

LICHTINDUZIERTES SYNTHESE VON 2,3-DIHYDROPYRROLO[2,3-b]CHINOLINEN UND CARBOSTYRILEN

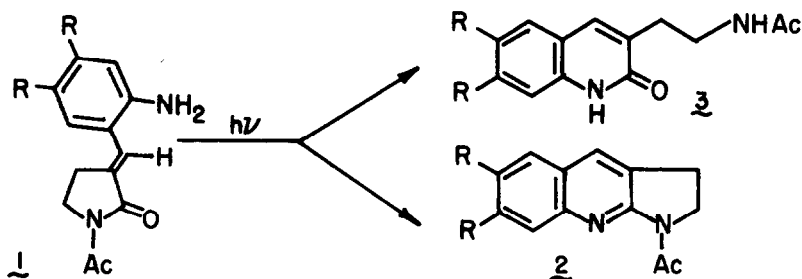
AUS 1-ACETYL-TRANS-3-(2-AMINO BENZYLIDEN)-PYRROLIDONEN-(2)¹

Hans Zimmer, David C. Armbruster, S. P. Kharidia und D. C. Lankin

Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, U.S.A.

(Received in Germany 18 August 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

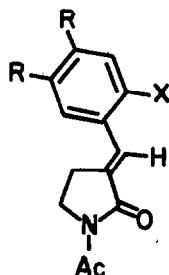
Kürzlich zeigten wir, dass α -Hydroxybenzyliden- γ -butyrolactone¹ und α -Aminobenzyliden- γ -butyrolactone² in die entsprechenden 3-(2-Hydroxyäthyl)cumarine bzw. eine Mischung von 3-(2-Hydroxyäthyl)carbostryle und 2,3-Dihydrofuro[2,3-b]chinoline durch Licht umgewandelt werden. In dieser Mitteilung wird gezeigt, dass trans-1-Acetyl-3-aminobenzyliden-pyrrolidone-(2) (1) durch Licht analog den Lactonen in das bisher nicht beschriebene System des 2,3-Dihydropyrrolo[2,3-b]chinolins (2) sowie 3-(2-Acetylaminäthyl)carbostryle (3) überführt werden:



Die für unsere Reaktion als Ausgangsmaterialien benötigten trans-Lactame 1 wurden durch Nitrierung der entsprechenden trans-1-Acetyl-3-benzyliden-pyrrolidinone-(2)³ und nachfolgende Reduzierung erhalten. Die Umlagerung tritt beim Bestrahlen der alkoholischen Lösung von (1) mit einem Hg-Hochdruckbrenner¹ unter Argon ein. Die in 1-Stellung nicht acetylierten Analoga von 1 reagieren unter diesen Bedingungen nicht zu den erwähnten Photoprodukten (2) und (3), sondern man beobachtet nach trans - cis Isomerisierung der substituierten Methylengruppierung eine völlige Zersetzung (sogar unter Zerstörung des aromatischen Systems) der eingesetzten Verbindungen zu nicht identifizierten Harzen.

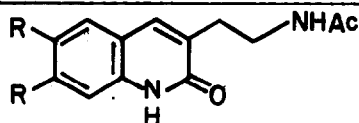
Die Photoreaktion, die UV-spektroskopisch verfolgt wird, ist beendet, wenn eine Abweichung von den isosbestischen Punkten der beobachteten Kurvenscharen eintritt.⁴ Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurden durch Analyse sowie durch UV- und NMR-Spektren gesichert. Die Daten der synthetisierten Verbindungen sind in Tabellen 1, 2, und 3 zusammengefasst.

Tabelle I



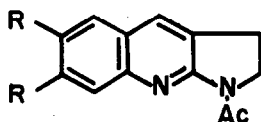
X	R	R	Brutto Formel	%C		%H		%N		Schmp.	Ausbeuten
				Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
-NO ₂	-OCH ₃	-OCH ₃	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₆	56.25	55.81	5.04	5.28	8.75	8.81	180-181°	88 ^c
-NH ₂	-OCH ₃	-OCH ₃	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	62.05	62.24	6.25	6.23	9.62	9.65	229-230°	67 ^a
-NO ₂	-O-CH ₂ -O		C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₆	55.26	55.10	3.98	3.78	-	-	173-174°	86 ^d
-NH ₂	-O-CH ₂ -O		C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	61.31	61.27	5.5	5.26	10.21	10.40	210-211°	81 ^b

Tabelle II



R	R	Brutto Formel	%C		%H		%N		Schmp.	Ausbeuten
			Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
-OCH ₃	-OCH ₃	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	62.05	61.78	6.25	6.17	9.65	9.60	247-248°	54 ^e
-O-CH ₂ -O-		C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	61.31	61.64	5.5	5.07	10.21	10.24	290-292°	56 ^e

Tabelle III



R	R	Brutto Formel	%C		%H		%N		Schmp.	Ausbeuten
			Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
-OCH ₃	-OCH ₃	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃	66.16	66.02	5.92	6.00	10.29	10.22	204-206°	46 ^c
-O-CH ₂ -O		C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃	65.62	65.97	4.72	4.36	10.93	10.86	227-228°	44 ^c

^a from EtOAc; ^b from MeOH; ^c from 95% EtOH; ^d from CH₃OH/EtOAc; ^e acetone

Literatur-Verzeichnis

- (1) XXIV Mitteilung über substituierte γ -Lactone. XXIII. Mitteilung: Hans Zimmer et al., *Tetrahedron Letters* 52, 5435 (1968).
- (2) Hans Zimmer, *Angew. Chem.* 73, 149 (1961).
- (3) Hans Zimmer, David Armbruster und I. J. Trauth, *J. Heterocyclic Chem.* 2, 171 (1965).
- (4) Hans Zimmer, F. Haupter, J. Rothe, W. E. J. Schrof und R. Walter, *Z. Naturforsch.*, 18b, 165 (1963).

Diese Arbeit wurde finanziell durch NIH Grant GM-08797 und PHS Grant 1-P10-ES00159-03 unterstützt.