

Pyrane, 78¹⁾

Über Reaktionen von 3-Formylchromonen mit Diphenylketen

Fritz Eiden* und Irmgard Breugst

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
Sophienstr. 10, D-8000 München 2

Eingegangen am 21. August 1978

Die 3-Formylchromone **3a** und **b** reagieren mit Diphenylketen (**1**) zu den 3-(Diphenylvinyl)-chromonen **2a** und **b** sowie den Diphenyltetrahydropyrano[4,3-*b*]benzopyrandionen **4a** und **b**. **4** läßt sich mit Basen in **2** überführen. Mit nucleophilen Reagenzien setzen sich **2** und **4** zu diphenylvinyl-substituierten Ketonen (**9**), Enaminen (**11**), Pyrazolen (**10**), Pyrimidinen (**12**) und 1,5-Benzodiazepinen (**13**) um sowie zu Chromanonyl-diphenyl-essigsäure-Derivaten (**16** und **18**), Benzopyrano[3,2-*c*]pyridinen (**21**), zu Benzopyrano[4,3-*c*]pyrazol- und -isoxazol-Derivaten (**22**).

Pyrans, 78¹⁾

Reactions of 3-Formylchromones with Diphenylketene

The reaction of 3-formylchromones **3a** and **b** with diphenylketene (**1**) leads to 3-(diphenylvinyl)-chromones **2a** and **b** as well as to the diphenyl-tetrahydropyrano[4,3-*b*]benzopyrandiones **4a** and **b**. Treatment with base converts **4** into **2**. With nucleophilic reagents **2** and **4** give rise to diphenylvinyl-substituted ketones (**9**), enamines (**11**), pyrazoles (**10**), pyrimidines (**12**), and 1,5-benzodiazepines (**13**) as well as to chromanonyl-diphenyl-acetic acid derivatives (**16** and **18**), benzopyrano[3,2-*c*]pyridines (**21**), to benzopyrano[4,3-*c*]pyrazole and -isoxazole derivatives (**22**).

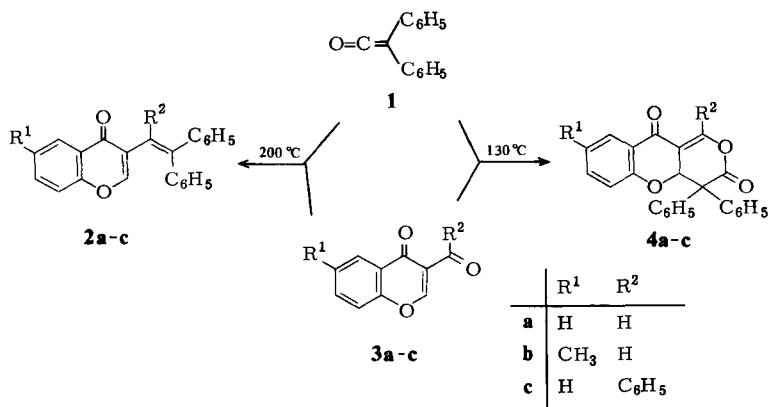
3-Acylchromone — z.B. **3a**, **3b** und **3c**²⁾ — haben sich als vielseitige Ausgangssubstanzen zur Synthese substituierter und kondensierter Chromon-³⁾, Chroman-⁴⁾, Flavon-⁵⁾ und Xanthon-⁶⁾Derivate bewährt. Mit Hilfe von 3-Acylchromonen lassen sich auch Acyl-derivate von Pyrazolen⁷⁾, Isoxazolen⁸⁾, Pyrimidinen^{4a)}, Pyridonen⁹⁾, Pyrrolen und Thiophenen¹⁰⁾ sowie Benzoxepinen^{4b)} gewinnen. Bei einigen aus 3-Formylchromonen hergestellten Chromon-3-acrylsäure- und 3-(5-Tetrazolyl)chromon-Derivaten wurden antiallergische Eigenschaften gefunden¹¹⁾.

Wir haben vor einiger Zeit bei einer orientierenden Untersuchung 3-Benzoylchromon (**3c**) mit Diphenylketen (**1**) umgesetzt und zwei Reaktionsprodukte gefunden, die wir, ihrer Spektren wegen, als (Triphenylvinyl)chromon **2c** sowie als Pyranochromon **4c** formulierten¹²⁾.

Hier berichten wir über Reaktionen der inzwischen leicht zugänglichen ^{2c, d)} 3-Formylchromone **3a** und **b** mit Diphenylketen (**1**), über Eigenschaften und Reaktionsvermögen der Umsetzungsprodukte.

Nach Erhitzen von **3a** bzw. **3b** mit **1** (als Chinolin-Addukt¹³⁾) entstanden, abhängig von der Reaktionstemperatur und der An- (bzw. Ab-)wesenheit von Basen, jeweils zwei

farblose, kristalline Verbindungen, die wir aufgrund ihrer Eigenschaften, von Umsetzungs- und Spaltprodukten sowie von unabhängigen Synthesen als (Diphenylvinyl)chromone **2a** und **b** bzw. als δ -Lactone **4a** und **b** identifiziert haben.



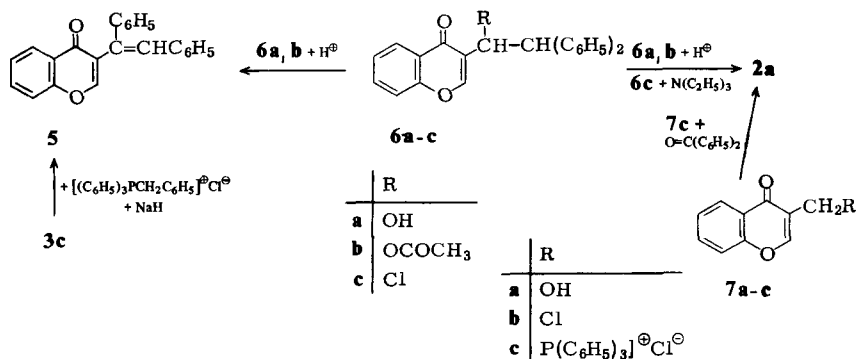
3-(2,2-Diphenylvinyl)-4H-1-benzopyran-4-one (**2a** und **b**)

Eigenschaften

Das bei etwa 200°C aus **3a** und **1** gebildete Produkt zeigt ein UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$), das dem des Chromons ($\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$) ähnelt; die Kondensation an der Pyron-Carbonylgruppe läßt sich so und durch Vergleich mit dem 4-(Diphenylmethylen)chromon-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$)¹⁴⁾ ausschließen. Für die Bildung des 3-Diphenylvinyl-Derivats **2a** spricht auch, daß im IR-Spektrum die Aldehydcarbonylbande (1695 cm^{-1}) verschwunden ist und im ¹H-NMR-Spektrum das Signal des Aldehyd-Protons (10.5 ppm) fehlt; das Vinylproton zeigt ein Dublett bei 6.95 ppm ($J = 1 \text{ Hz}$), das nach Eu(fod)₃-Zusatz bei 10.4 ppm liegt. **3b** reagierte mit **1** unter gleichen Bedingungen zu **2b**.

Synthesen

Versuche, **2a** aus dem Diphenylethanol-Derivat **6a**^{2a)} durch Wasserabspalten unter Zusatz von Säure zu gewinnen, führten stets zu einem Gemisch von zwei Substanzen,

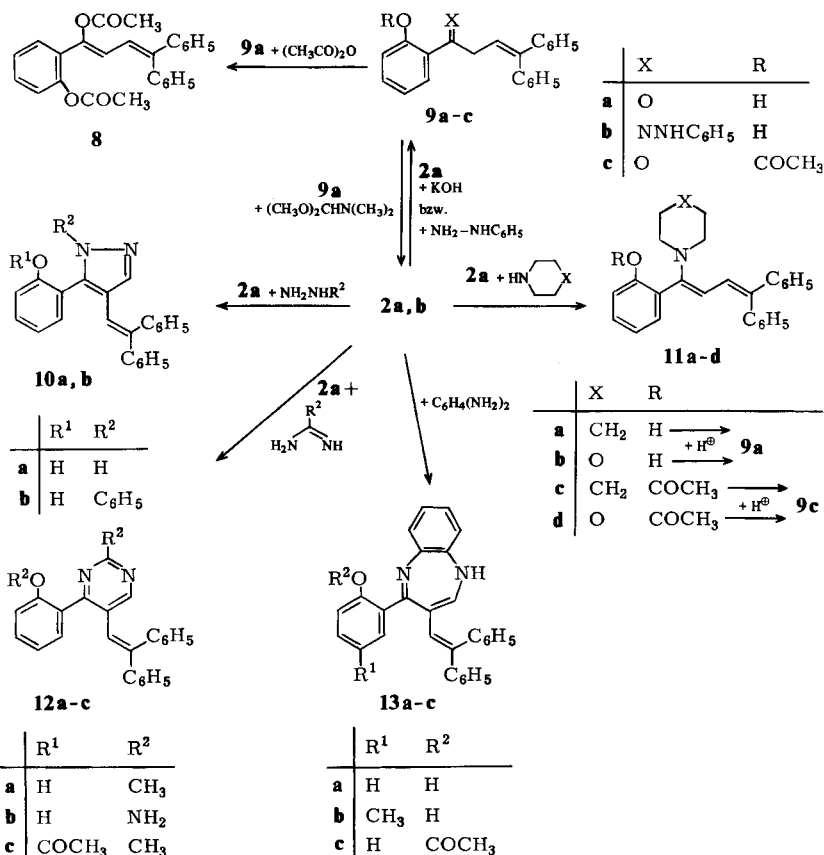


die sich trennen (DC) und als die isomeren 3-Vinylchromone **2a** und **5** identifizieren ließen. Zum gleichen Ergebnis führte das Erhitzen des Acetyl-Derivats **6b**. Das Umagerungsprodukt **5** entstand auch – in schlechter Ausbeute – durch Umsetzen von 3-Benzoylchromon (**3c**)^{2a, b)} mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und Natriumhydrid. **2a** konnte ohne Nebenprodukte in guter Ausbeute aus dem Chlor-Derivat **6c** – aus **6a** mit Thionylchlorid darstellbar – durch Erhitzen in Triethylamin gewonnen werden. Schließlich gelang es auch, das Phosphoniumsalz **7c** – das sich über **7a**¹⁵⁾ und **7b** gewinnen ließ – mit Benzophenon in das (Diphenylvinyl)chromon **2a** überzuführen.

Reaktionen

Mit ethanolischer Kalilauge reagierte **2a** unter Öffnung des Pyronrings und Abspalten von Ameisensäure; das so gebildete Triphenylbutanon-Derivat **9a** setzte sich mit Acetanhydrid zum Diacetyl-Derivat **8**, mit Phenylhydrazin zum Phenylhydrazon **9b** um. Mit Dimethylformamid-dimethylacetal ließ sich **9a** wieder in das Chromon-Derivat **2a** überführen.

Von Piperidin und Morpholin wurde **2a** unter Bildung der Dienamine **11a** bzw. **b** aufgespalten, diese reagierten mit Acetanhydrid zu den Estern **11c** und **d**, mit Salzsäure



zum Keton **9a**. Hydrolyse von **11c** und **d** mit verdünnter Säure führte zum Enon **9c**. **2a** reagierte mit Hydrazin bzw. Phenylhydrazin zu den Pyrazol-Derivaten **10a** bzw. **b**. In entsprechender Weise setzte sich **2a** mit Acetamidin bzw. Guanidin zu den Pyrimidin-Derivaten **12a** bzw. **b** um. **12a** ließ sich zu **12c** acetylieren.

Schließlich erhielten wir aus **2a** und **b** mit *o*-Phenylendiamin zwei Produkte, deren Analysen und Spektren am besten zu den 1,5-Benzodiazepinformeln **13a** bzw. **13b** passen; für diese Vorstellung spricht auch die Rotfärbung der Lösungen in Schwefelsäure oder Perchlorsäure sowie die Bildung eines isolierbaren braunroten Perchlorats von **13a**. Mit Acetanhydrid setzte sich **13a** zu **13c** um.

4,4-Diphenyl-4,4a-dihydro-3H,10H-pyrano[4,3-b][1]benzo-pyran-3,10-dione (**4a** und **b**)

Eigenschaften

Das IR-Spektrum des bei etwa 130°C aus 3-Formylchromon (**3a**) mit Diphenylketen (**1**) gebildeten Produktes zeigt neben der Pyron-Carbonylbande (1680 cm^{-1}) eine Absorption bei 1780 cm^{-1} . Abgesehen von der Reaktionstemperatur spricht dies gegen ein β -Lacton¹⁶⁾. Auch das ¹H-NMR-Spektrum paßt besser zur δ -Lacton-Formel **4a**: ein Dublett bei 6.1 ppm ($J = 3\text{ Hz}$) ist dem 4a-Proton zuzuordnen, das koppelnde 1-Proton ist als Dublett im Aromaten-Multiplett bei 7.6 ppm ($J = 3\text{ Hz}$) zu erkennen; nach Zusatz von Eu(fod)₃ liegen die Signale dieser Protonen bei 6.6 bzw. 8.6 ppm. Aus **3b** und **1** entstand unter gleichen Bedingungen **4b**.

Reaktionen

Nach Erhitzen von **3a** bzw. **b** mit **1** und überschüssigem Chinolin fanden wir neben den Ausgangschromonen und den Lactonen **4a** und **b** stets auch noch die Vinyl-Derivate **2a** und **b**, während bei der Verwendung von sorgfältig gereinigtem Diphenylketen-Chinolinaddukt die δ -Lactone **4a** bzw. **b** in 60proz. Ausbeute ohne **2a** bzw. **b** als Nebenprodukt entstanden. Auch bei längerem Erhitzen von **4a** bzw. **b** in Chinolin, Pyridin, Triethylamin oder Diethylamin erhielten wir die Vinyl-Derivate **2a** bzw. **b** in guten Ausbeuten. Basenfreies **4a** ließ sich dagegen ohne Veränderung in hoch siedendem Lösungsmittel (z.B. Xylol oder Diphenylether) erhitzen und im Vakuum destillieren oder sublimieren.

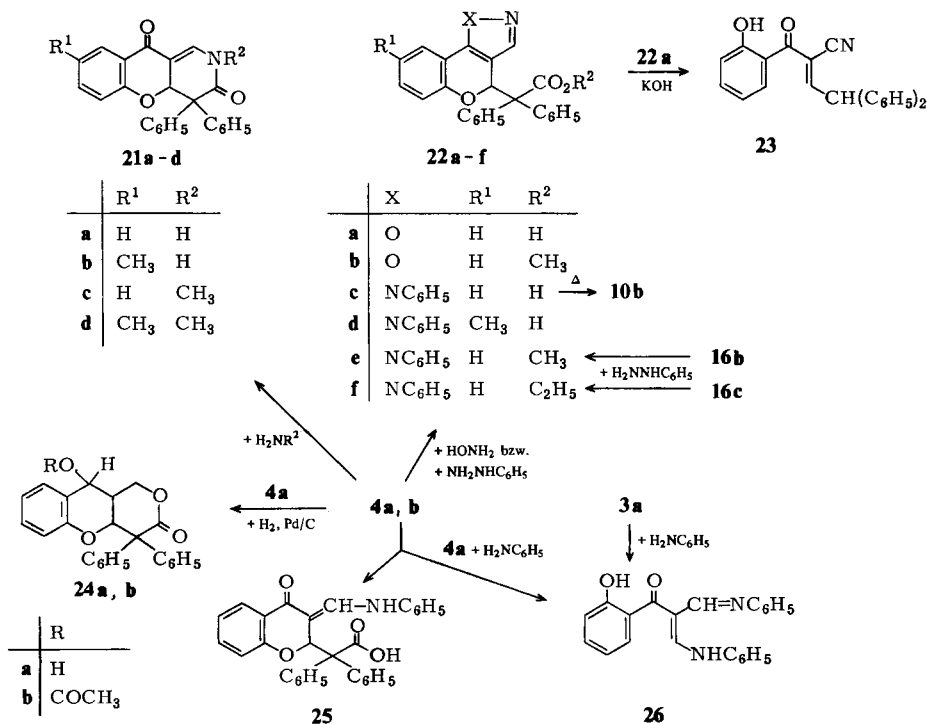
Unter veränderten Bedingungen ließ sich bei der Reaktion von **4a** mit Diethylamin ein Produkt mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ isolieren, das sich beim Erhitzen in Ethanol unter Gasentwicklung quantitativ zu **2a** umsetzte. Das IR-Spektrum des Aminolyseprodukts ist dem Spektrum des Diethylammoniumsalzes der Diphenylelessigsäure (**14a**) ähnlich (scharfe Banden bei 3000, breite Absorptionsregion zwischen 3000 und 2200 cm^{-1}); im Massenspektrum liegt der Peak mit der größten Massenzahl bei $m/e = 324 [\text{M}^+ - \text{CO}_2, -2\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$; im ¹H-NMR-Spektrum sind zwei austauschbare Protonen und vier *N*-Ethylgruppen nachweisbar. Diese Daten und die Decarboxylierung beim Erhitzen passen besser zum Diethylammoniumsalz **17a** als zum Säureamid **19c**. Durch Behandeln von **17a** mit verdünnter Salzsäure bzw. saurem Ionen-Austauscher entstand die (Hydroxymethylen)chromanonyl-diphenylelessigsäure **16a** (mit Kristallethanol), mit verdünnter Schwefelsäure die Chromanonyl-diphenylelessigsäure **18a**, mit Dimethylsulfat der Ester **18b**.

3-Dimethylaminomethylen-Derivats als Zwischenprodukt einleuchtend. Reaktion von **18a** mit Benzaldehyd führte zum Pyrano[4,3-*b*]benzopyran-Derivat **20**.

Nach Behandeln der aus **3a** bzw. **b** und **1** bei 130°C erhaltenen Schmelze mit Methanol bzw. Ethanol ließen sich die Ester **16b–d** isolieren. **16e** entstand durch Umsetzen von **4a** mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat; daneben ließ sich Diphenylelessigsäure-methylester (**14b**) gewinnen. Der Versuch, **16a** mit Diethylamin zu **17a** umzusetzen, gelang nicht, statt dessen fanden wir das Diethylammoniumsalz von **14a**. Auch nach längerem Erhitzen von **4a** in Essigsäure erhielten wir neben **3a** Diphenylelessigsäure (**14a**). Hier wurde offensichtlich **16a** in einer Retro-Michael-Addition aufgespalten.

Die Hydrierung von **4a** mit Palladium/Kohlenstoff führte zum Tetrahydro-Derivat **24a**, das mit Acetanhydrid den Ester **24b** bildete.

Während beim Umsetzen von **4a** mit Piperidin bzw. Morpholin die gleichen Dienamine **11a** bzw. **b** entstanden, die wir auch aus **2a** und **b** erhalten hatten, führte die Reaktion von **4a** bzw. **b** mit Ammoniak zu Ammoniumsalzen, die wir ihrer Spektren und Reaktionen wegen als Amide **19a** und **b** formuliert haben [IR: 3300–2800, 1690 cm⁻¹; MS: *m/e* = 367 (M⁺ – NH₃, – H₂O)]. Beim Erhitzen dieser Amide in Ethanol bildeten sich die Lactame **21a** und **b** – im Gegensatz zu **17a**, das unter diesen Bedingungen unter Decarboxylieren **2a** geliefert hatte. Die gleichen Lactame entstanden auch beim Erhitzen von **4a** bzw. **b** in Essigsäure mit Ammoniumacetat; mit Methylammoniumchlorid erhielten wir aus **4a** bzw. **b** die *N*-Methyl-Derivate **21c** bzw. **d**.



Mit Hydroxylamin reagierte **4a** zum Benzopyrano-isoxazol **22a**, das mit Diazomethan den Ester **22b**, durch Erwärmen mit Kalilauge unter zweifacher Ringöffnung das Nitril **23** bildete.

Umsetzungen von **4a** bzw. **b** mit Phenylhydrazin führten zu den Pyrano-pyrazolen **22c** und **d**. Aus **22c** entstand mit Diazomethan der Ester **22e**, die Pyrazol-Derivate **22e** und **f** erhielten wir auch durch Umsetzen von **16b** und **c** mit Phenylhydrazin. Nach längerem Erhitzen von **22c** mit Chinolin wurde CO₂ abgespalten und der Pyranring unter Bildung des Pyrazol-Derivates **10b** geöffnet. Schließlich reagierte **4a** auch mit Anilin: Die beiden isolierten gelben Substanzen wurden als Enaminoketone **25** und **26** identifiziert. Die Substanz **26**, deren Bildung durch Abspalten von Diphenylessigsäure aus **25** und Pyronringaufspaltung mit Anilin zu verstehen ist, läßt sich auch durch Reaktion von **3a** mit Anilin gewinnen¹⁷⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen, Fräulein E. Visintainer für die interessierte und fleißige Mitarbeit beim Experimentieren.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: PMQ II (Zeiss) und Modell 25 (Beckman), in Methanol. — IR-Spektren: Accu Lab 6 (Beckman) und Infracord 247 (Perkin-Elmer), in KBr. — ¹H-NMR-Spektren: A-60 A und T-60 (Varian), in CDCl₃. — Schmelzpunkte: Linströmgerät, unkorrigiert.

3-(2,2-Diphenylvinyl)-4-H-1-benzopyran-4-on (**2a**)

a) 1.74 g (10 mmol) **3a**, 2.6 g (5 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt¹³⁾ und 5 Tropfen Chinolin wurden im Ölbad 3 h unter CO₂ auf 180°C und dann 1 h auf 200°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Ether versetzt, nach einiger Zeit filtriert und der Rückstand aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. 145°C, Ausb. 1.0 g (30%).

b) 0.37 g (1 mmol) **4a** wurden mit 10 ml Diethylamin 3 h rückfließend erhitzt. Der beim Abkühlen entstehende schwachgelbe Niederschlag bestand aus nahezu reinem **2a**. Ausb. 0.23 g (70%).

c) 2.57 g (5 mmol) **17a** wurden in 50 ml Ethanol 4 h rückfließend erhitzt, dann wurde **2a** aus der heißen Lösung durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Ausb. 1.0 g (60%).

d) 0.16 g (0.5 mmol) **9a** wurden mit 0.5 ml Dimethylformamid-dimethylacetal 3 h rückfließend erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt und der schmierige Rückstand mit wäbrigem Ethanol verrieben. Dann wurde abgesaugt und umkristallisiert. Ausb. 86 mg (53%).

e) 0.36 g (1 mmol) **6c** wurden 1 h mit 10 ml Triethylamin rückfließend erhitzt. Nach Abfiltrieren des Triethylamin-hydrochlorids wurde eingengt und der schmierige Rückstand mit Ether verrieben. Die dabei entstandenen Kristalle bestanden aus reinem **2a**. Ausb. 0.20 g (70%).

f) 1.07 g (3 mmol) **18a** wurden mit 1.0 Dimethylformamid-dimethylacetal 30 min rückfließend erhitzt. Es wurde i. Vak. eingengt und der schmierige Rückstand mit wenig Ethanol verrieben. Rosafarbene Kristalle, die nach Umkristallisieren reines **2a** ergaben. Ausb. 0.30 g (32%).

g) 194 mg (1 mmol) **7b**¹⁵⁾ und 260 mg (1 mmol) Triphenylphosphan wurden bei 150°C 2 h erhitzt. Der erkaltete, schmierige Rückstand wurde nach Verreiben mit Ether filtriert. Nach Waschen mit Ether farblose Kristalle (**7c**); Schmp. 240°C, Ausb. 25 mg (55%). 230 mg (0.5 mmol) **7c** in 5 ml DMSO wurden tropfenweise zu einer Lösung von 12 mg (5 mmol) NaH in 20 ml DMSO (absol.) gegeben. Dann wurde mit 90 mg (0.5 mmol) Benzophenon in 5 ml DMSO versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser/Salzsäure entstand ein brauner, schmieriger Rückstand, der an Kieselgelschichten mit Petrolether/Essigester (8:2) aufgetrennt wurde. Ausb. 20 mg (12%). — UV: λ_{max} = 224, 277, 304 nm (log ε = 4.6, 4.5, 4.4).

C₂₃H₁₆O₂ (324.4) Ber. C 85.16 H 4.97 Gef. C 85.07 H 4.93 Molmasse 324 (MS)

3-(2,2-Diphenylvinyl)-6-methyl-4 H-1-benzopyran-4-on (2b)

a) Herstellung wie bei **2a**, Methode a, aus 1.88 g (10 mmol) **3b** und 2.6 g (5 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt. Farblose Kristalle, Schmp. 138°C (70proz. Ethanol), Ausb. 0.90 g (27%).

b) Herstellung wie bei **2a**, Methode c, aus 0.26 g (0.5 mmol) **17b** und 20 ml Ethanol, Ausb. 50 mg (30%). — UV: λ_{\max} = 227, 285, 305 nm ($\log \epsilon$ = 4.4, 4.4, 4.2). — ¹H-NMR: δ = 8.1 (s, 1H), 7.0–7.9 (m, 14H), 2.5 (s, 3H).

C₂₄H₁₈O₂ (338.4) Ber. C 85.18 H 5.36 Gef. C 85.29 H 5.10 Molmasse 338 (MS)

3-(1-Acetoxy-2,2-diphenylethyl)-4 H-1-benzopyran-4-on (6b): 1.02 g (3 mmol) **6a**^{2a)} wurden mit 20 ml Acetanhydrid 3 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml Ethanol versetzt und unter Rühren in eine 10proz. Salzsäure-Eismischung gegossen. Der Niederschlag wurde aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle; Schmp. 165°C, Ausb. 0.50 g (45%). — UV: λ_{\max} = 220, 305 nm ($\log \epsilon$ = 4.7, 3.9). — IR: 1720, 1640 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 8.2 (dd, 1H), 7.8 (s, 1H), 7.0–7.7 (m, 13H), 6.6 (d, 1H, J = 9 Hz), 5.2 (d, 1H, J = 9 Hz), 2.0 (s, 3H).

C₂₅H₂₀O₄ (384.4) Ber. C 78.11 H 5.24 Gef. C 77.17 H 5.05 Molmasse 384 (MS)

3-(1-Chlor-2,2-diphenylethyl)-4 H-1-benzopyran-4-on (6c): 0.68 g (2 mmol) **6a**^{2a)} wurden mit 2 ml Thionylchlorid 1 h rückfließend erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. entstand ein roter, schmieriger Rückstand, der beim Verreiben mit Petrolether farblose Kristalle lieferte. Schmp. 160°C (70proz. Ethanol), Ausb. 0.40 g (55%). — UV: λ_{\max} = 224, 299 nm ($\log \epsilon$ = 4.3, 3.7). — IR: 1640, 1610 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.3 (dd, 1H), 8.0 (s, 1H), 6.7–7.9 (m, 13H), 6.0 (d, 1H, J = 10 Hz), 4.9 (d, 1H, J = 10 Hz).

C₂₃H₁₇ClO₂ (360.8) Ber. C 76.56 H 4.75 Cl 9.82

Gef. C 76.58 H 4.82 Cl 9.79 Molmasse 360 (MS)

3-(1,2-Diphenylvinyl)-4 H-1-benzopyran-4-on (5)

a) 684 mg (2 mmol) **6a** wurden in 20 ml Benzol mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure 3 h rückfließend erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand zweimal aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. 0.11 g des so erhaltenen Gemischs (**5** und **2a**) wurden auf 10 Kieselgel-DC-Platten getrennt (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2). Der untere Fleck wurde jeweils ausgekratzt und das Kieselgel mit Chloroform extrahiert. Farblose Kristalle, Schmp. 144°C, Ausb. 20 mg (18%).

b) Wie bei **2a**, Methode g, aus 120 mg (50 mmol) NaH, 20.0 ml DMSO, 1.94 g (50 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid¹⁸⁾ und 1.25 g (50 mmol) 3-Benzoylchromon. Der nach Hydrolyse mit Eiswasser entstandene braune, schmierige Rückstand wurde durch präp. SC gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 8:2). Ausb. 17 mg (1%). — UV: λ_{\max} = 219, 289 nm ($\log \epsilon$ = 4.4, 4.12).

C₂₃H₁₆O₂ (324.4) Ber. C 85.16 H 4.97 Gef. C 85.22 H 4.88 Molmasse 324 (MS)

1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (9a)

a) Eine Lösung von 0.33 g (1 mmol) **2a** in 20 ml Ethanol wurde mit 10 ml 3N KOH versetzt und 4 h rückfließend erhitzt. Nach Neutralisieren mit 3N HCl wurde unter Rühren in Eiswasser gegossen und der Niederschlag aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. Schmp. 105°C, Ausb. 140 mg (44%).

b) 0.38 g **11a** bzw. **b** (1 mmol) wurden mit 20 ml 3N HCl unter Rühren 3 h rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (67%). — UV: λ_{\max} = 205, 252, 322 nm ($\log \epsilon$ = 4.0, 4.3, 3.8).

C₂₂H₁₈O₂ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 83.69 H 5.50 Molmasse 314 (MS)

Essigsäure-[2-(1-acetoxy-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)phenylester] (**8**): Nach der unter **11c** angegebenen Methode durch Acetylieren von 1.0 g **9a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 86°C (Ethanol). Ausb. 0.53 g (42%).

$C_{26}H_{22}O_4$ (398.5) Ber. C 78.37 H 5.57

Gef. C 78.44 H 5.79 Molmasse 398 (MS)

1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on-phenylhydrazon (**9b**): 12.0 ml einer 10proz. KOH-Lösung wurden mit 0.43 g (4 mmol) Phenylhydrazin versetzt und auf 50°C erwärmt. Nach Zugabe von 320 mg (1 mmol) **2a** wurde weitere 4 h bei 50°C gerührt und danach in eine Mischung von 30 ml 15proz. Salzsäure, 2 ml Ethanol und 8 g Eis gegossen. Durch Umkristallisieren aus 70proz. Ethanol entstanden gelbe Kristalle, Schmp. 151°C, Ausb. 0.12 g (29%).

$C_{28}H_{24}N_2O$ (404.5) Ber. C 83.14 H 5.98 N 6.93

Gef. C 82.8 H 5.71 N 6.45 Molmasse 404 (MS)

1-(2-Acetoxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (**9c**): Die Lösung von 0.40 g (1 mmol) **11c** bzw. **d** in Ethanol wurde mit 10 Tropfen 3N HCl angesäuert und zum Sieden erhitzt, bis die gelbe Lösung orange geworden war. Dann wurde sofort unter Rühren Wasser zugegeben und der Niederschlag aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. Schmp. 85°C, Ausb. 0.13 g (36%). — UV: $\lambda_{\max} = 246$, 298–320 nm ($\log \epsilon = 4.4, 3.3$).

$C_{24}H_{20}O_3$ (356.4) Ber. C 80.88 H 5.66 Gef. C 80.88 H 5.63 Molmasse 356 (MS)

2-(4,4-Diphenyl-1-piperidino-1,3-butadienyl)phenol (**11a**)

a) 0.65 g (2 mmol) **2a** wurden mit 8.5 g (100 mmol) Piperidin 3 h rückfließend erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Piperidins i. Vak. wurde der schmierige Rückstand mit Methanol verrieben. Die dann entstandenen gelben Kristalle wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 161°C, Ausb. 0.40 g (53%).

b) 1.1 g (3 mmol) **4a** wurden, wie unter a angegeben, mit Piperidin umgesetzt. Ausb. 0.80 g (71%). — UV: $\lambda_{\max} = 230, 342$ nm ($\log \epsilon = 4.2, 4.4$).

$C_{27}H_{27}NO$ (381.5) Ber. C 85.00 H 7.13 N 3.67

Gef. C 85.06 H 6.83 N 3.52 Molmasse 381 (MS)

2-(1-Morpholino-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)phenol (**11b**)

a) Wie bei **11a**, Methode a, aus 0.65 g (2 mmol) **2a** und 8.7 g (0.1 mol) Morpholin: Gelbliche Kristalle (Acetonitril); Schmp. 198°C, Ausb. 350 mg (45%).

b) Wie bei **11a**, Methode b, aus 1.1 g (3 mmol) **4a** und 8.7 g (0.1 mol) Morpholin. Ausb. 0.76 g (11.1%). — UV: $\lambda_{\max} = 213, 233, 340$ nm ($\log \epsilon = 3.7, 3.6, 3.8$). — 1H -NMR: $\delta = 6.7$ – 7.8 (m, 15H), 5.8 (d, 1H, $J = 12$ Hz), 3.4–3.9 (m, 4H), 2.6–3.0 (m, 4H).

$C_{26}H_{25}NO_2$ (383.5) Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65

Gef. C 81.38 H 6.36 N 3.75 Molmasse 383 (MS)

1-[1-(2-Acetoxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl]piperidin (**11c**): 1.0 g **11a** wurde 2 h mit 5.0 ml Acetanhydrid und 15 ml Pyridin auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in 400 ml Wasser gegeben und bis zur Niederschlagsbildung gerührt. Gelbe Kristalle vom Schmp. 145°C (Ethanol), Ausb. 0.60 g (55%). — UV: $\lambda_{\max} = 212, 228, 351$ nm ($\log \epsilon = 4.3, 4.2, 4.4$).

$C_{29}H_{29}NO_2$ (423.6) Ber. C 82.24 H 6.90 N 3.31

Gef. C 82.47 H 6.85 N 3.39 Molmasse 423 (MS)

4-[1-(2-Acetoxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl]morpholin (**11d**): Aus 1.0 g **11b** wie vorstehend. Gelbliche Kristalle, Schmp. 125°C (Ethanol), Ausb. 0.50 g (49%).

$C_{28}H_{27}NO_3$ (425.5) Ber. C 79.03 H 6.40 N 3.29

Gef. C 79.56 H 6.42 N 3.31 Molmasse 425 (MS)

2-[4-(2,2-Diphenylvinyl)-5-pyrazolyl]phenol (**10a**): 0.65 g (2 mmol) **2a**, 0.8 g (4 mmol) einer 25proz. Hydrazin-Lösung und 2 ml 3N NaOH wurden 1 h in 10 ml Ethanol rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen wurde 10 ml Ethanol zugegeben, mit 3N HCl auf pH 5 gebracht und mit Wasser unter Rühren ausgefällt. Farblose Kristalle vom Schmp. 105°C (Acetonitril), Ausb. 0.50 g (78%). – UV: λ_{\max} = 198, 300 nm ($\log \epsilon$ = 4.6, 4.2).

$C_{23}H_{18}N_2O$ (338.4) Ber. C 81.63 H 5.76 N 8.28

Gef. C 80.92 H 5.30 N 8.10 Molmasse 338 (MS)

2-[4-(2,2-Diphenylvinyl)-1-phenyl-5-pyrazolyl]phenol (**10b**)

a) Wie vorstehend aus 0.65 g (2 mmol) **2a** und 0.43 g (4 mmol) Phenylhydrazin, Reaktionszeit 3 h. Farblose Kristalle vom Schmp. 154°C (Acetonitril), Ausb. 0.18 g (22%).

b) 0.55 g (1.2 mmol) **22c** wurden in 20 ml Diglyme gelöst und 30 Tropfen Chinolin zugefügt. Nach 16 h rückfließendem Erhitzen wurde die abgekühlte Lösung unter ständigem Rühren bis zur vollständigen Ausfällung mit Wasser versetzt. Ausb. 90 mg (18%). – UV: λ_{\max} = 310 nm ($\log \epsilon$ = 4.5).

$C_{29}H_{22}N_2O$ (414.5) Ber. C 84.03 H 5.35 N 6.76

Gef. C 84.15 H 5.44 N 6.85 Molmasse 414 (MS)

2-[5-(2,2-Diphenylvinyl)-2-methyl-4-pyrimidinyl]phenol (**12a**): Nach der unter **10a** angegebenen Methode aus 0.65 g (2 mmol) **2a** und 0.47 g (4 mmol) Acetamidiniumacetat, Reaktionszeit 7 h. Gelbe Kristalle vom Schmp. 126°C (Acetonitril), Ausb. 130 mg (17%). – UV: λ_{\max} = 211, 230, 298 nm ($\log \epsilon$ = 4.4, 4.3, 4.2).

$C_{25}H_{20}N_2O$ (364.5) Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.69

Gef. C 81.81 H 5.14 N 7.47 Molmasse 364 (MS)

2-[2-Amino-5-(2,2-diphenylvinyl)-4-pyrimidinyl]phenol (**12b**): Nach der unter **10a** angegebenen Methode aus 0.65 g (2 mmol) **2a** und 0.38 g (4 mmol) Guanidin-hydrochlorid, Reaktionszeit 6 h. Gelbe Kristalle vom Schmp. 239°C (Acetonitril), Ausb. 120 mg (16%). – UV: λ_{\max} = 230, 307 nm ($\log \epsilon$ = 4.3, 4.1).

$C_{24}H_{19}N_3O$ (365.4) Ber. C 78.88 H 5.24 N 11.50

Gef. C 78.22 H 5.05 N 11.46 Molmasse 365 (MS)

4-(2-Acetoxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-2-methyl-pyrimidin (**12c**): Nach der unter **11c** angegebenen Methode durch Acetylieren von 1.0 g **12a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 104°C (Ethanol), Ausb. 0.40 g (36%). – UV: λ_{\max} = 204, 232, 302 nm ($\log \epsilon$ = 4.6, 4.3, 4.1). – IR: 1745 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.2 (s, 1 H), 7.6–7.1 (m, 14 H), 6.7 (s, 1 H), 2.7 (s, 3 H), 2.1 (s, 3 H).

$C_{27}H_{22}N_2O_2$ (406.5) Ber. C 79.78 H 5.46 N 6.89

Gef. C 79.46 H 5.46 N 6.79 Molmasse 406 (MS)

2-[3-(2,2-Diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin-4-yl]phenol (**13a**): Nach der unter **10a** angegebenen Methode aus 0.65 g (2 mmol) **2a** und 0.43 g (4 mmol) *o*-Phenylendiamin, Reaktionszeit 7 h. Gelbe Kristalle vom Schmp. 179°C (Acetonitril), Ausb. 240 mg. – UV: λ_{\max} = 222, 241, 357 nm ($\log \epsilon$ = 4.5, 4.5, 4.1).

$C_{29}H_{22}N_2O$ (414.5) Ber. C 84.03 H 5.32 N 6.76

Gef. C 84.85 H 5.02 N 7.09 Molmasse 414 (MS)

2-[3-(2,2-Diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin-5-yl]-4-methylphenol (**13b**): Nach der unter **10a** angegebenen Methode aus 0.34 g (1 mmol) **2b** und 0.32 g (3 mmol) *o*-Phenylendiamin, Reaktionszeit 7 h. Gelbe Kristalle vom Schmp. 200°C (Acetonitril), Ausb. 140 mg (32%). – UV: λ_{\max} = 220,

240, 357 nm ($\log \epsilon = 4.6, 4.6, 4.9$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.4$ (s, 1H breit, D_2O -Tausch), 6.8–8.0 (m, 20H), 2.25 (s, 3H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (428.5) Ber. C 84.08 H 5.65 N 6.54

Gef. C 84.08 H 5.36 N 6.73 Molmasse 428 (MS)

4-(2-Acetoxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin (**13c**): Nach der unter **11c** angegebenen Methode durch Acetylieren von 1.0 g **13a**. Gelbe Kristalle vom Schmp. 168°C (Ethanol), Ausb. 210 mg (19%). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 209, 241, 352$ nm ($\log \epsilon = 4.7, 4.5, 4.1$).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (456.6) Ber. C 81.56 H 5.30 N 6.14

Gef. C 81.74 H 5.26 N 5.89 Molmasse 456 (MS)

3-(2,2-Diphenylvinyl)-4-(2-hydroxyphenyl)-1H-1,5-benzodiazepinium-perchlorat (**13a** · HClO_4): Die Lösung von 0.40 g (1 mmol) **13a** in 5 ml Chloroform wurde mit 5 ml 70proz. Perchlorsäure in Eisessig versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Perchlorat in Form orangebrauner Kristalle aus, die mit absol. Ether gewaschen wurden. Schmp. 268°C, Ausb. 140 mg (27%).

$[\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ (514.9) Ber. C 67.64 H 4.50 N 5.44 Cl 6.88

Gef. C 67.14 H 4.74 N 5.53 Cl 7.10 Molmasse 415 (MS)

4,4-a-Dihydro-4,4-diphenyl-3H,10H-pyrano[4,3-b][1]benzopyran-3,10-dion (**4a**): 1.74 g (10 mmol) **3a** wurden mit 2.6 g (5 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt (mehrmals mit Petrolether gewaschen) gut verrieben und bei 130°C unter CO_2 3 h erhitzt. Nach Erkalten wurde mit 5 ml Ethanol verrührt, und die gebildeten farblosen Kristalle wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 201°C, Ausb. 2.2 g (60%). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 285, 345$ nm ($\log \epsilon = 4.0, 3.1$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (368.4) Ber. C 78.25 H 4.38

Gef. C 78.47 H 4.33 Molmasse 368 (MS)

3a und **14a** aus **4a**: 0.37 g (1 mmol) **4a** wurden in 60 ml Eisessig 3 h rückfließend erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die Etherphase ergab nach Eindampfen 60 mg **3a**. Die Wasserphase wurde nach Ansäuern mit 1 N H_2SO_4 mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abdampfen blieben 80 mg **14a** zurück, Schmp. 141°C (Lit.¹⁹) 145–146°C).

4,4-Dihydro-8-methyl-4,4-diphenyl-3H,10H-pyrano[4,3-b][1]benzopyran-3,10-dion (**4b**): Nach der unter **4a** beschriebenen Methode aus 1.88 g (10 mmol) **3b**, Reaktionszeit 5 h. Farblose Kristalle vom Schmp. 192°C (Acetonitril), Ausb. 2.1 g (55%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.8$ (m, 1H), 7.6 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 7.6–7.1 (m, 11H), 6.8 (d, 1H, $J = 4$ Hz), 6.0 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 2.3 (s, 3H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (382.4) Ber. C 78.52 H 4.74

Gef. C 78.60 H 4.79 Molmasse 382 (MS)

Diethylammoniumsalz der [3-(Diethylaminomethylen)-3,4-dihydro-4-oxo-2H-1-benzopyran-2-yl]-diphenyllessigsäure (**17a**)

a) Wie unter **4a** beschrieben wurden 1.74 g (10 mmol) **3a** mit **1** umgesetzt, Reaktionszeit 3 h. Man versetzte die erkaltete Schmelze mit 10 ml Diethylamin und ließ eine Woche bei Raumtemp. stehen. Dabei löste sich ein Teil der Schmelze, der kristalline Rückstand wurde mehrmals mit Ether gewaschen. Gelbes Pulver, Schmp. 138°C, Ausb. 2.0 g (39%).

b) 3.68 g (10 mmol) **4a** und 40 ml Diethylamin wurden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der voluminös ausgefallene Niederschlag wurde mit Ether gewaschen; Ausb. 4.5 g (87%). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 219, 327, 382$ nm ($\log \epsilon = 4.3, 3.7, 4.1$). — MS: $m/e = 324$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2, - 2 \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (514.7) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44

Gef. C 74.50 H 6.98 N 5.46

Diethylammoniumsalz der [3-(Diethylaminomethylen)-3,4-dihydro-6-methyl-4-oxo-2H-1-benzopyran-2-yl]diphenyllessigsäure (17b)

a) Herstellung nach der bei **17a** angegebenen Methode a aus 1.88 g (10 mmol) **3b**. Gelbes Pulver vom Schmp. 143°C, Ausb. 1.8 g (34%).

b) Herstellung wie bei **17a**, Methode b, aus 0.38 g (1 mmol) **4b** und 10 ml Diethylamin. Das gelbe Pulver vom Schmp. 143°C wurde mit Ether gewaschen; Ausb. 0.50 g (89%). — UV: $\lambda_{\max} = 222, 338, 388 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.3, 3.8, 4.1$). — IR: 3100, 2000, 1640, 1615 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.1$ (s, 1H), 6.7–7.8 (m, 14H), 6.5 (m, 2H, D_2O -Tausch), 3.2–3.7 (m, 1H), 2.6 (q, 6H), 2.1 (s, 3H), 1.1 (t, 12H). — MS: $m/e = 338$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$, – 2 $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ (528.7) Ber. C 74.97 H 7.63 N 5.30

Gef. C 74.92 H 7.46 N 5.39

(3,4-Dihydro-4-oxo-2H-1-benzopyran-2-yl)diphenyllessigsäure (18a)

a) Die Lösung von 0.74 g (2 mmol) **4a** in 30 ml THF wurde nach Zusatz von 30 Tropfen 3N H_2SO_4 15 h rückfließend erhitzt. Dann wurde i.Vak. eingedampft und die Lösung des Rückstands in Ether mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Das in der Wasserphase ausgefallene Natrium-Salz (Schmp. 178°C) wurde in verd. Schwefelsäure gegeben, dann wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Trocknen der Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat i.Vak. abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 193°C, Ausb. 0.44 g (61%).

b) Die Lösung von 0.51 g (1 mmol) **17a** in Methanol wurde mit stark saurem Ionenaustauscher (Lewasorp® Ac 10H) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde filtriert und i.Vak. eingengt. Ausb. 0.18 g (50%).

c) Die Lösung von 0.51 g (1 mmol) **17a** in 20 ml Chloroform wurde unter Zusatz von 3 ml 3N H_2SO_4 2 h rückfließend erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Ausb. 0.20 g (53%). — UV: $\lambda_{\max} = 218, 247, 314 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.3, 4.0, 3.5$). — MS: $m/e = 314$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (358.4) Ber. C 77.08 H 5.06 Gef. C 77.14 H 5.18

(3,4-Dihydro-4-oxo-2H-1-benzopyran-2-yl)diphenyllessigsäure-methylester (18b)

a) 0.76 g (2 mmol) Natriumsalz von **18a** wurden in 20 ml 70proz. Methanol unter Rühren und Kühlen mit 2 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach 1 h Rühren wurde 30 min am Wasserbad erhitzt. Dann wurde unter Rühren mit Eiswasser ausgefällt und der Niederschlag aus 60proz. Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 118°C, Ausb. 260 mg (35%).

b) 0.25 g (2 mmol) **17a** wurden in 20 ml 80proz. Aceton unter Kühlen und Rühren mit 2 ml Dimethylsulfat versetzt. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausb. 97 mg (26%).

c) 0.36 g (1 mmol) **18a** wurden in Ether mit einem Überschuß von Diazomethan versetzt. Nach Eindampfen i.Vak. wurde der Rückstand aus 60proz. Methanol umkristallisiert. Ausb. 210 mg (56%). — UV: $\lambda_{\max} = 224, 248, 279, 318 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.1, 3.9, 3.4, 3.6$). — IR: 3075, 2945, 1730, 1695, 1610 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.9$ (dd, 1H), 6.9–7.7 (m, 13H), 5.95 (m, 1H), 3.8 (s, 3H), 2.1–3.0 (m, 2H).

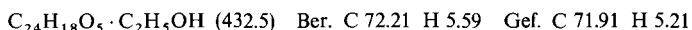
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 78.16 H 5.17 Molmasse 372 (MS)

(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-4-oxo-2H-1-benzopyran-2-yl)diphenyllessigsäure (16a)

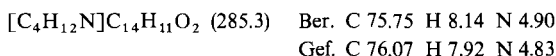
a) 0.37 g (1 mmol) **4a** wurden in 20 ml Diethylamin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde i.Vak. eingengt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Etherlösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt; sie enthielt **2a**. Die wäßrige Lösung wurde mit 3N H_2SO_4 angesäuert und mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Ethers über Natriumsulfat und Abdampfen i.Vak. kristallisierte der Rückstand nach Verreiben mit wenig 70proz. Ethanol. Gelbe Kristalle vom Schmp. 114°C (Ethanol/Wasser), Ausb. 80 mg (18%).

b) 0.51 g (1 mmol) **17a** wurden zu 30 ml 3 N HCl gegeben. Nach 12 h Stehenlassen wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Phase nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. eingeengt. Der Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit 70proz. Ethanol. Ausb. 110 mg (25 %).

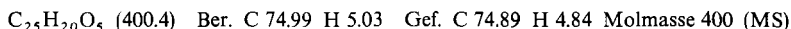
c) Die Lösung von 0.74 g (2 mmol) **4a** in 30 ml Tetrahydrofuran wurde nach Zugabe von 30 Tropfen Eisessig 12 h unter Rückfluß erhitzt, dann i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Ether aufgenommen. Dieser wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, darauf mit Chloroform und Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroformschicht über Natriumsulfat und Abdampfen i. Vak. blieb ein Rückstand, der mit wäßrigem Ethanol zum Kristallisieren gebracht wurde. Ausb. 190 mg (22 %). — MS: $m/e = 342$ ($M^+ - C_2H_5OH, -CO_2$).



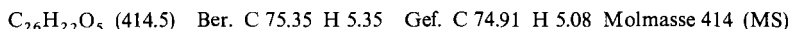
Reaktion von **16a** mit Diethylamin: 0.40 g (1 mmol) **16a** wurden mit 10 ml Diethylamin verrieben. Nach 10 h bei Raumtemp. wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Farblose Kristalle des Diethylammoniumsalzes von **14a**. Schmp. 137–140°C (Gasentwicklung).



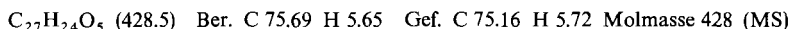
(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)diphenylelessigsäure-methylester (**16b**): Die aus 1.74 g (10 mmol) **3a** und Diphenylketen-Chinolin-Addukt hergestellte Schmelze (siehe unter **4a**), Reaktionszeit 3 h, wurde nach Erkalten mit 10 ml Methanol versetzt. Nach 1 Woche Stehenlassen bei Raumtemp. war ein Teil gelöst; der Rückstand bestand aus gelben Kristallen, die abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 134°C, Ausb. 115 mg (29 %). — UV: $\lambda_{\max} = 222, 301, 361 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.3, 3.8, 3.7$).



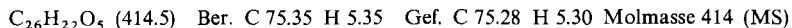
(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)diphenylelessigsäure-ethylester (**16c**): Wie vorstehend durch Behandeln der Schmelze mit Ethanol. Gelbe Kristalle vom Schmp. 137°C (Ethanol/Wasser), Ausb. 2.5 g (59 %). — UV: $\lambda_{\max} = 221, 303, 362 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.3, 3.8, 3.9$).



(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)diphenylelessigsäure-ethylester (**16d**): Herstellung wie bei **16c** aus 1.88 g (10 mmol) **3b**. Gelbe Kristalle vom Schmp. 144°C (60proz. Ethanol), Ausb. 1.2 g (28 %). — UV: $\lambda_{\max} = 220, 308 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.0, 3.5$).

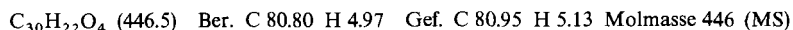


(3,4-Dihydro-3-methoxymethylen-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)diphenylelessigsäure-methylester (**16e**): 0.37 g (1 mmol) **4a** wurden in 30 ml absol. Aceton mit 2 g trockenem Kaliumcarbonat versetzt. Man tropfte unter ständigem Rühren und Kühlen 3 ml Dimethylsulfat zu und erwärmte dann 30 min auf dem Wasserbad. Nach Abkühlen wurde unter Rühren in 150 ml Eiswasser gegossen. Die sich langsam abscheidenden, farblosen Blättchen wurden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 185°C, Ausb. 70 mg (19 %).



Beim Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. verblieb ein Rückstand, der aus 70proz. Methanol umkristallisiert wurde (= **14b**). Schmp. 58°C (Lit.²⁰⁾ 59–60°C).

1,4,4a,10a-Tetrahydro-1,4,4-triphenyl-3 H,10 H-pyrano[4,3-b][1]benzopyran-3,10-dion (**20**): 0.716 g (2 mmol) **18a**, 3.2 g (3 mmol) Benzaldehyd und 2 ml konz. Salzsäure wurden 30 min im vorgeheizten Ölbad auf 120°C erwärmt. Nach Abkühlen und Zusatz von Ethanol bildeten sich farblose Kristalle, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden. Schmp. 238°C, Ausb. 0.50 g (62 %). — UV: $\lambda_{\max} = 196, 207, 248, 313 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.7, 4.6, 3.9, 3.5$). — IR: 1735, 1690 cm^{-1} .



Ammoniumsalz des 2-(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)-2,2-diphenylacetamids (**19a**): 0.74 g (2 mmol) **4a** wurden in 30 ml heißem Benzol gelöst und mit 15 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Nach kräftigem Rühren schied sich zwischen den Phasen ein kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt und gründlich mit Ether gewaschen wurde. Schwach gelbes Pulver vom Schmp. 128°C, Ausb. 0.70 g (85%). — UV: λ_{\max} = 217, 313, 357 nm ($\log \epsilon$ = 4.4, 3.9, 3.9). — MS: m/e = 367 ($M^+ - NH_3$, — H_2O).

$C_{24}H_{22}N_2O_4$ (402.5) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96

Gef. C 71.48 H 5.50 N 6.94

Ammoniumsalz des 2-(3,4-Dihydro-3-hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo-2 H-1-benzopyran-2-yl)-2,2-diphenylacetamids (**19b**): Herstellung wie vorstehend aus 0.38 g (1 mmol) **4b** und 10 ml konz. Ammoniaklösung. Gelbliches Pulver vom Schmp. 124°C, Ausb. 220 mg (53%). — UV: λ_{\max} = 218, 316, 360 nm ($\log \epsilon$ = 4.3, 3.8, 3.7). — MS: m/e = 381 ($M^+ - NH_3$, — H_2O).

$C_{25}H_{24}N_2O_4$ (416.5) Ber. C 72.10 H 5.81 N 6.73

Gef. C 71.81 H 5.46 N 6.41

4,4a-Dihydro-4,4-diphenyl-3 H-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3,10(2 H)-dion (21a)

a) Die Lösung von 0.40 g (1 mmol) **19a** in 20 ml Ethanol wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden durch Wasserzugabe unter Rühren schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 260°C (Ethanol/Wasser) ausgefällt; Ausb. 150 mg (41%).

b) 0.20 g (0.5 mmol) **19a** wurden in 20 ml Chloroform und 10 ml 3 N H_2SO_4 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Chloroformphase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 40 mg (22%).

c) 0.37 g (1 mmol) **4a** und 0.3 g (4 mmol) Ammoniumacetat wurden in 30 ml Eisessig 3 h rückfließend erhitzt. Dann wurde mit 15 ml Ethanol versetzt und mit Wasser ausgefällt. Ausb. 280 mg (76%). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 10.7 (m, 1H, D_2O -Tausch), 7.8 (dd, J = 4/1 Hz, 1H), 7.6–6.8 (m, 14H), 6.0 (d, J = 1.5 Hz, 1H).

$C_{24}H_{17}NO_3$ (367.4) Ber. C 78.46 H 4.66 N 3.81

Gef. C 78.41 H 4.76 N 3.80 Molmasse 367 (MS)

4,4a-Dihydro-8-methyl-4,4-diphenyl-3 H-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3,10(2 H)-dion (21b): Wie unter **21a**, Methode c, aus 0.38 g (1 mmol) **4b** und 0.3 g (4 mmol) Ammoniumacetat. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 226°C (Ethanol/Wasser), Ausb. 0.30 g (84%). — 1H -NMR: δ = 8.6 (d, J = 3 Hz, 1H, D_2O -Tausch), 7.8 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.6–7.1 (m, 12H), 6.7 (d, J = 4 Hz, 1H), 5.8 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 2.3 (s, 3H).

$C_{25}H_{19}NO_3$ (381.4) Ber. C 78.72 H 5.02 N 3.67

Gef. C 78.69 H 4.91 N 3.69 Molmasse 381 (MS)

4,4a-Dihydro-2-methyl-4,4-diphenyl-3 H-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3,10(2 H)-dion (21c): Wie unter **21a**, Methode c, aus 0.37 g (1 mmol) **4a** und 0.34 g (5 mmol) Methylamin-hydrochlorid. Farblose Kristalle vom Schmp. 258°C (Acetonitril), Ausb. 0.20 g (49%). — 1H -NMR: δ = 8.0 (dd, J = 4/1 Hz, 1H), 7.6–6.7 (m, 14H), 6.0 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 3.3 (s, 3H).

$C_{25}H_{19}NO_3$ (381.4) Ber. C 78.72 H 5.02 N 3.67

Gef. C 78.45 H 5.06 N 3.67 Molmasse 381 (MS)

4,4a-Dihydro-2,8-dimethyl-4,4-diphenyl-3 H-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3,10(2 H)-dion (21d): Wie unter **21a**, Methode c, aus 0.38 g (1 mmol) **4b** und 0.34 g (5 mmol) Methylamin-hydrochlorid. Farblose Kristalle vom Schmp. 201°C (Acetonitril), Ausb. 0.30 g (73%). — 1H -NMR: δ = 7.8

(d, $J = 1$ Hz, 1H), 7.6–7.0 (m, 12H), 6.7 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 5.9 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 3.3 (s, 3H), 2.3 (s, 3H).

$C_{26}H_{21}NO_3$ (395.5) Ber. C 78.97 H 5.35 N 3.54

Gef. C 78.58 H 5.47 N 3.79 Molmasse 395 (MS)

[3,4-Dihydro-4-oxo-3-(phenylaminomethylen)-2H-1-benzopyran-2-yl]diphenylelessigsäure (**25**): Die Lösung von 0.74 g (2 mmol) **4a** in 40 ml Benzol wurde mit 0.46 g (5 mmol) Anilin versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Dann wurde i.Vak. eingengt und der schmierige Rückstand mit 70proz. Ethanol versetzt. Der Niederschlag (**26**) wurde abgesaugt und das Filtrat i.Vak. eingedampft. Gelbe Kristalle von **25**, Schmp. 157°C (Ligroin), Ausb. 130 mg (14%). – IR: 1725, 1635 cm^{-1} .

$C_{30}H_{23}NO_4$ (461.5) Ber. C 78.07 H 5.02 N 3.03

Gef. C 77.83 H 5.08 N 3.17 Molmasse 461 (MS)

1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)-2-propen-1-on (**26**): Die bei der Herstellung von **25** gewonnene Substanz wurde aus 60proz. Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 143°C (Lit.¹⁷): 144–146°C), Ausb. 0.30 g (42%).

(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)diphenylelessigsäure (**22a**): 1.104 g (3 mmol) **4a** in 40 ml Eisessig wurden mit einer Lösung von 0.41 g (6 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 3 ml Wasser versetzt. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die abgekühlte Lösung mit 20 ml Ethanol, dann unter ständigem Rühren mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 208°C, Ausb. 0.60 g (55%). – UV: $\lambda_{max} = 229, 269, 280, 322$ nm ($\log \epsilon = 4.3, 3.9, 3.9, 3.8$). – MS: $m/e = 339$ ($M^+ - CO_2$).

$C_{24}H_{17}NO_4$ (383.4) Ber. C 75.19 H 4.47 N 3.65

Gef. C 75.39 H 4.52 N 3.60

(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)diphenylelessigsäure-methylester (**22b**): Nach bekannter Methode aus 0.38 g (1 mmol) **22a** mit Diazomethan in Ether. Aus dem Rückstand bildeten sich beim Verreiben mit wenig Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (aus 60proz. Methanol), Ausb. 0.20 g (53%). – UV: $\lambda_{max} = 227, 270, 325$ nm ($\log \epsilon = 4.8, 4.6, 4.5$). – IR: 1710, 1635 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 7.9$ (s, 1H), 7.6–6.5 (m, 15H), 3.7 (s, 3H).

$C_{25}H_{19}NO_4$ (397.4) Ber. C 75.55 H 4.82 N 3.52

Gef. C 75.98 H 4.97 N 3.45 Molmasse 397 (MS)

Diphenyl(1-phenyl-1H,4H-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)essigsäure (**22c**): Die heiße Lösung von 0.756 g (2 mmol) **4a** in 30 ml Eisessig wurde mit 0.43 g (4 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach Abkühlen entstand ein Niederschlag, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 228°C, Ausb. 470 mg (52%). – UV: $\lambda_{max} = 222, 279, 319$ nm ($\log \epsilon = 4.3, 4.1, 4.3$). – MS: $m/e = 414$ ($M^+ - 44$).

$C_{30}H_{22}N_2O_3$ (458.5) Ber. C 78.59 H 4.84 N 6.11 Gef. C 78.63 H 4.85 N 6.06

(8-Methyl-1-phenyl-1H,4H-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)diphenylelessigsäure (**22d**): Wie vorstehend aus 0.38 g (1 mmol) **4b** und 0.32 g (3 mmol) Phenylhydrazin. Farbloses Pulver vom Schmp. 225°C (Acetonitril), Ausb. 0.20 g (42%). – UV: $\lambda_{max} = 201, 285, 327$ nm ($\log \epsilon = 4.7, 4.2, 4.3$). – IR: 3200–2400, 3060, 2040, 1705 cm^{-1} . – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 6.3$ –8.0 (m, 20H), 2.2 (s, 3H). – MS: $m/e = 428$ ($M^+ - 44$).

$C_{31}H_{24}N_2O_3$ (472.6) Ber. C 78.80 H 5.12 N 5.93 Gef. C 78.93 H 5.09 N 5.97

Diphenyl(1-phenyl-1H,4H-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)essigsäure-methylester (**22e**): Nach bekannter Methode aus 0.46 g (1 mmol) **22c** mit Diazomethan in Ether. Aus Acetonitril

farblose Kristalle vom Schmp. 188°C, Ausb. 0.30 g (60%). — UV: λ_{\max} = 215, 277, 317 nm ($\log \epsilon$ = 4.5, 4.2, 4.3).

$C_{31}H_{24}N_2O_3$ (472.6) Ber. C 78.80 H 5.12 N 5.93
Gef. C 79.08 H 5.19 N 5.99 Molmasse 472 (MS)

Diphenyl(1-phenyl-1H,4H-[1]benzopyran[4,3-c]pyrazol-4-yl)essigsäure-ethylester (22f): Die Lösung von 0.41 g (1 mmol) **16c** in 20 ml Eisessig wurde mit 0.32 g (3 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 3 h Rückflußerhitzen wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Ethanol zur Kristallisation gebracht. Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 159°C (Ethanol/Wasser), Ausb. 0.15 g (31%). — IR: 1730, 1620 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.2–7.8 (m, 21 H), 4.25 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.25 (t, J = 7 Hz, 3H).

$C_{32}H_{26}N_2O_3$ (486.6) Ber. C 78.99 H 5.39 N 5.76
Gef. C 78.85 H 5.27 N 5.73 Molmasse 486 (MS)

2-(2,2-Diphenylethyliden)-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropionitril (23): 0.38 g (1 mmol) **22a** wurden in 10 ml Ethanol und 10 ml 3 N KOH 10 min erwärmt. Dann wurde in 40 ml 3 N HCl gegossen. Der Niederschlag wurde aus Essigester umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 149°C, Ausb. 140 mg (41%). — UV: λ_{\max} = 320 nm ($\log \epsilon$ = 4.4). — 1H -NMR: δ = 11.5 (s, 1H, H_2O -Tausch), 7.8–6.6 (m, 14H), 6.2 (d, J = 5 Hz, 1H), 5.2 (d, J = 5 Hz, 1H).

$C_{23}H_{17}NO_2$ (339.4) Ber. C 81.40 H 5.05 N 4.13
Gef. C 81.90 H 5.11 N 4.14 Molmasse 339 (MS)

4,4a,10,10a-Tetrahydro-10-hydroxy-4,4-diphenyl-1H,3H-pyran[4,3-b][1]benzopyran-3-on (24a): Die Lösung von 3.7 g (10 mmol) **4a** wurde nach Zusatz von 600 mg Pd/C (10%) mit Wasserstoff bis zur Aufnahme von 2 Äquivalenten geschüttelt (etwa 10 h). Es wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit Aceton ausgewaschen. Nach Eindampfen des Filtrats und der Aceton- auszüge i. Vak. verblieb ein Rückstand, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 222°C, Ausb. 2.1 g (57%). — UV: λ_{\max} = 220, 268 nm ($\log \epsilon$ = 3.8, 3.0). — IR: 3560, 1760, 1610 cm^{-1} .

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.38 H 5.53 Molmasse 372 (MS)

10-Acetoxy-4,4a,10,10a-tetrahydro-4,4-diphenyl-1H,3H-pyran[4,3-b][1]benzopyran-3-on (24b): 0.37 g (1 mmol) **24a** wurden 2 h mit 20 ml Acetanhydrid rückfließend erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein schmieriger Rückstand, der durch Verreiben mit wäbrigem Ethanol kristallin wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 220°C (Acetonitril), Ausb. 150 mg (36%). — UV: λ_{\max} = 218, 269 nm ($\log \epsilon$ = 4.2, 3.3). — IR: 1740, 1610 cm^{-1} .

$C_{26}H_{22}O_5$ (414.5) Ber. C 75.35 H 5.35 Gef. C 75.47 H 5.37 Molmasse 414 (MS)

Literatur

- ¹⁾ 77. Mitteil.: F. Eiden, W. Luft und L. Prielipp, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **311**, 345 (1978).
- ²⁾ ^{2a)} F. Eiden und H. Haverland, Chem. Ber. **100**, 2554 (1967). — ^{2b)} F. Eiden und H. Haverland, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **300**, 806 (1967). — ^{2c)} H. Harnisch, Liebigs Ann. Chem. **765**, 8 (1972). — ^{2d)} A. Nohara, T. Umetani und Y. Sanno, Tetrahedron Lett. **1973**, 1996.
- ³⁾ ^{3a)} F. Eiden, Chimia **23**, 49 (1969). — ^{3b)} F. Eiden und W. Schikorr, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **305**, 187 (1972). — ^{3c)} A. Nohara, Tetrahedron Lett. **1974**, 1187. — ^{3d)} U. Petersen und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1659, 1663.
- ⁴⁾ ^{4a)} W. Löwe, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **310**, 559 (1977). — ^{4b)} S. Klutcho und M. v. Strandmann, Synthesis **1977**, 61.
- ⁵⁾ ^{5a)} F. Eiden und H. Haverland, Naturwissenschaften **52**, 513 (1965). — ^{5b)} F. Eiden und H. Fenner, Chem. Ber. **101**, 2894 (1968).
- ⁶⁾ ^{6a)} W. Schikorr, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1970. — ^{6b)} G. Menichi, C. Pene, M. Hubert-Habart, N. Platzer, A. Cheutin und R. Royer, Chim. Théor. **5** (6), 422 (1970). — ^{6c)} W. Löwe, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **310**, 506 (1977).

- ⁷⁾ ^{7a)} *W. Baker und V. S. Butt*, J. Chem. Soc. **1949**, 2142. — ^{7b)} *F. Eiden und H. Haverland*, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **301**, 819 (1968).
- ⁸⁾ ^{8a)} *F. Eiden und W. Löwe*, Tetrahedron Lett. **1970**, 1439. — ^{8b)} *F. Eiden und W. Löwe*, Tetrahedron **28**, 3295 (1972).
- ⁹⁾ *A. Nohara, T. Ishiguro und Y. Sanno*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1183.
- ¹⁰⁾ *A. O. Fitton, J. R. Frost, H. Suschitzky und P. G. Houghton*, Synthesis **1977**, 133.
- ¹¹⁾ *A. Nohara, H. Kuriki, T. Saijo, K. Ukawa, T. Murata, M. Kanno und Y. Sanno*, J. Med. Chem. **18**, 34 (1975); **20**, 141 (1977).
- ¹²⁾ *F. Eiden und M. Peglow*, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **303**, 825 (1970).
- ¹³⁾ *H. Staudinger und N. Kon*, Liebigs Ann. Chem. **384**, 38 (1911).
- ¹⁴⁾ *F. Eiden und M. Peglow*, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **303**, 61 (1970).
- ¹⁵⁾ *Warner-Lambert Co.* (Erf. *M. v. Strandtmann, J. Shavel jr., S. Klutchko und M. P. Marrin*), D.A.S. 2.204.051 (10. Aug. 1972) [Chem. Abstr. **77**, 151932w (1972)]; *Warner-Lambert Co.* (Erf. *M. Strandtmann, S. Klutchko und J. Shavel jr.*), US-Pat. 3.767.679 (23. Okt. 1973) [Chem. Abstr. **80**, 36.998x (1974)]. Bei der von *H. Nohara, T. Umetani, K. Ukawa und Y. Sanno*, Chem. Pharm. Bull. **22**, 2959 (1974), beschriebenen Darstellung von **7a** durch Reduktion von **2b** mit NaBH₄/AlCl₃ erhielten wir die Substanz in geringer Ausbeute neben einer Reihe weiterer Produkte. Nach Erhitzen von **2a** mit NaBH₄ in Diglyme entstand das von *P. Schenone, G. Bignardi und S. Morasso*, J. Heterocycl. Chem. **9**, 1341 (1972), auf anderem Wege gewonnene 3-Chromanonyl-3-chromonyl-methan.
- ¹⁶⁾ *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 147, 149, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.
- ¹⁷⁾ *H. Haverland*, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1967.
- ¹⁸⁾ *J. G. Burr und L. S. Cierenszko*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5426 (1952).
- ¹⁹⁾ *H. Staudinger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1735 (1905).
- ²⁰⁾ *C. Rattner*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1316 (1888).

[310/78]