Ber. C 73.8 H 7.12 N 4.3 Gef. C 74.1 H 7.21 N 4.2.

(Z)-5-Methyl-2-[4-(N-methyl-amino)-2-oxo-3-pentenyl]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (10a)

Aus 0.10 g (0.42 mmol) **8a** nach allg. Vorschrift, Reaktionsdauer 3 h. Orangenes Pulver, ab 82°C Zers. (Aceton). Ausb. 0.014 g (14%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3270 (sh, NH), 1660 (sh), 1655 (sh), 1650 (s, C=O (Chinon)), 1620 (sh), 1610 (s), 1580 (sh), 1575 (sh), 1570 cm^{-1} (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (120°C): m/z (%) = 235 (4), 233 (7; M^+), 205 (0.7), 190 (0.6), 164 (1), 136 (2), 108 (3), 98 (100), 56 (28).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 10.94-10.38 ("s", 1H, NH; aust.), 6.67 ("s", 1H, 3-H (Chinon)), 6.59 ("d", 1H, 6-H (Chinon); "J" = 1.5 Hz), 5.01 (s, 1H, N-C=CH), 3.37 (d, 2H, CH₂-CO; 4J = 0.8 Hz), 2.93 (d, 3H, N-CH₃; 3J = 5.3 Hz; nach D_2O -Aust. s), 2.02 (d, 3H, CH₃ (Chinon); 4J = 1.5 Hz), 1.94 (s, 3H, H₃C-C-N).- UV (CHCl_3): λ max (lg ϵ) = 312 (4.38), 400-600 nm (2.5-1.0; CT-Banden).- $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (233.3) Ber. C 66.9 H 6.48 N 6.0 Gef. C 67.2 H 6.77 N 6.1.

(Z)-2-[4-(N-Benzyl-amino)-2-oxo-3-pentenyl]-5-methyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (10b)

Aus 0.10 g (0.32 mmol) **8b** nach allg. Vorschrift, modifiziert; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Reaktionsdauer 3 h. Gelbes Pulver, Schmp. 80°C (Zers.), fällt beim Einengen der Lösung unter Zusatz von Petrolether (60-80°C) aus. Ausb. 0.03 g (30%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 (sh, NH), 1655 (sh), 1650 (s, C=O (Chinon)), 1620 (s), 1575 cm^{-1} (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (130°C): m/z (%) = 311 (0.4), 309 (0.4; M^+), 218 (1), 174 (9), 164 (6), 147 (7), 146 (6), 136 (8), 108 (15), 107 (12), 91 (100), 79 (14), 77 (16), 65 (22).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 11.19-10.81 ("s", 1H, NH; aust.), 7.39-7.16 (m, 5H arom.; überlagert von CHCl_3), 6.68 (t, 1H, 3-H (Chinon); 4J = 1.1 Hz), 6.60 (q, 1H, 6-H (Chinon); 4J = 1.6 Hz), 5.06 (s, 1H, N-C=CH), 4.44 (d, 2H, N-CH₂; 3J = 6.2 Hz; nach D_2O -Aust. s), 3.39 (d, 2H, CH₂-CO; 4J = 1.1 Hz), 2.02 (d, 3H, CH₃ (Chinon); 4J = 1.6 Hz), 1.95 (s, 3H, H₃C-C-N).- $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (309.4) Ber. C 73.8 H 6.19 N 4.5 Gef. C 73.6 H 6.28 N 4.5.

(Z)-5-Methyl-2-[4-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-2-oxo-3-pentenyl]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (10c)

Aus 0.10 g (0.32 mmol) **8c** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer 2 h. Rotes Pulver, Schmp. 78°C (Aceton; Zers.). Ausb. 0.021 g (21%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3270 (w, NH), 1665 (sh), 1655 (sh), 1650 (s, C=O (Chinon)), 1625 (sh), 1610 (s), 1570 (sh), 1560 (sh), 1555 (s), 1530 (sh), 1505 cm^{-1} (m, N-C=C-C=O, C=C).- MS (120°C): m/z (%) = 309 (1; M^+), 174 (100), 164 (2), 147 (6), 136 (3), 132 (15), 108 (5), 107 (5), 106 (4), 91 (16), 79 (7), 77 (7), 65 (10).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 12.29-12.24 (s, 1H, NH; aust.), 7.14 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H; "J" = 8.5 Hz), 6.95 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H; "J" = 8.5 Hz; AA'BB'-System), 6.72 ("s", 1H, 3-H (Chinon)), 6.62 (q, 1H, 6-H (Chinon); 4J = 1.5 Hz), 5.18 (s, 1H, N-C=CH), 3.45 (d, 2H, CH₂-CO; 4J = 0.8 Hz), 2.33 (s, 3H, Aryl-CH₃), 2.04 (d, 3H, CH₃ (Chinon); 4J = 1.5 Hz), 1.97 (s, 3H, H₃C-C-N).- UV (CHCl_3): λ max (lg ϵ) = 325 (4.40), 400-600 nm (2.8-0.6; CT-Banden).- $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (309.4) Ber. C 73.8 H 6.19 N 4.5 Gef. C 73.6 H 6.23 N 4.5.

(Z)-5-Methyl-2-[5-(*N*-methyl-amino)-3-oxo-4-hexenyl]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (**11a**)

Aus 0.42 g (1.7 mmol) **9a** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer ca. 5 h. Orangenes Pulver, Schmp. 110°C (Aceton, Zers.). Ausb. 0.31 g (74%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 (w, NH), 1670 (s, C=O (Chinon)), 1615 (s), 1580 (s), 1525 cm⁻¹ (sh, N-C=C-C=O, C=C).- MS (100°C): *m/z* (%) = 247 (1; M⁺), 232 (0.3), 216 (1), 204 (1), 191 (4), 176 (3), 148 (4), 136 (4), 108 (5), 98 (100), 77 (10), 56 (46).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 10.79-10.57 ("s", 1H, NH; aust.), 6.55 ("s", br, 2H, 3-H, 6-H (Chinon)), 4.96 (s, 1H, N-C=CH), 2.93 (d, 3H, N-CH₃; ³J = 5.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.84-2.33 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO), 2.01 (d, 3H, CH₃ (Chinon); ⁴J = 1.5 Hz), 1.92 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 194.51 (s, CH₂-C=O), 188.27 (s, C=O (Chinon)), 187.68 (s, C=O (Chinon)), 164.75 (s, H₃C-NH-C=), 149.07 (s, C-2 (Chinon)), 145.47 (s, C-5 (Chinon)), 133.59 (d, C-6 (Chinon); ¹J = 170 Hz), 132.55 (d, C-3 (Chinon); ¹J = 165 Hz), 94.49 (d, N-C=CH; ¹J = 160.6 Hz), 38.84 (t, CO-CH₂; ¹J = 128.3 Hz), 29.52 (q, N-CH₃; ¹J = 137.7 Hz), 24.83 (t, CO-CH₂-CH₂; ¹J = 134.2 Hz), 18.73 (q, H₃C-C-N; ¹J = 130 Hz), 15.43 (q, CH₃ (Chinon); ¹J = 128.9 Hz).- UV (CHCl₃): λ max (lg ϵ) = 312 (4.33), 400-550 nm (2.4-0.4; CT-Banden).- C₁₄H₁₇NO₃ (247.3) Ber. C 68.0 H 6.93 N 5.7 Gef. C 67.9 H 6.95 N 5.6.

(Z)-2-[5-(*N*-Benzyl-amino)-3-oxo-4-hexenyl]-5-methyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (**11b**)

Nach allg. Vorschrift, modifiziert: 3.40 g (6.72 mmol) **6b** werden mit 340 mg Pd/C und 50 ml absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemp. unter H₂ solange geschüttelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird. Der Katalysator wird unter Argon oder N₂ abfiltriert. Anschließend entfernt man das Solvens i.Vak. bei Raumtemp. und versetzt das zurückbleibende Öl mit 50 ml absol. Aceton und 1.5 g (6.5 mmol) Ag₂O und rührt 5 h bei Raumtemp. Das Produkt fällt beim Einengen aus. Gelbes Pulver, Schmp. 104°C (Aceton; Zers.). Ausb. 1.56 g (72%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 (w), 3160 (w, NH), 1660 (sh), 1655 (sh), 1650 (s, C=O (Chinon)), 1605 (s), 1570 (s), 1520 (m), 1500 cm⁻¹ (m, N-C=C-C=O, C=C).- MS (100°C): *m/z* (%) = 323 (8; M⁺), 295 (1), 267 (3), 232 (5), 216 (3), 204 (1), 174 (20), 146 (10), 106 (7), 91 (100), 77 (10), 65 (16).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.19-10.94 ("s", 1H, NH; aust.), 7.41-7.16 (m, 5H arom.; überlagert von CHCl₃), 6.57 ("d", 2H, 3-H, 6-H (Chinon); "J" = 1.5 Hz), 5.01 (s, 1H, N-C=CH), 4.45 (d, 2H, N-CH₂; ³J = 6.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.84-2.36 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO), 2.01 (d, 3H, CH₃ (Chinon); ⁴J = 1.5 Hz), 1.92 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 194.98 (CH₂-C=O), 188.13 (C=O (Chinon)), 187.56 (C=O (Chinon)), 163.67 (H₃C-NH-C=), 148.87 (C-2 (Chinon)), 145.37 (C-5 (Chinon)), 137.75 (C-1 (Bz)), 133.49 (C-6 (Chinon)), 132.45 (C-3 (Chinon)), 128.80 (C-3, C-5 (Bz)), 127.45 (C-4 (Bz)), 126.74 (C-2, C-6 (Bz)), 95.18 (N-C=CH), 46.76 (N-CH₂), 38.91 (CO-CH₂), 24.66 (CO-CH₂-CH₂), 18.96 (H₃C-C-N), 15.42 (CH₃ (Chinon)).- UV (CHCl₃): λ max (lg ϵ) = 312 (4.38), 400-550 nm (2.3-0.2; CT-Banden).- C₂₀H₂₁NO₃ (323.4) Ber. C 74.3 H 6.55 N 4.3 Gef. C 74.0 H 6.65 N 4.2.

(Z)-5-Methyl-2-[5-(*N*-(4-methyl-phenyl)-amino)-3-oxo-4-hexenyl]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (**11c**)

Aus 0.67 g (2.1 mmol) **9c** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer 5 h. Rotes Pulver, Schmp. 102°C (Aceton; Zers.). Ausb. 0.50 g (75%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 (w, br, NH), 1660 (sh), 1650 (sh), 1645 (sh, C=O (Chinon)), 1630 (sh), 1610 (s), 1570 (m), 1520 (m), 1500 cm⁻¹ (m, N-C=C-C=O, C=C).- MS (130°C): *m/z* (%) = 323 (8; M⁺), 267 (3), 216 (4), 174 (100), 145 (22), 132 (53), 107 (30), 91 (84), 77 (41), 65 (45).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.37 (s, 1H, NH; aust.), 7.14 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H; "J" = 8.0 Hz), 6.99 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H; "J" = 8.0 Hz; AA'BB'-System), 6.59 ("d", 2H, 3-H, 6-H (Chinon); "J" = 1.5 Hz), 5.15 (s, 1H, N-C=CH), 2.76 ("t", 2H, CO-CH₂-CH₂; "J" = 8.0 Hz), 2.56 ("t", 2H, CO-

CH₂-CH₂; "J" = 8.0 Hz; AA'BB'-System), 2.33 (s, 3H, Aryl-CH₃), 2.02 (d, 3H, CH₃ (Chinon); ⁴J = 1.5 Hz), 1.97 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 195.55 (s, CH₂-C=O), 188.16 (s, C=O (Chinon)), 187.59 (s, C=O (Chinon)), 161.27 (s, HN-C-CH₃), 148.82 (t, C-2 (Chinon; Fernkopplung ²J)), 145.47 (q, C-5 (Chinon; Fernkopplung ²J)), 135.84 (s, Aryl-C-1), 135.57 (s, Aryl-C-4), 133.54 (dq, C-6 (Chinon); ¹J = 170.8 Hz; Fernkopplung ²J), 132.56 (dt, C-3 (Chinon); ¹J = 165.2 Hz; Fernkopplung ²J), 129.67 (d, Aryl-C-3, -C-5), 124.75 (d, Aryl-C-2, -C-6; ¹J = 167.6 Hz), 96.46 (d, N-C=CH; ¹J = 160.7 Hz), 39.09 (t, CO-CH₂-CH₂; ¹J = 126.8 Hz), 24.55 (t, CO-CH₂-CH₂), 20.88 (q, Aryl-CH₃), 19.81 (q, H₃C-C-N), 15.43 (q, CH₃ (Chinon)).- UV (CHCl₃): λ max (lg ϵ) = 324 (4.25), 400-600 nm (2.5-0.8; CT-Banden).- C₂₀H₂₁NO₃ (323.4) Ber. C 74.3 H 6.55 N 4.3 Gef. C 74.4 H 6.60 N 4.4.

1-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-4-[*N*-(4-methyl-phenyl)-amino]-2-pentanon (**12c**)

Aus 2.00 g (4.07 mmol) **5c** nach allg. Vorschrift. **12c** entsteht anstelle von **8c**, wenn der Katalysator sehr aktiv ist und zu lange hydriert wird. Weißes Pulver, Schmp. 126°C (Diethylether). Ausb. 0.30 g (23%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3470 (s, br), 3400 (sh), 3300 (sh, NH, OH), 1710 cm⁻¹ (m, br, C=O).- MS (150°C): *m/z* (%) = 313 (0.7; M⁺), 206 (19), 188 (9), 180 (8), 137 (79), 134 (93), 107 (81), 106 (100), 91 (40), 79 (28), 77 (30), 65 (20).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H, OH; aust.), 8.44 (s, 1H, OH; aust.), 6.85 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H (Toluidin); "J" = 8.4 Hz), 6.51 (s, 1H), 6.46 (s, 1H, Aryl-3-H, -6-H (Hydrochinon)), 6.39 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H (Toluidin); "J" = 8.4 Hz; AA'BB'-System), 5.05 (d, 1H, NH; aust.; ³J = 8.8 Hz), 3.90-3.55 (m, 1H, CO-CH₂-CH-N), 3.47 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 2.85-2.20 (m, 2H, CO-CH₂-CH-N; überlagert von DMSO), 2.12 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 2.02 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Hydrochinon)), 1.04 (d, 3H, H₃C-C-N; ³J = 6.3 Hz).- ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ (ppm) = 10.89-10.69 (s, 1H, OH; aust.), 10.63-10.44 (s, 1H, OH; aust.), 7.20-6.70 (m, 6H arom.; überlagert von Pyridin), 5.25-4.60 (m, 1H, NH; aust.; überlagert von HOD), 4.50-4.00 (m, 1H, CO-CH₂-CH-N), 3.99 (s, 2H, Aryl-CH₂-CO), 3.18 (dd, 1H, CO-CH_A-CH-N; ²J = 16.1, ³J = 4.9 Hz), 2.76 (dd, 1H, CO-CH_B-CH-N; ²J = 16.1, ³J = 7.8 Hz; AB-Teil eines ABM-Systems; J aus AB-Teil), 2.45 (s, 3H), 2.18 (s, 3H, Aryl-CH₃ (2 x)), 1.27 (d, 3H, H₃C-C-N; ³J = 7.3 Hz).- ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 207.75 (s, C=O), 147.65 (s), 147.41 (s, Aryl-C-2, -C-5 (Hydrochinon)), 145.29 (s, Aryl-C-1 (Toluidin)), 129.34 (d, Aryl-C-3, -C-5 (Toluidin); ¹J = 156.8 Hz), 124.04 (s, Aryl-C-4 (Toluidin)), 122.96 (s, Aryl-C-1 (Hydrochinon ?)), 118.99 (s, Aryl-C-4 (Hydrochinon ?)), 117.12 (d, Aryl-C-3, -C-6 (Hydrochinon); ¹J = 154.6 Hz), 112.75 (d, Aryl-C-2, -C-6 (Toluidin); ¹J = 156.8 Hz), 47.73 (t, Aryl-CH₂-CO (?); ¹J = 124.3 Hz), 44.46 (d, N-CH-), 44.24 (t, CO-CH₂-CH-N (?); ¹J = 128.3 Hz), 20.25 (q, Aryl-CH₃ (Toluidin); ¹J = 125.5 Hz), 19.97 (q, Aryl-CH₃ (Hydrochinon); ¹J = 125.5 Hz), 15.80 (q, H₃C-CH; ¹J = 124.8 Hz).- C₁₉H₂₃NO₃ (313.4) Ber. C 72.8 H 7.40 N 4.5 Gef. C 73.1 H 7.37 N 4.2.

5-Methyl-2-[5-(*N*-(4-methyl-phenyl)-amino)-3-oxo-hexyl]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (**14c**)

Darstellung s. **11c**; **14c** entsteht bei der Darstellung von **11c** als Nebenprodukt, wenn das Edukt **9c** mit dem Hydrochinon **13c** verunreinigt ist. Violette Pulver, Schmp. 95°C (Pentan; Zers.).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3360 (m, NH), 1700 (m, C=O (Keton)), 1660 (sh), 1650 (s, C=O (Chinon)).- MS (120°C): *m/z* (%) = 325 (4; M⁺), 176 (5), 150 (17), 134 (100), 118 (29), 107 (22), 106 (25), 91 (48), 77 (27), 69 (52), 65 (22).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6.97 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H (Toluidin); "J" = 8.3 Hz), 6.50 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H (Toluidin); "J" = 8.3 Hz; AA'BB'-System), 6.52 ("d", 2H, 3-H, 6-H (Chinon); "J" = 1.5 Hz), 4.10-3.70 (m, 1H, H₃C-CH-N), 3.65-3.30 (m, 1H, NH; aust.), 2.70-2.50 (m, 6H, CH₂-CO-CH₂-CH₂), 2.22 (s, 3H, Aryl-CH₃ (Toluidin)), 1.99 (d, 3H, CH₃ (Chinon); ⁴J = 1.5

H_z), 1.21 (d, 3H, H₃C-C-N; ³J = 6.4 Hz).- UV (CHCl₃): λ max (lg ε) = 294 (3.49), 420 nm (1.88; breite CT-Bande).- C₂₀H₂₃NO₃ (325.4) Ber. C 73.8 H 7.12 N 4.3 Gef. C 73.8 H 7.05 N 4.4.

(Z)-1,2,3,4-Tetrahydro-6-hydroxy-7-methyl-1-{1-[(4-methyl-phenyl)-amino]ethyliden}-2-naphthalinon (17)

0.20 g (0.61 mmol) **9c** und 0.01 g (0.04 mmol) DDQ werden in 20–30 ml Eisessig 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt mit dem gleichen Volumen H₂O, extrahiert mit n-Pentan, wäscht mit H₂O, trocknet über Na₂SO₄ und engt ein. Gelbes Pulver, Schmp. ab 195°C (Pentan; Zers.). Ausb. 3 mg (2%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (sh, br), 3160 (s, br, NH, OH), 1620–1540 cm⁻¹ (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (230°C): m/z (%) = 307 (6; M⁺), 290 (1), 200 (4), 132 (13), 107 (100), 91 (19), 79 (2), 77 (5), 65 (11).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 13.6–13.2 (s, 1H, NH; aust.), 7.19 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H (Toluidin); "J" = 8.2 Hz), 7.08 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H (Toluidin); "J" = 8.2 Hz; AA'BB'-System), 6.88 (s, 1H), 6.65 (s, 2H, 5-H, 8-H (Naphthalin)), 2.74–2.72 ("s", 3H, 4-H₂ (Naphthalin), OH; davon 1H aust.; nach D₂O-Aust. m), 2.55–2.51 (m, 2H, 3-H₂ (Naphthalin)), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.24 ("s", br, 6H, CH₃ (2 x)).- C₂₀H₂₁NO₂ (307.4) Ber. C 78.2 H 6.89 N 4.6 Gef. C 72.8 H 6.69 N 4.3.- C₂₀H₂₁NO₂ x 0.8 CH₃COOH Ber. C 73.0 H 6.86 N 3.9.

8-Methyl-1-[1-(N-methyl-amino)-ethyliden]-spiro[4,5]-7-decen-2,6,9-trion (19a)

Nach ca. 14-tägigem Stehen in CDCl₃ filtrierte Probe von **22a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.14–11.10 ("s", 1H, NH; aust.), 6.68 (q, 1H, 7-H; ⁴J = 1.3 Hz), 2.97 (s, 3H, N-CH₃; ³J = 5.3 Hz; nach D₂O-Aust. s), 2.93 ("s", 2H, 10-H₂), 2.62–2.30 (m, 2H, 3-H₂), 2.05 (d, 3H, 8-CH₃; ⁴J = 1.3 Hz), 1.94–1.85 (m, 2H, 4-H₂), 1.78 (s, 3H, H₃C-C-N).

1-[1-(N-Benzyl-amino)-ethyliden]-8-methyl-spiro[4,5]-7-decen-2,6,9-trion (19b)

Nach ca. 14-tägigem Stehen in CDCl₃ filtrierte Probe von **22b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.60–11.50 ("s", 1H, NH; aust.), 7.41–7.26 (m, 5H arom.; überlagert von CHCl₃), 6.67 ("d", 1H, 7-H; "J" = 1.5 Hz), 4.49 (d, 2H, N-CH₂; ³J = 6.1 Hz), 2.95 (s, 2H, 10-H₂), 2.73–2.28 (m, 2H, 3-H₂), 2.04 (d, 3H, 8-CH₃; ⁴J = 1.5 Hz), 1.97–1.84 (m, 2H, 4-H₂), 1.78 (s, 3H, H₃C-C-N).

8-Methyl-1-[1-[N-(4-methyl-phenyl)-amino]-ethyliden]-spiro[4,5]-7-decen-2,6,9-trion (19c)

Nach 24 h Stehen in CDCl₃ vermessene Probe von **22c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.68 (s, 1H, NH; aust.), 7.17 ("d", 2H, Aryl-3-H, -5-H; "J" = 8.3 Hz), 7.02 ("d", 2H, Aryl-2-H, -6-H; "J" = 8.3 Hz; AA'BB'-System), 6.69 ("d", 1H, 7-H; "J" = 1.4 Hz), 3.02 ("s", 2H, 10-H₂), 2.70–2.39 (m, 2H, 3-H₂), 2.35 (s, 3H, Aryl-CH₃), 2.05 (d, 3H, 8-CH₃; ⁴J = 1.4 Hz), 2.02–1.88 (m, 2H, 4-H₂), 1.79 (s, 3H, H₃C-C-N).- ¹³C-NMR (CDCl₃; DEPT): 200.96 (C=O), 199.84 (C=O), 197.79 (C=O), 159.41 (N-C-CH₃), 151.05 (C-8), 137.57 (C-7), 136.19 (Aryl-C-1), 135.23 (Aryl-C-4), 129.80 (Aryl-C-3, -C-5), 125.31 (Aryl-C-2, -C-6), 107.41 (C-1), 57.74 (C-5), 48.89 (C-10), 35.61 (C-3), 34.19 (C-4), 20.95 (Aryl-CH₃), 18.69 (H₃C-C-N), 16.15 (8-CH₃). Zur Signaluordnung wurde auch ein ¹H-¹³C-COSY-Experiment durchgeführt.

3,7,8-Trimethyl-7-aza-spiro[5,6]-2,8-dodecadien-1,4,10-trion (21)

Aus 0.20 g (0.80 mmol) **9a** nach allg. Vorschrift, modifiziert; nach Abtrennen des Hauptproduktes **11a** versetzt man die Mutterlauge mit C₂H₅OH und läßt sie 3 d stehen. SC-Trennung: Kieselgel, Länge 10 cm, Ø

3 cm, CHCl₃/Isopropanol (95 + 5), R_f = 0.63. Gelbes Pulver, Schmp. 140°C (Diethylether; Zers.). Ausb. 0.011 g (6%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 (s, C=O (Cyclohexendion)), 1640 (s), 1555 (sh), 1535 cm⁻¹ (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (120°C): m/z (%) = 247 (1; M⁺), 232 (1), 219 (2), 204 (3), 176 (5), 150 (33), 137 (100), 136 (94), 108 (30), 94 (32), 68 (49).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6.70 (q, 1H, 2-H (?); ⁴J = 1.5 Hz), 5.16 (s, 1H, 9-H (?)), 3.21/2.82 (2d, 2H, 5-H₂; ²J = 15.4 Hz; AB-System), 2.22–1.88 (m, 4H, 11-H₂, 12-H₂), 2.75 (s, 3H, N-CH₃), 2.11 (s, 3H, 8-CH₃ (?)), 2.05 (d, 3H, 3-CH₃ (?); ⁴J = 1.5 Hz).- C₁₄H₁₇NO₃ (247.3) Ber. C 68.0 H 6.93 N 5.7 Gef. C 67.6 H 6.95 N 5.6.

3,6,6a,7,8,9-Hexahydro-3-hydroxy-1,2,4-trimethyl-3,6a-methano-2H-cyclopent[c]azocin-6,9-dion (22a)

Aus 0.26 g (1.05 mmol) **11a** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer ca. 10 d. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 164°C (C₂H₅OH; Zers.). Ausb. 0.14 g (54%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 (m, br, OH), 1670 (s, C=CH-C=O), 1615 (s), 1530 cm⁻¹ (s, br, N-C=C-C=O, C=C).- MS (160°C): m/z (%) = 247 (10; M⁺), 232 (5), 204 (5), 176 (19), 150 (17), 136 (28), 108 (17), 56 (100).- C₁₄H₁₇NO₃ (247.3) Ber. C 68.0 H 6.93 N 5.7 Gef. C 67.8 H 6.84 N 5.4.

2-Benzyl-3,6,6a,7,8,9-hexahydro-3-hydroxy-1,4-dimethyl-3,6a-methano-2H-cyclopent[c]azocin-6,9-dion (22b)

Aus 0.50 g (1.5 mmol) **11b** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer ca. 10 d. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 170°C (C₂H₅OH; Zers.). Ausb. 0.29 g (58%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140 (m, br, OH), 1670 (s, C=CH-C=O), 1635 (s), 1525 cm⁻¹ (s, br, N-C=C-C=O, C=C).- MS (180°C): m/z (%) = 323 (2; M⁺), 232 (3), 107 (9), 91 (100), 77 (6), 65 (23).- C₂₀H₂₁NO₃ (323.4) Ber. C 74.3 H 6.55 N 4.3 Gef. C 74.4 H 6.66 N 4.2.

3,6,6a,7,8,9-Hexahydro-3-hydroxy-1,4-dimethyl-2-(4-methyl-phenyl)-3,6a-methano-2H-cyclopent[c]azocin-6,9-dion (22c)

Aus 0.50 g (1.50 mmol) **11c** nach allg. Vorschrift; Reaktionsdauer ca. 10 d. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 137°C (C₂H₅OH; Zers.). Ausb. 0.22 g (44%).- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 (s, br, OH), 1670 (s, C=CH-C=O), 1630 (s), 1555–1510 (s, N-C=C-C=O, C=C).- MS (140°C): m/z (%) = 323 (20; M⁺), 232 (3), 226 (20), 216 (13), 212 (13), 189 (46), 132 (66), 107 (96), 91 (100), 77 (29), 65 (60).- ¹³C-NMR Ermittelt aus einem Spektrum des Gemisches mit **19c**.- (CDCl₃; DEPT): 202.62 (C=O), 198.11 (C=O), 160.68 (C-1), 152.00 (C-4), 138.44 (Aryl-C-1), 134.99 (Aryl-C-4), 131.45 (C-5), 129.43 (Aryl-C-3, -C-5), 127.54 (Aryl-C-2, -C-6), 105.49 (C-9a), 84.10 (C-3), 51.61 (C-6a), 42.90 (C-8), 40.30 (C-10 (?)), 28.32 (C-7 (?)), 21.15 (Aryl-C-CH₃), 19.12 (1-CH₃), 17.25 (4-CH₃).- C₂₀H₂₁NO₃ (323.4) Ber. C 74.3 H 6.55 N 4.3 Gef. C 74.1 H 6.54 N 4.2.

Literatur

- 1 U. Kuckländer, K. Kuna, G. Zerta, W. Poll, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1403–1410.
- 2 U. Kuckländer, P. Ulmer, G. Zerta, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1493–1498.
- 3 U. Kuckländer, U. Bastian, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1989**, 322, 213–221.
- 4 U. Kuckländer, U. Bastian, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1567–1577.
- 5 S. Gelin, J. Rouet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2179–2184.
- 6 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1988**, S. 334–336.
- 7 E.M. Engler, P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1317–1327.
- 8 H. Sterck, *Monatsh. Chem.* **1968**, 99, 2378–2382.
- 9 J. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 2. Nachdruck der 1. Aufl. 1979, Verlag Chemie, Weinheim, **1990**, S. 28–35 und 43.
- 10 U. Meyer, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1991**.

- 11 Kraftfeld- und π -VESCf-MO-Rechnungen wurden mit dem MMX-Programm (MM2 und MMP1/QCPE 395 und QCPE 318) der SERE-NA-Software Ltd. Bloomington, IN durchgeführt.
- 12 Organikum, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 472.
- 13 M.L. Miles, T.M. Harris, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1007-1011.
- 14 W.S. Hamama, M. Hammouda, E.M. Afsah, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 897-900.
- 15 H.H. Zoorob, W.S. Hamama, *Pharmazie* **1986**, *41*, 630-631.
- 16 J.T. Adams, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1220-1222.
- 17 S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Integriertes Organische Praktikum*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, S. 411.
- 18 L. Gattermann, T. Wieland, W. Sucrow, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1982**, S. 402.
- 19 P.G. Baraldi, D. Simoni, S. Manfredini, *Synthesis*, **1983**, 902-903.

[Ph148]