

Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 897–907 (1983)

## Zur Cyclisierung von $\alpha$ -(2-Mercapto- bzw. -2-Amino-benzoyl)-lactamen; Synthese von Benzothiopyrano[4,3-b]pyrrolinonen sowie von Pyrrolino- bzw. Tetrahydropyridino[3,2-c]chinolinonen<sup>1)</sup>

Fritz Eiden\* und Egmont Baumann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, Sophienstraße 10, 8000 München 2

Eingegangen am 5. Oktober 1982

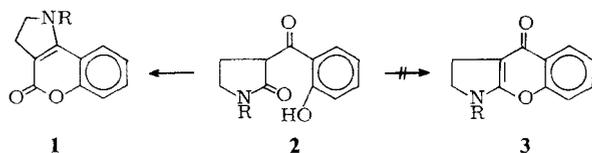
Die Mercapto- bzw. Methylamino-benzoyllactame **6a**, **6b**, **6d**, **6e** und **6f** lassen sich durch Erhitzen in die Benzothiopyrano-pyrrolinone bzw. Pyrrolino-chinolinone **8a**, **8b**, **8d**, **8e** und **8f** überführen, wobei nach Pyridinhydrochlorid-Zusatz die N-Methylgruppe des Pyrrolinrings unter Bildung von **8c** bzw. **8g** abgespalten wird. Aus dem Acylpyridon **6i** kann so das Tetrahydropyridino-chinolinon **18** gewonnen werden.

Die durch Hydrolyse der Acyllactame **6e**, **6i** bzw. **6d** entstehenden Aminoalkyl-hydroxychinolinone bzw. Aminobenzoyl- $\gamma$ -aminobuttersäure-Derivate **11** und **19** bzw. **13** lassen sich zu **8e** und **20** bzw. **8d** cyclisieren. Mit DDQ reagieren die Pyrrolin-Derivate **8b** und **8e** zu den Pyrrolen **15a** und **15b**.

### Cyclisation of $\alpha$ -(2-Mercaptobenzoyl)- and $\alpha$ -(2-Aminobenzoyl)lactames; Synthesis of Benzothiopyranopyrrolinones and Pyrrolinoquinolinones

Compounds **8a**, **8b**, **8d**, **8e** and **8f** are obtained by heating the mercaptobenzoyl- or methylamino-benzoyl-lactames **6a**, **6b**, **6d**, **6e** and **6f**. With pyridine/HCl removal of the pyrroline N-methyl group takes place under formation of **8c** and **8g**. Cyclisation of the acyllactame **6i** under the same conditions leads to the tetrahydropyridinoquinolinone **18**. After hydrolysis of the acyllactames **6e**, **6i** or **6d** the aminoalkyl(hydroxy)quinolinones or aminobenzoyl- $\gamma$ -aminobutyric acid derivatives **11**, **19** and **13** are isolated, which can be cyclized to **8e**, **20** and **8d**. The pyrroles **15a** and **15b** are formed by dehydrogenation of the pyrroline derivatives **8b** and **8e** with DDQ.

Kürzlich haben wir gefunden, daß 3-Salicyloyl-2-pyrrolidinone **2** (R=Alkyl, Aryl) beim Erhitzen cyclisieren, und zwar entstehen die Cumarino-pyrroline **1**, und nicht, wie erwartet, die Chromon-Derivate **3**<sup>1)</sup>.

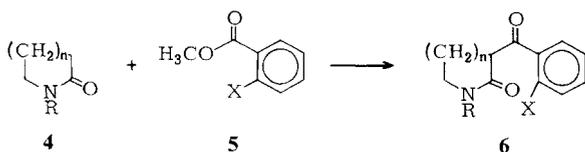


Wir berichten hier über Methoden zur Darstellung entsprechender 2-Mercapto- bzw. 2-Amino-benzoyl-lactame und über Hydrolyse- sowie Dehydratisierungsreaktionen dieser Verbindungen, die als  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Derivate außerdem möglicher physiologischer Wirkungen wegen von Interesse sind.

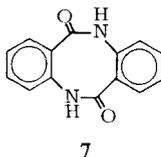
### Synthese von 3-Acyl-pyrrolidinonen und -piperidonen

Beim Erhitzen der Pyrrolidinone **4a–4d** mit den Thiosalicylsäure- bzw. N-Methyl- oder N-Acetyl-anthranilsäuremethylestern **5a, 5c** und **5d** in Dioxan, Tetrahydrofuran oder Xylol unter Zusatz von Natriumhydrid entstanden die entsprechend substituierten 3-Benzoylpyrrolidinone **6a–6g** in Ausbeuten zwischen 30 und 50 %. Bei der Kondensation von **4c** mit **5a** entstand das Methylthioether-Derivat **6c**, das offensichtlich durch Einwirkung des Thiophenolations auf die Carbonsäuremethylestergruppe entstanden war (im Chromatogramm der Ansätze war Thiosalicylsäure nachweisbar). Mit dem Anthranilsäureester **5b** gelang, im Gegensatz zur Reaktion mit Oxindol<sup>2)</sup>, die Kondensation nicht; hier ließ sich nur das Dianthranilid **7** isolieren<sup>3)</sup>.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Kondensationsprodukte **6a–6g** ist eine Enolisierung nicht zu erkennen (bei 4.5–4.8 ppm tritt ein Multiplett für das Pyrrolidinon-3H auf).



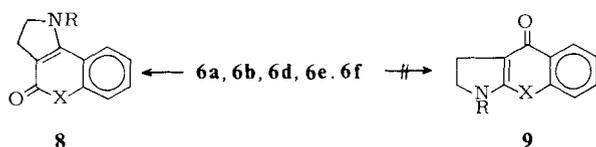
4	R	n	5	X	6	R	X	n
a	CH <sub>3</sub>	1	a	SH	a	CH <sub>3</sub>	SH	1
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	b	NH <sub>2</sub>	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SH	1
c	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	1	c	NHCH <sub>3</sub>	c	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	SCH <sub>3</sub>	1
d	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	d	NHCOCH <sub>3</sub>	d	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	1
					e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>3</sub>	1
					f	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	NHCH <sub>3</sub>	1
					g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	1
					h	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	2
					i	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>3</sub>	2



Auch das 1-Benzyl-2-piperidon **4d** kondensierte mit **5a** bzw. **5c** unter Bildung der 3-Acyl-Derivate **6h** und **6i**, jedoch waren die Ausbeuten schlechter als bei den Pyrrolidinonen – höchstens 30 %.

### Synthese von Benzothiopyrano-pyrrolinonen und Pyrrolino-chinolinonen

Beim trocknen Erhitzen von **6a**, **6b**, **6d**, **6e** und **6f** wurde Wasser abgespalten; die Reaktionsprodukte zeigten keine Eisenchloridreaktion mehr. Erhitzen der Substanzen mit Pyridinhydrochlorid führte ebenfalls zu einer Dehydratisierung, bei der Reaktion mit **6a** und **6d** wurde dabei zusätzlich die N-Methylgruppe des Pyrrolinrings unter Bildung von **8c** und **8g** abgespalten.



8	R	X
a	CH <sub>3</sub>	S
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S
c	H	S
d	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NCH <sub>3</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	NCH <sub>3</sub>
g	H	NCH <sub>3</sub>

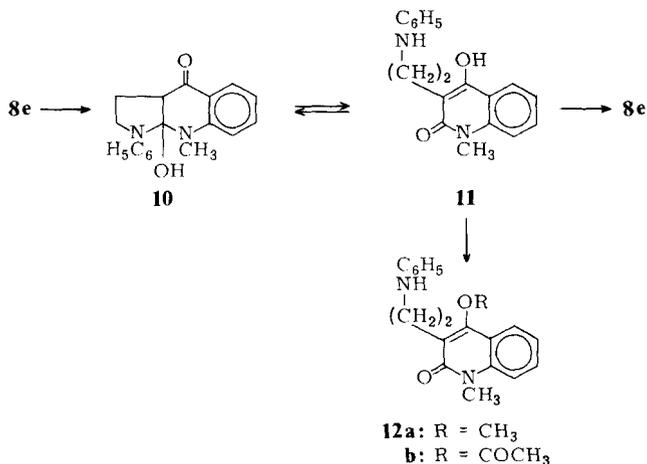
Bei der Formulierung der Cyclisierungsprodukte haben wir uns für die Thiocumarin- bzw. 2-Chinolon-Struktur **8** entschieden, weil

- der entsprechende Ringschluß von 3-Salicyloylpyrrolidinonen zu Cumarin-Derivaten führte, deren Formel u. a. auch durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde<sup>1)</sup>,
- bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die bei Chromon-Derivaten meistens auftretenden Signale der aromatischen Periprotonen fehlen,
- der Verlauf der Hydrolysereaktionen der Acylpyrrolidinone **6d** und **6e** und die Dehydratisierung der Hydrolyseprodukte unter Ringbildung nicht zu einer Chromonstruktur **9** passen.

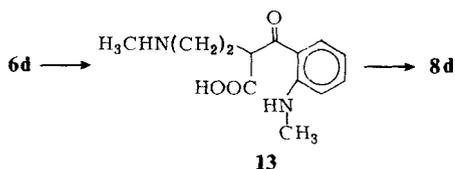
Die chemische Verschiebung der Carbonyl-C-Atome in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren läßt bei den Thiopyran-Derivaten eine Entscheidung zwischen einer Chromon- oder Thiocumarinstruktur nicht zu (**8b**: 176.8 ppm und z. Vergl. Benzothiopyran-2-on: 185.4 ppm, Thiochromon: 179.4 ppm). Bei den Chinolonen dagegen spricht das C=O-Signal der <sup>13</sup>C-Spektren eher für die 2-Chinolon-Struktur **8d**: 159.4 ppm, z. Vergl. 1-Methyl-2-pyridon: 161.8 ppm, 1-Methyl-4-pyridon 176.6 ppm.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Pyrrolino-2-chinolons **8e** aus **6e** über **10** und **11** verläuft. Wir haben aus Ansätzen, die wir beim thermischen Cyclisieren von **6e** erhielten,

mit Hilfe der Dickschichtchromatographie neben **8e** ein Produkt erhalten, dessen Spektren und Analysen zum Aminoethylchinolon **11** passen. Daraufhin haben wir unter verschiedenen Bedingungen das 3-Acylactam **6e** hydrolysiert und gefunden, daß sich **11** auch beim Erhitzen in wäßrig-methanol. Kalilauge bildet. Mit Methylodid/Kaliumhydroxid in DMSO entstand dann das N/O-Dimethyl-Derivat **12a**, mit Acetanhydrid das Diacetyl-Derivat **12b**. Beim trocknen Erhitzen cyclisierte **11** in ausgezeichneten Ausbeuten zu **8e**.

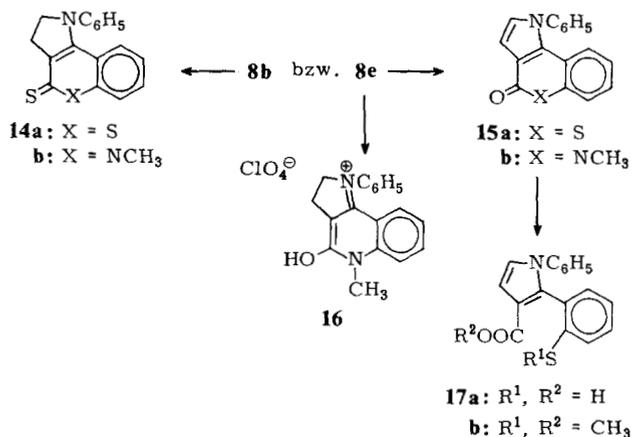


Das Hydrochlorid von **11** entstand neben viel Ausgangssubstanz und wenig **8e** beim Erhitzen von **6e** mit Salzsäure im Bombenrohr. Auch aus **11**·HCl bildete sich beim Erhitzen in guten Ausbeuten **8e**. Die alkalische Hydrolyse des N-Methyl-Derivats **6d** verlief anders: hier entstand das  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Derivat **13**, das beim Erhitzen wiederum in sehr guten Ausbeuten cyclisierte und **8d** bildete.



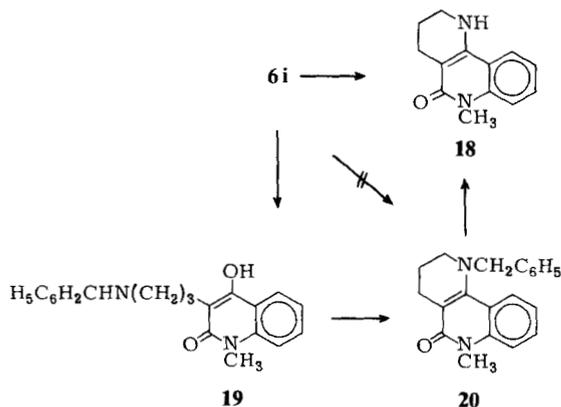
### Reaktionen der Benzothiopyrano-pyrrolinone und Pyrrolino-chinolinone

Die Thiopyran- bzw. Chinolon-Derivate **8b** und **8e** ließen sich mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Pyridin zu **14a** und **14b** thionylieren; mit Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) entstanden die Pyrrol-Derivate **15a** und **15b**. Durch Erhitzen von **15a** mit wenig methanol. Kalilauge wurde der Thiopyranonring gespalten; das so erhaltene Pyrrol-Derivat **17a** ließ sich mit Methylodid/KOH in den Ester/Thioether **17b** überführen. Mit Perchlorsäure fiel aus der Lösung von **8e** in Essigsäure das Perchlorat **16** aus.



### Synthese von Tetrahydropyridino-Chinolonen

Das Aminobenzoyl-piperidon **6i** ließ sich durch Erhitzen nur nach Zusatz von Pyridinhydrochlorid cyclisieren; dabei wurde die Benzylgruppe abgespalten und es ließ sich **18** isolieren. Die alkalische Hydrolyse von **6i** lieferte analog zur Hydrolyse von **6e** das Aminopropylchinolon **19**, das dann beim Erhitzen das Benzyl-Derivat **20** bildete. Hydrogenolyse von **20** mit H<sub>2</sub>/Pd-C führte wiederum zu **18**.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

### Experimenteller Teil

UV-Spektren: Modell 25 (Beckman), in Methanol. – IR-Spektren: Accu Lab 6 (Beckman), in KBr. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: A-60 A und T-60 (Varian), in CDCl<sub>3</sub>. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WP 80 (Bruker), in DMSO. Schmp.: Opfer-Schaum-Gerät, unkorrt.

*A. Vorschrift zur Darstellung von 3-Acylpyrrolidinonen*

0.01 mol des Pyrrolidinon-Derivats werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffbegasung zu einer Suspension der angegebenen Menge Natriumhydrid in 100 ml des angegebenen absol. Lösungsmittels gegeben. Nach Zugabe von 1 Tropfen Alkohol (dem Ester-Alkohol entsprechend) wird 10 min rückfließend erhitzt, anschließend 0.01 mol des Esters zugetropft und nach 8 stdg. Erhitzen unter Rückfluß überschüssiges Natriumhydrid mit absol. Methanol umgesetzt. Dann wird das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid suspendiert und unter Kühlung und Rühren mit eisgekühlter 3N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die Methylenchloridschicht wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

*B. Vorschrift zur thermischen Cyclisierung von 3-Acylpyrrolidinonen*

0.01 mol 3-Acylpyrrolidinon werden in einem stickstoffbegasten offenen 50 ml Kolben geschmolzen und dann mit dem Bunsenbrenner vorsichtig bis zur Beendigung der Blasenentwicklung erhitzt (5–15 min); anschließend wird kugelrohrdestilliert.

*C. Vorschrift zur Cyclisierung von 3-Acylpyrrolidinonen mit Pyridinhydrochlorid*

0.01 mol 3-Acylpyrrolidinon werden mit 0.1 mol Pyridinhydrochlorid in einem 50 ml Kolben gemischt und der offene Kolben mit dem Bunsenbrenner vorsichtig bis zur Beendigung der Blasenentwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt, neutralisiert und der ausgefallene Niederschlag nach mehrmaligem Waschen mit Wasser aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

*D. Vorschrift zur Dehydrierung mit DDQ*

0.01 mol der zu dehydrierenden Verbindung werden mit 2.27 g (0.01 mol) DDQ in 50 ml Methanol unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Nach 24 h wird der ausgefallene Niederschlag aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

*1-Methyl-3-(2-mercapto-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6a)*

1.98 g (0.02 mol) **4a** und 3.36 g (0.02 mol) **5a** wurden mit 1.5 g NaH in 150 ml absol. Dioxan 8 h rückfließend erhitzt (Verfahren A). Farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 108°, Ausb. 2,3 g (48 %). C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S Ber. C 61.2 H 5.57 N 5.9 S 13.6 Mol.-Masse 235.3; Gef. C 61.2 H 5.66 N 5.8 S 13.5 Mol.-Masse 235 (ms); IR(KBr): 2540 (SH), 1680, 1650 cm<sup>-1</sup>; -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.1–2.8 (m,2H), 2.9 (s,NCH<sub>3</sub>), 3.2–3.9 (m,2H), 4.26 (s,1H,H/D-Tausch), 4.33–4.6 g (q,1H), 7.17–7.4 (m,3H arom.), 8.1–8.37 (m,1H arom.).

*1-Phenyl-3-(2-mercapto-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6b)*

4.83 g (0.03 mol) **4b** wurden mit 5.04 g (0.03 mol) **5a** und 2 g NaH in 300 ml absol. Dioxan nach Verfahren A umgesetzt. Reaktionsdauer 24 h, farblose Kristalle (Xylol), Schmp. 131°, Ausb. 4.0 g (45 %). C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S Ber. C 68.7 H 5.08 N 4.7 S 10.8 Mol.-Masse 297.4; Gef. C 68.7 H 5.10 N 4.6 S 10.7 Mol.-Masse 297 (ms); IR(KBr): 2500, 1680, 1650 cm<sup>-1</sup>; -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.13–3.06 (m,2H), 3.67–4.30 (m,2H), 4.33 (s,1H,H/D-Tausch), 4.5–4.83 (q,1H), 6.97–7.77 (m,8H arom.), 8.13–8.43 (m,1H arom.).

*1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-(2-methylmercapto-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6c)*

4.6 g (0.02 mol) **4c** wurden mit 3.36 g (0.02 mol) **5a** und 1.5 g NaH in 200 ml absol. Xylol nach

Verfahren A umgesetzt. Reaktionsdauer 12 h, farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp. 124°, Ausb. 2.36 g (31 %).  $C_{18}H_{15}NO_2SCl_2$  Ber. C 56.9 H 3.97 N 3.7 S 8.4 Cl 18.6 Mol.-Masse 380.3; Gef. C 56.7 H 3.99 N 3.7 S 8.3 Cl 18.6 Mol.-Masse 380/382 ms; IR(KBr): 1690, 1655  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.2–3.0 (m, 2H), 2.48 (s,  $SCH_3$ ), 3.8–4.23 (m, 2H), 4.53–4.86 (q, 1H), 7.26–7.66 (m, 5H arom.), 7.83 (s, 1H arom.), 8.06–8.33 (m, 1H arom.).

#### 1-Methyl-3-(2-methylamino-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6d)

3.0 g (0.03 mol) **4a** wurden mit 4.95 g (0.03 mol) **5c** und 0.75 g NaH in 100 ml absol. THF 8 h rückfließend erhitzt (Vorschrift A). Gelbe Kristalle (Ligroin), Schmp. 112°, Ausb. 3.2 g (46 %).  $C_{13}H_{16}N_2O_2$  Ber. C 67.2 H 6.94 N 12.1 Mol.-Masse 232.3; Gef. C 67.4 H 6.44 N 12.2 Mol.-Masse 232 (ms); IR(KBr): 3340, 1690, 1640  $cm^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{max}$  = 236, 271 nm ( $\log \epsilon$  = 4.39, 3.83);  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.23–2.66 (m, 2H), 2.9 (s, 6H), 3.2–3.73 (m, 2H), 4.3–4.63 (q, 1H), 6.47–6.8 (m, 2H arom.), 7.2–7.55 (m, 1H arom.), 7.8–8.07 (m, 1H arom.), 9.1 (NH, breit, H/D-Tausch).

#### 1-Phenyl-3-(2-methylamino-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6e)

4.83 g (0.03 mol) **4b** und 4.95 g (0.03 mol) **5c** wurden mit 0.75 g NaH in 100 ml absol. THF 8 h rückfließend erhitzt (Verfahren A). Gelbe Kristalle (Methanol), Schmp. 148°, Ausb. 3.7 g (42 %).  $C_{18}H_{18}N_2O_2$  Ber. C 73.4 H 6.16 N 9.5 Mol.-Masse 294.4; Gef. C 73.7 H 6.22 N 9.6 Mol.-Masse 294 (ms); – IR(KBr): 3320, 1680  $cm^{-1}$ ; – UV:  $\lambda_{max}$  = 236, 390 nm ( $\log \epsilon$  = 4.45, 3.86);  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.1–2.83 (m, 2H), 2.9 (s,  $NCH_3$ ), 3.66–4.23 (m, 2H), 4.5–4.86 (q, 1H), 6.5–6.83 (m, 2H), 7.06–7.76 (m, 6H), 7.83–8.16 (m, 1H), 9.0 (NH breit, H/D-Tausch).

#### 1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-(2-methylamino-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6f)

6.9 g (0.03 mol) **4c** wurden mit 4.95 g (0.03 mol) **5c** und 0.75 g NaH in 100 ml absol. THF 8 h rückfließend erhitzt (Verfahren A). Gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 150°, Ausb. 5.1 g (47 %).  $C_{18}H_{16}N_2O_2Cl_2$  Ber. C 59.2 H 4.44 N 7.7 Cl 19.5 Mol.-Masse 363.3; Gef. C 59.3 H 4.36 N 7.7 Cl 19.4 Mol.-Masse 363/365 (ms). – IR (KBr): 3320, 1680, 1620  $cm^{-1}$ ; – UV:  $\lambda_{max}$  = 216, 232 nm sh ( $\log \epsilon$  = 4.59, 4.43);  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.2–2.8 (m, 2H), 2.93 (d,  $J$  = 6 Hz,  $NCH_3$ ), 3.76–4.13 (m, 2H), 4.53–4.86 (q, 1H), 6.53–6.86 (m, 2H), 7.27–7.6 (m, 3H), 7.8–8.1 (m, 2H), 9.06 (NH, breit, H/D-Tausch).

#### 1-Phenyl-3-(2-acetylamino-benzoyl)-pyrrolidinon-2 (6g)

4.83 g (0.03 mol) **4b** und 5.8 g (0.03 mol) **5d** wurden mit 0.75 g NaH in 100 ml absol. THF nach Vorschrift A umgesetzt. Reaktionsdauer 4 h. Farblose Nadeln (Aceton/Isopropanol 1+1), Schmp. 131°, Ausb. 3.9 g (40 %).  $C_{19}H_{18}N_2O_3$  Ber. C 70.8 H 5.63 N 8.7 Mol.-Masse 322.4; Gef. C 70.8 H 5.50 N 8.7 Mol.-Masse 322 (ms); – IR (KBr): 3230, 1690, 1665, 1630  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.21 (s,  $CH_3$ ), 2.25–2.8 (m, 2H), 3.8–4.2 (m, 2H), 4.6–4.9 (q, 1H), 7.0–7.8 (m, 8H), 8.9–9.1 (dd,  $J$  = 12/3 Hz, 1H), 11.75 (NH, breit, H/D-Tausch).

#### 1-Benzyl-3-(2-methylmercapto-benzoyl)-piperidon-2 (6h)

3.79 g (0.02 mol) **4d** wurden mit 3.36 g (0.02 mol) **5a** und 1.5 g NaH in 200 ml absol. Xylol nach Verfahren A umgesetzt. Reaktionsdauer 12 h. Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp. 119°, Ausb. 1.9 g (28 %).  $C_{20}H_{21}NO_2S$  Ber. C 70.8 H 6.23 N 4.1 S 9.4 Mol.-Masse 339.5; Gef. C 70.7 H 6.29 N 4.1 S 9.3 Mol.-Masse 339 (ms); IR (KBr): 1640  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.56–2.0 (m, 2H), 2.0–2.4 (m, 2H), 2.47 (s,  $SCH_3$ ), 3.1–3.43 (m, 2H), 4.56–4.76 (m, 2H), 7.13–7.46 (m, 9H), 15.2 (s, 1H, H/D-Tausch).

*1-Benzyl-3-(2-methylamino-benzoyl)-piperidon-2 (6i)*

5.68 g (0.03 mol) **4d** wurden mit 4.95 g (0.03 mol) **5c** und 0.75 g NaH in 100 ml absol. THF 8 h rückfließend erhitzt (Verfahren A). Gelbe Kristalle (Isopropanol), Schmp. 190°, Ausb. 3.1 g (32 %).  $C_{20}H_{22}N_2O_2$  Ber. C 74.5 H 6.88 N 8.7 Mol.-Masse 322.2; Gef. C 74.7 H 6.85 N 8.8 Mol.-Masse 322 (ms). – IR (KBr): 3300, 1640  $cm^{-1}$ ; – UV:  $\lambda$  max = 237, 270, 396 nm (log  $\epsilon$  = 4.41, 3.87, 3.86); –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.56–2.4 (m, 4H), 2.97 (d, J = 7 Hz,  $NCH_3$ ), 3.1–3.5 (m, 2H), 4.4–4.8 (m, 3H), 6.57–6.83 (m, 2H), 7.23–7.53 (m, 6H), 7.67–7.93 (m, 1H), 9.06 (NH, H/D-Tausch).

*Dibenzo[b,f][1,5]diazocin-6,12-dion(Dianthranilid) (7)*

**7** entstand bei der Kondensation von 4.83 g (0.03 mol) **4b** mit 4.41 g (0.03 mol) **5b** und 0.75 g NaH in 100 ml absol. Xylol nach Verfahren A. Reaktionszeit 8 h, farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 340°, Schmp. Lit.<sup>4)</sup>: 330°, Ausb. 1.0 g (28 %).  $C_{14}H_{10}N_2O_2$  Ber. C 70.6 H 4.23 N 11.7 Mol.-Masse 238.2; Gef. C 70.3 H 4.25 N 11.6 Mol.-Masse 238 (ms); – IR (KBr): 1650  $cm^{-1}$ ; –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.0–7.6 (m, 8H), 10.4 (s, 2H, H/D-Tausch).

*2,3-Dihydro-1-methyl-benzothiopyrano[4,3-b]pyrrol-4-on (8a)*

2.35 g (0.01 mol) **6a** wurden nach Verfahren B thermisch cyclisiert. Gelbliche Kristalle (Methanol), Schmp. 170°, Ausb. 0.43 g (20 %).  $C_{12}H_{11}NOS$  Ber. C 66.3 H 5.10 N 6.4 S 14.7 Mol.-Masse 217.3; Gef. C 66.2 H 4.98 N 6.4 S 14.7 Mol.-Masse 217 (ms); – IR (KBr): 1620  $cm^{-1}$ ; –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.37–2.76 (m, 2H), 2.96 (s,  $NCH_3$ ), 3.37–3.87 (m, 2H), 7.17–7.9 (m, 4H arom.).

*2,3-Dihydro-1-phenyl-benzothiopyrano[4,3-b]pyrrol-4-on (8b)*

2.97 g (0.01 mol) **6b** wurden nach Verfahren B cyclisiert. Gelbe Kristalle (Ethanol), Schmp. 169°, Ausb. 1.3 g (48 %).  $C_{17}H_{13}NOS$  Ber. C 73.1 H 4.66 N 5.0 S 11.5 Mol.-Masse 279.4; Gef. C 73.0 H 4.70 N 5.0 S 11.5 Mol.-Masse 279 (ms); – IR (KBr): 1595  $cm^{-1}$ ; – UV:  $\lambda$  max = 240, 266 sh, 368 nm (log  $\epsilon$  = 4.31, 3.85, 3.86); –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.0–3.4 (m, 2H), 4.0–4.33 (m, 2H), 7.0–7.6 (m, 9H).

*2,3-Dihydro-benzothiopyrano[4,3-b]pyrrol-4-on (8c)*

2.35 g (0.01 mol) **6a** wurden nach Vorschrift C mit Pyridinhydrochlorid cyclisiert. Schwach gelbe Kristalle (Eisessig), Schmp. 243°, Ausb. 1.2 g (60 %).  $C_{12}H_9NOS$  Ber. C 65.0 H 4.46 N 6.9 S 15.8 Mol.-Masse 203.3; Gef. C 65.1 H 4.50 N 7.0 S 15.7 Mol.-Masse 203 (ms); – IR (KBr): 3280, 1560  $cm^{-1}$ ; – UV:  $\lambda$  max = 236, 264 sh, 348 nm (log  $\epsilon$  = 4.61, 3.87, 3.98); –  $^1H$ -NMR ( $CF_3COOD$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.3–3.73 (m, 2H), 4.13–4.5 (m, 2H), 7.77–8.0 (m, 3H arom.), 8.1–8.35 (m, 1H arom.).

*1,2,3,4-Tetrahydro-1,5-dimethyl-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-on (8d)*

2.32 g (0.01 mol) **6d** wurden nach Verfahren B thermisch cyclisiert. Farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 133°, Ausb. 0.21 g (10 %).  $C_{13}H_{14}N_2O$  Ber. C 72.9 H 6.58 N 13.1 Mol.-Masse 214.3; Gef. C 73.0 H 6.39 N 13.1 Mol.-Masse 214 (ms); – IR (KBr): 1645  $cm^{-1}$ ; –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.77–3.22 (m, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.46–3.87 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 7.03–7.53 (m, 3H arom.) 7.8–8.07 (m, 1H arom.).

*1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-5-phenyl-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-on (8e)*

5.88 g (0.02 mol) **6e** wurden nach Verfahren B thermisch cyclisiert. Farblose Kristalle (Ethanol), Schmp. 153°, Ausb. 2.4 g (43 %).  $C_{18}H_{16}N_2O$  Ber. C 78.2 H 5.84 N 10.1 Mol.-Masse 276.3; Gef. C 78.3 H 5.70 N 10.2 Mol.-Masse 276 (ms); – IR (KBr): 1640  $cm^{-1}$ ; –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.97–3.57 (m, 2H), 3.9–4.3 (m, 2H), 3.7 (s,  $NCH_3$ ), 6.87–7.6 (m, 9H).

*1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-5-(3,4-dichlorphenyl)-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-on (8f)*

3.63 g (0.01 mol) **6f** wurden nach Verfahren B thermisch cyclisiert. Farblose Kristalle (Isopropanol) Schmp. 170°, Ausb. 1 g (30 %).  $C_{18}H_{14}N_2OCl_2$  Ber. C 62.6 H 4.08 N 8.1 Cl 20.5 Mol.-Masse 345.2; Gef. C 62.4 H 4.16 N 8.0 Cl 20.4 Mol.-Masse 345/347 (ms); – IR (KBr):  $1640\text{ cm}^{-1}$ ; – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 232, 267\text{ sh}, 340\text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.57, 4.07, 4.10$ ); –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.0–3.47 (m, 2H), 3.8 (s, 3H), 3.9–4.33 (m, 2H), 6.8–7.67 (m, 7H arom.).

*1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-on (8g)*

2.32 g (0.01 mol) **6d** wurden nach Vorschrift C mit Pyridinhydrochlorid cyclisiert. Farblose Kristalle (DMF), Schmp. 236°, Ausb. 0.76 g (38 %).  $C_{12}H_{12}N_2O$  Ber. C 72.0 H 6.04 N 14.0 Mol.-Masse 200.2; Gef. C 71.8 H 5.98 N 13.9 Mol.-Masse 200 (ms); – IR (KBr):  $3260, 1640\text{ cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.23–3.73 (m, 2H), 4.03 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.1–4.46 (m, 2H), 7.56–8.1 (m, 4H arom.).

*1-Methyl-4-hydroxy-3-(2-phenylaminoethyl)-chinolin-2-on (11)*

Zu einer Lösung von 2.94 g (0.01 mol) **6e** in 40 ml MeOH wurden 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 g gepulvertes KOH gegeben. Die Lösung wurde 4 h rückfließend erhitzt, mit 3N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Schwach gelbe Kristalle (Isopropanol), Schmp. 169°, Ausb. 2 g (68 %).  $C_{18}H_{18}N_2O_2$  Ber. C 73.4 H 6.16 N 9.5 Mol.-Masse 294.4 Gef. C 73.7 H 5.98 N 9.5 Mol.-Masse 294 (ms); – IR (KBr):  $1640\text{ cm}^{-1}$ ; – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 230, 284, 318\text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.69, 3.92, 3.90$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.07–3.57 (m, 4H), 3.67 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.7–7.63 (m, 10H, 2H, H/D-Tausch), 7.9–8.13 (m, 1H).

*4-Methoxy-1-methyl-3-(2-phenyl-2-methylaminoethyl)-chinolin-2-on (12a)*

In 2 ml absol. DMSO wurden 0.45 g (8 mmol) gepulvertes KOH suspendiert und 5 min gerührt. Dann wurden nacheinander 0.28 g (1 mmol) **11** und 0.56 g (4 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  zugegeben und 1 h gerührt. Die Suspension wurde in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und dreimal mit 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden fünfmal mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und eingengt. Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp. 102°, Ausb. 0.18 g (58 %).  $C_{20}H_{22}N_2O_2$  Ber. C 74.5 H 6.88 N 8.7 Mol.-Masse 322.4; Gef. C 74.4 H 6.88 N 8.6 Mol.-Masse 322 (ms); – IR (KBr):  $1630\text{ cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.77–3.33 (m, 2H), 3.1 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 6.6–7.67 (m, 8H), 3.5–3.93 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 6.6–7.67 (m, 8H), 7.77–8.0 (m, 1H).

*4-Acetoxy-1-methyl-3-(2-phenyl-2-acetylaminoethyl)-chinolin-2-on (12b)*

1.47 g (5 mmol) **11** wurden in überschüssigem Acetanhydrid 30 min rückfließend erhitzt. Der nach dem Einengen der Lösung erhaltene Rückstand wurde aus Isopropanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 185°, Ausb. 1.32 g (70 %).  $C_{22}H_{22}N_2O_4$  Ber. C 69.8 H 5.85 N 7.4 Mol.-Masse 378.4; Gef. C 70.0 H 5.81 N 7.3 Mol.-Masse 378 (ms); – IR (KBr):  $1770\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.86 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.8–3.17 (m, 2H), 3.6 (s, 3H), 3.73–4.07 (m, 2H), 7.03–7.63 (m, 9H arom.).

*2-(2-Methylaminobenzoyl)-4-methylamino-butansäure (13)*

2.32 g (0.01 mol) **6d** wurden in 50 ml methanol.-wäßriger KOH 3 h rückfließend erhitzt (s. Darstellung von **11**). Nach dem Abkühlen und Neutralisieren fielen farblose hygroskopische Kristalle aus. Schmp. 193°, (EtOH), Ausb. 1.3 g (52 %).  $C_{13}H_{18}N_2O_3$  Ber. C 62.4 H 7.24 N 11.2 Mol.-Masse 250.3; Gef. C 62.4 H 7.44 N 11.1 Mol.-Masse 250 (ms); – IR (KBr): 3200–3130, 2800–2380, 1610–1550  $\text{cm}^{-1}$ ; –

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 2.36 (s, 4H), 2.77 (s, 4H), 3.53 (s, 3H), 5.87 (m, 3H, H/D-Tausch), 6.93–7.56 (m, 3H), 8.0 (dd,  $J = 12/3$  Hz, 1H).

**2,3-Dihydro-1-phenyl-benzothiopyrano[4,3-b]pyrrol-4-thion (14a)**

2.79 g (0.01 mol) **8b** wurden in 100 ml absol. Pyridin mit 5 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  3 h rückfließend erhitzt. Die heiße Lösung wurde unter Rühren in 200 ml kochendes Wasser eingetropfelt. Die noch handwarme Lösung wurde abgenutscht und der orange Niederschlag aus MeOH umkristallisiert. Orange Nadeln Schmp. 259°, Ausb. 2.16 g (73 %).  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NS}_2$  Ber. C 69.1 H 4.43 N 4.7 S 21.7 Mol.-Masse 295.4; Gef. C 69.1 H 4.43 N 4.8 S 21.8 Mol.-Masse 295 (ms); UV:  $\lambda$  max = 238, 266, 396 nm ( $\log \epsilon = 4.23, 4.18, 4.25$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.23–3.67 (m, 2H), 4.0–4.43 (m, 2H), 6.9–7.53 (m, 9H).

**1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-5-phenyl-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-thion (14b)**

2.76 g (0.01 mol) **8e** wurden in 100 ml absol. Pyridin mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  umgesetzt (s. Darstellung von **14a**). Gelbe Kristalle (Methanol), Schmp. 185°, Ausb. 2.24 g (77 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  Ber. 73.9 H 5.51 N 5.0 S 11.0 Mol.-Masse 292.4; Gef. C 74.0 H 5.56 N 5.1 S 10.9 Mol.-Masse 292 (ms); – IR (KBr): 1620  $\text{cm}^{-1}$ ; – UV:  $\lambda$  max = 270, 382 nm ( $\log \epsilon = 4.34, 4.22$ ); –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.33–3.83 (m, 2H), 3.93–4.33 (m, 2H), 4.38 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 7.0–7.67 (m, 9H arom.)

**1-Phenyl-benzothiopyrano[4,3-b]pyrrol-4-on (15a)**

2.79 g (0.01 mol) **8b** wurden nach Verfahren D mit DDQ 8 h rückfließend erhitzt. Farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 175°, Ausb. 1.85 g (67 %).  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NOS}$  Ber. C 73.6 H 3.99 N 5.0 S 11.5 Mol.-Masse 277.3; Gef. C 73.6 H 4.10 N 5.2 S 11.6 Mol.-Masse 277 (ms); – IR (KBr): 1640  $\text{cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 6.86–7.33 (m, 3H), 7.36–7.6 (m, 2H), 7.6–7.9 (m, 6H).

**1-Methyl-5-phenyl-pyrrolo-[3,2-c]chinolin-2-on (15b)**

2.76 g (0.01 mol) **8e** wurden nach Verfahren D mit DDQ dehydriert. Farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 200°, Ausb. 1.48 g (54 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Ber. C 78.8 H 5.14 N 10.2 Mol.-Masse 274.3; Gef. C 78.5 H 5.05 N 10.2 Mol.-Masse 274 (ms); – IR (KBr): 1660  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.72 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.77–7.08 (m, 3H), 7.23–7.8 (m, 8H).

**Perchlorat des 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-5-phenyl-pyrrolo[3,2-c]chinolin-2-ons (16)**

2.75 g (0.01 mol) **8e** wurden unter Erwärmen in wenig Eisessig gelöst und mit 1.6 g (0.01 mol + 10 % 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Gelbliche Kristalle (Eisessig), Schmp. 223°, Ausb. 2.6 g (70 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$  Ber. C 57.4 H 4.54 N 7.4 Cl 9.4 Mol.-Masse 376.8; Gef. C 57.5 H 4.60 N 7.5 Cl 9.3 Mol.-Masse 276 (- $\text{HClO}_4$ , ms); UV:  $\lambda$  max = 232, 260 sh, 338 nm ( $\log \epsilon = 4.60, 4.11, 4.15$ ); –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.27–3.77 (t, 2H), 4.07 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.3–4.7 (t, 2H), 7.2–7.95 (m, 9H).

**1-Phenyl-2-(2-mercaptophenyl)-pyrrol-3-carbonsäure (17a)**

0.52 g (2 mmol) **15a** wurden in 50 ml wäbrig-methanol. Kalilauge ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  5:1, 2 g KOH-Rotuli) rückfließend erhitzt, bis auf dem DC keine Ausgangssubstanz mehr zu sehen war (ca. 1 h). Die gelbe Lösung wurde mit 3N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp. 219°, Ausb. 0.27 g (47 %).  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  Ber. 69.1 H 4.43 N 4.7 S 10.8 Mol.-Masse 295.4; Gef. C 69.1 H 4.44 N 4.8 S 10.7 Mol.-Masse 295 (ms); IR (KBr): 2500, 1650  $\text{cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 3.3 (SH, H/D-Tausch), 10.3 (-COOH, H/D-Tausch), 6.66–6.83 (t, 1H), 7.0–7.56 (m, 10H).

**1-Phenyl-2-(2-methylmercaptophenyl)-pyrrol-3-carbonsäuremethylester (17b)**

0.59 g **17a** (2 mmol) wurden mit  $\text{CH}_3\text{I}$  in DMSO/KOH methyliert (s. Verbindung **12a**). Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp.  $165^\circ$ , Ausb. 0.58 g (90 %).  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$  Ber. C 70.6 H 5.29 N 4.3 S 9.9 Mol.-Masse 323.4; Gef. C 70.5 H 5.2 N 4.4 S 10.0 Mol.-Masse 323 (ms); – IR (KBr):  $1705\text{ cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.3 (s,  $\text{SCH}_3$ ), 3.7 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.8–7.03 (m, 2H), 7.06–7.4 (m, 9H).

**3,4,5,6-Tetrahydro-1-methyl-pyrido[3,2-c]chinolin-2-on (18)**

3.22 g (0.01 mol) **6i** wurden nach Vorschrift C mit Pyridinhydrochlorid cyclisiert. Farblose Kristalle (Methanol), Schmp.  $221^\circ$ , Ausb. 0.87 g (41 %). Darstellung durch katalytische Entbenzylierung von **20**: 3.04 g (0.01 mol) **20** wurden in 200 ml absol. EtOH mit 10 Gewichtsproz. Pd/Kohle (Pd-Gehalt 10 %) 24 h bei  $60^\circ$  und 3 atü hydriert. Ausb. 1.5 g (80 %).  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Ber. C 72.9 H 6.58 N 13.1 Mol.-Masse 214.3; Gef. C 72.8 H 6.68 N 13.0 Mol.-Masse 214 (ms); – IR (KBr):  $3350, 1620\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.6–2.07 (m, 2H), 2.33–2.7 (m, 2H), 2.97–3.47 (m, 2H), 3.53 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.8–7.57 (m, 4H, 1H, H/D-Tausch), 7.77–8.0 (m, 1H).

**1-Methyl-4-hydroxy-3-(3-benzylaminopropyl)-chinolin-2-on (19)**

3.22 g (0.01 mol) **6i** wurden mit methanol-wäßriger KOH hydrolysiert (s. Darstellung von **11**). Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp.  $190^\circ$ , Ausb. 1.9 g (60 %).  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. C 74.5 H 6.88 N 8.7 Mol.-Masse 322.2; Gef. C 74.7 H 6.92 N 8.5 Mol.-Masse 322 (ms). – IR (KBr):  $1605\text{ cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.67–2.17 (m, 2H), 2.5–3.03 (m, 4H), 3.67 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.8 (s, 2H), 6.9 (OH, NH, H/D-Tausch), 7.2–7.63 (m, 8H), 8.07–8.33 (m, 1H).

**3,4,5,6-Tetrahydro-1-methyl-6-benzyl-pyrido[3,2-c]chinolin-2-on (20)**

3.22 g (0.01 mol) **19** wurden thermisch (Verfahren B) cyclisiert. Farblose Kristalle (Isopropanol), Schmp.  $148^\circ$ , Ausb. 1.46 g (48 %).  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  Ber. C 78.9 H 6.62 N 9.2 Mol.-Masse 304.4; Gef. C 78.7 H 6.58 N 9.2 Mol.-Masse 304 (ms); – IR (KBr):  $1635\text{ cm}^{-1}$ ; –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.6–2.1 (m, 2H), 2.57–2.93 (m, 2H), 3.0–3.27 (m, 2H), 3.75 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.4 (s, 2H), 7.06–7.75 (m, 8H), 7.82–8.0 (m, 1H).

**Literatur**

- 1 97. Mitt. über Untersuchungen an Pyran-Derivaten; 96. Mitt.: F. Eiden und E. Baumann, Justus Liebig's Ann. Chem., im Druck.
- 2 F. Eiden und H. Dobinsky, Justus Liebig's Ann. Chem. 1974, 1981.
- 3 G. Schroeter und O. Eisleb, Justus Liebig's Ann. Chem. 367, 101 (1909).

[Ph 670]