

Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 867–873 (1978)

Fritz Eiden und Elisabeth Schmiz

Über Dihydrobenzothiopyrano[4,3-b] [1,5]benzodiazepin-7-one und -benzodiazepinium-Salze¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 24. November 1977)

Synthese und Eigenschaften der Dihydrobenzothiopyrano-benzodiazepinone 2 und 3 sowie der Dihydrobenzothiopyrano-tetrahydrodipyrano-benzodiazepinium-Salze 25 und 26 werden beschrieben. Einige Literaturangaben werden berichtigt.

Dihydrobenzothiopyrano[4,3-b][1,5]benzodiazepine-7-ones and -benzodiazepinium Salts¹⁾

Syntheses and properties of the dihydrobenzothiopyranobenzodiazepinones 2 and 3 and of the dihydrobenzothiopyranotetrahydrodipyrano-benzodiazepinium salts 25 and 26 are described. Some data reported in the literature are corrected.

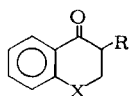
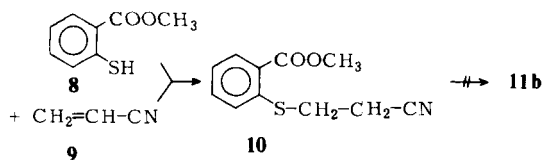
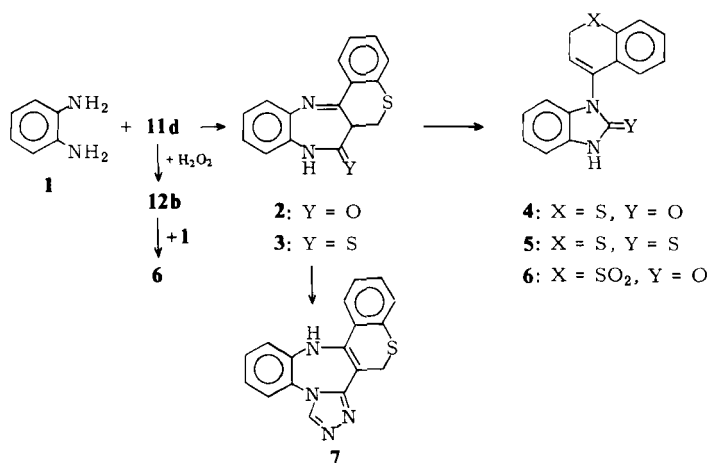
Im Rahmen unserer Untersuchungen an Pyranodiazepinen¹⁾ benötigten wir zur Darstellung des Benzothiopyrano-benzodiazepinons 2 den Thiochromanon-3-carbonsäureester 11d.

Nach *Momsenko*²⁾ soll man die Carbonsäure 11c durch Verseifen des Nitrils 11b herstellen können und das Nitril soll nach Angaben des russischen Autors aus dem Thiosalicylsäureester 8 und Acrylnitril (9) unter Zusatz von Natriummethoxid in guten Ausbeuten entstehen.

Beim Versuch, nach angegebener Vorschrift das Nitril zu gewinnen, erhielten wir zwar eine Verbindung mit dem angegebenen Schmelzpunkt (61°), Analysen und Spektren zufolge (siehe exp. Teil) war jedoch das Additionsprodukt 10 entstanden.

Das Nitril 11b läßt sich auf anderem Wege gewinnen: *Moriwake*³⁾ hatte das Hydroxymethylen-Derivat 15a mit Hydroxylamin zu einem „dunkelrötlichen viskosen Kondensationsprodukt“ umgesetzt, das bei der Behandlung mit Natriummethoxid 11b liefert. Wir haben 11a mit dem Amidacetal 13 umgesetzt und 15b erhalten, mit Hydroxylamin entstand daraus das farblose Isoxazol-Derivat 14⁴⁾, das sich dann mit alkoholischer Lauge zu 11b aufspalten ließ. 12a setzte sich mit 13 zu 16 um.

-
- 1 76. Mitt. über Untersuchungen an Pyronen und Pyridonen; 75. Mitt. F. Eiden und E. Schmiz, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 799 (1978).
 - 2 A.P. Momsenko, Zh. Org. Khim 9, 775 (1973); C.A. 79, 31797a (1973).
 - 3 T. Moriwake, J. Med. Chem. 9, 163 (1966).
 - 4 14 wurde inzwischen auch aus 15a und Hydroxylamin rein hergestellt: K. Ramalingam, G.X. Thyvelikath, K.D. Berlin, R.W. Chesunt, R.A. Brown, N.N. Durham, St.E. Ealiek und D.v.d. Helm, J. Med. Chem. 20, 847 (1977).



11: X = S

a: R = H

b: R = CN

c: R = COOH

d: R = COOCH₃

e: R = COCOOCH₃

12: X = SO₂

a: R = H

b: R = COOCH₃

Formelschema I

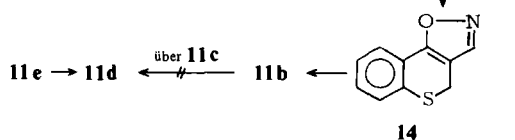
Mit **11b** in Händen konnten wir das von *Momsenko*²⁾ angegebene Verfahren dc kontrollieren und das Nitril in sehr geringen Mengen neben dem Ester **10** nachweisen.

Der Ester **11d** ließ sich jedoch nicht aus **11b** über **11c** gewinnen, da **11c** bei der Hydrolyse von **11b** decarboxylierte. **11d** ließ sich aber nach *Moriwake*³⁾ durch Erhitzen des Methoxyoxalyl-Derivats **11e** herstellen. Mit Wasserstoffperoxid reagiert **11d** zum Sulfon **12b**⁹⁾.



13

+ NH₂OH



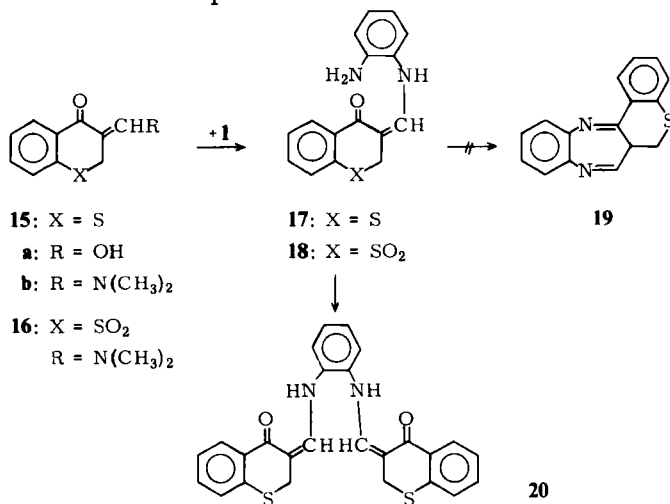
Formelschema II

Durch Erhitzen des Esters **11d** mit **1** in Xylol erhielten wir das Benzothiopyrano-benzodiazepinon **2**. Beim Erhitzen von **1** mit **11d** in Diphenyläther oder von **2** über den Schmelzpunkt entstand das Benzimidazolon **4**. Versuche, den Carbonsäureester des Benzothiopyranon-dioxids **12b** mit **1** zum entsprechenden Benzopyranobenzodiazepin-dioxid umzusetzen, gelangen nicht, es entstand stets das Benzimidazolon **6**.

2 setzte sich mit Phosphorsulfid zu **3** um, das dann mit Hydrazin und anschließend mit Ameisensäure unter Bildung des Benzothiopyrano-triazolo-benzodiazepins **7** weiter reagierte. Bei längerem Erhitzen von **3** in Butanol entstand das Benzimidazolinthion **5**.

Die Synthese des Benzothiopyrano[4,3-b][1,5]benzodiazepins **19** wurde bereits beschrieben. Nach *Weissenfels*⁵⁾ entsteht aus 4-Chlor-3-formyl-2-H-benzothiopyran mit **1** das Hydrochlorid von **19**, die Base ließ sich nicht isolieren. Nach Angaben von *Fravolini* u. Mitarb.⁶⁾ soll **19** bei der Umsetzung von **15a** mit **1** als stabile Base entstehen.

Wir untersuchten die Umsetzung von **1** mit dem Dimethylaminomethylen-Derivat **15b**. Als Reaktionsprodukt erhielten wir eine orangefarbene, kristalline Substanz, deren Schmelzpunkt (153°) mit dem von *Fravolini*⁶⁾ für **19** angegebenen Wert übereinstimmte. Auch beim Umsetzen von **15a** mit **1** nach Angaben der italienischen Autoren erhielten wir diese Substanz, die jedoch, Analysen und Spektren nach, das Enamin **17** ist. Es gelang uns nicht, **17** in **19** überzuführen; bei diesen Versuchen ließ sich lediglich als Nebenprodukt **20** isolieren. Auch das Sulfon **16** konnte trotz der erhöhten Carboxylaktivität mit **1** nicht zum Benzodiazepin-Derivat umgesetzt werden, es entstand wiederum nur das entsprechende Enamin **18**.

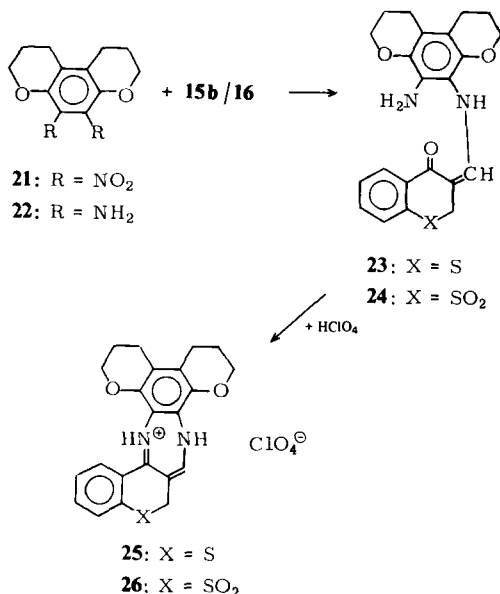


Formelschema III

5 M. Weißenfels, H. Schurig und G. Hühsam, Chem. Ber. 100, 584 (1967).

6 A. Fravolini, A. Martani und G. Grandolini, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 26, 269 (1969).

Wir versuchten nun, mit dem basischeren Diamino-dipyranobenzol **22** – aus dem Din Nitro-Derivat **21** durch katalytisches Hydrieren erhältlich – zum Ziel zu kommen und erhielten beim Erhitzen mit **15b** bzw. **16** in Äthanol die Enamine **23** und **24**. Durch Zusatz von Perchlorsäure gelang nun der Benzodiazepin-Ringschluß, und es entstanden die Perchlorate **25** und **26**.



Formelschema IV

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit, Herrn C. Schmiz für die Herstellung der Dipyranobenzole **21** und **22**.

Experimenteller Teil

2-(2-Cyano-1-äthylthio)-benzoesäuremethylester (10)

Nach dem von Momenko²⁾ zur Darstellung von **11b** angegebenen Verfahren aus **8** und **9** und Natriummethoxid in Dioxan. Farblose Nadeln (Isopropanol); Schmp. 61°. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ Ber.: C 59.7 H 5.01 N 6.3 S 14.5 Mol.-Masse 221,2; Gef.: C 59.8 H 5.01 N 6.4 S 14.5 Mol.-Masse 221 (ms). IR (KBr): 2250 (CN), 1715 (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) = 2,70 und 3,23 (2 x dt, 4H), 3,93 (s, 3H), 7,1–7,6 (m, 3H), 7,9–8,1 (dd, 1H).

3-Dimethylaminomethylen-2,3-dihydro-1-benzothiopyran-4-on (15b)

6,4 g (39 mmol) **11a**⁷⁾ wurden in 5 g (42 mmol) **13** 3 h bei 60° gerührt. Es wurde i. Vak. eingengt und Äther zugegeben. Gelbe Kristalle (Isopropanol); Schmp. 96°, Ausb. 7,0 g (82 % d. Th.).

7 F. Arndt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1269 (1923); T.L. Gresham, J.E. Jansen, F.W. Shaver, R.A. Bankest, W.L. Beers und M.G. Prendergast, J. Am. Chem. Soc. 71, 661 (1949).

$C_{12}H_{13}NOS$ Ber.: C 65.7 H 5.97 N 6.4 S 14.6 Mol.-Masse 219, 3; Gef.: C 65.6 H 5.93 N 6.3 S 14.8 Mol.-Masse 219 (ms). IR (KBr): 1640 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3,16 (s, 6H), 4,05 (s, 2H), 7,3–7,4 (m, 3H), 7,63 (s, 1H) 8,0–8,3 (m, 1H).

3-Dimethylaminomethylen-2,3-dihydro-1-benzothiopyran-4-on-1,1-dioxid (16)

1,4 g (7 mmol) **12a**⁸⁾ und 1 g (8,4 mmol) **13** wurden in 20 ml absol. Xylol 1,5 h rückfließend erhitzt. Der beim Abkühlen entstehende Niederschlag wurde aus Isopropanol umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle; Schmp. 168° , Ausb. 1,5 g (88 % d. Th.). $C_{12}H_{13}NO_3S$ Ber.: C 57.4 H 5.21 N 5.6 S 12.8 Mol.-Masse 251,3; Gef.: C 57.5 H 5.17 N 5.5 S 12.6 Mol.-Masse 251 (ms). IR (KBr): 1640 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3,23 (s, 6H), 4,50 (s, 2H), 7,6–8,3 (m, 5H).

6,6a-Dihydro[1]benzothiopyrano[4,3-b][1,5]benzodiazepin-7-on (2)

2,22g (10 mmol) **11d** und 1,08 g (10 mmol) **1** wurden in 20 ml absol. Xylol 1,5 h rückfließend erhitzt. Beim Erkalten fallen gelbe Blättchen aus. Schmp. 225° (n-Butanol). Ausb. 1,0 g (35 % d. Th.). $C_{16}H_{12}N_2OS$ Ber.: C 68.6 H 4.31 N 10.0 S 11.4 Mol.-Masse 280,3; Gef.: C 68.7 H 4.31 N 9.8 S 11.3 Mol.-Masse 280 (ms). IR (KBr): 3200 (NH), 1670 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): δ (ppm) = 3,48 (s, 3H), 7,1–7,6 (m, 7H), 8,0–8,3 (m, 1H), 10,65 (s, breit, 1H, D_2O -Tausch).

6,6a-Dihydro[1]benzothiopyrano[4,3-b][1,5]benzodiazepin-7-thion (3)

670 mg (2,4 mmol) **2** wurden mit 700 mg Tetraphosphordekasulfid in 30 ml absol. Dioxan 4 h bei $80\text{--}90^\circ$ erhitzt. Dann wurde auf Eis gegeben und 1 h gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. etwa 208° (Zers.), Ausb. 450 mg (63 % d. Th.). $C_{16}H_{12}N_2S_2$ Ber.: C 64.8 H 4.08 N 9.5 S 21.6 Mol.-Masse 296,4; Gef.: C 64.8 H 4.15 N 9.4 S 21.8 Mol.-Masse 296 (ms); IR (KBr): $3140/3165\text{ cm}^{-1}$ (NH). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): δ (ppm) = 3,2–4,3 (m, 3H), 7,0–8,0 (m, 8H), 12,62 (s, 1H, D_2O -Tausch).

1-(4-2H-benzothiopyranyl)-1,2-dihydrobenzimidazol-2-on (4)

666 mg (3 mmol) **11d** und 325 mg (3 mmol) **1** wurden in 5 g Diphenyläther 6 h bei 170° gerührt. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde aus n-Butanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 233° , Ausb. 500 mg (59 % d. Th.). $C_{16}H_{12}N_2OS$ Ber.: C 68.6 H 4.31 N 10.0 S 11.4 Mol.-Masse 280,3; Gef.: C 68.7 H 4.41 N 10.0 S 11.5 Mol.-Masse 280 (ms). IR (KBr): 3150 (NH), $1715, 1695\text{ cm}^{-1}$ (CO). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): δ (ppm) = 3,75 (d, J = 5Hz, 2H), 6,30 (t, J = 5Hz, 1H), 6,5–7,5 (m, 8H), 10,85 (s, breit, 1H, D_2O -Tausch).

1-(4-2H-benzothiopyranyl)-1,2-dihydrobenzimidazol-2-thion (5)

Durch 7 h rückfließendes Erhitzen von **3** in n-Butanol. Der beim Einengen i. Vak. ausfallende Niederschlag wurde aus Äthanol oder n-Butanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 221° , Ausb. prakt. quant. $C_{16}H_{12}N_2S_2$ Ber.: C 64.8 H 4.08 N 9.5 S 21.6 Mol.-Masse 296,4; Gef.: C 65.0 H 4.24 N 9.6 S 21.6 Mol.-Masse 296 (ms). IR (KBr): 3030 cm^{-1} (NH). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): δ (ppm) = 3,82 (d, J = 5Hz, 2H), 6,2–7,5 (m, 9H), 12,96 (s, breit, 1H, D_2O -Tausch).

1-(4-2H-benzothiopyranyl-1,1-dioxid)-1,2-dihydrobenzimidazol-2-on (6)

254 mg (1 mmol) **12b**⁹⁾ wurden mit 108 mg (1 mmol) **1** in 10 ml absol. Xylol 17 h rückfließend erhitzt. Es wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit einigen Tr. Methanol versetzt.

8 F. Arndt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1612 (1925).

9 J.W.J. Still und M.T. Thomas, J. Org. Chem. 33, 2730 (1968).

Farblose Kristalle (Methanol); Schmp. 250°. Ausb. 135 mg (43 % d. Th.). $C_{16}H_{12}N_2O_3S$ Ber.: C 61.5 H 3.87 N 9.0 S 10.3 Mol.-Masse 312,3; Gef.: C 61.4 H 3.9 N 9.1 S 10.2 Mol.-Masse 312 (ms). IR (KBr): 3390 (NH), 1730 cm^{-1} (CO). 1H -NMR (DMSO- D_6): δ (ppm) = 4,58 (d, J = 5Hz, 2H), 6,4–8,1 (m, 9H), 11,22 (s, 1H, D_2O -Tausch).

6H-Benzo[1]thiopyrano[4,3-b][1,3,4]-triazolo[2,1-d]15H[1,5]benzodiazepin (7)

296 mg (1 mmol) 3 wurden in 20 ml Methanol mit 100 mg Hydrazinhydrat und 5 Tr. Eisessig 24 h rückfließend erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 10 ml 85proz. Ameisensäure 6 h rückfließend erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde mit 5 ml Äthanol und dann mit 2 ml Wasser versetzt. Aus Xylol farblose Kristalle; Schmp. 258°. Ausb. 180 mg (59 % d. Th.). $C_{17}H_{12}N_4S$ Ber.: C 67.1 H 3.97 N 18.4 S 10.5 Mol.-Masse 304,3; Gef.: C 67.3 H 4.15 N 18.6 S 10.6 Mol.-Masse 304 (ms). 1H -NMR (DMSO- D_6): δ (ppm) = 4,13 (s, 2H), 7,2–8,0 (m, 8H), 8,58 (s, 1H), 13,86 (s, breit, 1H, D_2O -Tausch).

3-(2-Aminophenyl)-aminomethylen-2,3-dihydro-benzo[1]thiopyran-4-on (17)

220 mg (1 mmol) 15b und 108 mg (1 mmol) 1 wurden in 10 ml Äthanol mit 6 Tr. Eisessig 10 min. zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten entstehende Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln; Schmp. 153°, Ausb. 240 mg (85 % d. Th.). $C_{16}H_{14}N_2OS$ Ber.: C 68.1 H 5.00 N 9.9 S 11.4 Mol.-Masse 282,3; Gef.: C 67.7 H 5.20 N 9.3 S 10.9 Mol.-Masse 282 (ms). IR (KBr): 3375–3200 (NH), 1620 cm^{-1} (CO). 1H -NMR (Pyridin- D_5): δ (ppm) = 3,85 (s, 2H), 5,38 (s, breit, 2H, D_2O -Tausch), 6,7–7,8 (m, 8H), 8,3–8,5 (m, 1H), 12,53 (d, J = 13Hz, breit, 1H, D_2O -Tausch).

3-(2-Aminophenyl)-aminomethylen-2,3-dihydrobenzo[1]thiopyran-4-on-1,1-dioxid (18)

Wie unter 17 angegeben aus 250 mg 16 und 108 mg 1. Orangefarbene Kristalle (Äthanol). Schmp. 187° Ausb. 285 mg (90 % d. Th.). $C_{16}H_{14}N_2O_3S$ Ber.: C 61.1 H 4.49 N 8.9 S 10.2 Mol.-Masse 314,3; Gef.: C 61.1 H 4.57 N 8.8 S 10.1 Mol.-Masse 314 (ms). IR (KBr): 3425–3360 (NH), 1650 cm^{-1} (CO). 1H -NMR (DMSO- D_6): δ (ppm) = 4,50 (s, 2H), 4,95 (s, breit, 2H, D_2O -Tausch), 6,6–8,2 (m, 9H), 12,00 (d, 1H, D_2O -Tausch).

N,N'-Bis(3-methylenyl)-2,3-dihydro-benzo[1]thiopyran-o-phenylen-diamin (20)

20 entstand bei längerem Erhitzen von 15b und 1 in Äthanol neben 17. 20 wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton abgetrennt. Gelbe Nadeln; Schmp. 199°. $C_{26}H_{20}N_2O_2S_2$ Ber.: C 68.4 H 4.42 N 6.1 S 14.1 Mol.-Masse 456,6; Gef.: C 68.5 H 4.46 N 6.2 S 13.9 Mol.-Masse 456 (ms). IR (KBr): 1643 und 1635 cm^{-1} (CO, C=N). 1H -NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3,83 (s, 4H), 7,1–7,5 (m, 14H), 8,0–8,3 (m, 2H), 11,93 (d, 2H, D_2O -Tausch).

*9,10-Dinitro-2,3,6,7-tetrahydro-benzo[1,2-b : 4,3-b']dipyran (21)**

Eine Lösung von 0,30 g (1,6 mmol) 2,3,6,7-Tetrahydrobenzo[1,2-b:4,3-b']dipyran¹⁰⁾ in 5,0 g Eisessig wurde mit 1,4 g 68proz. Salpetersäure unter Rühren versetzt. Es wurde 10 min bei Raumtemp. gerührt, dann auf 30 g Eis gegeben. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert. Gelbe Kristalle; Schmp. 278°. Ausb. 0,4 g (89 % d. Th.). $C_{12}H_{12}N_2O_6$

10 F. Eiden und C. Schmiz, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 529 (1976).

* angefertigt von Herrn Claus Schmiz, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München.

Ber.: C 51.4 H 4.32 N 10.0 Mol.-Masse 280,2; Gef.: C 51.5 H 4.34 N 10.0 Mol.-Masse 280 (ms). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6): δ (ppm) = 1,8–2,4 (m, 4H), 2,74 (t, 4H), 4,26 (t, 4H).

9,10-Diamino-2,3,6,7-tetrahydro-benzo[1,2-b:4,3-b']dipyran (22)*

1,0 g 21 wurde in 30 ml Essigester nach Zusatz von 0,1 g Pd/Kohle (10proz.) bei Raumtemp. hydriert. Nach 2 h wurde abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Farblose Nadeln (Ligroin); Schmp. 149°. Ausb. prakt. quant. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber.: C 65.4 H 7.32 N 12.7 Mol.-Masse 220,3; Gef.: C 65.1 H 6.92 N 12.8 Mol.-Masse 220 (ms). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,7–2,2 (m, 4H), 2,50 (t, 4H), 3,39 (s, breit, 4H, D_2O -Tausch), 4,13 ppm (t, 4H). IR (KBr): 3350, 3440 cm^{-1} (NH).

5,6-Diamino-N-(2,3-dihydro-1-thiobenzo-4H-pyran-4-on-3-methylenyl)-2,3,8,9-tetrahydrobenzo[1,2-b:4,3-b']dipyran (23)

219 mg (1 mmol) 15b wurden mit 220 mg (1 mmol) 22 in 10 ml Äthanol 2 h rückfließend erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert. Orangerote Blättchen; Schmp. 162°. Ausb. 300 mg (76 % d. Th.). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ Ber.: C 67.0 H 5.62 N 7.1 S 8.1 Mol.-Masse 394,5; Gef.: C 66.9 H 5.70 N 7.1 S 7.9 Mol.-Masse 394 (ms). IR (KBr): 3450–3350 (NH), 1635 cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,7–2,2 (m, 4H), 2,54 (t, 4H), 4,13 (t, 4H), 3,63 (s, breit, 2H + 2H, D_2O -Tausch), 7,1–7,6 (m, 3H), 7,9–8,2 (m, 1H), 7,53 (d, 1H, J = 13Hz, nach D_2O -Zugabe s) 11,40 (d, breit, 1H, J = 13Hz, D_2O -Tausch).

5,6-Diamino-N-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-1-thiobenzo-4H-pyran-4-on-3-methylenyl)-2,3,8,9-tetrahydrobenzo[1,2-b:4,3-b']dipyran (24)

Darstellung wie unter 23 beschrieben aus 250 mg (1 mmol) 16 und 220 mg (1 mmol) 22. Orangefarbene Nadeln (Äthanol); Schmp. 199°. Ausb. 400 mg (94 % d. Th.). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ Ber.: C 62.0 H 5.20 N 6.6 S 7.5 Mol.-Masse 426,5; Gef.: C 61.9 H 5.29 N 6.6 S 7.4 Mol.-Masse 426 (ms). IR (KBr): 3450–3350 (NH), 1640 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,8–2,2 (m, 4H), 2,38–2,73 (t, 4H), 3,80 (s, breit, 2H, D_2O -Tausch), 4,1–4,3 (m, 5H), 7,6–8,3 (m, 5H), 11,9 (d, 1H, D_2O -Tausch).

2,3,15,16-Tetrahydro-5H-(2,3-dihydro-1-thiobenzopyrano[4,3-b][1,5]benzo[6,7-b:9,8-b']dipyrano)-diazepinium-perchlorat (25)

500 mg (12 mmol) 23 wurden in 20 ml Äthanol/Eisessig (1 : 1) suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml 70proz. HClO_4 wurde bei Raumtemp. 1,5 h gerührt. Der bei -20° ausgefallene Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Violette Nadeln; Schmp. 267° (Zers.). Ausb. 110 mg (19 % d. Th.). $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]\text{ClO}_4$ Ber.: C 55.4 H 4.44 Cl 7.4 N 5.9 S 6.7 Mol.-Masse 476,9; Gef.: C 55.4 H 4.37 Cl 7.3 N 6.1 S 6.6 Mol.-Masse 376 (ms).

8,8-Dioxo-2,3,15,16-tetrahydro-5H-(2,3-dihydro-1-thiobenzopyrano[4,3-b][1,5]benzo[6,7-b:9,8-b']dipyrano)-diazepinium-perchlorat (26)

430 mg (1 mmol) 24 wurden in 5 ml Äthanol und 2 ml Eisessig 5 min rückfließend erhitzt, nach dem Abkühlen wurde 1 ml 70proz. HClO_4 zugegeben und bei Raumtemp. gerührt. Der bei -20° ausgefallene Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Violette Nadeln; Schmp. 293° (Zers.). Ausb. 220 mg (43 % d. Th.). $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}]\text{ClO}_4$ Ber.: C 51.9 H 4.16 Cl 7.0 N 5.5 S 6.3 Mol.-Masse 508,9; Gef.: C 52.0 H 4.06 Cl 6.9 N 5.6 S 6.1 Mol.-Masse 408 (ms).