

# $\beta$ -Aminoketone als Schlüsselverbindungen zur Synthese von Pyridinen: Ein neuartiger, leistungsfähiger Zugang zu kondensierten Bi- und Terpyridinen

Ulrich Westerwelle, Achim Esser und Nikolaus Risch\*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 9. Juli 1990

**Key Words:** Annelated pyridines, preparation from Mannich bases / 5,6-Dihydro-1,10-phenanthrolines, substituted / 4,5-Diazafluorenes, substituted

## $\beta$ -Amino Ketones as Key Intermediates in the Synthesis of Pyridines: A Novel and Efficient Route to Annelated Bi- and Terpyridines

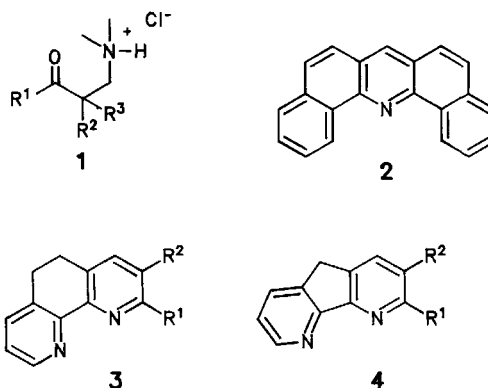
The hydrochlorides of  $\beta$ -amino ketones **1 a – e** (Mannich bases) are easily obtained starting compounds for a novel synthesis of pyridines. Condensation with the heteroaromatic ketones **8, 9**, and **10** yields 5,6-dihydro-1,10-phenanthrolines **3 a – d**, **13**

and 4,5-diazafluorenes **4 a – d**, which have not yet been described in literature. Symmetrical terpyridines **3 e**, **4 e** are formed in a one-step reaction of **8, 9** with dimethylmethylenammonium chloride in the presence of an ammonia source.

Die Anwendungsvielfalt und die weite Verbreitung von Pyridinderivaten in der Natur haben seit jeher einen großen Anreiz zur Synthese und Untersuchung dieser Heterocyclen dargestellt. Speziell im Zusammenhang mit aktuellen Forschungsgebieten sind derzeit vor allem kondensierte Bi-, Ter- oder allgemein Polypyridine in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Ihr Anwendungspotential reicht von kinetisch hochaktiven Protonenschwammverbindungen („proton sponge“)<sup>1)</sup> über vielseitige „polydentate ligands“<sup>2)</sup> und konkave Basen<sup>3)</sup> bis hin zu den Pyridin-analogen Kronenverbindungen („torands“)<sup>4)</sup>. Die Synthese derartiger Verbindungen ist jedoch häufig sehr aufwendig.

Wir konnten kürzlich zeigen, daß die aus aromatischen Ketonen erhaltenen Mannichbasen ( $\beta$ -Aminoketone) **1** einfach zugängliche Synthesebausteine für den Aufbau von kondensierten Pyridinen z.B. vom Typ des Dibenz-[c,h]acridins **2** darstellen<sup>5)</sup>. Als Weiterführung dieser Arbeiten berichten wir hier über einen präparativ einfachen Zugang zu kondensierten bzw. substituierten Bi- und Terpyridinen vom 5,6-Dihydro-1,10-phenanthrolin- und 4,5-Diazafluorentyp **3** und **4**.

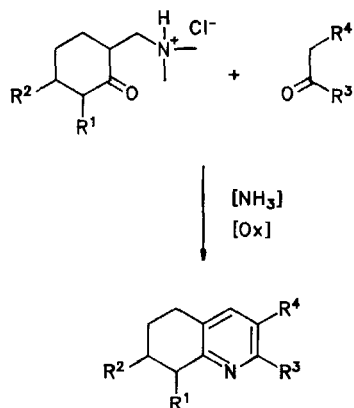
$\beta$ -Aminoketone **1** werden häufig als Vorstufen zur Synthese von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen eingesetzt. Üblicherweise geht dem Eliminierungsschritt die Quartärisierung der Aminofunktion mit Alkylhalogeniden voraus. Ein derartiger Zwischenschritt kann umgangen werden, wenn man die Hydrohalogenide der Mannichbasen einsetzt. Diese unterliegen ebenfalls einer thermisch induzierten Amin-Eliminierung, die bereits bei ca. 70°C einsetzt<sup>6)</sup>. Die Vinylketone sind ihrerseits synthetisch vielseitige Reagenzien. Sie neigen allerdings zu einer Reihe von Folgereaktionen, die ihre Darstellung in situ mit unmittelbar anschließender Umsetzung zur Zielverbindung wünschenswert erscheinen lassen. Dieses Konzept wurde z.B. bei der Darstellung von verschiedenen



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	1	3	4
		H	1a	3a	4a
		H	1b	3b	4b
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	1c	3c	
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	1d		4c
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1e	3d	4d
				3e	
					4e

1,5-Diketonen, die durch Michael-Addition an die Vinylketone entstehen, aufgegriffen<sup>7</sup>.

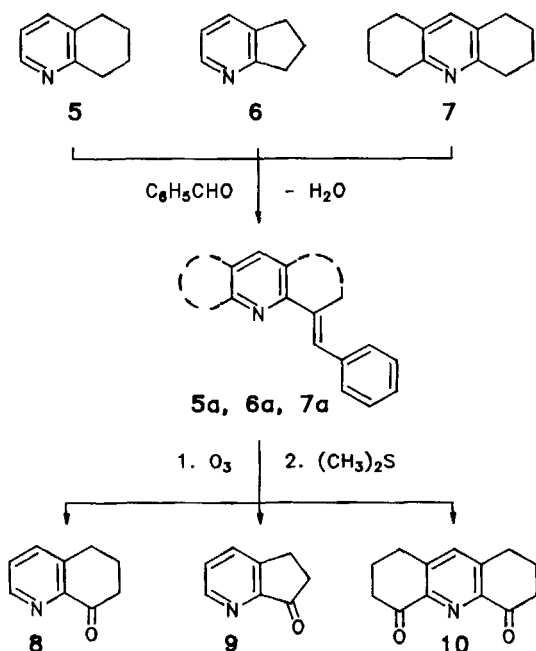
Sorgt man bei dieser Reaktion für die Anwesenheit von Ammoniak, so lassen sich Pyridine in einem Schritt durch Kondensation von Mannichbasen mit geeigneten Ketonen erhalten. Als Ammoniakquelle haben wir Ammoniumacetat und wasserfreies Formamid eingesetzt, wobei die Löslichkeit der Mannichsalze in Formamid die präparative Durchführung der Reaktion vereinfacht. Ein ähnliches Synthesekonzept wird von Roth, Troschütz et al.<sup>8</sup> beschrieben, die verschiedene heterocyclische Systeme durch Reaktion von Enaminocarbonylverbindungen mit Mannichbasen erhielten.



Mechanistisch gesehen ähnelt unsere Syntheseariate der Pyridinsynthese nach Hantzsch<sup>9</sup>, die ihrerseits aber aufgrund der Reaktionsführung nur für symmetrische Pyridinderivate Bedeutung besitzt.

### Synthese von Bipyridinen

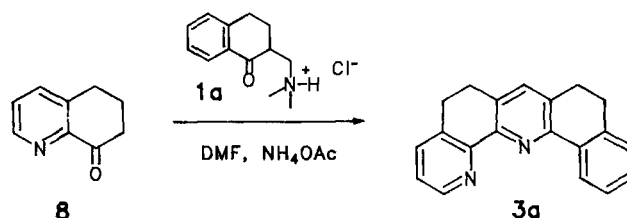
Geeignete Startverbindungen für die Synthese von Bi- und Terpyridinen sind die heteroaromatischen Ketone **8**, **9** und **10**. Sie lassen sich aus den zugrundeliegenden käuflichen



Kohlenwasserstoffen **5**, **6** und **7** nach Kondensation der CH-aciden  $\alpha$ -Methylengruppen mit Benzaldehyd und anschließender Ozonolyse der Benzylidenverbindungen **5a**, **6a** und **7a** unter reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid in Ausbeuten zwischen 58 und 68% erhalten<sup>10</sup>.

Die Hydrochloride der Mannichbasen **1a**–**e** konnten wir mittels einer leicht modifizierten Variante nach der Methode von Kinast und Tietze<sup>11</sup> in Ausbeuten > 80% erhalten. Sie lassen sich durch einfaches Zusammengeben des jeweils zugrundeliegenden Ketons mit Dimethylmethylenammoniumchlorid in wasserfreiem Dichlormethan und mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur herstellen.

Unsere Methode ist zur Darstellung von Bipyridinen des Typs **3a**–**d** und **4a**–**d** geeignet. Die besten Resultate erhalten wir mit der Kombination 6,7-Dihydro-8(5H)-chinolin (**8**) und den Mannichbasen cyclischer aromatischer Ketone, vor allem des  $\alpha$ -Tetralons. Langsames Zutropfen einer Suspension von 2-[(Dimethylamino)methyl]-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (**1a**) und Ammoniumacetat als Ammoniakquelle in wasserfreiem DMF zu einer auf 160°C vorgeheizten Lösung von **8** in DMF ( $N_2$ -Schutz) und zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß liefert das 5,6,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-*b*][1,10]phenanthrolin (**3a**) nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 68%.

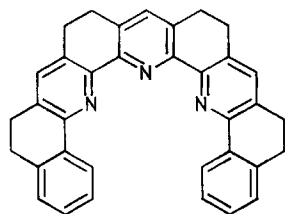


Prinzipiell können beliebig substituierte 5,6-Dihydro-1,10-phenanthroline **3** aufgebaut werden, das Substitutionsmuster wird dabei durch die Wahl der Mannichbase **1** festgelegt. Es zeigt sich jedoch, daß konformativ flexible Verbindungen deutlich schlechtere Ausbeuten hervorbringen. So liefert das aminomethylierte Desoxybenzoin **1e** unter identischen Reaktionsbedingungen 5,6-Dihydro-2,3-diphenyl-1,10-phenanthrolin (**3d**) nur noch in einer Ausbeute von 40%.

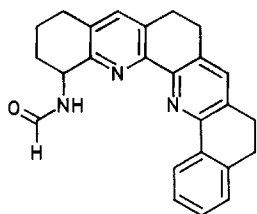
Wird anstelle von **8** das 5,6-Dihydro-7H-1-pyridin-7-on (**9**) eingesetzt, so sind analog die 4,5-Diazafluorene **4a**–**d** erhältlich. Auch hier liefern die von cyclischen aromatischen Ketonen abgeleiteten Mannichbasen die besten Resultate. Durch die im Vergleich zu **8** eingeschränkte thermische Stabilität von **9** liegen die Ausbeuten hier allerdings nur zwischen 40 und 15%. Wir arbeiten zur Zeit an veränderten Reaktionsbedingungen, die diesem Umstand Rechnung tragen.

### Synthese von Terpyridinen

Eine naheliegende Synthesestrategie zum Aufbau von Terpyridinen besteht in der Übertragung der oben beschriebenen Reaktion auf das 2,3,7,8-Tetrahydro-4,5(1*H*,6*H*)-acridindion (**10**). Wir haben daher versucht, das Terpyridin **11**

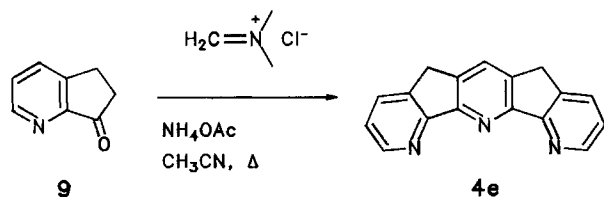


11



12

Die symmetrischen Terpyridine **3e** und **4e** können durch Kondensation der Pyridinketone **8** bzw. **9** mit den von diesen Ketonen abgeleiteten Mannichbasen erhalten werden. Die Isolierung dieser Verbindungen ist dabei nicht notwendig. Sie werden in situ erzeugt und reagieren nach dem oben beschriebenen Mechanismus weiter. So kann man z.B. das Pyridobispyrindin **4e** einfach durch mehrstündiges Erhitzen des Ketons **9** zusammen mit einem halben Äquivalent des Dimethylmethylenammoniumchlorids und Ammoniumacetat als Ammoniakspender in wasserfreiem Acetonitril in einer Ausbeute von 48% erhalten. Unseres Wissens waren bisherige Versuche, die Verbindung auf anderen Wegen darzustellen, nicht erfolgreich<sup>10)</sup>.



Die hier gewählten Reaktionsbedingungen lassen sich ganz allgemein auf die Synthese symmetrischer kondensierter Pyridine übertragen. Die Resultate werden aber entscheidend von der Reaktivität des Ketons beeinflusst. Im Gegensatz zu den heteroaromatischen Ketonen **8** und **9** wird z. B. bei der Reaktion des  $\alpha$ -Tetralons ein erheblicher Anteil an Folgereaktionsprodukten des Vinylketons (Polymere, Dihydro-4*H*-pyrane) gebildet. Wir gehen davon aus, daß die Carbonylgruppe in den Pyridinketonen durch den elektronenarmen heteroaromatischen Ring aktiviert wird. Derartige Aktivierungseffekte sollten sich dann auch durch Einführung elektronenziehender Substituenten in beliebige aromatische Ketone erreichen lassen und somit eine beträchtliche Ausweitung des hier vorgestellten Verfahrens ermöglichen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktbestimmungsausrüstung Modell IA 6304, Fa. Elektrothermal; offene Kapillaren. — Dünnschichtchromatographie: Aluminiumfolien (Kieselgel 60, Schichtdicke 0,2 mm, mit Fluoreszenzindikator  $F_{254}$ ), Fa. Merck. — Säulenchromatographie: offene Säulen; Kieselgel 60, Korngröße 0,040–0,063 mm, Fa. Merck; destillierte technische Lösungsmittel, Zusammensetzung wie in den Versuchsbeschreibungen angegeben. — IR: Spektralphotometer Modell 1310, Fa. Perkin-Elmer; Flüssigkeiten und Öle als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßlinge. —  $^1\text{H-NMR}$ : FT-Multikernspektrometer WP 80 (80 MHz) bzw. AM 300 (300 MHz), Fa. Bruker. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : AM 300 (75,4 MHz), Fa. Bruker. Es liegen *J*-modulierte (X-H)-Spektren zugrunde. Lösungsmittel, falls nicht anders angegeben,  $\text{CDCl}_3$  (Fa. Merck), Tetramethylsilan als interner Standard,  $\delta$ -Skala. — MS (EI, 70 eV): Spektrometer Modell MAT 311 A, Fa. Varian. — Elementaranalysen: Analysator Modell 240, Fa. Perkin-Elmer. — Die Ozonolysen wurden mit einem Ozongenerator der Fa. Fischer, Modell 501, ausgeführt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift 1:* 11 mmol des jeweiligen Ketons in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Rühren mit 0.94 g (10 mmol) Dimethylmethylenammoniumchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß 16 h (1e: 22 h) bei Raumtemp. rühren, wobei das Iminiumsalz sukzessive in Lösung geht und das Hydrochlorid der Mannichbase ausfällt. Man dekantiert das überstehende Lösungsmittel und wäscht das Mannichsalz dreimal mit je 25 ml wasserfreiem Diethylether. Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvak. entfernt. Die Mannichsalze sind hygroskopisch und müssen unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

2-[(Dimethylamino)methyl]-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon-hydrochlorid (**1a**): Schmp. 145°C (Lit.<sup>11</sup>) 144–145°C), Ausb. 1.99 g (83%) (Lit.<sup>11</sup>) 97%), farblose Kristalle.

**2-[(Dimethylamino)methyl]-1-indanon-hydrochlorid (**1b**):** Schmp. 148–150°C (Lit.<sup>11</sup>) 148–150°C), Ausb. 1.83 g (81%) (Lit.<sup>11</sup>) 96%), farblose Kristalle.

**2-[(Dimethylamino)methyl]cyclohexanon-hydrochlorid (1c):** Schmp. 146°C (Lit.<sup>12</sup> 145–146°C), Ausb. 1.69 g (88%) (Lit.<sup>12</sup> 86%), farblose Kristalle.

**3-(Dimethylamino)-2-methyl-1-phenyl-1-propanon-hydrochlorid (1d):** Schmp. 153–154°C (Lit.<sup>[13]</sup> 152–154°C, Ausb. 1.96 g (84%), farblose Kristalle.

**3-(Dimethylamino)-1,2-diphenyl-1-propanon-hydrochlorid (1e):** Schmp. 155°C [Lit.<sup>14)</sup> 157.2–158.5°C<sub>(korrt.)</sub>], Ausb. 2.46 g (85%) (Lit.<sup>14)</sup> 49.6%), farblose Kristalle.

**8-Benzyliden-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (5a):** Eine Lösung von 15 g (0.113 mol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**5**) und 17.7 g (0.167 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 25 ml Acetanhydrid wird 17 h bei 170°C unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-Schutz). Acetanhydrid, überschüssiger Benzaldehyd sowie bei der Reaktion entstandene Essigsäure werden daraufhin unter vermindertem Druck abdestilliert, das verbleibende Rohprodukt wird mit 100 ml Wasser versetzt und mit verd. Natronlauge alkalisiert. Man extrahiert viermal mit je 75 ml Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit Wasser neutral und trocknet mit Natriumsulfat. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende viskose Öl wird im Ölpumpenvak. fraktioniert. Umkristallisation aus Petrolether liefert das Produkt in farblosen Nadeln. Sdp. 120–160°C/0.15 Torr (Lit.<sup>10a</sup>) 115–

160°C), Schmp. 64–65°C (Lit.<sup>10a</sup>) 62–64°C), Ausb. 24.4 g (97%) (Lit.<sup>10a</sup>) 94%). — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–2.0 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.65–2.93 (m, 4H, 5-, 7-H<sub>2</sub>), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6, 4.6 Hz, 1H, 3-H), 7.14–7.45 (m, 6H, 4-, Ar-H), 7.87–7.99 (m, 1H, Bzl-H), 8.48 (dd, <sup>3</sup>J = 4.6, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.58, 27.87, 29.63 (3 C<sub>sek.</sub>, C-6, -7, -5), 121.81 (C<sub>tert.</sub>, C-3), 126.58, 126.72 (C<sub>arom.</sub>, C<sub>bzl.</sub>), 127.95, 129.53 (4 C<sub>tert.</sub>, C<sub>arom.</sub>), 132.50 (C<sub>quart.</sub>, C-4a), 135.31 (C<sub>quart.</sub>, C-8), 136.81 (C<sub>tert.</sub>, C-4), 137.77 (C<sub>quart.</sub>, C-10), 147.11 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 152.73 (C<sub>quart.</sub>, C-8a).

**6,7-Dihydro-8(5H)-chinolinon (8):** 24 g (0.11 mol) **5a** werden in 250 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Bei –35°C leitet man eine Ozon/Sauerstoff-Mischung (Ozon-Generator, 3 g O<sub>3</sub>/h) ein, bis eine leichte Blaufärbung der Lösung Sättigung mit Ozon anzeigt. Das überschüssige Ozon wird mit einem Stickstoff-Strom ausgetrieben, und 15 ml (0.2 mol) Dimethylsulfid werden zugesetzt. Man läßt die Mischung 30 min bei –35°C, nach Erwärmen auf Raumtemp. weitere 16 h rühren. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylsulfid sowie bei der Reaktion entstandenes Dimethylsulfoxid und Benzaldehyd werden unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende Rohprodukt wird im Ölpumpenvak. fraktioniert. Das erhaltene gelbe Öl erstarrt nach kurzer Zeit und wird aus Diethylether/Aceton (1:1) umkristallisiert. Sdp. 140°C/0.1 Torr (Lit.<sup>10a</sup>) 115–122°C/0.03 Torr, Schmp. 102°C (Lit.<sup>10a</sup>) 102–103°C), Ausb. 10.7 g (63%) (Lit.<sup>10a</sup>) 71%, perlmuttfarbene Tafeln. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.05–2.35 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.73–3.12 (m, 4H, 5-, 7-H<sub>2</sub>), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0, 4.5 Hz, 1H, 3-H), 7.61–7.75 (m, 1H, 4-H), 8.71 (dd, <sup>3</sup>J = 4.5, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.65, 29.09, 39.65 (3 C<sub>sek.</sub>, C-6, -5, -7), 127.01, 137.71 (2 C<sub>tert.</sub>, C-3, -4), 140.85, 148.14 (2 C<sub>quart.</sub>, C-4a, -8a), 149.04 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 196.84 (C<sub>quart.</sub>, C-8).

**7-Benzyliden-6,7-dihydro-5H-1-pyridin (6a):** Eine Mischung aus 15.0 g (0.125 mol) **6** und 20.1 g (0.19 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 24.5 g Acetanhydrid werden 23 h bei 170°C unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-Schutz). Aufarbeitung und Isolierung wie für **5a** beschrieben. Sdp. 135–142°C/0.15 Torr (Lit.<sup>10a</sup>) 140–145°C), Schmp. 73–74°C (Lit.<sup>10a</sup>) 74–75°C), Ausb. 22.9 g (87%) (Lit.<sup>10a</sup>) 78%, gelbe Kristallmasse. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.11 (s, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6, 4.7 Hz, 1H, 3-H), 7.22–7.63 (m, 7H, Ar-H, Bzl-H), 8.51 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.29, 28.69 (2 C<sub>sek.</sub>, C-6, -7), 122.19, 122.27 (2 C<sub>tert.</sub>, C<sub>arom.</sub>, C<sub>bzl.</sub>), 126.93, 128.46, 129.03 (5 C<sub>tert.</sub>, C<sub>arom.</sub>), 133.03 (C<sub>tert.</sub>, C-4), 137.64, 138.94, 141.28 (3 C<sub>quart.</sub>, C-4a, -7, -9), 148.43 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 160.69 (C<sub>quart.</sub>, C-7a).

**5,6-Dihydro-7H-1-pyridin-7-on (9):** Eine Lösung von 20 g (96 mmol) **6a** in 400 ml Methanol wird wie für **8** beschrieben mit Ozon behandelt. Die Reinigung erfolgt mittels Kugelrohrdestillation. Sdp. 105–110°C/0.01 Torr (Lit.<sup>10a</sup>) 130–150°C/0.1 Torr), Schmp. 115–117°C (Lit.<sup>10a</sup>) 118°C), Ausb. 8.1 g (64%) (Lit.<sup>10a</sup>) 70%, blaßgelbe Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.78 (m, 2H, 5-H<sub>2</sub>), 3.19 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 7.46 (m, 1H, 3-H), 7.91 (m, 1H, 4-H), 8.78 (m, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.53, 34.93 (2 C<sub>sek.</sub>, C-5, -6), 127.42, 135.49 (2 C<sub>tert.</sub>, C-3, -4), 149.63 (C<sub>quart.</sub>, C-4a), 150.69 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 154.02, 205.33 (2 C<sub>quart.</sub>, C-7a, -7).

**4,5-Dibenzyliden-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridin (7a):** Eine Mischung aus 18.7 g (0.10 mol) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroacridin (**7**), 84.9 g (0.80 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd und 72 ml Acetanhydrid wird 8 h unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-Schutz). Nach Abkühlen der Mischung im Eisbad fällt das Rohprodukt kristallin an und wird über einen Büchnertrichter abgesaugt. Durch Waschen mit kaltem, 90proz. Ethanol erhält man das saubere Produkt in blaßgelben Mikrokristallen. Schmp. 183°C (Lit.<sup>10b</sup>) 184–185°C), Ausb. 31.9 g (88%) (Lit.<sup>10b</sup>) 92%). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.79–1.88 (m, 4H, 2-, 7-H<sub>2</sub>), 2.79–2.84 (m, 4H, 1-, 8-H<sub>2</sub>),

2.87–2.92 (m, 4H, 3-, 6-H<sub>2</sub>), 7.10–7.45 (m, 11H, Ar-H), 8.12 (s, 2H, Bzl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.98 (2 C<sub>sek.</sub>, C-2, -7), 28.13 (2 C<sub>sek.</sub>, C-3, -6), 29.45 (2 C<sub>sek.</sub>, C-1, -8), 126.19 (2 C<sub>tert.</sub>, C<sub>bzl.</sub>), 126.52, 128.04, 129.66 (10 C<sub>tert.</sub>), 131.38 (2 C<sub>quart.</sub>, C-8a, -9a), 135.78 (2 C<sub>quart.</sub>, C-4, -5), 137.53 (C<sub>tert.</sub>, C-9), 138.22 (2 C<sub>quart.</sub>), 150.02 (2 C<sub>quart.</sub>, C-4a, -10a).

**2,3,7,8-Tetrahydro-4,5(1H,6H)-acridindion (10):** Eine Lösung von 9.7 g (27 mmol) **7a** in 400 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird auf –70°C abgekühlt. Durch diese Lösung wird eine Ozon/Sauerstoff-Mischung (Ozon-Generator, 2.5 g O<sub>3</sub>/h) geleitet, bis eine schwach blaue Farbe die Sättigung der Lösung mit Ozon anzeigt. Das überschüssige Ozon wird im Stickstoff-Strom ausgetrieben, die Lösung mit 5 ml (68 mmol) Dimethylsulfid versetzt und 14 h gerührt. Danach werden bei Raumtemp. das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dimethylsulfid i. Vak. entfernt, und der ölige Rückstand wird einer Säulenchromatographie unterzogen. Zunächst wird bei der Reaktion entstandener Benzaldehyd mit Dichlormethan, dann das Produkt mit Dichlormethan/Aceton (10:1) eluiert. Man erhält ein langsam kristallisierendes Öl, welches nach Umkristallisieren aus Toluol als gelber Feststoff anfällt. Schmp. 149°C (Lit.<sup>10b</sup>) 150–151°C), Ausb. 4.3 g (77%) (Lit.<sup>10b</sup>) 69%). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18–2.25 (m, 4H, 2-, 7-H<sub>2</sub>), 2.82 (m, 4H, 1-, 8-H<sub>2</sub>), 3.08 (m, 4H, 3-, 6-H<sub>2</sub>), 7.65 (s, 1H, 9-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.26 (2 C<sub>sek.</sub>, C-2, -7), 29.22 (2 C<sub>sek.</sub>, C-1, -8), 39.78 (2 C<sub>sek.</sub>, C-3, -6), 139.07 (C<sub>tert.</sub>, C-9), 143.83 (2 C<sub>quart.</sub>, C-8a, -9a), 147.42 (2 C<sub>quart.</sub>, C-4a, -10a), 195.57 (2 C<sub>quart.</sub>, C-4, -5).

#### Darstellung der 5,6-Dihydro-1,10-phenanthroline **3a–d**

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 2:** Eine Lösung von 0.74 g (5.0 mmol) Tetrahydrochinolinon **8** in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler unter N<sub>2</sub> auf 160°C erhitzt. Zu der heißen Lösung tropft man während 45 min eine Suspension aus 6 mmol des jeweiligen β-Aminoketon-hydrochlorids **1a–e** und 2 g (26 mmol) Ammoniumacetat in 15 ml Dimethylformamid. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 h bei 160°C belassen, dann läßt man abkühlen und entfernt das Lösungsmittel sowie bei der Reaktion entstandene Essigsäure weitestgehend im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird mit 15 ml Wasser versetzt, mit verd. Natronlauge alkalisiert und viermal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Man wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das Produkt wird aus dem als dunkelbraunes Öl anfallenden Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Dichlormethan/Aceton 10:1) isoliert. Letzte Verunreinigungen lassen sich durch Waschen mit wasserfreiem Petrolether entfernen.

**5,6,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthrolin (3a):** Schmp. 183°C, Ausb. 970 mg (68%), blaßgelbe Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>–1</sup>, 2940, 2925, 2880, 2825, 1765, 1748, 1430, 1415, 1405, 1289, 1230, 1100, 905, 810, 752. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.95 (s, 4H, 8-, 9-H<sub>2</sub>), 2.97 (s, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6, 4.8 Hz, 1H, 3-H), 7.19–7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, 4-H), 8.62 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, 13-H), 8.74 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.39, 27.76, 28.07, 28.14 (4 C<sub>sek.</sub>), 123.02, 126.06 (2 C<sub>tert.</sub>, C-3, -13), 127.08, 127.39, 128.78 (3 C<sub>tert.</sub>), 132.26, 132.68, 133.68, 134.59 (4 C<sub>quart.</sub>, C-7a, -6a, -4a, -9a), 135.41, 135.58 (2 C<sub>tert.</sub>, C-7, -4), 137.69 (C<sub>quart.</sub>, C-13a), 148.96 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 149.98, 151.81, 152.32 (3 C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 285 (22), 284 (100) [M<sup>+</sup>], 283 (46), 281 (17), 268 (6), 142 (8), 141.5 (6).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (284.4) Ber. C 84.84 H 5.67 N 9.85

Gef. C 84.25 H 5.84 N 9.91

**6,8-Dihydro-5H-indeno[3,2-b][1,10]phenanthrolin (3b):** Schmp. 206°C, Ausb. 415 mg (31%), gelbe Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045  $\text{cm}^{-1}$ , 2955, 2920, 2895, 2820, 1600, 1570, 1546, 1445, 1421, 1396, 1294, 1265, 1228, 1180, 1179, 1100, 955, 895, 805, 750, 725, 710. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.95–3.06 (m, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 3.88 (s, 2H, 8-H<sub>2</sub>), 7.23 (dd,  $^3J$  = 7.5, 4.8 Hz, 1H, 3-H), 7.27–7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.53–7.58 (m, 2H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, 7-H), 8.40 (dd,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1H, 12-H), 8.77 (dd,  $^3J$  = 4.8,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.79, 28.12 (2 C<sub>sek.</sub>), 34.39 (C<sub>sek.</sub>, C-8), 122.14, 123.11 (2 C<sub>tert.</sub>, C-12, -3), 124.84, 126.96, 128.38 (3 C<sub>tert.</sub>), 131.88 (C<sub>quart.</sub>, C-6a), 132.32 (C<sub>tert.</sub>, C-7), 133.81 (C<sub>quart.</sub>, C-4a), 135.62 (C<sub>tert.</sub>, C-4), 137.16, 140.92, 143.61 (3 C<sub>quart.</sub>, C-7a, -12a, -8a), 148.93 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 150.56, 152.38 (2 C<sub>quart.</sub>), 160.09 (C<sub>quart.</sub>, C-12b). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 271 (23), 270 (100) [ $\text{M}^+$ ], 269 (33), 268 (18), 267 (5), 241 (3), 135 (8), 134.5 (14), 133 (3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36  
Gef. C 84.49 H 5.08 N 10.43

**5,6-Dihydro-2,3-diphenyl-1,10-phenanthrolin (3d):** Schmp. 162°C, Ausb. 685 mg (41%), blaßgelbe Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3085  $\text{cm}^{-1}$ , 3058, 3025, 2940, 2920, 1570, 1440, 1430, 1412, 1398, 1215, 1022, 902, 790, 764, 750, 700. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.06 (s, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 7.19–7.28 (m, 9H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.58 (dd,  $^3J$  = 7.7,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, 7-H), 7.61 (s, 1H, 4-H), 8.73 (dd,  $^3J$  = 4.8,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, 9-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.14, 27.65 (2 C<sub>sek.</sub>), 123.4 (C<sub>tert.</sub>, C-8), 127.16, 127.48, 127.71, 128.22, 129.51, 130.31 (6 C<sub>tert.</sub>), 132.32, 133.92 (2 C<sub>quart.</sub>), 135.75 (C<sub>tert.</sub>, C-7), 136.07 (C<sub>quart.</sub>, C-3), 138.20 (C<sub>tert.</sub>, C-4), 139.86, 140.26 (2 C<sub>quart.</sub>), 149.10 (C<sub>tert.</sub>, C-9), 150.39, 151.78 (2 C<sub>quart.</sub>), 156.57 (C<sub>quart.</sub>, C-2). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 335 (47), 334 (100), [ $\text{M}^+$ ], 333 (100), 332 (28), 331 (81), 318 (22), 317 (11), 167 (45), 166.5 (24), 165.5 (30), 159 (8), 130 (5), 105 (5), 77 (6), 44 (9).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (334.4) Ber. C 86.20 H 5.42 N 8.38  
Gef. C 86.12 H 5.54 N 8.34

#### Darstellung der 4,5-Diazafluorene 4a–d

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 3:** Eine Lösung von 0.67 g (5.0 mmol) **9** in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler unter  $\text{N}_2$  auf 160°C erhitzt. Man tropft eine Lösung von 6 mmol des jeweiligen  $\beta$ -Aminoketon-hydrochlorids **1a–e** in 10 ml (300 mmol) wasserfreiem Formamid in der Hitze während 45 min zu und hält die Reaktionsmischung nach beendeter Zugabe weitere 3 h auf 160°C. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. weitestgehend entfernt und der Rückstand mit 15 ml Wasser versetzt. Man alkalisiert mit verd. Natronlauge und extrahiert viermal mit je 25 ml Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden gründlich mit Wasser gewaschen mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Die Produkte lassen sich säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Dichlormethan/Aceton 10:1) isolieren.

**6,8-Dihydro-5H-benzo[h]pyrindino[7,6-b]chinolin (4a):** Schmp. 187–190°C (Zers.), Ausb. 540 mg (40%), blaßgelbe Nadeln. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3010  $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 2880, 2820, 1660, 1580, 1535, 1415, 1390, 1280, 1245, 1060, 730. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.96–3.08 (m, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 3.87 (s, 2H, 8-H<sub>2</sub>), 7.23–7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, 7-H), 7.89 (m, 1H, 9-H), 8.73 (dd,  $^3J$  = 7.7,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, 1-H), 8.77 (m, 1H, 11-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.17, 28.94 (2 C<sub>sek.</sub>), 32.01 (C<sub>sek.</sub>, C-8), 122.14, 126.19 (2 C<sub>tert.</sub>, C-10, -1), 127.07, 127.47, 129.06 (3 C<sub>tert.</sub>), 131.78 (C<sub>quart.</sub>, C-6a), 132.56, 132.86 (2 C<sub>tert.</sub>, C-9, -7), 134.67, 136.37, 137.57, 137.97, (4 C<sub>quart.</sub>, C-4a, -7a, -8a, -13b), 149.16 (C<sub>tert.</sub>, C-11), 152.64 (C<sub>quart.</sub>, C-13a), 157.05, 159.19 (2 C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 271

(20), 270 (100) [ $\text{M}^+$ ], 269 (48), 268 (18), 267 (7), 135 (11), 134.5 (14), 134 (4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36  
Gef. C 84.38 H 5.27 N 10.35

**5,7-Dihydroinden[2',1':5,6]pyrido[3,2-g]pyrindin (4b):** Schmp. 225–231°C (Zers.), Ausb. 425 mg (33%), gelbe Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040  $\text{cm}^{-1}$ , 2950, 2920, 2845, 1590, 1548, 1450, 1385, 1280, 1165, 770, 750, 732. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.91 (s, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 3.95 (s, 2H, 5-H<sub>2</sub>), 7.30 (m, 1H, 3-H), 7.43–7.60 (m, 3H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, 4-H), 8.00 (s, 1H, 6-H), 8.42 (m, 1H, 11-H), 8.77 (m, 1H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 32.10, 34.44 (2 C<sub>sek.</sub>, C-5, -7), 112.66, 122.07, 124.92, 127.24, 128.49, 129.30, 132.63 (7 C<sub>tert.</sub>, C-11, -3, -8, -10, -9, -6, -4), 135.88, 136.82, 137.63, 140.81, 143.89 (5 C<sub>quart.</sub>, C-5a, -6a, -4a, -11a, -7a), 149.06 (C<sub>tert.</sub>, C-2), 157.36, 158.91 (2 C<sub>quart.</sub>), 160.44 (C<sub>quart.</sub>, C-11b). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 257 (20), 256 (100) [ $\text{M}^+$ ], 255 (31), 254 (4), 253 (4), 228 (4), 227 (6), 128 (15), 127.5 (4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$  (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.93  
Gef. C 84.28 H 4.75 N 10.97

**2-Methyl-3-phenyl-4,5-diazafluoren (4c):** Schmp. 160°C, Ausb. 190 mg (15%), blaßgelbe Nadeln. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$ , 2995, 2980, 1590, 1565, 1545, 1440, 1400, 1280, 1165, 810, 735, 700. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 2H, 9-H<sub>2</sub>), 7.27 (m, 1H, 7-H), 7.36–7.48 (m, 3H, 3', -5', -4'-H), 7.64 (m, 2H, 2', -6'-H), 7.78 (s, 1H, 1-H), 7.87 (m, 1H, 8-H), 8.71 (m, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.62 (C<sub>prim.</sub>, C-2'), 31.65 (C<sub>sek.</sub>, C-9), 122.00, 127.59 (2 C<sub>tert.</sub>, C-7, -4'), 127.70, 129.37 (4 C<sub>tert.</sub>), 130.11 (C<sub>quart.</sub>, C-2), 132.53, 135.03 (2 C<sub>tert.</sub>, C-8, -1), 135.88, 137.25, 140.56 (3 C<sub>quart.</sub>, C-9a, -8a, -1'), 149.08 (C<sub>tert.</sub>, C-6), 156.30, 158.59, 158.92 (3 C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 259 (8), 258 (43) [ $\text{M}^+$ ], 257 (100), 256 (17), 255 (11), 129 (5), 128.5 (5), 128 (19), 127.5 (4), 127 (4), 77 (7), 63 (6), 51 (8), 39 (9).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (258.3) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.85  
Gef. C 83.62 H 5.44 N 10.94

**2,3-Diphenyl-4,5-diazafluoren (4d):** Schmp. 203–210°C (Zers.), Ausb. 390 mg (24%), ockerfarbene Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3120  $\text{cm}^{-1}$ , 3070, 2980, 2920, 1580, 1410, 1175, 1030, 820, 800, 765, 740, 700. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.96 (s, 2H, 9-H<sub>2</sub>), 7.22–7.34 (9H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, 2', -5'-H, 3-Ph), 7.91 (m, 1H, 8-H), 7.93 (s, 1H, 1-H), 8.77 (m, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 32.01 (C<sub>sek.</sub>, C-9), 122.54 (C<sub>tert.</sub>, C-7), 127.17, 127.62, 128.31, 129.76, 130.54 (10 C<sub>tert.</sub>), 132.86, 135.34 (2 C<sub>tert.</sub>, C-8, -1), 135.50 135.91 (2 C<sub>quart.</sub>), 137.93, 140.22, 140.56 (3 C<sub>quart.</sub>, C-8a, -1', -1''), 157.57, 157.71, 158.83 (3 C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 321 (12), 320 (52) [ $\text{M}^+$ ], 319 (100), 318 (16), 317 (6), 160 (11), 159 (9), 158 (3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (320.4) Ber. C 86.22 H 5.04 N 8.74  
Gef. C 86.25 H 5.05 N 8.70

**5,6,8,9,10,11-Hexahydrobenzo[b][1,10]phenanthrolin (3c):** Die Darstellung erfolgt nach Arbeitsvorschrift 3 unter Einsatz von 590 mg (4.0 mmol) **8** und 960 mg (5.0 mmol) **1c**. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Dichlormethan/Aceton 3:1) als blaßgelbes Öl isoliert, welches nur zögernd kristallisiert und sich an der Luft schnell dunkel färbt. Ausb. 240 mg (25%). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 2860, 2840, 1570, 1550, 1440, 1410, 1275, 1235, 1100, 940, 925, 910, 890, 810, 800, 750, 720. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.81–1.90 (m, 4H, 9-, 10-H<sub>2</sub>), 2.72–2.82 (m, 2H, 8-H<sub>2</sub>), 2.91 (s, 4H, 5-, 6-H<sub>2</sub>), 3.01–3.13 (m, 2H, 11-H<sub>2</sub>), 7.18 (dd,  $^3J$  = 7.6, 4.7 Hz, 1H, 3-H), 7.22 (s, 1H, 7-H), 7.52 (dd,  $^3J$  = 7.6,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, 4-H), 8.68 (dd,  $^3J$  = 4.7,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  = 22.72, 23.23, 27.10, 27.78 (4  $C_{\text{sek.}}$ ), 28.81, 32.67 (2  $C_{\text{sek.}}$ , C-8, -11), 122.94 ( $C_{\text{tert.}}$ , C-3), 131.00, 132.69 (2  $C_{\text{quart.}}$ ), 133.49 ( $C_{\text{quart.}}$ , C-4a), 135.67, 136.45 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-4, -7), 148.95 ( $C_{\text{quart.}}$ , C-12b), 148.98 ( $C_{\text{tert.}}$ , C-2), 152.11, 156.70 (2  $C_{\text{quart.}}$ , C-12a, -11a). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 237 (16), 236 (100) [ $M^+$ ], 235 (43), 221 (8), 208 (24), 207 (16), 181 (6), 167 (6).

$C_{16}H_{16}N_2$  (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.85  
Gef. C 81.28 H 6.84 N 11.88

**14-(Formylamino)-5,6,8,9,11,12,13,14-octahydrobenzo[b]naphtho[2,1-j][1,10]phenanthrolin (12):** Die Darstellung erfolgt nach Arbeitsvorschrift 3 unter Einsatz von 540 mg (2.5 mmol) **10** und 1.8 g (7.5 mmol) **1a**. Nach Entfernen des Dimethylformamids kristallisiert die Verbindung aus. Sie wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Schmp.: ab 235°C Zersetzung, Ausb. 160 mg (17%), sandfarbene Kristalle. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3225  $\text{cm}^{-1}$ , 3190, 3020, 2925, 2890, 2830, 1665 (C=O), 1600, 1525, 1430, 1375, 1232, 950, 910, 755, 735, 720, 710. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.68–1.73 (m, 1H, 13- $\text{H}_2$ ), 1.9–2.1 (m, 2H, 12- $\text{H}_2$ ), 2.69–2.74 (m, 1H, 13- $\text{H}_2$ ), 2.89–2.93 (m, 2H, 11- $\text{H}_2$ ), 2.99–3.05 (m, 8H, 5-, 6-, 8-, 9- $\text{H}_2$ ), 4.02 (s, 1H, -NH), 5.00–5.05 (m, 1H, 14-H), 7.25–7.51 (m, 5H, Ar-H), 8.37 (d,  $J$  = 1.1 Hz, 1H, -CHO), 8.44 (mc, 1H, 1-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.29, 27.19, 27.44, 28.16, 29.49 (7  $C_{\text{sek.}}$ ), 51.14 ( $C_{\text{tert.}}$ , C-14), 125.58, 127.39, 127.48, 129.29 (4  $C_{\text{tert.}}$ ), 132.95, 133.08, 133.22 (4  $C_{\text{quart.}}$ ), 134.16 ( $C_{\text{quart.}}$ , C-4a), 136.18, 137.01 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-7, -10), 138.27 ( $C_{\text{quart.}}$ , C-16b), 148.76, 149.78, 151.95, 153.61 (4  $C_{\text{quart.}}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 382 (6), 381 (19) [ $M^+$ ], 380 (3), 353 (15), 352 (29), 339 (26), 338 (100), 337 (56), 336 (17), 335 (23), 325 (9), 324 (17), 323 (12), 298 (15), 297 (10).

$C_{25}H_{23}N_3O$  (381.5) Ber. C 78.71 H 6.08 N 11.02  
Gef. C 78.65 H 6.05 N 11.08

#### Darstellung der Terpyridine **3e** und **4e**<sup>15)</sup>

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 4:** 6 mmol des jeweiligen Ketons **8** bzw. **9** werden zusammen mit 0.3 g (3 mmol) Dimethylmethylenammoniumchlorid und 1.54 g (20 mmol) Ammoniumacetat in 20 ml wasserfreiem Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt ( $\text{N}_2$ -Schutz). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung mit konz. Ammoniaklösung auf pH = 12 eingestellt und viermal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser neutral und trocknet mit Natriumsulfat. Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ergibt ein dunkles Öl, aus dem die Terpyridine **3e** und **4e** mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Aceton 3:1) erhalten werden.

**5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (3e);** Schmp. 237°C (Lit.<sup>10b)</sup> 237–238°C), Ausb. 360 mg (42%) (Lit.<sup>10b)</sup> 31%). —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.02 (s, 8H, 5-, 6-, 8-, 9- $\text{H}_2$ ), 7.17–7.32 (m, 2H, 3-, 11-H), 7.44 (s, 1H, 7-H), 7.53–7.65 (m, 2H, 4-, 10-H), 8.68–8.76 (m, 2H, 2-, 12-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.27, 27.43 (2  $C_{\text{sek.}}$ ), 123.61 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-3, -11), 133.66 (2  $C_{\text{quart.}}$ , C-4a, -9a), 134.22 (2  $C_{\text{quart.}}$ , C-6a, -7a), 135.61 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-4,

-10), 136.12 ( $C_{\text{tert.}}$ , C-7), 148.35 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-2, -12), 150.26, 151.72 (4  $C_{\text{quart.}}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (19), 285 (100) [ $M^+$ ], 284 (23), 283 (8), 282 (10), 142.5 (9), 142 (9).

**5,7-Dihydropyrido[3,2-g:5,6-g']bispyrindin (4e):** Schmp. 229°C, Ausb. 370 mg (48%). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050  $\text{cm}^{-1}$ , 2930, 1720, 1655, 1585, 1550, 1420, 1390, 1290, 1180, 1170, 805, 785, 730. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 3.92 (s, 4H, 5-, 7- $\text{H}_2$ ), 7.26–7.42 (m, 2H, 3-, 9-H), 7.88–7.98 (m, 2H, 4-, 8-H), 8.08 (s, 1H, 6-H), 8.72–8.78 (m, 2H, 2-, 10-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 35.21 (2  $C_{\text{sek.}}$ , C-5, -7), 122.85 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-3, -9), 130.29 ( $C_{\text{tert.}}$ , C-6), 133.37 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-4, -8), 137.81, 138.17 (4  $C_{\text{quart.}}$ ), 148.84 (2  $C_{\text{tert.}}$ , C-2, -10), 158.25 (4  $C_{\text{quart.}}$ , C-11a, -11b, -12a, -12b). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (21), 257 (100) [ $M^+$ ], 256 (46), 255 (8), 229 (7), 44 (8).

$C_{17}H_{11}N_3$  (257.3) Ber. C 79.36 H 4.31 N 16.33  
Gef. C 79.43 H 4.26 N 16.31

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 5166-71-2 / **1b:** 16931-84-3 / **1c:** 42036-65-7 / **1d:** 5400-92-0 / **1e:** 25287-79-0 / **3a:** 129286-83-5 / **3b:** 129286-86-8 / **3c:** 129286-91-5 / **3d:** 129286-87-9 / **3e:** 96413-21-7 / **4a:** 129286-84-6 / **4b:** 129286-88-0 / **4c:** 129286-89-1 / **4d:** 129286-90-4 / **4e:** 129286-92-6 / **5:** 10500-57-9 / **5a:** 28707-60-0 / **6:** 533-37-9 / **6a:** 74701-35-2 / **7:** 1658-08-8 / **7a:** 32462-10-5 / **8:** 56826-69-8 / **9:** 31170-78-2 / **10:** 63371-62-0 / **12:** 129286-85-7 / Dimethylmethylenammoniumchlorid: 30354-18-8 / 3,4-Dihydro-1(2H)-naphthalinon: 529-34-0 / 1-Indanon: 83-33-0 / Cyclohexanon: 108-94-1 / 1-Phenyl-1-propanon: 93-55-0 / 1,2-Diphenylathanon: 451-40-1

- H. A. Staab, R. Saupe, *Angew. Chem.* **100** (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 865.
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
- U. Lünig, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367.
- J.E.B. Ransohoff, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6179; T. W. Bell, A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8109.
- N. Risch, A. Esser, *Synthesis* **1988**, 337.
- M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703.
- N. S. Gill, K. B. James, F. Lions, K. T. Potts, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4923.
- H. J. Klein, R. Troschütz, H. J. Roth, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **318** (1985) 353.
- H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem.* **93** (1981) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 762.
- <sup>a)</sup> R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Cantu, R. Mahadevan, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2208. — <sup>10b)</sup> R. P. Thummel, Y. Jahng, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2407.
- G. Kinast, L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **88** (1976) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 239.
- L.-F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- A. L. Morrison, H. Ritterknecht, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1510.
- J. J. Denton, R. J. Turner, W. B. Neier, V. A. Lawson, H. P. Schedl, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2048.
- A. Esser, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1989.

[236/90]