Arch. Pharm. (Weinheim) *318*, 871–878 (1985)

Intramolekulare Aromatenalkylierungen, 15. Mitt.[1]

Synthese von 4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon

Eberhard Reimann* und Josef M. Friesinger[2]

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

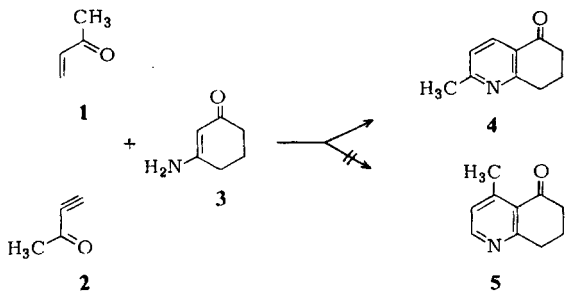
Eingegangen am 4. Juli 1984

Aus Methylvinylketon **(1)** und dem Enamin **3** entsteht abweichend von Literaturangaben das 2-Methylchinolinon **4**, nicht das im Titel genannte 4-Methylisomer **5**. Dieses wird erstmals aus dem Enamin **11** durch thermische Cyclisierung oder durch $KMnO_4$-Oxidation von 5,6,7,8-Tetrahydrolepidin **(7)** synthetisiert. Die Vorstufe **11** ist aus Dihydroresorcin **(17)** und dem Butinylamin **15**, das nach verbesserten Literaturvorschriften hergestellt wird, zugänglich. – Die Struktur der Titelverbindung **5** wird chemisch und spektroskopisch gesichert.

Intramolecular Alkylations of Aromatic Compounds, XV[1]: Synthesis of 4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-quinolinone

Reaction of methyl vinyl ketone **(1)** and the enamine **3** yields the 2-methylquinolinone **4** and not, as previously reported, the 4-methyl isomer **5**. Compound **5** is synthesized for the first time from the enamine **11** by thermal cyclisation and from 5,6,7,8-tetrahydrolepidine **(7)** by $KMnO_4$ oxidation. Compound **11** can be prepared from dihydroresorcinol **(17)** and the butynylamine **15**, which in turn is available by improved standard procedures. The structure of the title compound **5** is chemically and spectroscopically proved.

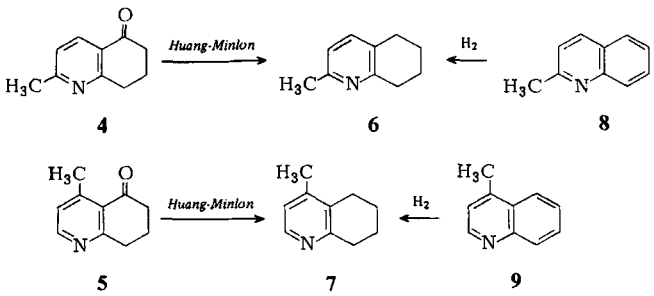
Im Rahmen unserer Untersuchungen über intramolekulare Aromatenalkylierungen benötigten wir u. a. die Titelverbindung **5**. Sie soll nach Literaturangabe[3] durch Umsetzung von 3-Amino-2-cyclohexen-1-on (Dihydroresorcin-Enamin **3**)[4] mit Methylvinylketon **(1)** leicht zugänglich sein:



0365-6233/85/1010-0871 $ 02.50/0

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

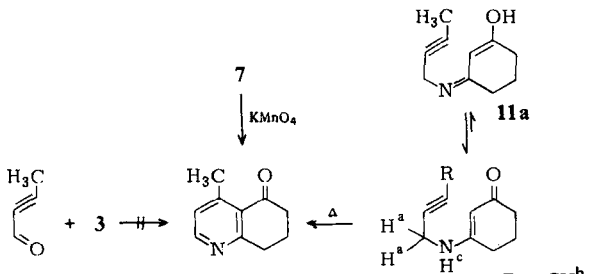
Bei der Nacharbeitung erhielten wir jedoch nicht **5** sondern ausschließlich ein Produkt, das mit dem von uns aus **3** und Butinon **2** bereits synthetisierten 2-Methylisomer **4**[5] übereinstimmte. Die Identität von **4** steht außer Zweifel; denn dessen *Huang-Minlon*-Reduktion gibt wie unser früher hergestelltes, eigenes Syntheseprodukt das auf unabhängigem Wege **8**→**6** zugängliche 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **(6)**[6], nicht jedoch, wie zu erwarten gewesen wäre, 4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **(7)**, das wir vor einiger Zeit durch partielle Hydrierung von Lepidin **(9)** herstellen konnten und das uns somit zu Vergleichszwecken zur Verfügung stand[7,8].



4 **6** **8**

5 **7** **9**

Da **5** nach Lit.[3] nicht erhältlich ist, mußten wir uns nach einer anderen Synthesemöglichkeit umsehen. In Analogie zur Darstellung von 5,6,7,8-Tetrahydro-5-chinolinon aus Propinal und **3**[4] war beispielsweise denkbar, daß sich auch das homologe Butinal (= Tetrolaldehyd) **10** mit dem Enamin **3** zu **5** umsetzt.



10 **5** **11**

Entsprechende Versuche verliefen jedoch negativ und bestätigten damit Berichte[9], wonach bei ähnlichen Kondensationsreaktionen **10** nicht wie Propinal 1,3-**bi**funktionell zu Pyridin- sondern nurmehr **mono**funktionell zu 1,4-Dihydropyridin-Derivaten im Sinne einer *Hantzsch*-Synthese reagiert.

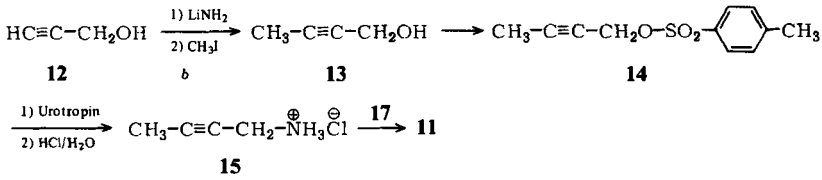
Als weitere Alternative zur Synthese von **5** war auch die Umsetzung von **3** mit geeigneten β-Dicarbonylverbindungen[10,11], mit deren Acetalen[12] und Enolethern[13] sowie die Kondensation von Cyclohexan-1,3-dion (Dihydroresorcin, **17**) mit nicht *trans*-fixierten Enaminonen[13] in Erwägung zu

ziehen; dabei war allerdings zu beachten, daß unsymmetrische β-Dicarbonylverbindungen zu stellungsisomeren Produkten führen konnten. Bisher vorliegende Literaturergebnisse[12b, 13, 14, 15] ließen jedoch erkennen, daß auch dieses Verfahren ausnahmslos zu 2-alkylsubstituierten Chinolinonen geführt hatte; entsprechende 4-Isomere wie **5** konnten auf diesem Wege bisher nicht erhalten werden.

4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon (5)

a) Aus Butinylaminocyclohexenon **11**: Ein anderes Syntheseprinzip erschien uns hier viel aussichtsreicher, wonach 5,6,7,8-Tetrahydro-5-chinolinon durch thermische Cyclisierung von 3-(2-Propinylamino)-2-cyclohexen-1-on (**11**, R = H) zugänglich ist[16]. Diese über eine Amino-*Claisen*-Umlagerung mit anschließender Elektrocyclisierung und Oxidation verlaufende Reaktion sollte auch auf analoge Vorstufen mit terminal substituiertem Alkin-C-Atom wie in **11** (R = CH_3) und somit auf die Gewinnung von **5** übertragbar sein, zumal derartige Umlagerungen mit Butinylverbindungen bekannt sind[17,18].

Voraussetzung für diesen Syntheseweg war das Enamin **11** (R = CH_3), das bisher noch nicht beschrieben worden ist und deshalb zu synthetisieren war. Wir haben dafür den im Formelbild 4 wiedergegebenen Weg benutzt. Demnach wird Propinol **12** nach Lit.[19] in flüssigem Ammoniak mit Lithiumamid und Methyliodid zu Butinol **13** alkyliert; die OH-Funktion braucht dabei nicht geschützt zu werden. Die anschließende Tosylierung von **13** zu **14** konnten wir bezüglich Methodik und Ausbeute gegenüber Lit.[20] erheblich verbessern. Der Ester **14** gibt mit Urotropin quantitativ die entsprechende Additionsverbindung, die mit wässrig alkoholischer Salzsäure zum Butinylaminhydrochlorid **15** zerlegt werden kann. Die in situ freigesetzte Base von **15** kondensiert schließlich mit **17** zu **11**, dessen Enaminon-Struktur durch eine entsprechend hohe Aufspaltung der Methylenprotonen H^a (s. Formel **11**) im ^{1}H-NMR-Spektrum gesichert ist: So koppeln die Protonen H^a mit denen der endständigen CH_3-Funktion H^b und mit dem Proton H^c der benachbarten NH-Gruppe unter Bildung eines Sextetts. Bei fehlendem H^c wie beispielsweise in der tautomeren Iminform **11a** dürften die Protonen H^b maximal zu einem Quartett wie beispielsweise in den Verbindungen **13–15** aufspalten (s. Exp. Teil).



Erhitzen von **11** (R = CH_3) auf 210° gab das gewünschte 4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon (**5**), das analytisch eindeutig zu charakterisieren ist: So ist dessen *Huang-Minlon*-Reduktionsprodukt identisch mit dem durch partielle Hydrierung von Lepidin (**9**) erhaltenen 5,6,7,8-Tetrahydrolepidin (**7**)[7,8]. Das IR-Spektrum von **5** zeigt eine starke Carbonyl-Bande bei 1698 cm^{-1}, was auf aromatische Konjugation hindeutet und

größenordnungsmäßig der Absorption von 1-Tetralon (= 1685 cm^{-1}) entspricht. Vergleichsweise absorbiert die nicht konjugierte CO-Funktion des 2-Tetralons bei 1720 cm^{-1}.

Des weiteren erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum die beiden heteroaromatischen Protonen – wie für 2,3,4-substituierte Pyridinderivate zu erwarten – als Dubletts bei δ = 8.47 (H^α) und 7.07 ppm (H^β) mit einer Kopplungskonstanten J = 5 Hz. Die entsprechenden Werte für das 2-Methylchinolinon **4** als 2,3,6-trisubstituiertem Pyridinderivat betragen dagegen δ = 8.08 ppm für H^γ und δ = 7.08 ppm für H^β mit jeweils J = 8 Hz. Darüber hinaus ist die unmittelbare Nachbarschaft von 4-Methyl- und 5-Carbonylfunktion erkennbar: Im Vergleich zum δ-Wert des Reduktionsprodukts **7** rückt das Signal der CH_3-Gruppe in **5** aufgrund des Anisotropieeffekts des Carbonyls um 0.41 ppm ins tiefere Feld. Bei den beiden 2-Methylisomeren **6** und **4** ist dieser Effekt wesentlich kleiner. Schließlich steht auch das ^{13}C-NMR-Spektrum von **5** mit dessen Struktur in Einklang (s. Exp. Teil). Zum Vergleich sind in Tab. 1 die spektroskopischen und analytischen Daten von **4**–**7** zusammengestellt.

Tab. 1: *Analytische Daten der Verbindungen* **4** bis **7**

Verbdg.	Sdp.°/Torr	n_D/°	^{1}H-NMR: δ (ppm)				J (Hz)/H^xH^y
			H^α	H^β	H^γ	CH_3	
4	121–124/0.7	1.5650/22	–	7.08	8.08	2.58	$8/\beta\gamma$
5	133–135/16	1.5616/21	8.47	7.07	–	2.63	$5/\alpha\beta$
6	63–65/0.2	1.5350/22	–	6.80	7.20	2.45	$7/\beta\gamma$
7	117–123/12	1.5418/20	8.31	6.94	–	2.22	$5/\alpha\beta$

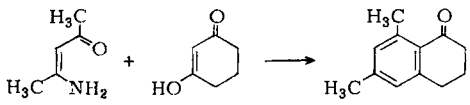
b) Aus Tetrahydrolepidin (**7**): Wie gezeigt führt unsere Synthese zwar zweifelsfrei zu **5**, insgesamt ist sie jedoch ziemlich aufwendig. Ein bequemerer Weg mit leichter verfügbaren Ausgangsstoffen war deshalb wünschenswert. Hierfür bot sich das leicht herstellbare Tetrahydrolepidin (**7**)[7,8] an, das ähnlich der Herstellung von 5-Pyrindanon aus Pyrindan[21] zu **5** oxidierbar sein sollte. Dabei war nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die 4-Methylgruppe mitreagiert, als Hauptprodukt sollte aber **11** gebildet werden, da β-ständige Alkylreste in Pyridinen leichter als α- und γ-ständige oxidiert werden[22].

Tatsächlich entstand **5** in 54 % Ausbeute durch Behandlung von **7** mit gepufferter $KMnO_4$-Lösung. Dabei kann der Fortgang der Umsetzung dc überwacht werden. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem durch Amino-*Claisen*-Umlagerung gewonnenen, somit wurde **5** auf zwei unabhängigen Wegen synthetisiert und dessen Struktur gesichert. – In Übereinstimmung mit Literaturangaben[21] gelang die Oxidation von **7** mit Chromsäure nicht.

2,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon (18)

Für unsere geplanten Untersuchungen war auch das 2,4-Dimethyl-5-chinolinon **18** von Interesse. Die Verbindung ist nach Lit.[23] aus Acetylaceton und dem Enamin **3** hergestellt

worden, Ausbeute (25 % d.Th.) und Reinheit waren trotz optimierter Aufarbeitung (s. Exp. Teil) wenig befriedigend. Setzt man jedoch umgekehrt das Enamin des Acetylacetons **16** und Dihydroresorcin **(17)** ein, so erhöhen sich sowohl Ausbeute (50 % d. Th.) als auch Reinheit von **18**[13].



16 **17** **18**

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Tottoli-Gerät. – *IR-Spektren:* Beckman AccuLab 6 (KBr-Preßlinge, Filme). – *^{1}H-NMR-Spektren:* Varian T-60, EM 360 A und Bruker WP 80, $CDCl_3$, TMS inn. Stand. – *^{13}C-NMR-Spektren:* Bruker WP 80, $CDCl_3$, TMS inn. Stand. – *MS:* Varian CH 7, 70 eV/100 mA. – *DC:* Mikrokarten SI F (5×10 cm, Riedel de Haen), Detektion: UV und Dragendorffs Reagens. – *SC:* Kieselgel 100, 0.063–0.200 (Merck). – *Elementaranalysen:* CHN-Rapid, Heraeus.

2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon **(4)** *als vermeintliches 4-Methylisomer* **5**[3]

Man erwärmt die Lösung von 5,6 g Enamin **3**[4] und 3,6 g Butenon **1** (jeweils 0,05 mol) in 70 ml Ethanol 7 h auf 70–80°, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb.: 2,3 g (29 % d.Th.) mit $Sdp._{15}$ 146–155°; DC (Ethylacetat) nicht einheitlich. – Bei Verwendung der doppelten Butinonmenge (0,1 mol) und (60 ml) DMF als Lösungsmittel sowie stufenweisem Erwärmen auf 70–80° (3h), 120° (1 h) und 150° (1 h) erhöht sich die Ausb. auf 50 % d. Th., die Substanz ist dc einheitlich; Rf-Wert, Brechungsindex und ^{1}H-NMR-Spektrum sind mit den Lit.[5]-Daten identisch.

2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **(6)** *durch Huang-Minlon-Reduktion von* **4**

Analog Lit.[4]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist mit dem nach Lit.[4] erhaltenen identisch.

2-Butin-1-ol **(13)**

Darstellung nach Lit.[19]; Ausb.: 78 % d. Th. vom $Sdp._{17}$ 45° und n_D^{20} = 1.4526. Die Substanz färbt sich mit der Zeit gelb. – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 4.27 (q, J = 5 Hz, $-CH_2-$), 3.48 (s, OH, mit D_2O austauschb.), 1.87 (t, J = 2.5 Hz, $-CH_3$).

2-Butin-1-yltosylat **(14)**

Gegenüber Lit.[20] verbesserte Vorschrift: Zu einer Mischung von 285 g (1,5 mol) p-Toluolsulfonsäure, 84 g (1,2 mol) Butinol **13** und 1 l Ether gibt man unter kräftigem Rühren und Kühlen auf –5 – 0° 420 g (7,5 mol) frisch gepulvertes Kaliumhydroxid (Dauer ca. 30 min) und rührt noch 1,5 h bei 0° weiter. Die Mischung wird in 1 l Eis/Wasser gegossen und nach Schütteln die organische Schicht abgetrennt. Die wässr. Phase wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Cyclohexan um. Ausb.: 238 g (89 % d. Th.) mit Schmp. 49° (Lit.[20]: 61 % d. Th.,

Schmp. 49.5°). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 7.61 (q, J = 8 Hz, AB-System, 4 arom. H), 4.68 (q, J = 2.5 Hz, -CH_2-), 2.50 (s, arom.-CH_3), 1.88 (t, J = 2.5 Hz, = C-CH_3).

2-Butinylamin-Hydrochlorid **(15)**

a) Urotropin-Addukt: Darstellung nach Lit.[20] aus 238 g (1.06 mol) Rohprodukt **14** und 148 g (1.06 mol) Urotropin in 700 ml Chloroform. Ausb.: 369 g (96 % d. Th.) mit Schmp. 182° (Lit.[20] 96 % d. Th., Schmp. 184°).

b) **15:** Verbesserte Herstellung nach Lit.[20]: In einem 1 l 3-Halskolben mit Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke versetzt man 163.8 g (0.45 mol) rohes Additionsprodukt nach a) mit einer Mischung aus 143 ml konz. Salzsäure und 350 ml 95proz. Ethanol und erwärmt unter N_2-Begasung auf 60°. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der mit einsetzender Reaktion Ammoniumchlorid ausfällt. Das sich bildende Formaldehyddiethylacetal destilliert man unter schwachem Vak. kontinuierlich ab und gibt noch zweimal ethanol. Salzsäure (jeweils 45 ml konz. HCl/115 ml Ethanol) zu. Wenn kein weiteres NH_4Cl mehr ausfällt (nach ca. 3 h) wird das Filtrat i. Vak. auf ca. 200 ml eingeengt. Den Rückstand alkalisiert man unter Eiskühlung mit 6 N-NaOH und extrahiert 24 h kontinuierlich mit Ether. Dabei ist auf eine möglichst geringe thermische Belastung der Etherphase zu achten. Schließlich wird das Amin aus dem eisgekühlten Etherextrakt durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt. Man prüft das Filtrat durch erneutes Einleiten von HCl auf Vollständigkeit der Fällung. Das Produkt kann durch Lösen in wenig Ethanol und Ausfällen mit Ether gereinigt werden. Ausb.: 32 g (67 % d. Th.) mit Schmp. ca. 210° (Zers.), Lit.[20]: 33 % d. Th., Schmp. 215°.

3-(2-Butinylamino)-2-cyclohexen-1-on (**11**, R = CH_3)

Zu einer Lösung von 2,6 g (0,113 mol) Na in 70 ml Methanol gibt man 12 g (0,113 mol) **15** und rührt 15 min. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Filtrat versetzt man mit 12,5 g (0,111 mol) **17** und rührt das Gemisch zunächst 1,5 h bei Raumtemp., dann 1 h bei 80° unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und zum Rückstand wenig Ethylacetat gegeben. Ausb.: 14,5 g (80 % d. Th.) gelbe Nadeln mit Schmp. 116–120° (Rohprodukt), nach Rekristallisation aus Ethylacetat: 121–124°. – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 5.20 (s, CO-CH=C), 5.00 (breit, NH, mit D_2O austauschb.), 3.83 (sext, J = 2.5 Hz, -N-CH_2-C≡), 2.60–1.73 (m, CH_2 und CH_3, 9H). – $C_{10}H_{13}NO$ (163,2) Ber.: C 73.6 H 8.03 N 8.6; Gef.: C 73.4 H 8.02 N 8.6.

4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon **(5)**

a) Aus **11** (R = CH_3): 14,5 g (0,089 mol) **11** werden mit aufgesetztem Luftkühler 16 h auf 210° erhitzt. Den Rückstand destilliert man i. Ölpumpenvak. Ausb.: 4,3 g (30 % d.Th.) leicht braunes Öl mit $Sdp._1$ 82° und n_D^{23} = 1,5558. Die spektroskop. Daten (IR, ^{1}H-NMR) stimmen mit den unter b) angegebenen überein.

b) Aus **7**: Zu einer Mischung aus 6 g (0,041 mol) **7**[7,8], 180 ml tert. Butanol, 30 ml Wasser und 26,5 g Magnesiumsulfat tropft man unter Rühren eine Lösung von 17,3 g (0,11 mol) Kaliumpermanganat p. a. in 675 ml Wasser. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Braunstein abgesaugt und mit Ethanol und Chloroform gewaschen. Das Filtrat schüttelt man viermal mit je 200 ml $CHCl_3$ aus und trocknet die vereinigten organischen Extrakte mit Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 4,6 g dunkelbraunes, zähes Öl. Die Rohprodukte aus 4 derartigen Ansätzen werden i. Vak. destilliert. Ausb.: 14,2 g (54 % d. Th.) farbloses Öl vom $Sdp._{16}$ 133–135°, Rf = 0.76 ($CHCl_3$/CH_3OH 19 + 1) und n_D^{28} = 1,5554. Sehr reine Produkte erhält man durch SC-Reinigung (Kieselgel/$CHCl_3$) und anschließende Vak.-Destillation; n_D^{21} = 1,5616. – IR: 1698 cm^{-1} (aromat. Keton). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 8.47 und 7.07 (jeweils d und J = 5 Hz, H^α bzw. H^β), 3.13 (t, J = 6 Hz, 2 H-8), 2.83-2.53 (m, darunter bei 2.63 s, 2 H-6 und CH_3), 2.16 (m, 2 H-7). – $C_{10}H_{11}NO$

^{13}C-NMR

Signal Nr.	δ (ppm)	Aufspaltg. i. off-res.	Berechnet	Zuordnung
1	198.65	s	199.35*	C–5
2	163.75	s	167.05	C–8a
3	150.82	d	149.10	C–2
4	149.64	s	151.85	C–4
5	126.31	s	130.00	C–4a
6	124.95	d	124.45	C–3
7	39.65	t	39.40	C–6
8	32.96	t	32.70	C–8
9	21.72	q	20.60	CH_3
10	20.84	t	23.45*	C–7

* Werte des α-Tetralons

(161.2), MS: m/e = 161 (M^+). – Hydrochlorid: Schmp. 170–171°; $C_{10}H_{12}NOCl$ (197,7) Ber.: C 60.8 H 6.12 N 7.1; Gef.: C 60.5 H 6.12 N 7.2. – 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 215° (Ethanol); $C_{16}H_{15}N_5O_4$ (341.3) Ber.: C 56.3 H 4.43 N 20.5; Gef.: C 56.3 H 4.73 N 20.3.

2,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-chinolinon **(18)**

a) Aus **3** und Acetylaceton: 44,4 g (0,4 mol) **3** und 80 g (0,8 mol) Acetylaceton werden 1 h auf 70° erwärmt. Man steigert die Temp. innerhalb 60 min auf 150° und erhitzt schließlich 9 h auf 160–170°. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert, wobei das Produkt im Kühler zu kristallisieren beginnt. Ausb.: 17,4 g (25 % d. Th.) mit $Sdp._{17}$ 135–145° und Schmp. 52–55°, (Lit.[23] 33 % d. Th., $Sdp._2$ 93–94° und Schmp. 60–62°).

b) Aus **17** und Acetylaceton-Enamin **16**: 11,1 g **17** und 9,9 g **16** (jeweils 0,1 mol) werden 16 h auf 120° erhitzt. Den Rückstand destilliert man i. Vak. Ausb.: 8,7 g (50 % d. Th.) mit $Sdp._{16}$ 140–142° und Schmp. 62°, (Lit.[13] 60 % d. Th., Schmp. 63–64°). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 6.90 (s, H^β), 3.12 (t, 2 H-8), 2.87–2.40 (m, 8 H, darin bei 2.63 und 2.52 jeweils s, 4-CH_3 bzw. 2-CH_3), 2.37–1.90 (m, 2 H-7).

Literatur

1 14. Mitt.: E. Reimann und G. Bauer, Arch. Pharm. (Weinheim) *317*, 517 (1984).
2 Aus der Dissertation *J. M. Friesinger*, München 1984.
3 D. V. Sokolov, Zh. I. Isin und N. Yu. Kim, U.S.S.R. 435.237, 5. 7. 1974; C. A. *81*, 120505n (1974).
4 F. Zymalkowski und H. J. Rimek, Arch. Pharm. (Weinheim) *294*, 759 (1961).
5 E. Reimann und R. Reitz, Liebigs Ann. Chem. *1976*, 610.
6 F. W. Vierhapper und E. L. Eliel, J. Org. Chem. *40*, 2729 (1975).
7 E. Reimann und N. Lodde, Arch. Pharm. (Weinheim) *312*, 940 (1979).
8 E. Reimann und H. Unger, Arch. Pharm. (Weinheim) *316*, 210 (1983).
9 F. Bohlmann und D. Rahtz, Chem. Ber. *90*, 2265 (1957).

10 A. Maquestiau, Y. van Haverbeke, J. J. van den Eynde und N. de Pauw, Bull. Soc. Chim. Belg. *88*, 671 (1979).
11 Ch. Ruangsiyanand, H. J. Rimek und F. Zymalkowski, Chem. Ber. *103*, 2403 (1970).
12 a) A. C. W. Curran, Brit. 1.460.457, 6. 1. 1977; C. A. *87*, 23081n (1977); b) H. Oehlschlaeger, O. Riester und H. Meckl, Ger. Offen. 2.001.572, 22. 7. 1971; C. A. *75*, 152990j (1971).
13 A. C. W. Curran, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 *1976*, 975.
14 E. Hardegger und E. Nikles, Helv. Chim. Acta *40*, 1016 (1957).
15 G. Bouchon, K. H. Spohn und E. Breitmaier, Chem. Ber. *106*, 1736 (1973).
16 K. Berg-Nielsen und L. Skattebol, Acta Chem. Scand. Ser. B *32*, 553 (1978).
17 J. Zsindely und H. Schmid, Helv. Chim. Acta *51*, 1510 (1968).
18 H. Scheurer, J. Zsindely und H. Schmid, Helv. Chim. Acta *56*, 478 (1973).
19 L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 39, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam-London-New York 1971.
20 A. Marszak-Fleury, Ann. Chim. (Paris) *1958*, 656.
21 R. E. Lyle und G. A. Heaver, J. Org. Chem. *40*, 50 (1975).
22 N. Sogimoto, H. Kugita und T. Tanaka, J. Pharm. Soc. Jpn. *76*, 1308 (1956).
23 Dissertation *F. Hahne*, S. 61, Bonn 1978.

[Ph 971]

Arch. Pharm. (Weinheim) *318*, 878–882 (1985)

Nitramine, 17. Mitt.[1)]

Alkyl-arylmethyl-nitramine

Bernard Unterhalt*, Rolf Mohr und Dieter Thamer

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg, und Hittorfstr. 58/62, D-4400 Münster

Eingegangen am 5. Juli 1984

Die Darstellung der Alkyl-benzyl-nitramine **3**, **5** und **6**, des Benzhydryl-methyl-nitramins **(7)** sowie des Methyl-triphenylmethyl-nitramins **(9)** wird beschrieben; die Diazen-oxide **8** und **11** werden charakterisiert.

Nitramines, XVII: Alkyl(arylmethyl)nitramines

The alkyl(benzyl)nitramines **3**, **5**, **6**, the benzhydryl(methyl)nitramine **(7)**, and the methyl(triphenylmethyl)nitramine **(9)** are synthesized; the diazene oxides **8** and **11** are characterized.

0365-6233/85/1010-0878 $ 02.50/0

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985