

- 5 P. Lippert, Dissertation Universität München (1970).
- 6 T. Bastug, Dissertation Universität München (1969).
- 7 W. Meindl und M. Böhm, Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 507 (1987).
- 8 J. R. Dimmock, K. Shyam, B. M. Logan, P. J. Smith und B. M. Cross, J. Pharm. Sci. 73, 471 (1984).
- 9 W. Werner, W. Jungst, W. Gutsche und K. Wohlrabe, Pharmazie 32, 341 (1977).

[Ph 272]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 737–742 (1987)

### Acetylenchemie, 5. Mitt.

## PTC-Umsetzung von 4-Hydroxychinolin-2-on und Indolin-2-on mit 3-Bromprop-1-in<sup>1, 2)</sup>

Johannes Reisch\* und Andreas Bathe

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Hittorfstraße 58–62, D-4400 Münster  
Eingegangen am 12. November 1986

---

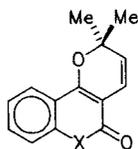
Die PTC-Propinylierung der Titelverbindungen lieferte ein Oxazolochinolinon und fünf Propinylchinolinone sowie drei Propinylindolinone nebst einem Anthranilsäurepropinylester. Mögliche Reaktionswege werden diskutiert, die Ergebnisse mit den bislang bekannten Resultaten verglichen.

### Acetylenic Chemistry, Part 5.: PTC Reaction of 4-Hydroxyquinolin-2-one and Indolin-2-one with 3-Bromoprop-1-yne

PTC propynylations of the title compounds yield an oxazoloquinolinone and five propynylquinolinones; furthermore, three propynylindolinones and a propynylanthranilic acid ester were obtained. Possible reaction pathways are discussed. The results are compared with those reported earlier.

---

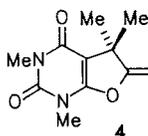
Der Einsatz der Phasentransferkatalyse (PTC) bei der Dimethylpyran/Furan-Anellierung von Heterocyclen via Propinylintermediate lieferte bislang u. a. die Pyranochinolin-Alkaloide **1**, **2**<sup>3, 4)</sup>, das Pyranocumarin **3**<sup>5)</sup> und das Furopyrimidin **4**<sup>6)</sup>. Als Reagenzsystem diente 3-Chlormethylbut-1-in/Bu<sub>4</sub>NCl/wässrige NaOH. Im folgenden werden die Ergebnisse der PTC-Propinylierung von 4-Hydroxychinolin-2-on (**5**) und Indolin-2-on (**18**), Stammkörper der Chinolin-<sup>7)</sup> und Oxindolalkaloide<sup>8)</sup> mitgeteilt.



1: X = NH (Flindersin)

2: X = NMe (Methylflindersin)

3: X = O



4

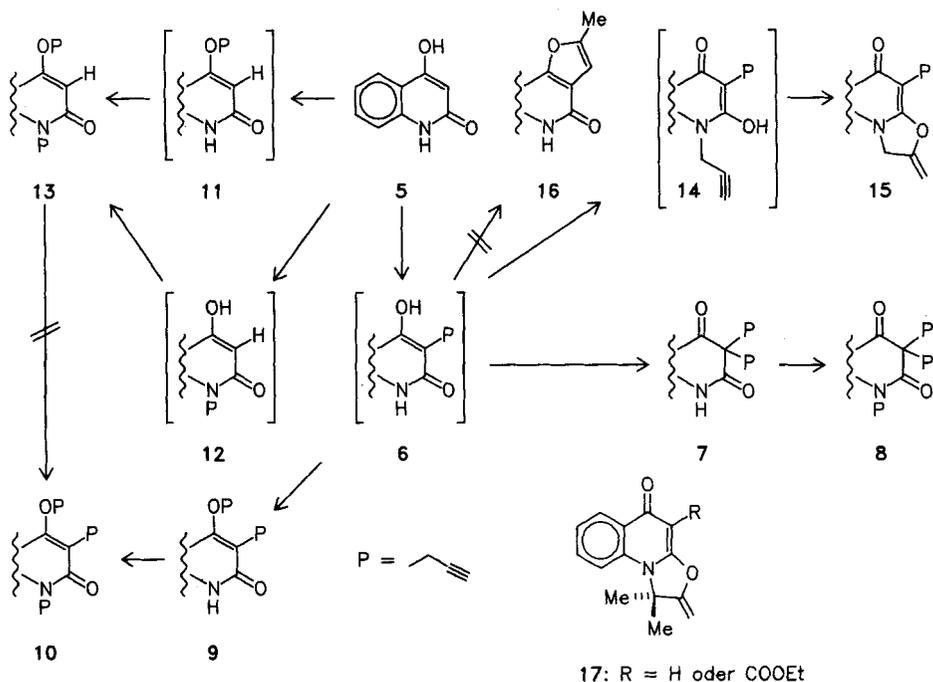
**5** reagierte mit 2,5-Äquiv. 3-Bromprop-1-in unter sehr schonenden Bedingungen zu einem Gemisch, aus dem sich sc in 0,5–12 % Ausbeute sechs Chinolinone isolieren ließen: Das zuerst eluierte Produkt wurde aufgrund seiner spektralen Daten als 1,3,3-Tripropinylchinolin-2,4-dion (**8**) (7,6 %) identifiziert. Es folgte mit 1,0 % Ausbeute das 1,3-Dipropinyl-4-propinyloxy-Derivat (**10**), welches drei unterschiedliche Alkynylsignale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sowie eine einzelne Amidbande ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) charakterisieren. Als Hauptprodukt (12 %) bildete sich 3,3-Dipropinylchinolin-2,4-dion (**7**), dessen Lactam-H bei 10,0 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) resonierte. Die nachfolgende Fraktion enthielt – entsprechend den Spektren von **10** – 1-Propinyl-4-propinyloxy-chinolin-2-on (**13**) (2,3 %). Als nächstes fiel eine Substanz (0,5 %) an, die im  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz) neben den Signalen einer 3-Propinylkette und Aromatensignalen zwei Multipletts bei 4,35 und 5,49 ppm (je 1H), ein Tripletts bei 5,21 ppm (2H) sowie ein Dublett bei 8,44 ppm (8 Hz) (5-Oxo-Anordnung) erzeugte.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum und die weiteren Meßwerte beweisen die Cyclisierung von **14** zum 1,2-Dihydro-2-methylen-4-propinyl[3,2-a]oxazolochinolin-5-on (**15**). Die zuletzt eluierte Zone bestand aus 3-Propinyl-4-propinyloxychinolin-2-on (**9**) (2,9 %). Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren von **10** und **13**. Die drei postulierten Zwischenprodukte **6**, **11** und **12** waren auch dc nicht zu fassen, wo sie zwischen **5** und **9** zu erwarten waren.

Die aus der Produktpalette ableitbare Reaktionsfolge ist dem Schema zu entnehmen. Sie deckt sich im Prinzip mit den früher bei der klassischen Alkylierung von **5** gewonnenen Befunden<sup>9</sup>. Im vorliegenden Fall sollten die Produkte aus in Toluol gelösten Tetrabutylammonium/Chinolinyl-Ionenpaaren entstehen, wobei die Propinylierung bevorzugt am C-3 einsetzt. In jedem Fall schließt sich rasch eine Zweitsubstitution in Position 1,3 oder 0–4 an<sup>10</sup>. Das Auftreten der drei 4-Propinyloxyisomere **9**, **10** und **13** stützt die Ansicht<sup>3</sup>, Pyranoheterocyclen (wie z. B. **1**) entstünden gemäß der „Späth’schen Chromen-Synthese“<sup>11</sup> über eine Oxy-Claisen-Umlagerung.

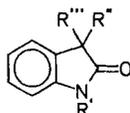
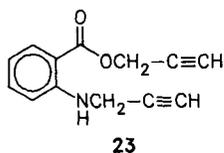
Furochinoline z. B. **16**<sup>13</sup> waren nicht zu entdecken. In der Alkinkette fehlt wohl der +I-Effekt der geminalen Methylgruppen, durch den die Cyclisierungstendenz heraufgesetzt wird<sup>14</sup>, wie die in guten Ausbeuten zugänglichen Produkte **1–4** deutlich machen. Überraschenderweise ist auch **15** vorhanden, somit besitzt das N-Propinylchinolin-2,4-dion **14** noch die Bereitschaft zum Ringschluß. Die Reaktion an sich entspricht dem unlängst gefundenen Weg zu den Dimethylmethylenoxazoloderivaten **17**<sup>4, 14</sup>.

Die Umsetzung von Indolin-2-on (**18**) mit 3-Bromprop-1-in in DMF/NaH führte zu 3,3-Dipropinylindolin-2-on (**19**) (30 %), 3-Propinylindolin-2-on (**20**) (15 %), 1-Pro-



pinylindolin-2-on (**21a**) (10 %) sowie 1,3,3-Tripropinylindolin-2-on (**22**) (8 %) <sup>15</sup>. **20** speziell ist zweistufig über 3-Acetylindolin-2-on darstellbar <sup>16</sup>.

Da unter PTC-Bedingungen eine andere Selektivität zu erwarten war, wurde **18** entspr. **5** umgesetzt; hierbei entstanden vier Produkte, deren unpolarstes (1.2 %) – den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nach zu urteilen – einen N- und einen O-Propinylrest besitzt. Das MS zeigte als Molpeak m/z = 213 anstelle des erwarteten Werts von 209 für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO, ein hochaufgelöstes MS bestätigte die Summenformel C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Zusammen mit einer Ester-carbonylbande (1755 cm<sup>-1</sup>) kennzeichnen diese Merkmale das Produkt als N-Propinylantranilsäurepropinylester (**23**). Da das eingesetzte **18** dc rein und auch ms keine Begleitstoffe aufwies, entsteht **23** wahrscheinlich durch Autoxidation während der PTC-Reaktion. Eine Drittalkylierung des sekundären Amins tritt wegen der ortho-Esterfunktion nicht ein <sup>17</sup>. **22** (23 %), **21a** (17.4 %) und **19** (3.6 %) sind die weiteren Produkte. Ihre physikalischen Daten entsprechen den früheren Angaben <sup>15</sup>, sie wurden durch die <sup>13</sup>C-Signale ergänzt.



**18**: R' = R'' = R''' = H

**19**: R' = H; R'' = R''' = CH<sub>2</sub>-C≡CH

**20**: R' = R'' = H; R''' = CH<sub>2</sub>-C≡CH

**21a**: R' = CH<sub>2</sub>-C≡CH; R'' = R''' = H

**21b**: R' = C(Me)<sub>2</sub>C≡CH; R'' = R''' = H

**22**: R' = R'' = R''' = CH<sub>2</sub>-C≡CH

Der PTC-Einfluß fördert somit weit stärker als die klassische NaH/DMF-Variante die N-Substitution, doch trat kein Oxazolringschluß ein. Die Ursachen sind in der größeren Ringspannung bei Oxazolobenzopyrrolen gegenüber Oxazolobenzopyridonen **17** sowie in elektronischen Gründen<sup>13)</sup> zu suchen. Entsprechend gab die PTC-Umsetzung von **18** mit 3-Chlor-3-methylbut-1-in nur 1-(2'-Methylbut-3'-in-2'-yl)-indolin-2-on (**21b**)<sup>3)</sup>; auch hier war keine Bereitschaft zur Cyclisierung zu erkennen. Allenstrukturen, die bei PTC-Propinylierung von diversen Heterocyclen mit Aliquat 336 als Flüssigphase und KOH-Pulver als Base infolge Prototropie als Hauptprodukt entstehen, wurden in keinem Fall beobachtet. Dies ist vermutlich auf die geringe Basizität wäßriger NaOH, die Abwesenheit von Metallkatalysatoren und die niedrige Reaktionstemp. zurückzuführen.

## Experimenteller Teil

Geräte, Absorbentien etc. siehe<sup>3)</sup>. IR-Spektren wurden in KBr, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>, UV-Spektren in MeOH aufgenommen.

### 1. PTC-Propinylierung von 4-Hydroxychinolin-2-on (**5**)

3.2 g (20 mmol) **5** wurden in 100 ml Toluol mit 0.55 g (2 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 100 mg KJ, 40 ml 1 N NaOH und 7.45 g (50 mmol) 3-Bromprop-1-in (80%ig in Toluol) 11 h bei 50° heftig gerührt. Nach Abtrennung, Waschen und Eindampfen der org. Phase blieben 1.98 g Rückstand. SC in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester (9:1) gab **7-10**, **13** u. **15\***:

*1,3,3-Tripropinylchinolin-2-on (8)*: (7.6 %). – Hellgelbe Kristalle, Schmp.: 90–93° (Essigester). – IR: 3300, 3290, 3280 (CH, C≡CH), 2950 (ArH), 2110 (C≡C), 1695 (C=O), 1665 cm<sup>-1</sup> (Lactam-CO). – UV: λ max (log ε) = 236 (4.51), 262 (3.57), 331 nm (3.40). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 1.83 (2H, t, 2 C≡CH<sup>''</sup>), 2.26 (1H, t, C≡CH<sup>'</sup>), 2.83 (4H, d, 2 × C-3-CH<sub>2</sub>), 4.84 (2H, d, N-CH<sub>2</sub>), 7.0–7.7 (3H, m, H<sub>6</sub>–H<sub>8</sub>), 8.05 (1H, dd, H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) = 27.2 (2C-1<sup>''</sup>), 32.2 (C-1<sup>'</sup>), 59.2 (C-3), 71.8 (2C-3<sup>''</sup>), 72.6 (C-3<sup>'</sup>), 77.6 (C-2<sup>'</sup>), 78.0 (2C-2<sup>''</sup>), 115.6 (C-8), 121.3 (C-4a), 123.7 (C-5), 128.3 (C-6), 136.0 (C-7), 141.4 (C-8a), 169.7 (C-2), 193.1 (C-4). – MS: (m/z) = 275 (M<sup>+</sup>, 30 %), 236 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 100), 208 (236-CO, 14), 197 (236-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 12), 180 (197-OH, 22), 156 (180-C<sub>2</sub>, 27), 128 (23), 102 (16). – C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (275.09) – Ber. C 78.5 H 4.76 N 5.08 Gef. C 78.0 H 4.89 N 4.85.

\* Die Acetylenbindungen sind stets endständig, unterschiedliche Seitenketten sind mit ', '' u. ''' indiziert; ' bedeutet Verknüpfung mit dem niedrigst nummerierten Ringatom etc. (z. B. in **10**: N-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>'</sup>, C-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>''</sup>, O-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>'''</sup>).

*1,3-Dipropinyl-4-oxypropinylchinolin-2-on (10)*: (1.0 %). – Weißliche Kristalle, Schmp.: 138–141° (Essigester). – IR: 3250, 3240 u. 3220 (CH, C≡CH), 2920 (ArH), 2120 (C≡C), 1645 cm<sup>-1</sup> (Lactam-CO). – UV: λ max (log ε) = 338 (3.66), 320 (3.75), 271 (3.95), 243 (sh, 3.92), 227 nm (4.50). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 2.03 (1H, t, C≡CH<sup>''</sup>), 2.26 (1H, t, C≡CH<sup>'</sup>), 2.65 (1H, t, C≡CH<sup>'''</sup>), 3.68 (2H, d, C-3-CH<sub>2</sub>), 4.90 (2H, d, N-CH<sub>2</sub>), 5.15 (2H, d, O-CH<sub>2</sub>), 7.05–7.70 (3H, m, H<sub>6</sub>–H<sub>8</sub>), 7.95 (1H, d, H<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) = 15.2 (C-1<sup>''</sup>), 32.1 (C-1<sup>'</sup>), 62.0 (C-1<sup>'''</sup>), 68.2 (C-3<sup>''</sup>), 72.6 (C-3<sup>'</sup>), 77.0 (C-3<sup>'''</sup>), 77.7 (C-2<sup>''</sup>), 81.5 (C-2<sup>'</sup>), 81.5 (C-2<sup>'</sup>), 114.8 (C-8), 117.9 (C-3), 118.6 (C-4a), 122.6 (C-5), 124.3 (C-6), 131.2 (C-7), 138.0 (C-8a), 159.8 (C-4), 161.7 (C-2). – MS: (m/z) = 275 (M<sup>+</sup>, 43 %), 236 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 100), 197 (236-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 47), 180 (197-OH, 46), 156 (180-C<sub>2</sub>, 56), 113 (55). – C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> Molmasse Ber. 275.0946 Gef. 275.0954.

*3,3-Dipropinylchinolin-2,4-dion (7)*: (12 %). – Hellgelbe Kristalle, Schmp.: 149–152° (Essigester). – IR: 3300 (C≡CH), 3070 u. 3000 (ArH), 2940 (C-H), 2115 (C≡C), 1700 (C=O), 1660 cm<sup>-1</sup> (Lactam-CO). – UV: λ max (log ε) = 341 (3.49), 262 (3.69), 238 (sh, 4.53), 232 nm (4.55). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 1.86

(2H, t,  $2 \times \text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.90 (4H, d,  $2 \times \text{C}-3-\text{CH}_2$ ), 6.9–7.8 (3H, m,  $\text{H}_6-\text{H}_8$ ), 8.05 (1H, d,  $\text{H}_5$ ), 10.0 (1H, s, br, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 26.9 (C-1'), 59.2 (C-3), 71.7 (C-3'), 78.1 (C-2'), 116.7 (C-8), 119.7 (C-4a), 123.8 (C-5), 127.7 (C-6), 136.6 (C-7), 141.2 (C-8a), 172.8 (C-2), 194.5 (C-4). – MS: (m/z) = 237 ( $\text{M}^+$ , 28 %), 236 ( $\text{M}^+-\text{H}$ , 52), 198 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_3$ , 100), 180 (198- $\text{H}_2\text{O}$ , 19), 170 (198-CO, 20), 146 ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}$ , 22), 130 ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$ , 14), 120 (146- $\text{C}_2\text{H}_2$ , 21), 92 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$ , 26). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (237.08) – Ber. C 75.9 H 4.67 N 5.90 Gef. C 75.71 H 4.70 N 5.52.

*1-Propinyl-4-oxypropinylchinolin-2-on (13)*: (2.3 %). – Kristalle, Schmp.: 189–190° (Essigester). – IR: 3210 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2930 (ArH), 2110 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1655 (C=O). – UV:  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) = 315 (3.49), 275 (3.50), 268 (3.63), 228 nm (4.46). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 2.25 (1H, t,  $\text{C}\equiv\text{CH}'$ ), 2.60 (1H, t,  $\text{C}\equiv\text{CH}''$ ), 4.83 (2H, d,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 5.10 (2H, d,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 6.15 (1H, s,  $\text{H}_3$ ), 7.30–7.85 (3H, m,  $\text{H}_6-\text{H}_8$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 31.2 (C-1'), 56.3 (C-1''), 68.1 (C-3''), 72.1 (C-3'), 77.0 (C-2'), 78.2 (C-2''), 97.5 (C-3), 114.5 (C-8), 116.5 (C-4a), 122.1 (C-5\*), 123.6 (C-6\*), 131.4 (C-7), 138.7 (C-8a), 162.5 (C-4), 170.0 (C-2). – MS: (m/z) = 237 ( $\text{M}^+$ , 40), 198 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_3$ , 100), 180 (198- $\text{H}_2\text{O}$ , 14), 170 (198-CO, 10), 156 (180- $\text{C}_2$ , 20), 128 ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ , 14), 115 ( $\text{C}_8\text{N}_5\text{N}$ , 18). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (237.08) Ber. C 75.94 H 4.67 N 5.90 Gef. C 75.3 H 4.75 N 5.51.

*1,2-Dihydro-2-methylen-4-propinyl[3,2-*a*]oxazolochinolin-5-on (15)*: (0.5 %). – Kristalle, Schmp.: 217–221° (Essigester). – IR: 3200 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3010 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 2925 (ArH), 2110 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1645 (C=O), 1625 u. 1595  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ). – UV:  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) = 334 (sh, 3.89), 321 (3.95), 240 (4.23), 221 nm (sh, 4.05). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.91 (1H, t,  $J = 2.65$  Hz,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.50 (2H, d,  $J = 2.65$  Hz,  $\text{C}-4-\text{CH}_2$ ), 4.85 (1H, 5 Linien,  $J_{\text{gem.}} = 3.85$  Hz,  $J_{\text{allyl.}} = 2.20$  Hz, cis  $\text{C}-2-\text{CH}_2$ ), 5.21 (2H, t,  $J_{\text{cis}}$  und  $J_{\text{trans}} = 2.20$  Hz, H-1), 5.49 (1H, td,  $J_{\text{gem.}} = 8.85$  Hz,  $J_{\text{allyl.}} = 2.40$  Hz, trans  $\text{C}-2-\text{CH}_2$ ), 7.38 (1H, d,  $\text{H}_8$ ), 7.62 (1H, t  $\text{H}_7$ ), 7.87 (1H, d,  $\text{H}_9$ ), 8.44 (1H, d,  $\text{H}_6$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ \*\*:  $\delta$  (ppm) = 12.0 (C-1'), 29.7 (C-1''), 72.2 (C-3'), 90.9 (C-3), 115.2 (C-9), 124.6 (C-6), 127.9 (C-7), 131.9 (C-8). – MS: (m/z) = 237 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 236 ( $\text{M}^+-\text{H}$ , 100), 209 ( $\text{M}^+-\text{CO}$ , 29), 208 ( $\text{M}^+-\text{CHO}$ , 42), 181 (209-CO, 23), 180 (208-CO, 48), 169 (208- $\text{C}_3\text{H}_3$ , 16), 130 ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$ , 27). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  Molmasse Ber. 237.0790 Gef. 237.0793.

\* können vertauscht sein

\*\* nicht alle Signale sichtbar

*3-Propinyl-4-oxypropinylchinolin-2-on (9)*: (2.9 %) – Weißliche Kristalle, Schmp.: 174–175° (Essigester). – IR: 3295 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3230 (NH), 2115 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1645 (C=O), 1615 (C=C), 765  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). – UV:  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) = 229 (4.52), 269 (3.85), 279 (sh, 3.81), 324 (3.80), 338 nm (sh, 3.67). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 2.00 (1H, t,  $\text{C}\equiv\text{CH}'$ ), 2.63 (1H, t,  $\text{C}\equiv\text{CH}''$ ), 3.68 (2H, d,  $\text{C}-3-\text{CH}_2$ ), 4.90 (2H, d,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 7.05–7.62 (3H, m,  $\text{H}_7-\text{H}_9$ ), 7.85 (1H, d,  $\text{H}_6$ ), 12.3 (1H, s, br, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 14.5 (C-1'), 62.0 (C-1''), 68.2 (C-3'), 76.9 (C-3''), 116.4 (C-8), 122.7 (C-5), 123.7 (C-6), 131.1 (C-7). – MS: (m/z) = 237 ( $\text{M}^+$ , 15), 236 ( $\text{M}^+-\text{H}$ , 43), 198 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_3$ , 100), 180 (198- $\text{H}_2\text{O}$ , 10), 170 (198-CO, 8), 146 ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}$ , 33), 120 (146- $\text{C}_2\text{H}_2$ , 30), 115 ( $\text{C}_9\text{H}_7$ , 25). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (237,26) Ber. C 75.9 H 4.67 N 5.90 Gef. C 75.6 H 5.03 N 5.26.

## 2. PTC-Propinylierung von Indolin-2-on (18)

2.7 g (20 mmol) **18** wurden entsprechend l.) 3d propinyliert, die org. Phase wurde abgetrennt, mit 500 ml 1N HCl gewaschen und eingedampft. SC und PSC (Merck, 20  $\times$  20 cm) des verbleibenden Öls (3.24 g) in  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$  (9:1) lieferte **23** (Rf (gleiches LM) = 0.66), **22** (0.57), **21a** (0.47) und **19** (0.32).

*N-Propinylanthranzylsäurepropinylester (23)*: (1.2 %). – Hellgelbe Masse, hellblau fluoreszierend im UV-Licht (254 nm), Schmp.: 55–56° (Aceton). – IR: 3375 (NH), 3260 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , ArH), 2120 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1755 (C=O). – UV:  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) = 211 (4.38), 250 (3.92), 341 nm (3.72). –  $^1\text{H-NMR}$ \*:  $\delta$  (ppm) = 2.22 (1H, t,  $\text{H}_3'$ ), 2.47 (1H, t,  $\text{H}_3''$ ), 4.05 (2H, d,  $\text{H}_1'$ ), 4.83 (2H, d,  $\text{H}_1''$ ), 6.50–8.05 (4H, m,  $\text{H}_{4-7}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ \*:  $\delta$  (ppm) = 32.4 (N- $\text{CH}_2$ ), 51.8 (O- $\text{CH}_2$ ), 71.2 (C-3''), 74.7 (C-3'), 78.0 (C-2'), 80.2 (C-2''), 110.2 (C-1), 111.6 (C-3), 115.8 (C-5), 131.8 (C-6), 135.0 (C-4), 150.1 (C-2), 167.5 (C=O). – MS: (m/z) = 213 ( $\text{M}^+$ , 24), 174 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_3$ , 19), 157 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ , 18), 156 ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , 100), 130 (156- $\text{C}_2\text{H}_2$ , 36), 128 (156-CO, 28), 102 (130-CO/128- $\text{C}_2\text{H}_2$ , 19).  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  Molmasse Ber. 213.0789 Gef. 213.0789.

<sup>13</sup>C-Daten von **22**, **21a**, **19**

*1,3,3-Tripropinylindolin-2-on (22)*: 1.15 g (23 %). – <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) = 25.5 (C-1''), 29.9 (C-1'), 43.5 (C-3), 71.2 (C-3''), 72.2 (C-3'), 76.6 (C-2'), 78.3 (C-2''), 108.7 (C-7), 122.7 (C-5), 123.4 (C-4), 128.5 (C-6), 129.7 (C-3a), 141.5 (C-7a), 176.0 (C-2).

*1-Propinylindolin-2-on (21a)*: 600 mg (17.6 %). – <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) = 28.8 (C-1'), 35.3 (C-3), 72.0 (C-3'), 76.8 (C-2'), 108.8 (C-7), 122.4 (C-5), 123.0 (C-3a), 124.2 (C-4), 127.0 (C-6), 143.0 (C-7a), 173.7 (C-2).

*3,3-Dipropinylindolin-2-on (19)*: 150 mg (3.6 %). – <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) = 25.8 (C-1'), 49.9 (C-3), 71.2 (C-3'), 78.7 (C-2'), 109.9 (C-7), 122.6 (C-5), 124.1 (C-4), 128.7 (C-6), 130.7 (C-3a), 141.0 (C-7a), 177.0 (C-2).

\* Indizierung' für Esterpropinyl- und '' für Aminopropinylkette.

## Literatur und Fußnoten

- 1 4. Mitt.: s. 4).
- 2 Teilergebnisse der geplanten Dissertation A. Bathe.
- 3 J. Reisch, A. Bathe und R. A. Salehi-Artimani, Arch. Pharm. (Weinheim) *319*, 720 (1986).
- 4 J. Reisch, A. Bathe, B. H. W. Rosenthal und R. A. Salehi-Artimani, J. Heterocyclic Chem. (1987), im Druck.
- 5 J. Reisch u. H. R. W. Dharmaratne, Z. Naturforsch. *40b*, 636 (1985).
- 6 J. Reisch und A. Bathe, J. Heterocyclic Chem. (1987), zur Publ. eingereicht.
- 7 M. F. Grundon, Natural Product Reports *2*, 396 (1985) und dort zit. Lit.
- 8 R. B. Herbert in: Heterocyclic Compounds, Vol. 25, Part 4, S. 32 ff. J. E. Saxton (Hrsg.), J. Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur 1983.
- 9 J. Reisch und I. Mester, Arch. Pharm. (Weinheim) *313*, 751 (1980).
- 10 Bei den 3-Propinyl-4-propinyl-oxo-derivaten **9** und **10** sollte die C-Substitution vor der Veretherung ablaufen, da 4-Alkoxychinolin-2-one (z. B. **11**) bei verbleibender Lactam-Lactim-Tautomerie nur schwerlich an C-3 reagieren, ein N-Alkyl-4-alkoxychinolin-2-on (wie **13**) bedarf drastischer Bedingung zur C-3-Alkylierung.
- 11 a: E. Späth und R. Hittel, Chem. Ber. *72*, 963 und 2093 (1939); b: H. J. Hansen, M. Hesse und W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta *61*, 1 (1978).
- 12 J. Reisch, Arch. Pharm. (Weinheim) *300*, 533 (1967).
- 13 Die nucleophile Addition an terminale Acetylene folgt der Markovnikov-Regel. Bei sterisch ungehinderten Nucleophilen nimmt die Stärke der α-Dirigierung von der Methyl- zur tert.-Butyl-Substitution zu. Die größere Cyclisierungstendenz von 1',1'-Dimethylpropinyl- gegenüber Propinylchinolinonen paßt sich in diese Reihe ein (vgl. auch J. I. Dickstein und S. I. Miller in „The Chemistry of the carbon-carbon triple bond“, Part 2, S. 877 ff., S. Patai (Hrsg.), J. Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur 1978).
- 14 J. Reisch, R. A. Salehi-Artimani, A. Bathe und M. Müller, in Vorbereitung.
- 15 A. Linquist, P. O. Lageström und R. Dahlbom, Acta Pharm. Suec. *9*, 99 (1972).
- 16 J. Reisch, M. Müller und H. Labitzke, Arch. Pharm. (Weinheim) *317*, 639 (1984).
- 17 Amine mit periständigen Carbonylgruppen erfordern bei Bisalkylierung stets starke Basen und drastische Reaktionsbedingungen: So entsteht aus Antranilsäure und Allylbromid selbst bei Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nur die Mono-N-Allylverbindung (in geringen Mengen auch der N-Allylantranilsäureallylester: M. Dominikiewicz und M. Kijewska, Arch. Chem. Farm. *4*, 8 (1939); C. A. *34*, 740<sup>1</sup> (1940).
- 18 H. Galons, I. Bergerat, C. Combet-Farnoux, M. Miocque, G. Decodts und G. Bram, J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1985*, 1730.