

Synthese und Eigenschaften von 2-Amino-3-oxo-3*H*-azepinen

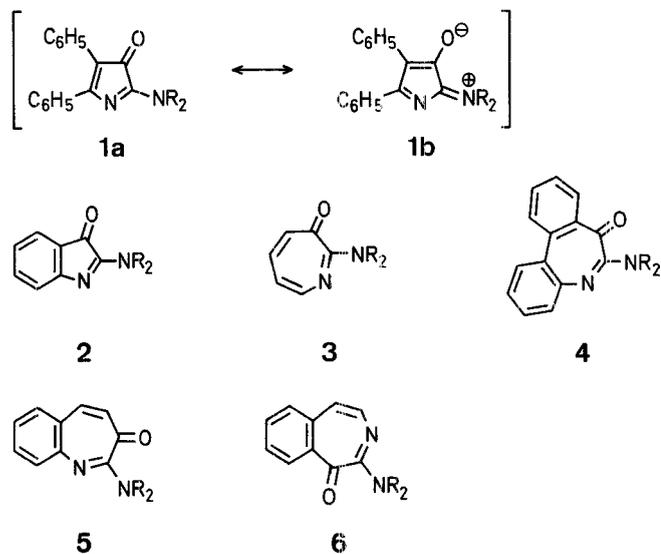
Theophil EICHER*, Alfred KRUSE**

Fachbereich 14 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Bundesrepublik Deutschland

Synthesis and Properties of 2-Amino-3-oxo-3*H*-azepines

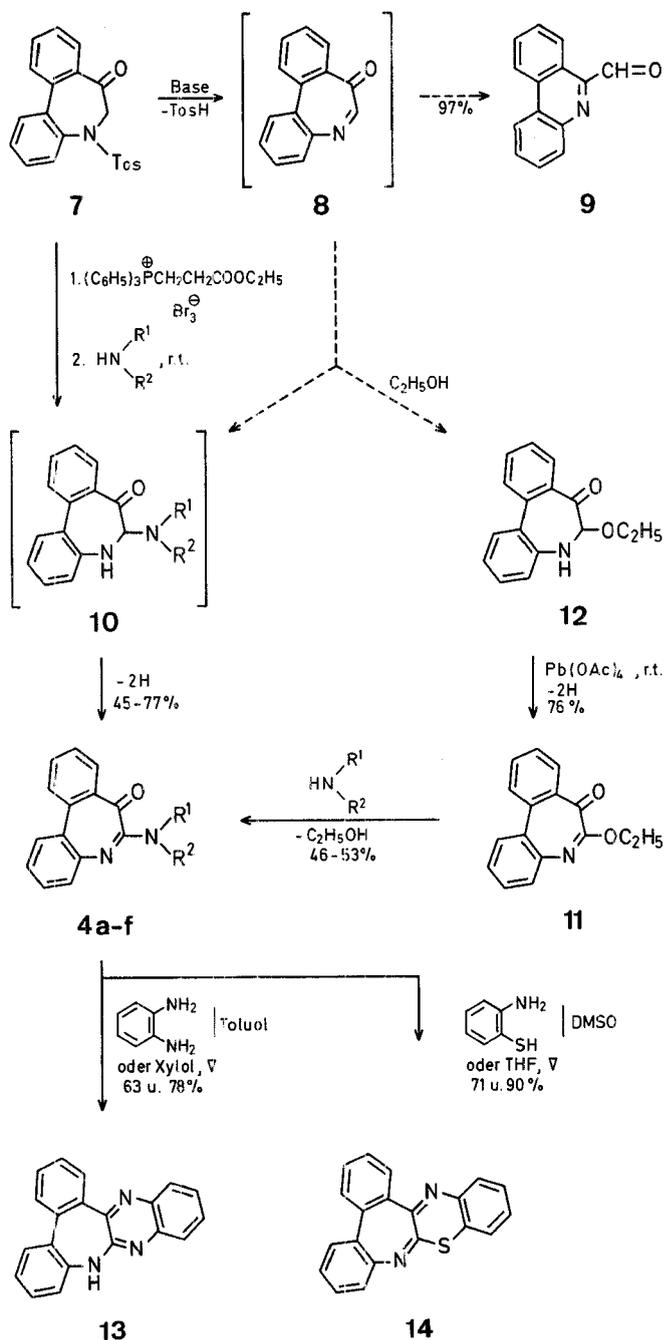
The attempted syntheses of 2-amino-3-oxo-3*H*-azepines **3** as well as their mono- and dibenzoannellated derivatives **4–6** are reported. The spectroscopic and chemical behaviour of the compounds **4–6** are discussed and compared with those of the five-membered ring analogues **1** and **2**.

Die unlängst von uns aus Diphenylcyclopropenon und *N,N,N',N'*-Tetraalkylguanidinen erhaltenen¹ tiefblauen 2-Amino-3*H*-pyrrol-3-one **1** zeigen eine Reihe von bemerkenswerten chemischen, spektroskopischen und farbstofftheoretischen² Eigenschaften, die eine Beschreibung als „Cyclomercyanine“ im Sinne der Mesomerie **1a** ↔ **1b** rechtfertigen³; gleiches gilt für die Benzanaloga von **1**, die 2-Amino-3*H*-indol-3-one **2**⁴. Daraus stellte sich für uns die Aufgabe, das Verhalten der nächsthöheren cyclischen Vinylologen von **1**, der, bisher unbekannt, 2-Amino-3-oxo-3*H*-azepine **3** und ihrer Benzanaloga **4–6** kennenzulernen und mit **1** bzw. **2** zu korrelieren; Verbindungen des Typs **3** sind außerdem als Vertreter der bisher wenig beachteten Verbindungsklasse der „Azatropone“⁵ von Interesse. Wir berichten hier über Versuche zur Synthese der 2-Amino-3-azatropone **3–6**.



1. Versuche zur Synthese der Aminoazepinone 3–6

Die Synthese der 6-Amino-7-oxo-7*H*-dibenz[*b,d*]azepine **4** (Schema A) gelingt ausgehend vom 7-Oxo-*N*-tosyl-6,7-dihydro-5*H*-dibenz[*b,d*]azepin (**7**)⁶ auf zwei Wegen. Umsetzung von **7** mit überschüssigem primärem oder sekundärem Amin in Gegenwart von Brom oder, präparativ günstiger, (2-Ethoxycarbonyl)ethyl-triphenylphosphonium-perbromid⁷ liefert die Verbindungen **4a–f** in Ausbeuten von 50–80% (Weg A). Alternativ dazu kann man **7** mittels Natriumethoxid/Ethanol in das Halbaminal **12** überführen⁸ und mit Blei(IV)acetat zum Lactimether **11** dehydrieren⁹, dessen Aminolyse ebenfalls die Verbindungen **4** (jedoch nur im Falle von **4a,f** in guten Ausbeuten) ergibt (Weg B). Die Konstitution von **4** geht aus den spektralen Daten hervor (vgl. Abschnitt 2 und experimenteller Teil).

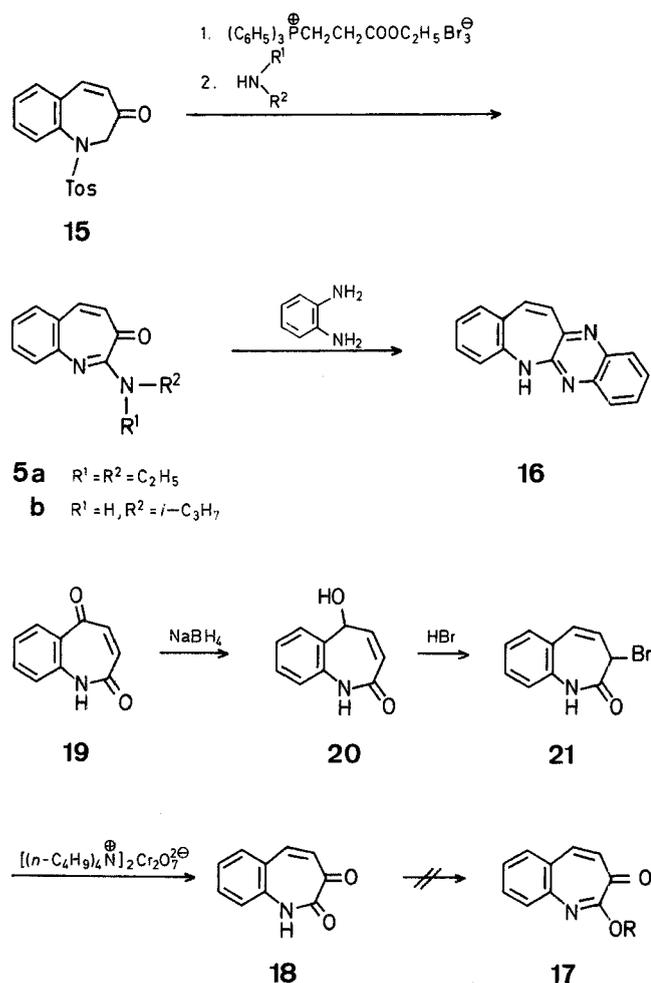


	R ¹	R ²
4		R ²
a		—(CH ₂) ₅ —
b		—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
e	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇
f	H	

Schema A

Die Bildung von **4** auf Weg A kann, analog zu **11**, so formuliert werden, daß zunächst 1,2-Eliminierung von *p*-Toluolsulfinsäure zum Dibenzazepinon **8**, dann Amin-Addition an dessen C=N-Funktion zum nicht isolierbaren Amino-**10** und schließlich Dehydrierung zu **4** eintritt. Einige der eingesetzten Amine (so Piperidin zu 97%) reagieren bereits ohne Zusatz eines Dehydrierungsmittels mit dem Dihydrodibenzazepinon **7** unter Ringkontraktion zum Phenanthridin-6-carboxaldehyd (**9**).

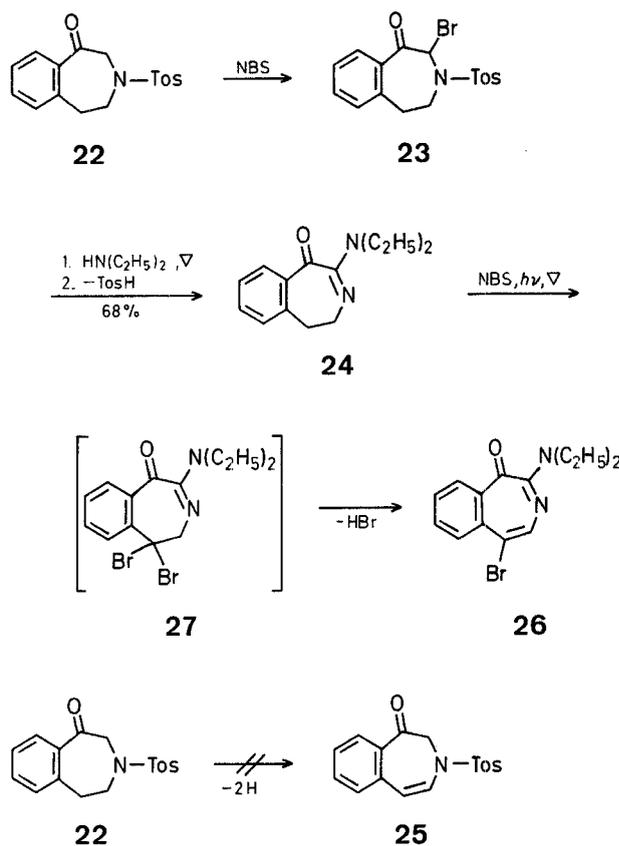
Die Synthese der 2-Amino-3-oxo-3*H*-1-benzazepine **5** (Schema B) gelingt ausgehend von 3-Oxo-1-tosyl-2,3-dihydro-1*H*-1-benzazepin (**15**)¹⁰ analog zur Herstellung von **4**; die Verbindungen **5** sind durch ihre spektralen Daten charakterisiert (Tabelle 3). Der alternativ dazu geprüfte Syntheseweg, **5** über das 2,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-1-benzazepin (**18**) durch Alkylierung zum Lactimether **17** und dessen Aminolyse zu gewinnen, erwies sich als nicht gangbar, da das in einer einfachen Sequenz {selektive Reduktion der 5-Carbonyl-Funktion von 2,5-Dioxo-1,2-dihydro-5*H*-1-benzazepin (**19**)¹¹ mit Natriumborhydrid zu **20**, Umwandlung von **20** mit Bromwasserstoff in das Bromid **21** unter Allyl-Inversion, Oxidation von **21** mit Bis[tetra-n-butylammonium]dichromat} gewonnene Dion **18** durch konventionelle Reagentien, wie Dialkylsulfate, Alkylhalogenide/Silbertetrafluoroborat, Oxoniumsalze, nicht *O*-alkyliert wurde.



Schema B

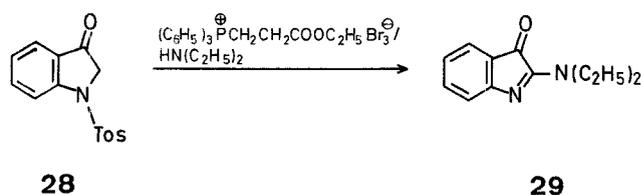
Das zur Synthese eines Vertreters der 2-Amino-1-oxo-1*H*-3-benzazepine **6** (analog **4** und **5**) benötigte Edukt **25** konnte

nicht durch Dehydrierung der Vorstufe **22**¹² gewonnen werden (Schema C). So wurde durch *N*-Bromosuccinimid-Bromierung (zu **23**) und S_N -Reaktion mit Diethylamin eine Amino-Funktion in die 2-Stellung von **22** eingeführt und anschließend mittels Natriummethoxid oder überschüssigem Amin *p*-Toluolsulfinsäure (zu **24**) eliminiert. Versuche, im Ketoamidin **24** eine Doppelbindung durch *N*-Bromosuccinimid-Bromierung und Dehydrobromierung einzuführen, ergaben, wohl infolge zweifacher Benzyl-Halogenierung zu **27**, ein Produkt, dem aufgrund seiner spektralen Daten (s. Tabelle 3 und Vergleich mit **4** und **5** in Abschnitt 2) die Struktur eines brom-substituierten 2-Amino-1-oxo-1*H*-3-benzazepins (**26**) zuzuordnen ist.



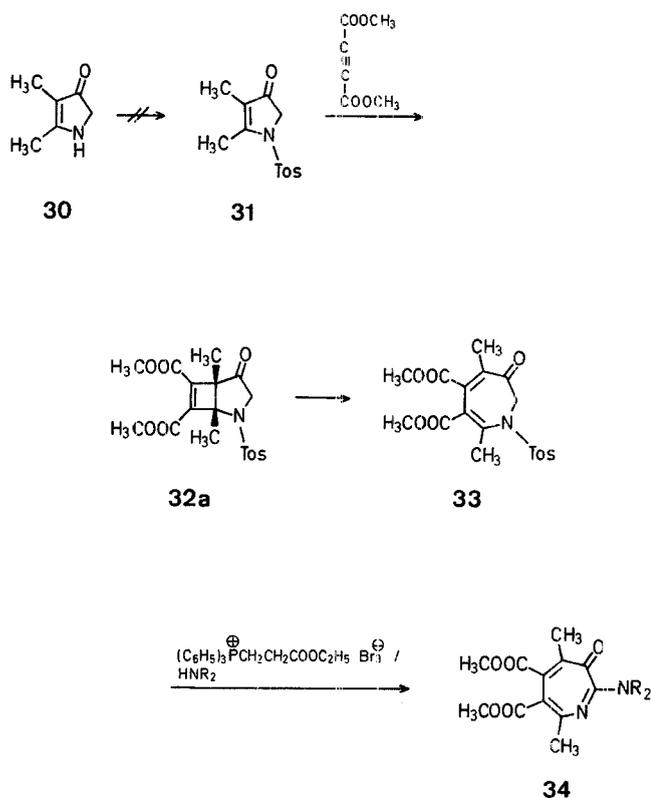
Schema C

Das bei den *N*-Tosyl-3-azacyclanonen **8** und **20** erfolgreiche Syntheseprinzip – Transformation des Strukturelements –N(Tos)–CH₂–CO– zur Acylamidin-Funktion –N=(NR₂)–CO– durch Einwirkung eines Amins in Gegenwart von (2-Ethoxycarbonyl)ethyl-triphenylphosphonium-perbromid – konnte schließlich zur Gewinnung des 2-Amino-3-oxo-indols **29** aus 3-Oxo-1-tosylindol (**28**)¹³ genutzt werden.



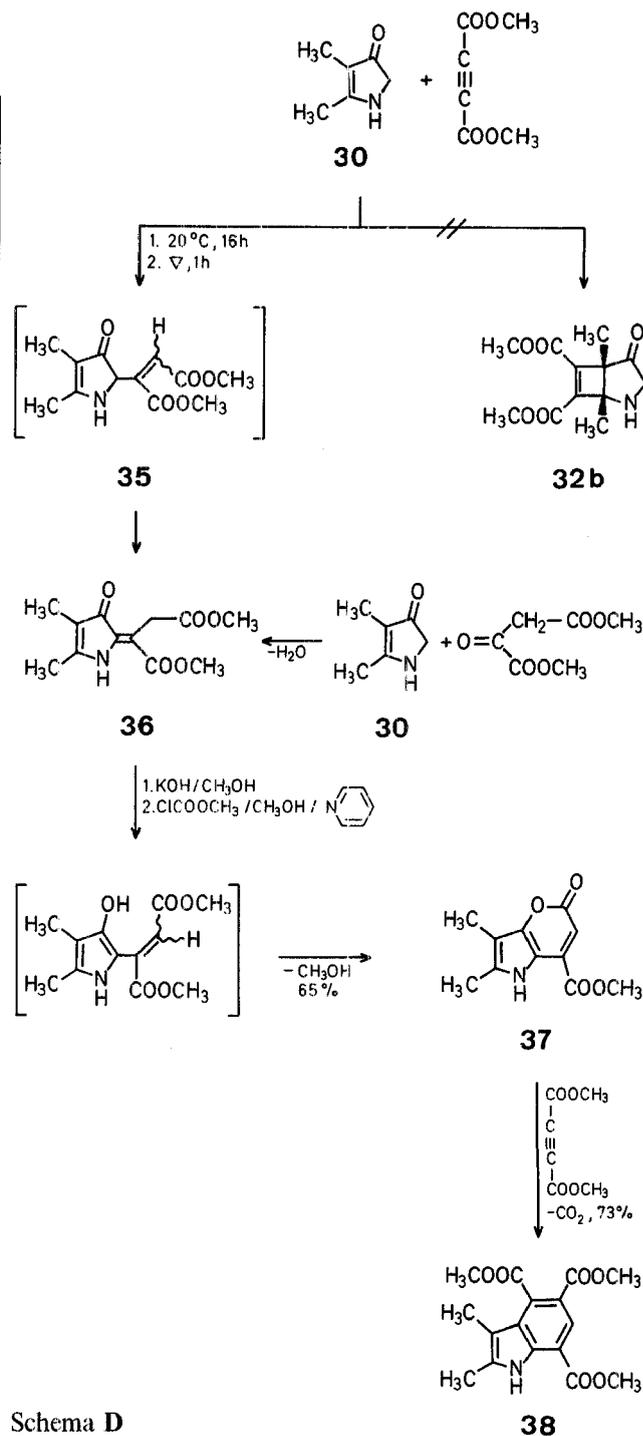
Desweiteren wurden Versuche zur Herstellung eines Vertreters **34** des Grundkörpers der 2-Amino-3-azatropone (**3**) durchgeführt. Dabei sollte 2,3-Dimethyl-2-pyrrolin-4-on (**30**)¹⁴ nach *N*-Tosylierung zu **31**, [2 + 2]-Cycloaddition mit Acetylcyclobutensäure-dimethylester und elektrocyclischer Ringöffnung des Cyclobutens **32a** zum

Aminodienon **33** abgewandelt und dieses durch (2-Ethoxycarbonyl-ethyl)-triphenylphosphonium-perbromid/Amin in **34** übergeführt werden.



Da die Tosylierung von **30** nicht gelang¹⁵, wurde **30** direkt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zur Reaktion gebracht. Man erhielt (nahezu quantitativ) ein rotes 1:1-Addukt, das aufgrund seiner spektroskopischen Daten (I. R.: $\nu_{C=O} = 1730, 1690, 1610 \text{ cm}^{-1}$; U. V.: $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$; $^1\text{H-N.M.R.}$: COOCH_3 bei $\delta = 3.70/3.85 \text{ ppm}$) nicht die erwartete Cyclobuten-Struktur **32b** besitzen konnte. Die aus den Spektren ableitbare Struktur-Alternative **36** eines 5-Methylen-2-pyrrolin-4-ons (Schema D) wurde durch unabhängige Synthese – Knoevenagel-Kondensation von **30** mit Oxalessigsäure-dimethylester – gesichert. Somit hat das Pyrrolinon **30** an Acetylendicarbonsäure-dimethylester nicht unter [2 + 2]-Cycloaddition der Enaminon-C=C-Bindung, sondern, primär wohl via **35**, unter Addition der CH-aciden CH_2 -Gruppe an die Dreifachbindung angegriffen.

Der 5-Methylenpyrrolinon-diester **36** wird durch Verseifung mit Kaliumhydroxid/Methanol und Wiederveresterung mit Chlorokohlensäuremethylester/Methanol/Pyridin in ein gelbes Produkt umgewandelt, dessen analytische Zusammensetzung dem Verlust von Methanol entspricht und dem man aufgrund seiner spektroskopischen Daten (I. R.: $\nu_{C=O} = 1740, 1690 \text{ cm}^{-1}$; U. V.: $\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$; $^1\text{H-N.M.R.}$: COOCH_3 bei $\delta = 4.10 \text{ ppm}$, $\text{H}_{\text{Arom.}}$ bei $\delta = 6.58 \text{ ppm}$) die Struktur eines 5-Oxopyrano[2,3-*b*]pyrrol-7-carbonsäureesters (**37**) zuordnen kann. Eine Bestätigung für das Vorhandensein eines α -Pyron-Strukturelements in **37** liefert seine glatte Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, die zu dem Produkt einer Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Kohlendioxid-Eliminierung, dem Indol-4,5,7-tricarbonsäureester **38**, führt (spektroskopische Details von **38** s. Tabelle 3).



Schema D

2. Chemische und spektroskopische Eigenschaften der Aminoazepinone 4, 5 und 26

Die gelben Dibenzo- und Monobenzoazotropone **4**, **5** und **26** sind thermisch beständig und erweisen sich, im Gegensatz zu anderen Azatroponen⁵, insbesondere aber zu den Fünfring-Verbindungen **1** und **2**, als außerordentlich hydrolysestabil; sie gehen ferner keine Austauschreaktionen mit *N*-C-Nucleophilen¹ in der 2-Position ein. Erst unter vergleichsweise drastischen Bedingungen kondensieren sie mit *o*-Phenylendiamin bzw. *o*-Aminothiophenol zu polyheterocyclischen Verbindungen. So ergeben **4** und **5** mit *o*-Phenylendiamin die Chinoxalinoazepine **13** und **16** sowie **4** mit *o*-Aminothiophenol das Benzthiazinoazepin **14**; die Konstitution von **13** und **14** ist durch unabhängige Synthese ausgehend von **7** gesichert.

Die spektroskopischen Daten der Aminoazepinone weisen eine Reihe von Besonderheiten auf.

Die I. R.-Spektren zeigen jeweils eine intensive Bande im Bereich von 1690–1650 cm^{-1} und eine sehr intensive Doppelbande im Bereich von 1610–1560 cm^{-1} . Diese Banden-Kombination dürfte für das in allen Verbindungen **4**, **5** und **26** inkorporierte Ketoamidin-System $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}_2)-\text{CO}-$ indikativ sein, wie der Vergleich mit dem nicht cyclisch konjugierten Bezugssystem **24** (intensive I. R.-Absorptionen bei 1600 und 1670 cm^{-1}) zeigt. Eine Gegenüberstellung der Diethylamino-Verbindungen **4c**, **5a** und **26** zeigt außerdem, daß die Bandenlage mit der Zahl der Benzol-Kerne (**4c** vs. **5a** und **26**) und der relativen Position der Benzol-Kerne zur C=O- und C=N-Gruppe (**26** vs. **5a**) variiert.

Dibenzol-System **4c**: 1690, 1610/1590 cm^{-1}

Monobenzol-System **5a**: 1650, 1610/1565 cm^{-1}

Monobenzol-System **26**: 1670, 1590/1560 cm^{-1}

Der beobachtete Gang nach höheren Wellenzahlen mit steigender Benzannelierung besitzt eine Parallele in der Tropon-Reihe¹⁶. Da im Polyonen-System der Tropon keine starke Schwingungskopplung vorliegt¹⁷, sollte es möglich sein, bei den Aminoazepinonen **4**, **5** und **26** eine Zuordnung der beobachteten Banden-Gruppen mit Hilfe von Isotopen-Markierungen der Heteroatome herbeizuführen.

Tabelle 1. Verbindungen **4a–f** hergestellt

Produkt	Ausbeute F [%]	F [°C]	Summenformel ^a
4a	75	113–114°	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O (290.3)
4b	61	104–105°	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ (292.3)
4c	77	114–115°	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O (278.3)
4d	69	89–99°	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)
4e	45	103–104°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3)
4f	51	151–152°	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O (298.3)

^a Die Mikroanalyse stimmte mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C \pm 0.27, H \pm 0.12, N \pm 0.24.

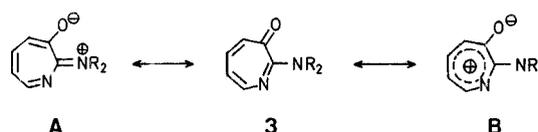
Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **4a–f**, **11**, **13**, **14**

Produkt	I. R. (KBr) ν [cm^{-1}]	U. V. (CH ₃ CN) λ_{max} [nm] (log ϵ)	¹ H-N.M.R. (Solvens/TMS _{int}) δ [ppm]	M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (Intensität in %)
4a	1700, 1610, 1590, 1450	243 (4.57); 313 (3.78); 372 (3.31)	(CDCl ₃): 1.6 (mc, 6H, CH ₂); 3.5 (mc, 4H, CH ₂ -N); 6.9–8.0 (m, 8H _{Arom})	290 (M ⁺ , 89), 206 (15), 180 (25), 179 (48), 178 (34), 151 (21), 84 (100)
4b	1690, 1610, 1590, 1265	234 (4.54); 308 (3.58); 365 (3.11)	(CDCl ₃): 3.57–3.77 (m, 8H, CH ₂); 6.8–7.9 (m, 8H _{Arom})	292 (M ⁺ , 32), 195 (5), 179 (28), 178 (17), 151 (10), 86 (100)
4c	1690, 1610, 1590, 1450	243 (4.53); 314 (3.71); 370 (3.27)	(CDCl ₃): 1.18 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 6H, CH ₂ -CH ₃); 4.43 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 4H, CH ₂ -CH ₃); 6.9–7.9 (m, 8H _{Arom})	278 (M ⁺ , 89), 249 (25), 221 (25), 195 (29), 179 (32), 178 (100), 151 (25), 72 (41)
4d	1700, 1610, 1580	243 (4.54); 317 (3.71); 372 (3.16)	(CDCl ₃): 1.42 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 12H, CH-CH ₃); 3.4–4.1 (m, 2H, CH); 6.85–7.9 (m, 8H _{Arom})	306 (M ⁺ , 100), 263 (19), 221 (8), 195 (5), 100 (9)
4e	3360, 1680, 1620, 1600	242 (4.55); 312 (3.72); 382 (3.35)	(CDCl ₃): 1.25 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 6H, CH-CH ₃); 4.27 (o, <i>J</i> _a = <i>J</i> _b = 7 Hz; 1H, NH-CH-CH ₃); 5.48 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 1H, NH-CH); 6.9–8.0 (m, 8H _{Arom})	264 (M ⁺ , 79), 195 (100), 194 (21), 179 (28), 178 (38), 151 (20)
4f	3350, 1645, 1630, 1590	237 (4.44); 312 (4.04); 388 (3.59)	(CDCl ₃): 6.9–8.0 (m, 13H _{Arom})	298 (M ⁺ , 49), 269 (31), 195 (100)
11	1690, 1650, 1600	233 (4.42); 258 (4.23); 325 (3.37)	(CDCl ₃): 1.40 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 3H, CH ₂ -CH ₃); 4.39 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, CH ₂ -CH ₃); 7.1–8.0 (m, 8H _{Arom})	
13	3280, 1485, 1475	249 (4.61); 298 (3.92); 387 (3.84)	(CDCl ₃): 6.63 (s, 1H, N-H); 6.9–8.2 (m, 12H _{Arom})	295 (M ⁺ , 100), 294 (17), 148 (22), 147 (15)
14	1560, 1500, 1480, 1450	282 (4.25); 358 (4.18); 374 (4.07)	(F ₃ C-COOH): 7.7–9.2 (m, 12H _{Arom})	312 (M ⁺ , 100), 311 (53), 177 (11), 156 (27), 151 (13)

Die U. V.-Spektren der Dibenzaminoazepinone **4** zeigen längstwellige Absorptionen bei 365–385 nm, die der Monobenzaminoazepinone **5** und **26** bei 395–405 nm. Diese Bandenlage korreliert mit der Position der längstwelligsten Absorptionsmaxima von 2-Aminotroponen, die im Bereich von \sim 400 nm gefunden wurden¹⁸.

Die ¹H-N.M.R.-Spektren der Monobenzol-Verbindungen **5** ergeben über die Kopplungskonstanten der direkt am heterocyclischen Siebenring befindlichen vicinalen H-Atome an C-4/C-5 Hinweise auf den elektronischen Zustand des Aminoazepinon-Systems. Die mit *J*_{vic} = 12 Hz gefundene Kopplungskonstante korreliert mit 4,5-Benzotropon (12.5 Hz)¹⁹ und ist erwartungsgemäß größer als die bei delokalisierten Siebenring-Systemen wie Azulen und Benzotropylium-Kationen beobachteten Werte für *J*_{vic} von 9–10 Hz¹⁹.

Bemerkenswert erscheint, daß bei den Aminoazepinonen **4**, **5** und **26** die Charakteristika der Fünfring-Verbindungen **1** und **2** – im I. R.-Spektrum bathochrome Verschiebung von $\nu_{\text{C=O}}$, im U. V.-Spektrum bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande relativ zu den zugrunde liegenden Carbocyclen (Cyclopentadienon bzw. Indenon), im ¹H-N.M.R.-Spektrum Anisochronie der α -CH-Protonen mit 2-Amin-Substituenten – nicht gefunden werden. Dies rechtfertigt die Annahme, daß für die obigen, vom Grundtyp **3** abgeleiteten Siebenring-Systeme eine Beschreibung als Cyclomercyanin unter Beteiligung der mesomeren Grenzform **A** weniger relevant sein dürfte als eine dem Tropon entsprechende Formulierung als Aminoazapolyenon unter (geringer) Beteiligung der Grenzform **B**.



Zur weiteren Verfolgung dieser Arbeitshypothese sind Informationen über das spektrale Verhalten des Grundsystems **3** essentiell; die Versuche zur Synthese von **3** werden fortgesetzt.

Tabelle 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen 5a, 5b, 16, 18, 20, 21, 24, 26, 29, 36, 37, 38

Produkt	I.R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	U.V. (CH ₃ CN) λ_{\max} [nm] (log ϵ)	¹ H-N.M.R. (Solvens/TMS _{int}) δ [ppm]	M.S. (70 eV) m/e (Intensität in %)
5a	1650, 1610, 1565, 1530	277 (4.28); 324 (3.86); 407 (3.40)	(CDCl ₃): 1.23 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH ₂ -CH ₃); 3.53 (q, $J = 7$ Hz, 4H, CH ₂ -CH ₃); 6.62 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 4-H); 7.40 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 5-H); 6.77-7.56 (m, 5H, H _{Arom} + 5-H)	228 (M ⁺ , 77), 199 (32), 171 (22), 145 (35), 129 (28), 128 (100), 101 (20), 72 (77)
5b	3380, 3340 (NH), 1625, 1600, 1575	298 (4.38); 340 (3.73); 407 (3.61)	(CDCl ₃): 1.29 (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH-CH ₃); 4.1-4.7 (m, $J_a = 7$ Hz, $J_b = 7.5$ Hz, 1H, NH-CH-CH ₃); 6.73 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 4-H); 7.52 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 5-H); 6.6-7.8 (m, 6H, N-H, 5-H, H _{Arom}) ¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃): $\delta = 22.16$ (q, CH ₃); 42.35 (d, CH); 123.54, 126.50 (d, C-7, C-9); 128.20 (s, C-5a); 131.73, 131.90 (d, C-6, C-8); 133.15 (d, C-4); 145.90 (d, C-5); 147.55 (s, C-9a); 151.76 (s, C-2); 177.59 ppm (s, C-3)	214 (M ⁺ , 74), 145 (100), 144 (21), 129 (20), 128 (72), 117 (41), 116 (22), 101 (26), 89 (27), 75 (20), 59 (67)
16	3370, 1640, 1620, 1480	262 (4.55); 382 (3.81); 425 (3.66)	(DMSO- <i>d</i> ₆): 5.98 (d, $J = 13$ Hz, 1H, 10-H); 6.35 (d, $J = 13$ Hz, 1H, 11-H); 6.6-7.7 (m, 8H _{Arom}); 8.87 (s, 1H, N-H)	245 (M ⁺ , 100), 244 (36), 243 (14), 219 (12), 123 (35), 109 (13)
20	3200, 3180, 1650, 1600	230 (3.84); 251 (3.65); 277 (3.53)	(DMSO- <i>d</i> ₆): 5.28 (dd, $J_a = 4$ Hz, $J_b = 2$ Hz, 1H, 5-H); 5.73 (dd, $J_c = 12$ Hz, $J_b = 2$ Hz, 1H, 3-H); 6.62 (dd, $J_a = 4$ Hz, $J_c = 12$ Hz, 1H, 4-H); 6.9-7.7 (m, 4H _{Arom}); 9.57 (s, 1H, N-H)	175 (M ⁺ , 16), 146 (100), 130 (37), 128 (28), 93 (20), 65 (18)
21	3200, 3050 (NH) 1665, 1575, 1485	217 (4.45); 262 (3.86); 312 (3.28)	(F ₃ C-COOH): 5.22 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 3-H); 6.23 (dd, $J_a = 11$ Hz, $J_b = 8$ Hz, 1H, 4-H); 7.03 (d, $J = 11$ Hz, 1H, 5-H); 7.1-7.6 (m, 4H _{Arom})	239 (M ⁺ +1.5), 237 (M ⁺ -1.5), 159 (21), 158 (100), 130 (86), 129 (19), 103 (19), 77 (20), 65 (33)
18	3220, 3070 (NH), 1685, 1630, 1610	227 (4.24); 277 (3.91); 348 (3.42)	(F ₃ C-COOH): 6.9-8.4 (m, 12H _{Arom} + H _{Vinyl})	173 (M ⁺ , 72), 145 (71), 117 (100), 92 (21), 90 (91), 89 (34), 64 (36), 63 (43)
24	1670, 1600, 1440, 1375	207 (4.31); 249 (3.91); 336 (2.88)	(CDCl ₃): 1.12 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH ₂ -CH ₃); 3.1-3.5 (m, 6H, CH ₂ -CH ₃ , CH ₂ -C ₆ H ₅); 3.6-3.8 (m, 2H, CH ₂ -N); 7.2-7.8 (m, 4H _{Arom})	230 (M ⁺ , 96), 215 (23), 201 (57), 173 (78), 130 (100), 103 (50), 77 (41), 72 (41), 55 (34)
26	1670, 1590, 1560, 1465	251 (4.03); 338 (4.07); 397 (3.39)	(CDCl ₃): 1.12 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH ₂ -CH ₃); 3.92 (q, $J = 7$ Hz, 4H, CH ₂ -CH ₃); 7.3-8.1 (m, 5H, 4-H, H _{Arom}) ¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃): $\delta = 13.10$ (q, CH ₃); 42.97 (t, CH ₂); 107.94 (s, C-5); 125.97 (m, C-8); 127.79 (m, C-6); 129.50 (m, C-9); 131.72 (m, C-7); 133.82 (s, C-5a); 136.10 (s, C-9a); 139.40 (d, C-4); 153.34 (s, C-2); 185.31 (s, C-1)	308 (M ⁺ +1.34), 306 (M ⁺ -1.30), 208 (25), 129 (50), 127 (23), 101 (19), 72 (100), 56 (24)
29	1720, 1620, 1600, 1570	261 (4.22); 413 (3.13); 523 (3.06)	(CDCl ₃): 1.0-1.5 (m, $J = 7$ Hz, 6H, CH ₂ -CH ₃); 3.1-4.0 (m, $J = 7$ Hz, 4H, CH ₂ -CH ₃); 6.7-7.7 (m, 4H _{Arom})	202 (M ⁺ , 70), 174 (59), 173 (46), 146 (71), 131 (32), 118 (100), 117 (38), 90 (42)
36	3400, 1730, 1690, 1610	226 (3.91); 281 (4.00); 445 (3.57)	(CDCl ₃): 1.67 (s, 3H, 3-CH ₃); 2.15 (s, 3H, 2-CH ₃); 3.70 (s, 3H, OCH ₃); 3.82 (s, 3H, OCH ₃); 8.7 (s, 1H, N-H)	253 (M ⁺ , 56), 222 (24), 221 (100), 194 (37), 193 (41), 189 (47), 162 (32), 161 (40), 135 (21), 134 (39), 80 (44), 54 (40), 53 (28)
37	3300, 1740, 1690, 1605	207 (4.11); 223 (4.06); 413 (4.02)	(F ₃ C-COOH): 2.12 (s, 3H, 3-CH ₃); 2.47 (s, 3H, 2-CH ₃); 4.10 (s, 3H, OCH ₃); 6.58 (s, 1H, CH); 9.83 (s, 1H, N-H)	221 (M ⁺ , 100), 193 (29), 189 (19), 161 (44), 134 (30), 54 (34), 53 (21), 52 (31)
38	3395, 1720, 1680, 1610	218 (4.38); 258 (4.39); 322 (3.72)	(CDCl ₃): 2.08 (s, 3H, 3-CH ₃); 2.32 (s, 3H, 2-CH ₃); 3.90 (s, 3H, OCH ₃); 3.93 (s, 3H, OCH ₃); 4.0 (s, 3H, OCH ₃); 8.37 (s, 1H, 6-H); 9.70 (s, 1H, N-H)	319 (M ⁺ , 61), 288 (46), 287 (21), 272 (56), 240 (20), 229 (22), 227 (41), 201 (100), 170 (20), 169 (45), 168 (22), 167 (44), 149 (88), 71 (33), 70 (25), 68 (65), 66 (27), 43 (42), 40 (36)

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. U. V.-Spektren: Spektralphotometer Cary 17D (Fa. Varian Associates). I.R.-Spektren: Geräte Acculab 5 (Fa. Beckman) und 157 G (Fa. Perkin-Elmer). ¹H-N.M.R.-Spektren: Gerät T 60 und EM 360 A (Fa. Varian Associates). Massenspektren: Gerät CH 7 (Fa. Varian MAT). Die Mikroanalysen wurden im Analytischen Laboratorium der Abteilung Chemie der Universität Dortmund ausgeführt. Der Ablauf der Reaktionen und die Reinheit der Produkte wurden durch Dünnschichtchromatographie (D.C.) auf Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl (Fa. Merck) kontrolliert.

6-Amino-7-oxo-7H-dibenz[*b,d*]azepine 4 nach Methode A; allgemeine Herstellungsvorschrift:

Eine Lösung von 7-Oxo-5-(*p*-toluolsulfonyl)-6,7-dihydro-5H-dibenz[*b,d*]azepin⁶ (7; 1.09 g, 3.00 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (60 ml) wird mit (2-Ethoxycarbonyl)ethyltriphenylphosphonium-perbromid⁷ (2.01 g, 3.50 mmol) sowie wasserfreiem Amin (10 ml) versetzt und 12 h bei 20°C intensiv gerührt. Man dekantiert von dem ausgeschiedenen zähen Öl ab, entfernt das Solvens im Vakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan, die Verbindung 4 wird jeweils als gelbe Zone eluiert). Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert (Tabelle 1).

6-Ethoxy-7-oxo-7H-dibenz[b,d]azepin (11):

Eine Lösung von 6-Ethoxy-5-(*p*-toluolsulfonyl)-6,7-dihydro-5H-benz[b,d]azepin⁸ (**12**; 3.80 g, 15.0 mmol) in wasserfreiem Benzol (150 ml) und Pyridin (20 ml) wird mit Blei(IV) acetat (13.3 g, 30.0 mmol) versetzt und 24 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Eiswasser wird die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.86 g (76 %); farblose Nadeln; F: 118–119 °C. Das erhaltene Produkt stimmt mit den in Lit.⁶ angegebenen Daten gemäß F., Misch-F., I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren überein.

C ₁₆ H ₁₃ NO ₂	ber.	C 76.50	H 5.15	N 5.55
(251.3)	gef.	76.73	5.20	5.61

7-Oxo-6-piperidino-7H-dibenz[b,d]azepin (4a) nach Methode B:

Eine Lösung von **11** (500 mg, 1.99 mmol) in wasserfreiem Piperidin (30 ml) wird 48 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichloromethan digeriert. Man filtriert von einem farblosen Produkt [80.0 mg (21 %); F: 288–289 °C (Ethanol), 5H-Phenanthridin-8-on²⁰] ab und unterwirft das Filtrat einer Säulenchromatographie (Kieselgel/Dichloromethan). Einengen des gelben Eluats ergibt ein Öl, das langsam kristallisiert und aus Methanol umkristallisiert werden kann; Ausbeute: 270 mg (46 %); gelbe Prismen; F: 113–114 °C.

C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O	ber.	C 78.59	H 6.25	N 9.65
(290.3)	gef.	78.40	6.31	9.50

7-Oxo-6-phenylamino-7H-dibenz[b,d]azepin (4f) nach Methode B:

Ein Gemisch aus **11** (500 mg, 1.99 mmol), Anilin (3.0 ml) und wasserfreiem Toluol (50 ml) wird 48 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von einem farblosen Feststoff abfiltriert [70.0 mg (18 %); F: 288–289 °C (Ethanol), 5H-Phenanthridin-6-on²⁰]. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Dichloromethan eluiert ein gelbes Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert und aus Methanol umkristallisiert werden kann; Ausbeute: 320 mg (53 %); gelbe Nadeln; F: 151–152 °C.

C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 80.52	H 4.73	N 9.39
(298.3)	gef.	80.75	4.80	9.40

9H-Dibenz[4,5:6,7]azepino[2,3-b]chinoxalin (13):

(a) Ein Gemisch von **4c** (280 mg, 1.01 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure (190 mg, 1.00 mmol), *o*-Phenylendiamin (320 mg, 2.96 mmol) und wasserfreiem Xylol (100 ml) wird 48 h am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert. Beim Einengen des Eluates kristallisiert das Produkt aus; Ausbeute: 230 mg (78 %); gelbe Kristalle; F: 247–248 °C.

C ₂₀ H ₁₃ N ₃	ber.	C 81.34	H 4.44	N 14.23
(295.3)	gef.	81.18	4.60	14.10

(b) Verbindung **11** (500 mg, 1.99 mmol) und *o*-Phenylendiamin (220 mg, 2.03 mmol) werden in wasserfreiem Toluol (70 ml) 5 Tage am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens Dichloromethan) gereinigt; Ausbeute: 370 mg (63 %); gelbe Kristalle; F: 248–249 °C (Methanol). Das nach b) erhaltene Produkt ist in allen Belangen (Misch-F., I.R.-, ¹H-N.M.R.-Spektren) identisch mit dem Produkt aus (a).

1,4-Benzothiazino[2,3-b]dibenz[d,f]azepin (14):

(a) Ein Gemisch von **4c** (280 mg, 1.01 mmol) und *o*-Aminothiophenol (1.00 g, 8.00 mmol) in wasserfreiem Toluol (60 ml) wird 48 h am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert. Das Produkt wird aus Dichloromethan/Ethanol 1:1 umkristallisiert; Ausbeute: 280 mg (90 %); farblose, feine, verfilzte Nadeln; F: 191–192 °C.

C ₂₀ H ₁₂ N ₂ S	ber.	C 76.89	H 3.87	N 8.97
(312.4)	gef.	76.90	3.90	8.80

(b) Ein Gemisch von **7** (1.82 g, 5.00 mmol), *o*-Aminothiophenol (1.88 g, 15.0 mmol) und wasserfreiem Dimethylsulfoxid (5.0 ml) wird 2 h unter Schutzgas (N₂) auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Dichloromethan und Wasser zugesetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert und das Produkt aus Dichloromethan/Ethanol 1:1 umkristallisiert; Ausbeute: 1.10 g (71 %); F: 191–192 °C. Das nach (b) erhaltene Produkt ist in allen Belangen (Misch-F., I.R.-, ¹H-N.M.R.-Spektren) identisch mit dem Produkt aus (a).

Phenanthridin-6-carboxaldehyd²¹ (9) aus 7-Oxo-5-(*p*-toluolsulfonyl)-6,7-dihydro-5H-dibenz[b,d]azepin (7):

Verbindung **7** (730 mg, 2.00 mmol) wird in wasserfreiem Piperidin (25 ml) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man zieht das Solvens im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in wenig Dichloromethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens). Der nach Einengen des Eluats erhaltene Feststoff wird aus Petroläther (50–70 °C) umkristallisiert. Ausbeute: 400 mg (97 %); farblose Rosetten; F: 139–140 °C. Das Produkt ist in allen Belangen (Misch-F., I.R.-, ¹H-N.M.R.-Spektren) identisch mit einem nach Lit.²¹ hergestellten Vergleichsprodukt.

2-Amino-3-oxo-3H-1-benzazepine 5a und b; allgemeine Herstellungsvorschrift:

Eine Lösung von 3-Oxo-1-(*p*-toluolsulfonyl)-2,3-dihydro-1H-1-benzazepin¹⁰ (**15**; 940 mg, 3.00 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (60 ml) wird zunächst mit (2-Ethoxycarbonyl)ethyl-triphenylphosphonium-perbromid⁷ (2.01 g, 3.50 mmol), dann mit dem wasserfreiem Amin (10 ml) versetzt und 12 h bei 20 °C intensiv gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für **4** durch Chromatographie an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) und Umkristallisation aus Methanol.

5a; Ausbeute: 61 %; F: 42–43 °C.

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O	ber.	C 73.65	H 7.07	N 12.27
(228.3)	gef.	73.42	7.13	12.35

5b; Ausbeute: 47 %; F: 49–50 °C

C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 72.87	H 6.59	N 13.08
(214.3)	gef.	72.92	6.45	13.15

6H-1-Benzazepino[2,3-b]chinoxalin (16):

Verbindung **5a** (430 mg, 1.88 mmol) wird mit *p*-Toluolsulfonsäure (190 mg, 1.00 mmol) und *o*-Phenylendiamin (430 mg, 4.00 mmol) in wasserfreiem Toluol 120 h am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert. Beim Einengen des Eluates kristallisiert das Produkt aus; Ausbeute: 300 mg (61 %); hellrote Blättchen; F: 163–164 °C.

C ₁₆ H ₁₁ N ₃	ber.	C 78.35	H 4.52	N 17.13
(245.3)	gef.	78.15	4.50	17.08

5-Hydroxy-2-oxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin (20):

In eine Suspension von 2,5-Dioxo-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin¹¹ (**19**; 17.3 g, 100 mmol) in Methanol (250 ml) wird bei 0 °C portionsweise Natriumborhydrid (5.67 g, 150 mmol) gegeben. Danach wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend mit verdünnter Salzsäure bei 0 °C angesäuert. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 12.8 g (73 %); farblose Kristalle; F: 209–210 °C (Zers.).

C ₁₀ H ₉ NO ₂	ber.	C 68.56	H 5.18	N 8.0
(175.2)	gef.	68.35	5.25	8.12

3-Bromo-2-oxo-2,3-dihydro-1H-1-benzazepin (21):

Verbindung **20** (8.76 g, 50.0 mmol) wird unter kräftigem Rühren portionsweise in 48%ige wäßrige Bromwasserstoff-Lösung (200 ml) eingetragen. Nach 1 h wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 9.28 g (78 %); farblose Kristalle; F: 172–173 °C.

C ₁₀ H ₈ BrNO	ber.	C 50.44	H 3.39	N 5.88
(238.1)	gef.	50.20	3.52	5.65

2,3-Dioxo-2,3-dihydro-1H-1-benzazepin (18):

Verbindung **21** (2.38 g, 10.0 mmol) wird mit Bis[tetra-*n*-butylammonium]-dichromat²² (6.17 g, 8.80 mmol) in wasserfreiem Chloroform (250 ml) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird direkt über eine kurze Säule (Kieselgel, Chloroform als Eluens) chromatographiert. Beim Einengen des Eluats kristallisiert das Produkt aus; Ausbeute: 780 mg (45 %); schwach gelbe Kristalle; F: 172–173 °C.

C ₁₀ H ₇ NO ₂	ber.	C 69.35	H 4.07	N 8.09
(173.2)	gef.	69.62	4.10	8.15

2-Diethylamino-1-oxo-4,5-dihydro-1H-3-benzazepin (24):

2-Bromo-2-oxo-3-(*p*-toluolsulfonyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1H-3-benzazepin¹² (**23**; 3.94 g, 10.0 mmol) wird unter Stickstoff in wasserfreiem Diethylamin (60 ml) gelöst und nach Abklingen der exothermen Reaktion 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Dichloromethan und Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird an Kieselgel (Dichloromethan/Essigester als Eluens) chromatographiert. Man erhält ein D.C.-einheitliches gelbes Öl, das nach Stehen bei 0 °C kristallisiert; Ausbeute: 1.57 g (68 %); gelbliche Kristalle; F: 45–47 °C.

C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	ber.	C 73.01	H 7.88	N 12.17
(230.3)	gef.	72.85	7.95	12.10

7-Bromo-2-diethylamino-1-oxo-1H-3-benzazepin (26):

Verbindung **24** (460 mg, 2.00 mmol) wird mit *N*-Bromosuccinimid (710 mg, 4.00 mmol) und Dibenzoylperoxid (20 mg) in wasserfreiem Tetrachloromethan (100 ml) unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe (1000 W) 45 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird vom abgeschiedenen Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert. Man erhält ein gelbes Öl, das nach Stehen bei 0 °C kristallisiert und aus Methanol umkristallisiert werden kann; Ausbeute: 330 mg (53 %); gelbe Prismen; F: 72–73 °C.

C ₁₄ H ₁₅ BrN ₂ O	ber.	C 54.73	H 4.92	N 9.12
(307.2)	gef.	54.55	4.85	9.35

2-Diethylamino-3-oxo-3H-indol (29):

Eine Lösung von 3-Oxo-1-(*p*-toluolsulfonyl)-2,3-dihydro-1H-indol¹³ (**28**; 860 mg, 3.00 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (100 ml) wird zunächst mit (2-Ethoxycarbonyl)ethyltriphenylphosphonium-perbromid⁷ (2.01 g, 3.50 mmol) und anschließend mit wasserfreiem Diethylamin (10 ml) versetzt. Das Gemisch wird 12 h bei 20 °C kräftig gerührt. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Öl abdekantiert und das Solvens im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende tiefviolette Öl wird in Dichloromethan aufgenommen und durch rasche Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Dichloromethan als Eluens) gereinigt; Ausbeute: 400 mg (66 %); tiefviolettes Öl (D.C.-einheitlich); erstarrt im Kühlschränk; F: 28–30 °C.

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 71.26	H 6.98	N 13.85
(202.3)	gef.	71.35	6.91	13.78

2-(2,3-Dimethyl-4-oxo-5-pyrrolinyliden)butan-1,4-dicarbon säure dimethylester (36):

(a) Eine Lösung von 2,3-Dimethyl-3-oxo-2,3-dihydropyrrol¹⁴ (**30**; 1.11 g, 10.0 mmol) in wasserfreiem Methanol (100 ml) wird mit Acetylendicarbon säure dimethylester (1.42 g, 10.0 mmol) versetzt und bei +20 °C (anfangs unter Außenkühlung zur Minderung der exothermen Reaktion) 16 h gerührt. Das teilweise auskristallisierte Produkt wird abfiltriert (1.35 g) und aus dem Filtrat das Solvens im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Dichloromethan aufgenommen, an Kieselgel (Dichloromethan/Essigester 1:1 als Eluens) chromatographiert und liefert so eine weitere Produktfraktion, die aus Essigester oder Methanol umkristallisiert werden kann; Ausbeute: 2.45 g (97 %); tiefrote Prismen; F: 157–158 °C.

C ₁₂ H ₁₅ NO ₅	ber.	C 56.91	H 5.97	N 5.53
(253.2)	gef.	56.87	5.94	5.45

(b) Verbindung **30** (440 mg, 4.00 mmol) und Oxalessigsäure dimethylester (600 mg, 4.00 mmol) werden in wasserfreiem Methanol (50 ml) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der tiefroten Lösung

scheiden sich nach dem Erkalten langsam rote Kristalle ab, die nach 16 h abfiltriert werden; Ausbeute: 900 mg (88 %); tiefrote Prismen; F: 157–158 °C (Methanol). Das Produkt ist in allen Belangen (I.R., ¹H-N.M.R., Misch-F.) identisch mit dem Produkt aus (a).

2,3-Dimethyl-5-oxo-1H,5H-pyrano[3,2-*b*]pyrrol-7-carbonsäure methylester (37):

(a) Eine Lösung von **36** (1.01 g, 4.00 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (60 ml) wird unter Stickstoff mit Natriumhydrid (80 %ig in Mineralöl; 150 mg, 5.00 mmol) versetzt und 4 h bei +20 °C gerührt. Man setzt Wasser und Ether zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt aus, es wird durch Chromatographie an Kieselgel (Dichloromethan/Essigester 1:1 als Eluens) gereinigt und aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 360 mg (41 %); ockerfarbene Kristalle; F: 236–237 °C (Zers.).

C ₁₁ H ₁₁ NO ₄	ber.	C 59.72	H 5.01	N 6.33
(221.2)	gef.	59.61	5.08	6.41

(b) Kaliumhydroxid (1.12 g, 20.0 mmol) in Wasser (40 ml) und Methanol (100 ml) wird vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von **36** (2.53 g, 10.0 mmol) in Dichloromethan (40 ml) versetzt. Es wird 1 h gerührt und anschließend vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert. Die ausgefallene 2,3-Dimethyl-5-oxo-1H,5H-pyrano[3,2-*b*]pyrrol-7-carbonsäure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit etwas Methanol und Dichloromethan digeriert; Ausbeute: 1.51 g (73 %); gelbes Kristallpulver; F: > 320 °C.

(c) Die Carbonsäure aus (b) (1.04 g, 5.00 mmol) wird in wasserfreiem Dichloromethan (100 ml) gelöst und mit wasserfreiem Pyridin (2.0 ml) sowie unter Eiskühlung mit Chlorokohlensäure methylester (2.0 ml) versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wasserfreies Methanol (20 ml) zugesetzt. Nach weiteren 4 h wird mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und das Solvens im Vakuum abgezogen. Der resultierende Feststoff wird über eine kurze Säule (Kieselgel, Dichloromethan/Essigester 1:1 als Eluens) chromatographiert; Ausbeute: 980 mg (89 %); ockerfarbene Kristalle; F: 236–237 °C (Methanol). Das Produkt ist in allen Belangen (I.R., ¹H-N.M.R., Misch-F.) identisch mit dem Produkt aus (a).

2,3-Dimethylindol-4,5,7-tricarbon säure trimethylester (38):

Verbindung **37** (660 mg, 2.98 mmol) und Acetylendicarbon säure dimethylester (430 mg, 3.03 mmol) werden in wasserfreiem 1,2-Dichloroethan (60 ml) 48 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Dichloromethan als Eluens) chromatographiert; Ausbeute: 700 mg (73 %); farblose Prismen; F: 131–132 °C (Methanol).

C ₁₆ H ₁₇ NO ₆	ber.	C 60.18	H 5.37	N 4.39
(319.3)	gef.	60.09	5.32	4.43

Wir danken dem Landesamt für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung dieser Untersuchung durch Sach- und Personalmittel.

Eingang: 16. November 1984
(überarbeitete Fassung: 29. Januar 1985)

* Korrespondenz-Adresse.

** Aus der Dissertation Kruse, A., Universität Dortmund, 1983.

¹ Eicher, T., Franke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1337.

² Klessinger, M. *Chem. Unserer Zeit* **1978**, 12, 1.

³ Fabian, J., Mehlhorn, A., Diez, F., Tyutyulkov, N. *Monatsh. Chem.* **1984**, 21, 115.

Röntgenstrukturanalyse des 2-Diethylamino-4,5-diphenyl-3H-pyrrol-3-ons:
Preut, H., Eicher, T., Franke, G., Krüger, C. *Acta Crystallogr. B* **1982**, 38, 1368.

⁴ Hino, T., Nakagawa, M., Hashizume, T., Yamaji, N., Miwa, Y. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2205.

- ⁵ Misiti, D., Moore, H. W., Folkers, K. *Tetrahedron* **1966**, 22, 1201.
Cooke, R. G., Russel, I. M. *Austr. J. Chem.* **1972**, 25, 2421.
Moriconi, E. J., Maniscalco, I. A. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 208.
Sano, T., Horiguchi, Y., Tsuda, Y. *Heterocycles* **1978**, 9, 731.
- ⁶ Paterson, W., Proctor, G. R. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3468.
- ⁷ Armstrong, V. W., Chisti, N. H., Ramage, R. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 373.
- ⁸ Peaston, W. C., Proctor, G. R. *J. Chem. Soc. [C]* **1968**, 2481.
- ⁹ Die Dehydrierung von **12** zu **11** ist in Lit.⁸ beschrieben (Mangandioxid als Dehydrierungsmittel), in unseren Händen erwies sich das Blei(IV)acetat-Verfahren als präparativ günstiger.
- ¹⁰ Hannah, E. D., Peaston, W. C., Proctor, G. R. *J. Chem. Soc. [C]* **1968**, 1280.
- ¹¹ Rickards, R. W., Smith, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2361.
- ¹² Rehman, M. A., Proctor, G. R. *J. Chem. Soc. [C]* **1967**, 58.
- ¹³ Hampel, W. *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 78.
- ¹⁴ Bauer, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 736, 1.
- ¹⁵ Man erhielt anstelle von **31** lediglich das in Lit.¹⁴ beschriebene 4,4-Dioxo-2,2',3,3'-tetramethyl-5,5'-bipyrrrolinyliiden.
- ¹⁶ Tochtermann, W., Degel, C., Schmidt, G. H. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1431.
- ¹⁷ Krebs, A., Schrader, B. *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 709, 46.
- ¹⁸ Pietra, F., Biggi, G., del Cima, F. *J. Chem. Soc.* **1971**, 3626.
- ¹⁹ Bertelli, D. J., Gerig, J. T., Herbelin, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 107.
- ²⁰ Walls, L. P. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1405.
- ²¹ Caldwell, A. G. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2035.
- ²² Santaniello, E., Ferraboschi, P. *Synth. Commun.* **1980**, 10, 75.