

Eine breit anwendbare Synthese fluoreszierender kondensierter α -Pyrone¹

Synthesen von Heterocyclen, 209²

Otto S. Wolfbeis*, **Erich Ziegler****, **Andreas Knierzinger**,
Helmut Wipfler und **Iris Trummer**

Institut für Organische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. Mai 1979. Angenommen 12. Juni 1979)

A Broadly Applicable Synthesis of Fluorescent Condensed α -Pyrone

In a two step procedure and in usually good yield an α -pyrone ring can be annelated to (enolized) cyclic β -dicarbonyl compounds like 4-hydroxy-2-pyrone, 4-hydroxycoumarins, 4-hydroxy-2-quinolones and more complex malonylheterocycles, but also to β -naphthole.

In a first step the combined action of triethyl orthoformate and arylamines upon the dicarbonyl system affords the anilinomethylene derivatives **B** in usually high yields. **B** is reacted with an active methylene nitrile (like alkyl cyano-acetates) and one equivalent of a strong base (like sodium methoxide or potassium hydroxide) in a polar aprotic solvent (like dimethylformamide). Subsequent acidification with dilute aqueous acid gives the corresponding α -pyrone **D** with yields from 18 to 84%.

The reaction sequence is broadly applicable, which is demonstrated by the synthesis of a series of known (**3**, **7**, **16**, **31**) and novel (**10**, **19**, **22**, **25**, **28**, **34**) heterocyclic systems. Most of them exhibit strong fluorescence in the visible with emission maxima between 450 and 510 nm.

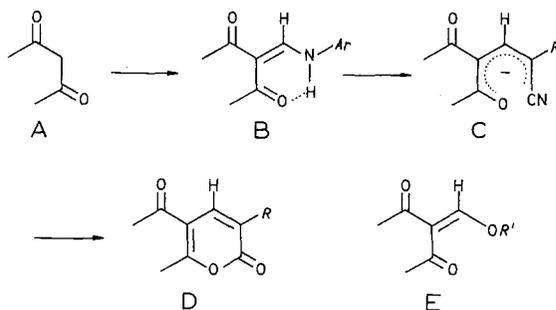
(*Keywords: Enamines; Fluorescence; α -Pyrone, synthesis*)

Einleitung

Zur Synthese von kondensierten α -Pyrone sind mehrere Methoden geeignet³. Viele von ihnen werden auch im großtechnischen Maßstab durchgeführt, da die resultierenden Produkte eine bedeutsame Klasse optischer Aufheller darstellen⁴.

** Herrn Prof. Dr. *O.E. Polansky*, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, zur Vollendung seines 60. Lebensjahres gewidmet.

Hier soll die Anwendungsbreite einer Pyronsynthese dargelegt werden, über die wir am Beispiel der 4-Hydroxycumarine⁵ und Barbitursäuren⁶ bereits berichtet haben. Dabei geht man von cyclischen (enolisierten) 1,3-Diketonen **A** aus, welche durch Kondensation mit Trialkylorthoformat und Arylamin in sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden β,β -Diacylenamine **B** überführt werden können. Anstelle von Anilin ist in den meisten Fällen dessen *p*-Chlorderivat eingesetzt worden, weil dabei sehr reine Rohprodukte in hohen Ausbeuten anfallen.



Die Enamine **B** (bzw. ihre tautomeren Anile) sind als synthetische Äquivalente der weitaus schlechter zugänglichen Enole **E** (bzw. ihrer tautomeren Aldehyde, $R = H$) anzusehen.

Bei Verbindungen des Typs **B** erfolgt ein nucleophiler Angriff stets am exocyclischen C-Atom der C—C-Doppelbindung. So etwa bei der Hydrolyse⁷ oder bei Umamidierungsreaktionen⁸. Auch der Angriff eines Carbanions findet an dieser Stelle statt: Setzt man nämlich ein Enamin der Art **B** mit dem Anion eines methylenaktiven Nitrils um, so isoliert man nach dem Ansäuern schließlich ein Pyron **D**. Das Anion des methylenaktiven Nitrils (z. B. Cyanessigester, Malonodinitril oder 4-Nitrobenzylcyanid) erzeugt man durch Zugabe von einem Moläquivalent einer starken Base.

Geeignet dafür sind gepulverte, trockene KOH, ferner quartäre Ammoniumbasen wie Triton *B* (Benzyl-trimethylammoniumhydroxid), Natriumalkoxide oder Kalium-*tert*-butoxid, weniger hingegen rein aliphatische Amine.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem trockenen polaren, aprotischen Lösungsmittel (etwa in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Tetramethylharnstoff) durchgeführt. Wenn es die Löslichkeit der Anilino-methylenverbindungen erlaubt, kann aber auch in wasserfreien Alkoholen gearbeitet werden.

In manchen Fällen^{6,9} gelingt es, vor dem Ansäuern des Reaktionsgemisches ein kristallines, salzartiges Zwischenprodukt zu fassen, welches in reiner Form spektroskopiert und analysiert werden kann. Darin ist nach den IR-Spektren

die Nitrilfunktion noch erhalten, das Arylamin hingegen schon eliminiert, so daß sich zwanglos eine Struktur **C** formulieren läßt. Auch hier erweist sich die Verwendung von *p*-Chloranilinoderivaten vorteilhaft, weil es bessere Abgangseigenschaften als das Anilin selbst besitzt und außerdem nicht so leicht an anderer Stelle des Moleküls eingebaut wird. Dadurch können um bis zu 15% höhere Ausbeuten erzielt werden.

Der Ringschluß **C** \rightarrow **D** erfolgt spontan binnen weniger Minuten. Eine Ausnahme bilden lediglich die entsprechenden Salze der *N,N'*-unsubstituierten Barbitursäure⁶.

Über andere Reaktionen von solchen und ähnlichen Enaminen mit CH-aciden Verbindungen ist nur wenig bekannt¹⁰. Zum Teil treten ganz andersartige Ringschlüsse ein¹¹.

Die Reaktionsfolge **B** \rightarrow **D** ist mechanistisch verwandt mit Umsetzungen von β,β -Diacyl-enolethern (**E**, $R' = \text{Alkyl}$) mit CH₂-aciden Molekülen unter Basenkatalyse, die zur Bildung einer neuen C—C-Bindung führen^{12–15}.

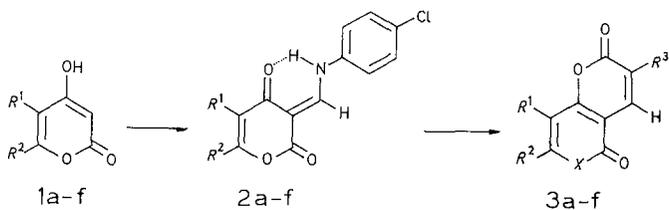
In der Reihe der cyclischen 1,3-Diketone sind aber solche Enolether nicht mehr durch Umsetzung mit Orthoestern zugänglich, da ihre Neigung zur Bildung von 2:1- und 3:1-Kondensationsprodukten zu ausgeprägt ist¹⁶. Sie müssen auf andere Weise formyliert und erst dann mit CH₂-aciden Verbindungen umgesetzt werden.

Das hier beschriebene Verfahren hat seine Vorteile in der milden Reaktionsführung, welche andere funktionelle Gruppen weitgehend unverändert läßt, und in ihren guten Ausbeuten. Es wurden zahlreiche sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige Heterocyclen, aber auch carbocyclische Verbindungen umgesetzt.

Synthesen

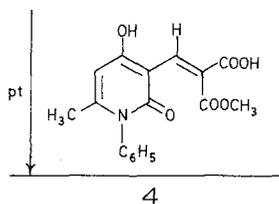
Die Darstellung der Pyronopyrone **3a–f** aus den enolisierten Dionen **1a–f** über die Diacyl-enamine **2a–f** verläuft glatt, solange die verwendeten Lösungsmittel trocken sind. Sonst treten intensiv rot gefärbte Beiprodukte auf, von welchen die gewünschten Verbindungen nur durch mehrmalige Kristallisation befreit werden können.

Bei der versuchten Cyclisierung von **2a** mit Cyanessigsäuremethylester in 95proz. Ethanol mit fester KOH kann ein aufschlußreiches, offenkettiges Zwischenprodukt **4** isoliert werden, welches durch kurzes Erhitzen in Eisessig oder Wasser auf 100° in das tiefblau fluoreszierende **3g** überführt werden kann. Zu seiner Strukturermittlung ist neben der Elementaranalyse vor allem das Massenspektrum geeignet: Die Hauptfragmentierungsreaktionen bestehen in der Abspaltung von H₂O (\rightarrow 297), CO₂ (\rightarrow 285), CH₃OH (\rightarrow 297), CH₃O + H₂O (\rightarrow 280) und nochmals CO₂ (\rightarrow 236).



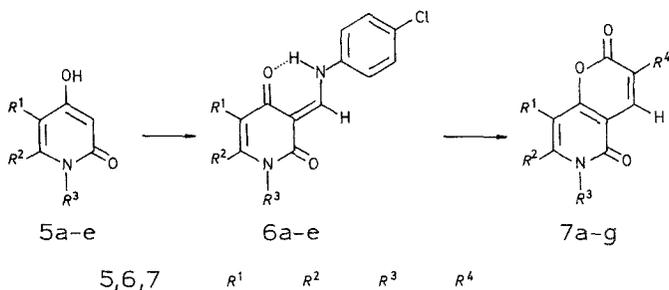
1, 2, 3	R ¹	R ²	R ³	X
a	H	CH ₃	COOC ₂ H ₅	O
b	H	CH ₃	CN	O
c	CH ₃ -CO	CH ₃	COOC ₂ H ₅	O
d	—(CH ₂) ₄	—	COOC ₂ H ₅	O
e	—(CH ₂) ₅	—	COOC ₂ H ₅	O
f	—(CH ₂) ₆	—	COOC ₂ H ₅	O
g	H	CH ₃	COOCH ₃	N-Ph
h	—(CH ₂) ₃	—	COOC ₂ H ₅	N-Ph-Cl (p)

Bedingt durch die lange Reaktionszeit (24 h, 50°), wird hier, wie auch z. T. in der Reihe der 4-Hydroxycumarine⁵, das Anilin wieder in den Ring eingebaut, so daß ein Pyronopyridon resultiert. Beim fünf-ringannelierten Pyron **1h** läßt sich der Arylamineinbau auch durch schnelle Reaktionsführung (weniger als 30 min) und durch Arbeiten in größerer Verdünnung nicht verhindern. Es entsteht ausschließlich das Pyronopyridon **3h**.



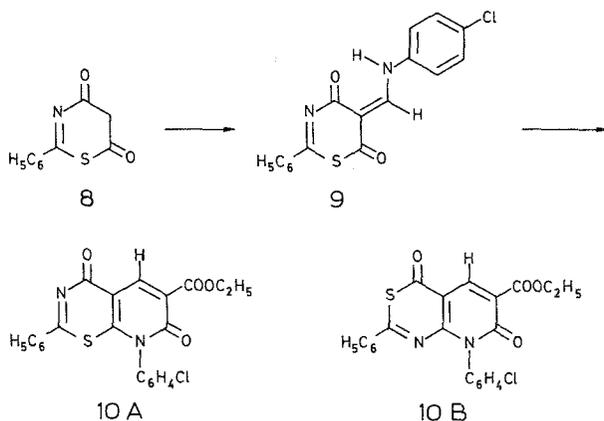
In analoger Weise bilden sich aus den 4-Hydroxy-2-pyridonen **5a—e** über die Diacyl-enamine **6a—e** die Pyronopyridone **7a—g**. Die Ausbeuten im Reaktionsschritt **6 → 7** sind nicht mehr so extrem von der Trockenheit des verwendeten Lösungsmittels abhängig, wie dies für die Pyronopyrone **3a—f** zutrifft. Sie liegen bei 60—75%.

Das Thiazin-2,4-dion **8** läßt sich durch Dreikomponentenkondensation in **9** überführen, wenngleich die Reaktionszeit auf 12 Stdn. verlängert werden muß, um brauchbare Ausbeuten zu erzielen. Der Ringschluß **9 → 10** verläuft ebenfalls langsamer und führt nur mit mäßiger Ausbeute (34%) zum Cyclisierungsprodukt **10**, in welches das



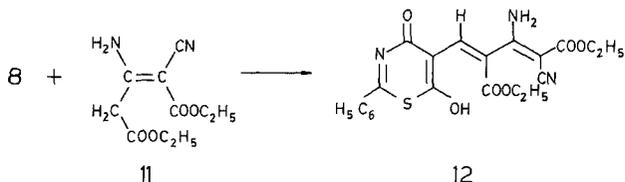
5, 6, 7	R^1	R^2	R^3	R^4
a	COOC_2H_5	CH_3	<i>Ph</i>	COOC_2H_5
b	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$	---	<i>Ph</i>	COOC_2H_5
c	$\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$	---	<i>Ph</i>	COOC_2H_5
d	$\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$	---	<i>Ph</i>	COOC_2H_5
e	COOH	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$	---	COOC_2H_5
f	COOC_2H_5	CH_3	<i>Ph</i>	CN
g	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$	---	<i>Ph</i>	CN

freigesetzte *p*-Chloranilin wieder eingebaut worden ist. Für **10** (Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$) sind zwei Strukturen diskutierbar, deren Zuordnung mit Hilfe der IR-Spektroskopie (Hauptbanden bei 1723, 1700, 1663 und 1603 cm^{-1}) nicht gelungen ist.

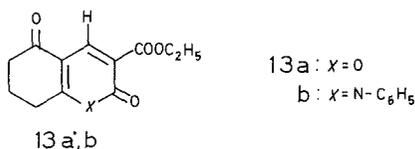


Neben **10** entsteht noch ein weiteres Produkt **12**, welches sich aus dem Rohprodukt **10** durch Säulenchromatographie abtrennen läßt. Es weist einen hohen N-Gehalt auf, und sein IR-Spektrum zeigt das Vorhandensein je einer Amino- bzw. Nitrilgruppe an. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind noch zwei Esterfunktionen, aber kein *p*-Chloranilinrest mehr vorhanden. Die Bildung

von **12** kann zwanglos durch Umsetzung von **8** mit dimerem Cyanessigester (**11**), welcher relativ leicht aus Cyanessigester in basischem Milieu gebildet wird, erklärt werden.



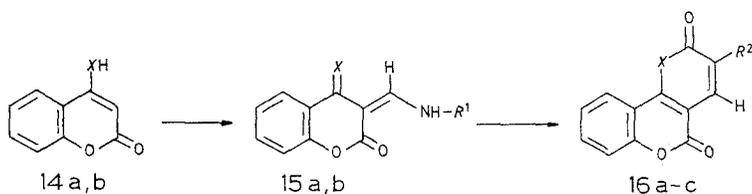
Auch bei der versuchten Synthese des Tetrahydrocumarins **13a** aus dem 2-Anilinomethylen-cyclohexan-1,3-dion wird das freigesetzte Anilin sofort wieder in den neu gebildeten Ring eingebaut, wodurch ein Tetrahydro-2-chinolon **13b** resultiert. Setzt man hingegen das Ureidomethylen-cyclohexan-1,3-dion mit Cyanessigester um, so gelingt es, das gewünschte Tetrahydrocumarin **13a** darzustellen¹⁷.



Der beschriebene nachträgliche Einbau des Anilins in das Heterocyclengerüst wurde auch bei der Umsetzung von 3-Anilinomethylen-2,4-chromandionen (**15**, $X = \text{O}$, $R^1 = \text{Phenyl}$) mit Malonodinitril beobachtet⁵. Durch Verwendung des entsprechenden Ureidomethylen-derivates **15a** wird, infolge der geringen Nucleophilie des freigesetzten Harnstoffes, diese Sekundärreaktion vollkommen unterbunden, und es bildet sich das Nitril **16a**.

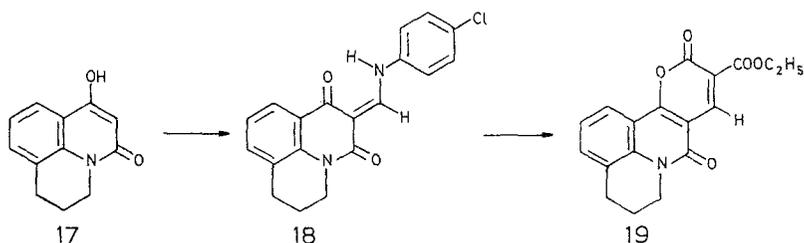
Das 4-Mercaptocumarin **14b** wird durch Dreikomponentenkondensation in das tiefrote Enamin **15b** überführt, welches nach Cyclisierung mit Cyanessigsäureethylester das Thiopyrano[3,2-*c*]-benzopyran **16b** liefert. Die Möglichkeit einer isomeren, linear angeordneten Struktur wird durch das IR-Spektrum an Hand von Vergleichsdaten¹⁸ ausgeschlossen: Die drei im C=O-Valenzschwingungsbereich auftretenden Banden bei 1741, 1720 (Schulter) und 1674 cm^{-1} können nur den Ester-, Lacton- bzw. Thiolactoncarbonylen zugeordnet werden.

Der unsubstituierte Stammkörper **16c** wird unerwartet beim versuchten intramolekularen Ringschluß von **15a** mit Hilfe von Acet-anhydrid nach Art einer *Perkin-Oglialoro*-Reaktion erhalten.

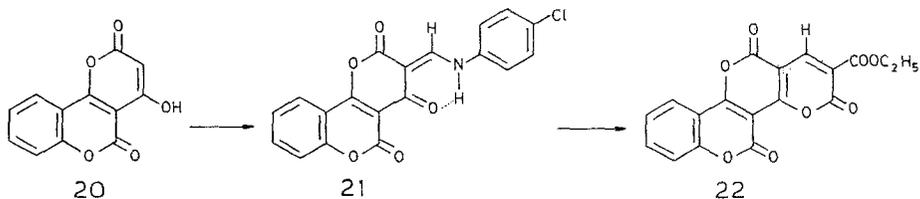


14, 15, 16	X	R ¹	R ²
a	O	CONH ₂	CN
b	S	C ₆ H ₄ Cl	COOC ₂ H ₅
c	O	—	H

Vom Hydroxyjulolidon **17** ausgehend, erhält man über das Diacylamin **18** mit Cyanessigester in glatter Reaktion den neuartigen Heterocyclus **19**.

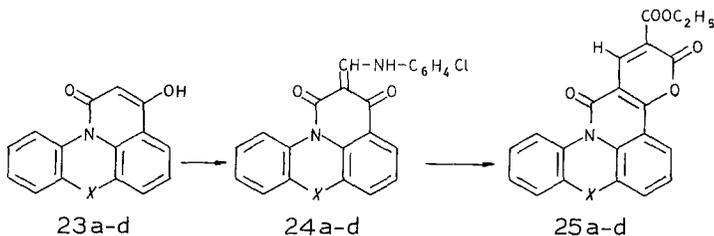


Es können auch komplexere heterocyclische Systeme in diesem Sinne umgesetzt werden: Das aus 4-Hydroxycumarin und Malonsäure zugängliche Pyrano[3,2-*c*]benzopyran **20** gibt zwar in guter Ausbeute das *p*-Chloranilinomethylenderivat **21**, dessen Ringschluß mit Cyanessigsäureethylester jedoch stark von Nebenreaktionen begleitet wird, so daß das Endprodukt **22** nur mit 18% Ausbeute isoliert werden kann. Es ist offensichtlich, daß mit zunehmender Zahl der basenempfindlichen Lactonringe die erzielbare Ausbeute an Cyclisierungsprodukt rasch abnimmt.



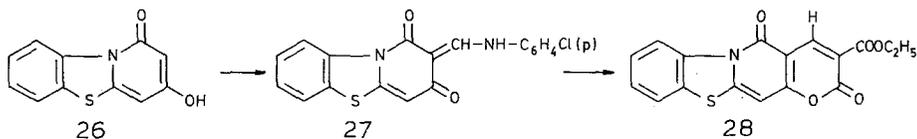
Aus den Malonylheterocyclen **23a—d** entstehen mit Ausbeuten von 51—87% die bereits recht hochschmelzenden *p*-Chloranilinomethylen-

derivate **24a—d**. Die basenkatalysierte Cyclisierung mit Cyanessigsäureethylester führt dann relativ glatt zu den noch nicht bekannten Ringsystemen **25a—d**.



23, 24, 25	<i>X</i>
a	—
b	CH ₂
c	—CH ₂ —CH ₂ —
d	S

Der ebenfalls unbekannt Heterocyclus **28** (ein Benzo[d]pyrano-[2',3':4,5]pyrido[2,1-*b*]thiazol) bildet sich analog und mit guten Ausbeuten in der Reaktionsfolge **26** → **27** → **28**.

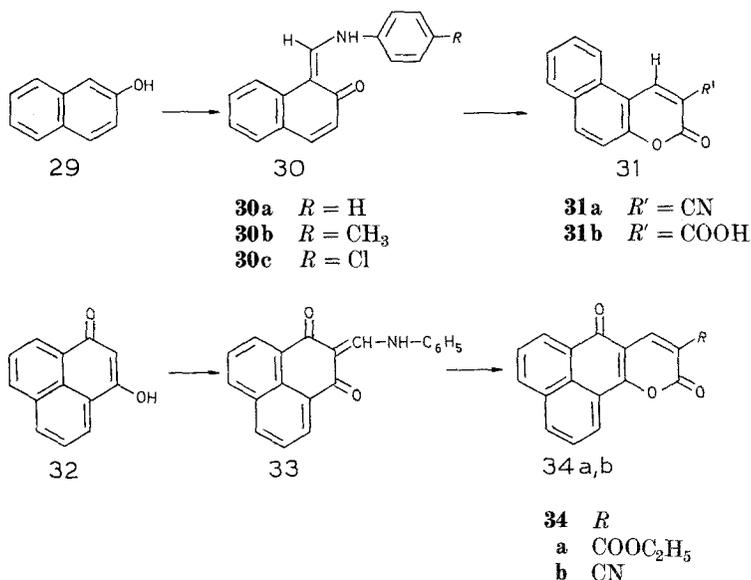


Überraschend lassen sich auch aktivierte, rein aromatische Verbindungen in dieses Syntheseverfahren einbeziehen. So erhält man aus 2-Naphthol durch Dreikomponentenkondensation mit Orthoformat und verschiedenen Anilinen die tiefgelben Enamine **30a—c**. **30a** kann auch aus 2-Naphthol mit *N*-Ethoxy-methylenanilin¹⁹ bzw. mit *N,N'*-Diphenylformamidin²⁰ synthetisiert werden.

Weniger reaktive Phenole geben bei analoger Behandlung keine isolierbaren Verbindungen¹⁹, sie müßten aber bei der Arylaldehydsynthese mit Hilfe von Formamidinen²¹ als Zwischenprodukte auftreten.

Der Ringschluß von **30** mit Cyanessigestern kann sowohl unter Basenkatalyse als auch nach einem Patentverfahren²² mit Acetanhydrid erfolgen, wobei der Ringschluß aber über die Esterfunktion erfolgt und ein Nitril **31a** resultiert. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß **30** kein Anilinomethylen-1,3-diketon wie die anderen bisher beschriebenen Umsetzungsprodukte der Dreikomponentenkondensation darstellt.

Wieder erweist sich das Enamin **30** als synthetisches Äquivalent zum weniger einfach zugänglichen 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, aus welchem das Benzocumarin **31a** mit Malonester/Piperidin ebenfalls erhältlich ist²³.



Das Nitril **31a** ist gegenüber konz. Salzsäure sehr stabil, mit Alkalien wird es aber leicht zur Carbonsäure **31b** hydrolysiert. Schließlich kann auch das 3-Hydroxy-phenalenon **32** über das Diacyl-enamin **33** mit Cyanessigeste**r** bzw. mit Malonodinitril in die grün fluoreszierenden Pyrone **34a, b** überführt werden. Der Ringschluß erfolgt hier wieder in der üblichen Weise, nämlich an der Nitrilgruppe.

Fluoreszenzeigenschaften

Mit Ausnahme der Schwefelheterocyclen **10** und **25d** weisen alle beschriebenen neuen α -Pyrone eine ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich auf. Das Absorptions- und Emissionsmaximum läßt sich durch Variation des Ringsystems und der elektronenziehenden Substituenten abstimmen. Die Daten zu einigen ausgewählten Vertretern dieser Reihe sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Wie man erkennt, liegen die Fluoreszenzmaxima bereits zu langwellig (> 440 nm), um diese Verbindungen als optische Aufheller geeignet zu machen. Lediglich die von 4-Hydroxycumarinen und von 4-Hydroxy-2-chinolonen abgeleiteten analogen Vertreter von **16** entsprechen in hohem Maße den heutigen technischen Anforderungen⁵.

Tabelle 1. *Elektronenspektroskopische Angaben zu einigen ausgewählten pyronokondensierten Heterocyclen in 95proz. Ethanol bei 25°*

Verb.	Absorption λ_{\max} [nm], (log ϵ)	Emission λ_{\max} [nm]
3d	373 (4,20)	461
3e	397 (4,29), 275 (3,84)	458, 476 ^a
3h	380 (4,22), 274 (4,05)	452, 420 ^a , 473 ^a
7b	390(4,32)	470
7e	397 (4,31)	474, 460 ^b
7f	378 (4,22)	456
19	377 (4,24), 288 (4,01)	505
25a	393 (4,17), 341 (4,23), 249 (4,35)	460, 472 ^b
25d	378 (4,31), 321 (4,29), 280 (4,11)	— ^c

^a Inflexion; ^b Schulter; ^c nicht fluoreszierend.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 421 Spektralphotometer, die H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60A mit *TMS* als innerem Standard und die Massenspektren auf einem AEI MS 20 aufgenommen. Für die Elektronenspektren standen ein Perkin-Elmer-Hitachi MPF 44 sowie ein UV-Spektrograph Perkin-Elmer-Hitachi 200 zur Verfügung.

Darstellung von 4-Chlorphenylaminomethylen-1,3-dicarbonnylen

Vorschrift A: Gleichmolare Mengen methylenaktiver Komponente und 4-Chloranilin sowie ein 1,5fach molarer Überschuß an Triethoxymethan werden in beliebiger Reihenfolge in Dioxan gelöst oder suspendiert und unter Rühren eine halbe Stunde auf 90–100°C erhitzt. Falls die gut kristallisierenden Reaktionsprodukte nicht schon beim Abkühlen ausfallen, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50% Ethanol aufgenommen und kristallisieren gelassen, sodann abgesaugt und aus dem in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Vorschrift B: Gleichmolare Mengen methylenaktiver Komponente und 4-Chloranilin werden in einem 25fach molaren Überschuß Triethoxymethan unter Rühren 3–4 h im offenen Kolben auf 140°C erhitzt. Eventuell abgedampft Orthoformat kann während dieser Zeit ersetzt werden. Nach dem Abkühlen läßt man einige Stunden stehen und saugt ab. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus dem in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittel.

Vorschrift C: Gleichmolare Mengen methylenaktiver Komponente und 4-Chloranilin sowie ein 1,5fach molarer Überschuß Triethoxymethan werden in Dioxan suspendiert und bei Zimmertemperatur 12 h (**9**) oder 5 Tage (**2c**, **17b**) gerührt. Danach wird abgesaugt und aus dem in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der anellierten Pyrone

10 mmol der entsprechenden Ausgangsverbindung (*p*-Chloranilinomethylen- oder Ureidomethylen-1,3-diketon) werden in 40–50 ml trockenem Dime-

Tabelle 2. Nähere Angaben zu den durch Dreikomponentenkondensation dargestellten β,β -Diacyl-enaminen

Verbindung*	Variante	Schmp. °C (Krist. aus)	Ausb. % d. Th.	Ausgangs- verbindung nach Lit.
2a	A	215 (Eisessig)	86	a
2c	C	172 Z. (EtOH)	88	b
2d	A	221 (BuOH)	71	c
2e	A	180 (EtOH)	85	c
2f	A	192 (2-PrOH)	66	c
2h	A	254 (<i>n</i> -BuOH)	71	c
6a	A ^d	182 (EtOH)	86	e
6b	A ^d	212 (PrOH)	83	f
6c	B	186 (EtOH)	65	f
6d	B	204 (<i>n</i> -BuOH)	58	f
6e	A	205 Z. (EtOH)	64	g
9	C	251 (Dioxan)	93	h
15a	A	223 (Eisessig)	75	a
15b	A	245 Z. (Eisessig)	87	i
18	B	260 (Eisessig)	60	l
21	A ^d	336 Z. (DMF)	93	k
24a	B	258 (Dioxan)	86	m
24b	B	235 (Dioxan)	77	n
24c	B	220 Z. (Toluol)	51	o
24d	B	248 (Chlorbenzol)	74	
27	A	265 Z. (<i>n</i> -Butanol)	79	o

^a Käufliches Produkt; ^b M. A. Butt und Z. A. Elvidge, J. Chem. Soc. **1963**, 4483; ^c E. Ziegler, H. Junek und E. Nölken, Mh. Chem. **89**, 678 (1958); ^d in Eisessig arbeiten; ^e E. Ziegler, F. Hradetzky und K. Belegatis, Mh. Chem. **96**, 1347 (1965); ^f E. Ziegler, G. Kleineberg und K. Belegatis, Mh. Chem. **98**, 77 (1967); E. Ziegler, F. Hradetzky und M. Eder, Mh. Chem. **97**, 1394 (1966); ^g Th. Kappe, M. Hariri und F. S. G. Soliman, Arch. Pharm. **309**, 684 (1976); ^h E. Ziegler und E. Steiner, Mh. Chem. **95**, 147 (1964); ⁱ G. Peinhardt und L. Reppel, Pharmazie **25**, 68 (1970); ^k E. Ziegler, H. Junek und G. Wildtgrube, Mh. Chem. **87**, 386 (1956); ^l W. Kaiser und A. Reissert, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 1193 (1892); ^m E. Ziegler, H. Junek und U. Rossmann, Mh. Chem. **92**, 809 (1961); ⁿ E. Ziegler, H. Junek, E. Nölken, K. Gelfert und R. Salvador, Mh. Chem. **92**, 814 (1961); ^o N. Hawlitzky, R. Haller und K. Merz, Arch. Pharm. **301**, 17 (1968).

* In allen Fällen waren die Elementaranalysen (C, H, N, Cl bzw. S) im Einklang mit den entsprechenden Summenformeln.

thylformamid gelöst bzw. suspendiert und mit 11 mmol des methylenaktiven Nitrils (Cyanessigsäurealkylester, Malonodinitril) und 11 mmol Kalium-*tert*-butoxid (auch trockene, gepulverte KOH bzw. Natriumalkoxide sind geeignet) versetzt. Man hält die entstandene klare Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß noch 60 min bei 80–90°. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf das zwei- bis dreifache Volumen verdünnt, wodurch ein vorher gebildeter Niederschlag

Tabelle 3. Nähere Angaben zu den neuen pyronokondensierten Heterocyclen

Verbindung	Schmp. °C (Krist. aus)	Ausb. % d. Th.
3a	163 (<i>BuOH</i>)	52
3b	187 (<i>EtOH</i>)	46
3c	260 (<i>EtOH</i>)	65
3d	132 (2- <i>PrOH</i>)	54
3e	200 Z. (2- <i>PrOH</i>)	64
3f	136 (<i>EtOH</i>)	59
3h	166 (<i>EtOH</i>)	52
7a	190 (<i>EtOH</i>)	61
7b	227 (Dioxan)	63
7c	170 (<i>EtOH</i>)	63
7d	162 (<i>EtOH</i>)	57
7e	190 (<i>BuOH</i>)	76
7f	206 (<i>BuOH</i>)	59
7g	265 (Dioxan)	61
10^a	239 (<i>EtOH</i>)	34 ^b
12^a	248 Z. (<i>EtOH</i>)	45 ^b
16^a	245 (2- <i>PrOH</i>)	45 ^c
16^b	179 (<i>EtOH</i>)	35 ^c
19	224 (<i>MeOH</i>)	63
22	267 Z. (Eisessig)	18
25^a	258—260 Z. (Toluol)	65
25^b	232 (Toluol)	72
25^c	228 (Dioxan)	62
25^d	196 (Eisessig)	68
28	281 Z. (<i>DMF</i>)	62
34^a	184 (Eisessig)	84 ^d
34^b	226—227 (<i>DMF</i>)	48 ^d

^a Nach dem Ansäuern der alkalischen Reaktionslösung fällt ein Gemisch von **10** und **12** an, welches durch Chromatographie an Kieselgel (Merck 60, Laufmittel CHCl_3 /Essigester) getrennt wurde; ^b Reaktionszeit 3 h, bei Raumtemp.; ^c die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (Merck 60, Laufmittel Benzol/Aceton 3:1); ^d bei 120° arbeiten.

wieder in Lösung gehen soll. Falls zu diesem Zeitpunkt aber ein Niederschlag ausfällt, muß filtriert werden. Dann bringt man mit verd. HCl unter Eiskühlung auf *pH* 1—2, rührt noch einige Zeit nach und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach dem Säurefreiwaschen und Trocknen über P_2O_5 wird aus dem in der Tab. 3 angegebenen Solvens umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten finden sich in Tab. 3, spektroskopische Angaben in den Tab. 4 und 5.

Beispiele

7-Methyl-2,5-dioxo-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-3-carbonsäure-ethylester **3a**

11,5 g (50 mmol) **2a** und 5,5 g (50 mmol) Cyanessigsäureethylester werden in 150 ml Ethanol absol. mit 2,5 g (50 mmol) Natriummethoxid versetzt und unter

Tabelle 4. *IR-spektroskopische Daten einiger ausgewählter Verbindungen*

Verbindung	Charakteristische IR-Maxima (KBr-Preßling, cm^{-1})
2c	3100, 1740, 1722, 1693, 1655, 1606, 1583
2d	3060, 2940, 1705, 1650, 1610, 1580
2e	3050, 2930, 2850, 1711, 1646, 1622, 1588
2g	3120, 2960, 2890, 1703, 1662, 1638, 1607, 1589
2h	1713, 1654, 1613, 1590
3a	3080, 1780, 1740 (Sch), 1725, 1625, 1540
3b	3090, 2220, 1760, 1740, 1640, 1600
3c	3150, 3110, 1756 (Sch), 1738, 1725, 1645
3d	3000, 2960, 2870, 1783, 1737, 1712 (Sch), 1633, 1541
3e	3045, 2990, 2945, 2870, 1780, 1744, 1705, 1630, 1591
3f	2970, 2900, 1801, 1750 (Sch), 1740, 1641, 1596
3h	1763, 1730, 1682, 1619
6a	2980, 1735, 1710, 1655, 1605, 1575
6b	3085, 2930, 1705, 1655, 1605, 1585, 1565
6c	2930, 2860, 1670, 1618, 1596
6d	3120, 2965, 2890, 1680, 1626, 1605, 1589
7a	2980, 1775, 1715, 1690, 1605, 1560
7b	2950, 1775, 1705, 1665, 1565
7c	2940, 2870, 1775, 1709, 1671, 1568
7d	3110, 2985, 2905, 1795, 1728, 1682, 1575
7e	3400, 2955, 2514, 1783, 1720, 1621, 1560
7f	2215, 1755, 1730, 1690, 1605, 1570
7g	3060, 2950, 2220, 1755, 1740, 1665
9	3050, 1649, 1600, 1582
10	3020, 1723, 1700, 1663, 1603
12	3380, 3210, 3020, 2240, 1712, 1659, 1611
15a	3400, 3320, 3240, 1732, 1710, 1642, 1612, 1588
15b	3100, 1651, 1614, 1590, 1556
16a	2245, 1755, 1730, 1628, 1605
16b	3115, 1741, 1720 (Sch), 1674, 1611, 1586
18	3070, 2935, 1658 (Sch), 1645, 1605, 1579
19	3000, 2960, 1777, 1710, 1654, 1590
21	1760, 1745, 1725, 1620, 1605
22	1775, 1730, 1720, 1620, 1605, 1580, 1560
24a	3060, 1673, 1640, 1617, 1588
24b	3100, 1673, 1630, 1620, 1580
24c	3100, 2950, 1673, 1630, 1596, 1573
24d	1668, 1621, 1608, 1586
25a	1787, 1712, 1681, 1610
25b	3050, 1817, 1730, 1681
25c	1800, 1728, 1680, 1597, 1567
25d	1800, 1722, 1678, 1629, 1598
27	3400, 1660, 1625, 1582, 1546
28	3110, 1796, 1740, 1716, 1676, 1611

Tabelle 5. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten einiger ausgewählter Verbindungen

Verbindung	Solvens	$^1\text{H-NMR}$ -Signale (δ -Einheiten, $TMS = 0$)
2d	CDCl_3	1,70 (m, 4 H); 2,35 (m, 4 H); 7,15 (m, 4 H); 8,50 (d, $J = 12,5$ Hz, 1 H); 13,5 (br., 1 H)
2e	CDCl_3	1,40—1,88 (m, 6 H); 2,46—2,83 (m, 4 H); 7,10—7,45 (m, 4 H); 8,57 (d, $J = 13$ Hz, 1 H)
3a	$\text{DMSO-}d_6$	1,25 (t, 3 H); 2,30 (s, 3 H); 4,17 (q, 2 H); 6,55 (s, 1 H); 8,20 (s, 1 H)
3d	CDCl_3	1,35 (t, 3 H); 1,80 (m, 4 H); 2,55 (m, 4 H); 4,25 (q, 2 H); 8,55 (s, 1 H)
3e	CDCl_3	1,39 (t, $J = 7$ Hz, 3 H); 1,5—2,0 (m, 6 H); 2,6—3,0 (m, 4 H); 4,31 (q, $J = 7$ Hz, 3 H); 8,93 (s, 1 H)
3h	CDCl_3	1,32 (t, $J = 7$ Hz), 3 H; 1,66—1,95 (m, 2 H); 2,5—3,1 (m, 4 H); 4,32 (q, $J = 7$ Hz, 2 H); 7,07—7,58 (m, 4 H); 8,69 (s, 1 H)
6a	$\text{DMSO-}d_6$	1,25 (t, 3 H); 1,80 (s, 3 H); 4,17 (q, 2 H); 7,1—7,4 (m, 9 H); 3,70 (d, $J = 13$ Hz, 1 H); 13,70 (d, $J = 13$ Hz, 1 H)
6b	CDCl_3	1,60 (m, 4 H); 1,95 (m, 2 H); 2,45 (m, 2 H); 7,20 (m, 9 H); 8,70 (d, $J = 14$ Hz, 1 H); 14,15 (br. d., $J = 14$ Hz, 1 H)
6c	CDCl_3	1,30—1,85 (m, 6 H); 2,2—2,5 (m, 2 H); 2,58—2,89 (m, 2 H); 7,10—7,55 (m, 9 H); 8,49 (d, $J = 12$ Hz, 1 H); 14,14 (d, $J = 12$ Hz, 1 H)
7a	$\text{DMSO-}d_6$	1,30 und 1,32 (2 t, 6 H); 2,05 (s, 3 H); 4,25 (m, 4 H); 7,37 (m, 5 H); 8,35 (s, 1 H)
7b	CDCl_3	1,35 (t, 3 H); 1,70 (m, 4 H); 2,17 (m, 2 H); 2,66 (m, 2 H); 4,30 (q, 2 H); 7,25 (m, 5 H); 8,70 (s, 1 H)
7c	$\text{DMSO-}d_6$	1,26 (t, $J = 5$ Hz, 3 H); 1,3—1,8 (m, 6 H); 2,4—2,7 (m, 2 H); 2,6—2,9 (m, 2 H); 4,18 (q, $J = 5$ Hz, 2 H); 7,17—7,60 (m, 5 H); 8,41 (s, 1 H)
7f	CDCl_3	1,40 (t, 3 H); 2,15 (s, 3 H); 4,30 (q, 2 H); 7,25 (m, 5 H); 8,30 (s, 1 H)
7g	CDCl_3	1,7 (m, 4 H); 2,17 (m, 3 H); 2,65 (m, 2 H); 7,20 (m, 5 H); 8,35 (s, 1 H)
10	CDCl_3	1,38 (t, $J = 6$ Hz, 3 H); 4,36 (q, $J = 6$ Hz, 2 H); 7,15—7,67 (m, 9 H); 8,73 (s, 1 H)
12	CDCl_3	1,19 (t, $J = 6$ Hz, 3 H); 1,30 (t, $J = 6$ Hz, 3 H); 4,25 und 4,27 (2 q, $J = 6$ Hz, 4 H); 7,38 (s, 5 H); 8,79 (s, 1 H)
15a	$\text{DMSO-}d_6$	7,2 (br. s, 2 H); 7,2—8,0 (m, 4 H); 8,57 und 8,72 (2 d, $J = 13$ Hz, 1 H); 10,97 und 11,94 (2 d, $J = 13$ Hz, zus. 1 H, E/Z-Isomere)
16a	$\text{DMSO-}d_6$	7,2—8,0 (m, 4 H); 8,74 (s, 1 H)
19	CDCl_3	1,96—2,40 (m, 2 H); 2,92—3,19 (m, 2 H); 3,93 (s, 3 H); 4,0—4,36 (m, 2 H); 7,15—7,47 (m, 2 H); 7,80—8,04 (m, 1 H); 8,74 (s, 1 H)
22	$\text{DMSO-}d_6$	1,30 (t, 3 H); 4,25 (q, 2 H); 7,45 (m, 4 H); 8,35 (s, 1 H)

Tabelle 6. Massenspektroskopische Angaben zu einigen ausgewählten cyclisierten Verbindungen (70 eV, 180°)

Verbindung	m/e (rel. %)
3f	318 (100), 290 (7), 272 (16), 246 (11), 149 (11), 96 (5), 94 (4), 69 (6)
7d	393 (100), 365 (6), 350 (13), 338 (14), 130 (33), 117 (18), 116 (24), 104 (15)
16a	239 (100), 211 (5), 183 (1), 120 (1), 92 (1), 44 (1), 43 (1)
16b	302 (28), 274 (48), 257 (38), 246 (100), 230 (96), 202 (56), 174 (18), 173 (16), 157 (56), 145 (64), 113 (44), 101 (38), 93 (24), 75 (42)

Rühren auf 60° erhitzt. Das suspendierte **2a** geht bald in Lösung. Nach 30 min kühlt man auf Raumtemperatur ab und gießt in 150 ml 2proz. HCl. Ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag fällt aus, der nach 30 min abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man ein nur mehr schwach gelb gefärbtes Produkt vom Schmp. 163°, welches in Lösung intensiv blau fluoresziert. Ausb. 5,0 g (40%).

$C_{12}H_{10}O_6$ (250,21). Ber. C 57,60, H 4,02.
Gef. C 57,82, H 4,10.

IR: 3080, 1780, 1740 (Schulter), 1725, 1625 und 1540 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$): 1,25 (t, 3 H); 2,30 (s, 3 H); 4,17 (q, 2 H); 6,55 (s, 1 H); 8,20 (s, 1 H).

7,8,9,10-Tetrahydro-2,5-dioxo-1-phenyl-2H,5H-pyrano[3,2-c]-chinolin-3-carbonitril 7g

1,0 g (2,6 mmol) **6b** und 0,17 g (2,6 mmol) Malonodinitril werden in 5 ml trockenem Dimethylformamid suspendiert und mit 0,15 g (2,6 mmol) fein gepulverter KOH versetzt. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man auf 80°. Nach 30 min kühlt man ab, verdünnt mit 50 ml Wasser und säuert mit verd. HCl an. Den ausgefallenen Niederschlag saugt man nach 2 h ab. Aus Dioxan gelbe Nadeln vom Schmp. 265°. Ausb. 0,5 g (60%).

$C_{19}H_{14}N_2O_3$ (318,33). Ber. C 71,69, H 4,43, N 8,80.
Gef. C 71,78, H 4,46, N 8,81.

IR: 3060, 2950, 2220, 1755, 1740 und 1665 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): 1,70 (m, 4 H); 2,17 (m, 2 H); 2,65 (m, 2 H); 7,20 (m, 5 H); 8,35 (s, 1 H).

1-Methoxycarbonyl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydro-3-pyridyl)-propensäure 4

1,0 g (4,4 mmol) 3-Anilinomethylen-6-methyl-3H-pyran-2,4-dion²⁴ und 0,43 g (4,4 mmol) Cyanessigsäuremethylester werden mit 0,2 g gepulverter KOH in 5 ml 95proz. Ethanol 24 h bei 50° gerührt. Dann gießt man in 30 ml eiskalte verd. Salzsäure, neutralisiert mit $NaOCO_3$ bis pH 4 und saugt den entstandenen Niederschlag nach 2 h ab. Er wird durch Chromatographie an

Kieselgel (Merck 60, Laufmittel Methanol/Benzol 7:3, Fluoreszenzdetektion) aufgetrennt. Nach einer intensiv roten ersten Fraktion folgt eine farblose, aber stark fluoreszierende zweite und eine rotgelbe, nur schwach fluoreszierende dritte. Die letztere enthält **4**. Man kann es isolieren, indem man das Elutionsmittel bei 30° abrotiert und den Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Man erhält 55 mg gelblicher Kristalle vom Schmp. 196°.

$C_{17}H_{15}NO_6$ (329,31). Ber. C 62,00, H 4,59, N 4,25.
Gef. C 61,48, H 4,51, N 4,45.

MS (70 eV): 329 (12), 311 (62), 299 (2), 298 (4), 297 (4), 296 (8), 295 (6), 285 (22), 284 (14), 283 (16), 282 (15), 280 (28), 252 (26), 251 (29), 236 (100), 225 (27), 205 (78).

Die beiden ersten Fraktionen der chromatographischen Trennung enthalten den

7-Methyl-2,6-dioxo-6-phenyl-5,6-dihydro-2H-pyrano[3,2-c]-pyridin-3-carbonsäuremethylester 3g

3g erhält man auch durch kurzes Erhitzen von **4** in Wasser oder Eisessig auf 100°. Der dabei stattfindende Ringschluß ist an der Entfärbung der gelben Lösung und an ihrer Fluoreszenzintensitätszunahme erkenntlich. Das Produkt bildet farblose, in Lösung tiefblau fluoreszierende Prismen vom Schmp. 204° (aus Dioxan).

$C_{17}H_{13}NO_5$ (311,31). Ber. C 65,59, H 4,21, N 4,50.
Gef. C 65,35, H 4,39, N 4,40.

MS (70 eV): 311 (100), 296 (6), 280 (10), 279 (89), 253 (61), 209 (12), 144 (10).
IR (KBr): 1728, 1704, 1685, 1638, 1591 und 1540 cm^{-1} .

1H -NMR (d_6 -DMSO): 2,13 (s, 3 H); 3,69 (s, 3 H); 5,46 (s, 1 H); 7,0–7,5 (m, 5 H); 8,26 (s, 1 H).

2,5-Dioxo-[2H,5H]-pyrano[3,2-c][b]benzopyran 16c

1,16 g (5 mmol) **15a** werden in 15 ml Acetanhydrid 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt von eventuell noch ausgefallener Ausgangsverbindung ab und engt den Rückstand bis zur Trockene ein. Nach Anreiben mit etwas Butanol entsteht ein kristalliner Niederschlag, der durch Chromatographie an Kieselgel (Merck 60, Laufmittel Benzol/Aceton 3:1) gereinigt wird. Die Ausbeute an blau fluoreszierendem **16c** beträgt 0,27 g (25%), Schmp. über 235° unter Zers., Lit. Schmp. 242° (aus Eisessig)²⁵.

$C_{12}H_6O_4$ (214,18). Ber. C 67,29, H 2,82.
Gef. C 67,49, H 3,02.

IR (KBr): 1775, 1748, 1650, 1622 und 1570 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): 6,42 (d, $J = 10$ Hz, 1 H); 7,35–7,80 (m, 4 H); 7,98 (d, $J = 10$ Hz, 1 H).

1-Anilinomethylen-2-oxo-1,2-dihydro-naphthalin 30a

5,0 g (34,7 mmol) β -Naphthol werden in einem offenen Kolben mit 3,3 g (35,5 mmol) Anilin und 5 ml Orthoameisensäuretriethylester versetzt und anschließend 90 min im Ölbad auf 160° erhitzt. Dann wird auf 0° gekühlt,

mit 5 ml Methanol angerieben und der entstehende Niederschlag abgesaugt. Man erhält 8,6 g (81% d. Th.) gelber Kristalle, welche bei 93–95° schmelzen. Schmp. Lit.^{18,19}: 92°.

$C_{17}H_{13}NO$ (247,22). Ber. N 5,66. Gef. N 5,56.

IR (CCl_4): 3420, 3060, 1665, 1650, 1586 und 1570 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): 6,85 (d, $J = 9$ Hz, 1 H); 7,0–7,9 (m, 4 H); 7,55 (d, $J = 9$ Hz, 1 H); 9,02 (s, 1 H); 9,02 (s, 1 H); 15,1 (br. s, 1 H).

Die auf vollkommen analoge Weise dargestellten *p*-Methyl- bzw. *p*-Chlorderivate (**30b**, **30c**) schmelzen bei 126° bzw. bei 146°.

4-Oxo-3H-naphtho[2,1-b]pyran-2-carbonitril **31a**

1,0 g (4,0 mmol) **30a** und 0,8 g (7,0 mmol) Cyanessigsäureethylester werden in siedendem Ethanol (ca. 20 ml) gelöst und bei 70° mit 0,2 g Natriummethoxid versetzt. Nach 60 min bei dieser Temp. wird gekühlt, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit HCl neutralisiert. Der entstandene gelbe Niederschlag (0,7 g, 81% d. Th.) wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 288–290°. Lit. Schmp.^{22,23} 290–300° und 300°.

$C_{14}H_7NO_2$ (221,22). Ber. N 6,33. Gef. N 6,03.

IR (KBr): 2220, 1727 und 1558 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$): 7,3–8,5 (m, 6 H); 9,50 (s, 1 H).

4-Oxo-3H-naphtho[2,1-b]pyran-2-carbonsäure **31b**

0,5 g **31a**, 50 ml Ethanol und 20 ml 5proz. wäbr. KOH werden zusammen 10 min am Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung wird abrotiert, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml gebracht. Man extrahiert mit 50 ml $CHCl_3$, engt die organische Phase ein und kristallisiert aus wenig wäbr. Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 230°, Lit. Schmp.²²: 234°.

2-Anilinomethylen-1,2-dihydro-1,3-phenalendion **33**

3,0 g (15,3 mmol) 1,2-Dihydro-1,3-phenalendion, 3,0 g (32,2 mmol) Anilin und 4,0 g (27,0 mmol) Triethoxymethan werden gut gemischt in einem offenen Erlenmeyerkolben 2 h bei 160° gehalten. Es entsteht eine klare Schmelze, welche nach dem Abkühlen kristallin erstarrt. Man versetzt mit ca. 50 ml Ethanol und saugt ab. 4,0 g gelbbrauner Kristalle, nach Umkristallisation aus DMF 2,7 g vom Schmp. 192°.

$C_{20}H_{13}NO_2$ (299,33). Ber. C 80,25, H 4,38, N 4,68.

Gef. C 80,20, H 4,42, N 4,74.

IR (KBr): 3270, 3040, 1668, 1645, 1632, 1608, 1584 und 1560 cm^{-1} .

7,10-Dioxo-7H,10H-phenaleno[1,2-b]pyran-9-carbonsäure-ethylester **34a**

Erhält man aus **33** nach der allgemeinen Vorschrift, nur daß man bei einer Reaktionstemperatur von 120° arbeitet. Aus Eisessig braungelbe Kristalle vom Schmp. 184°, welche in Lösung grün fluoreszieren. Ausb. 84%.

$C_{19}H_{12}O_5$ (320,31). Ber. C 71,23, H 3,78.

Gef. C 71,05, H 3,94.

IR (KBr): 1774, 1742, 1710, 1638, 1590 und 1568 cm^{-1} .

Systematische Namen der hier neu beschriebenen Verbindungen :

2c: 5-Acetyl-3(*p*-chloranilinomethylen)-6-methyl-2*H*,4*H*-pyran-2,4-dion; **2d**: 3-(*p*-Chloranilinomethylen)-5,6,7,8-tetrahydro-chroman-2,4-dion; **2e**: 3(*p*-Chloranilinomethylen)-(2*H*,4*H*)-cyclohepta[b]pyran-2,4-dion; **2f**: 3(*p*-Chloranilinomethylen)-(2*H*,4*H*)-cycloocta[b]pyran-2,4-dion; **2h**: 3(*p*-Chloranilinomethylen)-(2*H*,4*H*)-cyclopenta[b]pyran-2,4-dion; **3a**: 7-Methyl-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-3-carbonsäureethylester; **3b**: 7-Methyl-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-3-carbonitril; **3c**: 8-Acetyl-2,5-dioxo-7-methyl-(2*H*,5*H*)-pyrano[3,2-*c*]pyran-3-carbonsäureethylester; **3d**: 7,8,9,10-Tetrahydro-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*]benzopyran-3-carbonsäureethylester; **3e**: 2,5-Dioxo-(2*H*,5*H*)-cyclohepta[b]pyrano[2,3-*c*]pyran-3-carbonsäureethylester; **3f**: 2,5-Dioxo-(2*H*,5*H*)-cycloocta[b]pyrano[2,3-*d*]pyran-3-carbonsäureethylester; **3h**: 2,5-Dioxo-6(4-chlorphenyl)-(2*H*,5*H*)-cyclopenta[b]pyrano[2,3-*d*]pyridin-3-carbonsäureethylester; **6a**: 3-(*p*-Chloranilinomethylen)-6-methyl-1-phenyl-2,4-dioxo-2*H*,4*H*-pyridin-5-carbonsäureethylester; **6b**: 3-(*p*-Chloranilinomethylen)-1-phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrochinolin-2,4-dion; **6c**: 3(*p*-Chloranilinomethylen)-1-phenyl-(2*H*,4*H*)-cyclohepta[b]pyridin-2,4-dion; **6d**: 3-(*p*-Chloranilinomethylen)-1-phenyl-2*H*,4*H*-cycloocta[b]pyridin-2,4-dion; **6e**: 2,4-Dioxo-3-(*p*-chloranilinomethylen)-6,7,8,9-tetrahydro-(2*H*,4*H*)-chinolizin-1-carbonsäure; **7a**: 7-Methyl-2,5-dioxo-1-phenyl-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*]-pyridin-3,8-dicarbonsäurediethylester; **7b**: 1-Phenyl-7,8,9,10-tetrahydro-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*]chinolin-3-carbonsäureethylester; **7c**: 2,5-Dioxo-6-phenyl-(2*H*,5*H*)-cyclohepta[b]pyrano[2,3-*d*]pyridin-3-carbonsäureethylester; **7d**: 2,5-Dioxo-6-phenyl-(2*H*,5*H*)-cycloocta[b]pyrano[2,3-*d*]pyridin-3-carbonsäureethylester; **7e**: 2,5-Dioxo-3-ethoxycarbonyl-7,8,9,10-tetrahydro-(2*H*,5*H*)-pyrano[2,3-*b*]chinolizin-11-carbonsäureethylester; **7f**: 8-Ethoxycarbonyl-7-methyl-1-phenyl-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*]pyridin-3-carbonitril; **7g**: 1-Phenyl-7,8,9,10-tetrahydro-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*]chinolin-3-carbonitril; **9**: 2-Phenyl-5-(*p*-chloranilinomethylen)-(4*H*,6*H*)-[1,3]thiazin-4,6-dion; **10A**: 2,5-Dioxo-7-phenyl-1-(4-chlorphenyl)-(2*H*,5*H*)-pyrido[2,3-*c*][1,3]thiazin-3-carbonsäureethylester; **10A**: 2,5-Dioxo-7-phenyl-1-(*p*-chlorphenyl)-2*H*,5*H*-pyrido[2,3-*e*][1,3]thiazin-3-carbonsäureethylester; **12**: 2-Amino-1-cyano-4[5-(6-hydroxy-2-phenyl-(4*H*)[1,3]thiazino]-buta-1,3-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester; **15a**: 3-Ureidomethylen-[2*H*,4*H*]-[b]benzopyran-2,4-dion; **15b**: 2-Oxo-3-(*p*-chloranilinomethylen)-(2*H*,4*H*)[1]benzopyran-4-thion; **16a**: 2,5-Dioxo[2*H*,5*H*]pyrano[3,2-*c*]-[b]-benzopyran-3-carbonitril; **16b**: 2,5-Dioxo-(2*H*,5*H*)thiopyrano[3,2-*c*][1]benzopyran-3-carbonsäureethylester; **16c**: 2*H*,5*H*-Pyrano-[3,2-*c*][b]-benzopyran-

2,5-dion; **18**: 6,7-Dihydro-3-(*p*-chloranilino-methylen)-(1*H*,3*H*,5*H*)-benzo[*ij*]chinolizin-1,3-dion; **19**: 2,5-Dioxo-8,9-dihydro-(2*H*,5*H*,7*H*)-pyrano[2,3-*b*]benzo[*ij*]chinolizin-3-carbonsäuremethylester; **21**: 3-(*p*-Chloranilinomethylen)-2,4,5-trioxo-5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran; **22**: 3,5,12-Trioxo-3*H*,5*H*,12*H*-4,6,11-trioxachrysen-2-carbonsäureethylester; **24a**: 2-(*p*-Chloranilinomethylen)-(1*H*,3*H*)-pyrido[3,2,1-*jk*]carbazol-1,3-dion; **24b**: 2-(*p*-Chloranilinomethylen)-(1*H*,3*H*,7*H*)-pyrido[3,2,1-*kl*]acridin-1,3-dion; **24c**: 2-(*p*-Chloranilinomethylen)-(1*H*,3*H*)-quino[1,8-*ab*][*b*]-benzazepin-1,3-dion; **24d**: 2-(*p*-Chloranilinomethylen)-(1*H*,3*H*)-pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazin-1,3-dion; **25a**: 3,13-Dioxo-(3*H*,13*H*)-pyrano[2',3':4,5]pyrido[3,2,1-*jk*]carbazol-2-carbonsäureethylester; **25b**: 3,14-Dioxo-(3*H*,8*H*,14*H*)-pyrano[2',3':4,5]pyrido[3,2,1-*kl*]acridin-2-carbonsäureethylester; **25c**: 3,15-Dioxo-8,9-dihydro-(3*H*,15*H*)-pyrano[3',2':3,4]quino[1,8-*ab*][1]benzazepin-2-carbonsäureethylester; **25d**: 3,14-Dioxo-(3*H*,14*H*)-pyrano[2',3':4,5]pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazin-2-carbonsäureethylester; **27**: 2-(*p*-Chloranilinomethylen)-(1*H*,3*H*)-benzo[*d*]-pyrido[2,1-*b*]thiazol-1,3-dion; **28**: 3,12-Dioxo-(3*H*,12*H*)-benzo[*d*]pyrano[2',3':4,5]pyrido[2,1-*b*]thiazol-2-carbonsäureethylester.

Literatur

- ¹ Synthesen von Fluoreszenzfarbstoffen, 8. Mitt.; als 7. Mitt. gilt: *O. S. Wolfbeis*, *Mh. Chem.* **109**, 1413 (1978).
- ² 208. Mitt.: *H. Wittmann* und *F. Günzl*, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1540 (1978).
- ³ *H. Kröper*, in: *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie (*E. Müller*, Hrsg.), 4. Aufl., Band 6/2, S. 641ff. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1963.
- ⁴ *A. Dorlars*, *C. W. Schellhammer* und *J. Schroeder*, *Angew. Chem.* **87**, 693 (1975); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **14**, 665 (1975).
- ⁵ *O. S. Wolfbeis* und *E. Ziegler*, *Z. Naturforsch.* **31b**, 514 (1976); **32b**, 1496 (1977); Schweiz. Pat.-Anmeld. Nr. 014156/75 (3. Nov. 1975); US-Pat.-Appl. 734.783 (22. Okt. 1976); Deutsch. Pat. Anmeld. P.2.649.457.5 (29. Okt. 1976); Brit. Pat. Appl. 453300/76 (1. Nov. 1976).
- ⁶ *H. Wipfler*, *E. Ziegler* und *O. S. Wolfbeis*, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1016 (1978).
- ⁷ a) *F. A. L'Éplattenier*, *L. Vuitel*, *H. Junek* und *O. S. Wolfbeis*, *Synthesis* **1976**, 543; b) *O. S. Wolfbeis* und *H. Junek*, *Z. Naturforsch.* **34b**, 283 (1979).
- ⁸ Substitution von Anilin durch NH_3 : *B. Ganem*, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 224 (1976); von Anilin durch Hydrazin: *G. Lehmann*, *H. Wehlan* und *G. Hilgetag*, *Chem. Ber.* **100**, 2967 (1967); von Dimethylamin durch Guanidin: *O. Y. Belyaeva*, *V. G. Granik*, *R. G. Glushkov*, *T. V. Vlasova* und *O. S. Arnisimova*, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1978**, 798.
- ⁹ *E. Ziegler*, *H. Wipfler*, *A. Knierzinger* und *O. S. Wolfbeis*, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1550 (1978).
- ¹⁰ a) Brit. Pat. 738.197 (12. Okt. 1955), Erf. *E. B. Knott*; *Chem. Abstr.* **52**, 939 (1958); b) *F. Eiden* und *C. Herdeis*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **311**, 287 (1978); c) *H.-H. Otto* und *H. Schmelz*, *Mh. Chem.* **111**, 53 (1980).
- ¹¹ So entstehen bei der Reaktion von Aminomethylen-cycloalkonen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen Cycloalkeno[*b*]pyridine, was mechanistisch offen-

- sichtlich ganz anders verläuft und wobei das Amin nicht eliminiert wird: *G. Bouchon, K. H. Spohn und E. Breitmaier*, Chem. Ber. **106**, 1736 (1973).
- ¹² Mit Ethoxymethylenmalonestern: *G. Errera*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1241 (1898); *B. K. Menon*, J. Chem. Soc. **1935**, 1061; *R. Weiss und A. Kratz*, Mh. Chem. **51**, 386 (1920); *J. L. Simonsen*, J. Chem. Soc. **1908**, 1022; *S. V. Sunthakar und S. D. Vaidya*, J. Indian Chem. Soc. **11**, 1315 (1973).
- ¹³ Mit Ethoxymethylen-1,3-diketonen: *L. Claisen*, Liebigs Ann. Chem. **297**, 1 (1897); *R. Weiss und E. Merksammer*, Mh. Chem. **50**, 115 (1928); *Y. Urushibara*, Bull. Chem. Soc. Jap. **5**, 110 (1930); *A. Dornow und S. Lüpfer*, Liebigs Ann. Chem. **606**, 56 (1957); *V. M. Neplnyew, V. P. Kukhar, T. Sinenko, E. V. Khoina und P. S. Pelkis*, Zhur. Org. Khim. **14**, 1947 (1978).
- ¹⁴ Mit Ethoxymethylen-cyanessigestern und -malonitrilen: *Y. Urushibara*, Bull. Chem. Soc. Jap. **2**, 278 (1927); **3**, 220 (1928); **5**, 4 (1930); *E. Little, W. J. Middleton, D. D. Coffman, V. A. Engelhard und G. N. Sausen*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2823 (1958); *D. Leaver und J. D. R. Vass*, J. Chem. Soc. **1965**, 1629; *H. Awaya, Ch. Madesa, Y. Tominaga, R. Natsuki, Y. Matsuda und G. Kobayashi*, Chem. Pharm. Bull. **22**, 1424 (1974); *H. W. Schmidt und H. Junek*, Mh. Chem. **109**, 1075 (1978).
- ¹⁵ Mit Ethoxymethylenisoxazolonen: *H. Behringer und K. Falkenberg*, Chem. Ber. **96**, 1428 (1963). Besondere Bedeutung für die Synthese von mero-cyaninartigen Farbstoffen und Sensibilisatoren besitzen die Umsetzungen von Ethoxymethylen-oxazolonen und -thiazolonen: *E. B. Knott*, J. Chem. Soc. **1952**, 2399; *P. Aubert, E. B. Knott und L. A. Williams*, J. Chem. Soc. **1951**, 2185; s. a. US-Pat. Nr. 2.743.273 (24. April 1956) und Nr. 2.691.581 (12. Okt. 1954), Eastman Kodak Ltd. (Erf. *E. B. Knott*); Chem. Abstr. **49**, 83c (1955) und **51**, 907 (1957).
- ¹⁶ *R. H. De Wolfe*, Carboxylic Ortho Acid Derivatives, S. 231 und 235ff. New York-London: Academic Press. 1970; *O. S. Wolfbeis und H. Junek*, Z. Naturforsch. **31b**, 95 (1976).
- ¹⁷ *I. Trummer*, Dissertation, Univ. Graz, 1979.
- ¹⁸ *J. R. Merchant und S. Y. Dike*, Bull. Chem. Soc. Jap. **51**, 2142 (1978).
- ¹⁹ *E. B. Knott*, J. Chem. Soc. **1947**, 976.
- ²⁰ *J. B. Shoesmith und J. Haldane*, J. Chem. Soc. **1924**, 2405.
- ²¹ *R. Kuhn und H. A. Staab*, Chem. Ber. **87**, 272 (1954); *C. Schiele, G. Arnold, H. O. Kalinowski und D. Henriks*, Tetrahedron **24**, 2293 (1968).
- ²² US-Pat. Nr. 2.878.138 (17. März 1959), Bayer AG, Erf. *R. Raue, W. Müller, J. Link, O. Weber und V. Weber*; Chem. Abstr. **53**, 22972e (1959); US-Pat. Nr. 3.352.885 (14. Nov. 1967), Bayer-AG, Erf. *C. W. Schellhammer, K. W. Müller und R. Raue*; Chem. Abstr. **69**, 3715x (1968).
- ²³ *Y. Inukai und U. Mase*, Nippon Kagaku Zasshi **87**, 1366 (1966).
- ²⁴ *P. Ollinger, O. S. Wolfbeis und H. Junek*, Mh. Chem. **106**, 963 (1975).
- ²⁵ *V. N. Dholakia und K. N. Trivedi*, J. Indian Chem. Soc. **43**, 804 (1966).