

Thomas Kappe\*, Samir Ajili und Wolfgang Stadlbauer

Abteilung für Organische Synthese, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28,  
A-8010 Graz, Austria  
Eingegangen am 5. Mai 1987

4-Hydroxy-2(1*H*)-pyridone **3** können in ausgezeichneten Ausbeuten aus den Azomethinen **1** mit Trichlorphenyl-malonaten **2** hergestellt werden, wobei die Variation der Substituenten in 1-, 3-, 5- und 6-Stellung in einem weiten Rahmen möglich ist. Auf diese Weise werden auch in 5,6-Stellung überbrückte Pyridone **5**, **7** synthetisiert. Weiters wird die Herstellung 1-unsubstituierter Pyridone über die Entbenzylierung der 1-Benzylpyridone **3a,b** sowie die Halogenierung zu isomeren 2- bzw. 4-Chlorpyridonen **8**, **9** und dem Dichlorpyridin **10** beschrieben.

*J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 463 (1988).

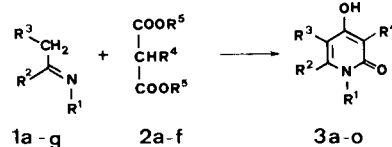
4-Hydroxy-2-pyridone haben aufgrund interessanter Eigenschaften schon seit längerem das Interesse vieler Forschungsgruppen geweckt: So kann das Grundgerüst des 4-Hydroxy-2-pyridons in einigen Naturstoffen gefunden werden (z.B. Flavipucin [1], Tenellin [2], Mocimycin [3] und Ilicicolin [4]) oder wurde als Deaza-uracil mit potentiellen biologischen Eigenschaften näher untersucht [5]. Einige Abkömmlinge weisen auch herbizide Eigenschaften auf [6]. Weitere Derivate können als analytische Reagenzien Verwendung finden [7]. Da bei 4-Hydroxy-2-pyridonen das Molekül die Möglichkeit hat, sowohl in der 2- als auch in der tautomeren 4-Pyridonform vorzuliegen, hat auch dieser Teilaspekt zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, um beide Spezies eindeutig identifizieren zu können [8-12]. Dabei konnten insbesondere neuere röntgenographische Untersuchungen [11] die Befunde von Katritzky [8] erhärten, daß die Carbonylfrequenz *N*-substituierter 4-Pyridone unterhalb von 1600 cm<sup>-1</sup> zu beobachten ist, während die tautomeren 2-Pyridone bei 1650 cm<sup>-1</sup> absorbieren.

Neben der allgemeinen Möglichkeit, 4-Hydroxy-2-pyridone aus den entsprechenden 4-Hydroxy-2-pyranonen durch Umsetzung mit Ammoniak oder primären Aminen herzustellen [13-17], gibt es außer einer Vielzahl von Einzelverfahren [11, 18-23] eine Reihe von Herstellungsmethoden, die von Malonsäurederivaten und Enaminen oder den dazu tautomeren Azomethinen ausgehen. Während bei den Enaminen bereits Malonsäurediethyl-ester reaktiv genug sind [24-26], um zu den 4-Hydroxypyridonen zu cyclisieren, konnten Ringschlüsse an Azomethinen erst mit reaktiveren Malonsäurederivaten wie Malonyldichlorid [27], Kohlenstoffdioxid [28] oder Malonsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-estern [29-31] erzielt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von verschieden substituierten Azomethinen **1** mit Malonsäureestern umgesetzt, wobei untersucht wird, ob es möglich ist, auch in der Azomethinreihe die reaktiven

Trichlorphenylester durch die leichter zugänglichen und billigeren Ethylester zu ersetzen, ohne das thermolytische Verfahren aufzugeben. Als Ausgangsmaterialien für die zur Umsetzung dienenden Azomethine **1** wurden Acetaldehyd, Acetophenon, Phenylacetaldehyd, Acetylaceton und Benzoylaceton mit den entsprechenden Aminen nach z.T. bekannten Verfahren umgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß aber das Acetaldehyd-*t*-butylimin [32] auch mit den reaktiven Malonsäure-trichlorphenylestern **2b-f** kein isolierbares Produkt lieferte. Die anderen Azomethine hingegen reagierten mit den Malonsäure-trichlorphenylestern **2b-f** in guten Ausbeuten bei Temperaturen ab 240° zu den entsprechenden 4-Hydroxypyridonen **3**. Dieses Verfahren kann also mit Recht als allgemein und vielseitig im Hinblick auf mögliche Substitutionsmuster in der 1-, 3-, 5- und 6-Stelle des 4-Hydroxy-2-pyridons bezeichnet werden. Die zur Herstellung der Trichlorphenylester [33] notwendigen Malonsäuren werden üblicherweise durch

Schema 1

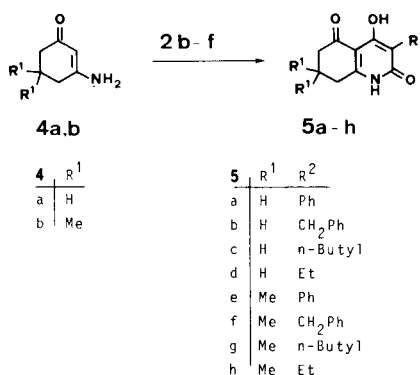


1, R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	2, R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	3, R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>			
a	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	H	a	Ph	Et	a	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	H	Ph
b	CH <sub>2</sub> Ph	H	Ph	b	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	b	CH <sub>2</sub> Ph	H	Ph	Ph
c	Ph	Ph	H	c	CH <sub>2</sub> Ph	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	c	CH <sub>2</sub> Ph	H	Ph	CH <sub>2</sub> Ph
d	H	Me	COMe	d	<i>n</i> -Butyl	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	d	Ph	Ph	H	Ph
e	Ph	Me	COPh	e	Et	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	e	H	Me	MeCO	Ph
f	Ph	Ph	COPh	f	Me	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	f	Ph	Me	PhCO	<i>n</i> -Butyl
g	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	COPh				g	Ph	Me	PhCO	CH <sub>2</sub> Ph
							h	Ph	Me	PhCO	Ph
							i	Ph	Ph	PhCO	CH <sub>2</sub> Ph
							j	Ph	Ph	PhCO	<i>n</i> -Butyl
							k	Ph	Ph	PhCO	Ph
							l	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	PhCO	Ph
							m	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	PhCO	<i>n</i> -Butyl
							n	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	PhCO	Et
							o	H	Ph	MeCO	CH <sub>2</sub> Ph

Hydrolyse der Ethyl- oder Methyl-ester in konzentrierter Kalilauge hergestellt. Die Ausbeuten bei dieser Art der Verseifung liegen recht niedrig - im allgemeinen unter 50% [34]. Daher wurde die Hydrolyse in ethanolischer Natronlauge nach einer modifizierten Vorschrift von Wislicenus [35] durchgeführt. Die Ausbeuten können dadurch bis auf 90% erhöht werden [36].

Beim Versuch, die Pyridone **3** statt mit Malonsäuretrichlorphenylestern mit Malonsäurediethylestern herzustellen, wurde gefunden, daß nur mit dem Phenylmalonsäurediethylester in einigen Fällen eine Reaktion erzielt wird. Auch Methantricarbonsäurediethylester, der eine ähnliche Reaktivität aufweisen sollte, führte in keinem der Versuche zu einem Erfolg. Auf diese Weise konnten Acetophenon-*N*-benzylimin (**1a**), Acetophenonanil (**1c**) und Acetylacetonimin (**1d**) mit siedendem Phenylmalonsäurediethylester (**2a**) bei 280° zu den Pyridonen **3a,d,e** cyclisiert werden. Die Ausbeuten sinken jedoch bei Verwendung dieser Methode zum Teil drastisch ab: Während **3d** mit 91% (statt nur 75% mit aktivem Malonester) in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten wird, sinken die Ausbeuten bei **3a** und **3e** auf weniger als die Hälfte des Trichlorphenylmalonatverfahrens ab (von etwa 50% auf 20%). Als Alternative zum Trichlorphenylmalonat-Verfahren ist also nur die Synthese des 4-Hydroxy-1,3,5-triphenyl-2-pyridons **3a** in Erwägung zu ziehen. Mit dem Trichlorphenylmalonatverfahren können auch 5,6-überbrückte Pyridone wie z.B. die 5,6,7,8-Tetrahydrochinolone **5** aus den Enaminen der Cyclohexanon-derivate **4** synthetisiert werden.

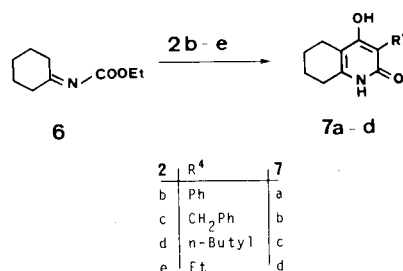
Schema 2



Das Cyclohexanonimin **6** reagiert ebenfalls zu Tetrahydrochinolonen, aber nur unter Verlust der *N*-Ethoxycarbonylgruppe und Bildung des 1-unsubstituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolons **7**. Dieses System wurde erst kürzlich [22] durch Reaktion von Cyclohexenylisocyanat mit Natriummalonat oder Natrium-Acetoacetat erhalten.

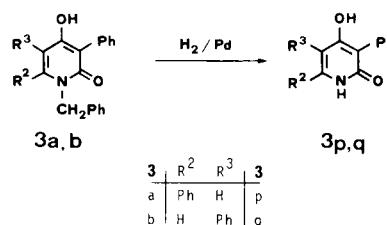
Da Reaktionen an der 3- und an der 5-Position des Pyridons bereits ausgiebig untersucht wurden [7,25,37], wurden beispielhaft Reaktionen an der 1-, 2- und 4-Stelle

Schema 3



durchgeführt. Um zu 1-unsubstituierten Pyridonen zu gelangen, steht prinzipiell der Weg über die entsprechenden Imine (bzw. die tautomeren Enamine) offen. Da diese jedoch nicht immer leicht zugänglich sind, wurde als alternativer Weg die Reaktion über 1-Benzylpyridone mit anschließender hydrogenolytischer Entbenzylierung untersucht. Auf diese Weise können z.B. die 1-Benzyl-4-hydroxypyridone **3a,b** in die 1-unsubstituierten Pyridone **3p,q** überführt werden.

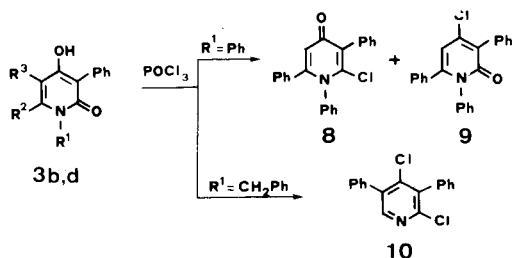
Schema 4



Man vermeidet damit die Herstellung eines äußerst empfindlichen Acetophenon- bzw. Phenylacetaldehydimins, und kann mit den leicht zugänglichen Benzyliminen **1a,b** arbeiten, die einfach durch Umsetzung von Acetophenon mit Benzylamin bzw. von Benzaldehyd mit Phenethylamin (zum tautomeren Benzaldehyd- $\beta$ -phenethylimid) hergestellt werden können.

Die Substitution der Sauerstofffunktionen an der 2- und 4-Stelle mit Phosphoroxhalogeniden wurde bereits an einigen Beispielen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß 1-unsubstituierte Pyridone zu 2,4-Dihalogenderivaten führen [26], während bei 1-Alkylderivaten ein Gemisch von 2- und 4-Halogenderivaten sowie unter Desalkylierung ein 2,4-Dihalogenderivat erhalten wurde [11]. Ein ähnliches Ergebnis konnte auch bei der Chlorierung des 1-phenylsubstituierten Pyridons **3d** beobachtet werden: auch hier entsteht ein Gemisch von 2 isomeren Chlor-pyridonen **8** und **9**. Die Trennung gelingt auf einfache Weise durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der beiden Isomeren in Dimethylformamid. Die Struktur der beiden Isomeren konnte eindeutig anhand der Lage der Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum ermittelt werden: das 4-Pyridon **8** weist ein Bandenpaar von 1615 und 1590  $cm^{-1}$  auf, während das 2-Pyridon **9** IR-Banden bei 1650 und 1605  $cm^{-1}$  zeigt.

Schema 5



Die Umsetzung des analogen 1-Benzyl-pyridons **3b** dagegen liefert kein Gemisch, sondern man erhält als einziges Produkt das entbenzylierte Dichlorpyridin **10**. Die Chlorierung der Pyridone **3a** und **3e** verlief nicht erfolgreich: während bei **3a** in geringer Ausbeute ein Gemisch mehrerer Verbindungen entsteht, kann beim 5-Acetylpyridon **3e** auch unter Zuhilfenahme von Katalysatoren [26] keine Umsetzung erzielt werden.

Anhand der angeführten Beispiel zeigt sich, daß 4-Hydroxy-2-pyridinone aus verschiedenartig substituierten Azomethinen und substituierten Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylestern in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden können, wobei die Bandbreite des Verfahrens im Hinblick auf mögliche Substitutionsmuster recht weit ist. Die Umsetzungen sind im Prinzip analog zu denen an anderen heterocyclischen enolisierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, wengleich auch eine verstärkte Neigung zur Bildung von Isomeren sowie eine etwas verringerte Reaktivität im Verhältnis zu ähnlichen heterocyclischen  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen [36,38] zu bemerken ist.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die nachstehend angeführten Daten wurden folgendermaßen erhalten: Schmelzpunkte: Gallenkamp Melting Point Apparatus, Modell MFB-595, offene Kapillaren, nicht korrigiert; IR-Spektren: Perkin Elmer 298 (Kaliumbromid-Preßlinge);  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 (Tetramethylsilan als innerer Standard); Massenspektren: Finnigan 4500 (EI: 70 eV, CI: 120 eV, Methan); Elementaranalysen: C, H, N-Automat Carlo Erba 1106. Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60  $\text{F}^{254}$ .

#### Acetophenon-*N*-benzylimin (**1a**).

Eine Lösung von 120.1 g (1 mol) Acetophenon und 107.2 g (1 mol) Benzylamin in 200 ml Toluol werden 7 Stunden ohne Katalysator am Wasserabscheider erhitzt. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum über eine Kolonne destilliert, Ausbeute 105 g (50%) gelbliche Prismen, Siedepunkt 170-174° (12 mm Hg), Schmelzpunkt 32°; IR: 3260 w, 3075 s, 3040 s, 2880 s, 1840 s, 1640 s, 1610 s, 1550 s, 1500  $\text{cm}^{-1}$  s;  $^1\text{H-NMR}$  (Tetrachlorkohlenstoff):  $\delta = 2.2$  (s, Me), 4.5 (s, N- $\text{CH}_2$ ), 7.0-7.8 (m, 10 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$  (209.3): C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69. Gef: C, 86.42; H, 7.04; N, 6.39.

#### Benzaldehyd- $\beta$ -phenethylimin (**1b**).

Eine Lösung von 106.1 g (1 mol) Benzaldehyd und 121.2 g (1 mol) Phenethylamin in 200 ml Toluol werden am Wasserabscheider 14

Stunden ohne Katalysator unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisieren etwa 20 g des Produkts aus und werden abgesaugt. Die Mutterlauge wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit den vorher gewonnenen Kristallen angeimpft. Nachdem ein Großteil des Produktes auskristallisiert ist, wird abgesaugt und mit wenig kaltem Petrolether (60-80°) nachgewaschen, Ausbeute 157.8 g (76%) gelbe Prismen, Schmelzpunkt 42° (Lit [39] 33-42°).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2.85$  (t, J = 7 Hz,  $\text{CH}_2$  an Ph), 3.8 (t, J = 7 Hz, N- $\text{CH}_2$ ), 7.1 (s, 5 ArH), 7.2-7.45 (m, 3 ArH), 7.5-7.75 (m, 2 ArH), 8.15 (s, N=CH). Acetophenonanil (**1c**), Acetylacetonimin (**1d**) und Benzoylacetonanil (**1e**) wurden nach Lit. [40,37,41] hergestellt.

#### Dibenzoylmethan-monoanil (**1f**).

Eine Lösung von 6.7 g (0.03 mol) Dibenzoylmethan und 2.8 g (0.03 mol) Anilin in 120 ml Xylol werden unter Zusatz von 2 g *p*-Toluolsulfonsäure 14 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird das Toluol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Methanol angerieben, Ausbeute 4.2 g (50%) gelbe Prismen, Schmelzpunkt 107°.

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$  (299.4): C, 84.25; H, 5.72; N, 4.68. Gef: C, 84.86; H, 5.73; N, 4.69.

#### Dibenzoylmethan-monobenzylimin (**1g**).

Eine Lösung von 6.0 g (0.027 mol) Dibenzoylmethan und 2.9 g (0.027 mol) Benzylamin werden in 120 ml Xylol unter Zusatz von 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 14 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen zur Trockne wird mit Diethylether angerieben, Ausbeute 4.0 g (48%) hellgelbe Prismen, Schmelzpunkt 100° aus Ethanol (Lit. Schmelzpunkt 100°[42]).

#### Substituierte Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2**).

Die Herstellung erfolgte nach Lit. [33]. Die dazu notwendigen substituierten Malonsäuren wurden aus käuflichen Malonsäurediethylestern durch Hydrolyse mit Natriumhydroxid in Ethanol nach einer modifizierten Literaturvorschrift [35] in etwa 90-proz. Ausbeute hergestellt [36].

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-Hydroxy-2(1*H*)-pyridone **3**.

a) Eine Mischung molarer Mengen des entsprechenden Azomethins **1** und des Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylesters **2** werden im Ölbad 30 Minuten bei der angeführten Temperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit den angegebenen Lösungsmitteln digeriert und aus den entsprechenden Lösungsmitteln umkristallisiert.

b) Molare Mengen des Azomethins **1** und des Phenylmalonsäurediethylesters **2a** werden die angegebene Zeit unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet.

#### 1-Benzyl-4-hydroxy-3,6-diphenyl-2(1*H*)-pyridon (**3a**).

a) Aus 2.09 g (0.01 mol) **1a** und 5.4 g (0.01 mol) **2b** (240°, Petrolether, Ether), Ausbeute 1.47 g (42%).

b) Aus 8.37 g (0.04 mol) **1a** und 18.9 g (0.08 mol) **2a** (36 Stunden, Ethanol), Ausbeute 3.0 g (21%) gelbliche Prismen, Schmelzpunkt 289° aus Eisessig; IR: 3200-2900 b, 1635 s, 1605 s, 1555 s, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Trifluoressigsäure):  $\delta = 5.5$  (s, Ph- $\text{CH}_3$ ), 6.6-7.7 (m, H an C-5 und 15 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (353.4): C, 81.56; H, 5.42; N, 3.96. Gef: C, 81.49; H, 5.47; N, 3.79.

#### 1-Benzyl-4-hydroxy-3,5-diphenyl-2(1*H*)-pyridon (**3b**).

a) Aus 2.09 g (0.01 mol) **1b** und 5.4 g (0.01 mol) **2b** (260-280°, Toluol, Petrolether), Ausbeute 1.43 g (41%) gelbliche Prismen, Schmelzpunkt 188-190° aus Ethanol; IR: 3040 m, 1650 s, 1600 s, 1580 sh, 1540 sh, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 5.2$  (s, Ph- $\text{CH}_2$ ), 6.6-7.5 (15 ArH), 7.75 (s, H, an C-6), 9.3 (s, OH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (353.4): C, 81.56; H, 5.42; N, 3.96. Gef: C, 81.73; H, 5.52; N, 3.85.

#### 1,3-Dibenzyl-4-hydroxy-5-phenyl-2(1*H*)-pyridon (**3c**).

a) Aus 2.09 g (0.01 mol) **1b** und 5.53 g (0.01 mol) **2c** (280°, Toluol,

Petrolether), Ausbeute 0.4 g (12%) farblose Prismen, Schmelzpunkt 105° aus Ethanol; IR: 3200-2900 sb, 1640 s, 1610 w, 1580 sh, 1560 s, 1540 m  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.8 (s,  $\text{PhCH}_2$  an C-3), 4.9 (s,  $\text{PhCH}_2$  an N-1), 6.8-7.45 (m, 15 ArH), 7.5 (s, H, an C-6), 9.7 (s, OH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (367.4): C, 81.72; H, 5.76; N, 3.81. Gef. C, 81.81; H, 5.71; N, 3.96.

#### 4-Hydroxy-1,3,6-triphenyl-2(1H)-pyridon (**3d**).

a) Aus 3.9 g (0.02 mol) **1c** und 10.8 g (0.02 mol) **2b** (240°, Petrolether, Ether), Ausbeute 4.4 g (65%).

b) Aus 9.8 g (0.05 mol) **1c** und 11.8 g (0.05 mol) **2a** (12 Stunden, 245°, Ether), Ausbeute 15.4 g (91%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 333° aus Dimethylformamid; IR: 3040 m, 2880 w, 2660 m, 1630 m, 1605 m, 1585 m, 1550  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Trifluoressigsäure):  $\delta$  = 7.0-7.6 (m, 16 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (339.4): C, 81.4; H, 5.05; N, 4.13. Gef. C, 81.85; H, 5.10; N, 4.19.

#### 5-Acetyl-4-hydroxy-6-methyl-3-phenyl-pyridin-2(1H)-on (**3e**).

a) Aus 2.0 g (0.02 mol) **1d** und 10.8 g (0.02 mol) **2b** (240°, Aceton), Ausbeute 3.73 g (76%).

b) Aus 2.0 g (0.2 mol) **1d** und 4.72 g (0.02 mol) **2a** (in 1,2-Dichlorbenzol, 15 Stunden, 180°, Cyclohexan-Benzol), Ausbeute 0.87 g (18%) hellgelbe Plättchen, Schmelzpunkt 260° aus Nitrobenzol; IR: 3020-2600 m, 1645 sh, 1625 s, 1570  $\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.3 und 2.6 (2s, 2 Me), 7.1-7.35 (m, 5 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (243.3): C, 69.12; H, 5.39; N, 5.76. Gef. C, 69.19; H, 5.46; N, 5.65.

#### 5-Benzoyl-3-n-butyl-4-hydroxy-6-methyl-1-phenyl-pyridin-2(1H)-on (**3f**).

a) Aus 1.2 g (0.005 mol) **1e** und 2.5 g (0.005 mol) **2d** (240°, Petrolether, Ether), Ausbeute 1.44 g (80%) farblose Nadeln, Schmelzpunkt 144° aus Cyclohexan/Benzol; IR: 2960 w, 2929 s, 2860 w, 1670 s, 1620 s, 1540  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  0.6-1.1 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$ ), 1.3 (t,  $\text{CH}_3$  an C-3), 1.8 (s, Me), 7.2-7.8 (m, 10 ArH), 9.7 (s, OH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (361.4): C, 76.43; H, 6.41; N, 3.88. Gef. C, 76.38; H, 6.43; N, 3.51.

#### 5-Benzoyl-3-benzyl-4-hydroxy-6-methyl-1-phenyl-pyridin-2(1H)-on (**3g**).

a) Aus 1.2 g (0.005 mol) **1e** und 2.77 g (0.005 mol) **2c** (240°, Petrolether), Ausbeute 1.25 g (64%) gelbliche Plättchen, Schmelzpunkt 267° aus Eisessig; IR: 3300-2960 m, 1650 sh, 1635 s, 1610 w, 1600 m, 1540  $\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Trifluoressigsäure):  $\delta$  = 2.05 (s, Me), 4.2 (s,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.9-8.0 (m, 15 arom. H).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (395.5): C, 78.97; H, 5.35; N, 3.54. Gef. C, 78.70; H, 5.10; N, 3.47.

#### 5-Benzoyl-4-hydroxy-6-methyl-1,3-diphenyl-pyridin-2(1H)-on (**3h**).

a) Aus 2.37 g (0.01 mol) **1e** und 5.39 g (0.01 mol) **2b** (230°, Petrolether, Ether), Ausbeute 1.88 g (49%) gelbe Prismen, Schmelzpunkt 208-210° aus 1-Butanol; IR: 3550 s, 2480 s, 3040 m, 1670 sh, 1650 s, 1615 sh, 1600 w, 1580 w, 1555  $\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.7 (s, Me), 7.2-7.9 (m, 15 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (381.4): C, 78.72; H, 5.02; N, 3.67. Gef. C, 78.83; H, 5.02; N, 3.60.

#### 5-Benzoyl-3-benzyl-4-hydroxy-1,6-diphenyl-pyridin-2(1H)-on (**3i**).

a) Aus 1.49 g (5 mmol) **1f** und 2.77 g (5 mmol) **2c** (240°, Petrolether), Ausbeute 1.82 g (80%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 245° aus Ethanol; IR: 3200-2900 m, 1680 m, 1620 s, 1600 s, 1550 sh, 1540  $\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.8 (s,  $\text{Ph-CH}_2$ ), 6.8-7.6 (m, 20 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (457.5): C, 81.38; H, 5.07; N, 3.06. Gef. C, 81.37; H, 5.09; N, 3.01.

#### 5-Benzoyl-3-n-butyl-4-hydroxy-1,6-diphenyl-pyridin-2(1H)-on (**3j**).

a) Aus 1.49 g (5 mmol) **1f** und 2.55 g (5 mmol) **2d** (240°, Cyclohexan), Ausbeute 0.88 g (42%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 150° aus

Cyclohexan; IR: 2960 m, 2940 s, 2860 m, 1680 m, 1630 sh, 1620 m, 1600  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.8-1.7 (m, *n*-Butyl-H), 6.8-7.8 (m, 15 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (423.5): C, 79.41; H, 5.95; N, 3.31. Gef. C, 79.60; H, 6.19; N, 3.19.

#### 5-Benzoyl-4-hydroxy-1,3,6-triphenyl-pyridin-2(1H)-on (**3k**).

a) Aus 1.49 g (5 mmol) **1f** und 2.7 g (5 mmol) **2b** (240°, Petrolether), Ausbeute 1.50 g (67%) gelbe Prismen, Schmelzpunkt 206° aus wenig Ethanol; IR: 3360 m, 3070 m, 2980 m, 1670 m, 1630 s, 1600 m, 1590  $\text{w cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.9-7.9 (m, 20 ArH), 10.0 (s, OH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (443.5): C, 81.25; H, 4.77; N, 3.16. Gef. C, 81.42; H, 4.62; N, 2.98.

#### 5-Benzoyl-1-benzyl-4-hydroxy-3,6-diphenyl-2(1H)-pyridon (**3l**).

a) Aus 0.78 g (2.5 mmol) **1g** und 1.35 g (2.5 mmol) **2b** (240°, Petrolether, Ether), Ausbeute 0.67 g (59%) gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 235° aus Eisessig; IR: 3060 m, 1630 s, 1600 m, 1580 sh, 1540  $\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Trifluoressigsäure):  $\delta$  = 5.5 (s,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.8-7.6 (m, 20 ArH), 10.2 (s, OH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (457.5): C, 81.38; H, 5.07; N, 3.06. Gef. C, 81.16; H, 4.99; N, 2.96.

#### 5-Benzoyl-1-benzyl-3-n-butyl-4-hydroxy-6-phenyl-pyridin-2(1H)-on (**3m**).

a) Aus 0.7 g (2.2 mmol) **1g** und 1.12 g (2.2 mmol) **2d** (240°, Petrolether), Ausbeute 0.24 g (25%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 118° aus Ethanol/Wasser; IR: 3060 m, 3040 m, 2960 m, 2880 m, 1680 m, 1620 s, 1600  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.8 (t,  $J$  = 7 Hz, Me), 1.2-1.5 (m, 3  $\text{CH}_2$ ), 5.0 (s,  $\text{Ph-CH}_2$ ), 6.8-7.6 (m, 15 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_3$  (437.5): C, 79.61; H, 6.22; N, 3.2. Gef. C, 79.96; H, 5.98; N, 3.03.

#### 5-Benzoyl-1-benzyl-3-ethyl-4-hydroxy-6-phenyl-pyridin-2(1H)-on (**3n**).

a) Aus 0.78 g (2.5 mmol) **1f** und 1.23 g (2.5 mmol) **2e** (240°, Diethylether), Ausbeute 0.75 g (73%) farblose Nadeln, Schmelzpunkt 176° aus Ethanol; IR: 3100-2880 s, 1670 s, 1620 s, 1600 s, 1585 m, 1540  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Trifluoressigsäure):  $\delta$  = 1.2 (t,  $J$  = 7 Hz, Me), 2.9 (q,  $J$  = 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 5.5 (s,  $\text{Ph-CH}_2$ ), 6.8-7.5 (m, 15 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (409.5): C, 79.2; H, 5.66; N, 3.42. Gef. C, 79.27; H, 5.71; N, 3.31.

#### 5-Acetyl-3-benzyl-6-methyl-pyridin-2(1H)-on (**3o**). Herstellung nach Lit. [30].

#### 4-Hydroxy-3,6-diphenyl-pyridin-2(1H)-on (**3p**).

Verbindung **3a** (1.0 g, 2.8 mmol) werde in 100 ml Eisessig unter Zusatz von 0.5 g Palladium auf Aktivkohle (10%) 6 Stunden unter Rückfluß hydriert. Man filtriert vom Katalysator, engt am Rotavapor zur Trockne ein und reibt mit Ethanol/Wasser an, Ausbeute 0.5 g (67%) gelbliche Prismen, Schmelzpunkt 298° aus Eisessig/Wasser; IR: 3400 s, 3040 w, 1650 sh, 1615 s, 1550  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.3 (s, H, an C-5), 7.1-7.7 (m, 10 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (263.3): C, 77.55; H, 4.98; N, 5.32. Gef. C, 77.42; H, 5.22; N, 5.16.

#### 4-Hydroxy-3,5-diphenyl-2(1H)-pyridon (**3q**).

Es werden 2.0 g (5.7 mmol) **3b** wie unter **3p** beschrieben hydriert, Ausbeute 1.0 g (67%) farblose Prismen, Schmelzpunkt 300° aus Ethanol; IR: 3200-2800 m, 1650 s, 1625 w, 1605 w, 1540 m, 1500  $\text{s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.1 (s, H, an C-6), 7.25 (s, 10 ArH).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (263.3): C, 77.55; H, 4.98; N, 5.32. Gef. C, 77.09; H, 4.80; N, 5.24.

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-Hydroxy-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dione **5a-h**.

Molare Mengen an 1-Amino-3-cyclohexanon (**4**) und substituiertem Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2**) werden gut gemischt und 30 Minuten auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Petrolether

(60-80°) und Diethylether angerieben, filtriert und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

#### 4-Hydroxy-3-phenyl-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5a).

Aus 1.1 g (0.01 mol) **4a** [45] und 5.4 g **2b**, Ausbeute 1.5 g (59%) beige Plättchen, Schmelzpunkt 330° aus Eisessig; IR: 3280-2600 m, 1660 s, 1630 s, 1590 s, 1580 sh cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 2.1-2.6 (m, CH<sub>2</sub>), 2.8 (t, J = 7 Hz), 3.2 (t, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.3 (s, 5 ArH).

*Anal.* Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (255.3): C, 70.58; H, 5.13; N, 5.49. Gef: C, 70.47; H, 5.03; N, 5.38.

#### 3-Benzyl-4-hydroxy-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5b).

Aus 1.1 g (0.01 mol) **4a** und 5.5 g (0.01 mol) **2c**, Ausbeute 1.72 g (64%) hellorange Plättchen, Schmelzpunkt 250° aus Ethanol; IR: 3100-2600 b, 1640 s, 1595 s, 1500 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.7-2.1 (m, CH<sub>2</sub>), 2.0-3.0 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 7.2 (s, 5 ArH), 12.1 und 12.7 (2 s, 2 acide H).

*Anal.* Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (269.3): C, 71.36; H, 5.61; N, 5.2. Gef: C, 71.52; H, 5.61; N, 5.13.

#### 3-n-Butyl-4-hydroxy-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5c).

Aus 1.1 g (0.01 mol) **4a** und 5.1 g (0.01 mol) **2d**, Ausbeute 2.3 g (98%) farblose Nadeln, Schmelzpunkt 236° aus Ethanol; IR: 2980-2720 m, 1660 s, 1620 sh, 1600 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 0.8 t, J = 7 Hz, Me), 1.1-1.5 (m, 2 Butyl-CH<sub>2</sub>), 1.8-3.1 (m, 1-Butyl-CH<sub>2</sub> und 3 Ring-CH<sub>2</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (295.3): C, 66.36; H, 7.28; N, 5.95. Gef: C, 66.53; H, 7.45; N, 5.87.

#### 3-Ethyl-4-hydroxy-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5d).

Aus 0.55 g (5 mmol) **4a** und 2.5 g (5 mmol) **2e**, Ausbeute 0.83 g (81%) gelbliche Plättchen, Schmelzpunkt 252° aus Ethanol; IR: 3160-2880 m, 1670 s, 1600 s, 1500 cm<sup>-1</sup>.

*Anal.* Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (207.2): C, 63.76; H, 6.32; N, 6.76. Gef: C, 63.78; H, 6.01; N, 6.55.

#### 4-Hydroxy-7,7-dimethyl-3-phenyl-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5e).

Aus 2.8 g (0.02 mol) **4b** [44] und 10.8 g (0.02 mol) **2b**, Ausbeute 4.0 g (71%) hellgelbe Prismen, Schmelzpunkt 345° aus Dimethylformamid; IR: 3060-2720 m, 1645 sh, 1630 s, 1610 m, 1590 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 125 (s, 2 Me), 2.8 (s, CH<sub>2</sub>), 3.1 (s, CH<sub>2</sub>), 7.3 (s, 5 ArH).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (283.3): C, 72.07; H, 6.05; N, 4.94. Gef: C, 71.38; H, 5.99; N, 4.96.

#### 3-Benzyl-4-hydroxy-7,7-dimethyl-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5f).

Aus 1.4 g (0.01 mol) **4b** und 5.5 g (0.01 mol) **2c**, Ausbeute 2.0 g (67%) hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 219° aus Ethanol; IR: 3100-2720 m, 1660 s, 1645 sh, 1610 s, 1600 sh cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.0 (s, 2 Me), 2.8 (s, CH<sub>2</sub>), 3.3 (s, CH<sub>2</sub>), 3.6 (s, Ph-CH<sub>2</sub>), 7.2 (s, 5 ArH), 12.3 (s, acides H).

*Anal.* Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (297.4): C, 72.71; H, 6.44; N, 4.71. Gef: C, 72.60; H, 6.46; N, 4.66.

#### 3-n-Butyl-4-hydroxy-7,7-dimethyl-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5g).

Aus 1.4 g (0.01 mol) **4b** und 5.1 g (0.01 mol) **2d**, Ausbeute 2.2 g (85%) farblose Nadeln, Schmelzpunkt 215° aus Ethanol; IR: 2960-2600 w, 1660 s, 1600 s, 1505 m cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 0.6-1.0 (m, 3 Me), 1.1-1.4 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 2.1-2.4 (m, CH<sub>2</sub>), 2.6 (s, CH<sub>2</sub>), 3.2 (s, CH<sub>2</sub>), 12.3 (s, acides H).

*Anal.* Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (263.3): C, 68.42; H, 8.04; N, 5.32. Gef: C, 68.60; H, 8.25; N, 5.26.

#### 4-Hydroxy-3,7,7-trimethyl-7,8-dihydrochinolin-2,5(1H,6H)-dion (5h).

Aus 0.7 g (5 mmol) **4b** und 2.4 g (5 mmol) **2f**, Ausbeute 0.76 g (69%) beige Nadeln, Schmelzpunkt 275° aus Eisessig/Wasser; <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 1.2 (s, 2 Me), 2.2 (s, Me), 2.8 (s, CH<sub>2</sub>), 3.1 (s, CH<sub>2</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (221.3): C, 65.14; H, 6.83; N, 6.33. Gef: C, 65.60; H, 6.45; N, 6.27.

#### Allgemeine Vorschrift für die 5,6,7,8-Tetrahydrochinolone 7.

Eine innige Mischung von 0.85 g (5 mmol) **6** [43] mit 5 mmol substituiertem Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2**) werden 30 Minuten auf 240° erhitzt. Das erkaltete ölige Produkt wird mit Petrolether und Ether angerieben. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

#### 4-Hydroxy-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2(1H)-on (7a).

Aus 2.7 g **2b**, Ausbeute 0.41 g (34%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 359° aus Dimethylformamid; IR: 3260-2860 m, 1640 s, 1610 w, 1550 m cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 1.9-2.3 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 2.8-3.1 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 7.1-7.6 (m, 5 ArH).

*Anal.* Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (241.3): C, 74.67; H, 6.27; N, 5.81. Gef: C, 74.61; H, 6.10; N, 5.93.

#### 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2(1H)-on (7b).

Aus 2.8 g **2c**, Ausbeute 0.40 g (32%) gelbliche Plättchen. Schmelzpunkt 236-238° aus Ethanol; IR: 3260-2860 m, 1635 s, 1565 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.5-1.8 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 2.4-2.6 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 3.8 (s, Ph-CH<sub>2</sub>), 7.1-7.5 (m, 5 ArH), 10.4 (s, b, azides H).

*Anal.* Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (255.3): C, 75.27; H, 6.71; N, 5.49. Gef: C, 75.32; H, 6.62; N, 5.35.

#### 3-n-Butyl-4-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2(1H)-on (7c).

Aus 2.6 g (5 mmol) **2d**, Ausbeute 0.19 g (17%), gelbe Prismen, Schmelzpunkt 232° aus Ethanol; IR: 3260-2860 m, 1640 m, 1625 s, 1610 w, 1560 w cm<sup>-1</sup>.

*Anal.* Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (221.3): C, 70.56; H, 8.65; N, 6.33. Gef: C, 70.24; H, 8.06; N, 5.98.

#### 3-Ethyl-4-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2(1H)-on (7d).

Aus 4.9 g (0.01 mol) **2e**, Ausbeute 1.0 g (52%) gelbliche Prismen, Schmelzpunkt 276° aus Ethanol; IR: 3260-2850 m, 1620 s, 1560 w cm<sup>-1</sup>.

*Anal.* Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.2): C, 68.37; H, 7.82; N, 7.25. Gef: C, 68.43; H, 7.49; N, 7.47.

#### 2-Chlor-1,3,6-triphenylpyridin-4(1H)-on (8).

Eine Lösung von 10.0 g (0.029 mol) des Hydroxypyridons **3d** werden in 10 ml Phosphorylchlorid unter Rückfluß 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird auf Eis gegossen und mit 3 N Natronlauge auf pH 7-8 gebracht. Das Rohprodukt ist ein Gemisch von zwei Verbindungen im Verhältnis von etwa 1:1 und wird zur Trennung aus Dimethylformamid umkristallisiert, Ausbeute 2.2 g (38%) farblose Plättchen, Schmelzpunkt 214° aus Ethanol-Wasser; IR: 3060 w, 1615 s, 1595 s, 1580 sh, 1560 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 7.2-7.35 (m, 8 ArH), 7.45-7.7 (m, 8 ArH).

*Anal.* Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ClNO (357.8): C, 77.20; H, 4.51; Cl, 9.91; N, 3.91. Gef: C, 77.40; H, 4.60; Cl, 9.64; N, 3.81.

#### 4-Chlor-1,3,6-triphenylpyridin-2(1H)-on (9).

Aus der Dimethylformamid-Mutterlauge von **8** wird mit Wasser das zweite Produkt ausgefällt. Man saugt ab und wäscht mit viel Wasser nach, Ausbeute 5.0 g (47%) farblose Nadeln, Schmelzpunkt 206° aus Ethanol; IR: 3060 w, 1660 sh, 1650 s, 1605 w, 1590 w, 1545 m cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 6.5 (s, H, an C-5), 7.1 (s, 10 ArH), 7.4 (m, 5 ArH).

*Anal.* Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ClNO (357.8): C, 77.2; H, 4.51; Cl, 9.91; N, 3.91. Gef: C, 76.79; H, 4.51; Cl, 9.60; N, 3.92.

#### 2,4-Dichlor-3,5-diphenylpyridin (10).

Eine Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) des 1-Benzylpyridons **3b** in 5 ml Phosphorylchlorid und 0.8 ml Dimethylformamid wird unter Rückfluß 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Phosphorylchlorid im Vakuum abgezogen, der Rückstand auf

Eis gegossen und das Eiswasser vom abgeschiedenen Öl dekantiert. Das Öl kristallisiert nach Digerieren mit wenig Ethanol, Ausbeute 0.5 g (59%) hellgelbe Prismen, Schmelzpunkt 112° aus Ethanol; IR: 1610 w, 1585 w, 1560 w, 1540 s cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.3-7.7 (m, 10 ArH), 8.5 (s, H, an C-6).

Anal. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N (300.2): C, 68.02; H, 3.69; Cl, 23.62; N, 4.67. Gef. C, 67.96; H, 3.60; Cl, 23.48; N, 4.60.

## LITERATUR UND FUBNOTEN

- [1] P. S. White, J. A. Findlay und W. H. J. Tam, *Can. J. Chem.*, **56**, 1904 (1978).
- [2] D. R. Williams, M. L. Bremmer, D. L. Brown und J. D. Antuono, *J. Org. Chem.*, **50**, 2807 (1985).
- [3] The Merck Index, 10th Edition, Merck, Sharp & Dohme, Rahway, NJ, (1983), No. 6083, p. 891.
- [4] M. Matsumoto und H. Minato, *Tetrahedron Letters*, 3825 (1976).
- [5] F. Eiden und G. Gren, *Ann. Chem.*, **304**, 723 (1971); P. D. Cook, R. T. Day und R. K. Robins, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1295 (1977); M. J. Robins, C. Kaneko und M. Kaneko, *Can. J. Chem.*, **59**, 3356 (1981).
- [6] H. J. Knops, L. Eue und R. R. Schmidt, Bayer AG, German Offen. DE 3 210 598 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 4412j (1984).
- [7] R. E. Leard, J. H. Bedenbaugh und A. O. Bedenbaugh, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1363 (1983).
- [8] A. R. Katritzky und R. A. Jones, *J. Chem. Soc.*, 2947 (1960).
- [9] L. J. Bellamy und R. E. Rogasch, *Spectrochim. Acta.*, **16**, 30 (1969).
- [10] W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 266 (1979).
- [11] H. J. Knops und L. Born, *Tetrahedron Letters*, **24**, 2973 (1983).
- [12] M. J. Shapiro, M. X. Kolpak und T. L. Lemke, *J. Org. Chem.*, **49**, 187 (1984).
- [13] C. S. Wang, J. P. Easterly und N. E. Skelly, *Tetrahedron*, **27**, 2589 (1971).
- [14] E. E. Kilbourne und M. C. Seidel, *J. Org. Chem.*, **37**, 1145 (1972).
- [15] S. Castillo, H. Ouadahi und V. Herault, *Bull. Soc. Chim. France*, 257 (1982).
- [16] S. F. Tan, K. P. Ang, H. Jaya Chandaran und M. P. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1317 (1984).
- [17] W. C. Groutas, M. A. Stanga, M. J. Brubaker, T. L. Huang, M. K. Moi und R. T. Carroll, *J. Med. Chem.*, **28**, 1106 (1985).
- [18] J. D. Mee, *J. Org. Chem.*, **40**, 2135 (1975).
- [19] R. R. Rastogi, H. Ila und H. Junjappa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 645 (1975).
- [20] K. Y. Akiba, K. I. Araki, M. Nakatani und M. Wada, *Tetrahedron Letters*, **22**, 4986 (1981).
- [21] J. B. Jiang und M. J. Urbanski, *Tetrahedron Letters*, **26**, 259 (1985).
- [22] H. D. Stachel, B. Wiesend und C. Kreiner, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 1413 (1985); J. H. Rigby und F. J. Burkhardt, *J. Org. Chem.*, **51**, 1374 (1986).
- [23] Th. Kappe, H. P. Stelzel und E. Ziegler, *Monatsh. Chem.*, **114**, 953 (1983); M. Daneshalab und T. Kato, *Heterocycles*, **24**, 419 (1986).
- [24] V. Prelog und S. Szpilfogel, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1648 (1945).
- [25] J. Klosa, *Arch. Pharm.*, **285**, 453 (1952).
- [26] E. Schrötter, H. Niedrich und H. Schick, *Pharmazie*, **39**, 155 (1984).
- [27] E. Ziegler und K. Beleggratis, *Monatsh. Chem.*, **98**, 219, 221 (1967); J. A. Elvidge und N. A. Zaidi, *J. Chem. Soc. C*, 2188 (1968).
- [28] E. Ziegler, F. Hradetzky und M. Eder, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1394 (1966); E. Ziegler, G. Kleineberg und K. Beleggratis, *Monatsh. Chem.*, **98**, 77 (1967).
- [29] Th. Kappe, G. Baxevanidis und E. Ziegler, *Monatsh. Chem.*, **102**, 1392 (1971).
- [30] Th. Kappe, M. A. A. Chirazi, H. P. Stelzel und E. Ziegler, *Monatsh. Chem.*, **103**, 586 (1972).
- [31] J. P. Celerier, C. Eskenazi, G. Lhommet und P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 953 (1979).
- [32] K. N. Campbell, A. H. Sommers und B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 82 (1944).
- [33] Th. Kappe, *Monatsh. Chem.* **98**, 874 (1967).
- [34] C. S. Marvel *et al.* *Org. Synth., Coll. Vol.*, **2**, 93, 416 (1957); C. S. Marvel, *Org. Synth., Coll. Vol.*, **3**, 495, 705 (1955); E. E. Reid und J. R. Ruhoff, *Org. Synth., Coll. Vol.* **2**, 474 (1957).
- [35] W. Wislicenus, *Chem. Ber.*, **27**, 1091 (1894).
- [36] V. V. Lapachev, W. Stadlbauer und Th. Kappe, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [37] T. Wolf, *Dissertation Univ. Graz*, (1974).
- [38] W. Stadlbauer, *Monatsh. Chem.*, **117**, 1305 (1986).
- [39] A. Shepard und A. Tickner, *J. Am. Chem. Soc.*, **38** 383 (1916); H. Decker und P. Becker, *Ann. Chem.*, **395**, 366 (1913).
- [40] G. Reddelien, *Ber.*, **43**, 2478 (1910).
- [41] C. Beyer, *Ber.*, **20**, 1770 (1887).
- [42] E. Andre, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **152**, 526 (1911).
- [43] J. Hoch, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **201**, 560 733 (1935).
- [44] P. Haas, *J. Chem. Soc.* **89**, 192 (1906).
- [45] K. Ramalingam und M. Balasubramaniam, *Indian J. Chem.*, **10**, 62 (1972).

## English Summary.

4-Hydroxy-2(1H)-pyridones **3** can be obtained in excellent yields from azomethines **1** with trichlorophenylmalonates **2**. The variation of the substituents in positions 1, 3, 5 or 6, respectively is possible over a wide range. In this manner the 5,6-fused-pyridones **5**, **7** can also be obtained. The synthesis of 1-unsubstituted pyridones *via* debenzoylation of 1-benzylpyridones **3a,b** is described. The chlorination is found to yield isomer 2-and 4-chloro pyridones **8** and **9** and the dichloropyridine **10**.