

# Beiträge zur Chemie der Enaminoketone, 15. Mitt. [1]: Die Dreikomponentensynthese von Hydrazinomethylenchromandionen und eine reduktive N–N-Bindungsspaltung von Phenylhydrazin

H. Junek und C. Reidlinger

Institut für Organische Chemie, Karl Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

**Zusammenfassung.** Die Dreikomponentenreaktion von 4-Hydroxycumarin, Orthoameisensäure-triethylester und verschiedenen substituierten Hydrazinen wird beschrieben. *p*-Nitrophenylhydrazin, Hydrazincarbonsäureester, Benzhydrazid und Phenylsemicarbazid liefern die erwarteten Hydrazinomethylenchromandione **2a–f**. Durch Umsetzung von 4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd mit Hydrazinen sind ebenfalls Hydrazinomethylenverbindungen (**2g–k**) zugänglich. Die Umsetzung von 4-Hydroxycumarin mit Orthoester und Phenylhydrazin oder *p*-Tolylhydrazin führt jedoch nicht zu **2**, sondern zu den Anilinomethylenchromandionen **6a–b**. Dies bedeutet eine reduktive Spaltung der N–N-Bindung unter sehr milden Reaktionsbedingungen zu Anilin und Ammoniak.

**Contributions to the Chemistry of Enaminoketones, XV [1]: The Three-Component Synthesis of Hydrazinomethylene-chromandiones and a reductive N–N Bond Cleavage of Phenylhydrazine**

**Summary.** The three-component reaction of 4-hydroxycoumarin, ethylorthoformiate, and different substituted hydrazines is described. *p*-Nitrophenylhydrazine, hydrazides and phenylsemicarbazide lead to the expected hydrazinomethylene-chromandiones **2a–f**. Reaction of 4-hydroxycoumarin, ethylorthoformiate, and phenylhydrazine or *p*-tolyl-hydrazine does not yield **2**, but the anilino-methylene-chromandiones **6a–b**. This indicates a reductive N–N bond cleavage to aniline and ammonia under mild conditions.

**Keywords.** Hydrazinomethylene-chromandiones; Reductive N–N bond cleavage; Anilinomethylene-chromandiones.

## Einleitung

Die Dreikomponentenreaktion von C,H-aciden Verbindungen mit Orthoestern und Stickstoffbasen ist eine seit langem bekannte Reaktion von hohem synthetischem Potential für den einfachen Zugang zu Enaminoketonen, wie insbesondere durch die Arbeiten von *Wolfbeis*, *Uray*, *Junek* und Mitarb. [2] gezeigt worden ist. In letzter Zeit ist diese Dreikomponentenreaktion von *Speziale* und Mitarb. [3, 4] wieder

aufgegriffen worden. Mit 4-Hydroxycumarin als C,H-acider Verbindung und Harnstoffen wurden Ureidomethylenchromandione, mit Urethanen Methylen-carbamate [5] und mit Aminosäuren entsprechende N-Methylenchromandion-aminosäuren [6] dargestellt. Diese letzteren Arbeiten veranlaßten uns, die Dreikomponentenreaktion mit Hydrazinderivaten als Nukleophil, welche unseres Wissens nach bisher noch nicht bearbeitet wurden, zu untersuchen.

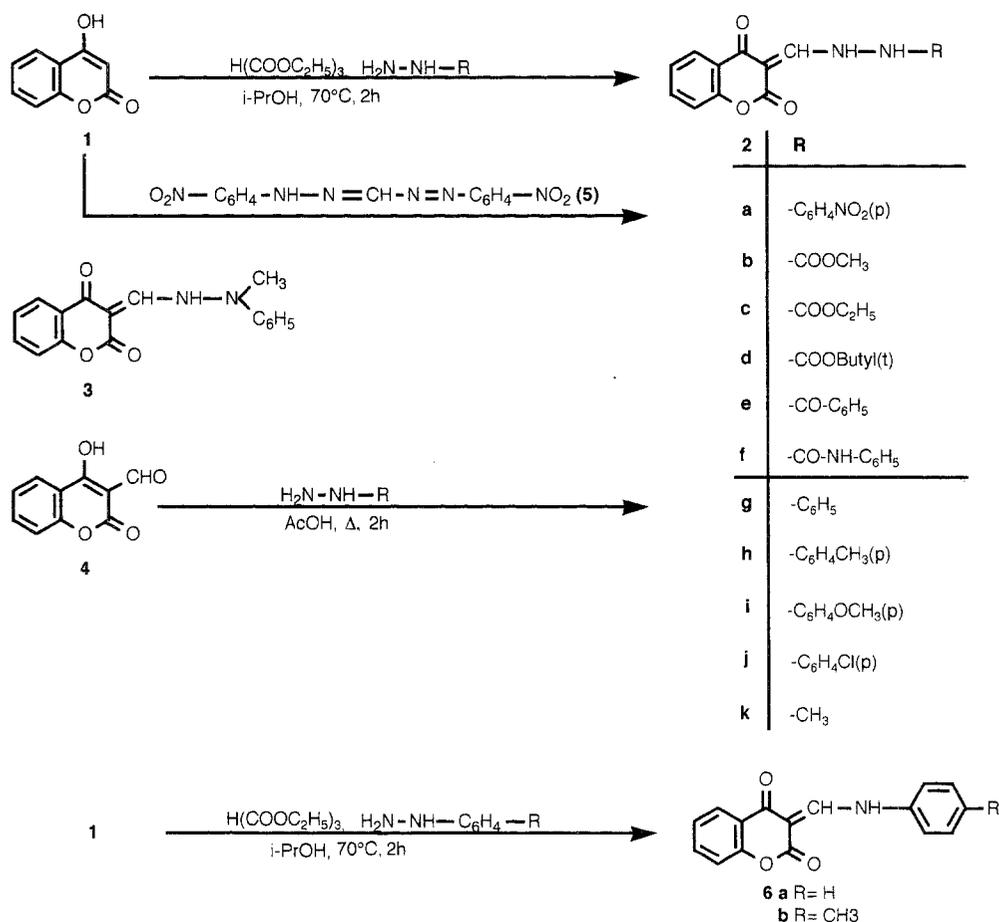
### Ergebnisse und Diskussion

Kurzzeitiges Erhitzen von **1** mit Orthoameisensäure-ethylester in Isopropanol liefert mit *p*-Nitrophenylhydrazin das 4-Nitrophenylhydrazino-methylenchromandion (**2a**), mit Hydrazincarbonsäureestern entstehen die Alkoxy-carbonylhydrazino-methylenchromandione **2c–d**, und mit Benzhydrazid bzw. Phenylsemicarbazid die analogen Derivate **2e–f**. Ebenso reagiert N-Methyl-N-phenylhydrazin zu **3**. Die Ausbeuten liegen dabei zwischen 40 und 90%, nur **3** fällt hier deutlich ab (16%).

Eine weitere Möglichkeit, zu Verbindungen des Typs **2** zu kommen, besteht in der Umsetzung von 4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd (**4**) mit Hydrazinen [7]. So wurde Phenylhydrazin zu **2g**, *p*-substituierte Phenylhydrazine zu **2h–j**, und Methylhydrazin zu **2k** umgesetzt. In der Literatur finden sich Beispiele für die analoge Umsetzung von 3-Formyl-chroman-4-on [8] bzw. 2-Formyl-cyclohexan-1,3-dion [9] mit Phenylhydrazin, bzw. Hydraziden. Zur Umsetzung des Aldehyds **4** mit Phenylhydrazin bzw. den *p*-Substitutionsprodukten zu **2g–j** können sowohl die freien Basen als auch die Hydrochloride derselben eingesetzt werden. Die Dreikomponentenreaktion liefert jedoch mit Phenylhydrazin-Hydrochloriden keine Umsetzung. Während aber, wie oben erwähnt, *p*-Nitrophenylhydrazin und N-Methyl-N-phenylhydrazin glatt zu **2a** bzw. **3** reagieren, wird mit **1**, Orthoameisensäureethylester und Phenylhydrazin bzw. *p*-Tolylhydrazin beim Erhitzen in Isopropanol oder Eisessig unter Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung und Ammoniakentwicklung bereits nach kurzer Zeit ein Niederschlag erhalten, welcher als das bekannte Anilinomethylenchromandion **6a** bzw. *p*-Methylanilinomethylenchromandion **6b** identifiziert werden kann [2b und 2c]. Die Ausbeuten liegen bei 38 bzw. 26%, die verwendeten Phenylhydrazine sind anilinfrei. Dies bedeutet formal eine reduktive N–N Bindungsspaltung am Hydrazin während der Dreikomponentenreaktion. Zur Reaktion von Phenylhydrazinen mit Orthoestern ist bekannt, daß dabei primär Diarylhydrazidine (Formazane) entstehen [10]. So wird beim Erhitzen von Orthoameisensäureethylester und Phenylhydrazin in Isopropanol das Diphenylhydrazidin gebildet, wobei es zu Ammoniakentwicklung kommt. Während aber die Umsetzung von **1** mit Diphenylhydrazidin keine Bildung der Anilino-methylenprodukte **6a–b** ergibt, wird mit dem 4,4'-Dinitro-diphenylhydrazidin **5** das Hydrazon **2a** erhalten. Die Einwirkung von Phenylhydrazin allein auf 4-Hydroxycumarin ist ebenfalls bekannt [11, 12]. Wir haben festgestellt, daß beim Erhitzen von **1** mit Phenylhydrazin in Isopropanol das 4-Phenylhydrazon entsteht. Eine Änderung der Molverhältnisse von **1**, Orthoester und Hydrazin von 1:1.5:1 zu 1:1.5:2, bzw. 1:1.5:0.5 hat keinen ersichtlichen Einfluß auf die Reaktion. Ferner kann die Reaktion außer in Isopropanol auch in Eisessig oder DMF/Isopropanol durchgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen 50 und 110 °C variiert. Beeinflußt wird der Reaktionsverlauf wie gezeigt dagegen durch die Substitution des Phenylrestes.

Eine reduktive Spaltung von Phenylhydrazin in Anilin und Ammoniak ist zwar durch eine Reihe von Literaturstellen belegt, doch können die nachstehend angeführten Beispiele nicht auf die erwähnte Dreikomponentenreaktion angewandt werden. So ist einmal die thermische Spaltung von Phenylhydrazin in Anilin, Ammoniak, Benzol und Stickstoff bei 300 °C zu erwähnen [13], ferner die sogenannten Aza-Transfer Reaktionen, wie sie als Folge der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Phenylhydrazine auftreten [14], sowie die Osazonbildung aus Monosacchariden mit 3 Mol Phenylhydrazin unter Abspaltung von Anilin und Ammoniak [15a, b, c]. Auch bei der *Fischer* schen Indolsynthese treten bekannterweise Spaltprodukte des Phenylhydrazins auf, wie in einer neueren Arbeit gezeigt wurde [16]. Einen interessanten Aspekt liefert auch die als *Neber*-Umlagerung bekannte Aminierungsreaktion von Ketoximen [17] bzw. Hydroxyphenalonen mit Phenylhydrazin [18]. Auch dieser Reaktionstyp muß jedoch ausgeschieden werden, da bei der Dreikomponentenreaktion die Bildung von 3-Amino-4-hydroxycumarin nicht nachweisbar ist.

Eine Aussage über den Reaktionsmechanismus der erwähnten Dreikomponentenreaktion unter Spaltung des eingesetzten Phenylhydrazins ist derzeit nur bedingt möglich. Verfolgt man die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (Toluol:



Scheme 1

Aceton = 3:1), so kann sofort nach Dunkelfärbung der Reaktionslösung die Bildung der Anilinomethylenverbindungen **6a–b** festgestellt werden, während die anfangs feststellbare Bildung von Diphenylhydrazidin in der Konzentration abnimmt und nur Spuren des Hydrazinomethylenproduktes **2g** nachweisbar bleiben.

Ein intermediäres Entstehen des 4-Phenylhydrazons des 4-Hydroxycumarins ist nicht nachweisbar. Auch reagiert dieses unter den Bedingungen der Dreikomponentenreaktion weder mit Orthoester und Phenylhydrazin, noch mit Diphenylhydrazidin zu **6a**. Auch eine reduktive N–N-Bindungsspaltung der Hydrazinomethylenverbindung **2a** durch überschüssiges Phenylhydrazin zu Anilin, welches dann in die Reaktion eingreift, kann ausgeschlossen werden.

Da die erwähnte Dreikomponentenreaktion einerseits unter sehr milden Reaktionsbedingungen abläuft, andererseits die Reaktionslösung sofort dunkelrot gefärbt wird und Ammoniak entsteht, sprechen diese Beobachtungen für eine intermediäre Bildung von Diphenylhydrazidin, welches jedoch wie erwähnt nicht mit **1** weiterreagiert, sondern durch überschüssiges Phenylhydrazin als Reduktionsmittel Anilin liefert, das mit Orthoester und **1** in einer Abfangreaktion **6** ergibt.

## Experimentelles

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert (Büchi-500); IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 500, die <sup>1</sup>H-NMR Spektren mit einem Varian 360 AM und Gemini 200 Instrument aufgenommen.

### 3-[2-(4-Nitrophenyl)hydrazino]-methylen-2,4-chromandion (**2a**)

- a) 3.06 g (20 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin in 5 ml *DMF* lösen, 3.24 g (20 mmol) **1**, 4.44 g (30 mmol) Triethylorthoformiat und 40 ml Isopropanol zugeben und 2 h bei 80 °C rühren. Bereits nach 10 min tritt ein Niederschlag auf, der nach Erkalten abgesaugt und mit kaltem Ethanol nachgewaschen wird. Orange Kristalle aus *DMF*, Ausb.: 3.85 g (59%); Schmp.: >270 °C; IR (KBr):  $\nu = 3270, 1730, 1690, 1610, 1600 \text{ cm}^{-1}$ ; C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (325.2); ber.: C 59.09, H 3.38, N 12.92; gef.: C 59.18, H 3.55, N 12.94.
- b) 0.95 g (5 mmol) **4**, 1.53 g (10 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin und 6 ml Eisessig werden 2 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen; Ausb.: 1.50 g (92%).
- c) 1.58 g (5 mmol) **5** werden mit 0.80 g (5 mmol) **1** und 20 ml Isopropanol 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen; Ausb.: 0.60 g (37%).

### 3-[2-(2-Methoxycarbonylhydrazino)-metylen]-2,4-chromandion (**2b**)

0.90 g (10 mmol) Hydrazincarbonsäuremethylester in 3 ml *DMF* lösen, 1.62 g (10 mol) **1**, 2.22 g (15 mmol) Triethylorthoformiat und 20 ml Isopropanol zugeben und 1 h bei 80 °C rühren, wobei bereits in der Hitze aus der anfangs klaren Lösung ein Niederschlag ausfällt, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Farblose Kristalle aus Dioxan, Ausb.: 1.74 g (66%); Schmp.: 225 °C; IR (KBr):  $\nu = 3280, 1730, 1680, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (*DMSO-d*<sub>6</sub>):  $\delta = 3.75$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.32–7.41 (t, 2 H, Aromat), 7.68–8.00 (m, 2 H, Aromat), 8.32 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (262.2); ber.: C 54.98, H 3.81, N 10.69; gef.: C 54.84, H 4.02, N 10.64.

### 3-[2-(2-Ethoxycarbonylhydrazino)-metylen]-2,4-chromandion (**2c**)

1.56 g (15 mmol) Hydrazincarbonsäureethylester in 4 ml *DMF* lösen, 2.43 g (15 mmol) **1**, 3.00 g (20 mmol) Triethylorthoformiat und 25 ml Isopropanol zugeben und 90 min bei 80 °C rühren. Nach

dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Farblose Kristalle aus Dioxan, Ausb.: 3.55 g (86%); Schmp.: 190 °C; IR (KBr):  $\nu = 3140, 2980, 1730, 1680, 1650, 1605 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.20\text{--}1.30$  (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.12–4.25 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.33–7.40 (t, 2 H, Aromat), 7.68–7.75 (t, 1 H, Aromat), 7.95–8.00 (d, 1 H, Aromat), 8.32 (s, 1 H, CH) ppm;  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$  (276.2); ber.: C 56.54, H 4.35, N 10.14; gef.: C 56.34, H 4.44, N 10.07.

### 3-[ (2-tert. Butoxycarbonylhydrazino)-metylen]-2,4-chromandion (2d)

1.98 g (15 mmol) tert. Butylcarbazat werden in 4 ml DMF gelöst, 2.43 g (15 mmol) **1**, 3.00 g (20 mmol) Triethylorthoformiat und 25 ml Isopropanol zugegeben und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Gelbe Kristalle, das Produkt fällt analysenrein an, Ausb.: 3.30 g (75%); Zers. ab 240 °C; IR (KBr):  $\nu = 3280, 2980, 1730, 1685, 1620 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.32–7.40 (t, 2 H, Aromat), 7.65–7.73 (t, 1 H, Aromat), 7.93–7.98 (d, 1 H, Aromat), 8.25 (s, 1 H, CH), 10.45 (s, 1 H, NH), 10.95 (s, 1 H, NH) ppm;  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  (304.2); ber.: C 59.23, H 5.26, N 9.20; gef.: C 59.27, H 5.25, N 9.08.

### 3-[ (2-Benzoylhydrazino)-metylen]-2,4-chromandion (2e)

1.36 g (10 mmol) Benzhydrazid in 3 ml DMF lösen, 1.62 g (10 mmol) **1**, 2.22 g (15 mmol) Triethylorthoformiat und 20 ml Isopropanol zugeben und 90 min bei 90 °C rühren. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und durch Suspendieren in heißem Acetonitril gereinigt. Farblose Kristalle, Ausb.: 1.28 g (42%); Schmp.: >280 °C; IR (KBr):  $\nu = 3260\text{--}3200$  (breit), 3050, 1670, 1605  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.35\text{--}7.45$  (t, 2 H, Aromat), 7.58–7.78 (m, 4 H, Aromat), 7.95–8.03 (m, 3 H, Aromat), 8.65 (s, 1 H, CH) ppm;  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (308.2); ber.: C 66.25, H 3.89, N 9.09; gef.: C 66.20, H 4.10, N 9.04.

### 3-[ (4-Phenylsemicarbazido)-metylen]-2,4-chromandion (2f)

1.51 g (10 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 3 ml DMF lösen, 1.62 g (10 mmol) **1**, 2.22 g (15 mmol) Triethylorthoformiat und 20 ml Isopropanol zugeben und 60 min bei 80 °C rühren. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Zur Reinigung wird in heißem Ethanol suspendiert. Gelbe Kristalle, Ausb.: 1.58 g (49%); Schmp.: 210 °C; IR (KBr):  $\nu = 3300, 3140, 3080, 1705, 1670, 1620 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.00\text{--}8.00$  (m, 10 H, Aromaten, NH), 8.40 (s, 1 H, CH), 9.48 (s, 1 H, NH), 10.00 (d, 1 H, NH) ppm;  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$  (323.2); ber.: C 63.17, H 4.02, N 13.00; gef.: C 63.04, H 4.15, N 12.96.

### 3-[ (2-Phenylhydrazino)-metylen]-2,4-chromandion (2g)

Eine Mischung aus 0.38 g (2 mmol) **4**, 0.43 g (4 mmol) Phenylhydrazin und 3 ml Eisessig wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol gewaschen; gelbe Plättchen aus Ethanol; Ausb.: 0.47 g (84%); Schmp.: 195–196 °C; IR (KBr):  $\nu = 3290, 1680, 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 6.85\text{--}6.95$  (t, 3 H, Aromat), 7.25–7.43 (m, 4 H, Aromat), 7.65–7.75 (m, 1 H, Aromat), 7.95–8.00 (dd, 1 H, Aromat), 8.35 (s, 1 H, CH) ppm;  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (280.2); ber.: C 68.5, H 4.28, N 10.00; gef.: C 68.44, H 4.43, N 9.74.

### 3-[2-(4-Tolyl)-hydrazino]-metylen-2,4-chromandion (2h)

Eine Mischung aus 0.95 g (5 mmol) **4**, 1.58 g (10 mmol) 4-Methylphenylhydrazin·HCl und 6 ml Eisessig wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Orange Nadeln aus Ethanol; Ausb.: 1.02 g (69%); Schmp.: 174–178 °C; IR (KBr):  $\nu = 3260, 1690, 1620 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 2.25$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.78–6.81 (d, 2 H, Aromat), 7.11–7.14 (d, 2 H, Aromat), 7.35–7.41 (t, 2 H, Aromat), 7.65–7.73 (t, 1 H, Aromat), 7.95–8.00 (d, 1 H, Aromat), 8.35 (s, 1 H, CH) ppm;  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (294.2); ber.: C 69.40, H 4.76, N 9.52; gef.: C 69.17, H 4.83, N 9.34.

*3-[2-(4-Methoxyphenyl)-hydrazino]-methylen-2,4-chromandion (2i)*

0.95 g (5 mmol) **4** werden mit 1.11 g (6.3 mmol) 4-Methoxyphenylhydrazin·HCl in 7 ml Eisessig 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Gelbe Kristalle aus Ethanol; Ausb.: 1.17 g (75%); Zers.: ab 190 °C; IR (KBr):  $\nu = 3280, 1690, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.72$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.83–6.95 (m, 4 H, Aromat), 7.33–7.41 (m, 2 H, Aromat), 7.65–7.75 (m, 1 H, Aromat), 7.95–7.98 (m, 1 H, Aromat), 8.35 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (310.2); ber.: C 65.82, H 4.51, N 9.03; gef.: C 65.90, H 4.35, N 9.20.

*3-[2-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-methylen-2,4-chromandion (2j)*

0.48 g (2.5 mmol) **4**, 0.89 g (5 mmol) 4-Chlorphenylhydrazin·HCl in 5 ml Eisessig werden 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol gewaschen. Orange Kristalle aus Eisessig; Ausb.: 0.60 g (76%); Schmp.: 230 °C; IR (KBr):  $\nu = 3270, 3200\text{--}2500, 1680, 1630, 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6.85\text{--}6.90$  (d, 2 H), 7.00–7.05 (d, 1 H), 7.32–7.41 (m, 4 H), 7.65–7.75 (t, 1 H), 7.95–8.00 (d, 1 H), 8.35 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl (314.6); ber.: C 61.08, H 3.50, N 8.90; gef.: C 60.81, H 3.58, N 8.72.

*3-[2-(2-Methylhydrazino)-methylen]-2,4-chromandion (2k)*

1.90 g (10 mmol) **4** werden in 5 ml Eisessig suspendiert und 0.92 g (20 mmol) Methylhydrazin langsam zugegeben, wobei sich die Suspension erwärmt und gelb färbt. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Gelbe Nadeln aus Ethanol; Ausb.: 1.50 g (69%); Schmp.: 168 °C; IR (KBr):  $\nu = 3270, 3180, 3030, 1680, 1650, 1610 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2.75$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.50 (s, breit, 1 H, NH), 7.28–7.38 (t, 2 H, Aromat), 7.61–7.70 (m, 1 H, Aromat), 7.92–7.98 (m, 1 H, Aromat), 8.32 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (218.1); ber.: C 60.57, H 4.58, N 12.84; gef.: C 60.28, H 4.62, N 12.73.

*3-[2-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)-methylen]-2,4-chromandion (3)*

Eine Mischung aus 0.81 g (5 mmol) **1**, 1.11 g (7.5 mmol) Triethylorthoformiat, 0.60 g (5 mmol) N-Methyl-N-Phenylhydrazin und 10 ml Isopropanol wird 2 h bei 80 °C gerührt, wobei bereits in der Hitze der Niederschlag ausfällt, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Gelbe Kristalle aus Ethanol; Ausb.: 0.23 g (16%); Zers.: 154 °C; IR (KBr):  $\nu = 3030, 1710, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.35$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.97–8.00 (m, 9 H, Aromat), 8.35 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (294.2); ber.: C 69.40, H 4.76, N 9.52; gef.: C 68.89, H 4.79, N 9.28.

*Ameisensäure-(4-nitrophenyl)-hydrazid-(4-nitrophenyl)-hydrazon (5)*

Eine Mischung aus 2.96 g (20 mmol) Triethylorthoformiat, 4.59 g (30 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin und 15 ml Isopropanol wird 2 h bei 70 °C gerührt, wobei bereits in der Hitze ein Niederschlag ausfällt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, zuerst mit Methanol und dann mit Petrolether gewaschen. Orange Kristalle aus Acetonitril; Ausb.: 3.42 g (72%); Schmp.: 166–170 °C; IR (KBr):  $\nu = 3370, 3270, 1670, 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6.72\text{--}7.02$  (m, 4 H, Aromat), 7.85–8.15 (m, 4 H, Aromat), 8.53 (s, 1 H, CH) ppm; C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (316.2); ber.: C 49.38, H 3.79, N 26.58; gef.: C 49.08, H 3.82, N 26.34.

*3-Anilinomethylen-2,4-chromandion (6a)*

Eine Lösung von 3.24 g (20 mmol) **1**, 4.44 g (30 mmol) Triethylorthoformiat, 2.14 g (20 mmol) Phenylhydrazin und 20 ml Isopropanol wird 2 h bei 70 °C gerührt. Aus der klaren dunkelroten Lösung fällt bereits nach 30 min ein Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Ethanol

gewaschen wird. Farblose Kristalle aus Ethanol; Ausb.: 2.00 g (38%); Schmp.: 206 °C (Lit. [2b, 2c]: 208 °C); IR (KBr):  $\nu = 3140, 1680, 1645, 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.33\text{--}8.05$  (m, 10 H, Aromaten, CH), 8.90–8.95 (d, 1 H, NH) ppm;  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$  (265.2); ber.: C 72.46, H 4.14, N 5.28; gef.: C 72.50, H 4.31, N 5.30.

### 3-(4-Methylanilino)-methylen-2,4-chromandion (6b)

In eine Lösung von 2.43 g (15 mmol) **1** in 15 ml Isopropanol werden 3.11 g (21 mmol) Triethylorthoformiat und 1.83 g (15 mmol) *p*-Tolylhydrazin eingebracht und 2 h bei 70 °C gerührt. Bereits nach 1 h beginnt ein Niederschlag auszufallen, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  gewaschen wird. Weiteres Produkt wird beim Stehen der Mutterlauge erhalten. Schwach gelbliche Nadeln aus Isopropanol; Ausb.: 1.08 g (26%); Schmp.: 189 °C (Lit. [2b]: 191 °C); IR(KBr):  $\nu = 3140, 1690, 1650 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 2.18$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.63–6.80 (m, 6 H, Aromat), 6.85–6.90 (t, 1 H, Aromat), 7.98–8.02 (d, 1 H, Aromat), 8.45 (s, 1 H, CH) ppm;  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (279.2); ber.: C 73.13, H 4.66, N 5.02; gef.: C 73.07, H 4.71, N 4.96.

## Dank

Frl. M Oberer ist für ihre ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit, Herrn Univ.-Prof. J. Schantl für seine Diskussionsbeiträge zu danken.

## Literatur

- [1] Junek H., Schwarz A., Uray G. (1986) Beiträge zur Chemie der Enaminoketone, XIV. Bull. Slov. Chem. Soc. **33**: 239
- [2] a) Zacharias G., Wolfbeis O. S., Junek H. (1974) Monatsh. Chem. **105**: 1283;  
b) Wolfbeis O. S., Ziegler E. (1976) Z. Naturforsch. **31b**: 514;  
c) Ollinger P., Wolfbeis O. S., Junek H. (1975) Monatsh. Chem. **106**: 963;  
d) Wolfbeis O. S., Ziegler E. (1977) Z. Naturforsch. **32b**: 1077;  
e) Wolfbeis O. S., Junek H. (1979) Monatsh. Chem. **110**: 1387;  
f) Uray G., Wolfbeis O. S., Junek H. (1979) J. Mol. Struct. **54**: 77;  
g) Wolfbeis O. S. (1981) Chem. Ber. **114**: 3471;  
h) Uray G., Wolfbeis O. S. (1981) Monatsh. Chem. **112**: 627
- [3] Sakallariou R., Speziale V. (1990) Synth. Commun. **20**: 3443
- [4] Hamdi M., Granier P., Sakallariou R., Speziale V. (1993) J. Heterocyclic Chem. **30**: 1155
- [5] Speziale V., Sakallariou R., Hamdi M. (1992) Synthesis 921
- [6] Hamdi M., Sakallariou R., Speziale V. (1992) J. Heterocyclic Chem. **29**: 1817
- [7] L'Eplattenier F. A., Vuitel L., Junek H., Wolfbeis O. S. (1976) Synthesis **8**: 543
- [8] Press J. B., Bimberg G. H. (1985) J. Heterocyclic Chem. **22**: 561
- [9] Stakov A. YA., Neiland O. YA., Tonkikh N. N., Belyakov S. V., Petrova M. V., Gudele I. Ya. (1993) Khim. Geterotsykl. Soedin. **4**: 489
- [10] Claisen L. (1895) Liebigs Ann. Chem. **287**: 360; weiterführende Literatur siehe in De Wolfe R. H. (1970) Carbocyclic ortho acid derivatives. Academic Press, New York
- [11] Anschütz R. (1909) Liebigs Ann. Chem. **367**: 207
- [12] Asker W., Elnagdi M. H., Fahmy S. M. (1971) J. prakt. Chem. **313**: 715
- [13] Walter R. (1895) J. prakt. Chem. **52**: 141; (1896) **53**: 433
- [14] Stanovnik B., Tisler M. (1979) Adv. Pest. Chem. **2**: 65, Pergamon Press, Oxford New York
- [15] a) Fischer E. (1884) Ber. dtsch. chem. Ges. **17**: 579; (1887) **20**: 821

- b) Mester L. (1965) *Angew. Chem.* **77**: 580  
c) Digong I., Micheel F. (1965) *Liebigs Ann. Chem.* **684**: 216  
[16] Benincori T., Brenna E., Sannicolo F. (1991) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*: 2139  
[17] O'Brien C. (1964) *Chem. Rev.* **64**(2): 81  
[18] Kollenz G. (1978) *Liebigs Ann. Chem.* 1670

*Received November 28, 1994. Accepted November 30, 1994*