

Additionen an die Dreifachbindung, XIX¹⁾

Tricyclische Heteroaromaten durch sigmatrope Umlagerung

Siegfried Blechert, Rolf Gericke und Ekkehard Winterfeldt*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Hannover,
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1B

Eingegangen am 28. Juni 1972

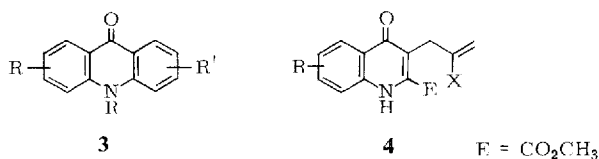
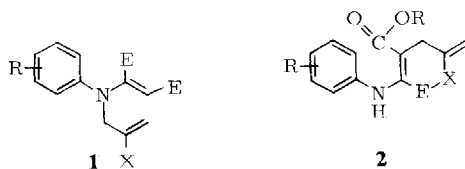
Die durch Hetero-Cope-Umlagerung von *N*-Allyl-maleinester-Derivaten zugänglichen Chinolone **4** können je nach Wahl der Bedingungen entweder über Beteiligung der Chinolon-Gruppierung oder der Estergruppe in verschiedenartige tricyclische Heterocyclen übergeführt werden.

Additions to the Triple Bond, XIX¹⁾

Tricyclic Heteroaromatic Compounds via Sigmatropic Rearrangement

Quinolones **4** obtained via hetero-Cope rearrangement of *N*-allylmaleic ester derivatives yield tricyclic hetero aromatic compounds either via attack at the quinolone moiety or at the ester group, depending on reaction conditions.

Anilinderivate vom Typ **1** liefern beim Erhitzen über einen 3,3-sigmatropen Prozeß und anschließende Cyclisierung Chinolone vom allgemeinen Typ **4**²⁾. Da die Acridone **3** das Grundgerüst einer Gruppe von Naturstoffen darstellen, die interessante physiologische Wirkungen zeigen, haben wir die Variationsfähigkeit dieser Reaktion und die Anwendbarkeit zur Synthese dieses Substantyps untersucht.



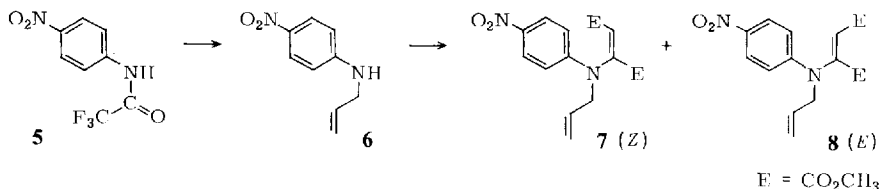
¹⁾ XVIII. Mitteil.: R. Gericke und E. Winterfeldt, Tetrahedron [London] **28**, 1901 (1972).

²⁾ G. Schmidt und E. Winterfeldt, Chem. Ber. **104**, 2483 (1971).

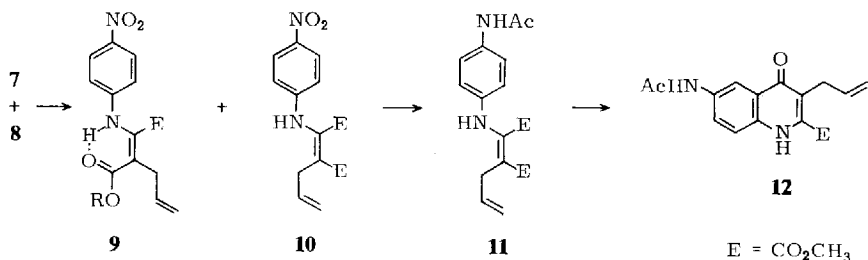
Außer verschiedenartiger Substitution im Aromaten wurde auch die Funktionalisierung der Seitenkette ($X = \text{Cl}$) in die Untersuchung miteinbezogen. In einer zweiten Arbeit³⁾ wird die Übertragung des Reaktionsgeschehens auf entsprechende Thiophen-Analoga mitgeteilt.

Da im Falle der unsubstituierten Verbindung **1** die Zwischenstufe **2** nur in sehr geringer Ausbeute mühsam zu gewinnen war, haben wir zunächst, um die beiden Reaktionsschritte — sigmatrope Umlagerung und Cyclisierung — sauber voneinander zu trennen, die *p*-Nitroverbindungen **7** und **8** dargestellt, denn hier sollte die Desaktivierung des Aromaten die Cyclisierung zum Chinolon vollständig verhindern.

Die über das Trifluoracetanilid **5** nach der Methode von Bourne, Henry und Tatlow⁴⁾ gut darstellbare Verbindung **6** lieferte bei basenkatalysierter Addition an Acetylendicarbonester die *cis*,*trans*-isomeren Addukte **7** und **8**, die durch Chromatographie getrennt werden können.



Die Zuweisung der Konfigurationen kann zweifelsfrei anhand der NMR- und UV-Spektren getroffen werden (s. exp. Teil). Die *Z*-konfigurierte Verbindung **7** überwiegt bei der Addition (Verhältnis **7**:**8** = 1:0.73); das Gleichgewicht kann jedoch durch Erhitzen zugunsten der *E*-konfigurierten Substanz **8** verschoben werden. Da also die Konfiguration thermolabil ist, wurde in die Cope-Umlagerung direkt das Gemisch der beiden Substanzen eingesetzt, das dann bei 180° ausschließlich die Produkte der Umlagerung ohne Cyclisierung also **9** und **10** liefert. Die reinen Stereoisomeren erzeugen dabei das gleiche Gemisch (etwa 1:1) der Umlagerungsprodukte wie das ungetrennte rohe Additionsprodukt.



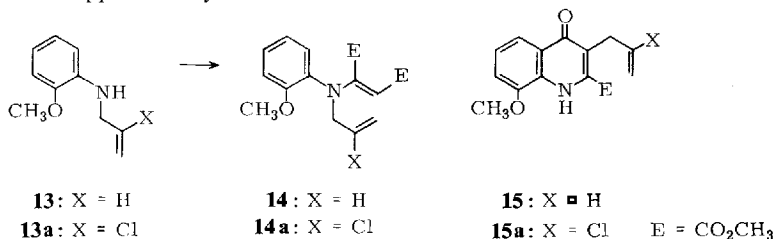
Versuche, diese Verbindungen mit desaktiviertem Benzolkern nachträglich thermisch zu cyclisieren, schlugen fehl. Verwendung von Bortrifluorid als Katalysator für Cope-Umlagerung und Cyclisierung überführt **7** und **8** lediglich in das Ausgangsmaterial **6**. Das aus **10** durch reduktive Acetylierung darstellbare Acetanilid **11** dagegen cyclisiert erwartungsgemäß zu **12**.

³⁾ S. Blechert, R. Gericke und E. Winterfeldt, Chem. Ber. **106**, 368 (1973), nachstehend.

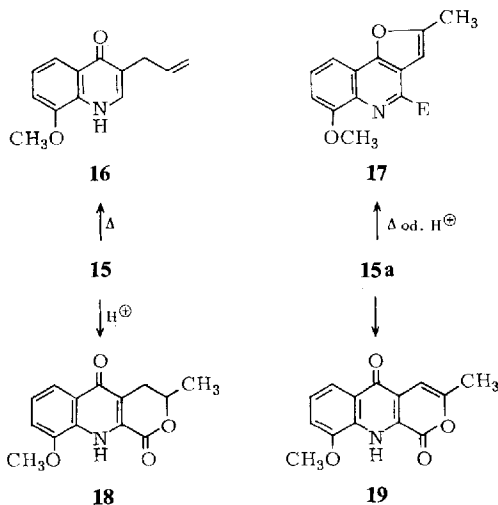
⁴⁾ J. Bourne, S. Henry und C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1969**, 223.

Diese Versuche zeigen, daß beide Schritte in der Tat getrennt werden können und daß sich bei donator-substituierten Aromaten die Cyclisierung unmittelbar an die Cope-Umlagerung anschließt.

Somit wandten wir uns dem *N*-Allyl-anisidin **13** zu, das nach einigem Experimentieren am einfachsten durch Vereinigen von Anisidin und Allylbromid ohne Solvens in guter Ausbeute erhalten wurde und bei Umsetzung mit Acetylendicarbonester das Addukt **14** bildet. Erhitzen liefert direkt das Chinolon **15**. Auf die gleiche Weise kann über **14a** das in der Seitenkette halogenierte Produkt **15a** erhalten werden, das ein verkapptes Methylketon darstellt.

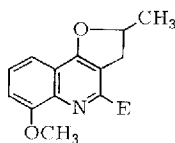
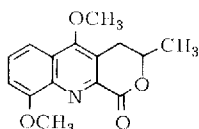
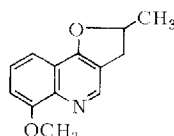


Wichtige Folgeprodukte, die vor allem dann auftreten, wenn die Umlagerung bei Temperaturen über 200° vorgenommen wurde, sind: aus **15** das decarboxylierte Produkt **16** und aus **15a** das Furochinolin **17**.



Der Versuch, das Vinylchlorid **15a** nach der Vorschrift von *Danishefsky*⁵⁾ mit konz. Schwefelsäure zu spalten, liefert als Hauptprodukt ebenfalls das Furochinolin **17**; das Enollacton **19** wird in untergeordneter Menge gebildet. **15** dagegen erzeugt bei gleicher Behandlung als Hauptprodukt das Lacton **18**, während das Chinolin-Derivat **20** unbedeutendes Nebenprodukt ist.

⁵⁾ S. *Danishefsky*, L. S. *Crawley*, D. A. *Salomon* und P. *Heggs*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2356 (1971).

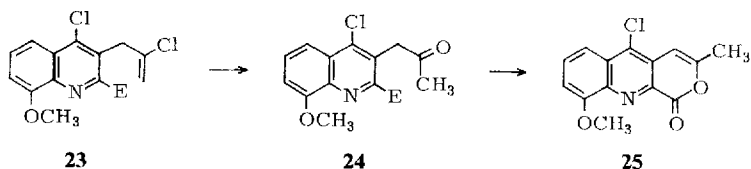
**20****21****22**

Ebenfalls untergeordnet tritt das Chinolin-Derivat **21** auf, dessen Bildung über Verätherung des Hauptproduktes **18** mit dem bei der Reaktion frei werdenden Methanol verstanden werden muß.

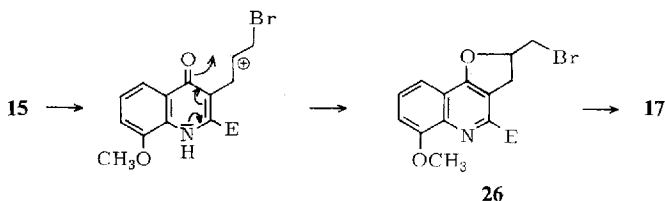
Beseitigt man dagegen in der Verbindung **15** die Estergruppe, wie es z. B. bei **16** der Fall ist, dann erzeugt Behandlung mit Schwefelsäure ausschließlich das Dihydro-furochinolin **22**.

Diese Verbindungen vom Chinolin-Typ sind besonders aufgrund ihrer typischen UV-Spektren und ihrer von den Chinolonen abweichenden Polarität leicht zu diagnostizieren.

Um die Furochinolin-Bildung bei der Hydrolyse des Vinylchlorids zu unterbinden, wurde aus **15a** mit Thionylchlorid in Dimethylformamid in hoher Ausbeute das Chlorid **23** bereitet, das in der Tat bei der anschließenden Hydrolyse das Keton **24** liefert; jedoch nur dann, wenn nach 10 Minuten bei 0° aufgearbeitet wird. Hält man einen solchen Ansatz mehrere Tage bei 0°, so wird ausschließlich das Enollacton **25** gewonnen.

**23****24****25**

Aber auch aus **15** sind bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen Furochinoline glatt darstellbar. So führt die Behandlung mit *N*-Brom-succinimid rasch und in hoher Ausbeute zur Bromverbindung **26**, aus der bei Behandlung mit Kalium-*tert.*-butylat **17** resultiert, das sich in allen Eigenschaften mit der auf dem oben beschriebenen Weg gebildeten Verbindung als identisch erwies.

**26**

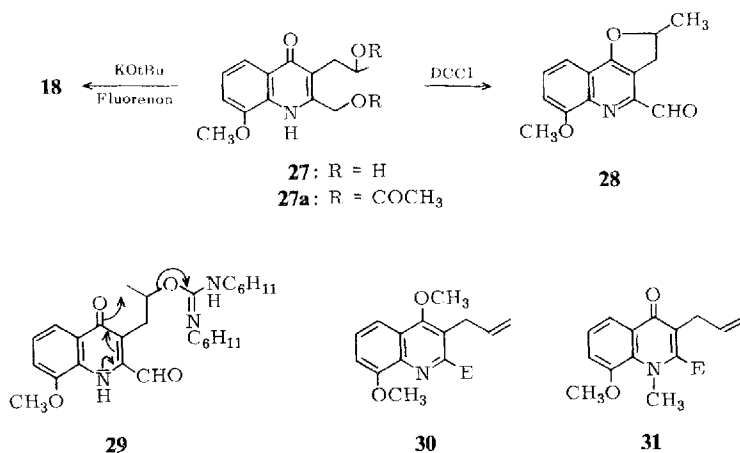
Ebenfalls in die Reihe der Furochinoline führt ein Versuch, das Lacton **18** in einen Tricyclus mit carbocyclischem Ring C zu überführen. Es wurde dazu durch Boranat-Reduktion das Diol **27** hergestellt und als Diacetat charakterisiert.

Ein Versuch, dieses Diol unter den Bedingungen der modifizierten Oppenauer-Oxydation (Fluorenon/Kalium-*tert.*-butylat) in einen Ketoaldehyd zu überführen, der dann unter diesen Bedingungen sofort cyclisieren sollte, liefert jedoch nach der

Aufarbeitung eine Säure, die bei Behandlung mit methanolischer Salzsäure sofort in das bereits bekannte und auf anderem Weg dargestellte Lacton **18** übergeht. Offenbar wird die sekundäre Hydroxylgruppe des Diols auf der Aldehydstufe durch Cyclohalbacetalbildung geschützt. Weiteroxydation liefert dann das Lacton, das beim Aufarbeiten geöffnet wird.

*Pfitzner-Moffatt-Oxydation*⁶⁾ des Diols erzeugt ebenfalls nicht etwa den Ketoaldehyd oder den daraus durch Aldolkondensation hervorgehenden Aromaten, sondern als einziges Produkt den Aldehyd **28**. Dieses Resultat lehrt, daß in der intermediär auftretenden Verbindung **29** die innermolekulare nucleophile Verdrängung durch die Chinolon-Gruppierung dem für den Oxydationsprozeß notwendigen nucleophilen Angriff durch Dimethylsulfoxid den Rang abläuft.

Dieses Geschehen legt nahe, zur gezielten Gewinnung linear kondensierter tricyclischer Systeme die Chinolon-Gruppierung zu alkylieren, um so ihre Nucleophilie herabzusetzen.



Behandlung von **15** mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Kaliumcarbonat erzeugt das Gemisch der *O*- und *N*-alkylierten Verbindungen **30** und **31**, jedoch zeigen diese Verbindungen die gleiche Polarität und sind darüber hinaus in der Dünnschichtchromatographie auch vom Ausgangsmaterial kaum zu unterscheiden. Die Trennung erlangt somit eine sehr aufwendige und zeitraubende Prozedur (s. exp. Teil). Nach vielfältiger systematischer Variation der Versuchsbedingungen zeigte sich dann jedoch, daß Alkylierung mit Diazomethan in Gegenwart von Bortrifluorid die *N*-Methylverbindung **31** als Hauptprodukt hervorbringt. Mit dieser Substanz wird zur Zeit der Aufbau linear kondensierter tricyclischer Verbindungen studiert.

Für entscheidende finanzielle Förderung dieser Untersuchung aus Mitteln des *Niedersächsischen Zahlenlottos* und durch den *Fonds der Chemischen Industrie* bedanken wir uns.

⁶⁾ K. E. Pfitzner und J. G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3027 (1963).

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden in Chloroform bzw. als KBr-Preßling mit dem Perkin-Elmer 457 und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DB-6T gemessen. Die Kernresonanz-Spektren wurden mit dem Varian HA 100 mit Tetramethylsilan als Locksignal aufgenommen. Für die Massenspektren wurde das CH-5 Gerät der Firma Varian MAT bei 70 eV und den angegebenen Temperaturen verwendet. Für die chromatographischen Trennungen verwendete man Kieselgel der Korngröße 0.3–0.5 mm und für die dünnschichtchromatographische Analyse wurden DC-Dünnschichtkarten der Firma Riedel de Haen verwendet, als Laufmittel diente Äther bzw. Methylenchlorid/5% Methanol. Die Destillationen wurden im Kugelrohr unter vermindertem Druck ausgeführt, die angegebenen Siedepunkte sind Luftbad-Temperaturen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Bestimmungsapparat der Firma E. Bühler ermittelt und sind nicht korrigiert. Die Analysen verdanken wir Frau E. Jirotkova im mikro-analyt. Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Hannover.

p-Nitro-trifluoressigsäureanhydrid (**5**): Zu 4.3 g Trifluoressigsäureanhydrid in 10 ccm absol. Äther gab man unter Eiskühlung 2.8 g *p*-Nitranilin in 20 ccm absol. Dioxan. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemp., engte dann i. Vak. ein und goß auf Eis. Die ausgefallenen Kristalle saugte man ab und erhielt **5** in quantitat. Ausb., aus Benzol Schmp. 150°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 220, 298 nm ($\epsilon = 11300, 14000$).

IR (KBr): NH 3330, C=O 1740, Aromat 1620, 1600, 1570/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 2.72 [1], aromatische Protonen 1.65 [2], 2.18 [2], $J = 9$ Hz.

MS (25°): M^{\oplus} m/e 234 (100%), 165 (19%), 109 (18%).

C₉H₅F₃N₂O₃ (234.1) Ber. C 41.06 H 2.15 N 11.97 Gef. C 41.00 H 2.14 N 11.90

p-Nitro-*N*-allyl-anilin (**6**): Zu einer Lösung von 2.4 g des Trifluoracetats **5** und 4.8 g Allylbromid in 10 ccm absol. Aceton gab man 2.3 g pulverisiertes Kaliumhydroxid und erhitzte 25 Min. unter Rückfluß, engte dann i. Vak. ein und goß auf Eiswasser. Nach Extrahieren mit Äther und Abdampfen des Solvens erhielt man 0.4 g der Allylverbindung **6** vom Schmp. 66°

UV (CH₃OH): λ_{\max} 232, 384 nm ($\epsilon = 7250, 21200$).

IR (KBr): NH 3360, Aromat 1600, 1535/cm.

NMR (CDCl₃): –CH₂–N τ 6.1 [2] m, NH 4.9 [1] breit, olefin. Protonen 3.7–4.9 [3] m, aromat. Protonen 3.4 [2] und 1.91 [2], $J = 9$ Hz.

MS (25°): M^{\oplus} m/e 178 (100%), 151 (20%), 130 (15%), 105 (80%).

C₉H₁₀N₂O₂ (178.2) Ber. C 60.72 H 5.66 N 15.74 Gef. C 60.75 H 5.76 N 15.80

[*N*-Allyl-*p*-nitro-anilino]-maleinsäure-dimethylester (**8**) und [*N*-Allyl-*p*-nitro-anilino]-fumar-säure-dimethylester (**7**): 1.0 g der Allylverbindung **6** und 1.5 g Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester in 10 ccm absol. Benzol erhitzte man mit 0.6 g *N*-Methyl-morpholin 5 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und zur Trennung der beiden Stereoisomeren an Kieselgel chromatographiert. Man isolierte mit dem Laufmittel Äther 993 mg (55%) des Fumaresters **7** als gelbes viskoses Öl, das bei 150–170°/0.01 Torr destilliert wurde, und 726 mg (40%) des Maleinesters **8** als gelbe Kristalle vom Schmp. 81°.

7: UV (Äther): λ_{\max} 366 nm ($\epsilon = 17100$).

IR (CCl₄): C=O 1740, Aromat 1595, 1505/cm.

NMR (CCl₄): OCH₃ τ 6.31 [3] s, 6.24 [3] s, –CH₂–N 5.72 [2] m, olefin. Protonen 3.97 bis 4.85 [3] m und 3.34 [1] s, aromat. Protonen 3.27 [2] und 1.93 [2], $J = 9$ Hz.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.30 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.24 H 5.07 N 8.71

8: UV (Äther): λ_{\max} 258, 272, 353 nm ($\epsilon = 11000, 11100, 16100$).

IR (KBr): C=O 1745, 1705, Aromat 1575, 1530, 1500/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ τ 6.33 [3] s, 6.27 [3] s, —CH₂—N 5.72 [2] m, olefin. Protonen 3.86—4.66 [3] m und 4.79 [1] m, aromat. Protonen 2.64 [2] und 1.75 [2], $J = 9$ Hz.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.30 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.33 H 5.07 N 8.77

2-[p-Nitro-anilino]-1-allyl-fumarsäure-dimethylester (9) und 2-[p-Nitro-anilino]-1-allyl-maleinsäure-dimethylester (10): 1.8 g des durch Destillation gereinigten Isomerengemisches **7** und **8** erhitzte man in 10 ccm Benzol 18 Std. bei 180° im Bombenrohr. Nach dem Abkühlen engte man i. Vak. ein und chromatographierte an Kieselgel. Man erhielt zunächst 650 mg (37%) **9** vom Schmp. 86° und anschließend 480 mg (27%) **10** vom Schmp. 137°.

9: UV (Äther): λ_{\max} 293, 359 nm ($\epsilon = 4070, 26200$).

IR (KBr): C=O 1740, 1670, C=C 1630, Aromat 1590, 1505/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ —0.58 [1] breit, aromat. Protonen 3.07 [2] und 1.88 [2], $J = 9$ Hz, olefin. Protonen 3.9—4.4 [1] m und 5.02 [2] m, OCH₃ 6.22 [3] s, 6.25 [3] s, —CH₂— 6.94 [2] d, tr, $J = 6, J = 1$ Hz.

MS (25°): M⁺ *m/e* 320 (26%), 288 (35%), 261 (100%), 229 (50%), 201 (59%), 183 (56%), 155 (50%), 154 (46%).

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.30 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.39 H 5.06 N 8.73

10: UV (Äther): λ_{\max} 285, 366 nm ($\epsilon = 4920, 30400$).

IR (KBr): NH 3320, C=O 1720, 1705, Aromat 1595, 1520, 1500/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 3.62 [1] breit, aromat. Protonen 3.18 [2] und 1.89 [2], $J = 9$ Hz, olefinische Protonen 3.9—4.8 [1] m und 4.85 [2] m, OCH₃ 6.25 [6] s, —CH₂— 6.77 [2] d, tr, $J = 6, J = 1$ Hz.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.30 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.27 H 5.06 N 8.80

Auf die gleiche Weise wurden die durch Chromatographie gereinigten reinen Stereoisomeren **7** und **8** durch Erhitzen umgelagert und lieferten dann das gleiche Verhältnis von **9** und **10**.

2-[p-Acetamino-anilino]-1-allyl-maleinsäure-dimethylester (11): 2.0 g des Gemisches aus **9** und **10** versetzte man in 10 ccm Eisessig und 2.5 ccm Acetanhydrid mit 10 g Zinkstaub und rührte bis zum Abklingen der Reaktion. Dann filtrierte man, engte i. Vak. ein und digerierte mit Methylenchlorid. Den Rückstand der Methylenchloridlösung chromatographierte man zur Abtrennung von Nebenprodukten an Kieselgel. Mit Äther/10% Methanol erhielt man insgesamt 1.0 g (53%) **11**, das nach Destillation im Kugelrohr bei 210°/0.01 Torr als dünn-schichtchromatographisch einheitliches sprödes Glas anfiel.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 251, 291 nm ($\epsilon = 13000, 17500$).

IR (CHCl₃): NH 3440, C=O 1740, 1680, Aromat 1575, 1510/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 1.72 [1] breit und 5.23 [1], aromat. Protonen 2.52 [2] und 2.94 [2], $J = 9$ Hz, olefin. Protonen 4.03—4.40 [1] m und 4.7—4.9 [2] m, —CH₂— 5.95 [2] m, OCH₃ 6.39 [3] s und 6.44 [3] s, —COCH₃ 7.92 [3] s.

MS (100°): M⁺ *m/e* 332 (100%), 301 (23%), 273 (100%), 241 (43%), 213 (43%), 189 (43%).

Eine zufriedenstellende C,H,N-Bestimmung war nicht erhältlich, da das Glas hygroskopisch ist und sehr rasch nach der Destillation wieder zu einem Öl zerfließt.

6-Acetamino-3-allyl-2-methoxycarbonyl-chinolon-(4) (12): 858 mg **11** ergaben nach 12stdg. Erhitzen in 15 ccm Benzol im Bombenrohr nach dem Abkühlen und Absaugen der aus-

gefallenen Kristalle 284 mg (31 %) des Chinolons **12**, das bei 251–253° unter Zers. schmilzt. Die in der Mutterlauge verbleibende Substanz erwies sich als reines Ausgangsmaterial und kann durch weiteres Erhitzen in **12** übergeführt werden.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 264, 367 nm ($\epsilon = 37000, 7700$).

IR (KBr): C=O 1740, 1670/cm.

NMR (DMSO-d₆): NH τ -1.76 [1] breit und -0.09 [1] breit, arom. Protonen 1.70 [1] d, $J = 2$ Hz, 2.12 [1] dd, $J = 9, J = 2$ Hz, 2.28 [1] d, $J = 9$ Hz, olefin. Protonen 3.9–4.3 [1] m und 4.9–5.2 [2] m, OCH₃ 6.08 [3] s, -CH₂- 6.50 [2] d, $J = 6$ Hz, COCH₃ 7.95 [3] s.

MS (150°): M⁺ m/e 300 (78 %), 285 (89 %), 241 (100 %), 225 (67 %), 198 (56 %), 169 (33 %).

C₁₆H₁₆N₂O₄ (300.4) Ber. C 64.05 H 5.38 N 9.34 Gef. C 63.80 H 5.37 N 9.22

o-Methoxy-*N*-allyl-anilin (**13**): 2.0 ccm Anisidin und 1.0 ccm Allylbromid wurden vereinigt, wobei die Reaktion unter Erwärmen ablief. Nach Erkalten goß man in Wasser und extrahierte mit Äther. Dessen Rückstand destillierte man bei 0.01 Torr am Kugelrohr und erhielt bei 80–100° 2 g der Allylverbindung **13**.

UV (Äther): λ_{\max} 249, 292 nm ($\epsilon = 11100, 3500$).

IR (CCl₄): NH 3430, Aromat 1600, 1510/cm.

NMR (in Substanz): arom. Protonen τ 2.97–3.55 [4] m, olefin. Protonen 3.83–4.12 [3] m, NH 4.71 [1] breit, -CH₂- 6.24–6.50 [2] m, OCH₃ 6.56 [3] s.

MS (25°): M⁺ m/e 163 (100 %), 149 (36 %), 137 (29 %), 121 (48 %).

C₁₀H₁₃NO (163.2) Ber. C 73.68 H 8.04 Gef. C 73.74 H 8.15

Auf die gleiche Weise gewann man die Halogenverbindung **13a** in 86proz. Ausb. als ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 120°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 243, 287 nm ($\epsilon = 11200, 3170$).

IR (CCl₄): NH 3460, Aromat 1600, 1510/cm.

NMR (CCl₄): arom. Protonen τ 3.2–3.7 [4] m, olefin. Protonen 4.71 [1] d, $J = 2$ Hz, und 4.81 [1] d, $J = 2$ Hz, NH 5.45 [1] breit, -CH₂- 6.27 [2] s, OCH₃ 6.36 [3] s.

MS (25°): M⁺ m/e 197 (35 %), 182 (21 %), 65 (78 %), 39 (100 %).

Für die C,H,N-Analyse wurde das Addukt an Acetylendicarbonsäure-dimethylester verwendet, s. u.

[*o*-Methoxy-*N*-allyl-anilino]-maleinsäure-dimethylester (**14**): 2 g Allylverbindung **13** in 5 ccm absol. Äther wurden mit 2.5 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man dampfte sodann i. Vak. ein und erhielt bei Destillation des Rückstands 80 % **14** mit Sdp._{0.01} 150°.

UV (Äther): λ_{\max} 283 nm ($\epsilon = 20800$).

IR (in Substanz): C=O 1745, 1695, C=C 1580, Aromat 1500/cm.

NMR (CCl₄): arom. Protonen τ 2.70–3.25 [4] m, olefin. Protonen 4.00–4.38 [1] m, 4.7–4.8 [2] m und 5.45 [1] s, -CH₂-N 6.03 [2] d, tr, $J = 6, J = 1$ Hz, OCH₃ 6.17 [3] s, 6.46 [3] s, 6.49 [3] s.

MS (25°): M⁺ m/e 305 (33 %), 274 (19 %), 246 (100 %).

C₁₆H₁₉NO₅ (305.3) Ber. C 63.00 H 6.28 N 4.59 Gef. C 62.84 H 6.45 N 4.48

Zur Darstellung der Halogenverbindung **14a** erhitzte man 9.9 g des Amins **13a** mit 7.2 g Acetylendicarbonsäureester in 50 ccm Benzol 12 Stdn. unter Rückfluß und destillierte anschließend i. Vak. Das Destillat kristallisierte aus Petroläther und ergab 11.5 g (70 %) [*o*-Methoxy-*N*-(2-chlor-allyl)-anilino]-maleinsäure-dimethylester (**14a**) vom Schmp. 80°.

UV (Äther): λ_{\max} 283 nm ($\epsilon = 22100$).

IR (KBr): C=O 1750, 1700, Aromat 1500/cm.

NMR (CCl₄): arom. Protonen τ 2.70–3.20 [4] m, olefin. Protonen 4.70 [1] m und 4.52 [1] m sowie 5.36 [1] s, –CH₂–N 5.91 [2] tr, $J = 1$ Hz, OCH₃ 6.19 [3] s, 6.50 [3] s und 6.53 [3] s.

MS (80°): M^{\oplus} m/e 339 (6%), 303 (100%), 280 (12%), 244 (17%), 174 (13%).

C₁₆H₁₈ClNO₅ (339.5) Ber. C 56.55 H 5.32 N 4.13 Gef. C 56.03 H 5.30 N 4.05

8-Methoxy-3-allyl-2-methoxycarbonyl-chinolon-(4) (**15**): 1.00 g des Enamins **14** wurden in 100 ccm Äther 12 Stdn. im Autoklaven auf 210° erhitzt. Man engte i. Vak. ein und erhielt 720 mg Kristalle. Filtration der Mutterlauge an Kieselgel lieferte weitere 90 mg des Chinolons **15**, das bei 108° schmilzt. Ausb. 91%.

UV (Äther): λ_{\max} 224, 239, 295, 308, 358 nm ($\epsilon = 24800, 20300, 4100, 4900, 8300$).

IR (KBr): NH 3420, C=O 1740, Chinolon 1588, 1570, 1530/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 0.65 [1] breit, aromatische Protonen 2.10–3.09 [3] m, olefin. Protonen 3.80–5.15 [3] m, –CH₂– 6.22 [2] d, tr, $J = 6, J = 1$ Hz, OCH₃ 6.01 [3] s, 6.04 [3] s.

MS (90°): M^{\oplus} m/e 273 (61%), 258 (100%) $\rightarrow m^* 243.8, 214$ (56%), 198 (56%).

C₁₅H₁₅NO₄ (273.3) Ber. C 65.99 H 5.54 N 5.13 Gef. C 66.03 H 5.46 N 5.13

Auf die gleiche Weise gewann man die Halogenverbindung **15a** in einer Ausb. von 90%. Schmp. 142°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 225, 233, 312, 342 nm ($\epsilon = 25000, 22450, 4500, 7650$).

IR (KBr): NH 3410, C=O 1740, Chinolon 1590, 1565, 1530/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 0.6 [1] breit, arom. Protonen 2.16–3.01 [3] m, olefin. Protonen 4.90 [1] m und 5.00 [1] m, –CH₂– 5.90 [2] tr, $J = 1$ Hz, OCH₃ 6.03 [3] s, 6.00 [3] s.

MS (110°): M^{\oplus} m/e 307 (1%), 271 (100%), 212 (50%).

C₁₅H₁₄ClNO₄ (307.7) Ber. C 58.63 H 4.55 N 4.55 Gef. C 58.58 H 4.52 N 4.69

8-Methoxy-3-allyl-chinolon-(4) (**16**): Erhitzte man das Chinolon **15** in trockenem Benzol mehrere Stdn. auf über 210°, so wurde zu 5% die Verbindung **16** vom Schmp. 196° durch Kristallisation erhalten.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 231, 299, 326, 339 nm ($\epsilon = 38400, 7700, 13800, 12400$).

IR (KBr): NH 3240, Aromat 1630, 1540/cm.

NMR (CD₃OD): arom. Protonen τ 2.13–2.25 [2] m und 2.66–2.93, olefin. Protonen 3.78–4.19 [1] und 4.80–5.00 [2] m, –CH₂– 6.65 [2] m, OCH₃ 6.00 [3] s.

MS (85°): M^{\oplus} m/e 215, 185 (qualitativ).

C₁₃H₁₃NO₂ (215.2) Ber. C 72.63 H 6.09 N 6.51 Gef. C 73.47 H 6.16 N 6.48

9-Methoxy-3-methyl-3,4,5,10-tetrahydro-1H-pyrano[3,4-b]chinolin-dion-(1,5) (**18**): 500 mg des Chinolons **15** löste man bei Raumtemp. in 3 ccm konz. Schwefelsäure. Nach 30 Min. goß man auf viel Eis und saugte ab: 313 mg (66%) **18** vom Schmp. 184–185°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 256, 364 nm ($\epsilon = 30000, 8500$).

IR (KBr): NH 3420, C=O 1715, Chinolon 1630, 1600, 1575/cm.

NMR (DMSO-d₆): NH τ 0.52 [1] breit, arom. Protonen 2.33–2.78 [3] m, CH–O 5.00–5.33 [1] m, OCH₃ 6.02 [3] s, –CH₂– 6.85–7.74 [2] m, CH₃ 8.55 [3] d, $J = 6.5$ Hz.

MS (140°): M^{\oplus} *m/e* 259 (56%), 244 (25%), 213 (19%), 200 (100%), 198 (34%).

$C_{14}H_{13}NO_4$ (259.3) Ber. C 64.92 H 5.06 N 5.41 Gef. C 64.89 H 5.03 N 5.33

Durch Neutralisation der Wasserphase mit Na_2CO_3 -Lösung und Extraktion mit Methylencchlorid erhielt man noch zwei Nebenprodukte, die durch Chromatographie an Kieselgel getrennt werden können. Dabei gewann man aus den unpolaren Anteilen das 6-Methoxy-2-methyl-4-methoxycarbonyl-2,3-dihydro-furo[3,2-*c*]chinolin (**20**) zu 7%, Schmp. 153°.

UV (CH_3OH): λ_{max} 247, 299, 314, 351 nm ($\epsilon = 45900, 3900, 3700, 5900$).

IR (KBr): C=O 1705, Aromat 1505/cm.

NMR ($CDCl_3$): arom. Protonen τ 2.53–3.10 [3] m, CH–O 4.12–4.40 [1] m, OCH_3 5.98 [3] s, 6.03 [3] s, $-CH_2-$ 6.13 [1] dd, $J = 9, J = 17$ Hz, 6.69 [1] dd, $J = 7.5, J = 17$ Hz, CH_3 8.44 [3] d, $J = 6$ Hz.

MS (130°): M^{\oplus} *m/e* 273 (38%), 272 (62%), 258 (100%), 244 (38%), 212 (92%), 184 (77%), 183 (62%), 154 (42%), 140 (38%), 127 (80%), 115 (42%).

$C_{15}H_{15}NO_4$ (273.3) Ber. C 65.99 H 5.54 N 5.13 Gef. C 65.76 H 5.59 N 5.31

Aus den polaren Anteilen isolierte man 5,9-Dimethoxy-3-methyl-3,4-dihydro-1*H*-pyrano-[3,4-*b*]chinolinon-(1) (**21**) zu 1%, Schmp. 173°.

UV (CH_3OH): λ_{max} 258, 308, 360 nm ($\epsilon = 39200, 3300, 3400$).

IR (KBr): C=O 1735, Aromat 1500/cm.

NMR ($CDCl_3$): arom. Protonen τ 2.42–3.06 [3] m, CH–O 5.15–5.42 [1] m, OCH_3 5.98 [3] s, 6.02 [3] s, $-CH_2-$ 6.67 [1] dd, $J = 3.5, J = 16.5$ Hz und 7.02 [1] d, $J = 10, J = 16.5$ Hz, CH_3 8.46 [3] d, $J = 6$ Hz.

MS (140°): M^{\oplus} *m/e* 273 (92%), 272 (94%), 258 (59%), 244 (73%), 212 (94%), 198 (100%), 182 (73%), 154 (86%), 127 (80%), 115 (75%).

$C_{15}H_{15}NO_4$ (273.3) Ber. C 65.99 H 5.54 N 5.13 Gef. C 65.58 H 5.41 N 5.24

Schwefelsäure-Behandlung und Aufarbeitung wie oben lieferte aus **16** in vergleichbarer Ausb. 6-Methoxy-2-methyl-2,3-dihydro-furo[3,2-*c*]chinolin (**22**) vom Schmp. 128°.

UV (CH_3OH): λ_{max} 231, 302, 314, 327 nm ($\epsilon = 54000, 6850, 7100, 5600$).

IR (KBr): Aromat 1600, 1510/cm.

NMR ($CDCl_3$): Arom. Protonen τ 1.37 [1] s und 2.48–3.13 [3] m, CH–O 4.68–4.93 [1] m, OCH_3 5.99 [3] s, CH_2- 6.51 [1] dd, $J = 9, J = 15$ Hz und 7.06 [1] dd, $J = 7, J = 15$ Hz, CH_3 8.48 [3] d, $J = 6$ Hz.

MS (90°): M^{\oplus} *m/e* 215 (73%), 186 (100%), 185 (91%), 170 (32%), 158 (32%), 129 (27%), 115 (41%).

$C_{13}H_{13}NO_2$ (215.2) Ber. C 72.63 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.83 H 6.19 N 6.60

Behandelte man in gleicher Weise die Chlorverbindung **15a**, so erhielt man in 50proz. Ausb. 6-Methoxy-2-methyl-4-methoxycarbonyl-furo[3,2-*c*]chinolin (**17**) vom Schmp. 143°.

UV (CH_3OH): λ_{max} 232, 243, 262, 363 (qualitativ).

IR (KBr): C=O 1710/cm.

NMR ($CDCl_3$): arom. Protonen τ 3.01–2.22 [3] m und 2.85 [1] q, $J = 1$ Hz, OCH_3 5.94 [3] s und 5.96 [3] s, CH_3 7.44 [3] d, $J = 1$ Hz.

MS (120°): M^{\oplus} *m/e* 271 (58%), 256 (97%), 211 (100%), 182 (74%), 181 (81%).

$C_{15}H_{13}NO_4$ (271.3) Ber. C 66.42 H 4.80 N 5.16 Gef. C 66.92 H 5.10 N 4.73

Die gleiche Substanz kann auch aus dem Allyl-chinolin **15** über Halogenierung zu **26** und anschließende HBr-Abspaltung erhalten werden. Dazu versetzte man 500 mg **15** in 25 ccm

Methylenchlorid mit der äquimol. Menge *N*-Brom-succinimid. Nach wenigen Min. bei Raumtemp. dampfte man i. Vak. ein und erhielt bei der Filtration an Kieselgel 405 mg (63 %) der Brommethyl-Verbindung **26**. Schmp. 227°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 247, 351 nm ($\epsilon = 43200, 5850$).

IR (KBr): C=O 1720, Aromat 1510/cm.

MS (180°): M^{\oplus} *m/e* 353 (55 %), 351 (50 %), 338 (100 %), 336 (100 %), 325 (30 %), 323 (35 %), 290 (30 %), 212 (30 %), 183 (50 %), 154 (35 %), 127 (30 %).

C₁₅H₁₄BrNO₄ (352.2) Ber. C 51.18 H 4.01 Br 22.70 N 3.98

Gef. C 51.00 H 3.97 Br 22.82 N 4.08

Umsetzung von **26** mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid erzeugte nach Ansäuern in quantitat. Ausb. das Furochinolin **17**, in allen angegebenen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

Die aus der Behandlung von **15a** mit Schwefelsäure nach Abtrennung des Furochinolins **17** verbleibende Mutterlauge lieferte nach längerem Stehenlassen im Eisschrank noch 5 % 9-Methoxy-3-methyl-5,10-dihydro-1*H*-pyrano[3,4-*b*]chinolin-dion-(1,5) (**19**). Schmp. 231°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 228, 277, 285, 320, 335, 397 nm ($\epsilon = 26550, 15910, 16140, 8320, 10960, 8920$).

IR (KBr): NH 3420, C=O 1720, Chinolon 1625, 1590/cm.

NMR (CDCl₃): arom. Protonen τ 2.98 [1] dd, $J = 8, J = 1.5$ Hz, 2.79 [1] tr, $J = 8$ Hz, 2.14 [1] dd, $J = 8, J = 1.5$ Hz, 3.21 [1] m, OCH₃ 6.02 [3] s, CH₃ 7.72 [3] d, $J = 1$ Hz.

MS (130°): M^{\oplus} *m/e* 257 (100 %), 245 (22 %), 214 (46 %), 162 (19 %), 43 (27 %).

C₁₄H₁₁NO₄ (257.2) Ber. C 65.43 H 4.31 N 5.45 Gef. C 65.39 H 4.29 N 5.46

4-Chlor-8-methoxy-3-[2-chlor-allyl]-2-methoxycarbonyl-chinolin (**23**): 600 mg **15a** in 40 ccm Dimethylformamid versetzte man mit 10 ccm Thionylchlorid und rührte 2 Stdn. bei Raumtemp. Dann wurde auf Eis gegossen, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und das ausgefallene Chlor-chinolin abgesaugt. Nach Trocknen gewann man 510 mg (80 %) **23**. Schmp. 110°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 253, 330 nm (qualitativ).

IR (CCl₄): C=O 1730, Aromat 1540/cm.

NMR (CDCl₃): arom. Protonen τ 2.19–2.92 [3] m, olefin. Protonen 4.78 [1] m, 5.14 [1] m, CH₂ – 6.30 [2] m, OCH₃ 6.03 [3] s, 5.95 [3] s.

MS (120°): M^{\oplus} *m/e* 326 (37 %), 325 (37 %), 324 (54 %), 323 (42 %), 311 (69 %), 309 (100 %), 265 (78 %).

C₁₅H₁₃Cl₂NO₃ (326.2) Ber. C 55.27 H 4.02 N 4.30 Gef. C 55.24 H 4.02 N 4.29

4-Chlor-8-methoxy-3-acetyl-2-methoxycarbonyl-chinolin (**24**): 650 mg **23** wurden in 15 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. bei 0° gerührt. Die Lösung goß man auf die vierfache Menge Eis und saugte das Keton ab. Nach Filtration an Kieselgel und Kristallisation aus Äther erhielt man 73 % **24** vom Schmp. 173°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 256 nm ($\epsilon = 34100$).

IR (KBr): C=O 1752, 1715, Aromat 1667, 1610/cm.

NMR (DMSO-*d*₆): arom. Protonen τ 2.72 [1] tr, $J = 4.5$ Hz, 2.24–2.44 [2] m, CH₂ 5.67 [2] s, OCH₃ 6.02 [3] s, 6.12 [3] s, CH₃ 7.75 [3] s.

MS (130°): M^{\oplus} *m/e* 307 (37 %), 272 (9 %), 250 (30 %), 43 (100 %).

C₁₅H₁₄ClNO₄ (307.5) Ber. C 58.60 H 4.59 N 4.56 Gef. C 58.54 H 4.74 N 4.57

5-Chlor-9-methoxy-3-methyl-1H-pyrano[3,4-b]chinolin-on-(1) (**25**): Beließ man das oben angegebene Reaktionsgemisch 4 Tage bei 0°, so erhielt man nach analoger Aufarbeitung 70% **25**, Schmp. 259°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 263, 297, 307 nm (ϵ = 36600, 19600, 20800).

IR (KBr): C=O 1753, Aromat 1667, 1610/cm.

NMR (CH₃CO₂D): arom. Protonen τ 2.31 [1] dd, J = 8, J = 2 Hz, 1.76–1.98 [2] m, 2.86 [1] q, J = 1 Hz, OCH₃ 5.70 [3] s, CH₃ 7.48 [3] d, J = 1 Hz.

MS (160°): M^+ m/e 275 (11%), 246 (10%), 140 (18%), 75 (14%), 43 (100%).

C₁₄H₁₀ClNO₃ (275.5) Ber. C 61.04 H 3.67 N 5.08 Gef. C 60.99 H 3.68 N 5.15

8-Methoxy-2-hydroxymethyl-3-[2-hydroxy-propyl]-chinolon-(4) (**27**): 524 mg des Lactons **18** in 20 ccm Methanol versetzte man unter Rühren mit einem Überschuß an Natriumborhydrid und rührte 1 Stde. bei Raumtemp. Dann engte man i. Vak. ein und goß auf Eis, wobei das Diol ausfiel und abgesaugt wurde; aus Aceton Schmp. 206°, Ausb. 434 mg (81%).

UV (CH₃OH): λ_{\max} 233, 321, 333 nm (ϵ = 38400, 11700, 10600).

IR (KBr): NH, OH 3380, 3230, Chinolon 1630, 1560, 1530/cm.

NMR (DMSO-*d*₆): NH τ 0.12 [1] breit (Austausch mit D₂O), arom. Protonen 2.29–2.77 [3] m, CH₂–O und OH 5.28 [3] m, nach D₂O-Austausch resultiert ein scharfes Dublett, J = 2.5 Hz, 3.94 [1] breit (Austausch mit D₂O), CH₂ 7.29–7.79 [2] m, CH₃ 8.95 [3] d, J = 6 Hz.

C₁₄H₁₇NO₄ (263.3) Ber. C 63.93 H 6.52 N 5.33 Gef. C 64.08 H 6.37 N 5.42

Zur Charakterisierung wurde mit Acetanhydrid/Pyridin in das Diacetat **27a** übergeführt. Schmp. 144°.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 233, 300, 328 nm (ϵ = 45700, 8200, 14300).

IR (KBr): NH 3430, C=O 1755, 1730, Chinolon 1575, 1535/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 0.84 [1] breit, arom. Protonen 2.10–3.11 [3] m, CH₂–O 4.65 [2] s, CH–O 4.81–5.04 [1] m, OCH₃ 6.05 [3] s, CH₂ 6.90 [1] dd, J = 5, J = 14 Hz, 7.31 [1] dd, J = 7.5, J = 14 Hz, COCH₃ 7.83 [3] s, 8.07 [3] s, CH₃ 8.72 [3] d, J = 6 Hz.

MS (130°): M^+ m/e 347 (21%), 304 (100%), 287 (29%), 272 (48%), 260 (23%), 244 (77%), 218 (52%), 212 (24%), 200 (41%), 186 (29%), 146 (26%), 144 (26%).

C₁₈H₂₁NO₆ (347.4) Ber. C 62.30 H 6.10 N 4.04 Gef. C 62.45 H 6.16 N 4.06

Oxydationsversuche mit dem Diol **27**

1) *Oppenauer-Oxydation*: 500 mg des Diols gab man zur Lösung von 220 mg Kalium in 13 ccm absol. tert.-Butylalkohol. Nach Zugabe von 1.08 g Fluorenon erhitzte man 4 Stdn. unter Rückfluß, engte ein und goß in Wasser. Nach Filtration säuerte man die wäßr. Phase an und perforierte 12 Stdn. mit Methylenchlorid. Nach dem Abdampfen des Solvens versetzte man mit gesätt. methanol. Salzsäure, ließ 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, dampfte ein und filtrierte den Rückstand an Kieselgel. Als einziges kristallines Produkt erhielt man 40% **18**, das in den angegebenen Eigenschaften und im Dünnschichtchromatogramm mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war.

2) *Pfitzner-Moffat-Oxydation*: 500 mg des Diols **27** in 10 ccm absol. Dimethylsulfoxid versetzte man mit 0.5 ccm Pyridin, 0.22 ccm frisch destillierter Trifluoressigsäure sowie 1.96 g frisch destilliertem Dicyclohexylcarbodiimid. Nach 18 Stdn. bei Raumtemp. goß man auf Wasser und saugte die Kristalle ab. Diese waren verunreinigt mit dem bei der Reaktion ebenfalls entstehenden Dicyclohexylharnstoff. Durch Filtrieren an Kieselgel und Umkristallisation aus Äther erhielt man reines *6-Methoxy-2-methyl-4-formyl-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chinolin* (**28**). Ausb. 65%, Schmp. 140°.

UV (Äther): λ_{\max} 259, 303, 315, 367, 385 nm ($\epsilon = 39800, 4300, 2900, 5500, 4600$).

IR (KBr): C=O 1705, Aromat 1510/cm.

NMR (CDCl_3): $-\text{CH}=\text{O}$ τ -0.30 [1] s, arom. Protonen 2.40–2.99 [3] m, CH—O 4.49–4.86 [1] m, OCH_3 5.88 [3] s, CH_2 6.14 [1] dd, $J = 9$, $J = 17$ Hz, 6.71 [1] dd, $J = 7.5$, $J = 17$ Hz, CH_3 8.40 [3] d, $J = 6$ Hz.

MS (100°): M^+ m/e 243 (100%), 228 (50%), 214 (83%), 213 (81%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (243.3) Ber. C 69.19 H 5.39 N 5.76 Gef. C 69.14 H 5.39 N 5.80

Methylierung des Chinolons 15

a) Mit Dimethylsulfat: 500 mg **15** in 10 ccm Aceton versetzte man mit 3 ccm Dimethylsulfat sowie 2 g Kaliumcarbonat und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Filtration, Eindampfen und Chromatographie an Kieselgel lieferte in quantitat. Ausb. die Methylierungsprodukte **30** und **31**. Zur Trennung wurde zunächst eine Kugelrohrdestillation durchgeführt; die Substanz siedete bei 150–200°/0.01 Torr. Im Vorlauf war **30** angereichert; **31** fand sich vor allem im hochsiedenden Anteil. Sorgfältige Chromatographie beider Fraktionen mit Äther lieferte in den unpolaren Fraktionen nahezu reines **30**, während aus den polaren Fraktionen die Verbindung **31** isoliert wurde. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton/Äther erhielt man

1) 4,8-Dimethoxy-3-allyl-2-methoxycarbonyl-chinolin (**30**), Schmp. 78°.

UV (CH_3OH): λ_{\max} 246, 302, 330 nm ($\epsilon = 37000, 3300, 3000$).

IR (KBr): C=O 1750/cm.

NMR (CDCl_3): arom. Protonen τ 2.34–2.60 [2] m und 3.01 [1] dd, $J = 7$, $J = 2$ Hz, olefin. Protonen 3.80–4.18 [1] m, 4.93–5.19 [2] m, OCH_3 5.97 [3] s, 6.05 [3] s, 6.08 [3] s, CH_2 6.15 [2] d, tr, $J = 6$, $J = 1$ Hz.

MS (100°): M^+ m/e 287 (66%), 272 (100%), 258 (38%), 228 (85%), 226 (82%), 210 (50%), 198 (90%), 183 (64%), 167 (33%), 154 (71%), 127 (59%), 114 (43%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (287.3) Ber. C 66.95 H 5.97 N 4.88 Gef. C 67.24 H 5.96 N 4.98

2) 8-Methoxy-1-methyl-3-allyl-2-methoxycarbonyl-chinolon-(4) (**31**), Schmp. 93°.

UV (CH_3OH): λ_{\max} 233, 300, 342 nm ($\epsilon = 30900, 6800, 12200$).

IR (KBr): C=O 1735, Chinolon 1580, 1550/cm.

NMR (CDCl_3): arom. Protonen τ 2.01 [1] dd, $J = 7.5$, $J = 1.5$ Hz, 2.71–3.01 [2] m, olefin. Protonen 3.98–4.32 [1] m, 4.87–5.14 [2] m, OCH_3 und $-\text{NCH}_3$, 6.07 [3] s, 6.14 [3] s, 6.21 [3] s, $-\text{CH}_2-$ 6.72 [2] d, tr, $J = 6$, $J = 1$ Hz.

MS (90°): M^+ m/e 287 (55%), 272 (100%), 228 (51%), 213 (24%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (287.3) Ber. C 66.95 H 5.97 N 4.88 Gef. C 66.70 H 6.02 N 4.84

Beide Substanzen bilden sich im Verhältnis 1 : 1.

b) Mit Diazomethan: 500 mg **15** in 50 ccm Benzol versetzte man mit 2.3 ccm Bortrifluorid-ätherat. Unter Eiskühlung wurde rasch Diazomethanolösung zugetropft, bis das UV-Maximum bei 360 nm völlig verschwunden war und stattdessen ein Maximum bei 340 nm auftrat. (Dazu benötigt man eine Lösung, die aus 2.5 g Nitrosomethylharnstoff bereitet wird.) Nach dem Eintropfen engte man i. Vak. ein, goß auf Eis und machte mit gesätt. Na_2CO_3 -Lösung deutlich alkalisch. Den Niederschlag nahm man in Methylenchlorid auf und extrahierte die Wasserphase 15 Stdn. mit Methylenchlorid. Beide Methylenchloridlösungen wurden vereinigt, filtriert und anschließend an Kieselgel chromatographiert. So erhielt man **31** als einziges Produkt in einer Rohausb. von 88%. Eine durch Umkristallisation gereinigte Probe zeigte vollständige Identität mit dem oben beschriebenen Produkt. [247/72]