

Fritz Eiden und Michael Peglow

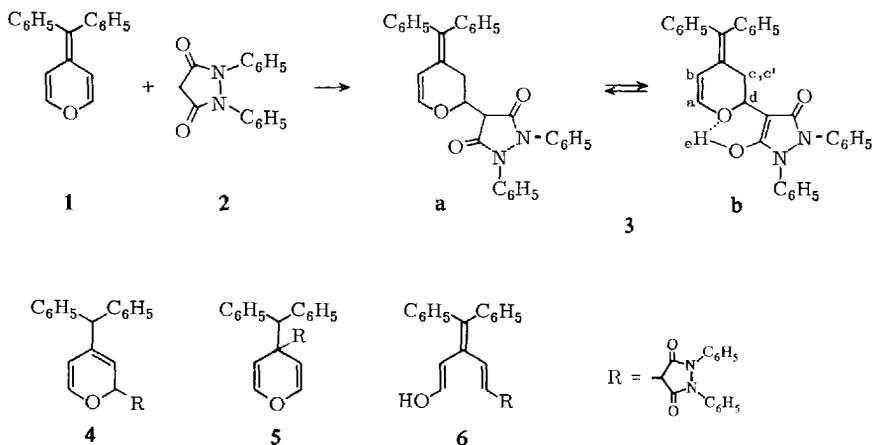
Untersuchungen an 4-Pyronen, 27<sup>1)</sup>

## Notiz über Reaktionen von Diphenylmethylen-4*H*-pyran mit CH-aciden Verbindungen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 29. Mai 1969)

Das aus Diphenylketen und 4-Pyron darstellbare Diphenylmethylen-4*H*-pyran (**1**)<sup>2)</sup> setzt sich beim Erhitzen mit 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-pyrazolidin (**2**) in Dioxan/Eisessig zu einem farblosen, kristallinen Reaktionsprodukt der Summenformel C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um.



In Analogie zu beschriebenen Reaktionen von 4-Pyronen mit CH-aciden Verbindungen<sup>3)</sup> wäre eine Pyranring-Spaltung unter Bildung von **6** in Betracht zu ziehen. Gegen einen solchen Reaktionsablauf spricht das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}$  290 nm, in Dioxan).

Es ist also anzunehmen, daß sich **2** an **1** addiert hat, wobei **3**, **4** oder **5** entstehen kann.

Das NMR-Spektrum der Substanz (in Deuteropyridin) spricht für eine Formulierung nach **3b**. Es zeigt neben dem Aromatenmultiplett sechs Signalgruppen, die jeweils einem Proton entsprechen: zwei Dubletts bei  $\delta$  6.84 und 5.92 ppm ( $J = 9.5$  Hz) für die Protonen a und b; jeweils ein Doppeldublett bei 3.92 ppm ( $J = 14/12$  Hz) und

<sup>1)</sup> 26. Mittel.: F. Eiden und J. Plückhan, Arch. Pharmaz., im Druck.

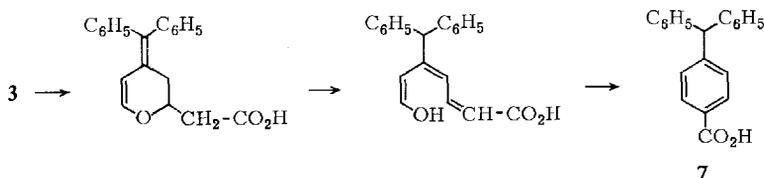
<sup>2)</sup> H. Staudinger und N. Kon, Liebigs Ann. Chem. **384**, 38 (1911); F. Eiden und M. Peglow, Arch. Pharmaz. **302** (1969), im Druck.

<sup>3)</sup> z. B. A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **94**, 241, 253 (1961), **96**, 3062 (1963); F. Eiden und H. Fenner, Chem. Ber. **101**, 3403 (1968), Arch. Pharmaz. **302**, 229 (1969).

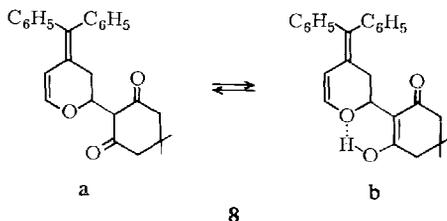
3.05 ppm ( $J = 14/5$  Hz) für die beiden nichtäquivalenten Protonen c und c'; ein Doppeldublett bei 4.97 ppm ( $J = 12/5$  Hz) für das 2-Proton (d) des Dihydropyranringes. Das stark verbreiterte Signal bei 5.62 ppm läßt sich zwanglos einem Enol-Proton (e) zuordnen.

Auch das IR-Spektrum bestätigt **3b** mit einer OH-Bande bei 3440/cm und zwei Banden im Carbonylbereich (1760 und 1700/cm)<sup>4)</sup>.

Für die Addition des Dioxo-diphenyl-pyrazolidin-Moleküls an das C-2-Atom der Pyranlydenverbindung **1** unter Bildung von **3** spricht auch das Ergebnis der alkalischen Hydrolyse des Reaktionsproduktes. Die Summenformel des Hydrolyseproduktes ( $C_{20}H_{16}O_2$ ), das IR-Spektrum (Carbonsäure-Banden bei 1700 und 2500–3000/cm) sowie vor allem das NMR-Spektrum (Signale bei 11.7 (Singulett), 8.0 (Dublett), 6.9–7.4 (Multipllett) und 5.57 ppm (Singulett) im Verhältnis 1 : 2 : 12 : 1) ließen auf die Diphenylmethyl-benzoessäure **7** schließen. Ein Vergleich mit der auf anderem Wege hergestellten Verbindung<sup>5)</sup> bestätigte diese Vermutung. Bei der Hydrolyse von **3** ist also zuerst der Pyrazolidin-Ring aufgespalten worden, dann der Pyranring und schließlich hat sich – durch erneuten Ringschluß – das Benzol-Derivat **7** gebildet.



Auch mit Dimedon ließ sich aus **1** ein 1:1-Additionsprodukt gewinnen, dessen UV-Spektrum dem von **3** recht ähnlich ist. Das spricht für eine **3** entsprechende Struktur, also für **8**.



Auch das NMR-Spektrum stimmt gut mit der Formulierung **8b** überein. Signalen und -aufspaltungen entsprechen dem Spektrum von **3**.

Das IR-Spektrum (in KBr) von **8** zeigt 2 Banden im Carbonylbereich (1730 und 1695/cm) sowie eine OH-Bande bei 3515/cm, paßt also ebenfalls gut zur Enolformulierung **8b**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

<sup>4)</sup> Nach E. Girod, R. Delley und F. Häfliger, *Helv. chim. Acta* **40**, 408 (1957), zeigen IR-Spektren 4-substituierter Dioxo-diphenyl-pyrazolidin-Derivate zwei Carbonylbanden zwischen 1700 und 1800/cm, Abstand etwa 30/cm.

<sup>5)</sup> A. Bistrzycki und I. Gyr, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 655 (1904).

## Beschreibung der Versuche

Schmelzpunktbestimmung: Opfer-Schaumgerät (nicht korr.); UV-Spektren: Spektralphotometer M4QII (Zeiss); IR-Spektren: Photometer 421 (Perkin-Elmer), in KBr; NMR-Spektren: Varian A 60, TMS als innerer Standard; Massenspektrum CH-4 (Atlas); Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, Kronach/Ofr. und Analysenabteilung des Pharmazeutischen Instituts der Freien Universität Berlin. Ausbeuteangaben: einmal umkristallisierte und getrocknete Reaktionsprodukte.

*4-Diphenylmethylen-2-[3.5-dioxo-1.2-diphenyl-pyrazolidinyl-(4)]-2.3-dihydro-4H-pyran (3)*: Jeweils 2.0 g *Diphenylmethylen-4H-pyran (1)* und *3.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrazolidin (2)* wurden in 40ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 20ccm *Eisessig* wurde 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Entfernen des Lösungsmittels im Umlaufverdampfer der Rückstand mit Acetonitril gewaschen; aus Acetonitril farblose Nadeln, Schmp. 259° (Zers.), Ausb. 57%.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  237 nm (log  $\epsilon$  4.42), 290 (4.39).

$C_{33}H_{26}N_2O_3$  (498.6) Ber. C 79.50 H 5.26 N 5.62 Gef. C 79.54 H 5.12 N 5.64

*4-Diphenylmethyl-benzoesäure (7)*: 1.0 g **3** wurde in 15 ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von einem *Natriumhydroxid*-Plätzchen in 5 ccm Wasser versetzt. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kaltem Dioxan gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, in heißem Methanol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Farblose Kristalle, Ausb. 25%, Schmp. 164° (Lit.<sup>5</sup>): 162°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  -1.7 s (1H), 2.0 d ( $J = 8$  Hz) (2H), 2.6–3.1 m (12H), 4.43 s (1H).

$C_{20}H_{16}O_2$  (288.4) Ber. C 83.23 H 5.59 Gef. C 83.37 H 5.75

*4-Diphenylmethylen-2-[2.6-dioxo-4.4-dimethyl-cyclohexyl]-2.3-dihydro-4H-pyran (8)*: Äquimolare Mengen **1** und *Dimedon* wurden in Äthanol unter Zusatz von 10% *Eisessig* 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in heißem Äthanol gelöst. Die nach mehrwöchigem Stehenlassen bei -5° abgeschiedenen Kristalle gaben aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 190°. Ausb. 12%.

$C_{26}H_{26}O_3$  (386.5) Ber. C 80.82 H 6.78

Gef. C 80.94 H 6.43 Mol.-Gew. 386 (Massenspektrum)

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  239 nm (log  $\epsilon$  4.2), 286 (4.37).

NMR (Pyridin-d<sub>3</sub>):  $\tau$  3.2 d ( $J = 10$  Hz) (1H), 4.19 d ( $J = 10$  Hz) (1H), 5.38 dd (1H), 6.6–7.5 m (4H), 8.95 s (3H), 9.1 s (3H).

[204/69]