Enhydrazine, XXV [1]

Einige Derivate des 1-Dimethylamino-2(1H)-chinolinons

Enehydrazines, XXV [1]

Some Derivatives of 1-Dimethylamino-2(1 H)-quinolinone

Ulrich Wolf, Wolfgang Sucrow und Hans-Jürgen Vetter

Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn

Z. Naturforsch. 34b, 102-106 (1979); eingegangen am 7. September 1978

 $1-Dimethylamino-7,8-dihydro-2,5(1\,H,6\,H)-quinolinedione,\ 1-Dimethylamino-2(1\,H)-quinolinone,\ 4-Oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1\,H-indole-2-carboxylate$

Reaction of the N,N-dimethyl enchydrazines 1a-c with acetylene carboxylates gives the 1-dimethylamino-7,8-dihydro-2,5(1H,6H)-quinolinediones 5a and 6a-c together with some by-products of the enchydrazine (2a, 3a, 4a) and 4.5.6.7-tetrahydro-1H-indol-4-one type (7a-c). Compounds 6b and 6c have been degraded to the fully aromatic 1-dimethylamino-2(1H)-quinolinones 12b and 12c.

Die carbonyl-stabilisierten, kristallinen Enhydrazine 1a [2], b und c [2] lassen sich leicht aus den 1.3-Cyclohexandionen und N.N-Dimethylhydrazin erhalten. Die charakteristischen Olefin-Singuletts bei $\delta=5.6$ ppm, die NH-Banden im IR-Spektrum und die anderen spektroskopischen Daten der Produkte beweisen, daß sie nicht als Hydrazone [2] vorliegen.

Wir haben nun 1a mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 2a, 3a, 4a und 5a umgesetzt, sowie 1a, b und e mit Propiolsäure-methylester zu den Produkten 6a-c und 7a-c.

In siedendem Ethanol erhält man aus 1a mit Acetylendicarbonsäuredimethylester das vinyloge Enhydrazin 2a und 1-Dimethylamino-7.8-dihydro-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Sucrow, Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn, Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn.

2.5(1 H.6 H)-chinolindion (5a), in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bilden sich zusätzlich die N-Addukte 3a und 4a. Keines der Enhydrazine 2a, 3a und 4a kann jedoch Vorläufer von 5a sein, da sie beim Erhitzen in Ethanol nicht in 5a übergehen.

Bei der Bildung von 2a ist 1a in 2-Position substituiert worden, denn das für Enhydrazine typische 2-H bei $\delta = 5.6$ ppm fehlt, und die NH-Gruppe ist erhalten geblieben. Die Lage des neuen Olefin-Protons bei $\delta = 6.5$ ppm ist mit der (Z)-Konfiguration der Seitenkette vereinbar, und wir vermuten, daß sich 5a durch Cyclisierung des (E)-Isomeren von 2a bildet, während die stabile (Z)-Form eine für die Cyclisierung ungeeignete Konfiguration besitzt. Das Olefin-Proton bei 6,5 ppm zeigt als Dublett eine ungewöhnliche Fernkopplung $^6J=$ 1,8 Hz mit einem der CH₂-4-Protonen. Beim Einstrahlen auf deren Multiplett bei 3,0 ppm fällt es zu einem Singulett zusammen. Eine derartige Kopplung wäre beim (E)-Isomeren schwerer vorstellbar, da dieses aus sterischen Gründen die Doppelbindungen in der s-trans-Konformation nicht planar anordnen kann.

Die Verbindungen 3a und 4a zeigen beide ein 2-H-Signal bei ca. 5,6 ppm und kein NH. Das tiefer liegende NMR-Signal des olefinischen Protons in der Seitenkette bei $\delta=6,9$ ppm weist 4a als (Z)-konfiguriert aus, das Isomere 3a besitzt demnach die (E)-Konfiguration.

Die Verbindungen 5a und 6a-c sowie die unten beschriebenen Folgeprodukte 10b, c, 11b, c und 12b, c gehören zur Reihe der 1-Dimethylamino-2(1H)-chinolinone, von denen unseres Wissens nur das 1-Dimethylamino-4-methyl-2(1H)-chinolinon [3] beschrieben ist. Im NMR-Spektrum von $\bf 5a$ treten nur Singuletts auf, z.B. bei $\delta = 2,35$ ppm für das CH₂-6 und bei $\bf 6,35$ ppm für das $\bf 3$ -H. Die Singuletts für das N(CH₃)₂ und das CH₂-8 fallen bei $\bf 3,00$ ppm zusammen. Am Kalottenmodell von $\bf 5a$ erkennt man, daß sich die Estergruppe aus sterischen Gründen nicht mit der Carbonylgruppe planar zum Pyridonring einstellen kann. Wohl deshalb ist das $\bf 3$ -H nicht zu tieferem Feld als in den Analogen $\bf 6a$ -c verschoben, die Estercarbonyl-Bande behält die hohe Frequenz von $\bf 1745$ cm⁻¹ und die UV-Spektren von $\bf 5a$ und $\bf 6a$ -c sind sehr ähnlich.

Die aus 1a–c und Propiolsäure-methylester in Ethanol erhaltenen 1-Dimethylamino-7.8-dihydro-2.5(1 H.6 H)-chinolindione gleichen 5a im NMR-Spektrum, zusätzlich zum 3-H bei ca. 6,4 ppm tritt das 4-H bei ca. 7,9 ppm auf, beide als Dubletts mit einer Kopplungskonstanten $J_{3,4}=9,5$ Hz. Ähnliche Kopplungskonstanten [4] und UV-Spektren [5] werden auch bei anderen 7.8-Dihydro-2.5(1 H.6 H)-chinolindionen beobachtet.

Daneben bilden sich die 4.5.6.7-Tetrahydro-1 H-indol-4-one 7a-c, deren genaue Struktur nicht leicht zu ermitteln war, da die chemische Verschiebung des 2- und 3-H in 1-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-1 H-indol-4-on nahezu gleich ist. Die Lage des Pyrrol-Protons bei $\delta=7.25$ ppm gestattet daher keine sichere Entscheidung über die Position der Estergruppe. Deshalb haben wir aus dem früher von uns beschriebenen [6], isomeren Enhydrazin 8 mit Brenztraubensäure-methylester in einer Fischeranalogen Ringschlußreaktion das N-Methylderivat 9 hergestellt, das auch aus 7c durch Methylierung erhalten wird.

Die IR- und NMR-Spektren von 9 sind mit denen des N-Methylderivates von 7c identisch (das 3H-Pyrrolproton zeigt eine chemische Verschiebung von 7,33 ppm). Somit können die 4.5.6.7-Tetrahydro-1 H-indol-4-one nicht in einer Fischer-analogen Reaktion entstanden sein. Während 7b und 7c nicht bekannt waren, ist 7a in der Literatur beschrieben [7]. Jedoch liegt der angegebene Schmelzpunkt von 7a (172–175 °C) [7] um 8 °C höher als der von uns mit 165–166 °C bestimmte.

In einer dreistufigen Reaktion gelingt, ausgehend von 6b und 6c, die Darstellung der vollaromatischen 1-Dimethylamino-2(1 H)-chinolinone 12b und 12c.

Reduktion von 6b und 6c mit Natriumboranat führt in guter Ausbeute zu den Carbinolen 10b und 10c, die sowohl durch ihre OH-Valenzschwingung

bei $3410~\rm cm^{-1}$ als auch durch das Triplett des 5-H bei $\delta=4,6$ ppm eindeutig bestimmt sind. Dehydratisierung von 10b und 10c durch Erhitzen in Methanol/Schwefelsäure führt zu den Dihydroprodukten 11b und 11c mit den neuen Signalen für das 5- und 6-H bei ca. 6,1 bzw. 5,6 ppm und der Kopplungskonstanten $J_{5,6}=9$ Hz. Die Dehydrierung von 11b und 11c mit Palladium/Kohle führt schließlich zu den 1-Dimethylamino- $2(1~\rm H)$ -chinolinonen 12b und 12c.

Der aromatische Charakter dieser Verbindungen geht klar aus den NMR-Spektren hervor. Während die Kopplungskonstante im heterocyclischen Teil $J_{3,4}$ unverändert 9,5 Hz beträgt, zeigt der carbocyclische Teil die für aromatische Systeme typischen Kopplungskonstanten, z.B. in $12\,\mathrm{c}$ $J_{5,6} = J_{7,8} = 8,0$ Hz und $J_{6,7} = 7,0$ Hz. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale entsprechen jenen des 4-Methylderivats von Kaneko et al. [3].

Experimenteller Teil

IR: Perkin Elmer 177, KBr. UV: Varian Techtron UV-VIS 635 M, Methanol Uvasol. NMR: Varian EM 390, CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ in ppm. MS: Varian MAT 311 A. Schmelzpunkte: Büchi SMP 20. DC: Merck, Alufolie Kieselgel 60 F 254, Laufmittel, auch für Säulenchromatographie, Petrolether: Benzol: Essigester: Methylenchlorid 1:2:2:5.

3-(2.2-Dimethylhydrazino)-5-methyl-2-cyclohexen-1-on (1b)

Die Lösung von 12,6 g 5-Methyl-cyclohexan-1.3-dion und 6,0 g N.N-Dimethylhydrazin in 100 ml Benzol wurde mit 0.3 ml Eisessig versetzt und 1 h am Wasserabscheider erhitzt, i. Vak. eingedampft, farblose Kristalle aus Essigester, 15,4 g (92%), Schmp. 165 °C. IR: 3200, 1585 cm⁻¹. UV: 290 nm ($\varepsilon = 32\,900$). NMR: CCH₃ d $\delta = 1,07$; CH₂-4, CH-5, CH₂-6 m 1,95–2,60; N(CH₃)₂ s 2,50; 2-H s 5,57; NH (breit) 6,43 ppm. MS: m/e = 168 (M⁺, $100\,\%$); 126 (92); 97(46); 84 (92).

 $C_9H_{16}N_2O$ (168,2)

Ber. C 64,25 H 9,59 N 16,65, Gef. C 64,18 H 9,47 N 16,64. 3-(2.2-Dimethylhydrazino)-5.5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (1 a)

Darstellung wie bei 1b, 8,50 g (93%), Schmp. 161–162 °C (Lit. [2] Schmp. 162–163 °C). IR: 3200, 1580 cm⁻¹. UV: 292 nm (ε = 38700). NMR: C(CH₃)₂ s δ = 1,08; CH₂-4, CH₂-6 s 2,20 (4H); N(CH₃)₂ s 2,55; 2-H s 5,60; NH (breit) 7,40 ppm.

3-(2.2-Dimethylhydrazino)-2-cyclohexen-1-on (1c)

Darstellung wie bei 1b, 6,50 g (84%), Schmp. 141–142 °C (Lit. [2] Schmp. 142–143 °C). IR: 3200, 1590 cm⁻¹. UV: 291 nm (ε = 39400). NMR: CH₂-5 m δ = 1,80–2,20; CH₂-4, CH₂-6 q 2,30; N(CH₃)₂ s 2,50; 2-H s 5,60; NH (breit) 7,52 ppm.

Umsetzung von 1a mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Ethanol

Die Lösung von 1,10 g ${\bf 1a}$ in 10 ml Ethanol wurde mit 0,86 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt, 24 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte zuerst ${\bf 2a}$ und dann ${\bf 5a}$.

[2-(1-(Z)-Dimethoxycarbonylethenyl)-3-(2.2-dimethylhydrazino)]-5.5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on $(2\mathbf{a})$

DC: $R_f=0,40$. Aus Benzin gelbe Kristalle: 0,47 g (24%), Schmp. 93 °C. IR: 3170, 1720, 1645 cm⁻¹. UV: 368 (breit) 296, 224 nm ($\varepsilon=7100,12900,9000$). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1,05,$ s 1,10; CH₂-6 m 2,10, N(CH₃)₂ s 2,57; CH₂-4 m 3,00; OCH₃ s 3,65, s 3,75; 2'-H d 6,53 (J=1,8 Hz); NH (breit) 10,60 ppm. MS: m/e=324 (M⁺, 93%); 292 (100); 265 (50); 248 (61); 221 (53).

 $C_{16}H_{24}N_2O_5$ (324,4)

Ber. C 59,24 H 7,46 N 8,64, Gef. C 58,95 H 7,50 N 8,46.

1-Dimethylamino-7.7-dimethyl-2.5(1H.6H)-dioxo-7.8-dihydrochinolin-4-carbonsäure-methylester (5 a)

DC: $R_f=0.25$. Aus Benzin farblose Kristalle: 0,49 g (28%), Schmp. 173 °C. IR: 1745, 1660 cm⁻¹. UV: 284, 207 nm ($\varepsilon=14\,200,10\,000$). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1.13$; CH₂-6 s 2,35; CH₂-8, N(CH₃)₂ s 3,00 (5 H); OCH₃ s 3,87; 3-H s 6,35 ppm. MS: m/e=292 (M⁺, 3%); 261 (23); 249 (100); 218 (25).

 $C_{15}H_{20}N_2O_4$ (292,3)

Ber. C 61,63 H 6,90 N 9,58, Gef. C 61,71 H 6,80 N 9,56.

Umsetzung von la mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in THF

Die Lösung von 1,10 g 1a und 0,85 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml THF wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wie oben aufgearbeitet. Man eluierte 2a (0,31 g, 16%) und 5a (0,35 g, 20%) und anschließend 3a und 4a.

3-[(1-(E)-Dimethoxycarbonylethenyl-2.2-dimethyl)-hydrazino]-5.5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (3 a)

DC: $R_f=0.13$. Aus Benzin gelbe Kristalle, 0,23 g (12%), Schmp. 86 °C. IR: 1740, 1715 cm⁻¹. UV: 343, 283, 205 nm ($\varepsilon=12500$, 11800, 6500). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1.10$; CH₂-6 s 2,23; CH₂-4 s 2,37; N(CH₃)₂ s 2,73; OCH₃ s 3,73, s 3,83; 2'-H s 5,47; 2-H s 5,70 ppm.

 $C_{16}H_{24}N_2O_5$ (324,4)

Ber. C 59,24 H 7,46 N 8,64, Gef. C 59,09 H 7,51 N 8,57.

3-[(1-(Z)-Dimethoxycarbonylethenyl-2.2-dimethyl)-hydrazino]-5.5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (4 a)

DC: $R_{\it f}=0.05$. Gelbes Öl: 0,43 g (22%), Sdp. 143–144 °C/0,1 Torr. IR: 1740, 1640 cm⁻¹. UV: 326 (Plateau), 290 nm ($\varepsilon=2400$; 27800). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1.07$; CH₂-6, CH₂-4 m 2,20; N(CH₃)₂ s 2,57; OCH₃ s 3,70, s 3,82; 2-H s 5,58; 2'-H s 6,87. MS: m/e=324 (M⁺, 24%); 284 (29); 265 (12); 225 (74); 193 (100).

 $C_{16}H_{24}N_2O_5$ (324,4)

Ber. C 59,24 H 7,46 N 8,64, Gef. C 59,01 H 7,24 N 8,45.

Umsetzung von 1a mit Propiolsäure-methylester in Ethanol

Die Lösung von 3,64 g 1a in 20 ml Ethanol wurde mit 1,68 g Propiolsäure-methylester versetzt, 15 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte erst 6a, danach 7a.

1-Dimethylamino-7.7-dimethyl-7.8-dihydro-2.5(1H.6H)-chinolindion (6 a)

DC: $R_f=0.30$. Aus Benzin farblose Kristalle: 0,82 g (18%), Schmp. 161–162 °C. IR: 1690, 1650 cm⁻¹. UV: 284, 207 nm ($\varepsilon=18400, 9400$). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1.13$; CH₂-6 s 2,35; CH₂-8 s 2,98; N(CH₃)₂ s 3,03; 3-H d 6,42; 4-H d 7,90 ppm ($J_{3,4}=9.5$ Hz). MS: m/e=234 (M+, 4%); 191 (57); 163 (27); 135 (100); 118 (17).

 $C_{13}H_{18}N_2O_2$ (234,3)

Ber. C 66,64 H 7,74 N 11,96, Gef. C 66,51 H 7,78 N 11,93.

6.6-Dimethyl-4-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indol-2-carbonsäuremethylester (7 a)

DC: $R_f=0.25$. Aus Benzin farblose Kristalle: 0,44 g (10%), Schmp. 165–166 °C. IR: 3270, 1690, 1655 cm⁻¹. UV: 285, 248, 228 nm ($\varepsilon=15400, 11700, 18000$). NMR: C(CH₃)₂ s $\delta=1.13$; CH₂-5 s 2,40; CH₂-7 s 2,75; OCH₃ s 3,88; 2-H d 7,25 ($J_{1,3}=2.3$ Hz); NH d (breit) 10,0 ppm. MS: m/e=221 (M+, 56%); 165 (100); 133 (51).

 $C_{12}H_{15}NO_3$ (221,3)

Ber. C 65,14 H 6,83 N 6,33, Gef. C 64,76 H 6,72 N 6,38. Umsetzung von 1b mit Propiolsäure-methylester

Die Lösung von 1,34 g 1 b und 0,67 g Propiolsäuremethylester in 10 ml Ethanol wurde 10 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte erst 6 b, danach 7 b.

1-Dimethylamino-7-methyl-7.8-dihydro-2.5(1H.6H)-chinolindion (6b)

DC: $R_f=0.30$. Aus Benzin farblose Kristalle: 0,52 g (30%), Schmp. 100 °C. IR: 1675 cm⁻¹. UV: 282, 207 nm ($\varepsilon=18900, 9200$). NMR: C–CH₃ d $\delta=1,13$; CH₂-6, CH₂-8, CH-7 m 2,20–2,80; N(CH₃)₂ s 3,00, s 3,02, 3-H d 6,42; 4-H d 7,90 ($J_{3,4}=9.5$ Hz). MS: m/e=220 (M+, 100%); 205(15); 145(20); 117(95).

 $C_{12}H_{16}N_2O_2$ (220,3)

Ber. C 65,43 H 7,32 N 12,72, Gef. C 65,46 H 7,31 N 13,07.

6-Methyl-4-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indol-2-carbonsäure-methylester (7 b)

DC: $R_f=0.25$. Aus Benzin farblose Kristalle. 0,25 g (15%), Schmp. 188 °C. IR: 3280, 1708, 1660 cm⁻¹. UV: 284, 247, 219 nm ($\varepsilon=14800, 10800, 16800$). NMR: CCH₃ d $\delta=1,15$; CH₂-5, CH-6, CH₂-7 m 2,20–3,20; OCH₃ s 3,90, 2-H d 7,25 ($J_{1,3}=2,3$ Hz); NH (breit) 10,15 ppm. MS: m/e=207 (M+, 27%); 165 (45); 162 (48); 159 (100). $C_{11}H_{13}NO_3$ (207,2)

Ber. C 63,76 H 6,32 N 6,76, Gef. C 64,01 H 6,35 N 6,39.

Umsetzung von 1 c mit Propiolsäure-methylester

Die Lösung von 1,23 g $1\,e$ und 0,67 g Propiolsäuremethylester in 10 ml Ethanol wurde 8 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte erst $6\,e$ und danach $7\,e$.

1-Dimethylamino-7.8-dihydro-2.5(1H.6H)-chinolindion (6 c)

DC: $R_f=0.30$. Aus Benzin farblose Kristalle. 0,35 g (21%), Schmp. 129 °C. IR: 1650–1680 cm⁻¹. UV: 281, 206 nm ($\varepsilon=17300, 8600$). NMR: CH₂-7 m $\delta=2.15$; CH₂-6 m 2,45; N(CH₃)₂ s 3,00; CH₂-8 m 3,10; 3-H d 6,42; 4-H d 7,90 ppm ($J_{3,4}=9.5$ Hz). MS: m/e=206 (M+, 10%); 165 (53); 162 (42); 146 (100).

 $C_{11}H_{14}N_2O_2$ (206,3)

Ber. C 64,06 H 6,84 N 13,58, Gef. C 64,62 H 7,11 N 13,31.

$4\text{-}Oxo\text{-}4\text{-}5.6\text{.}7\text{-}tetrahydro\text{-}1H\text{-}indol\text{-}2\text{-}carbons\"{a}ure-methylester} \ (7\ c)$

DC: $R_f=0.25$. Aus Benzin farblose Kristalle: 0,20 g (13%), Schmp. 179 °C. IR: 3180, 1715, 1645 cm⁻¹. UV: 284, 246, 227 nm ($\varepsilon=18\,500,13\,100,$

21300). NMR: CH₂-5, CH₂-6, CH₂-7 m δ = 2,10–3,10; OCH₃ s 3,87, 2-H d 7,21 ($J_{1,3}$ = 2,3 Hz); NH (breit) 10,40 ppm. MS: m/e = 193 (M⁺, 95%); 165 (100); 137 (76); 133 (82); 100 (32).

 $C_{10}H_{11}NO_3$ (193,2)

Ber. C 62,17 H 5,74 N 7,25, Gef. C 61,93 H 5.61 N 6,97.

Methylierung von 7 c

Man erwärmte 0,064 g mit Petrolether gewaschenes Natriumhydrid 1 h in 2 ml DMSO unter Stickstoff auf 80 °C, gab nach dem Abkühlen 0,077 g 7 e in 2 ml DMSO zu, rührte 3 h bei Raumtemperatur, fügte dann 0,2 g Methyliodid in 2 ml DMSO hinzu und rührte weitere 24 h bei Raumtemperatur. Mit $\mathrm{CH_2Cl_2}$ und Wasser wurde aufgearbeitet und die organische Phase an Kieselgel chromatographiert. Aus Petrolether erhielt man 0,021 g (26%), Schmp.: 93–95 °C. Spektren wie unter 9.

1-Methyl-4-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indol-2-carbonsäure-methylester (9)

Die Lösung von 0,61 g 8 und 0,61 g Brenztraubensäuremethylester in 20 ml Toluol wurde mit 0,5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h am Wasserabscheider erhitzt, i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit CH₂Cl₂ und Wasser aufgenommen und die organische Phase an Kieselgel chromatographiert. Aus Petrolether erhielt man 0,20 g (25%), Schmp. 94–95 °C. IR: 1723, 1660 cm⁻¹; UV: 283, 245, 226 nm (ε = 9700, 8400, 15900); NMR: CH₂-6 q δ = 2,20; CH₂-5 t 2,50; CH₂-7 t 2,78; N-CH₃ s 3,82; OCH₃ s 3,85; 3-H s 7,33 ppm. MS: m/e = 207 (M+, 89%); 179 (100); 151 (86); 92 (58).

 $C_{11}H_{13}NO_3$ (207,2)

Ber. C 63,76 H 6,32 N 6,76, Gef. C 63,67 H 6,30 N 6,81.

1-Dimethylamino-5-hydroxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-2(1H)-chinolinon (10b)

Man versetzte die Lösung von 0,22 g 6 b in 30 ml Ethanol/Wasser (1:1) portionsweise mit 0,05 g Natriumborhydrid, kochte 1 h unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ein, nahm mit Wasser und Methylenchlorid auf und dampfte die organische Phase ein. Das Rohprodukt wurde bei 0,1 Torr/120 °C (Bad) in ein Kugelrohr destilliert, aus Benzin 0,17 g (77%) 10b, Schmp. 123 °C. IR: 3410, 1655 cm⁻¹. UV: 313, 235, 205 nm (ε = 6300, 7300, 6900). NMR: CCH₃ d δ = 1,13; CH₂-6, CH-7, CH₂-8 m 2,20–2,80; N(CH₃)₂ s 3,00, s 3,03; 5-H t 4,62; 3-H d 6,42; 4-H d 7,55 ppm ($J_{3,4}$ = 9,5 Hz). MS: m/e = 222 (M+, 100%); 204 (72); 189 (52); 181 (100); 163 (94).

 $C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222,3)

Ber. C 64,84 H 8,16 N 12,60, Gef. C 64,82 H 7,92 N 12,49.

1-Dimethylamino-5-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-2(1H)-chinolinon (10c)

Die Lösung von 0,20 g 6 c in 30 ml Ethanol/Wasser (1:1) wurde portionsweise mit 0,05 g Natriumborhydrid versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitete wie bei 8b auf und erhielt aus Benzin 0,17g (84%) 10c, Schmp. 119 °C. IR: 3410, 1655 cm⁻¹. UV: 313, 235, 205 nm (ε = 6700, 8100, 7300). NMR: CH_2 -6,7 m $\delta = 1.80$; CH_2 -8 m 2.80; $N(CH_3)_2$ s 3.00; 5-H m 4,57; 3-H d 6,35; 4-H d 7,40 ppm $(J_{3,4} = 9.5 \text{ Hz})$. MS: m/e = 208 (M+, 14%); 166 (90); 165 (100); 164 (86); 137 (90); 109 (76).

 $C_{11}H_{16}N_2O_2$ (208,3)

Ber. C 63,44 H7.74N 13.45. Gef. C 63,13 H 7,46 N 13,28.

1-Dimethylamino-7-methyl-7.8-dihydro-2(1H)-chinolinon (11b)

Die Lösung von 0.33 g 10 b und 0.3 ml 10 N H_2SO_4 in 10 ml Methanol wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen i. Vak. wurde mit Wasser und Methylenchlorid aufgearbeitet. Aus Benzin erhielt man 0,23 g (76%) 11 b, Schmp. 52 °C. IR: 1655 cm⁻¹. UV: 342, 280, 231, 205 nm (ε = 3600, 12100, 6200, 7200). NMR: CCH₃ d $\delta = 1,13$; CH-7, CH_2 -8 m 2,40-3,30; $N(CH_3)_2$ s 3,00, s 3,03; 6-H dd 5,57 (J = 3.5 und 9 Hz); 5-H dd 6,10 (J = 1.5und 9 Hz); 3-H d 6,35; 4-H d 7,05 ppm $(J_{3,4} =$ 9,5 Hz). MS: m/e = 204 (M+, 42%); 161 (98); 142 (38); 128 (100).

 $C_{12}H_{16}N_2O$ (204,3)

Ber. C 70,56 H 7,90 N 13,71, C 70,55 H 7,89 N 13,63.

1-Dimethylamino-7.8-dihydro-2(1H)chinolinon (11c)

Die Lösung von 0.19 g 10 c und 0.3 ml 10 N H_2SO_4 in 10 ml Methanol wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Man arbeitete wie bei 11b auf und erhielt aus Benzin 0,13 g (75%) 11 c, Schmp. 64 °C. IR: 1660,cm⁻¹. UV: 343, 290, 279, 230, 207 nm (ε = 3400, 9200, 12200, 5700, 6400). NMR: CH_2 -7 m $\delta = 1.80$; CH_2 -8 m 2,35; $N(CH_3)_2$ s 3,00; 6-H m 5,70; 5-H m 6,15 ($J_{5,6} = 9.0 \text{ Hz}$); 3-H d 6,35; 4-H d 7,05 ppm $(J_{3,4} = 9.5 \text{ Hz})$. MS: $m/e = 190 \text{ (M}^+, 35\%)$; 147 (100); 146 (76); 145 (88); 128 (40).

 $C_{11}H_{14}N_2O$ (190,3)

Ber. C 69,45 H 7,42 N 14,72, Gef. C 69,29 H 7,35 N 14,66.

1-Dimethylamino-7-methyl-2(1H)-chinolinon (12b)

Die Lösung von 0,20 g 11 b und 0,40 g Palladium/ Kohle in 30 ml Toluol wurde 5 h unter Rückfluß gekocht, man dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Benzin 0,17 g (86%) 12b, Schmp. 67 °C. IR: 1660 cm⁻¹. UV: 318, 269, 219 nm ($\varepsilon=6700, 7500, 27900$). NMR: CH₃ s $\delta=2,50$; N(CH₃)₂ s 3,08; 3-H d 6.55; 6-H d 7.04; 5-H d 7.42 ($J_{5,6} = 7.8$ Hz); 4-H $d7,57 (J_{3,4} = 9.5 \text{ Hz})$; 8-H s 7,87 ppm. MS: m/e = 202 $(M^+, 6\%)$; 160 (47); 159 (100); 158 (26); 142 (17); 141 (25).

 $C_{12}H_{14}N_2O$ (202,3)

Ber. C 71,26 H 6,98 N 13,85, Gef. C71,11 H 6,69 N 13,33.

1-Dimethylamino-2(1H)-chinolinon (12c)

Die Lösung von 0,13 g 11c und 0,40 g Palladium/ Kohle in 30 ml Toluol wurde 5 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und bei 100°C/0,05 Torr in ein Kugelrohr destilliert. Farbloses Öl 0,11 g (86%) 12 c. IR (Film): 1665 cm^{-1} . UV: 328, 270, 228 nm ($\varepsilon = 6300, 8000, 36000$). NMR: N(CH₃)₂ s $\delta = 3.07$; 3-H d 6.63; 6-H m 7.20; 7-H m 7.53 $(J_{6,7} = 7.0 \text{ Hz}); 5\text{-H m } 7.60 (J_{5,7} = 1.8 \text{ Hz}; J_{5,6} = 8.0 \text{ Hz}); 4\text{-H d } 7.65 (J_{3,4} = 9.5 \text{ Hz}); 8\text{-H dd } 8.07$ $(J_{6,8} = 1.8 \text{ Hz}; J_{7,8} = 8.0 \text{ Hz}). \text{ MS}: m/e = 188 (M^+,$ 4%); 146 (100); 116 (33); 91 (64); 90 (69).

 $C_{11}H_{12}N_2O$ (188,2)

Ber. C 70,19 H 6,43 N 14,88, C 69.85 H 6.59 N 14.39. Gef.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit sowie der Schering AG, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen.

[1] 24. Mitteilung: W. Sucrow, D. Rau und A. Fehlauer, Chem. Ber., im Druck.

[2] N. A. Domnin und N. S. Glebovskaya, Zh. Obshch. Khim. 27, 665 (1957); C. A. 51, 16314

[3] C. Kaneko, I. Yokoe und M. Ishikawa, Tetrahedron Lett. 1967, 5237; M. Ishikawa und C. Kaneko, Japan. Pat. 7012, 740 (24. Nov. 1967);

C. A. 73, 66451 (1970).
[4] G. R. Pettit, W. C. Fleming und K. D. Paull, J. Org. Chem. **33**, 1089 (1968); M. A. T. Dubas-Sluyter, W. N. Speckamp und H. O. Huisman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 157 (1972);

G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek, Monatsh. Chem. 105, 1283 (1974); R. Albrecht und E. Schröder, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 308, 588 (1975). [5] G. V. Kondrateva, V. I. Gunar, L. F. Ovechkina,

S. I. Zavyalov und A. I. Krotov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 609 (engl.).

[6] W. Sucrow und E. Wiese, Chem. Ber. 103, 1767 (1970).

[7] F. G. Gonzalez, A. G. Sanchez und M. G. Guillen, Anal. Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B **62**, **471** (1966); C. A. **65**, 20200 (1966).