

## Chelatbildende Enaminoketone

### I. Synthese von unsymmetrischen Liganden

**Bernd Trathnigg<sup>a,\*</sup>, Karl Golob<sup>a</sup>, Hans Junek<sup>a</sup>,  
Johann Perné<sup>a</sup> und Alois Popitsch<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 25. April 1984. Angenommen 10. Mai 1984)

#### *Chelating Enaminoketones, I. Syntheses of Asymmetric Ligands*

Syntheses of chelating enaminoketones for a potential use in enrichment or recovery of metals from their aqueous solutions are described. Tridentate ligands were prepared either from aromatic amines, triethoxymethane and cyclic 1,3-dicarbonyl compounds in a one-step synthesis, or from the anilinomethylene compounds obtained by this approach and aliphatic amines. Polymerizable ligands have also been synthesized by reaction with (meth)acryloyl chloride and copolymerized with styrene to yield a chelating polymer.

(*Keywords: Chelating agents; Chelating polymers; Tridentate ligands*)

#### **Einleitung**

Die Anreicherung bzw. Entfernung von Metallen aus Wasser gewinnt im Zeichen der immer kritischer werdenden Rohstoff- und Umweltsituation zunehmend an Bedeutung. Bei den meisten gängigen Verfahren werden die Metallionen zunächst in einen mehr oder weniger stabilen Komplex übergeführt, der aus der wäßrigen Phase abgetrennt werden kann. Hiefür kommen im wesentlichen drei Wege in Betracht, wobei zu berücksichtigen ist, welche Metalle in welchen Konzentrationen im Wasser vorhanden sind bzw. ob im Wasser Verunreinigungen (z. B. Schwebstoffe) enthalten sind.

a) Flüssig-flüssig-Extraktion bzw. Flüssigmembranpermeation<sup>1-5</sup>. Der Vorteil der Methode ist, daß sie im Kreislauf betrieben werden kann und wegen der ständigen Erneuerung der Phasengrenzfläche gegenüber Schwebstoffen wenig empfindlich ist. Um die Belastung des Wassers durch das Extraktionsmittel gering

zu halten, kommen hierfür vor allem aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage, wodurch die Zahl der brauchbaren Komplexbildner erheblich eingeschränkt wird: Die Hauptforderung an einen Carrier ist neben seiner Stabilität möglichst hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und Unlöslichkeit in wäßrigem Medium.

b) Ionenaustauscherharze<sup>6-10</sup>. Die Fixierung des Komplexbildners an einer unlöslichen polymeren Matrix führt zu Ionenaustauschern, die leicht abgetrennt werden können und keine Verunreinigungen an das Wasser abgeben. Der Regenerierbarkeit sind aber durch allfällige Schwebstoffe Grenzen gesetzt.

c) Ultrafiltration<sup>11-13</sup>. Bei Verwendung makromolekularer, wasserlöslicher Komplexbildner erfolgt die Abtrennung des Komplexes (gemeinsam mit etwaigen Schwebstoffen und überschüssigem Polymer) auf Grund der Molekülgröße.

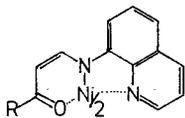
Jede der angeführten Methoden hat ihre Vor- und Nachteile und kommt demzufolge für jeweils andere Anwendungen in Betracht. Auch die Wahl des Liganden wird von Fall zu Fall verschieden sein: Während bei der Anreicherung wertvoller Spurenelemente wie Uran<sup>14-17</sup>, Gold oder Platinmetallen<sup>7,9</sup> aus Meerwasser ein hochspezifischer Komplexbildner benötigt wird, spielt bei der Entfernung von toxischen Metallen aus Industriabwässern die Selektivität keine Rolle. Obwohl die Zahl der in der Literatur beschriebenen – und in der Analytik als Reagenzien verwendeten – Komplexbildner beträchtlich ist, haben nur erstaunlich wenige Eingang in technische Verfahren gefunden<sup>1</sup>.

In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb neue Liganden hergestellt und auf ihre Brauchbarkeit untersucht werden. Durch geeignete Modifikationen der Struktur sollten die Löslichkeitseigenschaften den Anforderungen der Flüssigmembranpermeation angepaßt werden, daneben sollten auch einige der Liganden in Polymere eingebaut werden.

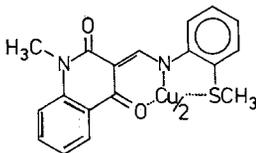
## Ergebnisse und Diskussion

### *Enaminoketone als Komplexbildner*

$\beta$ -Diketone<sup>16-19</sup> und  $\beta$ -Thiodiketone<sup>20</sup> sind in der analytischen Chemie gebräuchliche Komplexbildner, auch die Verwendung als Carrier<sup>21</sup> und der Einbau in Polymere<sup>22-26</sup> wurde bereits mehrfach beschrieben. Demgegenüber haben Enaminoketone noch weitaus weniger Beachtung gefunden, obwohl sie ebenfalls gute Komplexbildner sind, umso mehr, wenn sie in geeigneter Position weitere Donatorgruppen aufweisen. So beschrieb *Dabrowski*<sup>27</sup> die Nickelkomplexe von 8-Chinolyl- $\beta$ -acylvinylaminen (I), *Wolfbeis* und *Ziegler*<sup>28</sup> stellten verschiedene Liganden und deren Kupfer- und Nickelkomplexe dar, von denen hier nur einer wiedergegeben werden soll (II).

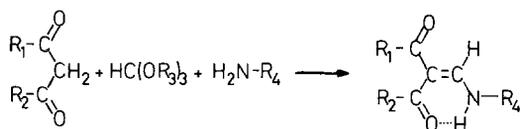


I



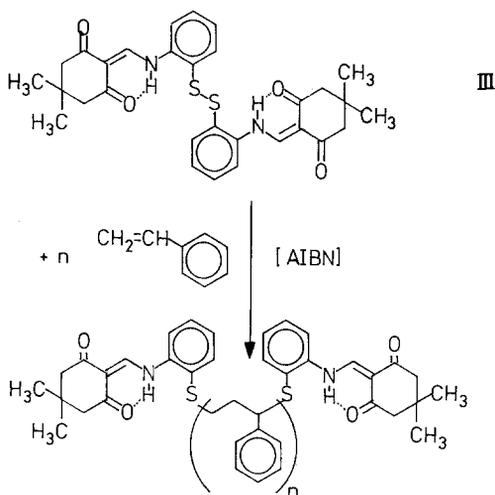
II

Von den verschiedenen Wegen, die zu Enaminoketonen führen<sup>29-34</sup>, erschien uns die in ihrem Verlauf bereits genau untersuchte Dreikomponentenkondensation<sup>28,34-41</sup> von CH-aciden Verbindungen mit Orthoestern und Aminen als Methode der Wahl.



Durch Variation der Methylene- bzw. Aminkomponente können so in einer Eintopfreaktion zahlreiche Produkte in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

Bereits in einer früheren Arbeit<sup>42</sup> wurde von einem der Autoren der Einbau eines solchen Liganden in ein Polymer beschrieben: Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol in Gegenwart von III wurden telechele Polymere bzw. Oligomere mit einem dreizähligen Liganden als Endgruppe erhalten.

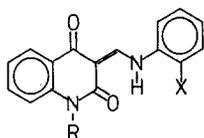


Diese Methode läßt sich aber nicht auf beliebige Liganden übertragen, so daß nach anderen Verknüpfungsmöglichkeiten gesucht wurde. Für die Anwendung als Carrier in der Flüssigmembranpermeation wurde weiters eine Verbesserung der Löslichkeit in den bei diesem Verfahren üblichen Lösungsmitteln (wie z. B. Kerosin) angestrebt.

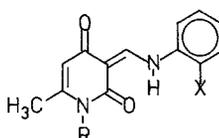
#### *Suche nach lipophilen Liganden*

Ausgehend von verschiedenen CH-aciden Verbindungen, Triethoxymethan und aromatischen Aminen wurden zunächst in Analogie zu

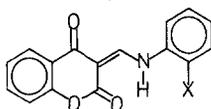
den bekannten Enaminoketonen **1a-c**<sup>28</sup>, **2a**<sup>35</sup>, **3a-c**<sup>28,32</sup>, **4a**<sup>35</sup> und **5a-d**<sup>28,34,36,37</sup> die neuen Liganden **1d-e**, **2b**, **3d-e**, **4b-c** und **5e-f** hergestellt. Über die Eigenschaften der neuen Liganden und der daraus erhaltenen Komplexe soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden<sup>43</sup>.



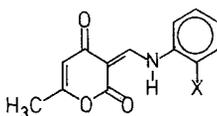
	R	X
1a	H	H
b	CH <sub>3</sub>	H
c	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>
d	H	OCH <sub>3</sub>
e	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



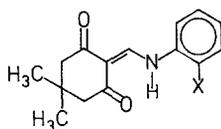
	R	X
2a	CH <sub>3</sub>	H
b	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



	X
3a	H
b	NH <sub>2</sub>
c	SCH <sub>3</sub>
d	OCH <sub>3</sub>
e	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



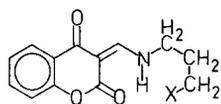
	X
4a	H
b	OCH <sub>3</sub>
c	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



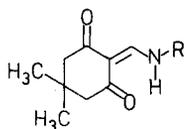
	X
5a	H
b	SCH <sub>3</sub>
c	OCH <sub>3</sub>
d	NH <sub>2</sub>
e	COOCH <sub>3</sub>
f	C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    O

Die neuen Liganden bildeten durchwegs Chelate mit Übergangsmetallen wie Kupfer und Nickel, aber die Löslichkeit der Liganden und der Komplexe genügte noch nicht den Anforderungen der Flüssigmembranpermeation. Aus diesem Grunde wurde versucht, die aromatischen Amine

durch aliphatische zu ersetzen. Die direkte Dreikomponentenkondensation führt bei Verwendung aliphatischer Amine nicht zum Ziel, die gewünschten Produkte **6 a–d** und **7 a–d** konnten aber durch Amin-austausch<sup>39</sup> aus den entsprechenden Anilinomethylenverbindungen **3 a** und **5 a** in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

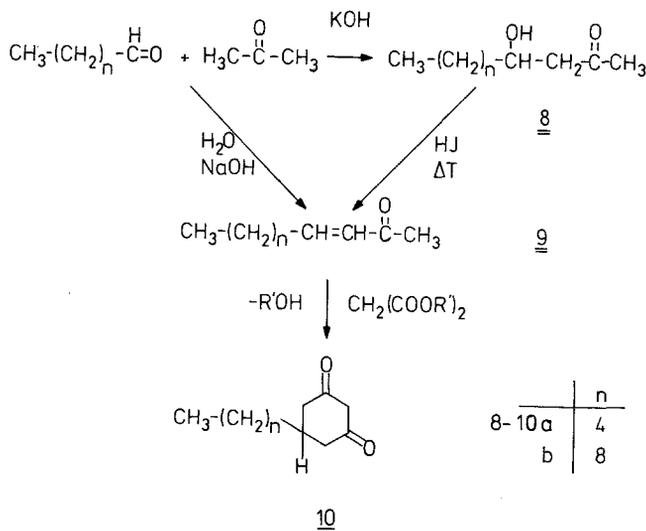


	X
6 a	OCH <sub>3</sub>
b	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
c	O-i-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>
d	

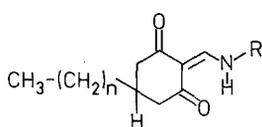


	R
7 a	H
b	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>
c	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
d	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-i-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>

Die Eigenschaften dieser Liganden kamen den geforderten schon recht nahe, vor allem die vom Dimedon abgeleiteten **7 a–d** waren in unpolaren Lösungsmitteln recht gut löslich. Eine weitere Verbesserung konnte durch die Einführung längerer Alkylgruppen am Cyclohexandion erreicht werden. Die hierfür benötigten Alkyl-cyclohexandione können durch Hydrierung der Alkylresorcine<sup>44</sup> bzw. nach folgendem Schema hergestellt werden<sup>44,45</sup>:



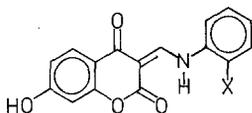
Ausgehend von den so erhaltenen 5-Alkyl-cyclohexan-1,3-dionen **10 a–b** wurden die Enaminoketone **11 a–c** synthetisiert, die bereits durchaus befriedigende Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Ob auf diesem Wege brauchbare Carrier für die Flüssigmembranpermeation erhalten werden können, sollen weitere Untersuchungen zeigen<sup>46</sup>.



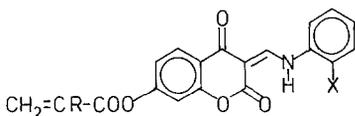
	n	R
11 a	8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

### Einbau von Liganden in Polymere

Da durch Variation der Aminkomponente ein breiteres Spektrum von Liganden erhalten werden kann, wurde für den Einbau in Polymere als einfachster Weg die Einführung einer polymerisierbaren Gruppe an der CH-aciden Komponente angestrebt. Dazu gingen wir vom 4,7-Dihydroxycumarin aus, das aus Resorcin und Cyanessigsäure leicht zugänglich ist<sup>47</sup> und in der Dreikomponentenkondensation die Liganden **12 a–d** liefert. Anschließende Umsetzung mit (Meth)acrylsäurechlorid<sup>48</sup> führt zu den polymerisierbaren Liganden **13 a–d**.



	X
12 a	H
b	OCH <sub>3</sub>
c	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
d	SCH <sub>3</sub>



	X	R
13a	H	H
b	OCH <sub>3</sub>	H
c	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
d	SCH <sub>3</sub>	H

Bei der Copolymerisation von **13 a** mit Styrol (in Tetrahydrofuran bei 60 °C, *AIBN*) werden beide Monomeren mit vergleichbarer Geschwindigkeit eingebaut, wie durch Gelchromatographie (an PL Microgel 500

$-10^3 \text{ \AA}$  in *THF*) mit photometrischer Detektion bei den jeweiligen Absorptionsmaxima gezeigt werden konnte<sup>49</sup>. Ob sich auf diesem Wege brauchbare Ionenaustauscher herstellen lassen, werden weitere Untersuchungen zeigen.

### Dank

Besonderer Dank der Autoren gilt dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts Nr. P 3652.

### Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem *Tottoli*-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Carlo Erba-Elementaranalysator Mod. 1106 durchgeführt. IR-Spektren (in KBr) wurden auf einem Perkin-Elmer 421 bzw. 298 aufgenommen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (mit *TMS* als innerem Standard) auf einem Varian EM 360 bzw. auf einem Varian XL 200, Massenspektren auf einem AEI MS 20 (bei 70 eV).

#### 3-(2-Methoxy-anilino-methylen)-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-2,4-dion (**1 d**)

9,2 g (60 mmol) 4-Hydroxycarbostyryl, 7,38 g (60 mmol) *o*-Anisidin und 13,4 g (90 mmol) Triethoxymethan werden 90 min auf 160 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit Ethanol versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet. Kristallisation aus *DMF* liefert farblose Nadeln vom Schmp. 285°. Ausb. 10,0 g, d. s. 59% d. Th.

$C_{17}H_{14}N_2O_3$  (294,3). Ber. C 69,38 H 4,79 N 9,52.  
Gef. C 69,66 H 4,74 N 9,31.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 280, 2 960, 1 655, 1 630, 1 605.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 4,28 (s, CH<sub>3</sub>), 7,13–7,53 (m, Aromat), 7,90–8,10 (d, CH), 10,3 (s, NH).

#### 3-(2-Ethoxy-anilino-methylen)-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-2,4-dion (**1 e**)

Analog zu **1 d** aus 9,2 g (60 mmol) 4-Hydroxycarbostyryl, 8,22 g (60 mmol) *o*-Phenetidin und 13,4 g (90 mmol) Triethoxymethan. Farblose Nadeln vom Schmp. 240 °C. Ausb. 17,6 g, d. s. 100% d. Th.

$C_{18}H_{16}N_2O_3$  (308,3). Ber. C 70,12 H 5,23 N 9,08.  
Gef. C 69,77 H 5,37 N 9,01.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 400, 2 900, 1 660, 1 610.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 1,33–1,61 (t, CH<sub>3</sub>), 4,0–4,4 (q, CH<sub>2</sub>), 7,0–8,5 (m, Aromat), 8,66–8,88 (d, CH), 10,58–10,71 (d, NH).

#### 3-(2-Ethoxy-anilino-methylen)-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyridin-2,4-dion (**2 b**)

5,0 g (40 mmol) 4-Hydroxy-6-methyl-2-pyridon, 5,96 (40 mmol) Triethoxymethan und 5,48 g (40 mmol) *o*-Phenetidin werden in 30 ml Ethylglykol und 1 ml

Eisessig 45 min bei 100 °C gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen: Gelbe Nadeln vom Schmp. 250 °C. Ausb. 6,2 g, d. s. 57% d. Th.

$C_{15}H_{16}N_2O_3$  (272,3). Ber. C 66,16 H 5,92 N 10,29.  
Gef. C 66,30 H 5,80 N 10,46.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 300, 2 950, 1 680, 1 645, 1 610.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 1,25–1,56 (t, CH<sub>3</sub>), 2,03 (s, CH<sub>3</sub>), 3,9–4,33 (q, CH<sub>2</sub>), 5,4 (s, CH), 6,9–7,7 (m, Aromat), 8,38–8,60 (d, CH), 10,18 (s, NH), 13,7–14,08 (d, NH).

### 3-(2-Methoxy-anilino-methylen)-2,4-chromandion (**3d**)

10,0 g (61,73 mmol) 4-Hydroxycumarin, 7,87 g (63,90 mmol) *o*-Anisidin und 10,0 g Triethoxymethan (67,48 mmol) werden in 50 ml Ethylglykol und 1 ml Eisessig 1 Stunde bei 60 °C gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Ethanol digeriert und abgesaugt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 210–213 °C, Ausb. 15,0 g, d. s. 82% d. Th.

$C_{17}H_{13}NO_4$  (295,3). Ber. C 69,14 H 4,43 N 4,74.  
Gef. C 69,20 H 4,38 N 4,78.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 300, 2 920, 1 700, 1 625.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 3,9 (s, CH<sub>3</sub>), 6,9–8,0 (m, Aromat und CH), 13,16–13,55 (d, NH).

### 3-(2-Ethoxy-anilino-methylen)-2,4-chromandion (**3e**)

Analog zu **3d** aus 8,1 g (50 mmol) 4-Hydroxycumarin, 6,85 g (50 mmol) *o*-Phenetidin und 10,0 g (67,5 mmol) Triethoxymethan. Gelbe Nadeln vom Schmp. 183 °C. Ausb. 11,0 g, d. s. 74% d. Th.

$C_{17}H_{15}NO_4$  (297,3). Ber. C 68,68 H 5,08 N 4,71.  
Gef. C 68,96 H 4,83 N 4,68.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 350, 2 940, 1 710, 1 630, 1 615.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 1,35–1,5 (t, CH<sub>3</sub>), 4,0–4,3 (q, CH<sub>2</sub>), 7,0–8,0 (m, Aromat und CH), 8,65–9,00 (d, NH).

### 3-(2-Methoxy-anilino-methylen)-6-methyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2,4-dion (**4b**)

10,08 g (80 mmol) 4-Hydroxy-6-methyl-2-pyron, 14,8 g (100 mmol) Triethoxymethan und 9,84 g (80 mmol) *o*-Anisidin werden in 50 ml Ethylglykol und 1 ml Eisessig 15 min bei 60 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus *DMF* umkristallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmp. 185 °C, Ausb. 16,4 g, d. s. 79% d. Th.

$C_{14}H_{13}NO_4$  (259,3). Ber. C 64,86 H 5,05 N 5,40.  
Gef. C 64,88 H 5,04 N 5,70.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 320, 2 900, 1 710, 1 655, 1 610.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO-d*<sub>6</sub>): 2,16 (s, CH<sub>3</sub>), 3,91 (s, CH<sub>3</sub>), 5,78 (s, CH<sub>3</sub>), 6,9–7,2 (m, Aromat-3 H), 7,55–7,75 (m, Aromat-1 H), 8,43–8,65 (d, CH), 13,2–13,6 (d, NH).

*3-(Ethoxy-anilino-methylen)-6-methyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2,4-dion (4c)*

Analog zu **4b** aus 6,0 g (47,6 mmol) 4-Hydroxy-6-methyl-2-pyron, 10,0 g (67,6 mmol) Triethoxymethan und 6,52 g (47,6 mmol) *o*-Phenetidin. Gelbe Nadeln vom Schmp. 180 °C. Ausb. 10,0 g, d. s. 46% d. Th.

$C_{15}H_{15}NO_4$  (273,3). Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,12.  
Gef. C 65,78 H 5,63 N 5,38.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 300, 2 900, 1 710, 1 650, 1 615.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $DMSO-d_6$ ): 1,25–1,58 (t,  $CH_3$ ), 2,15 (s,  $CH_3$ ), 3,93–4,36 (q,  $CH_2$ ), 5,76 (s, CH), 7,0–7,8 (m, Aromat), 8,41–8,63 (d, CH), 13,2–13,65 (d, NH).

*2-(2-Carbomethoxy-anilino-methylen)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (5e)*

Zu 2,8 g (20 mmol) Dimedon in 10 ml Methanol wird eine Lösung von 3,0 g (20 mmol) Anthranilsäuremethylester und 3,0 g (20 mmol) Triethoxymethan in 10 ml Methanol und 0,1 ml Eisessig zugegeben, dann wird einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kristallbrei abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 173 °C, Ausb. 1,8 g, d. s. 30% d. Th.

$C_{17}H_{19}NO_4$  (301,3). Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65.  
Gef. C 67,80 H 6,54 N 4,60.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 000, 1 705, 1 675, 1 610.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,10 (s,  $CH_3$ ), 2,4–2,6 (d,  $CH_2$ ), 4,1 (s,  $CH_3$ ), 7,2–7,8 (m, Aromat), 8,6–8,8 (d, CH).

*2-(2-Benzoyl-anilino-methylen)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (5f)*

Zu 2,8 g Dimedon (20 mmol) in 20 ml 2-Propanol werden 4,0 g (20 mmol) 2-Aminobenzophenon und 3,0 g (20 mmol) Triethoxymethan in 30 ml 2-Propanol und 0,1 ml Eisessig zugegeben und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kristallbrei abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet: Blaßgelbe Prismen vom Schmp. 159 °C, Ausb. 3,2 g, d. s. 81% d. Th.

$C_{22}H_{21}NO_3$  (347,4). Ber. C 76,06 H 6,09 N 4,03.  
Gef. C 75,89 H 6,02 N 4,18.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 000, 1 675, 1 645, 1 610, 1 545.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,10 (s,  $CH_3$ ), 2,4–2,5 (d,  $CH_2$ ), 7,0–8,0 (m, Aromat), 10,1–10,2 (d, CH), 12,5–13,0 (m, NH).

*3-(3-Methoxypropylamino)-methylen-chroman-2,4-dion (6a)*

Zu 10,0 g (37,7 mmol) **3a** in 50–80 ml absolutem *DMF* werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80 °C unter gutem Rühren 3,35 g (37,7 mmol) 3-Methoxypropylamin zugegeben, worauf eine klare Lösung eintritt. Nach Entfernen der Heizung wird noch 40 min gerührt, dann gießt man die hellorange Lösung in etwa 300 ml Eiswasser. Nach einigen Stunden im Kühlschrank hat sich ein Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Umkristallisation aus Wasser liefert 7,5 g (= 76% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 117–118 °C.

$C_{14}H_{15}NO_4$  (261,3). Ber. C 64,34 H 5,80 N 5,35.  
Gef. C 64,37 H 5,76 N 5,33.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 280, 1 730, 1 705, 1 655, 1 620, 1 590.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,95 (q,  $\text{CH}_2$ , 2 H), 3,43 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3 H), 3,40–3,80 (m,  $\text{N-CH}_2-$ ,  $\text{O-CH}_2-$ , 4 H), 7,21–8,21 (m, Aromat, 4 H), 8,44 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ), und 8,58 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ), insgesamt 1 H,  $-\text{NH}-$  nicht sichtbar.

*3-(3-N,N-Dimethylamino-propylamino)-methylen-chroman-2,4-dion (6b)*

Analog zu **6b** aus 10,0 g (37,7 mmol) **3a** und 3,9 g (37,7 mmol) 3-N,N-Dimethylaminopropylamin. Nach Beendigung der Reaktion wird das DMF am Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende orange Öl mit 100 ml Cyclohexan angerieben und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wird der Niederschlag abgesaugt, sechsmal mit wenig Cyclohexan gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 105 °C, Ausb. 9,3 g, d. s. 90% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  (274,4). Ber. C 65,67 H 6,63 N 10,20.  
Gef. C 65,23 H 6,67 N 10,05.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 275, 1 730, 1 705, 1 640, 1 620, 1 580.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ ): 1,87 (quin,  $-\text{CH}_2-$ , 2 H), 2,27 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6 H), 2,20–2,60 (m,  $-\text{CH}_2-\text{NCH}_3$ , 2 H), 3,67 (q,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ , 2 H), 7,15–8,25 (m, Aromat, 4 H), 8,45 (d,  $=\text{CH}-$ ) und 8,57 (d,  $=\text{CH}-$ ), insgesamt 1 H, 10,83 (s, breit,  $-\text{NH}-$ ) und 11,97 (s, breit,  $-\text{NH}-$ ), insgesamt 1 H.

*3-(3-Isononyloxy-propylamino)-methylen-chroman-2,4-dion (6c)*

Analog zu **6b** aus 5,0 g (18,9 mmol) **3a** und 3,8 g (18,9 mmol) Isononyloxypropylamin. Das nach dem Abdestillieren des Dimethylformamids zurückbleibende gelbe Öl wird in 50 ml Ligroin aufgenommen und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wird zweimal mit je 50 ml 1-N HCl geschüttelt, dann wird das Ligroin abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet. Umkristallisation beider Fraktionen aus Benzin (Kp. 70–80 °C) liefert 5,2 g (= 71% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 77 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_4$  (375,6). Ber. C 70,36 H 8,86 N 3,73.  
Gef. C 70,75 H 8,41 N 3,73.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 200, 2 950, 2 860, 1 710, 1 690, 1 630, 1 605, 1 574.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ ): 0,50–2,00 (m,  $\text{CH}_2$ , ca. 17 H), 3,40–3,90 (m,  $-\text{OCH}_2-$  und  $-\text{NCH}_2-$ , 6 H), 7,10–8,20 (m, Aromat, 4 H), 8,39 und 8,53 (d,  $=\text{CH}-$ , 1 H).

*3-[3-(4-Morpholinyl)-propylamino]-methylen-chroman-2,4-dion (6d)*

Analog zu **6b** aus 10,0 g (37,7 mmol) **3a** und 5,5 g (38,0 mmol) 4-(3-Aminopropyl)-morpholin. Nach dem Abdestillieren des Dimethylformamids wird der Rückstand mit 50 ml Cyclohexan digeriert, abgesaugt, mit wenig Cyclohexan gewaschen und aus Toluol-Cyclohexan umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 119 °C, Ausb. 10,7 g (90% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (316,4). Ber. C 64,52 H 6,37 N 8,84.  
Gef. C 64,70 H 6,42 N 8,80.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 270, 1 730, 1 710, 1 655, 1 620, 1 590.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ ): 1,83 (Quin,  $-\text{CH}_2-$ , 2 H), 2,39 (t,  $-\text{NCH}_2-$ , 6 H), 3,65 (t,  $-\text{O-CH}_2-$ , 4 H), 7,23–8,08 (m, Aromat, 4 H), 8,54 und 8,66 (d,  $=\text{CH}-$ , 1 H), 10,35 und 11,73 (breit,  $-\text{NH}-$ , 1 H).

*2-Aminomethylen-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (7a)*

In eine Lösung von 5,0 g (20,5 mmol) **5a** in 40 ml absolutem *DMF* wird bei 100 °C ca. 60 min lang Ammoniak eingeleitet, wobei der Verlauf der Reaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden kann (Kieselgel, Toluol/Aceton 1 : 1). Dann wird auf -20 °C abgekühlt, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 126–127 °C; Ausb. 2,2 g (65% d. Th.).

$C_9H_{13}NO_2$  (167,2). Ber. C 64,64 H 7,84 N 8,38.  
Gef. C 65,19 H 7,96 N 8,39.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 300, 3 120, 2 960, 1 650, 1 580, 1 550.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,06 (s,  $-C-CH_3$ , 6 H), 2,36 und 2,40 (s, Cyclohexyl- $CH_2-$ , 4 H), 8,24 (doppeltes Dublett,  $J_a = 16$  Hz-Kopplung mit  $NH_a$ ;  $J_b = 8$  Hz-Kopplung mit  $NH_b$ , zus. 1 H), 7,69 (breit,  $=C-NH_b$ , 1 H), 10,45 (breit,  $=C-NH_a$ , 1 H). (Zuordnung durch Entkopplungsexperimente).

*2-(3-Methoxypropylamino)-methylen-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (7b)*

2,0 g (8,2 mmol) **5a** und 0,74 g (8,2 mmol) 3-Methoxypropylamin werden in 15 ml absolutem *DMF* bei 80 °C unter Feuchtigkeitsausschluß 30 min gerührt, dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das zurückbleibende Öl in 20 ml Methanol aufgenommen. Der beim Abkühlen auf -20 °C ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Petrolether (Kp. 40–60 °C) gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 139 °C, Ausb. 1,4 g, d. s. 71% d. Th.

$C_{13}H_{21}NO_3$  (239,4). Ber. C 65,22 H 8,85 N 5,84.  
Gef. C 65,19 H 8,87 N 5,79.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 240, 2 990, 2 960, 1 675, 1 600, 1 590.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,10 (s,  $-C-CH_3$ , 6 H), 1,90 (quin,  $-C-CH_2-$ , 2 H), 2,38 (s, Cyclohexyl- $CH_2-$ , 4 H), 3,40 (s,  $-O-CH_3$ , 3 H), 3,31–3,70 (m,  $-N-CH_2-$  und  $-O-CH_2-$ , 4 H), 8,12 (d,  $=CH-$ , 1 H), 11,18 (breit,  $-NH-$ , 1 H).

*2-[3-(N,N-Dimethylamino)-propylamino]-methylen-1,3-cyclohexandion (7c)*

Analog zu **7b** aus 4,0 g (16,0 mmol) **5a** und 1,8 g (16,0 mmol) 3-*N,N*-Dimethylaminopropylamin in 15 ml absolutem *DMF*. Umkristallisation aus Cyclohexan liefert 3,1 g (75% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 116 °C.

$C_{14}H_{24}N_2O_2$  (252,4). Ber. C 66,62 H 9,60 N 11,10.  
Gef. C 66,76 H 9,37 N 10,99.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 250, 3 000, 1 680, 1 610, 1 595.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,08 (s,  $-C-CH_3$ , 6 H), 1,90 (q,  $-C-CH_2-$ , 2 H), 2,25 (s,  $-N-CH_3$ , 6 H), 2,38 (s, Cyclohexyl- $CH_2-$ , 4 H), 3,53 (q,  $=C-N-CH_2$ , 2 H), 8,11 (d,  $=CH-$ , 1 H), 11,20 (breit,  $=C-NH-$ , 1 H).

*2-(3-Isononyloxy-propylamino)-methylen-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (7d)*

Analog zu **7b** aus 6,0 g (24,7 mmol) **5a** und 5,97 g (24,7 mmol) Isononyloxypropylamin in 20 ml absolutem *DMF*. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird mit 50 ml Petrolether versetzt, zweimal mit je 25 ml 0,1 *N* HCl ausgeschüttelt und mit dest. Wasser neutral gewaschen.

Dann wird der Petrolether abdestilliert, der Rückstand über Phosphorpentoxid getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 98 °C, Ausb. 6,4 g, d. s. 74% d. Th.

$C_{21}H_{37}NO_3$  (351,6). Ber. C 71,74 H 10,63 N 3,99.  
Gef. C 71,89 H 10,75 N 3,92.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 200, 2 950, 2 860, 1 665, 1 580.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 0,80 (s,  $-CH_2-$ ), 1,07 (s, Cyclohexyl- $CH_3$ , 6 H), 1,0–2,0 (m, Alkyl), 2,35 (s, Cyclohexyl- $CH_2-$ , 4 H), 3,48–3,55 (m,  $-O-CH_2-$  und  $-N-CH_2-$ , 6 H), 8,07 (d,  $=CH-$ , 1 H).

#### 4-Hydroxy-tridecan-2-on (**8b**)

Zu 113 g (1,9 mol) trockenem Aceton werden 1,0 g (0,02 mol) KOH in 6,6 ml Methanol zugegeben und dann bei 10–16 °C 100 g (0,6 mol) Decanal in 70 ml absolutem Diethylether unter Rühren zuge tropft, wofür etwa 6 h benötigt werden. Dann wird noch 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 0,88 ml Eisessig neutralisiert und der Ether bzw. nicht umgesetztes Aceton abdestilliert. Der hierbei auftretende gelbe Niederschlag wird mit 200 ml Ligroin versetzt und 60 °C erwärmt. Aus der so erhaltenen Lösung fallen nach ca. 12 h im Kühlschrank 120 g (87% d. Th.) an Rohprodukt aus, das ohne weitere Reinigung zu **9b** weiterverarbeitet werden kann. Zur Analyse wird aus Benzin (Kp. 70–80 °C) umkristallisiert: Schmp. 96 °C.

$C_{13}H_{26}O_2$  (214,4). Ber. C 74,58 H 12,25.  
Gef. C 74,48 H 12,17.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 400, 2 950, 2 920, 2 850, 1 700.

#### 3-Tridecen-2-on (**9b**)

##### a) Durch saure Dehydratisierung von **8b**:

40,0 g 187 mmol **8b** und 0,4 g (2 mmol) Jod werden in einer Destillationsapparatur im Wasserstrahlvakuum auf ca. 150 °C (Ölbadtemperatur 160 °C) erhitzt. Das Destillat wird mit Natriumsulfat getrocknet und unter Zusatz von etwas Hydrochinon redestilliert, wobei die bei 17 mbar zwischen 135 und 140 °C übergehende Fraktion zu **10b** weiterverarbeitet wird. Ausb. 30,0 g (64% d. Th.), Brechungsindex:  $n_D^{21} = 1,4460$ .

##### b) Aus Decanal und Aceton in wäßriger NaOH:

100 g (0,6 mol) Decanal, 350 ml Wasser, 110 ml 10%ige wäßrige Natronlauge und 115 g (1,9 mol) Aceton werden bei Raumtemperatur 24 h kräftig gerührt, dann wird die organische Phase abgetrennt, mit 2%iger HCl und dest. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei ca. 1 mbar über eine Füllkörperkolonne destilliert:  $K_p^1 = 85 - 90$  °C,  $n_D^{21} = 1,4460$ , Ausb. 61,0 g, d. s. 49% d. Th.

#### 5-n-Nonyl-1,3-cyclohexandion (**10b**)

Analog zu der Synthese des Dimedons werden zu einer Lösung von 8,09 g (0,35 mol) Natrium in 160 ml absolutem Ethanol bei Raumtemperatur innerhalb von 0,5 h 53,5 ml (0,35 mol) Malonsäurediethylester und anschließend 68,5 g (0,33 mol) 3-Tridecen-2-on zuge tropft und 2 h unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Nach Zugabe von

43,9 g (0,78 mol) KOH in 200 ml Wasser wird weitere 6 h zum Sieden erhitzt und schließlich die braune Lösung mit konzentrierter HCl auf  $p_H = 6$  gebracht ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung), weitere 30 min unter ständiger Kontrolle des  $p_H$ -Wertes am Sieden gehalten und nach dem Abkühlen auf ca. 1,5 l Eiswasser gegossen. Nach Zugabe von 200 ml Ligroin wird langsam mit verdünnter HCl bis  $p_H = 3$  angesäuert, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, auf ca. 80 ml eingengt und in den Kühlschrank gestellt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp.  $78^\circ\text{C}$ . Ausb. 30–40 g (37–50% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (238,4). Ber. C 75,57 H 11,01.  
Gef. C 75,71 H 11,16.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2910, 2840, 2500, 1900, 1605, 1500.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 0,9–2,8 (m, 16 H), 3,38 (s, Protonen der Ketoform), 5,46 (s, Proton der Enolform), 8,51 (s, –OH der Enolform).

#### 2-Anilinomethylen-5-n-nonyl-1,3-cyclohexandion (**11 a**)

8,3 g (35,0 mmol) **10 b** in 15 ml Ethanol werden bei  $80^\circ\text{C}$  mit einer heißen Mischung von 3,24 g (35,0 mmol) Anilin und 15 ml Triethoxymethan (90,2 mmol) versetzt und 30 min bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Orthoesters wird das zurückbleibende Öl mit 40 ml Petrolether versetzt und auf ca.  $4^\circ\text{C}$  gekühlt. Der hierbei ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus Petrolether (Kp.  $40$ – $60^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp.  $77$ – $78^\circ\text{C}$ , Ausb. 7,6 g (64% d. Th.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$  (431,6). Ber. C 77,35 H 9,17 N 4,10.  
Gef. C 77,21 H 9,25 N 4,02.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2920, 2840, 1670, 1590, 1560.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ ): 0,85–2,7 (m, 24 H), 7,27 (m, Aromat, 5 H), 8,56 (d, =CH–, 1 H).

#### 2-Anilinomethylen-5-n-pentyl-1,3-cyclohexandion (**11 b**)

Analog zu **11 a** aus 27,2 g (0,15 mol) **10 a**<sup>44</sup>, 13,8 g (0,15 mol) Anilin und 24,0 g (0,16 mol) Triethoxymethan in 150 ml Ligroin (Kp.  $100$ – $120^\circ\text{C}$ ). Nach 20 min Rühren bei  $90^\circ\text{C}$  wird auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt, abgesaugt und aus ca. 100 ml Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp.  $76$ – $78^\circ\text{C}$ , Ausb. 32,4 g (76% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (285,4). Ber. C 75,74 H 8,14 N 4,90.  
Gef. C 75,84 H 8,01 N 4,81.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3250, 3190, 2950, 2920, 2850, 1670, 1605, 1590, 1570, 1530.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm, in  $\text{CDCl}_3$ ): 0,9–2,8 (m, 16 H), 7,30 (m, Aromat, 5 H), 8,60 (d, =CH–, 1 H).

#### 2-(3-N,N-Dimethylamino-propylamino)-methylen-5-n-pentyl-1,3-cyclohexandion (**11 c**)

3,0 g (11,4 mmol) **11 b** in 15 ml absolutem DMF werden unter Rühren bei  $80^\circ\text{C}$  mit 1,17 g (11,4 mmol) N,N-Dimethylaminopropylamin versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit Petrolether angerieben. Der beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  ausfallende

Niederschlag wird aus 25 ml Benzin (Kp. 60–80 °C) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 105 °C, Ausb. 1,9 g (62% d. Th.).

$C_{17}H_{30}N_2O_2$  (294,5). Ber. C 69,30 H 10,29 N 9,51.  
Gef. C 69,18 H 10,21 N 9,32.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 200, 2 920, 2 850, 1 665, 1 600, 1 580.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 0,9–2,5 (m, 26 H), 3,45 (t,  $-N-CH_2-$ , 2 H), 8,12 (d,  $=CH-$ , 1 H).

*7-Hydroxy-3-(2-methoxyanilino)-methylen-chroman-2,4-dion (12b)*

Zu 5,5 g (30,9 mmol) 4,7-Dihydroxycumarin in 10 ml *DMF*/Eisessig (1:1) wird bei 80 °C unter gutem Rühren eine heiße Mischung von 3,8 g (30,9 mmol) *o*-Anisidin und 20 ml (120,4 mmol) Triethoxymethan zugegeben, dann wird noch etwa 30 min bei derselben Temperatur gerührt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit kaltem Ethanol nachgewaschen. Umkristallisation aus *DMF*-Wasser ergibt 5,7 g (60% d. Th.) gelbgrüner Nadeln vom Schmp. 285 °C.

$C_{17}H_{13}NO_5$  (311,3). Ber. C 65,61 H 4,18 N 4,50.  
Gef. C 65,34 H 4,07 N 4,37.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 200, 1 705, 1 640, 1 630, 1 605.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO- $d_6$* ): 3,96 (s,  $-OCH_3$ , 3 H), 6,55–7,88 (m, Aromat, 7 H), 8,80 und 8,89 (d,  $=CH-$ , 1 H), 10,64 (s,  $-OH$ , 1 H), 13,60 (d,  $-NH-$ , 1 H).

*7-Hydroxy-3-(2-ethoxyanilino)-methylen-chroman-2,4-dion (12c)*

Analog zu **12b** aus 4,0 g (22 mmol) 4,7-Dihydroxycumarin in etwa 10 ml *DMF*/Eisessig (1:1), 3,1 g (22 mmol) *o*-Phenetidin und 16 ml (96 mmol) Triethoxymethan. Umkristallisation aus *DMF*-Wasser ergibt 6,5 g (86% d. Th.) gelber Nadeln vom Schmp. 248 °C.

$C_{18}H_{15}NO_5$  (325,3). Ber. C 66,44 H 4,66 N 4,30.  
Gef. C 66,37 H 4,62 N 4,32.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 180, 1 695, 1 640, 1 625, 1 600.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO- $d_6$* ): 1,47 (t,  $-CH_3$ , 3 H), 4,20 (q,  $-O-CH_2-$ , 2 H), 6,64–7,90 (m, Aromat, 7 H), 8,82 und 8,93 (d,  $=CH-$ , 1 H), 10,66 (s,  $-OH$ , 1 H), 11,08 und 13,66 (d,  $-NH-$ , 1 H).

*7-Hydroxy-3-(2-methylmercapto-anilino)-methylen-chroman-2,4-dion (12d)*

Analog zu **12b** aus 3,2 g (17,9 mmol) 4,7-Dihydroxycumarin, 2,5 g (17,9 mmol) 2-Methylmercaptoanilin und 10 ml (60,2 mmol) Triethoxymethan in 8 ml *DMF*/Eisessig (1:1). Umkristallisation aus *DMF*-Wasser liefert 3,5 g (60% d. Th.) gelbgrüner Nadeln vom Schmp. 268 °C.

$C_{17}H_{13}NO_4S$  (327,2). Ber. C 62,39 H 3,98 N 4,27 S 9,80.  
Gef. C 62,62 H 4,01 N 4,31 S 9,79.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 160, 1 705, 1 645, 1 615, 1 590, 1 565.

$^1H$ -NMR (ppm, in *DMSO- $d_6$* ): 6,57–7,91 (m, Aromat, 7 H), 8,83 und 8,90 (d,  $=CH-$ , 1 H), 10,67 (s,  $-OH$ , 1 H), 13,72 (d,  $NH$ , 1 H).

*7-Acryloyloxy-3-anilinomethylen-chroman-2,4-dion (13a)*

Zu einer Lösung von 3,5 g (12,5 mmol) **12a** in 45 ml 5%iger NaOH werden unter Eiskühlung innerhalb von 15 min unter gutem Rühren 1,35 ml (15,5 mmol)

Acrylsäurechlorid zugetropft, dann wird noch weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt und mit kalter 2 N NaOH gewaschen. Umkristallisation aus Ethanol (unter Zusatz von Hydrochinon) liefert 1,2 g (29% d. Th.) gelber Nadeln vom Schmp. 178 °C.

$C_{19}H_{13}NO_5$  (335,3). Ber. C 68,00 H 3,93 N 4,18.  
Gef. C 67,83 H 4,02 N 3,92.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3 190, 1 750, 1 685, 1 655, 1 610, 1 575.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $DMSO-d_6$ ): 6,12–8,03 (m, Aromat,  $CH_2=CH-$ , 11 H), 8,77 und 8,87 (d,  $=CH-$ , 1 H).

*7-Acryloyloxy-3-(2-methoxyanilino)-methylen-chroman-2,4-dion (13b)*

Analog zu **13a** aus 5,7 g (18,4 mmol) **12b** in 60 ml 5%iger NaOH und 2 ml (21 mmol) Acrylsäurechlorid. Umkristallisation aus Ethanol (unter Zusatz von etwas Hydrochinon) ergibt 5 g (22% d. Th.) gelber Nadeln vom Schmp. 174 °C.

$C_{20}H_{15}NO_6$  (365,4). Ber. C 65,72 H 4,15 N 3,82.  
Gef. C 65,42 H 4,03 N 3,84.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1 750, 1 635, 1 625, 1 600.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 3,98 (s,  $-OCH_3$ , 3 H), 5,95–8,16 (m, Aromat und  $CH_2=CH-$ , 10 H), 8,84 (d,  $=CH-$ , 1 H).

*7-Methacryloyloxy-3-(2-ethoxyanilino)-methylen-chroman-2,4-dion (13c)*

Analog zu **13a** aus 5,0 g (15,4 mmol) **12c** in 55 ml 5%iger NaOH und 1,8 g (17,0 mmol) Methacrylsäurechlorid. Umkristallisation aus Ethanol (mit etwas Hydrochinon) ergibt 3,6 g (60% d. Th.) hellgelber Nadeln vom Schmp. 157 °C.

$C_{22}H_{19}NO_6$  (393,4). Ber. C 67,15 H 4,88 N 3,55.  
Gef. C 66,65 H 4,57 N 3,24.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1 755, 1 735, 1 630, 1 600.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $CDCl_3$ ): 1,60 (t,  $-CH_3$ , 3 H), 2,09 (s,  $-CH_3$ , 3 H), 4,22 (q,  $-O-CH_2-$ , sH), 5,79 (s,  $CH_2=$ , 1 H), 6,38 (s,  $CH_2=$ , 1 H), 6,85–8,20 (m, Aromat, 7 H), 8,88 und 9,04 (d,  $=CH-$ , 1 H), 13,70 (d,  $-NH-$ , 1 H).

*7-Acryloyloxy-3-(2-methylmercaptoanilino)-methylen-chroman-2,4-dion (13d)*

Analog zu **13a** aus 3,5 g (10,7 mmol) **12d** in 45 ml 5%iger NaOH und 1,0 ml (11 mmol) Acrylsäurechlorid. Umkristallisieren aus Butanol-1 ergibt 1,0 g (25% d. Th.) gelbbrauner Nadeln vom Schmp. 201 °C.

$C_{20}H_{15}NO_5S$  (381,5). Ber. C 62,98 H 3,98 N 3,66 S 8,40.  
Gef. C 62,03 H 3,89 N 3,20 S 6,50.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1 745, 1 725, 1 640, 1 623, 1 590.

$^1H$ -NMR (ppm, in  $DMSO-d_6$ ): 6,20–8,17 (m, Aromat,  $-SCH_3$ ,  $CH_2=CH$ , 13 H), 8,97 und 9,07 (d,  $=CH-$ , 1 H).

### Literatur

- <sup>1</sup> Ashbrook A. W., Coord. Chem. Revs. **16**, 285 (1975).
- <sup>2</sup> Woermann D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 1075 (1979).
- <sup>3</sup> Nakashio F., Kondo K., Separation Sci. Technol. **15**, 1171 (1980).
- <sup>4</sup> Kojima T., Miyauchi T., Ind. Eng. Chem. Fundam. **20**, 14 (1981).

- <sup>5</sup> Marr R., Barth H. J., Bouvier A., Ger. Chem. Eng. **4**, 209 (1981).
- <sup>6</sup> Warshawsky A., (Natl. Inst. Metallurgy, Johannesburg, S. A.) DOS 2 236 335 (1973).
- <sup>7</sup> Warshawsky A., Hydrometallurgy **2**, 197 (1976–1977).
- <sup>8</sup> Griesbach M., Lieser K. H., Angew. Makromol. Chem. **90**, 143 (1980).
- <sup>9</sup> Grote M., Kettrup A., Fresenius Z. Anal. Chem. **300**, 280 (1980).
- <sup>10</sup> Gruber H., Monatsh. Chem. **112**, 445 (1981).
- <sup>11</sup> Strathmann H., Separation Sci. Technol. **15**, 1135 (1980).
- <sup>12</sup> Geckeler K., Lange G., Eberhardt H., Bayer E., Pure Appl. Chem. **52**, 1883 (1980).
- <sup>13</sup> Staude E., Fette, Seifen, Anstrichmittel **81**, 75 (1979).
- <sup>14</sup> Witte E. G., Astheimer L., Schenk H.-J., Schwochau K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 1121 (1979).
- <sup>15</sup> Schwochau K., Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 563 (1979).
- <sup>16</sup> Tabushi I., Kobuke Y., Nishiya T., Nature **280**, 665 (1979).
- <sup>17</sup> Fischer H. J., Lieser K. H., Angew. Makromol. Chem. **112**, 1 (1983).
- <sup>18</sup> Berg E. W., Adams C. J., Newkome G. R., Anal. Chim. Acta **62**, 49 (1972).
- <sup>19</sup> Sievers R. E., Sadlowski J. E., Science **201**, 217 (1978).
- <sup>20</sup> Uhlemann E., Morgenstern R., Z. Chem. **17**, 405 (1977).
- <sup>21</sup> Kondo K., Kita K., Koida I., Irie I., Nakashio F., J. Chem. Eng. **12**, 203 (1979).
- <sup>22</sup> Brito H., Brito V., Springer J., Makromol. Chem. **178**, 2507 (1977).
- <sup>23</sup> Marmor S., Kidane G., Polym. Bull. (Berlin) **1**, 239 (1978).
- <sup>24</sup> Seshadri T., Kettrup A., Fresenius Z. Anal. Chem. **296**, 247 (1979).
- <sup>25</sup> Yeh H. C., Eichinger B. E., Andersen N. H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20**, 2575 (1977).
- <sup>26</sup> Djamali M. G., Lieser K. H., Angew. Makromol. Chem. **116**, 195 (1983).
- <sup>27</sup> Dabrowski J., Krówczyński A., Z. Naturforsch. **32b**, 62 (1977).
- <sup>28</sup> Wolfbeis O. S., Ziegler E., Z. Naturforsch. **32b**, 1077 (1977).
- <sup>29</sup> Claisen L., Fischer L., Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1138 (1888).
- <sup>30</sup> Benary E., Psille H., Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 828 (1924).
- <sup>31</sup> Benary E., Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2252 (1928).
- <sup>32</sup> Ziegler E., Maier H., Monatsh. Chem. **89**, 787 (1958).
- <sup>33</sup> Junek H., Remp W., Monatsh. Chem. **104**, 433 (1973).
- <sup>34</sup> Zacharias G., Wolfbeis O. S., Junek H., Monatsh. Chem. **105**, 1283 (1974).
- <sup>35</sup> Ollinger P., Wolfbeis O. S., Junek H., Monatsh. Chem. **106**, 963 (1975).
- <sup>36</sup> Wolfbeis O. S., Ziegler E., Z. Naturforsch. **31b**, 1519 (1976).
- <sup>37</sup> Henning H.-G., Thurner J.-U., Z. Chem. **18**, 256 (1978).
- <sup>38</sup> Wolfbeis O. S., Junek H., Z. Naturforsch. **34b**, 283 (1979).
- <sup>39</sup> Wolfbeis O. S., Monatsh. Chem. **112**, 369 (1981).
- <sup>40</sup> Uray G., Wolfbeis O. S., Monatsh. Chem. **112**, 627 (1981).
- <sup>41</sup> Wolfbeis O. S., Chem. Ber. **114**, 4371 (1981).
- <sup>42</sup> Trathnigg B., Heitz W., Angew. Makromol. Chem. **81**, 171 (1979).
- <sup>43</sup> Popitsch A., Golob K., Trathnigg B., in Vorbereitung.
- <sup>44</sup> Adams R., Baker B. R., Wearn R. B., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2204 (1940).
- <sup>45</sup> Kologrivova N. E., Belov V. N., J. Gen. Chem. (USSR) **28**, 1325 (1958).
- <sup>46</sup> Barth H. J., Golob K., Trathnigg B., in Vorbereitung.
- <sup>47</sup> Sonn A., Chem. Ber. **50**, 1292 (1917).
- <sup>48</sup> Patai S., Benton M., Reichmann M. E., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 845 (1952).
- <sup>49</sup> Trathnigg B., Golob K., in Vorbereitung.