

Synthesen von Heterocyclen, 202. Mitt.¹
Zur Chemie der vicinalen Triketone, IX²

Zur Struktur des Produktes
aus N-Phenylchinisatin und Diazomethan

Syntheses of Heterocycles, 202¹
The Chemistry of Vicinal Triketones, IX²
Concerning the Structure of the Product Derived
from N-Phenylquinisatine and Diazomethane

HELGA WITTMANN, ERNST EHRLICH,
HANNES SIEGEL und HEINZ STERK

Institut für Organische Chemie
der Universität in Graz

(Z. Naturforsch. **31b**, 1716 [1976]; eingegangen am 17. Sept. 1976)

N-Phenylquinisatine, Diazomethane,
4-Hydroxy-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-
benzazepine,
2,4-Dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-3-
spiro-2'-oxirane,
Methylenedioxy-1-phenyl-1,2-dihydro-2-quinolone

The reaction product of N-phenylquinisatine and diazomethane – formulated by EISTERT and DONATH^{3b} as benzazepine (1) – has the 2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-3-spiro-2'-oxirane (2) structure as shown by ¹³C NMR spectroscopy.

EISTERT und DONATH^{3a, b} haben bei „Reaktionen von Diazoalkanen mit vic. Polycarbonylverbindungen“^{3a} aus Chinisatin bzw. N-Methylchinisatin mit äther. Diazomethanlösung 2,4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-3-spiro-2'-oxiran bzw. dessen N-Methylderivat erhalten. Weiters geben sie an, daß N-Phenyl- bzw. 1.8-Trimethylen-chinisatin unter analogen Bedingungen zu Benzoxazepin-derivaten vom Typ 1 reagieren.

Da wir 1 als Ausgangsstoff für weitere Synthesen verwenden wollten, haben wir die Darstellung desselben nach EISTERT und DONATH^{3b} vorgenommen und ein Produkt erhalten, welches in den physikalischen Daten mit den Literaturangaben identisch ist. [Schmp. 156 °C, IR (KBr): 1685 u. 1710 cm⁻¹

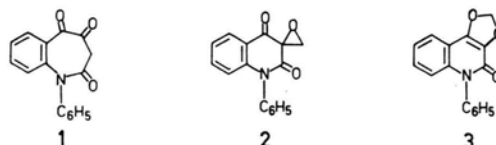
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HELGA WITTMANN, Institut für Organische Chemie der Universität in Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

¹ 201 Mitt.: TH. KAPPE, Y. LINNAU und W. STADELBAUER, Monatsh. Chem., im Druck.

² VIII: H. WITTMANN, H. TALEBAN und R. HERZOG, Z. Naturforsch. **31b**, 1407 [1976].

(C=O), keine OH-Bande, NMR (CDCl₃): 3,38 (CH₂) u. 6,2–8,1 ppm (aromat. H), MS-Parent peak: 265 m/e.]

Allerdings konnten unsere weiteren experimentellen Befunde, worüber gesondert berichtet werden wird, mit der Struktur von 1 nicht in Einklang gebracht werden, weshalb wir das Problem der Konstitutionsermittlung für 1 erneut in Angriff genommen haben. Dabei ist anhand eines ¹³C-NMR-Spektrums* eindeutig festgestellt worden, daß 1 als 2,4-Dioxo-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-3-spiro-2'-oxiran (2) formuliert werden muß.



Das ¹³C-NMR-Spektrum von 2 ist zur absoluten Sicherstellung in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, DMSO sowie CHCl₃, aufgenommen worden und hat in beiden Fällen die völlige Übereinstimmung der Bandenlagen gezeigt: 57,5 (CH₂-Oxiran, im nicht entkoppelten Spektrum als volles Triplett), 55,7 (quart. C-3, weist keine Kopplung auf), 161,8 (αC=O), 184,3 (γC=O) und 142,3–113,1 ppm (aromat. C). Die Lage der Banden für die CH₂-Gruppe des Oxirans sowie des quart. C-3 entsprechen den Literaturwerten für analoge Verbindungen.

2 lagert sich beim kurzzeitigen Erhitzen in N,N-Dimethylanilin in das Methylenedioxy-1-phenyl-1,2-dihydro-2-chinolon (3), (Schmp. 210 °C aus Methanol) um. Die Strukturzuordnung für 3 beruht auf dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht MS-Parent peak: 265 m/e, sowie folgenden spektroskopischen Daten: IR (KBr): 1645 (C=C-Enoläther) und 1675 cm⁻¹ (C=O). NMR (CDCl₃): 6,1 (CH₂) und 6,5–7,7 ppm (aromat. H). ¹³C-NMR (CHCl₃): 103,6 (CH₂, im nicht entkoppelten Spektrum als Triplett), 157,8 (C=O), 153,0 und 150,5 (C-3, C-4) und 153,0–111,5 ppm (aromat. C). Als Zuordnungshilfe wurde Piperonal-phenylhydrazon vermessen, dessen Signal für die CH₂-Gruppe bei 102,7 ppm, nur um 0,9 ppm verschoben erscheint.

Unseres Wissens nach ist eine solche Umlagerung eines Oxiran-derivates in eine Dioxolen-Verbindung⁴ noch nicht beobachtet worden.

* Varian H 100 D, FT ¹³C-Modifikation, Fa. Digilab. Standard: Tetramethylsilan, internes Locksignal: Hexafluorbenzol, δ in ppm.

³ B. EISTERT und P. DONATH, a) Chem. Ber. **106**, 1537 [1973], b) Chem. Ber. **103**, 993 [1970].

⁴ A. SCHÖNBERG, E. SINGER, H. SCHULZE-PANNIER und H. SCHWARZ, Chem. Ber. **108**, 322 [1975].