

Jnanendra Nath Chatterjea, Shyam Narayan Prasad Gupta und Nagendra Prasad

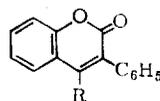
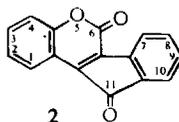
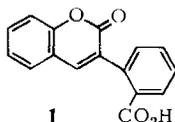
Eine Synthese von 6.11-Dioxo-benz[*b*]indeno[2.1-*d*]pyran. Synthese von unsymmetrischen Dicyan-stilbenen

Aus dem Chemical Department, Patna University, Indien

(Eingegangen am 17. Dezember 1965)

Verschiedene Synthesen für 3-Phenyl-4-cyan-cumarin (**5**) und dessen Umwandlung in 6.11-Dioxo-benz[*b*]indeno[2.1-*d*]pyran (**2**) werden beschrieben.

Beim Versuch der Decarboxylierung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-cumarin (**1**) durch Erhitzen mit Kupferbronze erhielten wir ein tiefrotes Produkt, dem wir aufgrund von spektraler und chemischer Analyse die Struktur **2** zuschrieben¹⁾ und für das wir in der vorliegenden Arbeit eine eindeutige Synthese bringen. Die normale Decarboxylierung von **1** findet beim Erhitzen mit Kupferbronze in Chinolin statt.



- 3: R = OH 6: R = Cl
4: R = OTs 7: R = CO₂H
5: R = CN

Die Schlüsselverbindung zur Darstellung von **2**, 3-Phenyl-4-cyan-cumarin (**5**), erhielten wir auf mehreren Wegen: 4-Hydroxy-3-phenyl-cumarin (**3**)²⁾ wurde in das Tosylderivat **4** übergeführt, das mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid **5** mit den erwarteten IR-Absorptionen des Nitrils bei 4.44 μ (2252/cm) und des Lactons bei 5.80 μ (1724/cm) ergab. Auch 4-Chlor-3-phenyl-cumarin (**6**)³⁾ gibt mit Natriumcyanid **5**.

Bekanntlich erhält man bei Einwirkung von Natriummethylat, Pyridin oder am besten alkoholischem oder flüssigem Ammoniak⁴⁾ auf α -halogenierte Benzylcyanide α , α' -Dicyan-stilben (**10**)⁵⁾. In dieses Syntheseprinzip können auch *verschiedene*

1) J. N. Chatterjea, N. Prasad und K. D. Banerji, J. Indian chem. Soc. **41**, 93 (1964).

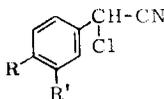
2) C. Mentzer, D. Molho und P. Vercier, Bull. Soc. chim. France **1949**, 749; E. Zeigler und H. Junek, Mh. Chem. **86**, 29 (1955), C. A. **50**, 2569 (1956).

3) Dargestellt aus Isoflavon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid nach V. A. Zagorevskii, D. A. Zykov und E. K. Orlova, Zhur. Obschei Khim. **31**, 568 (1961), C. A. **55**, 25938 (1961).

4) Privatmitteil. von Prof. A. R. Kidwai, der ein Carben als Zwischenprodukt annimmt.

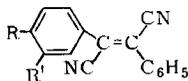
5) J. V. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2652 (1903); H. A. Michael und J. Jean-Pretre, ebenda **25**, 1680 (1892).

Komponenten eingesetzt werden. So entstand mit alkohol. Ammoniak aus einer äquimolaren Mischung von α -Brom-benzylcyanid und α -Chlor-4-methyl-benzylcyanid (**8**) überraschend nur 4-Methyl- α,α' -dicyan-stilben (**11**) (Ausb. 34%). Dessen NMR-Spektrum zeigte eine Methylgruppe am aromatischen Kern bei 7.70 τ und ein Multiplett für 9 aromatische Protonen bei 2.30–3.30 τ . Analog erhielten wir aus α -Brom-benzylcyanid und α -Chlor-3-methyl-benzylcyanid (**9**) eine Mischung von **10** und 3-Methyl- α,α' -dicyan-stilben (**12**) (Methyl-Singulett bei 7.59 τ , 9 arom. Protonen bei 2.00–3.00 τ).



8: R = CH₃, R' = H

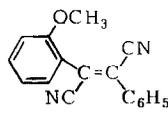
9: R = H, R' = CH₃



10: R = R' = H

11: R = CH₃, R' = H

12: R = H, R' = CH₃



13

Auf diesem Weg erhielten wir nun auch das gesuchte **5**:

α -Brom-benzylcyanid gab mit α -Chlor-2-methoxy-benzylcyanid das Stilben **13** und dieses mit Pyridinhydrochlorid 90% **5**.

In quantitativer Ausbeute cyclisierte die durch Hydrolyse von **5** mit konz. Salzsäure bei 240° erhaltene Säure **7** mit Phosphoroxychlorid zu 6.11-Dioxo-benz[*b*]indeno[2.1-*d*]pyran (**2**). Diesen Cyclisierungstyp beschrieben für analoge Fälle bereits *Borsche* und *Wannagat*⁶⁾.

Wir danken der *Leitung der Magadh University* für ein Stipendium an S. N. P. G.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert. Die IR-Spektren in Nujol nahm man mit einem Infracord Spektrophotometer, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard mit einem Varian A 60-Spektrometer auf.

3-Phenyl-4-cyan-cumarin (**5**)

a) Aus 4-Hydroxy-3-phenyl-cumarin (**3**)²⁾: Die durch Erwärmen in 6 ccm *Pyridin* gelöste Mischung von 1.19 g **3** und 1.24 g *Tosylchlorid* ließ man 48 Std. bei Raumtemp. stehen, behandelte die festgewordene Mischung mit Wasser, filtrierte das kristalline *Tosylat* ab und erhielt es nach Waschen mit 2-proz. Natronlauge aus Äthanol in farblosen Nadeln (1.8 g), Schmp. 200°.

C₂₂H₁₆O₅S (392.4) Ber. C 66.33 H 4.11 Gef. C 66.70 H 4.20

0.9 g des *Tosylats* wurden 12 Std. unter Rühren mit 0.24 g *Natriumcyanid* in 25 ccm Dimethylsulfoxid auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Verreiben des Rückstandes mit 30 ccm Wasser erhielt man 0.2 g **5**, aus Benzol Nadeln mit Schmp. 276°.

C₁₆H₉NO₂ (247.2) Ber. C 77.71 H 3.67 N 5.67 Gef. C 77.80 H 3.8 N 5.4

⁶⁾ *W. Borsche* und *U. Wannagat*, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 81 (1950).

b) Aus 4-Chlor-3-phenyl-cumarin (6)³⁾: Die Isoflavon-carbonsäure-(2) erhielten wir nach Baker et al.⁷⁾: 2.7 g Oxalsäure-äthylester-chlorid gab man unter Rühren zu 2.1 g [*o*-Hydroxy-phenyl]-benzylketon⁸⁾ in 20 ccm Pyridin, ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen, goß in verd. Essigsäure und kristallisierte das erhaltene 2-Hydroxy-2-äthoxycarbonyl-2.3-dihydro-isoflavin (2.8 g) aus Benzol um, Schmp. 145°. Dieses wurde beim Kochen mit Essigsäure/Salzsäure zum entsprechenden Isoflavon dehydratisiert. Anschließendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° ergab die gesuchte Isoflavon-carbonsäure-(2), Schmp. 215° (aus Wasser).

6 mit Schmp. 193–194° erhielten wir daraus mit PCl_5 in $POCl_3$ nach Zagorevskii et al.³⁾. 0.63 g 6, 0.2 g Natriumcyanid und etwas Natriumjodid in 10 ccm Dimethylsulfoxid erhitzte man unter Rühren auf dem Wasserbad, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt beim Behandeln des Rückstandes mit wäbr. Äthanol 5; aus Benzol 0.1 g Prismen, Schmp. und Misch-Schmp. 276°.

c) Aus 2-Methoxy- α,α' -dicyan-stilben (13): Man erhitzte 0.1 g 13 mit 2.0 g Pyridinhydrochlorid unter Stickstoff 2 Stdn. auf 210–220°. Nach der üblichen Aufarbeitung 0.085 g, aus Essigsäure Prismen, Schmp. und Misch-Schmp. 274–276°.

4.4'-Dimethyl- α,α' -dicyan-stilben: 3.0 g des aus *p*-Tolualdehyd erhaltenen Cyanhydrins wurden mit 6 ccm Thionylchlorid 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Entfernen von überschüss. Thionylchlorid i. Vak. gab ein tränenreizendes Öl (3.2 g), das man mit 20 ccm kaltem methanol. Ammoniak behandelte. Das über Nacht im Kühlschrank abgeschiedene 4.4'-Dimethyl- α,α' -dicyan-stilben (1.1 g) lieferte aus Äthanol Nadeln mit Schmp. 197°.

$C_{18}H_{14}N_2$ (258.3) Ber. C 83.71 H 5.46 Gef. C 83.5 H 5.6

4-Methyl- α,α' -dicyan-stilben (11): 4.1 g wie vorstehend über das Cyanhydrin erhaltenes α -Chlor-4-methyl-benzylcyanid (8) und 4.9 g α -Brom-benzylcyanid behandelte man mit 50 ccm kaltem, methanol. Ammoniak (Überschuß). Die im Kühlschrank ausgeschiedene gelbe, kristalline Substanz (2.1 g) kam aus Äthanol in Nadeln, Schmp. 142°, Ausb. 2.1 g (34.4%).

IR: CN 2222/cm.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3) Ber. C 83.56 H 5.36 Gef. C 84.0 H 4.8

3.3'-Dimethyl- α,α' -dicyan-stilben: Wie vorstehend dargestellt aus 3-Methyl-mandelsäurenitril über α -Chlor-3-methyl-benzylcyanid. Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 122°.

$C_{18}H_{14}N_2$ (258.3) Ber. C 83.71 H 5.46 Gef. C 83.3 H 5.8

3-Methyl- α,α' -dicyan-stilben (12): Die über Nacht stehengelassene Mischung von 3.0 g α -Chlor-3-methyl-benzylcyanid, 3.6 g α -Brom-benzylcyanid und 50 ccm methanol. Ammoniak schied 1.8 g eines Produktes mit Schmelzbereich 110–130° ab. Dieses gab aus Äthanol als 1. Fraktion α,α' -Dicyan-stilben (10) mit Schmp. 160–161°, dann nach wiederholter Kristallisation 0.5 g 12 mit Schmp. 115°.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3) Ber. C 83.56 H 5.36 Gef. C 84.0 H 5.1

2-Methoxy- α,α' -dicyan-stilben (13) entstand zusammen mit α,α' -Dicyan-stilben (10) bei Behandlung einer äquimol. Mischung von α -Chlor-2-methoxy-benzylcyanid (wie oben aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril erhalten) und α -Brom-benzylcyanid mit methanol. Ammoniak; nach mehrfacher Kristallisation aus Äthanol Prismen vom Schmp. 127–128°.

IR: 2227/cm (4.49 μ).

$C_{17}H_{12}N_2O$ (260.3) Ber. C 78.41 H 4.64 Gef. C 78.4 H 4.8

⁷⁾ W. Baker, J. Chadderton, J. H. Harborne und W. D. Ollis, J. chem. Soc. [London] 1953, 1858.

⁸⁾ T. C. Chadha, H. S. Mahal und K. Venkataraman, J. chem. Soc. [London] 1933, 1461.

6.11-Dioxo-benz[*b*]indeno[2.1-*d*]pyran (**2**): Nach 5 Stdn. Erhitzen von 0.3 g **5** und 2.3 ccm rauchender *Salzsäure* im Einschlußrohr auf 240° verdampfte man zur Trockne, extrahierte mit verd. Natronlauge, filtrierte und erhielt durch Ansäuern 0.16 g 3-*Phenyl-cumarin-carbonsäure*-(4) (**7**): aus Methanol farblose Nadeln mit Schmp. 274°.

$C_{16}H_{10}O_4$ (266.2) Ber. C 72.16 H 3.87 Gef. C 71.92 H 4.10

0.05 g **7** und 0.3 ccm *Phosphoroxchlorid* gaben nach 30 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad und üblicher Aufarbeitung quantitativ **2**, aus Essigsäure tiefrote Nadeln vom Schmp. 288 bis 289°. Keine Schmp.-Depression mit dem durch Pyrolyse von 3-[*o*-Carboxy-phenyl]-cumarin (**1**) erhaltenen Produkt.

[562/65]