

Experimenteller Teil

Bestimmung von **1-3**: Gaschromatograph HP 5830A (Hewlett-Packard), umgerüstet auf Kapillar-GC; OV 1701 Fused Silica Kapillare, 5 m × 0.32 mm; Detektor FID, Detektortemperatur 300°; Injektortemperatur 300°; Trägergas Stickstoff; flow 1.0 ml/min; Split 1:100; Temperaturprogramm 3 min. 100°, dann Erhöhung um 5°/min. auf 200° Endtemp.

Enantiomerentrennung: Gaschromatograph HP 2700A, umgerüstet auf Kapillar-GC; Chirasil-Val Fused Silica Kapillare, 45 m × 0.31 mm; Detektor FID, Detektortemperatur 350°; Injektortemperatur 350°; Trägergas Wasserstoff; flow 1.3 ml/min; Split 1:3; Temperaturprogramm 32 min. 160°, dann Erhöhung um 2° C/min. auf 180° Endtemperatur.

Literatur

- 1 M. R. Z. Talha und H. J. Rogers, *J. Chromatogr.* **311**, 194 (1984).
- 2 M. R. Holidness und L. R. Morgan, jr., *J. Chromatogr.* **275**, 432 (1983).

[KPh 4051]

Arch. Pharm. (Weinheim) **319**, 1054–1056 (1986)

2,3'-Bibenzopyrane aus einem Enaminoketon

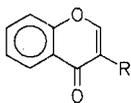
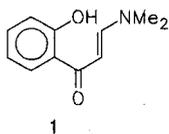
Transformation of an Enaminoketon to 2,3'-Bibenzopyrans

Thomas Schurreit

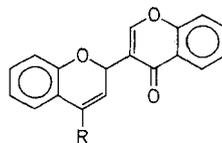
Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, D-1000 Berlin 33
Eingegangen am 5. Mai 1986

Die Sulfinsäure **2a** ist durch die Umsetzung von **1** mit Thionylchlorid zugänglich¹⁾. Beim Versuch, in Anlehnung an dieses Verfahren zur Chromon-3-phosphonsäure (**2b**) zu gelangen, entsteht bei der Reaktion von **1** mit POCl₃ neben **2c**²⁾ nur **3a**. Die allylische Partialstruktur wird durch das ¹H-NMR belegt: Beim Einstrahlen auf das Doppeldublett bei δ = 6.30 ppm (J = 0.9/4 Hz, H-2) vereinfachen sich die Dubletts bei δ = 6.11 (J = 4 Hz, H-3) und δ = 8.03 ppm (J = 0.9 Hz, H-2') zu Singulets. Pyridiniumdichromat (PDC) oxidiert **3a** zu bekannten **5**³⁾.

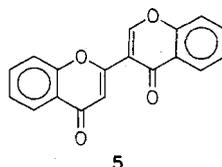
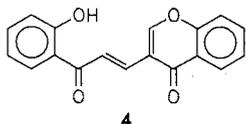
Hinweise auf die Reaktionsfolge **1** → **4** → **3a** gibt die Umsetzung von **1** mit Chlormeisensäureethylester. Neben **2c** und dem Kohlensäureester **3b** wird **4**⁴⁾ isoliert; **2d** wird nicht beobachtet.



	R
a	-S(O)OH
b	-P(O)(OH) ₂
c	-H
d	-COOEt



	R
a	-Cl
b	-OCOOEt
c	-OH



Da unter saurer Katalyse **4** zur Ketoform von **3c** cyclisiert⁴⁻⁶, ist die Entstehung von **3a** bzw. **3b** aus **3c** denkbar. Unter gleichen Bedingungen reagiert das Chromon **2c** nicht mit POCl₃ oder ClCOOEt; es ist anzunehmen, daß die Schlüsselverbindung **4** direkt aus **1** hervorgeht.

Ich danke Herrn Privatdozenten Dr. J. Dusemund für die Überlassung von Sachmitteln.

Experimenteller Teil

2-(4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-yl)-4-chlor-2H-[1]benzopyran (**3a**)

10 g **1** werden spatelweise in 50 ml POCl₃ eingetragen. Nach Zusatz von 200 ml trockenem Dioxan rührt man bei Raumtemp. 18 h, engt i. Vak. zum Sirup ein und hydrolysiert mit 50 ml Eiswasser. Nach Zusatz von 20 ml Aceton wird der Ansatz 1 d bei 4° aufbewahrt. Den abgeschiedenen Rückstand kristallisiert man aus MeOH fraktioniert um. Als erstes wird **3a** isoliert, die Mutterlauge enthält 1.5 g (20 % d. Th.) **2c**. Farblose Nadeln, Schmp. 138° (Ligroin), Ausb. 5 % d. Th. **3a**. C₁₈H₁₁ClO₃ (310.7) Ber. C 69.6 H 3.56 Gef. C 69.4 H 3.52. - MS: m/z (rel. Int./%) = 310.0408 (M⁺, 50, Ber. 310.0394), 275.0714 (M⁺ - Cl⁻, 100, Ber. 275.0705). - IR (KBr): 1645 cm⁻¹. - 250-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 6.11 (d, 4 Hz, 1H, H-3), 6.30 (dd, 0.9/4 Hz, 1H, H-2), 6.45 (dd, 1/8 Hz, 1H, H-8), 6.99 (dt, 1/8 Hz, 1H, H-6), 7.23 (dt, 1.5/8 Hz, 1H, H-7), 7.43 (dt, 1/8 Hz, 1H, H-6'), 7.45 (d, 8 Hz, 1H, H-5), 7.48 (dd, 1.5/8 Hz, 1H, H-8'), 7.68 (dt, 1.5/8 Hz, 1H, H-7'), 8.03 (d, 0.9 Hz, 1H, H-2'), 8.25 (dd, 1/8 Hz, 1H, H-5'). - 62.5-MHz-¹³C-NMR ([D₆]DMSO)^o: δ/ppm = 70.5 (d, C-2), 116.0 (d, C-8), 118.4 (d, C-8'), 119.6 (s, C-4a), 121.0 (d, C-3), 121.1 (s, C-3'), 121.7 (d, C-6), 123.4 (s, C-4'a), 124.1 (d, C-5), 125.0 (d, C-6'), 125.8 (d, C-5'), 127.0 (s, C-4), 131.1 (d, C-7'), 134.5 (d, C-7), 152.8 (s, C-8a), 155.7 (s, C-8'a), 155.9 (d, C-2'), 175.0 (s, C-4').

2-(4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-yl)-4-ethoxycarbonyloxy-2H-[1]benzopyran (3b)

Aus der Mutterlauge von **4**. Farblose Nadeln, Schmp. 126–127° (MeOH), Ausb. 0.5 % d. Th. – C₂₁H₁₆O₆ (364.4) Ber. C 69.2 H 4.43 Gef. C 69.3 H 4.18. – MS: m/z (rel. Int./%) = 364 (M⁺, 28), 291 (M-EtOOC, 80), 274 (58), 171 (100). – IR (KBr) = 1764, 1642 cm⁻¹. – 250-MHz-¹H-NMR (ID₆]DMSO): δ/ppm = 1.32 (t, 7 Hz, 3H, Me), 4.31 (q, 7 Hz, 2H, OCH₂), 5.87 (d, 4.4 Hz, 1H, H-3), 6.34 (dd, 0.7/4.4 Hz, 1H, H-2), 6.83 (dd, 1/8 Hz, 1H, H-8), 6.97 (dt, 1/8 Hz, 1H, H-6), 7.15 (dd, 1.5/8 Hz, 1H, H-5), 7.23 (dt, 1.5/8 Hz, 1H, H-7), 7.54 (dt, 1/8 Hz, 1H, H-6'), 7.66 (dd, 1/8 Hz, 1H, H-8'), 7.84 (dt, 1.5/8 Hz, 1H, H-7'), 8.11 (dd, 1.5/8 Hz, 1H, H-5'), 8.42 (dd, 0.7 Hz, 1H, H-2').

trans-1-(2-Hydroxybenzoyl)-2-(4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-yl)-ethylen (4)

10 g **1** werden in 50 ml ClCOOEt 5 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen zur Trockne kristallisiert man aus Propanol-2 um. Dimethylamin · HCl wird abgesaugt, die Mutterlauge i. Vak. zur TroCRne eingengt und aus MeOH/H₂O fraktioniert umkristallisiert. Als erstes scheidet sich **4** ab, die Mutterlauge enthält noch **2c** und **3b**. Gelbe Kristalle, Schmp. 173° (EtOH), Ausb. 5 % d. Th.; analytische Daten entspr. Lit.⁵⁾.

2,3'-Bi-(4-Oxo-4H-[1]benzopyran) (5)

100 mg **3a** werden mit 100 mg PDC in 10 ml trockenem Pyridin 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt auf Wasser, wäscht den Rückstand und kocht mit EtOH aus. Beim Abkühlen des Filtrats fällt **5** aus. Schwachgelbe Kristalle, Schmp. 249° (EtOH), Lit.³⁾: 251° (AcOH), Ausb. 16 % d. Th.

Literatur

- 1 W. Löwe und G. Berthold, Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 892 (1982).
- 2 B. Föhlich, Chem. Ber. 104, 348 (1971).
- 3 F. Eiden und L. Prielipp, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 109 (1977).
- 4 A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 96, 1529 (1963).
A. Schönberg, E. Singer und M. M. Sidky, Chem. Ber. 94, 660 (1961).
- 5 A. Nohara, T. Umetani und Y. Sanno, Tetrahedron 30, 3553 (1974).
- 6 F. Eiden und W. Luft, Arch. Pharm. (Weinheim) 307, 257 (1974).
- 7 Zuordnung durch Vergleich mit der Ketoform von **3c**; F. Eiden, C. Herdeis, H. Fenner und W. Schikorr, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 503 (1978).

[KPh 411]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986 – Printed in the Federal Republic of Germany
Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. W. Wiegrebe, Pharmazeutisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, Postfach 397, D-8400 Regensburg. – Anzeigenleitung: R. J. Roth, D-6940 Weinheim – VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u. dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Es handelt sich häufig um gesetzlich eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie in dieser Zeitschrift nicht als solche gekennzeichnet sind. – Satz: Rheinheissische Druckwerkstätte, Alzey. – Unverlangt zur Rezension eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.