

2.36 (s, 3H, CO-CH₃), 2.28/2.18 (2s, 3H, Rotam., N-CO-CH₃), 1.39 (s, 3H, C-CH₃). MS (150°): m/z (rel. Int./%) = 349 (M + 1; 0.36), 348 (M⁺; 0.19), 227 (2), 203 (1), 185 (2), 159 (9), 130 (24), 117 (4), 116 (4), 104 (3), 103 (6), 87 (100), 77 (4), 43 (5). C₁₈H₂₄N₂O₅ (348.4) Ber. C 62.1 H 6.94 N 8.0 Gef. C 61.9 H 6.92 N 8.0.

Literatur

- 1 G. Wittig und F. Bangert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 2627 (1925).
- 2 E. Späth, F. Berger und W. Kuntara, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 134 (1930).
- 3 F. Kröhnke und W. Zecher, Chem. Ber. 95, 1128 (1962).
- 4 W. Schneider und B. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 615, 34 (1958).
- 5 Dissertation B. Grimm, F. U. Berlin 1978.
- 6 H. J. Roth und H. Möhrle, Arch. Pharm. (Weinheim) 297, 58 (1964).
- 7 E. F. Pratt und R. G. Rice, J. Am. Chem. Soc. 79, 1212 (1957).
- 8 M. Freund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 456 (1889).

[Ph 54]

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 332–338 (1986)

Anellierte Thiopyrone, 2. Mitt.¹⁾

Thiopyrano[3,2-*b*]indol-4(5*H*)-on- und Thiopyrano[2,3-*b*]indol-4(9*H*)-on-2-carbonsäuren*^{**}

Klaus Görlitzer* und Detlef Hölscher²⁾

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, 1000 Berlin 33
Eingegangen am 15. März 1985

Die (3-Indolyl-thio)-fumarsäuren **2** cyclisieren mit Polyphosphorsäure (PPA) zu den isomeren Titelverbindungen **6** und **8**.

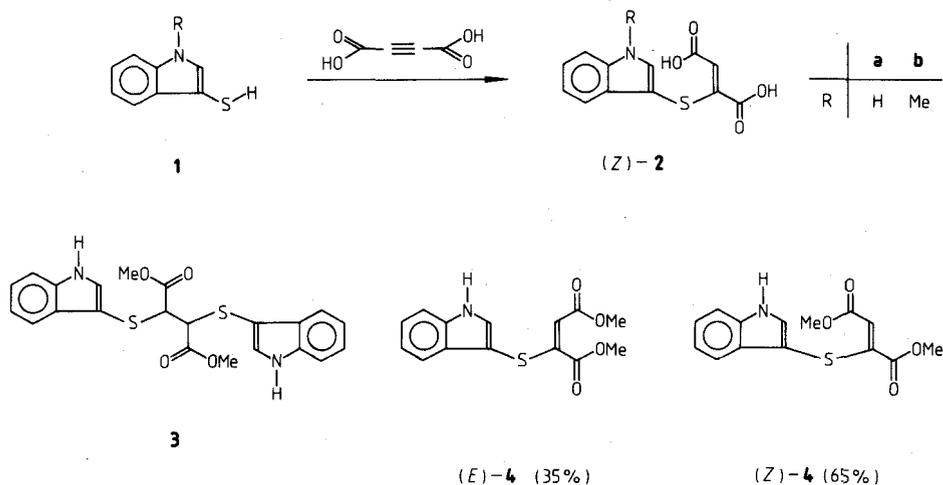
Fused Thiopyrones, II; 2-Carboxylic Acids of Thiopyrano [3,2-*b*]indol-4(5*H*)-one and Thiopyrano[2,3-*b*]indol-4(9*H*)-one

3-Indolylthiofumaric acids **2** are cyclized by polyphosphoric acid (PPA) to yield the isomeric title compounds **6** and **8**.

***) Herrn Prof. Dr. J. Knabe mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

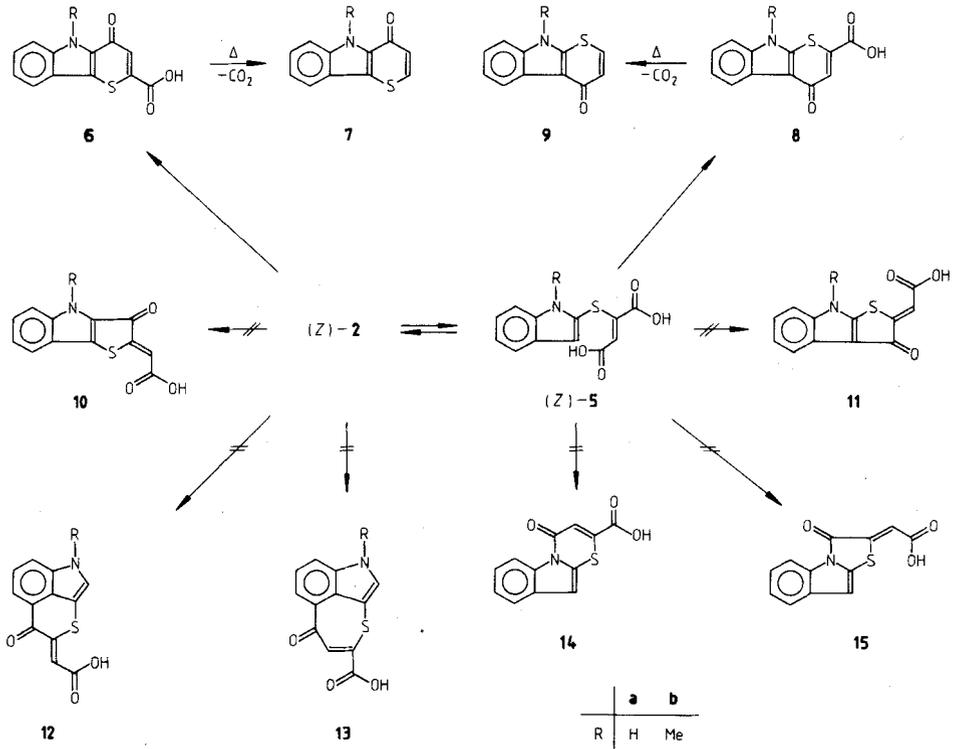
5-Methyl-pyrano[3,2-*b*]indol-4(5*H*)-on-2-carbonsäure^{3,4)} zeigt gute antiallergische Aktivität. Im Rahmen unseres Antiallergica-Projekts interessierte uns, welche Wirkung die korrespondierenden Thiopyrano-Verbindungen **6** besitzen.

Durch Addition der 3-Indolylthiole **1**⁵⁾ an Acetylendicarbonsäure wurden die Dicarbonsäuren **2** erhalten. Der Dimethylester von **2a** ist beschrieben⁶⁾. Beim Nacharbeiten der Vorschrift erhielten wir jedoch ein Produktgemisch, aus dem sich in fester Form das (2+1)-Addukt des Thiols mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, das symmetrische Succinat **3**, abtrennen ließ. Das ölige Hauptprodukt stellt ein *E/Z*-Gemisch von **4** dar. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt das olefinische Proton bei $\delta = 5.24$ (Maleat) bzw. 6.20 ppm (Fumarat) in Resonanz. Nach diesen Daten besitzen die einheitlich erhaltenen Dicarbonsäuren **2** zweifelsfrei *Z*-Konfiguration.



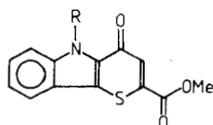
Zur Synthese von **6** wurden die Fumarsäuren **2** mit Polyphosphorsäure (PPA) in Eisessig umgesetzt. Die Cyclisierungsexperimente ergaben stets ein Gemisch zweier isomerer Carbonsäuren. Bei Raumtemp. überwiegt ein Produkt, bei 100° resultiert ein Verhältnis von annähernd 1+1. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation erwies sich als ungeeignet, da im DC mindestens ein neuer Fleck auftrat (s. u.). Auch die SC war nicht optimal. Deshalb wurden die Methylester hergestellt, diese getrennt und anschließend alkalisch zu den Carbonsäuren hydrolysiert. Für die beiden Reaktionsprodukte kommen bei Einsatz von (*Z*)-**2a** die Strukturen **6**, **8** sowie **10-15** infrage, davon **8**, **11**, **14** und **15** als Folge einer primären Umlagerung zu (*Z*)-**5**¹⁾. Für (*Z*)-**2b** als Edukt scheidet die Substanzen **14** und **15** aus. Bekannt ist, daß der Dimethylester von (*Z*)-**5a**⁶⁾ beim Erhitzen in AcOH oder MeOH zum **14**-Methylester⁶⁾ cyclisiert. In den ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen Carbonsäuren und deren Methylestern treten stets Indol-NH- bzw. N-Methyl-Signale auf. Die spektroskopischen Daten und chemischen Eigenschaften (s. u.) sprechen für Homologe der gleichen Spezies. Dadurch scheidet die Strukturen **14** und **15** endgültig aus. Bei Vorliegen von **12a** und/oder **13a** müßte im ¹H-NMR-Spektrum das dem Indol-NH benachbarte Methin-Proton als Dublett auftreten und nach D₂O-Austausch

zum Singulett werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr werden jeweils 4 miteinander koppelnde aromatische Protonen registriert. Das Aromaten-Muster ähnelt dem der unsubstituierten Thiopyrone **7** und **9**¹⁾. Da darüber hinaus im IR-Spektrum die für Thiopyrone typischen Carbonylschwingungen bei extrem niedrigen Wellenzahlen auftreten, scheiden die Strukturen **10** und **11** aus. Den endgültigen Strukturbeweis lieferte die Decarboxylierung der erhaltenen isomeren Carbonsäuren zu den Thiopyronen **7** und **9**¹⁾. Im Gegensatz zu den korrespondierenden Pyronen geschieht dies bereits z. T. beim Umkristallisieren (s. o.). Demnach sind die Thiopyroncarbonsäuren **6** und infolge partieller Umlagerung von (Z)-**2** zu (Z)-**5** und anschließender Cyclisierung die [2,3-*b*]-verknüpften Indolcarbonsäuren **8** entstanden.

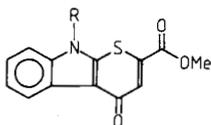


Von den Prüfsubstanzen **6** und **8** liegt bisher nur von der Verbindung **6a** das Ergebnis im PCA-Test vor. **6a** zeigt eine ID_{50} von 2.4 mg/kg und damit im Vergleich mit Dinatrium-cromoglycat eine relative Wirkungsstärke von 0.75.

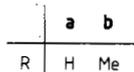
Wir danken Fisons Ltd, Loughborough, und dem Medizinischen Direktor *Dr. Langen* für die Prüfung auf antiallergische Wirksamkeit.



16



17



Tab. 1: 250 MHz-¹H-NMR-Daten von 2-4, 6, 8, 16 und 17 ([D₆]DMSO; δ (ppm))

(Z)-2a 6.02 (s, 1H, CH, Fumarsäure), 7.09 (dt, 1H, H-5, J = 7, J = 1), 7.15 (dt, 1H, H-6, J = 7, J = 1), 7.41 (dd, 1H, H-7, J = 7, J = 1), 7.52 (dd, 1H, H-4, J = 7, J = 1), 7.62 (d, 1H, H-2, J = 3), 11.61 (d, 1H, NH, J = 3), 12.7 (s, 2H, COOH, br.)

(Z)-2b 3.80 (s, 3H, CH₃), 6.04 (s, 1H, CH, Fumarsäure), 7.14 (t, 1H, H-7, J = 7), 7.22 (dt, 1H, H-6, J = 7, J = 1), 7.47 (d, 1H, H-7, J = 7), 7.53 (d, 1H, H-4, J = 7), 7.65 (s, 1H, H-2), 12.85 (s, 2H, COOH, br.)

3^{c)} 3.41 (s, 6H, CH₃), 3.46 (s, 2H, CH), 7.15–7.23 (m, 4H, arom.), 7.48–7.52 (m, 2H, arom.), 7.61 (d, 2H, H-2, J = 3), 7.80–7.84 (m, 2H, arom.), 10.78 (s, 2H, NH, br.)

(E)-4 3.53 (s, 3H, CH₃), 3.66 (s, 3H, CH₃), 5.23 (s, 1H, CH), 7.1–7.6 (m, 4H, arom.), 7.85 (s, 1H, H-2, J = 3), 11.97 (s, 1H, NH)

(Z)-4 2.98 (s, 3H, CH₃), 3.73 (s, 3H, CH₃), 6.20 (s, 1H, CH), 7.1–7.6 (m, 4H, arom.), 7.66 (s, 1H, H-2, J = 3), 11.70 (s, 1H, NH)

6a 7.29 (t, 1H, H-8, J = 8), 7.54 (t, 1H, H-7, J = 8), 7.63 (d, 1H, H-6, J = 8), 7.74 (s, 1H, H-3), 8.04 (d, 1H, H-9, J = 8), 12.67 (s, 1H, NH)

6b 4.29 (s, 3H, CH₃), 7.33 (t, 1H, H-8, J = 8), 7.60 (t, 1H, H-7, J = 8), 7.60 (s, 1H, H-3), 7.75 (d, 1H, H-6, J = 8), 8.01 (d, 1H, H-9, J = 8)

8a 7.31 (t, 1H, H-6, J = 8), 7.41 (dt, 1H, H-7, J = 8, J = 1), 7.54 (s, 1H, H-3), 7.60 (d, 1H, H-8, J = 8), 8.34 (d, 1H, H-5, J = 8), 12.86 (s, 1H, NH)

8b 3.96 (s, 3H, CH₃), 7.37 (t, 1H, H-6, J = 8), 7.49 (t, 1H, H-7, J = 8), 7.59 (s, 1H, H-3), 7.77 (d, 1H, H-8, J = 8), 8.38 (d, 1H, H-5, J = 8)

16a 3.98 (s, 3H, CH₃), 7.29 (dt, 1H, H-8, J = 8, J = 1), 7.55 (dt, 1H, H-7, J = 8, J = 1), 7.63 (d, 1H, H-6, J = 8), 7.74 (s, 1H, H-3), 8.04 (d, 1H, H-9, J = 8), 12.71 (s, 1H, NH)

16b^{d)} 3.95 (s, 3H, OCH₃), 4.31 (s, 3H, NCH₃), 7.27 (dt, 1H, H-8, J = 7, J = 1), 7.53 (dt, 1H, H-7, J = 8, J = 7), 7.59 (d, 1H, H-6, J = 8), 7.74 (s, 1H, H-3), 7.91 (d, 1H, H-9, J = 8)

17a 3.96 (s, 1H, OCH₃), 7.31 (t, 1H, H-6, J = 8), 7.42 (dt, 1H, H-7, J = 8, J = 1), 7.56 (s, 1H, H-3), 7.61 (d, 1H, H-8, J = 8), 8.33 (d, 1H, H-5, J = 8), 12.88 (s, 1H, NH)

17b^{d)} 3.82 (s, 1H, NCH₃), 3.95 (s, 1H, OCH₃), 7.31 (dt, 1H, H-6, J = 8, J = 1), 7.38 (dt, 1H, H-7, J = 8, J = 1), 7.45 (d, 1H, H-8, J = 8), 7.68 (s, 1H, H-3), 8.46 (d, 1H, H-5, J = 8)

^{c)} Die Messung erfolgte in [D₆]Aceton. ^{d)} Die Messung erfolgte in [D₈]Dioxan.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben¹⁾.

(Z)-(3-Indolyl-thio)-fumarsäure ((Z)-2a)

0.1 mol *S*-(3-Indolyl)-isothiuroniumiodid⁵⁾ werden unter N₂ mit einer Lösung von 0.11 mol Acetylendicarbonsäure in 500 ml N-NaOH versetzt und 1.5 h unter Rühren auf 95° (Innentemp.) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 3 N-HCl angesäuert und abgesaugt. Das Filtrat wird mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird i. Vak. abdestilliert und mit dem abgesaugten Produkt vereinigt. Fast farblose Kristalle, Schmp. 153° (H₂O). Ausb.: 68 % d. Th. – IR (KBr): 1615 (C=C), 1675 (CO, br.), 2500–3000 (OH), 3380, 3420 (NH), 3610 cm⁻¹ (H₂O). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 216 (4.56), 280 nm (4.15). – C₁₂H₉NO₄S · 2 H₂O (299.3) Ber. C 48.2 H 4.38 N 4.7 Gef. C 48.2 H 4.11 N 4.7 Mol.-Masse 263 (ms).

(Z)-(1-Methyl-3-indolyl-thio)-fumarsäure ((Z)-2b)

Darstellung analog (Z)-2a mit *S*-(1-Methyl-3-indolyl)-isothiuroniumiodid¹⁾. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 186° (Acetonitril). Ausb.: 82 % d. Th. – IR (KBr): 1680, 1690 (CO), 2500–3000 cm⁻¹ (OH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 220 (4.55), 283 nm (4.19). – C₁₃H₁₁NO₄S (277.3) Ber. C 56.3 H 4.00 N 5.1 Gef. C 56.6 H 3.84 N 5.1 Mol.-Masse 277 (ms).

2,3-Bis-(3-indolyl-thio)-bernsteinsäuredimethylester (3)

Das bei der Darstellung von 4 nach Lit.⁶⁾ erhaltene Öl wird in Et₂O gelöst, mit Petrolether versetzt und gekühlt. Fast farblose Kristalle, Schmp. 190–192° (Zers.) (Et₂O/Petrolether). Ausb.: 18 % d. Th. – IR (KBr): 1700, 1720 (CO), 3340, 3410 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 218 (4.37), 280 nm (3.73). – C₂₂H₂₀N₂O₄S₂ (440.6) Ber. C 60.0 H 4.58 N 6.4 Gef. C 60.2 H 4.63 N 6.1 Mol.-Masse 440 (ms).

Thiopyrano[3,2-*b*]indol-4(5*H*)-on-2-carbonsäuremethylester (16a) und Thiopyrano[2,3-*b*]indol-4(9*H*)-on-2-carbonsäuremethylester (17a)

Zu einer 100° heißen Mischung von 20 g PPA und 140 ml Eisessig wurde unter Rühren eine Lösung von 5.3 g (Z)-2a in 60 ml Eisessig gegeben und 1 h auf 120° erhitzt. Die noch heiße Mischung wurde auf Eis/Wasser gegossen. Man rührt noch 3 h, saugt ab und wäscht neutral. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 4.3 g 6a/8a (55 + 45). Nach Suspension in 500 ml MeOH wird unter Rühren und Rückfluß 3 h trockenes HCl eingeleitet, wobei alles in Lösung geht. Man erhitzt weitere 2 h rückfließend, wobei ein kristalliner Niederschlag auftritt, läßt abkühlen, saugt ab und wäscht mit MeOH: 16a. Das Filtrat wird weitgehend eingengt. Dann wird auf Eis/Wasser gegossen, abgesaugt, mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Man digeriert die getrocknete Substanz solange mit heißem Dioxan bis der Rückstand dc (Kieselgel F 254; Toluol/Dioxan/AcOH (60 + 39 + 1)) einheitlich ist: 17a. Die Dioxan-Lösung wird nach und nach eingengt und abgesaugt, bis dc nur noch 16a in Lösung vorliegt.

16a: gelbe Nadeln, Schmp. 280° (Dioxan). Ausb.: 36 % d. Th. – IR (KBr): 1605 (CO, Pyron), 1720 (CO, Ester), 3170 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 228 (4.21), 283 (3.84), 323 (3.75), 390 nm (3.58). – DC: RF = 0.66. – C₁₃H₉NO₃S (259.3) Ber. C 60.2 H 3.50 N 5.4 Gef. C 60.3 H 3.23 N 5.4 Mol.-Masse 259 (ms).

17a: hellgelbe Nadeln, Schmp. 271–272° (Dioxan). Ausb.: 37 % d. Th. – IR (KBr): 1585 (CO, Pyron), 1735 (CO, Ester), 3050 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 208 (4.09), 235 (4.11), 258 (3.92), 276 (3.96), 360 nm (3.56). – DC: Rf = 0.57. – C₁₃H₉NO₃S (259.3) Ber. C 60.2 H 3.50 N 5.4 Gef. C 60.2 H 3.43 N 5.4 Mol.-Masse 259 (ms).

5-Methyl-thiopyrano[3,2-b]indol-4(5H)-on-2-carbonsäuremethylester (16b) und 9-Methyl-thiopyrano[2,3-b]indol-4(9H)-on-2-carbonsäuremethylester (17b)

Zu einem Gemisch von 50 g PPA und 100 ml Eisessig wird eine Lösung von 5.6 g (Z)-**2b** in 300 ml Eisessig gegeben und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt auf 1 l Eis/Wasser, rührt, saugt nach 1 h ab, wäscht neutral und trocknet i. Vak. bei Raumtemp. (4.9 g **6b/8b** (70 + 30)). Man verestert mit MeOH/HCl wie bei **16a/17a** beschrieben und kristallisiert fraktioniert aus Dioxan/Wasser bzw. CHCl₃/n-Hexan. DC: Kieselgel F 254; Toluol/Ethylacetat (1+1).

16b: Feine gelbe Kristalle, Schmp. 204–205° (Dioxan/Wasser). Ausb.: 28 % d.Th. – IR (KBr): 1605 (CO, Pyron), 1715 cm⁻¹ (CO, Ester). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 231 (4.49), 276 (4.12), 287 (4.18), 321 (4.18), 392 nm (3.78). – DC: RF = 0.69. – C₁₄H₁₁NO₃S (273.3) Ber. C 61.5 H 4.06 N 5.1 Gef. C 61.6 H 4.03 N 5.1 Mol.-Masse 273 (ms).

17b: Gelbliche Plättchen, Schmp. 232–233° (CHCl₃/n-Hexan). Ausb.: 10 % d.Th. – IR (KBr): 1600 (CO, Pyron), 1730 cm⁻¹ (CO, Ester). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 210 (4.07), 236 (4.49), 257 (4.23), 277 (4.28), 360 nm (3.81). – DC: Rf = 0.53. – C₁₄H₁₁NO₃S (273.3) Ber. C 61.5 H 4.06 N 5.1 Gef. C 61.5 H 4.03 N 5.1 Mol.-Masse 273 (ms).

Thiopyrano[3,2-b]indol-4(5H)-on-2-carbonsäure (6a)

5 mmol **16a** werden in 200 ml N-NaOH suspendiert und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert, säuert mit 3 N-HCl an, saugt ab und wäscht mit Wasser, EtOH und Et₂O. Gelbe Kristalle, Schmp. 240° (Zers.) (EtOH). Ausb.: 91 % d.Th. – IR (KBr): 1565 (CO, Pyron), 1615 (C=C), 1685 (CO, Säure), 2400–2900 (OH), 3170 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 226 (4.38), 283 (4.04), 320 (3.89), 380 nm (3.68). – C₁₂H₇NO₃S (245.3) Ber. C 58.8 H 2.88 N 5.7 Gef. C 58.8 H 2.65 N 5.7 Mol.-Masse 245 (ms).

Thiopyrano[2,3-b]indol-4(9H)-on-2-carbonsäure (8a)

Aus **17a**, wie bei **6a** beschrieben. Gelbe Kristalle, Doppelschmp. 236° (Zers); 298° (AcOH). Ausb.: 88 % d.Th. – IR (KBr): 1585 (CO, Pyron), 1695 (CO, Säure), 2500–3000 (OH), 3100 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 236 (4.34), 255 (4.19), 277 (4.24), 358 nm (3.74). – C₁₂H₇NO₃S (245.3) Ber. C 58.8 H 2.88 N 5.7 Gef. C 58.7 H 2.79 N 5.6 Mol.-Masse 245 (ms).

5-Methyl-thiopyrano[3,2-b]indol-4(5H)-on-2-carbonsäure (6b)

Aus **16b**, wie bei **6a** beschrieben. Gelbe Kristalle, Schmp. 223° (Zers.) (AcOH). Ausb.: 97 % d.Th. – IR (KBr): 1560 (CO, Pyron), 1610 (C=C), 1690 (CO, Säure), 2300–2900 cm⁻¹ (OH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 232 (4.35), 286 (3.89), 322 (3.99), 400 nm (3.62). – C₁₃H₉NO₃S (259.3) Ber. C 60.2 H 3.50 N 5.4 Gef. C 60.3 H 3.40 N 5.4 Mol.-Masse 259 (ms).

9-Methyl-thiopyrano[2,3-b]indol-4(9H)-on-2-carbonsäure (8b)

Aus **17b**, wie bei **6a** beschrieben. Gelbe Kristalle, Schmp. 223° (Zers.) (EtOH). Ausb. 98 % d.Th. – IR (KBr): 1580 (CO, Pyron), 1700 (CO, Säure), 2300–3000 cm⁻¹ (OH). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 236 (4.47), 257 (4.22), 276 (4.28), 360 nm (3.80). – C₁₃H₉NO₃S (259.3) Ber. C 60.2 H 3.50 N 5.4 Gef. C 59.8 H 3.41 N 5.3 Mol.-Masse 259 (ms).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Decarboxylierung von 6 und 8 (AAV 1)

In einer Sublimationsapparatur werden 1 mmol Carbonsäure im Ölpumpenvak. langsam so hoch erhitzt, bis sich ein farbloses Sublimat am Kühler abzuschneiden beginnt. Nach 1 h läßt man abkühlen, nimmt in EtOH auf, filtriert, engt ein, versetzt mit CHCl₃, schüttelt mit 5proz. NaHCO₃-Lösung aus,

trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 und destilliert ab. Ausb.: 76–91% d. Th. an **7**¹⁾ bzw. **9**¹⁾.

Literatur

1. Mitt.: K. Görlitzer und D. Hölscher, Arch. Pharm. (Weinheim) *319*, 120 (1986).
2. Aus der geplanten Dissertation D. Hölscher, FU Berlin.
3. Warner-Lambert Co (Erf. R.E. Brown und P.C. Unangst), US-Pat. 4,028,383 (7.6.1977); C.A. 87, 102301n (1977).
4. K. Görlitzer und E. Engler, Arch. Pharm. (Weinheim) *313*, 405 (1980).
5. R.L.N. Harris, Tetrahedron Lett. *1969*, 4465.
6. R.M. Acheson und J.D. Wallis, J. Chem. Soc. Perkin Trans 1 *1981*, 415. Der Strukturformel nach handelt es sich bei dem Dimethylester von **2a** um das (*Z*)-Isomer, im Text wird die Substanz als (*E*)-Isomer bezeichnet.

[Ph 55]

Arch. Pharm. (Weinheim) *319*, 338–347 (1986)

Acetamidacetal-Cyclisierung, 2. Mitt.¹⁾

2-Aminochinoline und Pyrrolo[2,3-*b*]chinoline

Fritz Eiden* und Kurt Berndl

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

Eingegangen am 15. März 1985

Aromatische Aminoketone wurden mit den Amidacetalen **3** bzw. **7** zu 2-Amino- bzw. Pyrrolinochinolin-Derivaten kondensiert. Amidine lassen sich als Zwischenprodukte isolieren. Die 2-Chinolyl-trimethylammoniumsalze sind nucleophil substituierbar.

Acetamidacetal Cyclization, II: 2-Aminoquinolines and Pyrrolo[2,3-*b*]quinolines

Condensations of the acetamide acetals **3** or **7** with aromatic amino ketones provided derivatives of 2-aminoquinoline and of pyrrolo[2,3-*b*]quinoline. Amidines were isolated as intermediates. The 2-trimethylammonium group can be replaced by nucleophiles.

Wie wir berichtet haben, lassen sich Aminoketone wie 1-Aminoanthrachinon (**10a**) oder *o*-Aminodibenzazepinone mit Dimethylacetamid-dimethylacetal (**3**) bzw. 1-Methyl-2-pyrrolidon-