

Umsetzungen von 2,6-Diphenyl(thio)pyrylium-Salzen mit 1,3-Cycloalkandionen

Bernd Eistert, Axel Schmitt¹⁾ und Thommen J. Arackal*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 15. September 1975

Das 2,6-Diphenyl(thio)pyrylium-perchlorat **1a, b** reagiert mit den 6-Ring- β -Diketonen in Gegenwart von *basischen* Katalysatoren zu den (Thio)Pyranyliden-Verbindungen **2a–k**, während mit den höheren 1,3-Cycloalkandionen ($n = 7–12$) die primär gebildeten Kupplungsprodukte **6a–l** isoliert werden, die durch Oxidation die Pyranylidenderivate **7a–l** liefern. Bei der Kondensation der β -Diketone mit 4-Chlorthioapyrylium-Salzen **8b** entstehen **2h–j** und **7g–l**. **8a** liefert bei der Umsetzung mit **9a–c** die Tetrahydro-2*H*-benzopyranderivate **10a–c**. Die Reaktion primärer Amine (Methyl- und Äthylamin) mit **2a–c** führt zu den Hydrochinolinderivaten **13a–c**. Dagegen lassen sich **2e–g** mit primären Aminen in Pyridinderivate **14a–c** überführen. Beim Erhitzen von **2a–c** mit alkohol. KOH und kurzem Erwärmen mit Salzsäure erhält man die Tetrahydro-4*H*-benzopyranderivate **15a–c**. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen werden diskutiert.

Reactions of 2,6-Diphenyl(thio)pyrylium Salts with 1,3-Cycloalkanediones

2,6-Diphenyl(thio)pyrylium perchlorate **1a, b** reacts with 6-ring- β -diketones in the presence of *basic* catalysts to yield (thio)pyranyliden compounds **2a–k**. With higher membered 1,3-cycloalkanediones ($n = 7–12$) it gives the primary reaction products **6a–l**, which on oxidation afford the pyranyliden derivatives **7a–l**. The condensation of β -diketones with 4-chlorothiopyrylium salt **8b** yields **2h–j** and **7g–l**. The reaction of **8a** with **9a–c** leads to tetrahydro-2*H*-benzopyran derivatives **10a–c**. Treatment of **2a–c** with primary amines (methyl- and ethylamine) gives the hydroquinoline compounds **13a–c**, whereas **2e–g** form the pyridine derivatives **14a–c**. By heating **2a–c** with alcohol. KOH, acidification with hydrochloric acid and subsequent refluxing for a short time one gets the tetrahydro-4*H*-benzopyran compounds **15a–c**. The spectroscopic properties of these compounds are discussed.

Über die Reaktion CH-acider Verbindungen mit 2,6-disubstituierten 4-Pyronen in Acetanhydrid wurde mehrfach berichtet²⁾. Bei Kondensation von 4-Pyronen mit 1,3-Cycloalkandionen, die in Acetanhydrid über das 4-Acetoxyapyrylium-Kation³⁾ verläuft,

¹⁾ A. Schmitt, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969.

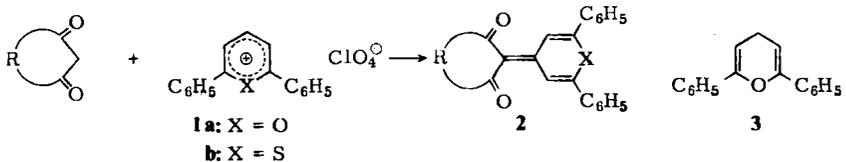
²⁾ L. L. Wood, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1440 (1958); F. Eiden, Arch. Pharm. (Weinheim) **293**, 404 (1960); F. Eiden und A. Engelhardt, ebenda **300**, 211 (1967); G. Seitz und H. Mönnighoff, ebenda **304**, 518 (1971); G. Seitz, Angew. Chem. **81**, 518 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8** 478 (1969); G. Seitz, H. G. Lehmann und H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. **757**, 93 (1972); J. A. van Allan und G. A. Reynolds, J. Org. Chem. **33**, 4418 (1968); I. Belsky, H. Dodiukand und Y. Shvo, ebenda **39**, 989 (1974).

³⁾ B. Eistert und T. J. Arackal, Chem. Ber. **108**, 2397 (1975).

werden die Pyranylidenderivate nur dann in größeren Ausbeuten erhalten, wenn keine Acetylierung des Cycloalkandions stattfinden kann und letzteres eine genügende Acidität besitzt. Pyryliumsalze, die an C-4 keine oder leicht austauschbare Substituenten tragen, reagieren mit β -Diketonen ebenfalls zu den 2-Pyranyliden-1,3-cycloalkandionen³⁻⁵.

Die Synthese von 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat (**1a**) erfolgt nach *Stetter* und *Reischel*⁶. Bei der Reaktion von **1a** in Gegenwart von Natriumäthylat erhält man schon nach kurzer Zeit das gelbe Pyranylidenderivat **2a**, dessen Konstitution sich anhand spektroskopischer Daten ermitteln läßt. Neben den Phenylprotonen bei $\delta = 7.16$ bis 8.00 ppm (m) zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) drei verschiedene Singuletts bei $\delta = 9.33$ (CH), 2.50 (CH₂) und 1.10 (CH₃).

Die Annahme von *Kröhnke* und *Dickore*⁵, daß Luftsauerstoff dehydrierend auf das Kupplungsprodukt **4** wirkt, ist unwahrscheinlich. Die Geschwindigkeit der Dehydrierung (Reaktion beendet nach ca. 10 min) sowie das Fehlen von hydriertem Produkt **4** geben Anlaß, diese Reaktion eingehend zu untersuchen.



	R	X		R	X
<p style="text-align: center;">4</p>	2a	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	O	2g	O
	b	-[CH ₂] ₃ -	O	h	S
	c	CH ₂ -C(CH ₂) ₂ -	O	i	S
	d	-O-C(CH ₃) ₂ -O-	O	j	S
	e		O	k	S
	f		O		

In der Absicht, eventuell **4** zu isolieren, haben wir äquimolare Mengen Dimedon und **1a** unter Stickstoff umgesetzt. Auch unter diesen Bedingungen konnten wir lediglich das Pyranylidenderivat **2a** erhalten. Das Pyrylium-Kation konnte hier gleichzeitig als Dehydrierungsmittel gewirkt haben. Damit wäre auch geklärt, warum bei äquimolarer Menge der Reaktionspartner die Umsetzung immer nur zu 50% **2a** führt. Daraufhin haben wir bei der Reaktion Dimedon und Pyrylium-perchlorat **1a** im Molverhältnis 1 : 2 eingesetzt und erwartungsgemäß **2a** in 80proz. Ausbeute erhalten können. Der Versuch, das zu erwartende 2,6-Diphenyl-4H-pyran (**3**) aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches isolieren zu können, gelingt nicht. In einem weiteren Versuch wird das Filtrat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Hier erhält man das orangefarbige 2,4-Dinitrophenyl-

⁴) K. Dimroth und K. H. Wolf, *Angew. Chem.* **72**, 777 (1960).

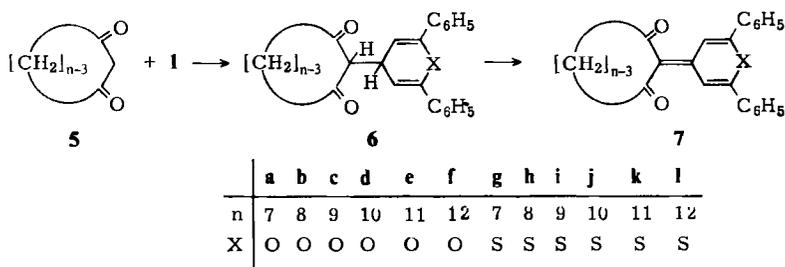
⁵) F. Kröhnke und K. Dickore, *Chem. Ber.* **92**, 46 (1959).

⁶) H. Stetter und A. Reischel, *Chem. Ber.* **93**, 1253 (1960).

hydrazon des 1,5-Diphenyl-1,5-pentandions. Aus dem Filtrat der Umsetzung von Meldrumsäure und **1a** konnten wir das Pyran **3** isolieren, das beim Absaugen auskristallisiert.

Die Umsetzung von **1a** mit anderen 6-Ring- β -Diketonen in Gegenwart von Base erfolgt analog zu Dimedon und liefert über die Kupplungsprodukte die entsprechenden Pyranylidenderivate **2b–g** in guten Ausbeuten.

Führt man die Reaktion von 1,3-Cycloheptandion mit **1a** unter Zusatz von Natriumäthylat durch, tritt keine Gelbfärbung auf. Hier erhalten wir eine fast farblose Substanz, die sich als Pyranderivat **6a** erweist. Das IR-Spektrum (aufgespaltene CO-Bande bei 1715 und 1695 cm^{-1}) sowie die Löslichkeit von **6a** in Benzol schließen eine ionische Struktur aus, wie sie für analoge Verbindungen formuliert wird⁷⁾. **6a** läßt sich mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung in Gegenwart von Triphenylphenol oxidieren, wobei das orangegelbe Pyranylidenderivat **7a** entsteht. Das IR-Spektrum (KBr) von **7a** zeigt die charakteristische CO-Bande bei 1661 und die C=C-Schwingungen bei 1618, 1580 und 1555 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) treten die Signale bei $\delta = 8.33$ ppm (s, CH), 7.50–7.83 (m, arom. H), 2.65 (m, CH_2 -4, CH_2 -7), 1.92 (m, CH_2) auf.



Ebenso verhalten sich höhere 1,3-Cycloalkandione ($n = 8–12$). Nach Dehydrierung der primär entstandenen Pyranerivate erhält man die Pyranylidenderivate **7b–f**.

Als besonders reaktionsfähig erweist sich das 2,6-Diphenylthiopyrylium-perchlorat (**1b**)⁸⁾. **1b** koppelt in gepufferter essigsaurer Lösung mit Dimedon und anderen β -Diketonen oxidativ zu den Thiopyranylidenverbindungen **2h–k**.

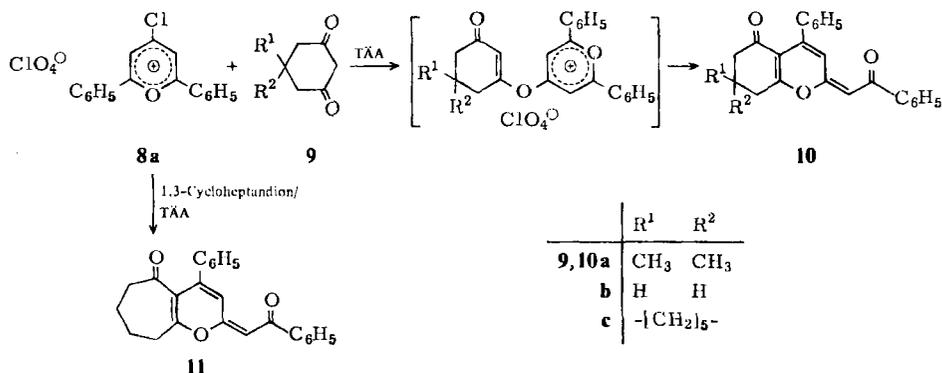
Die Reaktion von **1b** mit höhergliedrigen Ring- β -Diketonen führt in Eisessig nicht zu den erwarteten Thiopyranylidenverbindungen. Setzt man dagegen **1b** mit höheren 1,3-Cycloalkandionen ($n = 7–12$) in Äthanol in Gegenwart von Natriumäthylat um, so lassen sich die Thiopyranerivate **6g, i–l** isolieren, die mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung zu **7g, i–l** dehydriert werden konnten.

Ferner untersuchten wir Pyrylium-perchlorate, die an C-4 leicht austauschbare Substituenten besitzen. Bei der Umsetzung von 4-Chlor-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat (**8a**) mit Dimedon in Pyridin entsteht eine chlorfreie Verbindung, die sich als Tetrahydrobenzopyran **10a** erwies. Die Bildung von **10a** entspricht einem nucleophilen Angriff des Enolat-Anions auf C-4 des Pyryliumsalzes unter Substitution des stabilen Chlorid-Ions. Das entstandene Pyrylium-Kation geht nach einer intramolekularen Umlagerung unter Protonabspaltung in **10a** über. Die Konstitution von **10a** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten.

⁷⁾ F. Kröhnke, K. Ellegast und E. Bertram, Liebigs Ann. Chem. **600**, 176 (1956).

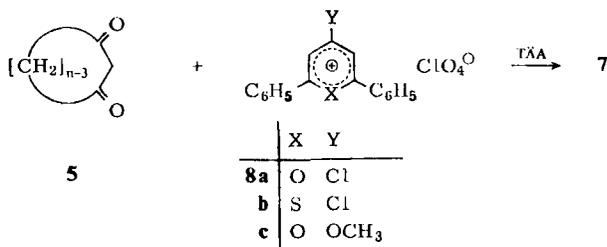
⁸⁾ R. Wizinger und H. J. Angliker, Helv. Chim. Acta **49**, 2046 (1966).

Analog verhalten sich unter den gleichen Bedingungen 1,3-Cyclohexandion (**9b**) und das Spirobicyclohexandion **9c**. Aus Meldrumsäure, die nur in der Carbeniatform reagiert, erhalten wir in Acetonitril/Triäthylamin das Pyranylidenderivat **2d**.



Beim Versuch, 1,3-Cycloheptandion mit **8a** umzusetzen, isoliert man zwei isomere Verbindungen, von denen eine das Pyranylidenderivat **7a** (22%) darstellt. Das zweite Isomere wird spektroskopisch als Cyclohepta[*b*]pyranidenderivat **11** identifiziert.

Bei einer analogen Umsetzung von 4-Chlor-2,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat (**8b**) mit 6-Ring- sowie höhergliedrigen β -Diketonen erhält man in guten Ausbeuten direkt die Thiopyranylidenderivate **7g**–**l**.

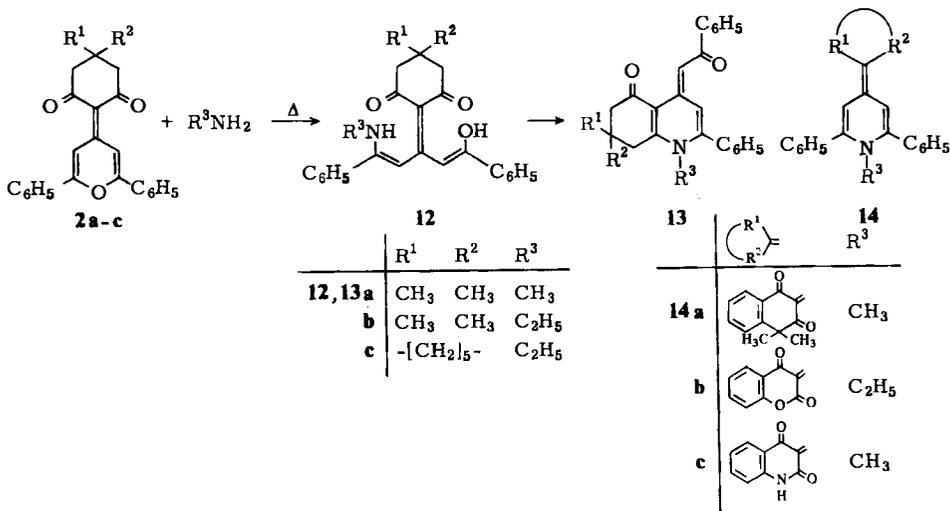


Setzt man das 4-Methoxythiopyrylium-perchlorat **8c** in Acetonitril mit 6-Ring- β -Diketonen unter Zusatz von Triäthylamin um, so scheiden sich die Pyranylidenderivate **2a**–**d** sofort in über 80proz. Ausbeute aus. Bei den höheren cyclischen β -Diketonen ($n = 8$ – 12) konnten die Verbindungen erst nach Animpfen oder Zugeben von Wasser ausgeschieden werden. Die Ausbeuten liegen wesentlich niedriger (13–45%) als bei den 6-Ring-Derivaten.

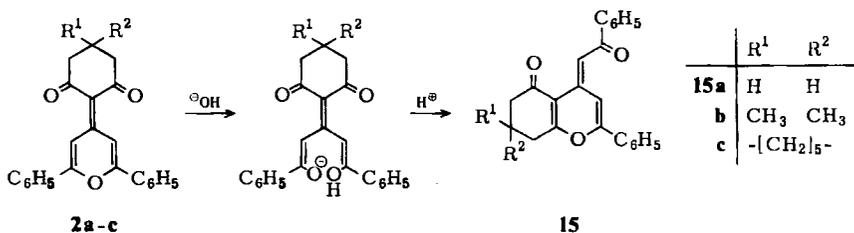
Pyrone und Pyranylidenverbindungen lassen sich bekanntlich sehr leicht mit primären Aminen in Pyridinderivate überführen⁹⁾. Läßt man Methylamin mit dem Pyranylidenderivat **2a** reagieren, so erhält man nicht das durch Austausch des Ringsauerstoffs gegen NCH₃ mögliche Dihydropyridin, sondern das Hydrochinolinderivat **13a**.

⁹⁾ F. Eiden, *Naturwissenschaften* **47**, 60 (1960); *Arch. Pharm. (Weinheim)* **295**, 607 (1962); K. Dimroth, *Angew. Chem.* **72**, 331 (1960); D. Lloyd und F. J. Wasson, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1086.

Die Konstitution wird durch die Spektren sowie durch die Synthese aus **15b** und Methylamin bestätigt. Aus **13a** bildet sich mit Salzsäure das rote Hydrochlorid. Völlig analog verhält sich **2a** mit Äthylamin, wobei das *N*-Äthylderivat **13b** entsteht. Ebenso ergibt **2c** mit Äthylamin das gelbe Hydrochinolinderivat **13c**.



Diese Hydrochinoline konnten durch den nucleophilen Angriff des Enamins an der carbocyclischen Carbonylgruppe gebildet sein. Daß auch ein Angriff an der weniger elektrophilen Benzoylcarbonylgruppe erfolgen kann, zeigt sich bei der Umsetzung von **2e** mit Methyl- bzw. Äthylamin. Man erhält hierbei die Pyridylidenverbindung **14a**. Aus **2f** und **2g** wurden bei der Reaktion mit Aminen ebenfalls die Pyridylidenderivate **14b, c** erhalten.



Mit alkoholischer Kalilauge erleiden die Pyryliidenderivate **2a-c** Ringöffnung. Im Falle der 1,3-Cyclohexandionderivate schließt sich beim Ansäuern der Ring unter Bildung von Tetrahydro-4*H*-benzopyran-Verbindungen **15a-c**. IR- und ¹H-NMR-Spektren bestätigen die Konstitution.

Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Pyryliidenverbindungen zeigen eine starke Verschiebung der Resonanz der C-3 und C-5-Protonen am Pyranring nach tieferem Feld (s. Tab.).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten*) (δ -Werte in ppm) der 2-(2,6-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-yliden)-1,3-cycloalkandione **2i** und **7g–l**

Verbindung	Thiopyran- protonen	Aromaten- protonen
2i	9.55 (s)	7.50–7.70 (m)
7g	8.53 (s)	7.48 (m)
7h	7.98 (s)	7.47 (m)
7i	7.91 (s)	7.48 (m)
7j	7.98 (s)	7.56 (m)
7k	7.91 (s)	7.48 (m)
7l	7.93 (s)	7.56 (m)

*) In CDCl_3 , TMS als innerer Standard.

Das 2,6-Diphenyl-4-pyron selbst besitzt das entsprechende Signal bei $\delta = 6.83^{10)}$. Man kann diese Verschiebung durch eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstruktur am Grundzustand der Pyranylidenverbindung erklären. Andererseits kann der Anisotropieeffekt der CO-Gruppe zur Erklärung herangezogen werden. Es muß somit eine spannungsfreie ebene Einstellung der beiden Ringsysteme möglich sein wie bei den 6-Ringderivaten.

Die Elektronenspektren der 2-Pyranyliden-1,3-cycloalkandione weisen drei ausgeprägte Maxima auf. In Methanol beobachtet man im Falle von **2b** und **7a–f** die Absorptionsmaxima je nach Ringgröße zwischen 404–435, 315–340 und 240–260 nm. Auffallend ist die Verschiebung der Maxima nach kürzeren Wellen beim Übergang von den Cyclohexandionderivaten zu den Verbindungen der höheren Cycloalkandione.

Beim Ersatz des Ringsauerstoffs durch Schwefel wird eine starke bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande beobachtet, während sich die Intensität erniedrigt. Wird der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt, so verschieben sich die längstwelligsten Maxima nach kürzeren Wellenlängen.

Die Elektronenspektren der Pyranylidenverbindungen, von den Cycloheptandionderivaten an, zeigen positive Solvatochromie. Die längstwellige Bande z. B. für **7f** findet sich in Methanol bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 404 (4.44), in Dichlormethan bei 399 (4.42), in Dioxan bei 395 (4.39) und in Cyclohexan bei 388 nm (4.40). Die Intensität nimmt gleichzeitig ein wenig ab. Bei diesen Vertretern herrscht die unpolare Grenzstruktur vor. Ein polarer Charakter der Pyranylidencyclohexan-1,3-dione, der durch die geringe bathochrome Verschiebung der Maxima angezeigt wird, zeigt sich deutlicher in angesäuertem Methanol. Die mittlere Absorptionsbande (ca. 340 nm) verschwindet bei der Protonierung der Cyclohexanderivate, während sie bei den höheren Cycloalkandionen nur abgeschwächt auftritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰⁾ H. C. Smitherman und L. N. Ferguson, *Tetrahedron* **24**, 923 (1968).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR 4. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 (TMS als innerer Standard, 40°C). — UV-Spektren: Beckman DK 1. — Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*¹¹⁾ ausgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Pyranylidenverbindungen 2a–k und 7a–l

Methode A: Umsetzung von 6-Ring-β-Dicarbonylverbindungen mit 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat: 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung und 2.0 mmol 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat (**1a**)⁶⁾ legte man in 5–15 ml Äthanol vor. Unter Rühren gab man 2.0 ml 1 N Natriumäthylat-Lösung zu, worauf das Pyryliumsalz in Lösung ging und das Reaktionsgemisch sich intensiv färbte. Meist kristallisierte das Pyranylidenderivat nach wenigen Minuten aus. Falls keine spontane Kristallisation eintrat, wurde diese durch Aufbewahren im Eisschrank herbeigeführt. Analysen und Ausbeuten s. Tab. 2.

Methode B: Umsetzungen von cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen ab 7-Ring mit 2,6-Diphenylpyrylium- und -thiopyrylium-perchlorat: Zur Suspension von 1.0 mmol **1a** bzw. **1b**⁸⁾ und 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung **5** in 5.0 ml Äthanol gab man 1.0 ml Natriumäthylat-Lösung (1 N), worauf sich das Pyranidenderivat **6** abschied (**6b** schied sich nur bei Zusatz von Wasser als Öl ab). Nach dem Absaugen wusch man mit Methanol und trocknete i. Vak. Ohne weitere Reinigung wurden die Verbindungen **6** anschließend dehydriert.

0.3–0.4 g **6** wurden in 30 ml Benzol, die ca. 15 mg Triphenylphenol enthielten, gelöst und mit 5.0 ml alkalischer K₃Fe(CN)₆-Lösung (aus 0.6 g K₃Fe(CN)₆ in 2 N NaOH) 30 min geschüttelt. Danach trennte man die benzolische Phase ab und wusch sie alkalifrei. Nach Trocknen mit MgSO₄ wurde das Benzol i. Vak. abgezogen. Den Rückstand brachte man mit Essigester zur Kristallisation. Analysen und Ausbeuten s. Tab. 2.

Methode C: Umsetzung der 6-Ring-β-Diketone mit 2,6-Diphenylthiopyrylium-perchlorat (1b): Zur Suspension von 1.0 mmol **1b** und 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung in 5.0 ml Eisessig gab man 1.0 mmol Kaliumacetat und erhitze 30–60 min unter Rückfluß. Nach Erkalten wurde mit wenig Methanol versetzt, worauf das Thiopyranylidenderivat **2h–k** kristallisierte. Analysen und Ausbeuten s. Tab. 2.

Methode D: Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 4-Methoxy-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat (8c): 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung und 1.0 mmol **8c**¹²⁾ suspendierte man in 5.0 ml Acetonitril. Nach Zusatz von 1.0 mmol Triäthylamin färbte sich das Reaktionsgemisch intensiv gelb. Im Falle der 6-Ring-β-Diketone kristallisierte das Pyranylidenderivat aus. Bei den höheren cyclischen β-Diketonen mußte die Kristallisation durch Animpfen eingeleitet werden. Analysen und Ausb. s. Tab. 2.

Methode E: Umsetzungen von β-Diketonen mit 4-Chlor-2,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat (8b): 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung und 1.0 mmol **8b**¹³⁾ wurden in 5.0 ml Äthanol suspendiert und unter Rühren 2.0 mmol Triäthylamin zugetropft. Nach wenigen min kristallisierte das Thiopyranylidenderivat **2h–j**, **7g–l** aus. Analysen und Ausb. s. Tab. 2.

7,7-Dimethyl-5-oxo-2-phenacyliden-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-2H-benzopyran (10a): Zur Lösung von 0.42 g Dimedon (**9a**) in 5.0 ml Pyridin gab man unter Rühren portionsweise 1.1 g Pyrylium-perchlorat **8a**. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über

¹¹⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹²⁾ *G. Taverso*, Ann. Chim. (Paris) **46**, 821 (1956).

¹³⁾ *B. Föhlisch* und *D. Krockenberger*, Chem. Ber. **101**, 3990 (1968).

Tab. 2. Analysen und Ausbeuten der 2,6-Diphenyl(thio)pyranyliden-Verbindungen **2a** – **k** und **7a** – **i**

Verbindung	Farbe d. Kristalle (umkrist. aus)	Schmp. (°C)	Methode/ Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (2a)	orange (Äthanol)	163	A/80 D/84	C ₂₅ H ₂₂ O ₃ (370.5)	Ber. 81.0 5.99 Gef. 81.1 5.96
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cyclohexandion (2b)	orangegelb (Essigester/ Petroläther)	199	A/70 D/90	C ₂₃ H ₁₈ O ₃ (342.4)	Ber. 80.7 5.30 Gef. 80.6 5.29
4-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- spirobicyclohexan-3,5-dion (2c)	orange (Essigester/ Petroläther)	182 – 183	A/69 D/78	C ₂₈ H ₂₆ O ₃ (410.5)	Ber. 81.9 6.39 Gef. 82.0 6.43
5-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (2d)	zitronengelb (Acetonitril)	248 ^{a)}	A/97 D/100		
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 4,4-dimethyl-1,3-tetralindion (2e)	orangegelb (Äthanol)	195 – 196	A/96	C ₂₉ H ₂₂ O ₃ (418.5)	Ber. 83.2 5.30 Gef. 83.2 5.17
3-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 2,4-chromandion (2f)	gelb (Dimethylformamid)	252 – 253	A/96	C ₂₆ H ₁₆ O ₄ (392.4)	Ber. 79.6 4.11 Gef. 79.6 4.10
3-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,2,3,4-tetrahydro-2,4-chinolindion (2g)	gelb (Dimethyl- formamid)	> 300	A/83	C ₂₆ H ₁₇ NO ₃ (391.4)	Ber. 79.8 4.38 Gef. 79.3 4.39 N Ber. 3.5 Gef. 3.5
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (2h)	rot (Äthanol)	194 ^{b)}	C/52 E/90		
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cyclohexandion (2i)	rot (Äthanol)	202 ^{c)}	C/5 E/91	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ S (358.5)	Ber. 77.1 5.06 Gef. 76.9 5.04
4-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- spirobicyclohexan-3,5-dion (2j)	rot (Essigester/ Petroläther)	173	C/57 E/88	C ₂₈ H ₂₆ O ₂ S (426.6)	Ber. 78.8 6.15 Gef. 78.8 6.15
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 4,4-dimethyl-1,3-tetralindion (2k)	rot (Äthanol)	184	C/63	C ₂₉ H ₂₂ O ₂ S (434.6)	Ber. 80.2 5.10 Gef. 80.2 5.07
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cycloheptandion (7a)	orangegelb (Äthanol)	170	B/60	C ₂₄ H ₂₀ O ₃ (356.4)	Ber. 80.9 5.66 Gef. 80.8 5.67
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cyclooctandion (7b)	gelb (Methanol)	156 – 157	D/45	C ₂₅ H ₂₂ O ₃ (370.5)	Ber. 81.1 5.98 Gef. 81.2 5.98

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Farbe d. Kristalle (umkrist. aus)	Schmp. (°C)	Methode/ Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cyclononandion (7c)	gelb (Essigester)	138	B/83 D/13	C ₂₆ H ₂₄ O ₃ (384.5)	Ber. 81.2 6.29 Gef. 80.9 6.31
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cyclodecandion (7d)	gelb (Methanol)	159	B/70 D/45	C ₂₇ H ₂₆ O ₃ (398.5)	Ber. 81.4 6.58 Gef. 81.2 6.54
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cycloundecandion (7e)	orange (Äthanol)	142	B/72	C ₂₈ H ₂₈ O ₃ (412.5)	Ber. 81.5 6.84 Gef. 81.4 6.94
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -pyran-4-yliden)- 1,3-cyclododecandion (7f)	gelb (Essigester/ Petroläther)	174	B/77 D/34	C ₂₉ H ₃₀ O ₃ (426.6)	Ber. 81.7 7.10 Gef. 81.5 7.22
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cycloheptandion (7g)	orange (Äthanol)	146	B/75 E/100	C ₂₄ H ₂₀ O ₂ S (372.5)	Ber. 77.4 5.41 Gef. 77.3 5.41
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cyclooctandion (7h)	gelb (Äthanol)	163	E/97	C ₂₅ H ₂₂ O ₂ S (386.5)	Ber. 77.7 5.74 Gef. 77.7 5.69
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cyclononandion (7i)	gelb (Äthanol)	162	B/89 E/38	C ₂₆ H ₂₄ O ₂ S (400.5)	Ber. 78.0 6.04 Gef. 77.9 6.10
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cyclodecandion (7j)	orangerot (Äthanol)	154 – 155	B/71 E/90	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ S (414.6)	Ber. 78.2 6.32 Gef. 78.0 6.44
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cycloundecandion (7k)	orange gelb (Äthanol)	176	B/71 E/33	C ₂₈ H ₂₈ O ₂ S (428.6)	Ber. 78.5 6.59 Gef. 78.5 6.59
2-(2,6-Diphenyl-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden)- 1,3-cyclododecandion (7l)	orange gelb (Äthanol)	185	B/76 E/91	C ₂₉ H ₃₀ O ₂ S (442.6)	Ber. 78.7 6.83 Gef. 78.6 6.86

a) Lit.¹⁴⁾ Schmp. 247 – 248°C.b) Lit.¹⁵⁾ Schmp. 195°C.c) Lit.¹⁵⁾ Schmp. 138°C.¹⁴⁾ J. A. van Allan und G. A. Reynolds, J. Heterocycl. Chem. **8**, 803 (1971).¹⁵⁾ G. Seitz und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim) **306**, 794 (1973).

MgSO₄ zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt aus dem Rückstand 0.32 g (29%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 204°C (aus Äthanol).

UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 405 (4.35), 366 nm (4.34). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 ppm (s, CH₃), 2.31 (s, CH₂-8), 2.61 (s, CH₂-6), 6.44 (s, CH), 7.93 (s, CH-3).

C₂₅H₂₂O₃ (370.5) Ber. C 81.1 H 5.99 Gef. C 81.3 H 6.05

5-Oxo-2-phenacyliden-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-2H-benzopyran-7-spiro-1'-cyclohexan (**10c**): 0.18 g β -Diketon **9c** und 0.37 g **8a** setzte man in 5 ml Acetonitril unter Zusatz von 0.2 g Triäthylamin um. Nach 2 h wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.29 g (71%), orangegelbe Kristalle vom Schmp. 217°C (aus Äthanol). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 404 (4.35), 367 nm (4.34).

C₂₈H₂₆O₃ (410.5) Ber. C 81.9 H 6.39 Gef. C 82.0 H 6.52

5-Oxo-2-phenacyliden-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-2H-benzopyran (**10b**): 0.11 g 1,3-Cyclohexandion und 0.37 g **8a** wurden in 5.0 ml Acetonitril wie vorstehend umgesetzt; Ausb. 0.19 g (56%), orangegelbe Nadeln vom Schmp. 212°C (aus Äthanol). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 403 (4.34), 366 nm (4.33).

C₂₃H₁₈O₃ (342.4) Ber. C 80.7 H 5.30 Gef. C 80.7 H 5.28

5-Oxo-2-phenacyliden-4-phenyl-2,5,6,7,8,9-hexahydrocyclohepta[b]pyran (**11**): Zur Lösung von 0.13 g 1,3-Cycloheptandion und 0.37 g **8a** in 5.0 ml Acetonitril gab man 0.2 g Triäthylamin. Nach 2 h wurden zunächst ausgefallenen Kristalle von **7a** (80 mg, 22%) abfiltriert.

Beim Stehenlassen im Eisschrank schieden sich aus der Mutterlauge 185 mg (52%) orangefarbene Kristalle von **11** vom Schmp. 157°C (aus Methanol) ab.

IR (KBr): 1686 (CO), 1645 cm⁻¹ (C=C). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 422 (4.32), 355 nm (4.20).

C₂₄H₂₀O₃ (356.4) Ber. C 80.9 H 5.66 Gef. C 80.8 H 5.62

1,7,7-Trimethyl-5-oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydrochinolin (**13a**)

a) Zur Suspension von 0.50 g **2a** in 5 ml Äthanol gab man 1.0 ml 25proz. Methylaminlösung und erhitzte, bis alles in Lösung ging. Beim Abkühlen erhielt man 0.34 g (66%) gelbe Kristalle von **13a**, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 236–238°C (Zers.).

b) Wie vorstehend erhielt man aus 0.28 g des Tetrahydro-4H-benzopyrans **15b** und 1.0 ml 25proz. Methylaminlösung 0.28 g (97%) **13a** (IR-Vergleich).

IR (KBr): 1656 (CO), 1628 cm⁻¹ (C=C). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 434 (4.28), 410 nm (sh) (4.10). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 ppm (s, CH₃), 2.42 (s, CH₂-8), 2.55 (s, CH₂-6), 3.17 (s, 1-CH₃), 8.12 (s, CH-3), 8.77 (s, CH).

C₂₆H₂₅NO₂ (383.5) Ber. C 81.4 H 6.58 N 3.7 Gef. C 81.7 H 6.58 N 3.4

1-Äthyl-7,7-dimethyl-5-oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydrochinolin (**13b**): 0.20 g **2a** wurden in 15 ml Äthanol mit 2.0 ml 25proz. Äthylaminlösung erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 0.15 g (52%) **13b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 253–255°C (aus Äthanol). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 419 (sh), 429 nm (4.39).

C₂₇H₂₇NO₂ (397.5) Ber. C 81.6 H 6.85 N 3.5 Gef. C 81.5 H 6.94 N 3.2

1-Äthyl-5-oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydrochinolin-7-spiro-1'-cyclohexan (**13c**): Analog **13b** wurden aus 0.12 g **2c** und 0.5 ml 25proz. Äthylaminlösung 0.12 g (93%) **13c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 236°C (aus Äthanol) erhalten. — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 415 (sh) (4.39), 430 nm (4.40).

C₃₀H₃₁NO₂ (437.6) Ber. C 82.3 H 7.14 N 3.2 Gef. C 82.4 H 7.20 N 2.8

4,4-Dimethyl-2-(1-methyl-2,6-diphenyl-4(1H)-pyridyliden)-1,3-tetralindion (**14a**): 0.20 g Pyranlidenderivat **2e** in 25 ml Äthanol wurden mit 2.0 ml 25proz. wäbr. Methylaminlösung erhitzt.

Beim Einengen erhielt man 0.11 g (53%) **14a** als zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 291°C (aus Äthanol).

$C_{30}H_{25}NO_2$ (431.5) Ber. C 77.6 H 5.46 N 2.9 Gef. C 77.5 H 5.46 N 3.1

3-(1-Äthyl-2,6-diphenyl-4(1H)-pyridyliden)-2,4-chromandion (14b): Zur Lösung von 6.22 g **2f** in 50 ml Dimethylformamid gab man 1.0 ml 25proz. wäbr. Äthylaminlösung und erhitze 1 h auf 100°C. Beim Verdünnen mit Wasser erhielt man 0.20 g (85%) **14b**, gelbe Kristalle vom Schmp. 264°C (aus Acetonitril).

$C_{28}H_{21}NO_3$ (419.5) Ber. C 80.2 H 5.05 N 3.3 Gef. C 79.9 H 4.98 N 3.3

3-(1-Methyl-2,6-diphenyl-4(1H)-pyridyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-2,4-chinolinindion (14c): Zur Suspension von 0.12 g **2g** in 100 ml Äthanol gab man 1.0 ml 25proz. wäbr. Methylaminlösung und erhitze unter Rückfluß. Nach einiger Zeit fielen 0.11 g (85%) **14c** als gelbe Kristalle vom Schmp. > 340°C (aus Dimethylformamid).

$C_{27}H_{20}N_2O_2$ (404.5) Ber. C 80.2 H 4.98 N 6.9 Gef. C 79.8 H 5.07 N 6.7

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 15a–c: 1.0 mmol Pyranlydenverbindung **2a–c** wurde mit 15 ml äthanol. KOH (aus ca. 0.2 g KOH) 10 min unter Rückfluß erhitze. Danach säuerte man mit Salzsäure an und erhitze noch einmal kurz zum Sieden. Das ausgefallene KCl wurde heiß abfiltriert. Aus dem grünen Filtrat kristallisierte das Reaktionsprodukt aus.

5-Oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-benzopyran (15a): Aus 0.21 g **2b** wurden 0.16 g (76%) **15a** als gelbe Nadeln vom Schmp. 188°C (aus Äthanol) erhalten. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (4.37), 386 nm (4.31).

$C_{23}H_{18}O_3$ (342.4) Ber. C 80.7 H 5.30 Gef. C 80.7 H 5.28

7,7-Dimethyl-5-oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-benzopyran (15b): Aus 0.30 g **2a** wurden 0.21 g (70%) **15b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 177–178°C (aus Äthanol) erhalten.

UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (4.39), 384 nm (4.33). – 1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.13 ppm (s, CH₃), 2.43 (s, CH₂-8), 2.65 (s, CH₂-6), 8.25 (s, CH-3), 9.25 (s, CH).

$C_{25}H_{22}O_3$ (370.5) Ber. C 81.1 H 5.99 Gef. C 82.0 H 6.02

5-Oxo-4-phenacyliden-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-benzopyran-7-spiro-1'-cyclohexan (15c): Aus 0.3 g **2c** erhielt man 0.21 g (68%) **15c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 194–195°C (aus Äthanol). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 275 (4.39), 386 nm (4.33).

$C_{28}H_{26}O_3$ (410.5) Ber. C 81.9 H 6.39 Gef. C 82.0 H 6.49

[420/75]