

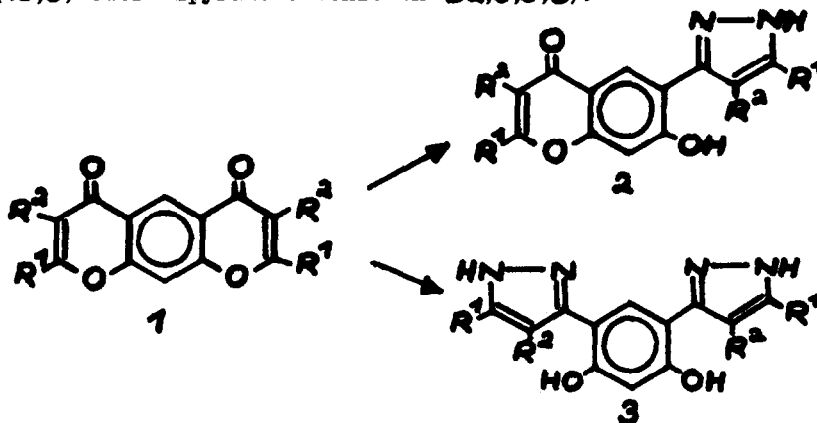
PYRAZOLO-CHROMONE, BENZO-DI- UND TRIPYRAZOLE AUS BENZO-DI- UND TRIPYRONEN¹

F.EIDEN und E.-A.SCHAUMBURG

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Received in Germany 8 March 1972; received in UK for publication 11 March 1972)

Die aus 4.6-Diacyl-resorcinen mit Hilfe der Kostanecki-Reaktion², durch Esterkondensation oder mit Formamidacetalen³ darstellbaren Benzo-dipyrone (**1a-d**) reagierten mit Hydrazin je nach Reaktionsbedingungen zu Pyrazolo-chromonen (**2a,c**) oder Dipyrazolo-benzolen (**3a,b,c,e**):



a: R¹ = R² = H

b: R¹ = H, R² = CH₃

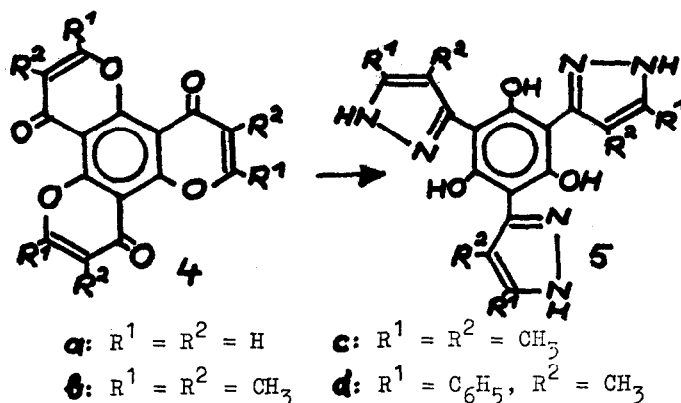
c: R¹ = R² = CH₃

d: R¹ = COOC₂H₅, R² = H

e: R¹ = COOC₂H₅ u. CONHNH₂, R² = H

f: R¹ = COOH, R² = H

2.4.6-Triacyl-phloroglucine ließen sich nach dem Kostanecki-Verfahren oder mit Amid-acetalen zu Benzo-tripyronen (**4a-d**) umsetzen; **4a** reagierte mit Hydrazin zum Tripyrazolo-benzol **5a**:



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimentelles

Benzo[1,2-b:5,4-b']dipyron(4)-Derivate(1):

- 1a:** Aus 4.6-Diacetyl-resorcin mit Dimethylformamid-dimethylacetal oder durch Verseifen von **1d** zu **1f** und Decarboxylierung durch Erhitzen. Farblose Kristalle; Schmp. 325°(Essigsäure). IR(KBr):1640/cm. NMR(CF₃COOD):6.85 ppm (d,2H, J=6Hz); 7.93(s,1H); 8.35(d,2H, J=6Hz); 9.35(s,1H).
- 1b:** Aus 4.6-Dipropionyl-resorcin mit Dimethylformamid-dimethylacetal. Farblose Kristalle; Schmp. 224°(Essigsäure). IR(KBr):1640/cm. NMR(CDCl₃):2.05 ppm (d,6H, J=1.5Hz); 7.36(s,1H); 7.76(d,2H, J=1.5Hz); 9.12(s,1H).
- 1d:** Aus 4.6-Diacetyl-resorcin und Oxalsäure-diäthylester entsteht mit Natriumalkoholat 6-Acetyl-7-hydroxy-chromon-2-carbonsäureäthylester, der nach erneuter Oxalester-Kondensation **1d** liefert. Farblose Kristalle; Schmp.233°(Äthanol). IR(KBr):1740,1660/cm. NMR(CDCl₃):1.46 ppm(t,6H); 4.52(q,4H); 7.12(s,2H); 7.78(s,1H); 9.02(s,1H).

6-Pyrazolo-(3)-7-hydroxy-chromon-Derivate(2):

- 2b:** Aus **1b** mit Hydrazin/Äthanol (10% Überschuss) in der Siedehitze. Farblose Kristalle; Schmp. 272°(Äthanol). IR(KBr):3400,3200,3100,1630/cm.

NMR(DMSO- d_6): 1.9 ppm(s, 3H); 2.26(s, 3H); 7.0(s, 1H); 7.73(s, 1H); 8.13(s, 1H); 8.20(s, 1H).

2c: Aus **1c**² mit Hydrazin/Äthanol (10% Überschuß) in der Siedehitze. Farblose Kristalle; Schmp. 360°(Äthanol). IR(KBr): 3200, 1630/cm. NMR(DMSO- d_6): 1.96 ppm(s, 3H); 2.16(s, 3H); 2.26(s, 3H); 2.4(s, 3H); 6.9(s, 1H); 8.1(s, 1H); 11.8(breit, 2H), verschwindet bei D₂O-Zusatz.

1.3-Dipyrzolo-(3)-4.6-dihydroxy-benzol-Derivate(3):

3a: Aus **1a** mit Hydrazin/Äthanol (10% Überschuß) in der Siedehitze. Schwachgelbe Kristalle; Schmp. 269°(Äthanol). IR(KBr): 3400, 3300, 1620/cm. NMR(DMSO- d_6): 6.5 ppm(s, 1H); 6.93(d, 2H, J=2Hz); 7.83(d, 2H, J=2Hz); 8.06(s, 1H); 10.8(breit, 2H) u. 12.5(breit, 2H), verschwinden bei D₂O-Zusatz.

3b: Aus **1b** mit Hydrazin/Wasser (80%) bei 110°. Farblose Kristalle; Schmp. 282°(Äthanol). IR(KBr): 3400, 3300, 3000, 1620/cm. NMR(DMSO- d_6): 2.3 ppm(s, 6H); 6.6(s, 1H); 7.65(s, 2H); 7.76(s, 1H); 11.6(breit, 4H), verschwindet bei D₂O-Zusatz.

3c: Aus **1c** mit Hydrazin/Wasser (80%) bei 110°. Farblose Kristalle; Schmp. 298°(Äthanol). IR(KBr): 3400, 3000, 1640, 1610/cm. NMR(DMSO- d_6): 2.16(s, 3H); 2.23(s, 3H); 6.50(s, 1H); 7.76(s, 1H); 11.7(breit, 4H), verschwindet bei D₂O-Zusatz.

3e: Aus **1d** mit Hydrazin/Wasser (80%) bei 110°. Farblose Nadeln; Schmp. 288-290°(Äthanol/Wasser). IR(KBr): 1720, 1710, 1620/cm. NMR(DMSO- d_6): 1.33 ppm(t, 3H); 4.33(q, 2H); 6.65(s, 1H); 7.16(s, 1H); 7.20(s, 1H); 8.03(s, 1H).

Benzo [1.2-b:3.4-b':5.6-b"]tripyron(4)-Derivate(4):

4a: Aus 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin mit Dimethylformamid-dimethylacetal. Farblose Kristalle; Schmp. > 360° (Subl. ab 330°). IR(KBr): 1650/cm. NMR(CF₃COOD): 6.9 ppm(d, 3H, J=6Hz); 8.3(d, 3H, J=6Hz).

4b: Aus 2.4.6-Tripropionyl-phloroglucin wie unter **4a** angegeben. Farblose Nadeln; Schmp. ~ 370° (Subl. ab 300°). IR(KBr): 2900-3100, 1640/cm.

NMR(CF₃COOD): 2.2 ppm(s, 9H); 8.2(s, 3H).

4c: Aus 2.4.6-Tripropionyl-phloroglucin durch Erhitzen mit Acetanhydrid/Natriumacetat. Farblose Kristalle; Schmp. 310° (Essigsäure). IR(KBr): 2900, 1660-1620/cm. NMR(CF₃COOD): 2.3 ppm(s, 9H); 2.8 ppm(s, 9H). MS: m/e 366 (M⁺).

4d: Aus 2.4.6-Tripropionyl-phloroglucin durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid/Natriumbenzoat. Farblose Kristalle; Schmp. > 360° (Essigsäure). IR(KBr): 3100-2900, 1630/cm. NMR(CF₃COOD): 2.5 ppm(s, 9H); 7.9 ppm(m, 15H).

1.3.5-Tripyrazolo-(3)-2.4.6-trihydroxy-benzol-Derivate(5):

5a: Aus **4a** mit Hydrazin/Wasser (80%) bei 110°. Schwach gelbe Kristalle; Schmp. > 360° (Essigsäure/Wasser). IR(KBr): 3400, 3100, 1610/cm. NMR(DMSO-d₆): 7.2 ppm(d, 3H, J=2Hz); 7.96(s, 3H, J=2Hz); 11 ppm(breit, 6H), verschwindet bei D₂O-Zusatz.

Die Elementaranalysen-Werte der beschriebenen Verbindungen stimmen mit den berechneten Werten überein.

Literatur

- 1 41.Mitt.über Untersuchungen an 4-Pyronen, 40.Mitt., F.Eiden und W.Löwe, Tetrahedron (im Druck).
- 2 G.Wittig, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 116 (1926); H.Cairns und R.Minschull, Brit. 1.230 087 v. 28.4.71, C.A. 1971, 35985a.
- 3 B.Föhlisch, Chem.Ber. 104, 348 (1971).