IR: 3250 (NH-Valenz); 3005 (CH=CH-Valenz); 2925, 2850 (CH-Valenz); 1735, 1705 (C=O-Valenz); 1620 (C=N-Valenz); 1550, 1530, 1500, 1465 (C=C-Valenz); 1325 (C-N-Valenz).

1,2-Diphenyl-4-aminomethylen-pyrazolidin-dion-(3,5) (**9**)

Zu einer Suspension von 15,1 g (0,06 Mol) 1,2-Diphenyl-pyrazolidin-dion-(3,5) (**8**) in 360 ml absol. Äthanol werden 4,9 g (0,06 Mol) **1** in 40 ml absol. Äthanol hinzugefügt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge Piperidin in der Siedehitze wird anschließend 15 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare rote Lösung, aus der nach Stehen über Nacht und Eiskühlung orangefarbene Nadeln ausfallen, die nach Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen über Silicagel hellgelbe Nadeln liefern. Schmp. 194–195°. Ausbeute 10,6 g (63,3 % d. Th.).
$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279,3) Ber.: C 68,80 H 4,69 N 15,05; Gef.: C 69,02 H 4,71 N 14,92.
IR: 3400, 3300 (NH-Valenz); 1710, 1670 (C=O-Valenz); 1610, 1575 (NH-Deformation); 1500, 1460 (C=C-Valenz); 1310, 1300 (C-N-Valenz).

Anschrift: Prof. Dr. A. Kreutzberger, 1 Berlin 33 (Dahlem), Königin-Luise-Str. 2–4 [Ph 525]

U. Rehse

Mannichbasen aus β-Dicarbonylverbindungen

Aus den Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 18. Dezember 1974)

Geeignete β-Dicarbonylverbindungen lassen sich als CH-acide Komponente unter Mannich-Bedingungen zu 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-3-dialkylaminomethylchromonen **3a–h** und Bis-[2-Alkylchromonyl-(3)]-methanen **2a–c** umsetzen.

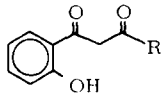
Mannich Bases of β-Dicarbonyl Derivatives

2-Alkyl- or 2-aryl-3-dialkylaminomethylchromones **3a–h** and bis-[2-alkylchromonyl-(3)]-methanes **2a–c** are synthesized by Mannich reactions of 1,3-diketones.

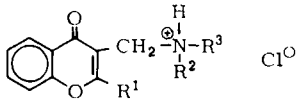
Mannichbasen der 2-Alkyl- und 2-Arylchromone waren bisher nicht bekannt. Frühere Versuche[1], 2-Methylchromon und andere in 2-Stellung substituierte Chromone als CH-acide Komponente in die Mannich Reaktion einzusetzen, scheiterten. Bei der Verwendung höher siedender Lösungsmittel entstehen Benzopyrano[3,2-c]tetrahydropyridiniumsalze[2]. Eigene Untersuchungen am Khellin[2,3] ließen erwarten,

1 P.F. Wiley, J. Amer. chem. Soc. *74*, 4326 (1952).
2 F. Eiden und U. Rehse, Chem. Ber. *107*, 1057 (1974).
3 U. Rehse, Arch. Pharmaz., *307*, 886 (1974).

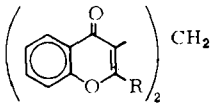
daß die Synthese von 2-Alkyl bzw. 2-Aryl-3-dialkylaminomethylchromonen ausgehend von geeigneten offenkettigen β-Dicarbonylverbindungen ganz allgemein möglich sein sollte. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Formelschema 1 zusammengefaßt.



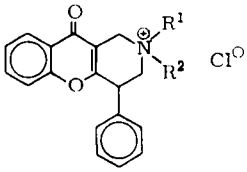
1	R
a	CH_3
b	C_2H_5
c	CH_2-C_6H_5
d	C_6H_5



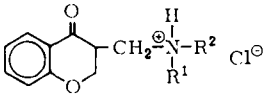
3	R^1	R^2	R^3
a	CH_3	CH_3	CH_3
b	CH_3	-$(CH_2)_5$-	
c	C_2H_5	CH_3	CH_3
d	C_2H_5	-$(CH_2)_5$-	
e	CH_2-C_6H_5	CH_3	CH_3
f	CH_2-C_6H_5	-$(CH_2)_5$-	
g	C_6H_5	CH_3	CH_3
h	C_6H_5	-$(CH_2)_5$-	



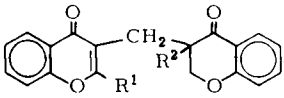
2	R
a	CH_3
b	C_2H_5
c	CH_2-C_6H_5



4	R^1	R^2
a	CH_3	CH_3
b	-$(CH_2)_5$-	



5	R^1	R^2
a	CH_3	CH_3
b	-$(CH_2)_5$-	



6	R^1	R^2
a	CH_3	CO-CH_3
b	C_6H_5	CO-C_6H_5

Aus den β-Dicarbonylverbindungen **1a–d** entstehen die Mannichbasen **3a–h** durch Erhitzen mit Formalin und den entsprechenden Aminhydrochloriden. Außerdem wird jeweils ein Bischromonylmethanderivat **2a–c** gebildet. Eine Ausnahme bildet das Arylderivat **1d**. Die hierbei isolierte Verbindung ist ein Flavonyl-chromanonylmethanderivat **6b**.

Der Strukturbeweis konnte auf spektroskopischem Wege geführt werden. Im NMR-Spektrum fielen zwei AB-Systeme bei 5,06 bzw. 4,25 ppm (J = 12 Hz) und 4,04 bzw. 3,53 ppm (J = 15 Hz) auf, von denen das erste der Methylengruppe im Chromanonring, das zweite der Brückenmethylengruppe zuzuordnen ist. Aus dem Auftreten der AB-Systeme ergibt sich weiterhin, daß der Chromanonring in 3-Stellung noch substituiert sein muß. Aus dem Massenspektrum läßt sich dieser Substituent als Benzoylrest erkennen. Dabei ist interessant, daß der Molpeak als (M+1)-Peak gefunden wird. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß die Intensität nur 0,2 % des Basepeaks 381 beträgt. Um den Molpeak sichtbar zu machen, muß daher in der Quelle bei relativ hohen Substanzkonzentrationen gearbeitet werden, wodurch die zum (M+1)-Peak führende bimolekulare Reaktion an Bedeutung gewinnt. Für diese Interpretation spricht auch die Tatsache, daß bei der Aufnahme des Spektrums mit niedriger Elektronenenergie (35 eV) der (M+1)-Peak im Vergleich zum Molpeak intensiver wird[4]. Ferner wird durch das Massenspektrum auch die Gesamtstruktur gestützt. Alle Schlüsselbruchstücke wurden durch Hochauflösung gesichert.
Ein entsprechendes Chromonyl-chromanonyl-methanderivat **6a** konnte aus **1a** durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und katalytischen Mengen Chlorwasserstoff in Äthanol gewonnen werden. Der massenspektrometrische Abbau verläuft analog **6b**. Ein vergleichbares Khellinderivat[3] war bereits früher erhalten worden. Bei der Umsetzung von **1d** entstehen außerdem noch **5a** und **5b**. Der Strukturbeweis konnte hier außer auf spektroskopischem Wege auch durch unabhängige Vergleichssynthese von **5a** geführt werden. Bei der Umsetzung von **1c** entsteht außer **2c** und den Mannichbasen noch das Chlorid der quartären Ammoniumbasen **4a** und **b**. Die Verbindungen enthalten Stickstoff und Chlor; die IR-Spektren zeigen jedoch nicht die bei den Spektren **3a–h** auftretenden HN^+-Banden bei 2300–2700 cm^{-1}. Die Strukturaufklärung dieser Verbindungen erfolgte auf spektroskopischem Wege (IR, NMR, MS), wobei insbesondere die Massenspektren wichtige Hinweise lieferten. Die durch Hochauflösung gesicherten Schlüsselbruchstücke lassen sich mit den üblichen Regeln aus den Strukturen **4a** und **b** ableiten.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Je 0,01 mol **1a–d** werden mit 0,015 mol Aminhydrochlorid und 4 ml Formalin in 20 ml Äthanol 4 h rückfließend erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird eingeengt und das Gemisch 12 h stehengelassen. Der entstandene kristalline Niederschlag wird als **2a–c** bzw. **6b** identifiziert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird entfernt und der Rückstand mit 15 ml Wasser und 1 ml conc. Salzsäure versetzt. Der verbleibende Niederschlag besteht ebenfalls aus **2a–c** bzw. **6b**. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält

4 J. Seibl, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1970, S. 34.

man die Verbindungen **3a–h.** Nun wird die wässrige Lösung mit Chloroform/Isopropanol (3 : 1) extrahiert. Man isoliert hierbei ebenfalls die Mannichbasen **3a–d;** bei der Umsetzung von **1c** jedoch entstehen **4a** und **b,** bei **1d** bilden sich **5a** und **b.** Diese beiden Verbindungen lassen sich in besserer Ausbeute isolieren, wenn man nach der Extraktion mit Chloroform die wässrige Phase alkalisiert (NH_3 10 %), mit Chloroform extrahiert, einengt, mit Äther aufnimmt und Chlorwasserstoff einleitet.

Bis[2-methyl-chromonyl-(3)]methan **(2a)**

Schmp. 272–274° (Acetonitril); Ausb.: 15 %; $C_{21}H_{16}O_4$ (332,4) Ber.: C 75,89 H 4,85; Gef.: C 76,10 H 5,01.
UV+): λ_{max}nm (ϵ) = 296 (14900), 230 (45200), 206 (25500)
IR (KBr) (cm^{-1}): 1645 (C=O); 755 (aromat. CH)
NMR ($CDCl_3$)**): dd 8,08 (2) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C5C5'; m 7,1–7,7 (6); s 3,73 (2) -CH_2-; s 2,75 (6) CH_3
MS (90°): M^+ 332 (90); 317 (95); 211 (57); 185 (90); 121 (100).

3-Dimethylaminomethyl-2-methylchromon-hydrochlorid **(3a)**

Schmp.: 240–242° (Äthanol); Ausb.: 25 %; $C_{13}H_{16}NO_2Cl$ (253,7) Ber.: C 61,53 H 6,35 N 5,52 Cl 13,97; Gef.: C 61,57 H 6,46 N 5,48 Cl 13,55.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 295 (6800), 225 (24100), 203 (16200)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2750 (HN^+); 1640 (C=O); 765 (aromat. CH)
NMR (D_2O): m 7,8–8,5 (4); s 4,67 (2)-CH_2-; s 3,38 (6) $N(CH_3)_2$; s 3,04 (3) CH_3
MS (100°) M^+ 217 (36); 202 (100); 174 (90); 173 (95); 121 (78)

2-Methyl-3-piperidinomethylchromon-hydrochlorid **(3b)**

Schmp.: 232–234° (Äthanol); Ausb.: 25 %; $C_{16}H_{20}NO_2Cl$ (293,8) Ber.: C 65,41 H 6,86 N 4,76 Cl 13,77; Gef.: C 65,89 H 6,80 N 4,58 Cl 13,21.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 294 (8700), 226 (24800), 203 (16700)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2700 (HN^+); 1645 (C=O); 770 (aromat. CH)
NMR (D_2O): m 7,5–8,2 (4); s 4,31 (2)-CH_2-; m 2,8–3,8 (4); s 2,70 (3) CH_3; m 1,5–2,3 (6)
MS (100°): M^+ 257 (12); 174 (58); 173 (34); 121 (44); 84 (100)

Bis[2-äthyl-chromonyl-(3)]methan **(2b)**

Schmp.: 217–218°; Ausb.: 10 %; $C_{23}H_{20}O_4$ (360,4) Ber.: C 76,64 H 5,59; Gef.: C 76,35 H 5,38.
IR (KBr) (cm^{-1}): 1640 (C=O); 760 (aromat. CH)
NMR ($CDCl_3$): dd 8,15 (2) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C5 C5'; m 7,2–7,8 (6); s 3,83 (2)-CH_2-; q 3,16 (4 (J = 7 Hz) -CH_2-in2-Stellung; t 1,32 (6) (J = 7 Hz) CH_3
MS (35°): M^+ 360 (53); 331 (100); 188 (75); 121 (43)

2-Äthyl-3-dimethylaminomethylchromon-hydrochlorid **(3c)**

Schmp.: 211–212° (Äthanol); Ausb.: 35 %; $C_{14}H_{18}NO_2Cl$ (267,7) Ber.: C 62,79 H 6,77 N 5,23; Gef.: C 62,92 H 6,58 N 5,18.
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2750 (HN^+); 1640 (C=O); 765 (aromat. CH)
NMR (D_2O): m 7,3–8,0 (4); s 4,28 (2) -CH_2-; s 2,97 (6) $N(CH_3)_2$; q 2,93 (2) (J = 7 Hz) -CH_2- in 2-Stellung; t = 1,44 (3) (J = 7 Hz) CH_3
MS (35°): M^+ 231 (14); 216 (100); 188 (47); 187 (51); 121 (21)

+ alle UV-Spektren in Methanol.
** δ (ppm), TMS inn. Stand.

2-Äthyl-3-piperidinomethylchromon-hydrochlorid **(3d)**

Schmp. 182–183° (Äthanol); Ausb.: 50 %; $C_{17}H_{22}NO_2Cl$ (307,8) Ber.: C 66,33 H 7,87 N 4,55; Gef.: C 66,31 H 7,67 N 4,45.
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2750 (HN^+); 1640 (C=O); 775 (aromat. CH)
NMR (D_2O): m 7,3–8,1 (4); s 4,58 (2) -CH_2-; m 2,7–3,8 (4); q 2,97 (2) (J = 7 Hz) -CH_2- in 2-Stellung; m 1,7–2,2 (6); t = 1,36 (3) (J = 7 Hz) CH_3
MS (50°): M^+ 271 (7); 228 (10); 188 (30); 187 (33); 121 (25); 84 (100)

Bis[2-benzyl-chromonyl-(3)]methan **(2c)**

Schmp.: 220–222° (Acetonitril); Ausb.: 10 %; $C_{33}H_{24}O_4$ (484,5) Ber.: C 81,79 H 4,99; Gef.: C 81,08 H 5,16.
UV: λ_{max}: 303; 231; 205 nm (in Methanol kaum löslich)
IR (KBr) (cm^{-1}): 1640 (C=O); 765, 755, 715, 705 (aromat. CH)
NMR ($CDCl_3$): dd 8,17 (2) (J = 8 Hz; J = 2 Hz); m 7,2–7,7 (16); s 4,60 (4); s 3,95 (2)
MS (350°): M^+ 484 (100); 393 (81); 236 (41); 121 (24); 92 (20); 91 (13); m* 319 (484→393).

2-Benzyl-3-dimethylaminomethylchromon-hydrochlorid **(3e)**

Schmp.: 160–161° (Äthanol); Ausb.: 25 %; $C_{19}H_{20}NO_2Cl$ (329,8) Ber.: C 69,18 H 5,80 N 4,24 Cl 10,75; Gef.: C 69,27 H 6,08 N 4,42 Cl 10,97.
UV: λ_{max} nm (ϵ) = 296 (7600), 228 (25000), 205 (27700)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2200–2700 (HN^+-Bande); 1640 (C=O); 765, 705 (aromat. CH)
NMR (D_2O): dd 7,86 (1) (J = 8 Hz; J = 2 Hz); m 7,1–7,7 (8); s 4,35 (2); s 4,20 (2); s 2,76 (6)
MS (80°): M^+ 293 (21); 278 (57); 247 (100); 121 (43)

2-Benzyl-3-piperidinomethylchromon-hydrochlorid **(3f)**

massenspektroskopisch nachweisbar M^+ 333; jedoch keine nennenswerten Ausbeuten.

2,2-Dimethyl-10-oxo-4-phenyl-2,3,4,10-tetrahydro-1H-1 benzopyrano 3,2-c pyridiniumchlorid **(4a)**

Schmp.: 230–232° (Äthanol); Ausb.: 30 %; $C_{20}H_{20}NO_2Cl$ (341,8) Ber.: C 70,27 H 5,89 N 4,09; Gef.: C 69,53 H 5,68 N 3,81.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 298 (6400), 226 (19200), 205 (20500)
IR (KBr) (cm^{-1}): 1640 (C=O); 770, 760, 720, 710 (aromat. CH)
NMR (CF_3COOD): dd 8,24 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C9; m 7,2–7,9 (8); m 4,6–5,1 (3); m 3,8–4,2 (2); s 3,56 (3) N-CH_3; s 3,48 (3) N-CH_3
MS (100°, 35 eV): M^+ 305 (6); 260 (100); 231 (2); m* 221,6 (305→260); m* 205,2 (260→231) durch Hochauflösung wurden gesichert (Varian Mat CH5-D)[5]
305,1359 = $C_{20}H_{19}NO_2$ (18 ppm); 260,0809 = $C_{18}H_{12}O_2$ (11 ppm); 231,0806 = $C_{17}H_{11}O$ (1,3 ppm)

10-Oxo-4-phenyl-2,3,4,10-tetrahydro-1H-1 benzopyrano 3,2-c pyridin-2-spiro-1'-piperidinium-chlorid **(4b)**

Schmp.: 280–281° (Äthanol); Ausb.: 35 %; $C_{23}H_{24}NO_2Cl$ (381,9) Ber.: C 72,33 H 6,33 N 3,66; Gef.: C 71,67 H 6,30 N 3,69.
UV: λ_{max} nm (ϵ) = 295 (6500), 226 (22100), 205 (23000)

---

5 für die Hochauflösung danke ich Herrn Dr. *K. Holzmann*, Inst. f. Org. Chem., FU-Berlin.

IR (KBr) (cm^{-1}): 1640 (C=O); 765, 715 (aromat. CH)
NMR (CF_3COOD): dd 8,26 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C9; m 7,2–8,0 (8); m 3,9–5,3 (5); m 3,6–3,85 (4); m 1,8–2,3 (6)
MS (300°, 35 eV): M^+ 345 (3); 260 (100); 231 (<1) 86 (2); 84 (1); m* 205,2 (260→231); m* 195,9 (345→260)
Hochauflösung (Varian Mat 711)[6]; 345,1728 = $C_{23}H_{23}NO_2$ (0,0 ppm); 260,0845 = $C_{18}H_{12}O_2$ (3 ppm); 231,0790 = $C_{17}H_{11}O$ (8 ppm).

3-Benzoyl-3-(2-phenylchromon-3-ylmethyl)-chroman-4-on **(6b)**

Schmp.: 234–235° (Äthanol); Ausb.: 10 %; $C_{32}H_{22}O_5$ (486,5) Ber.: C 78,99 H 4,55; Gef.: C 78,90 H 4,71.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 309 (11900); 247 (29700); 205
IR (KBr) (cm^{-1}): 1680, 1650, 1630 (C=O)
NMR ($CDCl_3$): dd 8,2 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C5 (Chromon) m 7,1–7,8 (15); m 6,6–6,9 (2)
d 5,06 (1) (J = 12 Hz)
d 4,25 (1) (J = 12 Hz) AB H-C2 (Chromanon)
d 4,04 (1) (J = 15 Hz)
d 3,53 (1) (J = 15 Hz) AB CH_2-Brücke
MS (150°): 487 (0,4) (M+1); 486 (0,1) M^+; 485 (0,16) (M-1); 382 (26); 381 (100); 261 (18); 235 (25); 159 (43) 121 (5); 105 (25); Hochauflösung[5]: 382,1188 = $C_{25}H_{18}O_4$ (4 ppm); 381,1086 = $C_{25}H_{17}O_4$ (10 ppm); 261,0900 = $C_{18}H_{13}O_2$ (6 ppm); 235,0852 = $C_{16}H_{11}O_2$ (40 ppm); 159,0438 = $C_{10}H_7O_2$ (5 ppm); 121,0293 = $C_7H_5O_2$ (3 ppm)

3-Dimethylaminomethyl-2-phenylchromon-hydrochlorid **(3g)**

Schmp.: 196–198° (Äthanol/Äther); Ausb.: 20 %; $C_{18}H_{18}NO_2Cl$ (315,8) Ber.: C 68,45 H 5,74 N 4,43 Cl 11,22; Gef.: C 67,95 H 5,98 N 4,30 Cl 10,99.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 287 (10000), 280 (10700), 244 (20300), 205 (24000)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2700 (HN^+); 1640 (C=O); 770, 710 (aromat. CH)
NMR ($CDCl_3$): m 12–12,5 (1) NH (austauschbar); dd 8,25 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz); m 7,3–8,0 (8); d 4,32 (2) (J = 4,5 Hz); d 2,71 (6) (J = 4,5 Hz)
MS (75°): M^+ 279 (5); 264 (85); 235 (100); 121 (50)

2-Phenyl-3-piperidinomethylchromon-hydrochlorid **(3h)**

Base: Schmp.: 137–139°; $C_{21}H_{21}NO_2$ (319,4) Ber.: C 78,97 H 6,62 N 4,38; Gef.: C 78,75 H 6,67 N 4,45.
Hydrochlorid: Schmp. 193–194° (Äthanol/Äther); Ausb.: 10 %.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 294 (8300), 279 (8800), 243 (16700), 204 (20000)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2200–2700 (HN^+); 1640 (C=O); 770,710 (aromat. CH)
NMR ($CDCl_3$): dd 8,28 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz) H-C5; m 7,4–8 (8); d 4,36 (2); m 1,5–3,5 (11) Piperidin und NH (austauschbar)
MS (35°): M^+ 319 (25); 235 (100); 121 (23); 84 (72)

3-Dimethylaminomethylchroman-4-on-hydrochlorid **(5a)**

Schmp.: 160–162° (Äthanol); Ausb.: 15 %; $C_{12}H_{16}NO_2Cl$ (241,7) Chem. Daten s.u. (Totalsynthese)

---

6 für die Hochauflösung danke ich Herrn Prof. Dr. *H. Schumann*, Inst. f. Org. Chem., TU-Berlin

3-Piperidinomethylchroman-4-on-hydrochlorid **(5b)**

Schmp.: 172–173° (Äthanol/Äther); Ausb.: 15 %; $C_{15}H_{20}NO_2Cl$ (281,8) Ber.: C 63,93 H 7,15 N 4,97; Gef.: C 63,34 H 6,90 N 4,53.
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2700 (HN^+); 1680 (C=O)
NMR (D_2O + CF_3COOD): m 7,6–8,1 (2) H-C5, C7; m 7,0–7,4 (2) H-C6, C8; m 3,0–4,5 (9); m 1,5 –2,5 (6)
MS (75°): M^+ 254 (<1); 244 (<1); 160 (18); 131 (10); 120 (10); 98 (100)

3-Dimethylaminomethylchroman-4-on-hydrochlorid **(5a)**

1,5 g (0,01 mol) Chroman-4-on[7], 1,2 g (0,015 mol) Dimethylammoniumchlorid und 0,9 g Paraformaldehyd werden in 10 ml absol. Äthanol 4,5 h rückfließend erhitzt, eingeengt und stehengelassen. Die Chromanon-Mannichbase kristallisiert aus.
Schmp.: 160–162° (Äthanol); Ausb.: 40 %; $C_{12}H_{16}NO_2Cl$ (241,7) Ber.: C 59,62 H 6,67 N 5,79; Gef.: C 59,37 H 6,46 N 5,71.
UV: λ_{max}nm (ϵ) = 322 (3600), 252 (10100), 213 (22300)
IR (KBr) (cm^{-1}): 2300–2700 (HN^+); 1680 (C=O); 750 (CH)
NMR (D_2O + CF_3COOD): m 7,6–8,0 (2) H-C5, C7; m 7,0–7,4 (2) H-C6, C8; m 4,1–5,0 (2) H-C2; m 2,8–3,9 (3) H-C3 und CH_2-Brücke; s 3,03 (6) $N(CH_3)_2$
MS (35°): M^+ 205 (1); 160 (10), 131 (6), 120 (6), 92 (9), 58 (100)

3-Acetyl-3-(2-methylchromon-3-ylmethyl)-chroman-4-on **(6a)**

1,8 g (0,01 mol) **1a** und 1,3 g Paraformaldehyd werden in 25 ml Äthanol mit einer Spur Chlorwasserstoff 4 h rückfließend erhitzt. Die Lösung wird eingeengt und stehengelassen. Es kristallisiert **2a** aus. Restliche Lösungsmittel entfernen, Äther zufügen und mehrere Tage stehenlassen. Es bildet sich **6a**.
Schmp.: 134–135°; Ausb.: 10 %; $C_{22}H_{18}O_5$ (362,3) Ber.: C 72,91 H 5,00; Gef.: C 73,46 H 5,34.
IR (KBr) (cm^{-1}): 1720, 1680, 1630 (C=O); 770, 750 (CH)
NMR ($CDCl_3$): dd 8,14 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz); dd 7,95 (1) (J = 8 Hz, J = 2 Hz); m 6,8–7,8 (6);
d 5,03 (1) (J = 12 Hz)
d 4,38 (1) (J = 12 Hz) — AB H-C2 (Chromanon)
d 3,51 (1) (J = 15 Hz)
d 3,07 (1) (J = 15 Hz) — AB CH_2-Brücke
s 2,45 (3); s 2,35 (3)
MS (130°): 363 (M+1) (1,5); 319 (100); 198 (32); 159 (100); 121 (54)

7 F. Arndt und G. Källner, Ber. dtsch. chem. Ges. *57*, 202 (1924).

Anschrift: Dr. U. Rehse, 1 Berlin 33, Königin-Luise-Str. 2/4 [Ph 526]