

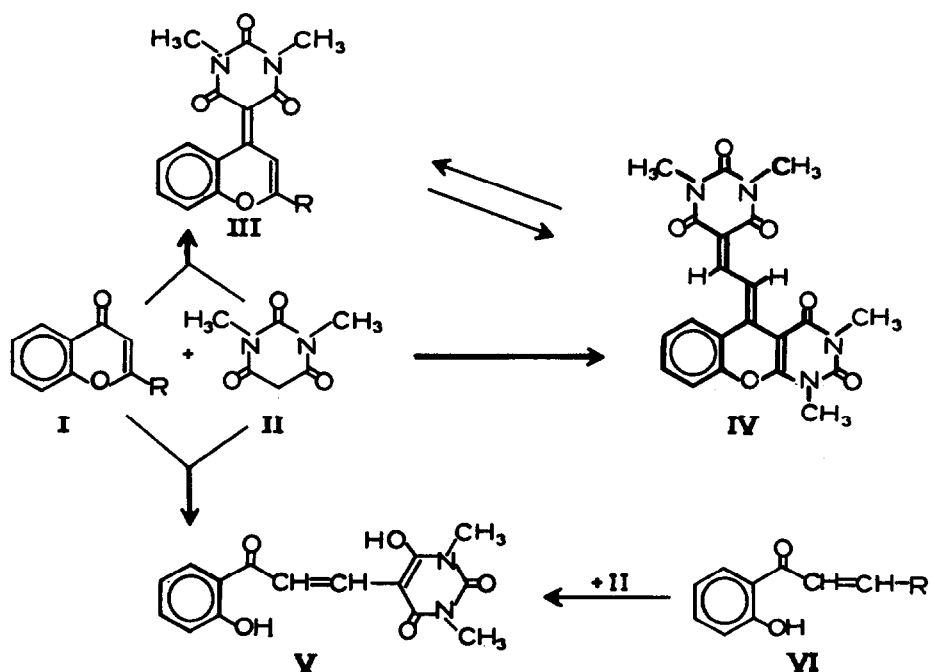
POLYMETHIN-OXONOLE AUS CHROMONEN¹⁾

F.Eiden und H.Fenner

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 19 July 1967)

Während 2-substituierte Chromone I, $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOC}_2\text{H}_5$, mit N,N'-Dimethylbarbitursäure (II) durch Erhitzen in Acetanhydrid zu orange- bis ziegelroten Polymethin-Oxonolen III, $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOC}_2\text{H}_5$ kondensieren,²⁾ setzt sich in 2-Stellung unsubstituiertes Chromon I, $R = \text{H}$, unter gleichen Bedingungen mit II zu einem roten Farbstoff mit der Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ um, dem wir die Formel IV zugeordnet haben.



Das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max.}} = 467 \text{ nm}$, in Essigsäure gemessen) ähnelt im Kurvenverlauf dem Spektrum des aus N,N'-Dimethylbarbitursäure und Malondialdehyd-tetraäthylacetal dargestellten Trimethin-Oxonols ³⁾ ($\lambda_{\text{max.}} = 498 \text{ nm}$, in Dioxan gemessen).

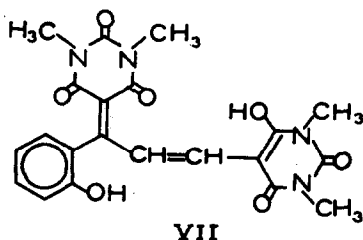
Im IR-Spektrum der Verbindung IV treten die Lactam-Carbonylbanden bei ähnlichen Wellenzahlen (1715 und 1660 cm^{-1}) auf wie im Spektrum des Bis-N,N'-dimethylbarbitursäure-trimethins.

Im NMR-Spektrum (in Trifluoressigsäure gemessen, TMS als Standard) findet man bei einer Gesamtzahl von 18 Protonen Signale für 9 N-Methyl-Protonen bei $\delta = 3,6 \text{ ppm}$ und für 3 N-Methyl-Protonen bei $\delta = 3,9 \text{ ppm}$. Die Signale der aromatischen und Vinyl-Protonen sind in einem Multipllett zwischen $\delta = 7,6$ und $8,2 \text{ ppm}$ angeordnet.

Das Massenspektrum mit den Massenzahlen 422 (Molekül-Ion) und 267 (Molekül-Ion - N,N'-Dimethylbarbitursäure) spricht ebenfalls für die angegebene Struktur.

Aus IV kann durch Erwärmen in alkoholischer Kalilauge unter Abspalten von II das Chromanyliden-Derivat III , R = H , dargestellt werden, das auch durch Verseifen und Decarboxylieren des Carbonsäureesters III , R = COOC_2H_5 , entsteht. Beim Erhitzen von III , R = H , mit II in Acetanhydrid entsteht ein Substanzgemisch, aus dem sich IV dünn-schichtchromatographisch nachweisen läßt.

Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Reaktionen VII als Zwischenprodukt auftritt:



Beim Erwärmen in Pyridin/Triäthylamin setzen sich I , R = H , und II unter Ringöffnung zum Hydroxyketon V um, das auch aus 2-Hydroxy-~~o~~-formyl-acetophenon VI , R = OH , oder dem Enamin VI , R = Piperidyl , und N,N'-Dimethylbarbitursäure entsteht.

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

-
- 1) Zugl. 16. Mitt. der Untersuchungen an 4-Pyronen; 15. Mitt.: F. Eiden und H. Haverland, Arch. Pharmaz. (im Druck); 14. Mitt.: F. Eiden und H. Haverland, Chem. Ber. (im Druck); 13. Mitt.: F. Eiden und I. Kochs, Planta Med. 15, 81 (1967)
 - 2) F. Eiden, Naturwissenschaften 47, 61 (1960); Arch. Pharmaz. 295, 127 (196?)
 - 3) Darst. analog der Vorschrift von:
R. C. Shepherd, J. chem. Soc. (London) 1964, 4410