

Ylide von Heterocyclen, II<sup>1)</sup>

## Iodonium- und Pyridinium-Ylide von Malonylheterocyclen

Thomas Kappe\*, Gertraud Korbuly und Wolfgang Stadlbauer

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,  
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 23. Februar 1978

Die Reaktion von Malonylheterocyclen wie 4-Hydroxycumarin (**1a**) oder -carbostyryl (**1b**) mit (Diacetoxyiod)benzolen **2** liefert in guten Ausbeuten die Iodonium-Ylide **3**. Bei der säurekatalysierten Umsetzung von **3** mit Pyridin oder Isochinolin erhält man die entsprechenden Ylide **4**, während ohne Säurekatalyse eine Umlagerung zu den 4-Aryloxy-3-iod-Verbindungen **5** eintritt. Diese geben bei reduktiver Entiodierung die 4-Aryloxy-Verbindungen **6**. Durch Photocyclisierung bilden **5a** und **6a** Coumestan (**8**). Mit HCl reagiert **3b** zum 3-Chlor-4-hydroxy-carbostyryl (**7**).

Ylides of Heterocycles, II<sup>1)</sup>

### Iodonium- and Pyridinium Ylides of Malonyl Heterocycles

The reaction of malonyl heterocycles such as 4-hydroxycoumarin (**1a**) or -carbostyryl (**1b**) with (diacetoxyiodo)benzenes **2** gives the iodonium ylides **3** in good yield. Acid-catalyzed treatment of **3** with pyridine or isoquinoline leads to the corresponding ylides **4**, while **3** rearranges to 4-aryloxy-3-iodo compounds **5** under the same conditions in the absence of acids. Reductive deiodination of **5** yields the 4-aryloxy compounds **6**. By photocyclization **5a** and **6a** react to coumestan (**8**). With HCl **3** is converted into 3-chloro-4-hydroxycarbostyryl (**7**).

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschäftigen sich Kokil und Nair<sup>2)</sup> mit der Herstellung „relativ“ stabiler Iodonium-Ylide von Phenolen. Derartige Ylide des Iods sind aber keineswegs so selten, wie diese Autoren annehmen. So berichten Fox<sup>3)</sup> und Neilands<sup>4)</sup> ebenfalls über Ylide mit Phenolen, Friedrich<sup>5)</sup> und Kreicherga<sup>6)</sup> über Cyclopentadienyl-Ylide, Koser<sup>7)</sup> und Hayasi<sup>8)</sup> über Ylide mit  $\beta$ -Diketonen sowie Abramovitch<sup>9)</sup> und Seveno<sup>10)</sup> über Benzoylacetoneitril-Ylide.

<sup>1)</sup> Als I. Mitteilung gilt: G. Schindler und Th. Kappe, *Synthesis* **1977**, 243.

<sup>2)</sup> P. Kokil und P. Nair, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4113.

<sup>3)</sup> A. Fox und K. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 295.

<sup>4)</sup> O. Neilands und G. Vanags, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **141**, 872 (1961) [*Chem. Abstr.* **56**, 12715 d (1962)].

<sup>5)</sup> K. Friedrich und W. Amann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3689; **1977**, 2885; *Chem. Ber.* **111**, 2099 (1978).

<sup>6)</sup> J. Kreicherga, V. Kampars und O. Neilands, *Zh. Org. Khim.* **11**, 1508 (1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 16578g (1975)].

<sup>7)</sup> G. Koser und S. Yu, *J. Org. Chem.* **40**, 1166 (1975); **41**, 125 (1976); W. Pirkle und G. Koser, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3598 (1968).

<sup>8)</sup> Y. Hayasi, T. Okada und M. Kawanisi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 2406 (1970).

<sup>9)</sup> R. Abramovitch, G. Grins, R. Rogers und I. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5671 (1976).

<sup>10)</sup> A. Seveno, G. Morel, A. Foucaud und E. Marchand, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3349.

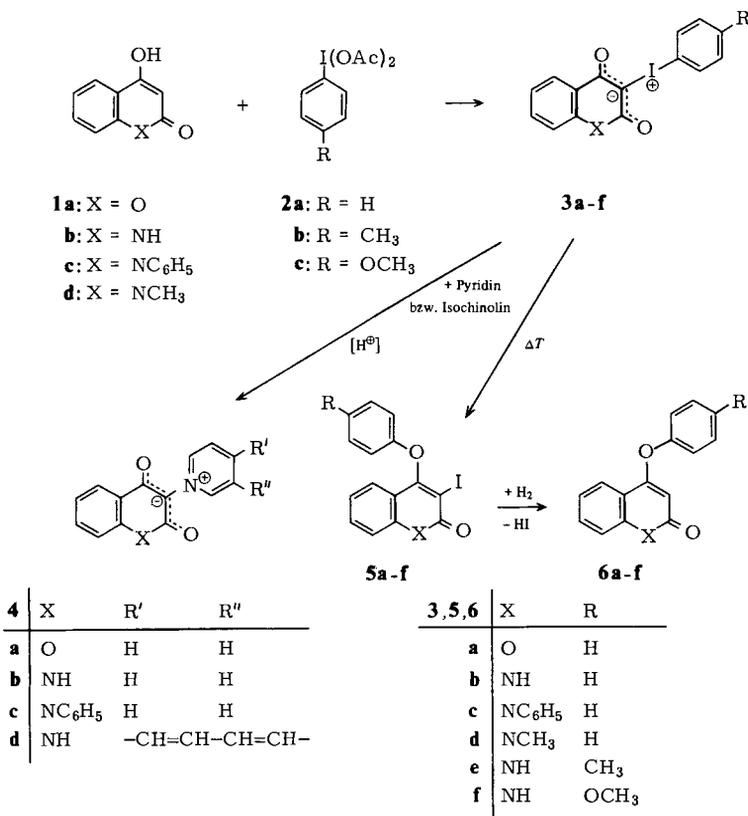
Vor allem hat aber eine russische Arbeitsgruppe um *Neilands* die Umsetzung von Aryliodoso-derivaten (z. B. **2**) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen<sup>4, 11)</sup> wie Malonester<sup>12)</sup>, Acetessigester<sup>13)</sup>, Cyclohexandionen<sup>14)</sup>, Isopropylidenmalonat<sup>15)</sup>, Indandion<sup>16)</sup>, Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan<sup>12b, 17)</sup> und Barbitursäure<sup>18)</sup> sowie mit Triphenylphosphoranen<sup>19)</sup> und Heterocyclen wie Indol<sup>20)</sup>, Uracil<sup>21)</sup>, Pyrazol<sup>22)</sup> und Pyrrol<sup>23)</sup> zu den entsprechenden Iodonium-Yliden untersucht.

Die als vielseitige Reagenzien bekannten (Diacetoxyiod)benzole **2** können auch zur Oxidation von aromatischen Aminen, Phenolen, Glycolen und ähnlichen Systemen<sup>3, 24)</sup> sowie zur Acetoxylierung<sup>25)</sup> und radikalischen Methylierung<sup>26)</sup> von Aromaten, zu oxidativen Dimerisierungen von  $\beta$ -Ketonitrilen<sup>10, 27)</sup> und zur Herstellung von Aryliodonium-Salzen<sup>28)</sup> verwendet werden.

Wir haben bereits vor einiger Zeit<sup>29)</sup> Iodonium-Ylide von 4-Hydroxycumarin und 4-Hydroxy-2(1*H*)-chinolonen untersucht, worüber im folgenden berichtet werden soll.

- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *O. Neilands*, Uch. Zap., Rzh. Politekh. Inst., Khim. Fak. **16**, 131 (1965) [Chem. Abstr. **68**, 12564 d (1968)]. — <sup>11b)</sup> *B. Karele* und *O. Neilands*, Zh. Org. Khim. **2**, 1680 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 64882 j (1967)]; Deposited Publ. **1972**, Viniti 4123 [Chem. Abstr. **85**, 20763 j (1972)].
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> *O. Neilands* und *B. Karele*, Zh. Org. Khim. **1**, 1854 (1965) [Chem. Abstr. **64**, 3396 b (1966)]. — <sup>12b)</sup> *B. Karele* und *O. Neilands*, ebenda **4**, 643, 1818 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 2626 g (1968), **70**, 19713 b (1969)].
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> *S. Kalnina* und *O. Neilands*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1972**, 43 [Chem. Abstr. **77**, 4699 x (1972)]. — <sup>13b)</sup> *O. Neilands* und *B. Karele*, Zh. Org. Khim. **2**, 488 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 8869 e (1966)].
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> *E. Gudriniece*, *O. Neilands* und *G. Vanags*, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2737 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 7177 e (1958)]. — <sup>14b)</sup> *O. Neilands* und *G. Vanags*, ebenda **30**, 510 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 24469 b (1960)]; Dokl. Akad. Nauk SSSR **129**, 337 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 7703 g (1960)]; ebenda **131**, 847, 1351 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 16403 b, 21080 g (1960)]; Zh. Obshch. Khim. **31**, 146 (1960) [Chem. Abstr. **55**, 23386 f (1961)]. — <sup>14c)</sup> *S. Kalnina* und *O. Neilands*, Zh. Org. Khim. **7**, 1606 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 140102 h (1971)].
- <sup>15)</sup> *O. Neilands* und *B. Karele*, Zh. Org. Khim. **7**, 1611 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 140768 e (1971)].
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> *O. Neilands*, Akad. Nauk Latv. SSSR **1961**, 291 [Chem. Abstr. **55**, 27231 a (1961)]. — <sup>16b)</sup> *O. Neilands*, *M. Sile* und *B. Karele*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1965**, 217 [Chem. Abstr. **63**, 13166 f (1965)].
- <sup>17)</sup> *D. Prikule* und *O. Neilands*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1972**, 743 [Chem. Abstr. **78**, 83966 d (1973)]; *O. Neilands*, Zh. Org. Khim. **1**, 1858 (1965) [Chem. Abstr. **64**, 3396 d (1966)].
- <sup>18)</sup> *O. Neilands* und *D. Neiman*, Zh. Org. Khim. **6**, 2509 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 64235 r (1971)].
- <sup>19)</sup> *O. Neilands* und *G. Vanags*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **159**, 373 (1964) [Chem. Abstr. **62**, 6510 c (1965)].
- <sup>20)</sup> *B. Karele*, *L. Treigute*, *S. Kalnina*, *I. Grinberga* und *O. Neilands*, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1974**, 214 [Chem. Abstr. **81**, 13342 k (1974)].
- <sup>21)</sup> *B. Karele*, *S. Kalnina*, *I. Grinberga* und *O. Neilands*, Khim. Geterotsikl. Soedin **1973**, 553 [Chem. Abstr. **79**, 32003 a (1973)].
- <sup>22)</sup> *B. Karele*, *S. Kalnina*, *I. Grinberga* und *O. Neilands*, Khim. Geterotsikl. Soedin **1973**, 245 [Chem. Abstr. **78**, 136161 w (1973)].
- <sup>23)</sup> *B. Karele*, *S. Kalnina*, *I. Grinberga* und *O. Neilands*, Nov. Issled. Obl. Khim. Khim. Tekhnol., Mater. Nauchno-Tekh. Konf. Professorsko-Prepod. Sostava Nauchn. Rab. Khim. Fak. RPI 1972 (Pub. **1973**), 19 [Chem. Abstr. **82**, 4204 k (1975)].
- <sup>24)</sup> *K. H. Pausacker*, J. Chem. Soc. **1953**, 107, 1989.
- <sup>25)</sup> *B. Barlin* und *N. Riggs*, J. Chem. Soc. **1954**, 3125.
- <sup>26)</sup> *R. Sandin* und *W. McCormack*, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2051 (1945).
- <sup>27)</sup> *G. Morel*, *E. Marchand*, *A. Seveno* und *A. Foucaud*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3353.
- <sup>28)</sup> *R. Sandin*, *F. McClure* und *F. Irwin*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2944 (1939); *F. Beringer*, *R. Falk*, *M. Karniol*, *I. Lillien*, *G. Masullo*, *M. Mausner* und *E. Sommer*, ebenda **81**, 342 (1959); *O. Neilands*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1964**, 589 [Chem. Abstr. **62**, 7661 h (1965)]; *O. Neilands* und *B. Karele*, Zh. Org. Khim. **6**, 885 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 14330 b (1970)].
- <sup>29)</sup> *G. Schindler*, *M. Hariri*, *E. Peichl*, *W. Stadlbauer* und *Th. Kappe*, Österr. Chem. Z. **77** (4), 2 (1976) [Vortrags-Abstract].

Setzt man die Heterocyclen **1** mit (Diacetoxyiod)benzolen **2** im alkalischen Medium um, so werden in guten Ausbeuten die Iodonium-Ylide **3** erhalten. Die Diacetate **2**, die gegenüber ähnlich reagierenden Derivaten des dreiwertigen Iods (wie Arylioddihalogeniden oder Aryliodosoverbindungen) den Vorteil größerer Beständigkeit haben, werden durch Oxidation der iodsubstituierten Aromaten mit Peressigsäure oder Sulfurylchlorid hergestellt<sup>30)</sup>. Zur Umsetzung mit den schwerlöslichen Heterocyclen **1** wird **2** zuerst in wäßriger Natriumcarbonatlösung vollständig in die freie Iodosoverbindung übergeführt und dann mit dem in Natriumcarbonatlösung vorliegenden Anion von **1** zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ und erfordert in Abhängigkeit von den Substituenten R und Ringheteroatomen X Temperaturen von 0 bis +40°C. (Durch verunreinigte Ausgangsprodukte oder zu hohe Temperaturen entsteht daneben ein Gemisch aus Umlagerungs- und Zersetzungsprodukten, wie dies auch bei anderen 1,3-Diketonen festgestellt werden konnte<sup>31)</sup>.) Die Konstitution der Iodonium-Ylide **3** wird am besten durch eine Delokalisation der negativen Ladung beschrieben. Daß es berechtigt



<sup>30)</sup> A. Roedig in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 670, Thieme, Stuttgart 1960; B. Karele und O. Neilands, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1970**, 587 [Chem. Abstr. **74**, 42033 w (1971)].

<sup>31)</sup> O. Neilands und G. Vanags, Dokl. Akad. Nauk SSSR **130**, 90 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 10897 c (1960)].

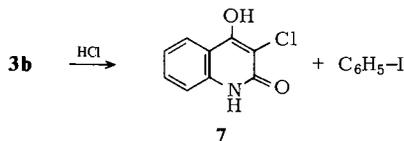
ist, die Ladungsverteilung auf die Amidcarbonylgruppe auszudehnen, wird durch die Existenz von in 4-Stellung phenylsubstituierten zwitterionischen Chinolin-2-olat-Derivaten bestätigt<sup>32)</sup>. Allerdings zeigt das Reaktionsverhalten von **3**, daß die Amidcarbonylfunktion nur einen geringen Ladungsanteil trägt.

Die Ylide **3** sind unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß relativ stabil. Als unsymmetrische Iodoniumderivate können Reaktionen mit ihnen entweder unter Bindungsbruch der Iod-Malonyl- oder der Iod-Aryl-Bindung verlaufen. Im ersten Falle erfolgt eine nucleophile heterolytische Substitution durch Ersatz<sup>9, 11b, 12, 13, 14b, 16b, 17, 18, 33)</sup> des Iodoniumrestes unter Übertragung<sup>34)</sup> oder Freisetzung der Iodarylverbindung. Die Substitution verläuft nur in Gegenwart von Säuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Eisessig, *p*-Toluolsulfonsäure u. ä. In Anwesenheit eines Nucleophils wie Pyridin wird dabei ein entsprechend substituiertes neues Ylid gebildet, während beim Fehlen eines derartigen Reaktionspartners das Ylid **3** unter Aufgabe seines zwitterionischen Charakters mit dem Säureanion reagiert<sup>12, 13b, 14, 15, 16b, 17–19, 35)</sup>.

Durch Behandeln von **3b** mit Pyridin in Eisessig konnten wir durch nucleophile Substitution das schon auf anderen Wegen synthetisierte Pyridinium-Ylid **4b** erhalten<sup>1, 36)</sup>; analog verlaufen die Umsetzungen mit **3a** und **3c**. Mit Isochinolin als Nucleophil erhält man in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure das Ylid **4d**. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Substitutionsreaktion ist von der Konstitution der Base abhängig; während **4a–c** Reaktionszeiten von 4–6 Stunden erfordern, ist bei **4d** die Umsetzung nach einer Stunde beendet. Mit Chinolin als Base werden nur unbefriedigende Resultate erzielt.

Die Pyridinium-Ylide **4** sind stabiler, daher auch reaktionsträger als die Iodonium-Ylide **3**. Ihre Zersetzungstemperatur liegt um 50–100°C höher; die gelben, kristallinen Verbindungen **4** fluoreszieren intensiv im UV. Im Falle des Isochinolinium-Ylids **4d** tritt ein thermochromer Effekt auf: durch Erwärmen auf ca. 40°C kommt es zu einer reversiblen rotorangen Farbvertiefung. Kleine Unterschiede bei den Yliden **4a–c** werden durch Unterschiede im Malonylgerüst bedingt: Die nach der Herstellung als Salze vorliegenden Ylide **4b** und **4c** mit Chinolon-Grundgerüst werden durch Neutralisation in wasserunlösliche freie Basen übergeführt, während **4a** (mit dem Cumarinsystem) nicht gefällt werden kann, sondern durch Extraktion mit Acetonitril isoliert werden muß.

Werden die Ylide **3** mit Säuren ohne Anwesenheit eines anderen Nucleophils behandelt, so kann sich ein genügend nucleophiles Säureanion mit dem Ylid unter Substitution umsetzen; auf diese Weise bildet sich aus **3b** in ethanolischer Salzsäure 3-Chlor-4-hydroxy-2(1*H*)-chinolon (**7**) und Iodbenzol. Versuche, auf diese Weise auch die Azido- oder die Cyangruppe in die 3-Stellung des Malonylheterocyclus **1** über die Ylide **3** einzuführen, gelangen nicht.



<sup>32)</sup> C. Gaozza und S. Lamdan, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4945.

<sup>33)</sup> O. Neilands und S. Kalnina, *Zh. Org. Khim.* **4**, 140 (1968) [*Chem. Abstr.* **68**, 87122 s (1968)].

<sup>34)</sup> D. Pirkule und O. Neilands, *Zh. Org. Khim.* **7**, 2441 (1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 58766 q (1972)].

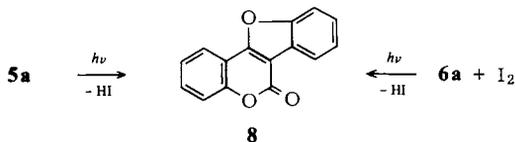
<sup>35)</sup> D. Pirkule und O. Neilands, *Nov. Issled. Obl. Khim. Khim. Tekhnol., Mater. Nauchno-Tekh. Konf. Professorsko-Prepod. Sostava Nauchn. Rab. Khim. Fak. RPI 1972* (Pub. **1973**), 7 [*Chem. Abstr.* **82**, 3879 x (1975)].

<sup>36)</sup> Th. Kappe, R. Korchiid-Zadeh und H. Steininger, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 773 (1975).

Wird die oben beschriebene Reaktion von **3** mit Pyridin in Analogie zur Herstellung der Pyridinium-Ylide **4** aus Monochlormalonylheterocyclen<sup>1)</sup> ohne Säurekatalyse durchgeführt, so erhält man nicht die erwarteten Ylide **4**, sondern es kommt unter Verbleib des Iodatoms in 3-Stellung des Cumarin- bzw. Chinolonsystems und Bindungsbruch der Iod-Aryl-Bindung zu einer Wanderung des Arylrestes an den benachbarten Sauerstoff in 4-Stellung und Bildung der 4-Aryloxy-3-iod-Verbindungen **5a–f**. Ähnliche Umlagerungen wurden auch bei anderen Systemen festgestellt<sup>2, 3, 11b, 12b, 31, 37, 38)</sup>. Die Umlagerung ist in hohem Maße lösungsmittelabhängig und verläuft am besten in polaren aprotischen Lösungsmitteln (wie z. B. DMF) oberhalb 110°C, während in Pyridin neben der Umlagerung noch eine Reihe von Nebenprodukten auftreten. In unpolaren Lösungsmitteln wie Xylol erfolgt im Temperaturbereich von 110–130°C keine merkliche Umsetzung, bei höheren Temperaturen sowie durch trockenes Erhitzen tritt neben der Umlagerung weitgehende Zersetzung auf. In keinem Fall kommt es zu einer Wanderung des Arylrestes an den Sauerstoff in 2-Stellung, wie sie bei neutralen 4-Hydroxy-2(1*H*)-chinolonen beobachtet werden konnte<sup>39)</sup>.

Mechanistische Betrachtungen müssen davon ausgehen, daß als Endprodukte der Umlagerung der *p*-substituierten Ylide **3e** und **3f** wieder *p*-substituierte Phenylether (**5e** und **5f**) entstehen. Dies konnte aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (in weiterer Folge auch bei **6e, f**) eindeutig festgestellt werden. Das Auftreten von *m*-substituierten Phenylethern, wie sie bei einer electrocyclischen Umlagerung zu erwarten wären, ist nicht nachzuweisen (vgl. auch Lit.<sup>38)</sup>). Die Bevorzugung polarer Lösungsmittel für den glatten Verlauf deutet auf einen ionischen Mechanismus hin, doch sind auch radikalische Spaltungen von Iodonium-Yliden bekannt<sup>14b, 28)</sup>.

Während 4-Alkylether von **1** leicht hergestellt werden können<sup>40)</sup>, stößt die Synthese von Arylethern auf Schwierigkeiten. Eine einfache Methode zur Herstellung dieser Ether bietet nunmehr die reduktive Entiodierung der 4-Aryloxy-3-iod-Verbindungen **5** mit Zinkstaub in Ethanol/Eisessig<sup>14b)</sup>. Man erhält dabei die 4-Aryloxy-Verbindungen **6a–f**, welche gute Ausgangssubstanzen für Photocyclisierungen zu Benzofuranderivaten sein sollten<sup>41)</sup>. Tatsächlich entsteht bei der Bestrahlung von **6a** in Benzol in Gegenwart von Iod<sup>42)</sup> das Coumestan (**8**) (der Grundkörper einer Reihe von Naturstoffen<sup>43)</sup>). Die gleichen Ausbeuten erreicht man aber auch, wenn **5a** direkt (ohne Iodzusatz) bestrahlt wird.



<sup>37)</sup> O. Neilands, G. Vanags und E. Gudriniece, Zh. Obshch. Khim. **28**, 1201 (1958) [Chem. Abstr. **52**, 19988 b (1958)].

<sup>38)</sup> M. Takaku, T. Hayasi und H. Nazaki, Tetrahedron **26**, 1245 (1970).

<sup>39)</sup> Th. Kappe, P. Fritz und E. Ziegler, Chem. Ber. **106**, 1927 (1973).

<sup>40)</sup> Th. Kappe und E. Ziegler, Monatsh. Chem. **99**, 1943, 1950 (1968); geplante Dissertation G. Korbuly, Univ. Graz 1978.

<sup>41)</sup> K. Zeller in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 540, Thieme, Stuttgart 1976.

<sup>42)</sup> Für den Mechanismus siehe: K. Zeller und G. Gauglitz, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 285 (1977).

<sup>43)</sup> E. Wong, Fortschr. Chem. Org. Naturst. **28**, 41 (1970).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowohl der Ylide **3** und **4** als auch die der Arylether **6** und des Coumestans (**8**) zeigen erwartungsgemäß<sup>11</sup> die *peri*-Wasserstoffatome an C-5 bei etwa  $\delta = 7.8$ ; eine Ausnahme bilden hierbei allerdings die 4-Aryloxy-3-iod-Verbindungen **5**, bei denen das *peri*-H bei  $\delta$  ca. 7.5 erscheint. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der Größe des Iodatoms zu sehen, welches den Phenylkern in eine Vorzugskonformation über das *peri*-H und dadurch dieses in den anisotropen Ringstrombereich des Aromaten bringt. Die Signale der H-Atome des *p*-substituierten Aromaten erstrecken sich bei **3f** (mit J<sup>®</sup> und O als Substituenten) über den Bereich von  $\delta = 6.7$  bis 7.7, während sie bei **5f** und **6f** (mit 2 Sauerstoffatomen als Substituenten) zu einem Singulett bei  $\delta = 6.7$  zusammenfallen. Die Signale bei **3e**, **5e** und **6e** liegen zwischen diesen Werten.

Für die Unterstützung eines Teils dieser Arbeit danken wir dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich*, Proj. Nr. 3444.

## Experimenteller Teil

Die Schmp. unter 200 °C wurden mit einem Büchi-Schmp.-Apparat (nach Dr. Tottoli), über 200 °C mit einem Metallheizblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 421 aufgenommen, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf einem Varian A-60 A bzw. Varian HA-100 D (mit TMS als innerem Standard), die Massenspektren auf einem AEI MS-20 mit 70 eV-Anregung.

*3-(Phenylidonium)cumarin-4-olat* (**3a**): 1.62 g (10 mmol) 4-Hydroxycumarin (**1a**) werden in 100 ml 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zur klaren Lösung erhitzt. 3.22 g (10 mmol) (Diacetoxyiod)benzol (**2a**) werden in wenig Ethanol gelöst, mit 100 ml 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und beide Lösungen vereinigt. Unter Rühren und leichtem Erwärmen (bis 40 °C) läßt man 20 min reagieren. Ausb. 3.39 g (93%) **3a**, farblose Prismen, Schmp. 136 °C (Zers.) (aus Methanol).

IR (KBr): 3080–3020 w (CH), 1720 sh, 1700 sh, 1680 s (C=O), 1650 sh, 1600 sh, 1590 s, 1560 sh, 1540 sh, 1515  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 7.0$ –7.5 (m, 6 arom. H), 7.65–7.75 (m, 2 arom. H), 7.85 (dd, 5-H,  $J = 1.5$  und 7 Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{IO}_3$  (364.1) Ber. C 49.48 H 2.49 Gef. C 49.46 H 2.57

*2-Oxo-3-phenylidonium-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**3b**): 1.61 g (10 mmol) 4-Hydroxy-2(1H)-chinolon (**1b**) und 3.22 g (10 mmol) **2a** werden wie für **3a** beschrieben zur Reaktion gebracht. Nach Erkalten und Filtrieren wäscht man gut mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser nach; 3.26 g (90%) farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 246–248 °C (Zers.) (aus 2-Propanol).

IR (KBr): 3400 w (NH), 3100–2800 (CH), 1625 s (C=O), 1605 sh, 1585 s, 1570 sh, 1560 w, 1520  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 6.5$ –7.4 (m, 7 arom. H), 7.5–7.7 (m, 1 arom. H), 7.8 (dd, 5-H,  $J = 1.5$  und 7 Hz), 10.3 (s, NH). – MS:  $m/e = 364$  (9%), 363 (44, M<sup>+</sup>), 237 (16), 236 (100, M – Iod), 235 (15), 219 (12), 218 (53), 208 (22), 190 (15), 180 (19), 166 (12), 152 (15), 118 (59), 116 (27), 115 (18), 109 (38), 104 (16), 103 (18), 102 (13), 95 (12), 90 (26), 89 (13), 88 (25), 77 (88, Phenyl), 76 (58), 75 (15), 69 (12), 65 (12), 63 (32), 51 (76), 44 (23), 43 (20).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{INO}_2$  (363.2) Ber. C 49.61 H 2.78 N 3.86 Gef. C 49.37 H 2.87 N 3.84

*2-Oxo-1-phenyl-3-phenylidonium-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**3c**): 2.37 g (10 mmol) 4-Hydroxy-1-phenyl-2(1H)-chinolon (**1c**) und 3.22 g (10 mmol) **2a** werden analog zu **3a** umgesetzt (Reaktionstemp. 0 °C). 4.08 g (93%) farblose, unter Lichteinfluß leicht zersetzliche mikrokristalline Prismen, Schmp. 150 °C (Zers.) (aus Methanol).

IR (KBr): 3100–3000 w (CH), 1595 s (C=O, breit), 1545 s (breit), 1510  $\text{cm}^{-1}$  sh. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 6.15$ –6.3 (m, 1 arom. H), 6.85–7.2 (m, 5 arom. H), 7.3 (s, 5 arom. H), 7.55–7.75 (m, 2 arom. H), 7.9 (dd, 5-H,  $J = 1.5$  und 7 Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{INO}_2$  (439.2) Ber. C 57.42 H 3.21 N 3.19 Gef. C 57.69 H 3.13 N 3.30

*1-Methyl-2-oxo-3-phenyliodonium-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**3d**): 1.75 g (10 mmol) 4-Hydroxy-1-methyl-2(1*H*)-chinolon (**1d**) und 3.22 g (10 mmol) **2a** läßt man unter den für **3c** beschriebenen Bedingungen reagieren; Ausb. 3.51 g (93%) farblose Prismen aus Ethanol; Sinterpunkte um 149–150°C und 180–182°C, Schmp. 187–189°C (Zers.).

IR (KBr): 3100–2800 w (CH), 1595 sh, 1585 s (C=O), 1540 sh, 1510 cm<sup>-1</sup> s.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (377.2) Ber. C 50.95 H 3.21 N 3.71 Gef. C 50.89 H 3.32 N 3.87

*2-Oxo-3-(p-tolyliodonium)-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**3e**): 1.61 g (10 mmol) **1b** und 3.36 g (10 mmol) 4-(Diacetoxyiod)toluol (**2b**) werden wie bei **3a** zur Reaktion gebracht. Ausb. 3.55 g (94%) farblose Nadeln, Schmp. 233–235°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3400 w (NH), 3100–2800 w (CH), 1650 sh, 1635 sh, 1630 s (C=O), 1610 sh, 1590 s, 1555 sh, 1520 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.35 (s, CH<sub>3</sub>), 6.7–7.8 (m, 8 arom. H), 10.4 (s, NH).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (377.2) Ber. C 50.95 H 3.21 N 3.71 Gef. C 51.29 H 3.05 N 3.76

*3-(4-Methoxyphenyliodonium)-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**3f**): 1.61 g (10 mmol) **1b** und 3.88 g (11 mmol) 4-(Diacetoxyiod)anisol (**2c**) werden wie für **3a** beschrieben umgesetzt; Ausb. 3.62 g (92%) farblose Nadeln, Schmp. 164–166°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3400 w (NH), 3100–2800 w (CH), 1630 sh, 1615 s (C=O), 1580 s, 1540 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.65 (s, CH<sub>3</sub>), 6.8 und 7.6 (2 dd, 4 H v. *p*-substit. Aromat, *J* = 1 und 8 Hz), 6.7–7.8 (m, 4 arom. H), 10.35 (s, NH).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>3</sub> (393.2) Ber. C 48.87 H 3.08 N 3.56 Gef. C 49.04 H 2.99 N 3.64

*3-(1-Pyridinium)cumarin-4-olat* (**4a**): 3.64 g (10 mmol) **3a** in 20 ml Pyridin und 20 ml Eisessig läßt man unter Zusatz von 0.25 g *p*-Toluolsulfonsäure 8 h bei 60°C reagieren. Nach dem Einengen zur Trockne wird in wenig Aceton aufgenommen, das nicht umgesetzte Produkt mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und die Lösung mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7 gebracht. Durch nochmaliges Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Acetonitril und Reinigen mit Aktivkohle erhält man nach dem Einengen 0.60 g (25%) gelbe Prismen, Schmp. 244°C (aus Acetonitril). IR und Schmp. sind identisch mit der nach Lit.<sup>44)</sup> hergestellten Verbindung.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (239.2) Ber. C 70.29 H 3.79 N 5.86 Gef. C 70.02 H 3.85 N 5.94

*2-Oxo-3-(1-pyridinium)-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**4b**): 3.63 g (10 mmol) **3b** werden in 25 ml Eisessig und 25 ml Pyridin 4 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser auf das 3fache Volumen verdünnt, filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 30 ml Essigester angerieben; 1.00 g (42%) gelbe Prismen aus wenig 1-Propanol, Zers.-P. um 320°C (Lit.<sup>1)</sup> Zers.-P. 315°C), IR-identisch mit dem nach Lit.<sup>1, 36)</sup> erhältlichen Vergleichspräparat.

*2-Oxo-1-phenyl-3-(1-pyridinium)-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**4c**): 1.10 g (2.5 mmol) **3c** in 15 ml Eisessig und 10 ml Pyridin werden 4 h auf 70°C erwärmt, zur Trockne eingengt, mit Wasser versetzt, filtriert und mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7 gebracht. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die organische Phase mit Aktivkohle geklärt und nach Einengen mit Aceton angerieben. Ausb. 0.30 g (38%) gelbe Prismen aus Aceton, Zers.-P. 238°C.

IR (KBr): 3100–3000 w (CH), 1615 sh, 1605 s (C=O), 1595 s, 1540 cm<sup>-1</sup> s.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (314.3) Ber. C 76.42 H 4.49 N 8.91 Gef. C 76.28 H 4.57 N 8.78

*3-(2-Isochinolinium)-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-4-olat* (**4d**): 3.63 g (10 mmol) **3b** werden mit 2 ml Isochinolin und 1.89 g (11 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Methanol 1 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. zur Trockne eingengt und in Wasser aufgenommen. Nach Neutralisation mit

<sup>44)</sup> N. Grier und R. Strelitz, J. Pharm. Sci. **65**, 616 (1976).

NaHCO<sub>3</sub> läßt man 12 h bei Raumtemp. stehen und saugt ab. Ausb. 2.60 g (90%) gelbe Prismen aus Methanol, Schmp. 310 °C (Zers.); ab 40 °C wird eine reversible Farbvertiefung beobachtet. Nach IR und Schmp. identisch mit dem in Lit.<sup>1)</sup> beschriebenen Vergleichspräparat.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (288.3) Ber. C 74.98 H 4.20 N 9.72 Gef. C 75.39 H 4.03 N 9.94

**3-Iod-4-phenoxyumarin (5a):** 1.10 g (3.0 mmol) **3a** werden in 50 ml DMF 30 min unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und mit 150 ml Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.00 g (91%) farblose Prismen, Schmp. 138–139 °C.

IR (KBr): 1735 s (C=O), 1720 sh, 1700 sh, 1610 m, 1590 m, 1550 m, 1535 cm<sup>-1</sup> sh. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.8–7.3 (m, 7 arom. H), 7.35–7.5 (m, 1 arom. H), 7.6 (dd, 5-H, J = 1.5 und 7 Hz). — MS: m/e = 365 (11%), 364 (60, M<sup>+</sup>), 238 (10), 237 (55, M – Iod), 236 (8), 209 (9), 198 (9), 197 (49), 193 (17), 181 (11), 165 (30), 153 (8), 152 (11), 144 (8), 116 (20), 106 (13), 105 (14), 92 (10), 89 (12), 88 (44), 87 (11), 77 (67, Phenyl), 76 (44), 62 (34), 51 (100), 50 (44).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>IO<sub>3</sub> (364.1) Ber. C 49.48 H 2.49 Gef. C 49.69 H 2.50

**3-Iod-4-phenoxy-2(1H)-chinolon (5b):** 0.73 g (2.0 mmol) **3b** werden in 20 ml Pyridin 30 min unter Rückfluß erhitzt und wie bei **5a** aufgearbeitet. Ausb. 0.51 g (70%) gelbliche kleine Prismen, Schmp. 259–261 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 3400 w (NH), 3200–2700 w (CH), 1655 sh, 1645 s (C=O), 1600 sh, 1580 m, 1550 cm<sup>-1</sup> sh. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.7–7.4 (m, 8 arom. H), 7.55 (dd, 5-H, J = 1.5 und 7 Hz), 12.1 (s, NH). — MS: m/e = 363 (44%, M<sup>+</sup>), 236 (100, M – Iod); MS weiterhin identisch mit dem von **3b**, welches offensichtlich beim Verdampfen bereits Umlagerung zu **5b** erfährt.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>INO<sub>2</sub> (363.2) Ber. C 49.61 H 2.78 N 3.86 Gef. C 49.38 H 2.85 N 3.72

**3-Iod-4-phenoxy-1-phenyl-2(1H)-chinolon (5c):** 2.20 g (5.0 mmol) **3c** werden analog zu **5a** umgelagert; nach Einengen zur Trockne wird mit Aceton angerieben, mehrere Stunden kristallisieren gelassen und filtriert. Ausb. 2.00 g (91%) farblose Prismen aus Ethanol, Schmp. 187 °C.

IR (KBr): 3100–3000 w (CH), 1655 sh, 1645 s (C=O), 1610 s, 1600 sh, 1590 sh, 1585 s, 1550 cm<sup>-1</sup> m. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.35–6.6 (m, 1 arom. H), 6.75–7.35 (m, 12 arom. H), 7.5 (dd, 5-H, J = 1.5 und 7 Hz).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>INO<sub>2</sub> (439.2) Ber. C 57.42 H 3.21 N 3.19 Gef. C 57.68 H 3.35 N 2.94

**3-Iod-1-methyl-4-phenoxy-2(1H)-chinolon (5d):** 3.77 g (10 mmol) **3d** werden analog zu **5a** umgelagert und das Rohprodukt nach Einengen des Lösungsmittels mit Wasser ausgefällt. 3.28 g (87%) gelbliche Prismen aus Ethanol, Schmp. 198–199 °C.

IR (KBr): 1635 s (C=O), 1605 sh, 1595 sh, 1580 s, 1550 m, 1540 sh, 1525 cm<sup>-1</sup> sh.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (377.2) Ber. C 50.95 H 3.21 N 3.71 Gef. C 51.27 H 3.10 N 3.85

**3-Iod-4-(p-tolyloxy)-2(1H)-chinolon (5e):** 1.90 g (5.0 mmol) **3e** werden wie bei **5d** umgelagert und aufgearbeitet. Ausb. 1.68 g (89%) farblose Nadeln, Schmp. 286 °C (aus DMF).

IR (KBr): 1665 sh, 1655 s (C=O), 1600 s, 1535 sh, 1505 sh, 1500 sh, 1490 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.2 (s, CH<sub>3</sub>), 6.7 und 7.05 (2 dd, 4 H v. p-substit. Aromat, J = 1 und 8.5 Hz), 6.6–7.5 (m, 3 arom. H), 7.5 (dd, 5-H, J = 1.5 und 7 Hz), 11.8 (s, NH; breit).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (377.2) Ber. C 50.95 H 3.21 N 3.71 Gef. C 50.68 H 3.34 N 3.62

**3-Iod-4-(4-methoxyphenoxy)-2(1H)-chinolon (5f):** 3.93 g (10 mmol) **3f** werden analog zu **5d** behandelt; Ausb. 3.62 g (92%) farblose glänzende Stäbchen, Schmp. 267–269 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 3100–2800 m (CH, NH), 1655 sh, 1645 s (C=O), 1615 sh, 1600 m, 1505 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.65 (s, CH<sub>3</sub>), 6.75 (s, 4 H v. p-substit. Aromat), 6.8–7.3 (m, 3 arom. H), 7.45 (dd, 5-H, J = 1.5 und 7 Hz), 11.8 (s, NH; breit). — MS: m/e = 393 (0.5%, M<sup>+</sup>), 377 (0.3, M – CH<sub>4</sub>), 364 (14), 363 (70, M – CH<sub>2</sub>O), 237 (20), 236 (100, 363 – Iod), 235 (15), 219 (9), 218 (45),

208 (12), 190 (11), 180 (15), 165 (8), 152 (8), 115 (18), 114 (12), 109 (23), 104 (9), 103 (13), 102 (8), 90 (15), 88 (14), 77 (43), 76 (25), 51 (28).

$C_{16}H_{12}INO_3$  (393.2) Ber. C 48.87 H 3.08 N 3.56 Gef. C 48.98 H 2.96 N 3.58

**4-Phenoxyumarin (6a):** 1.09 g (3.0 mmol) **5a** in 25 ml Eisessig und 25 ml Ethanol werden unter Erhitzen während 1 h portionsweise mit Zinkstaub versetzt, bis die Lösung klar geworden ist. Nach einer weiteren Stunde Sieden wird die Lösung filtriert, eingengt und das Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Ausb. 0.60 g (84%) farblose glänzende Plättchen, Schmp. 133–135°C (aus Methanol).

IR (KBr): 1815 w, 1725 sh, 1710 s (C=O), 1655 sh, 1625 m, 1610 m, 1585 w, 1565  $cm^{-1}$  w. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.1 (s, olefin. H an C-3), 7.05–7.7 (m, 8 arom. H), 7.85 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz).

$C_{15}H_{10}O_3$  (238.2) Ber. C 75.62 H 4.23 Gef. C 75.44 H 4.25

**4-Phenoxy-2(1H)-chinolon (6b):** 0.51 g (1.4 mmol) **5b** werden wie für **6a** beschrieben reduziert. Ausb. 0.32 (95%) farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 276–278°C.

IR (KBr): 3400 w (NH), 3100–2800 w (CH), 1665 sh, 1655 s (C=O), 1635 sh, 1610 w, 1590 w, 1575 sh, 1560  $cm^{-1}$  s. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.25 (s, 1 olefin. H an C-3), 7.0–7.5 (m, 8 arom. H), 7.8 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz), 11.4 (s, NH). — MS:  $m/e$  = 238 (17%), 237 (100,  $M^+$ ), 236 (77,  $M - 1$ ), 220 (18), 180 (8), 144 (19,  $M - C_6H_5O$ ), 120 (21), 119 (25,  $M - PhNCO$ ), 118 (8), 116 (17), 94 (10), 92 (11), 90 (10), 89 (24), 77 (19), 51 (16).

$C_{15}H_{11}NO_2$  (237.3) Ber. C 75.94 H 4.67 N 5.90 Gef. C 76.27 H 4.52 N 6.03

**4-Phenoxy-1-phenyl-2(1H)-chinolon (6c):** 2.20 g (5.0 mmol) **5c** werden wie für **6a** beschrieben reduziert. Ausb. 1.35 g (86%) farblose Nadeln, Schmp. 196–197°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1655 s (C=O), 1625 w, 1600 w, 1585 m, 1560 w, 1535  $cm^{-1}$  sh. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.4 (s, 1 olefin. H an C-3), 6.25–6.55 (m, 1 arom. H), 7.0–7.6 (m, 12 arom. H), 7.9 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz).

$C_{21}H_{15}NO_2$  (313.4) Ber. C 80.49 H 4.82 N 4.47 Gef. C 80.43 H 4.84 N 4.76

**1-Methyl-4-phenoxy-2(1H)-chinolon (6d):** 3.77 g (10 mmol) **5d** werden wie für **6a** beschrieben reduziert. Ausb. 1.81 g (72%) farblose glänzende Prismen, Schmp. 113–115°C (aus Ethanol/Wasser).

IR (KBr): 3100–2800 w (CH), 1660 sh, 1640 s (C=O), 1595 sh, 1585 s, 1570 sh, 1560 sh, 1540 sh, 1520 sh, 1500  $cm^{-1}$  w. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.5 (s,  $CH_3$ ), 5.45 (s, 1 olefin. H an C-3), 7.05–7.7 (m, 8 arom. H), 8.0 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz).

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.58 Gef. C 76.65 H 5.09 N 5.71

**4-(p-Tolyloxy)-2(1H)-chinolon (6e):** 1.96 g (5.0 mmol) **5e** werden analog zu **6a** mit Zinkstaub/Eisessig behandelt. Ausb. 1.04 g (83%) farblose Nadeln, Schmp. 266–268°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3100–2700 m (CH, NH), 1650 s (C=O), 1600 s, 1595 sh, 1555 w, 1535 sh, 1505 sh, 1495  $cm^{-1}$  s. —  $^1H$ -NMR ( $CF_3CO_2D$ ):  $\delta$  = 1.75 (s,  $CH_3$ ), 5.6 (s, 1 olefin. H an C-3), 6.3 und 6.6 (2 dd, 4 H v. *p*-substit. Aromat,  $J$  = 1 und 8.5 Hz), 6.7–7.4 (m, 4 arom. H), 7.75 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz).

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.5) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.58 Gef. C 76.63 H 5.32 N 5.35

**4-(4-Methoxyphenoxy)-2(1H)-chinolon (6f):** 0.39 g (1.0 mmol) **5f** werden analog zu **6a** mit Zinkstaub/Eisessig reduziert. Ausb. 0.20 g (75%) farblose Prismen, Schmp. 285°C (aus Ethanol).

$^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.55 (s,  $CH_3$ ), 5.7 (s, olefin. H an C-3), 6.7 (s, 4 H v. *p*-substit. Aromat), 7.0–7.5 (m, 3 arom. H), 7.95 (dd, 5-H,  $J$  = 1.5 und 7 Hz). — MS:  $m/e$  = 269 (5%),

268 (45), 267 (100, M<sup>+</sup>), 252 (32), 250 (18), 224 (8), 148 (55), 146 (13), 144 (25), 134 (12), 133 (10), 123 (9), 120 (27), 119 (12), 115 (23), 109 (14), 89 (22).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24 Gef. C 72.25 H 5.01 N 5.13

3-Chlor-4-hydroxy-2(1H)-chinolon (7): 1.82 g (5.0 mmol) **3b** werden in 10 ml Ethanol und 2 ml konz. Salzsäure 1 h auf 60°C erwärmt. Nach Ausfällen mit Wasser, Filtrieren und Neutralwaschen erhält man 0.86 g (88%) farblose Stäbchen, Schmp. 275–280°C unter Zers. (Sintern um 270°C) (aus Methanol). IR, Schmp. und Misch.-Schmp. identisch mit einem authent. Präparat<sup>45)</sup>. Analog verläuft die Reaktion mit **3e**. Als zweites Reaktionsprodukt kann bei **3b** Iodbenzol, bei **3e** Iodtoluol mit GC-Analyse nachgewiesen werden.

6H-Benzofuro[3,2-c][1]benzopyran-6-on (Coumestan) (8)

a) 0.73 g (2.0 mmol) **5a** in 25 ml Benzol werden unter Kühlung 20 h mit einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe (300 W) bestrahlt, eingengt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Entfärben mit Aktivkohle erhält man 0.20 g (42%) **8**, Schmp. 181–182°C (aus Methanol).

b) 0.48 g (2.0 mmol) **6a** und 0.26 g (2.0 mmol) Iod werden wie oben behandelt. Ausb. 0.19 g (40%) **8**. Schmp., IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind identisch mit den Lit.-Angaben<sup>46)</sup>.

<sup>45)</sup> E. Ziegler, R. Salvador und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **93**, 1376 (1962).

<sup>46)</sup> Th. Kappe und H. Schmidt, Org. Prep. Proced. Int. **4**, 233 (1972); T. Govindachari, K. Nagarajan, B. Pair und P. Parthysaraty, J. Chem. Soc. **1957**, 584.