

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 970-972 (1984)

# Über die Reaktion von Formylchromonen mit Dichlorketenen<sup>1)</sup>

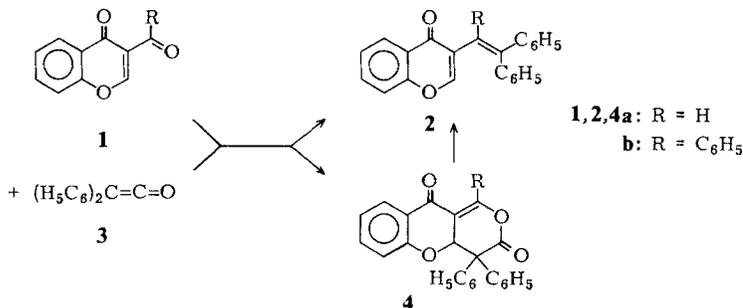
## Reaction of Formylchromones with Dichloroketene

Fritz Eiden\* und Jürgen Schönemann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, Sophienstraße 10,  
8000 München 2

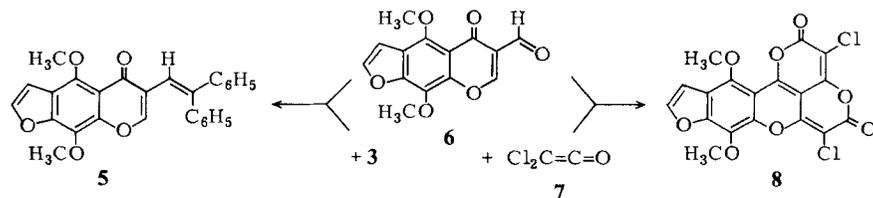
Eingegangen am 3. Juli 1984

Die Acylchromone **1a** bzw. **1b** reagieren mit Diphenylketen (**3**) zu den Pyranochromonen **4a** bzw. **4b** sowie den Diphenylvinyl-Derivaten **2a** bzw. **2b**<sup>2)</sup>. **4a** läßt sich durch Erhitzen mit aromatischen oder tert. Aminen in **2a** überführen<sup>3)</sup>. **2** und **4** eignen sich zur Synthese diphenylvinylsubstituierter Heterocyclen sowie heterocyclisch anellierter Chromon-Derivate<sup>3)</sup>.

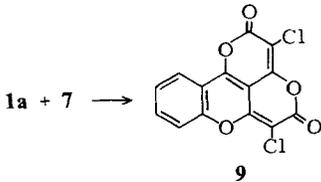


Inzwischen wurde gezeigt, daß sich aus 3-Formylchromonen darstellbare 3-(Aryliminomethyl)-chromone mit Dichlorketen in analoger Weise in einer [4+2]-Cycloaddition (hier mit anschließender HCl-Abspaltung) zu Benzopyranopyridindionen umsetzen lassen<sup>4)</sup>. Kürzlich wurden auch Cycloadditionen von 3-Acylchromonen mit Enolethern beschrieben<sup>5)</sup>.

Wir haben im Zusammenhang mit Untersuchungen über zentrale Wirkungen von Furochromonen das 6-Formyl-nor-khellin **6**<sup>6)</sup> mit Ketenen umgesetzt. Bei der Reaktion mit Diphenylketen (**3**, als Chinolinaddukt) ließ sich nur das Diphenylvinyl-Derivat **5** isolieren, mit Dichlorketen (**7**, aus Dichloracetylchlorid und Triethylamin) dagegen entstand (in schlechter Ausbeute) ein Produkt, das wir, der Analysen und Spektren wegen, als Pentacyclus **8** formuliert haben. Der Reaktionsablauf läßt sich als doppelte Cycloaddition und HCl-Abspaltung verstehen.



Ebenso reagierte der zum Vergleich umgesetzte Chromoncarbaldehyd **1a** mit **7** zum tetracyclischen Pyran-Derivat **9**.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

### Experimenteller Teil

#### 4,9-Dimethoxy-6-(2,2-diphenylvinyl)-5H-furo[3,2-g]-[1]benzopyran-5-on (**5**)

1.37 g (5 mmol) **6**<sup>6)</sup> wurden mit 1.3 g (2.5 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt<sup>7)</sup> verrieben und 3 h auf 190° erhitzt. Farblose Kristalle (Ethanol), Schmp. 163–168°, Ausb. 0.1 g (4.8 %). C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (424.5) Ber. C 76.4 H 4.75; Gef. C 76.2 H 4.80 Mol.-Masse 424 (ms). – IR (KBr): 3040, 2950, 1640, 1620 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.05, 4.12 (2s, je 3H), 6.95, 7.55 (2d, je 1H, 2Hz), 7.1 (s, 1H), 7.12–7.50 (m, 11H).

#### 3,6-Dichlor-8,12-dimethoxy-2H,5H-1,4,7-trioxa-benzo[de]furo[3,2-j]anthracen-2,5-dion (**8**)

0.82 g (3 mmol) **6** und 0.9 g (9 mmol) Triethylamin wurden in 200 ml absol. Benzol rückfließend erhitzt. Die siedende Lösung wurde tropfenweise mit 0.88 g (6 mmol) Dichloracetylchlorid in 50 ml Benzol versetzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegeben, die Benzolschicht mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Gelbe Kristalle (DMF), Schmp. > 300°, Ausb. 0.05 g (4 %). C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (423.2) Ber. C 51.1 H 1.91 Cl 16.8; Gef. C 51.1 H 2.15 Cl 16.1 Mol.-Masse 423 (ms). – UV: λ max = 252, 432, 459 (log ε 4.17, 3.99, 3.87). – <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): δ (ppm) = 4.2, 4.23 (2s, je 3H), 7.45, 8.23 (2d, je 1H, 2Hz).

#### 3,6-Dichlor-2H,5H-1,4,7-trioxa-benzo[de]anthracen-2,5-dion (**9**)

0.87 g (5 mmol) **1a** und 1.5 g (15 mmol) Triethylamin wurden in 150 ml absol. Benzol rückfließend erhitzt. Die siedende Lösung wurde tropfenweise mit 1.47 g (10 mmol) Dichloracetylchlorid in 50 ml Benzol versetzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegeben, die Benzolschicht mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Hellgelbe Kristalle (Benzol), Schmp. > 300°, Ausb. 0.57 g (35 %). C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (323.1) Ber. C 52.1 H 1.25 Cl 21.9; Gef. C 52.1 H 1.31 Cl 21.9 Mol.-Masse 323 (ms). – IR (KBr): 1755, 1765, 1645, 1210, 1175 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): δ (ppm) = 7.45–8.2 (m, 4H).

### Literatur

110. Mitt. über Untersuchungen an Pyran-Derivaten; 109. Mitt.: F. Eiden, W. Winkler, K. Th. Wanner und A. Markhauser, Arch. Pharm. (Weinheim), im Druck.
- F. Eiden und M. Peglow, Arch. Pharm. (Weinheim) 303, 825 (1970).
- F. Eiden und I. Breugst, Chem. Ber. 112, 1791 (1979).

- 4 A. O. Fitton, J. R. Frost, P. G. Houghton und H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 1450.  
 5 T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 228; F. M. Dean, M. Al-Sattav und D. A. Smith, *ibid.* 1983, 535.  
 6 F. Eiden und J. Schünemann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 316, 201 (1983).  
 7 F. Eiden und M. Peglow, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 303, 61 (1970).

[KPh 314]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 972–974 (1984)

## Anodische Oxidation von 2,7-Dimethoxy-1.6-methano[10]annulen und Spaltung zum Monoketal

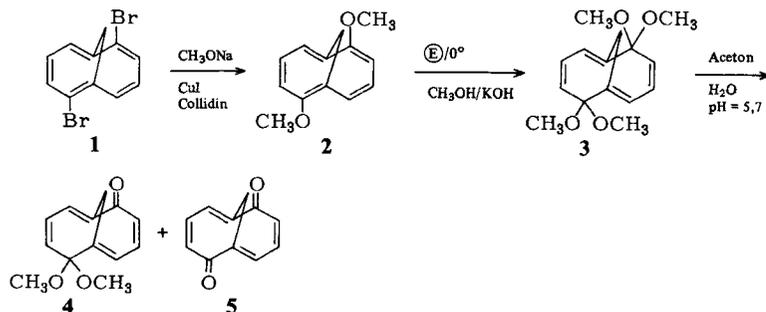
Anodic Oxidation of 2,7-Dimethoxy-1,6-methano[10]annulene and Cleavage to the Monoketal

Richard Neidlein<sup>\*)+)</sup> und Georg Hartz

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 4. Juli 1984

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über chemisches Reaktionsverhalten und die physikalisch-chemischen Eigenschaften quasiaromatischer 1.6-Methano[10]annulen-derivate, neuer Farbstoffklassen und möglicherweise neuer Wirkstoffgruppen<sup>1-9)</sup> soll im folgenden über eine elektrochemische Oxidation berichtet werden: 2,7-Dimethoxy-1.6-methano[10]annulen (**2**)<sup>10)</sup> ist in zwei Stufen aus dem Grundkörper über **1** zugänglich, wobei die Umsetzung von **1** zu **2** nahezu quantitativ verläuft. Die anodische Oxydation von **2** zu **3** bei 0° in 1 proz. methanol. Kalilauge ergibt ein einheitliches Produkt, die spektroskopischen Daten sprechen eindeutig für **3**. Bei der Aufarbeitung von **3** war aufgefallen, daß dieses Bisketal gegenüber Adsorbentien und Säurespuren sehr empfindlich ist. Die Spaltung von **3** zu **4** bzw. **5** erfolgte in Aceton mit 1 proz. Ammoniumchloridlösung; neben **4** war das 2,7-Chinon **5** entstanden, das bereits in einer vierstufigen



<sup>\*)</sup> Herrn Kollegen *Gerhard Fritz*, Karlsruhe, in dankbarer Erinnerung an die gemeinsame Karlsruher Zeit mit allen guten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.