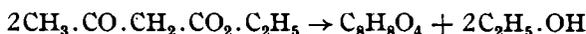


**431. F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz und E. Aron:
Zur Synthese der Dehydracetsäure aus Acetessigester.**

(Eingegangen am 22. September 1936.)

Die vor längerer Zeit von Arndt und Nachtwey¹⁾ mitgeteilte und in ihrem Chemismus diskutierte Methode zur Darstellung von Dehydracetsäure aus Acetessigester:



ist in der Zwischenzeit sowohl in Breslau wie auch anderwärts häufig angewandt worden. Dabei haben sich manchmal unerwartete Mißerfolge gezeigt. Es kam vor, daß der gewünschte Erfolg erst nach viel längerer Kochzeit als der früher angegebenen eintrat, oder daß sogar überhaupt keine wesentlichen Mengen Dehydracetsäure zu erhalten waren, während in anderen Fällen der Versuchsverlauf völlig der früheren Beschreibung entsprach.

Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wurden vor einigen Jahren gleichzeitig und unabhängig im Chemischen Universitäts-Institut in Breslau²⁾ und im Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigs-hafen a. Rh.³⁾ systematische Versuche durchgeführt, über die hier gemeinsam berichtet wird. Diese ergaben, daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten lediglich vom benützten Gefäßmaterial abhingen. Die Reaktion erfordert eine Katalysierung durch minimale Mengen Alkali. Bei den Versuchen von Arndt und Nachtwey und auch bei den meisten späteren war es das Glas des Reaktionsgefäßes, welches diese erforderliche geringe Alkali-Menge abgab, während sich später der Fortschritt der Geräteglas-Fabrikation für diesen Zweck ungünstig auswirkte. Am sichersten wird die erforderliche geringe alkalische Katalyse durch Zugabe von minimalen Mengen Natriumbicarbonat erreicht; auch Glaswolle, Borax, weiche Emaille und dergl. kann verwendet werden, wenn auch mit weniger günstigem Ergebnis.

Die zur Umwandlung des Acetessigesters unter Alkohol-Abspaltung erforderliche Kochzeit kann je nach der Menge des Alkali-Zusatzes mehr oder weniger stark herabgesetzt werden, doch sind dem insofern sehr enge Grenzen gesetzt, als das Alkali nicht nur die Dehydracetsäure-Bildung katalysiert, sondern auch eine unter Aceton-Bildung verlaufende Zersetzung des Acetessigesters⁴⁾. So erreicht man zwar z. B. die von Arndt und Nachtwey vorgeschriebene Abspaltung von 70 g Alkohol aus 300 g Acetessigester bei Zugabe von 0.05 g Natriumbicarbonat bereits nach 4 statt nach 8 Stdn. Kochen, doch erhält man dabei nur etwa 60% der theoretischen Ausbeute an Dehydracetsäure (auf verbrauchten Acetessigester berechnet) statt wie früher angegeben 80%. Bei Versuchen, bei denen es mehr auf Wirtschaftlichkeit als auf Schnelligkeit ankommt, tut man daher besser, die Alkali-Menge noch geringer zu halten (etwa 0.001% des Acetessigester-Gewichtes und weniger) und, wenn nach etwa 4 Stdn. ungefähr $\frac{1}{4}$ der theoretischen Alkohol-

¹⁾ F. Arndt u. P. Nachtwey, B. 57, 1489 [1924].

²⁾ Durch F. Arndt, H. Scholz u. E. Aron; vergl. E. Aron, Dissertat. [Breslau 1935] (Universität).

³⁾ Durch B. Eistert.

⁴⁾ Diese Nebenreaktion kann keine hydrolytische „Keton-Spaltung“ sein, weil es an dem erforderlichen Wasser fehlt. Das nach der Gleichung: $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ zu erwartende Äthylen fehlt in den entweichenden Gasen, wie im Versuchsteil angegeben; es findet sich in Form von Polymerisationsprodukten in den öligen Destillationsrückständen, welche die Dehydracetsäure begleiten.

Menge überdestilliert ist, den gesamten dann noch vorhandenen Acetessigester zunächst abzudestillieren und in einem neuen Ansatz zu verwenden. So wurden auch jetzt wieder Ausbeuten von 80—90% d. Th., auf verbrauchten Acetessigester berechnet, erhalten. Die so gewonnene rohe Dehydracetsäure ist nach dem Abpressen für viele Verwendungszwecke bereits rein genug; sie kann durch Auflösen in verd. Sodalösung, Aufkochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Säure leicht weiter gereinigt werden. Ganz rein und schneeweiß erhält man sie am besten durch Destillation im Vakuum und anschließendes Umkrystallisieren aus Alkohol, doch sind hierbei Verluste in Kauf zu nehmen.

Wie schon von Arndt und Nachtwey ausgeführt, besteht der Angelpunkt des Verfahrens darin, daß nur bei laufender Entfernung des abgespaltenen Alkohols aus dem Reaktionsgemisch die präparative Darstellung von Dehydracetsäure möglich ist, und demnach die Primär-Reaktion ein unter Alkohol-Abspaltung reversibel zu einem Gleichgewicht führender Vorgang sein muß. Dies konnten wir noch überzeugender dadurch beweisen, daß beim Erhitzen von Acetessigester im Einschlußrohr auf seinen Siedepunkt und darüber, auch bei Zugabe von Alkali, selbst nach langem Erhitzen praktisch keine Dehydracetsäure entstand. Auch an dem von Arndt und Nachtwey angegebenen *Chemismus* halten wir fest, d. h. das primäre, im eben erwähnten Gleichgewicht auftretende Kondensationsprodukt kann nicht die Dehydracetsäure selbst sein, sondern muß das aus zwei Mol. Acetessigester unter Abspaltung von nur einem Mol. Alkohol durch „Umesterung“ gebildete esterartige Produkt I sein; dieses geht dann unter nochmaliger Alkohol-Abspaltung irreversibel in Dehydracetsäure II über.

Diese zweite, irreversible Reaktion ist, wie man sieht, eine Claisen-Kondensation, und diese ist es, welche die alkalische Katalyse erfordert. Fehlt es an Alkali, so würde das Primärprodukt I zwar bis zu einer, wahrscheinlich nur sehr geringen Gleichgewichtsmenge entstehen, aber dem Gleichgewicht nicht unter Bildung von II entzogen werden, so daß es mit derjenigen Menge Alkohol, die beim bloßen Kochen des Acetessigesters jedenfalls dauernd im Gleichgewicht enthalten ist, wieder rückwärts reagiert.

Für unsere Auffassung brachte die Untersuchung der sog. thermischen Kondensation des Acetessigesters weitere Stützen. Nach Oppenheim und Precht⁵⁾ entsteht Dehydracetsäure auch beim Durchleiten von Acetessigester-Dämpfen durch eine mit Bimsstein gefüllte, nahezu auf dunkle Rotglut erhitzte eiserne Röhre. Hierbei erhält man jedoch schwankende, in jedem Falle mäßige Ausbeuten an verunreinigtem Produkt, und das Rohr verstopft sich nach kurzer Zeit durch Koks-Bildung. Es wurde nun die Einwirkung verschiedener anderer Materialien auf strömende Acetessigester-Dämpfe bei Temperaturen zwischen 300 und 600° untersucht. Dabei zeigte sich, daß Quarz, Aluminium, Kupfer und V2A-Stahl ohne Einfluß sind: Acetessigester besitzt also bei Ausschluß katalytischer Einflüsse eine bemerkenswerte thermische Beständigkeit. Eisen katalysiert den Zerfall in Aceton, Kohlendioxyd und andere, nicht untersuchte Gase und harzartige Produkte. Verwendet man unter Ausschluß von Eisen Füllkörper aus Glas oder Porzellan, am besten in Rohren aus dem gleichen Material, so entsteht ohne wesentliche Verluste in guter Ausbeute reine,

⁵⁾ A. Oppenheim u. H. Precht, B. 9, 324 [1876].

schneeweiße Dehydracetsäure, sofern man nicht höhere Temperaturen anwendet als etwa 400⁰; der Acetessigester wird dabei zu etwa 25% umgewandelt. Dieses Verfahren läßt sich längere Zeit hindurch kontinuierlich betreiben, ohne daß sich das Rohr verstopft. Diese Ergebnisse bestätigen unsere Ansicht, daß die Bildung der Dehydracetsäure aus Acetessigester auf einer durch Alkali bewirkten Claisen-Kondensation eines Vorproduktes beruht.

Die Einwirkung saurer Kondensationsmittel, z. B. von konz. Schwefelsäure, auf Acetessigester führt bekanntlich zu einem andersartigen Reaktionsverlauf. Dabei wird wohl zunächst ebenfalls das Vorprodukt I gebildet; aus diesem wird dann aber nicht Alkohol, sondern Wasser abgespalten, wobei der Ester der sog. Iso-dehydracetsäure (= 4.6-Dimethyl-cumalin-5-carbonsäure) III entsteht, welcher unter den Reaktionsbedingungen zur Säure selbst verseift wird⁶⁾.

Die Bildung von „Dehydro-Säuren“ aus β -Ketonsäure-Estern ist nicht auf den Acetessigester beschränkt. So fand man im Siederückstand von γ -Phenyl-acetessigester die „Dehydro-phenacetsäure“⁷⁾, durch kurzes Kochen von Benzoyl-essigester in Reagensgläsern wurde neben anderen Produkten „Dehydro-benzoylessigsäure“ erhalten⁸⁾, und auch von einem komplizierteren β -Ketonsäure-Ester, dem Benzoyl-phenyl-essigester, ist eine derartige, als „Brenz-Kondensation“ aufgefaßte Umwandlung bekannt⁹⁾. Mit Hilfe der am Acetessigester gesammelten Erfahrungen ist jetzt eine präparative Herstellung dieser und anderer Dehydro-Säuren möglich, die bisher nur nebenher und unsicher zu erhalten waren. Im Versuchsteil ist eine ergiebige Darstellungsvorschrift für Dehydro-benzoylessigsäure gegeben.

Die Bedeutung der Dehydro-Säuren besteht darin, daß aus ihnen verschiedene Pyron- und Pyridin-Derivate leicht zugänglich sind. So werden Dehydrosäuren durch konz. Halogenwasserstoffsäuren in γ -Pyrone IV umgewandelt¹⁰⁾, aus denen man die entsprechenden γ -Pyridone V herstellen kann¹¹⁾; starke Schwefelsäure dagegen spaltet die Acyl-Seitenkette ab und liefert sog. Pyronone VI¹²⁾, die sich in Derivate des 2.4-Dioxy-pyridins bzw. 4-Oxy-2-pyridons VII¹³⁾ überführen lassen.

Auch für diese Umwandlungen finden sich im Versuchsteil einige Beispiele. Sie betreffen z. Tl. die Verbesserung der Darstellung bereits bekannter Körper, z. Tl. bringen sie ausführlichere Angaben über die Herstellung einiger neuer, bisher nur in anderem Zusammenhang¹⁴⁾ kurz erwähnter Substanzen. Bemerkenswert scheint, daß die Umwandlung von Pyrononen in γ -Oxy- α -pyridone VI \rightarrow VII offenbar nur dann gelingt, wenn man Ammoniak oder (primäre) aliphatische Amine verwendet. Anilin bewirkte Zersetzung des Pyronons unter Bildung eines Produktes unbekannter Konstitution. Dagegen verhielt sich das *p*-Dimethyl-amino-anilin wieder normal und lieferte das 1-[*p*-Dimethyl-amino-phenyl]-6-methyl-4-oxy-2-pyridon.

⁶⁾ A. Hantzsch, A. **222**, 1 [1884]; s. auch F. Arndt u. B. Eistert, B. **58**, 2318 [1925].

⁷⁾ A. Sonn u. W. Litten, B. **66**, 1513, 1519 [1933].

⁸⁾ A. v. Baeyer u. W. Perkin, B. **17**, 64 [1884]; W. Perkin, Journ. chem. Soc. London **47**, 278 [1885].

⁹⁾ F. Adickes u. M. Meister, B. **68**, 2195 [1935].

¹⁰⁾ F. Feist, A. **257**, 269, 273 [1890]; B. **25**, 1069 [1892]; N. Collie, Journ. chem. Soc. London **59**, 619 [1891], **75**, 710 [1899].

¹¹⁾ H. Skraup u. J. Priglinger, Monatsh. Chem. **31**, 367 [1910].

¹²⁾ N. Collie, Journ. chem. Soc. London **59**, 609 [1891], **91**, 787 [1907].

¹³⁾ N. Collie u. W. S. Myers, Journ. chem. Soc. London **61**, 721 [1892].

¹⁴⁾ vergl. C. **1935** I, 311, 480.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Versuchen wurde frisch destillierter Acet- bzw. Benzoyl-essigester verwendet.

1) 300 g Acetessigester und 0.05 g Natriumbicarbonat werden in einem 500 ccm fassenden Rundkolben, welcher einen Fraktionier-Aufsatz nach Hahn¹⁵⁾ trägt, 4—5 Stdn. auf dem Drahtnetz gekocht. Der Aufsatz ist mit Wasser beschickt. Der übergehende Alkohol wird durch einen kleinen Kühler kondensiert und aufgefangen (sollte sich in größeren Mengen Aceton bilden, so ist ein neuer Versuch im gleichen Kolben mit wesentlich geringeren Alkali-Mengen anzusetzen, da dann das benützte Gefäß selbst schon katalytisch wirkt!). Nach der angegebenen Zeit beträgt die Menge des Destillates etwa 70 g. Der Kolbenrückstand (etwa 220 g) erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Dehydracetsäure. Man saugt ihn ab, preßt gut ab und trocknet das Produkt auf Ton. Das Filtrat gibt bei der Destillation etwa 95 g Acetessigester zurück. Ausbeute an roher trockner Dehydracetsäure 80—85 g, d. i. 60—65 % d. Th., berechnet auf verbrauchten Acetessigester.

2) 1200 g Acetessigester und 0.01 g Natriumbicarbonat werden in einem 2-l-Rundkolben im Ölbad erhitzt. Der Kolben trägt einen kurzen Destillierstutzen, ein Einleitungsrohr für Stickstoff und ein Thermometer. Man erhitzt so hoch (Ölbad-Temperatur etwa 200°), daß der Kolbeninhalt eben siedet, die mit dem langsamen Stickstoff-Strom übergehenden Dämpfe aber nur höchstens 90° heiß sind. Sobald (nach etwa 4 Stdn.) ungefähr 140 g Alkohol übergegangen sind, destilliert man den überschüssig. Acetessigester bei vermindertem Druck ab (etwa 800 g). Der Rückstand (etwa 220 g) wird mit 50 ccm Alkohol versetzt und abgekühlt. Die auskrystallisierende Dehydracetsäure wird abgesaugt und scharf abgepreßt.

Arbeitet man bei noch größeren Ansätzen in Emaille-Gefäßen, so ist die Alkali-Menge noch weiter herabzusetzen.

Die so erhaltene rohe Dehydracetsäure ist für die meisten Verwendungszwecke rein genug. Man kann sie weiter reinigen, indem man sie in heißer verd. Sodalösung aufnimmt, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und mit der eben ausreichenden Menge Salzsäure ansäuert; anschließend kann man das Produkt noch aus Alkohol umkrystallisieren. Ganz reine, schnee-weiße Dehydracetsäure erhält man durch Destillation des Rohproduktes im Vakuum, wobei sie bei 5 mm bei 132—133° übergeht, und anschließendes Umkrystallisieren des öldurchsetzten Destillates aus Alkohol. Schmp. 109—110°.

3) 21 g Acetessigester wurden nach Zugabe von 0.035 g wasserfreiem Kaliumcarbonat im langsamen Stickstoff-Strom in einem mit Fraktionier-Aufsatz versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Neben wenig Alkohol destillierte hauptsächlich Aceton über. Die Abgase wurden in einer Hempelschen Bürette aufgefangen und analysiert:

I. 80.5 ccm Gasgemisch: 76.4 ccm CO₂, 4.0 ccm N₂ (0.1 ccm C₂H₄?).

II. 55.6 ccm Gasgemisch: 36.4 ccm CO₂, 19.2 ccm N₂, kein Olefin.

Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Acetessigesters verblieb ein braunes, klebriges Öl, aus dem durch Auskochen mit Sodalösung nur sehr geringe Mengen Dehydracetsäure zu gewinnen waren. Es bestand offenbar größtenteils aus Äthylen-Polymerisaten.

4) 30 g Acetessigester wurden nach Zugabe von 0.005 g Natriumbicarbonat im Einschmelz-Rohr 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Rohr-Inhalt gab auch nach längerem Stehenlassen in der Kälte keine Krystall-Abscheidung. Durch Destillation wurden er-

¹⁵⁾ A. Hahn, B. 43, 419 [1910].

halten: 3.5 g Vorlauf bis 170° (hauptsächlich Aceton), 24 g Acetessigester bis 190° und 2 g Rückstand; letzterer bildete eine braune, klebrige Masse, aus welcher nach längerer Zeit ein wenig Dehydracetsäure krystallisierte. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, als Acetessigester im V2A-Druckgefäß mit und ohne Zugabe von Alkali auf 200° erhitzt wurde.

5) Zur Prüfung etwaiger Zersetzlichkeit der Dehydracetsäure selbst wurden 5 g reine Dehydracetsäure mit 0.02 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 10 cm absol. Alkohol gekocht, wobei ein langsamer Luftstrom durchgeleitet und das entweichende Gasgemisch aufgefangen wurde. 37.4 ccm Gasgemisch enthielten 36.8 ccm Luft und nur 0.6 ccm CO₂. Diese geringe Menge Kohlendioxyd stammte sicher ausschließlich aus dem Kaliumcarbonat, indem dieses von der Dehydracetsäure unter teilweiser Bildung ihres Kaliumsalzes zersetzt wurde.

6) Thermisches Verhalten von Acetessigester-Dampf in Gegenwart verschiedener Materialien.

Zu den Versuchen dienten ungefähr 120 cm lange Rohre von 35 mm lichter Weite, deren obere Hälfte mit Scherben bzw. Spänen des Rohr- oder eines anderen zu prüfenden Materials gefüllt war. Die Rohre wurden senkrecht in einen etwa 80 cm langen elektrischen Heizmantel eingespannt. Die obere Rohr-Öffnung trug ein bis zur Mitte reichendes Thermo-Element und ein Stickstoff-Einleitungsrohr. Der Acetessigester wurde entweder direkt eingetropft oder aus einem Verdampfer eingeleitet. Unterschiede ergaben sich dabei nicht. An das untere Rohrende war eine eisgekühlte Vorlage angeschlossen. Zulaufgeschwindigkeit des Acetessigesters 2 Tropfen in der Sek. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß der Gesamtinhalt der Vorlage zunächst bei gewöhnlichem Druck vom Vorlauf befreit wurde (Alkohol und gegebenenfalls Aceton und andere niedrig siedende Anteile); dann wurde im Vakuum der nicht umgesetzte Acetessigester zurückgewonnen. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten abgepreßt und als Dehydracetsäure in Rechnung gestellt. Da bei glattem Reaktions-Verlauf das Gewicht der gesamten Reaktionsprodukte gleich dem des angewandten Acetessigesters sein muß, ließen sich unerwünschte Nebenreaktionen schon an dem feststellbaren Gewichtsverlust erkennen. Es wurden jeweils 1 kg Acetessigester eingesetzt.

Rohrmaterial	Füllkörper	Temp. °	Ausbeute an			Verlust
			„Vorlauf“	Acet- essigester	Dehydra- cetsäure	
1) Eisen	Bimsstein	450	250	483	151	116
2) Kupfer	Kupfer	400	8	987	—	5
3) Aluminium	Aluminium	350	7	985	—	8
4) Aluminium	Aluminium	450	15	970	5	10
5) Aluminium	Aluminium	510	14	972	5	9
6) Quarz	Quarz	550	8	971	3	18
7) V2A	leer	350	5	988	—	7
8) V2A	Glas	350	88	793	112	7
9) Porzellan	Porzellan	350	70	806	115	9
10) Porzellan	Porzellan	400	81	753	135	31
11) Porzellan	Porzellan	500	104	663	170	63
12) Porzellan	Bimsstein	380	5	965	5	25

Die Tabelle zeigt, daß alkalisches Material bei Temperaturen zwischen 350° und 400° die günstigsten Ergebnisse lieferte, indem bei guten Ausbeuten an Dehydracetsäure die Verluste gering waren. Versuch 9 wurde mit insgesamt 11 kg 120 Stdn. im Dauerbetrieb durchgeführt, ohne daß sich das Rohr verstopfte. Das Porzellan zeigte dann nur einen leichten braunen Beschlag, der sich gut in verd. Natronlauge löste. Die Ausbeuten waren gegen Ende des Dauerversuchs nicht merklich schlechter als zu Beginn.

Umwandlungsprodukte aus Dehydracetsäure.

2.6-Dimethyl-pyron (IV, $R = CH_3$) (verbesserte Vorschrift): 70 g Dehydracetsäure (Rohprodukt) werden in einem geräumigen Rundkolben mir 200 ccm konz. Salzsäure gekocht, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt und fast vollständige Lösung eingetreten ist. Dann wird in einer Schale, zum Schluß auf dem Wasserbade unter Bedeckung mit einem Uhrglas, zur Trockne gedampft. Das zurückbleibende rohe Hydrochlorid wird 2-mal aus je 25 ccm und dann noch einmal aus 15 ccm Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute 33 g fast reines Dimethyl-pyron, d. h. 60% d. Th.

6-Methyl-pyronon (VI, $R = CH_3$) bzw. 6-Methyl-4-oxy-2-pyron¹⁶⁾ wird nach Collie aus Dehydracetsäure durch kurze Einwirkung von 90-proz. Schwefelsäure bei 135° hergestellt¹²⁾.

1.6-Dimethyl-4-oxy-2-pyridon¹⁷⁾ (VII, $R = X = CH_3$) (*N*-Methyl-4-oxy-2-picolon): 130 g 6-Methyl-pyronon (Rohprodukt), 200 ccm Wasser und 150 ccm 40-proz. Methylamin-Lösung werden im Druckgefäß 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Erkalten wird mit Salzsäure eben angesäuert und dann so viel heißes Wasser zugegeben, daß sich beim Aufkochen alles löst. Man versetzt mit Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in farblosen Nadeln ab. Ausbeute 90 g. Aus dem Filtrat erhält man durch Aussalzen weitere 30—35 g. Zers.-Pkt. 225—226°.

$C_7H_9O_2N$. Ber. C 60.43, H 6.53, N 10.08.

Gef. „ 60.17, „ 6.67, „ 10.09.

In gleicher Weise erhält man mit Äthylamin-Lösung das 1-Äthyl-6-methyl-4-oxy-2-pyridon (VII, $R = CH_3$, $X = C_2H_5$) oder *N*-Äthyl-4-oxy-2-picolon. Aus Alkohol derbe Krystalle, die sich bei 198° zersetzen.

$C_8H_{11}O_2N$. Ber. C 62.71, H 7.24, N 9.15.

Gef. „ 63.00, „ 7.32, „ 9.32.

1-Cyclohexyl-6-methyl-4-oxy-2-pyridon (VII, $R = CH_3$, $X = C_6H_{11}$) bzw. *N*-Cyclohexyl-4-oxy-2-picolon: 26 g 6-Methyl-pyronon, 50 ccm Wasser und 21 g Cyclohexylamin werden gemischt und allmählich erwärmt. Man hält dann 3 Stdn. im Sieden. Aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich ein Öl ab, welches man nach Erkalten abtrennt, mehrfach mit Wasser wäscht, im Exsiccator über Schwefelsäure trocknet und durch Anreiben zur Krystallisation bringt. Beim Umlösen aus Benzin (Sdp. 120—150°) erhält man fettige Blättchen vom Schmp. 108°.

$C_{12}H_{17}O_2N$. Mol.-Gew. Ber. 207. Gef. 213 (durch Titration mit diaz. *p*-Nitroanilin).

1-(*p*-Dimethylamino-phenyl)-6-methyl-4-oxy-2-pyridon.

65 g 6-Methyl-pyronon, 120 g *p*-Dimethylamino-anilinsulfat, 500 ccm Wasser und 55 ccm 10-n. Natronlauge werden 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Erkalten gießt man die wäßr. Schicht vom ausgeschiedenen Harz ab, löst letzteres in verd. Salzsäure, behandelt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und versetzt mit überschüssig. Natriumacetat. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und nach Befeuchten mit etwas Methanol mit 50 ccm 10-n. Natronlauge versetzt, das Ganze mit heißem Wasser aufgenommen und nach Zugabe von Tierkohle filtriert. Man

¹⁶⁾ vergl. F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 1574 [1935].

¹⁷⁾ Für diesen Körper kommen, wie man leicht sieht, noch zwei weitere tautomere Formeln in Frage, zwischen denen noch nicht experimentell entschieden wurde. Wir halten die obige Formel für die dem festen Körper zukommende, in Analogie zu den Verhältnissen bei den Pyrononen, s. Fußnote 16.

fällt mit Essigsäure und erhält graue Kryställchen, die nach dem Trocknen einen Zers.-Pkt. von 270—275° zeigen.

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 68.81, H 6.61, N 11.48.

Gef. „ 68.42, „ 6.75, „ 11.43.

Beim Versuch, 6-Methyl-pyronon mit Anilin umzusetzen, trat weitgehende Zersetzung ein, daneben entstand ein Produkt vom Schmp. 199—200°, welches nicht die von einem Oxy-pyridon erwarteten Eigenschaften besaß¹⁸⁾. Es war in Natronlauge nicht unzersetzt löslich und kuppelte nicht mit Diazo-Verbindungen. Auch seine Zusammensetzung entsprach nicht dem erwarteten Körper (Gef. C 75.44, H 6.09, N 9.63). Es wurde nicht näher aufgeklärt.

Dehydro-benzoylessigsäure (II, R = C_6H_5): 150 g Benzoyl-essigester, mit 150 ccm *o*-Dichlor-benzol verdünnt, werden nach Zugabe einer Spur Natriumbicarbonat zum Sieden erhitzt, bis etwa 20 ccm Alkohol überdestilliert sind. Der Kolbeninhalt erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei. Man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute 70—80 g. Schmp. 171°. Aus der Mutterlauge kann man durch Ausschütteln mit Sodalösung noch weitere 20—30 g gewinnen.

Tropft man Benzoyl-essigester, wie beim Acetessigester beschrieben, durch ein auf 350° geheiztes, mit Porzellanscherven gefülltes Porzellan-Rohr, so verstopft sich dieses rasch durch Koksbildung. In der Vorlage sind neben anderen, z. Tl. harzigen Produkten, Alkohol, Acetophenon und Dehydro-benzoylessigsäure nachweisbar.

6-Phenyl-pyronon (VI, R = C_6H_5): In ein erkaltetes Gemisch von 30 ccm Wasser und 300 ccm konz. Schwefelsäure trägt man unter Rühren 50 g Dehydro-benzoylessigsäure ein. Dann erwärmt man durch Einhängen des Reaktionsgefäßes in ein auf etwa 160° erwärmtes Ölbad möglichst rasch auf 138—140°, hält 1 Min. bei dieser Temperatur und kühlt rasch durch Einstellen in Eiswasser ab. Beim Aufgießen auf Eis scheidet sich das entstandene Gemisch von Benzoesäure und Phenyl-pyronon zunächst ölig ab. Es erstarrt rasch und wird dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol von der Benzoesäure befreit. Das 6-Phenyl-pyronon scheidet sich beim Erkalten der alkohol. Lösung als bräunliches, sandiges Krystallpulver ab. Zers.-Pkt. 245—246°.

$C_{11}H_8O_3$. Ber. C 70.21, H 4.29. Gef. C 70.35, H 4.53.

2,4-Dioxy-6-phenyl-pyridin (VII, R = C_6H_5 , X = H): 20 g 6-Phenyl-pyronon, 300 ccm Wasser und 50 ccm 10-n. Ammoniak werden im Druckgefäß 2 Std. auf 120° erhitzt. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 50 ccm 2-n. Soda, kocht unter Tierkohle-Zusatz auf, filtriert und macht essigsauer. Das in Form farbloser, leichter Nadelchen ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zers.-Pkt. 315—318° (unkorr.).

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.59.

¹⁸⁾ Das erwartete *N*-Phenyl-4-oxy-2-picolon ist von N. Zonew und P. Petrenko-Kritschenko, C. 1914 I, 676, auf anderem Wege erhalten worden.