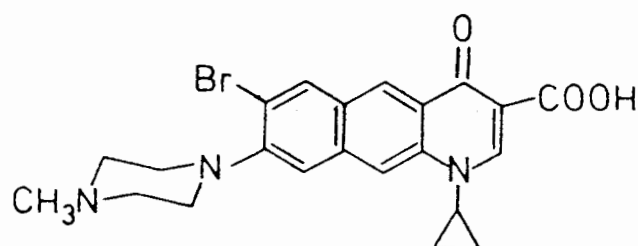


1-Cyclopropyl-1,4-dihydro-7-brom-8-(4-methyl-)piperazinyl(1)-
4-oxo-benzo[gl]chinolin-3-carbonsäure (19b)



19b

0,62 g (1,46 mMol) Rohprodukt 22 wurden in 60 ml abs. DMSO suspendiert, 3,6 g (36 mMol) 4-Methylpiperazin (über KOH frisch destilliert) zugegeben und bei 60° sieben Tage gerührt (DC: CHCl₃/MeOH/NH₄OH 50:45:5; das Endprodukt fluoresziert orange bei 366 nm). Danach wurden die flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand mit 42 ml 2n-NaOH und 50 ml EtOH zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Durch Neutralisieren mit 2n-HCl wurde ein Niederschlag erhalten, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch Einengung der Mutterlauge fiel noch weiteres Produkt aus. Insgesamt wurden 0,697 g Rohprodukt erhalten.

Dieses Rohprodukt wurde mit 90 ml Aceton unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Abkühlung fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Aceton und Ether gewaschen wurde. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde noch weiteres Produkt gewonnen. Gesamtausbeute 0,12 g. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, daß dies die Verbindung 23 war.

1-Cyclopropyl-1,4-dihydro-7-brom-8-(4-methyl-)piperazinyl(1)-
4-oxo-benzo[gl]chinolin-3-carbonsäure (23)

Schmp. über 300°

¹H-NMR (DMSO):

δ (ppm) = 1,16-1,46 (4H, m, 4 x Cyclopropyl-H); 2,28 (3H, s, N-CH₃); 2,34 (4H, m, CH₃N(CH₂)₂-); 3,17 (4H, m, Ar-N(CH₂)₂); 3,83 (1H, m, N-CH); 7,75 (1H, s, H-9); 8,48, 8,61, 8,74 und 8,85 (je 1H, s, H-2, H-5, H-6 und H-10).

¹³C-NMR (DMSO):

δ (ppm) = 7,17 (Cyclopropyl-CH₂); 35,37 (-NH-CH-); 45,09 (N-CH₃); 51,11 und 54,16 (Piperazin-C); 114,13 (C-9); 116,37 (C-5); 125,52 (C-10); 133,47 (C-6); 149,99 (C-2); 150,25 (C-8).
Die anderen Signale waren in ihrer Intensität zu gering, um sie eindeutig zu erkennen.

MS (m/e, Int.):

455, 457 (17,2%, 16,8%, M⁺); 456, 458 (5,0%, 4,3%, M⁺+1);
413, 411 (12,8%, 12,4%, M⁺-CO₂); 70 (100%)

Versuch der Umsetzung des Borkomplexes 22a
mit 4-Methylpiperazin

1,30 g Rohprodukt des Borkomplexes 22a wurden mit 8,2 g (82 mMol) 4-Methylpiperazin in 80 ml abs. DMSO bei 60° sieben Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei dunkel und es trat teilweise Zersetzung des Ausgangsproduktes ein, ein durch Methylpiperazin substituiertes Produkt konnte nicht festgestellt werden. Nach Aufarbeitung wurden 300 mg der Säure 21a erhalten.