

Synthesen von Heterocyclen, 36. Mitt.:
Über Reaktionen mit Kohlenoxyd*

Von

E. Ziegler und H. Biemann**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

(Eingegangen am 8. November 1961)

Kohlenoxyd reagiert mit Stoffen, die in 1,3-Stellung aktivierte H-Atome tragen, zu cyclischen Produkten. Dazu gehören 4-Hydroxy-cumarin, Cyclohexanon und Cycloheptanon, Phenylmethyl-pyrazolon, 2-Amino-pyrimidin, 2-Amino-thiazol, Thioharinstoff und eine Reihe von Thioamiden

Das im Jahre 1906 von *O. Diels* und *B. Wolff*¹ entdeckte Kohlenoxyd (C₃O₂) ist durch die Ergebnisse der Vermessung der Valenzwinkel und durch die Festlegung anderer physikalischer Daten²⁻⁵ als ein gestrecktes Molekül zu betrachten. Im Einklang damit stehen auch verschiedene Reaktionen des C₃O₂, die ihrer Art nach in vier Gruppen einzuteilen sind:

1. Reaktionen, bei denen C₃O₂ und Stoffe mit aktiven H-Atomen zu Derivaten der Malonsäure⁶ reagieren, wie dies u. a. bei Wasser, Aminen, Aminosäureestern, Oximen, Alkoholen und Säuren der Fall ist,

* Nach einem Vortrag, gehalten in Wien anlässlich des Chemikertreffens 1961.

** Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* in Freundschaft und Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *O. Diels* und *B. Wolff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 689 (1906).

² *L. O. Brockway* und *L. Pauling*, Proc. Nation. Acad. Sci. USA **19**, 860 (1933).

³ *W. Engler* und *K. Kohlrusch*, Z. physik. Chem. **B 34**, 214 (1936).

⁴ *H. Mackle* und *L. E. Sutton*, Trans. Faraday Soc. **47**, 937 (1951).

⁵ *H. D. Rix*, J. Chem. Physics **22**, 429 (1954).

⁶ *R. Grauer*, Chimia [Zürich] **14**, 11 (1960); zusammenfassender Bericht.

2. Reaktionen, bei welchen *Grignard*-Reagenzien^{7,8} bzw. metallorganische Verbindungen⁹ an die Carbonylgruppe des C_3O_2 herantreten,

3. Reaktionen mit tert. Basen¹⁰ unter Bildung nicht näher definierter Molekülverbindungen und

4. Reaktionen⁶, bei denen anscheinend nur C_3O_2 beteiligt ist. Die entstehenden „Polymerisate“ sind unter dem Sammelbegriff „rote Kohle“¹¹ bekannt geworden.

Im Zusammenhang mit dem Problem der „roten Kohle“ haben wir in den letzten Jahren einige Versuche mit Kohlensuboxyd angestellt.

Die Darstellung des C_3O_2 läßt sich, wie *E. Ott*¹² gezeigt hat, am besten durch Thermolyse des Diacetylweinsäure-anhydrids am glühenden Platindraht durchführen. Einen entscheidenden Fortschritt erzielten *C. D. Hurd* und *F. D. Pilgrim*¹³ bzw. *D. J. Cram* und *R. I. Zimmermann*⁸, die die thermische Zersetzung des Diacetylweinsäure-anhydrids in ein auf 625—650° beheiztes Glasrohr verlegen. Eine weitere Verbesserung dieser Methode liegt in der Verwendung eines Quarzrohres⁵. Durch wiederholte Destillation des in einem auf 700—720° erhitzten Quarzrohr gewonnenen Rohproduktes haben wir ein sehr reines Kohlensuboxyd in einer Ausbeute bis zu 50% d. Th. erhalten. Die Verwendung von besonders sorgfältig gereinigtem Diacetylweinsäure-anhydrid bildet allerdings die Voraussetzung dafür.

In einer früheren Mitteilung¹⁴ haben wir die Reaktionsmöglichkeit zwischen C_3O_2 und 4-Hydroxy-cumarin aufgezeigt. Die Bildung des dabei anfallenden Pyrono-cumarins beweist, daß C_3O_2 befähigt ist, mit Stoffen, die in 1,3-Stellung zueinander aktivierte H-Atome tragen, eine „cyclisierende Addition“ einzugehen. Diese Eigenschaft des C_3O_2 , die vermutlich auch die Ursache für die Entstehung der „roten Kohle“ ist, soll hier eingehend untersucht und beschrieben werden.

Es lag nahe, Modelle zu verwenden, die nach Untersuchungen von *E. Ziegler* und Mitarbeitern mit aromatischen Malonsäureestern eine „cyclisierende Kondensation“ eingehen. Dazu gehören cyclische Ketone, wie die Cyclanone¹⁵ und das Phenylmethylpyrazolon¹⁶, ferner gewisse heterocyclische Amine u. a. m.

Cyclohexanon¹⁵ reagiert mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol-ester) glatt zum 3-Benzyl-4-hydroxy-tetrahydro-cumarin, welches zum

⁷ *O. Diels* und *K. Hansen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2555 (1926).

⁸ *D. J. Cram* und *R. I. Zimmermann*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2646 (1952).

⁹ *L. B. Daschkewitsch* und *L. N. Kusmenkow*, Chem. Zbl. **1959**, 11205; **1960**, 14337 und 14346.

¹⁰ *O. Diels*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2558 (1926).

¹¹ *A. Klemenc* und *G. Wagner*, Angew. Chem. **51**, 395 (1938).

¹² *E. Ott*, Ann. Chem. **401**, 166 (1913).

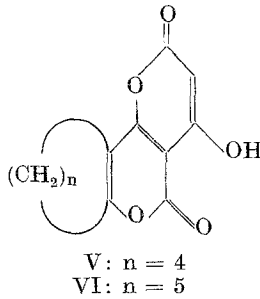
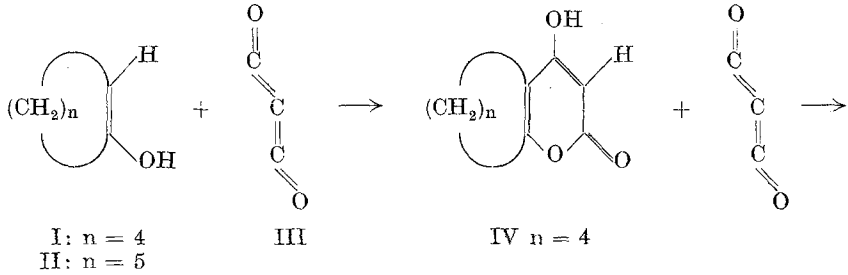
¹³ *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 757 (1933).

¹⁴ *E. Ziegler*, *H. Junek* und *H. Biemann*, Mh. Chem. **92**, 927 (1961).

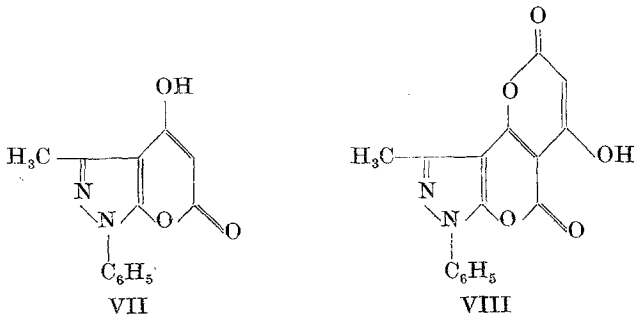
¹⁵ *E. Ziegler*, *H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).

¹⁶ *E. Ziegler*, *H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **90**, 594 (1959).

Grundkörper IV entbenzylierbar ist. Setzt man das nur in verschwindend geringer Menge ($\% \text{ Enol} = 2 \cdot 10^{-2}$)¹⁷ enolisierte Cyclohexanon I in ätherischer Lösung bei 20° mit C_3O_2 um, so bildet sich nach längerem Stehen (6 bis 8 Wochen) über das nicht isolierbare Tetrahydrocumarin IV das Pyrono-Derivat V¹⁴.



Analog verhält sich das Cycloheptanon II. Die Entstehung relativ geringer Mengen an V und VI (10 bis 15% d. Th.) ist verständlich, da diese Systeme zu einer wiederholten „cyclisierenden Addition“ befähigt



sind. Prägnanter kommt die Fähigkeit der „cyclisierenden Addition“ des Kohlensuboxydes am Phenylmethylpyrazolon zum Ausdruck, denn dieses addiert je nach den Versuchsbedingungen (in 2 bis 3 Tagen bei 20° in

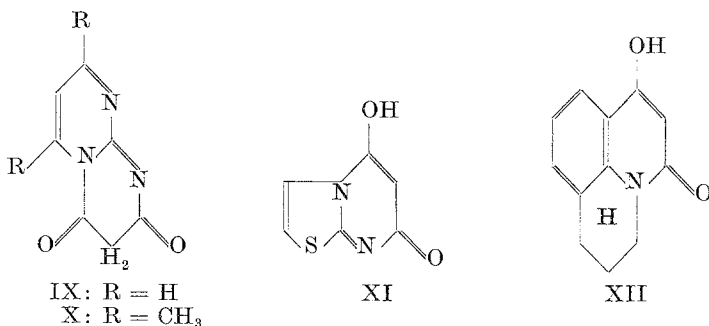
¹⁷ G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, *Helv. Chim. Acta* **30**, 669 (1947).

Tetrahydrofuran) ein bzw. zwei Moleküle C_3O_2 unter Bildung von VII bzw. VIII.

Das der Verbindung VII entsprechende Benzyl-Derivat¹⁶ ist von uns schon früher mit Hilfe der Malonester-Methode aufgebaut worden. Die Abspaltung der Benzylgruppe mit Hilfe von $AlCl_3$ gelang aber nicht, so daß der jetzt beschriebene Weg die einzige Möglichkeit für die Synthese von VII darstellt.

Auch gewisse heterocyclische Amine vermögen mit C_3O_2 zu kondensierten Produkten zu reagieren, so z. B. 2-Amino-pyrimidin, 4,6-Dimethyl-2-amino-pyrimidin, 2,6-Dimethyl-4-amino-pyrimidin und 2-Amino-thiazol.

2-Amino-pyrimidin reagiert mit C_3O_2 in Tetrahydrofuran quantitativ zu IX. Diese Verbindung ist relativ instabil und läßt sich nur in kleinen Anteilen aus H_2O reinigen. Das entsprechende Dimethyl-Derivat X (90% d. Th.) ist dagegen beständiger. Eine analoge Umsetzung mit 4-Amino-2,6-dimethyl-pyrimidin führt zu einem noch nicht näher untersuchten Gemisch von Verbindungen.



2-Amino-thiazol setzt sich in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten C_3O_2 entweder zum Malonsäure-bis-[thiazolyl-(2)-amid] (96% d. Th.) oder Malonylimido-thiazol XI (90% d. Th.) um. Mit Tetrahydrochinolin verläuft die Reaktion nur zum Malonsäure-bis-(tetrahydrochinolid), das durch Erhitzen in Nitrobenzol in das bekannte α -Oxo- γ -hydroxy-julolin XII¹⁸ überführbar ist.

Aromatische Amine, wie o-Aminobenzoesäure und o- bzw. p-Aminophenol geben mit C_3O_2 ausschließlich Dianilide der Malonsäure.

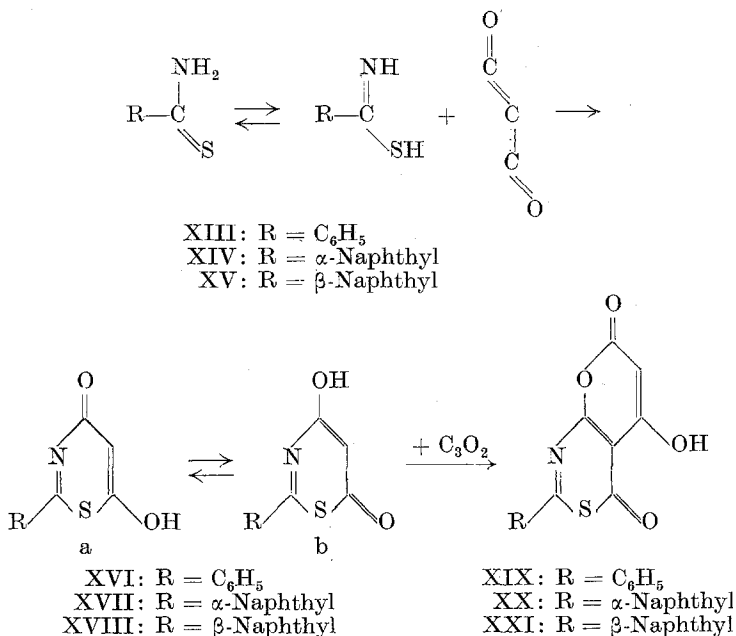
Von größerem Interesse sind die tautomer reagierenden Thioamide, die ebenfalls in 1,3-Stellung bewegliche H-Atome tragen, was die Voraussetzung für den Ablauf der „cyclisierenden Addition“ bildet.

Thiobenzamid XIII reagiert in ätherischer Lösung mit C_3O_2 praktisch quantitativ zum 2-Phenyl-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)] XVI. Dieses ist erstmalig von J. Goerdeler und H. Horstmann¹⁹ aus Malonylchlorid und

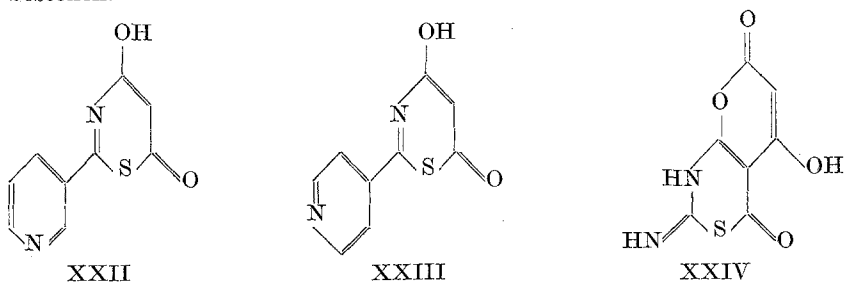
¹⁸ W. Kayser und A. Reissert, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 1194 (1892).

¹⁹ J. Goerdeler und H. Horstmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **93**, 671 (1960).

Thiobenzamid hergestellt worden. Die genannten Autoren ordnen dem Thiazinon auf Grund von IR-Messungen eine cyclische Struktur XVI (a bzw. b) zu, so daß der Verbindung XIX, die durch weitere Einwirkung



von C₃O₂ auf XVI entsteht, nicht unbedingt die angegebene Konstitution zukommen muß. Im letzteren Falle bilden sich durch Polyaddition auch höhermolekulare Produkte, die auf Grund ihrer Elementarzusammensetzung aus einem Molekül Thiobenzamid und etwa 15 Molekülen C₃O₂ bestehen.



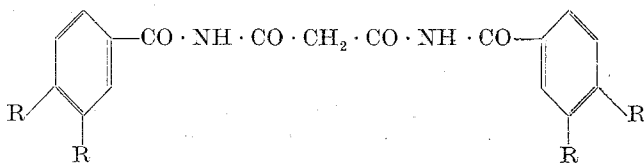
α - (XIV) und β -Thionaphthoesäureamid (XV) reagieren ebenfalls mit C₃O₂ sehr glatt zu den Thiazinonen XVII und XVIII bzw. weiter zu den entsprechenden Pyrono-Verbindungen XX und XXI.

Das Verfahren der „cyclisierenden Addition“ läßt sich auch auf das Nicotinsäure- und Isonicotinsäurethioamid erfolgreich anwenden. Die

Thiazinon-Derivate XXII und XXIII können auf diesem Wege quantitativ erhalten werden.

Thioharnstoff reagiert mit Kohlensuboxyd zu XXIV. Es darf angenommen werden, daß hier der Schwefel im Ring eingebaut ist, da diese Verbindung NaN_3 -Lösung²⁰ nicht zersetzt.

Nähelegend war, eine analoge Reaktion mit C_3O_2 auch an Säureamiden zu versuchen. Es bildeten sich in allen Fällen nur linear gebaute Diacyl-Verbindungen (XXV und XXVI), Ringschlüsse waren nie zu beobachten.



XXV: R = H
XXVI: R = CH_3

Der Firma I. R. Geigy AG (Basel) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, und der Firma Buchbauer u. Co., Alpenländische Sauerstoffwerke, Graz-Liebenau, für die Überlassung von flüssiger Luft.

Experimenteller Teil

1. 4'-Hydroxy-1,2-pyrono-5',6':3,4-(5,6-tetramethylen-2-pyron), V (n = 4)

2 g Cyclohexanon werden in 5 ml Äther gelöst und dazu die doppel-molare Menge Kohlensuboxyd — ebenfalls in Äther gelöst — gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird 6 bis 8 Wochen bei 20° sich selbst überlassen. Die sich allmählich dunkelbraun färbende Lösung scheidet stark verunreinigte Kristalle (0,25 g) ab. Nach Einengen des Filtrates bei 50° hinterbleibt eine zähe Masse, die, mit Methanol behandelt, noch 0,3 g an V gibt. Die Verbindung V gibt die für Pyronopyrone charakteristische rotbraune FeCl_3 -Reaktion und löst sich in verd. Alkalien. Aus Cyclohexanolacetat gelbliche Stäbchen vom Schmp. 206°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 61,54, H 4,30. Gef. C 61,51, H 4,23.

2. 4'-Hydroxy-1,2-pyrono-5',6':3,4-(5,6-pentamethylen-2-pyron), VI (n = 5)

Auf analoge Art können aus 1,1 g Cycloheptanon 0,3 g an VI erhalten werden. Aus Äthanol, Dioxan bzw. Eisessig kristallisiert VI nach Zugabe von H_2O in gelblichen Prismen vom Schmp. 140°. FeCl_3 -Reaktion dunkelrot.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 62,91, H 4,88. Gef. C 62,95, H 4,98.

3. 1-Phenyl-3-methyl-4-hydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyran(2,3-c)pyrazol, VII

1 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon wird in einer Mischung von 10 ml Äther und 20 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, etwas mehr als die molare Menge

²⁰ F. Feigl, „Spot Tests“, Elsevier Publishing Company 1956, S 228.

C_3O_2 zugesetzt und der Ansatz 2 bis 3 Tage bei 20° stehen gelassen. Allmählich scheiden sich aus der gelb werdenden Lösung farblose Kristalle VII ab, die, bevor die gelbe Pyrono-Verbindung VIII auszufallen beginnt, isoliert werden. Die Ausbeuten an VII schwanken je nach Überschuß an C_3O_2 zwischen 60—75% d. Th.

Das Gemisch von VII und VIII kann auch mit Methanol bei 60° aufgetrennt werden, wobei VIII ungelöst bleibt. Aus der methanol. Lösung fallen nach dem Abkühlen farblose, dünne Nadeln vom Schmp. $182-183^\circ$. Die Menge an Substanz kann durch Zugabe von H_2O vermehrt werden. Eine weitere Reinigung wird zweckmäßig aus Tetrachloräthan oder Xylol vorgenommen.

$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 64,46, H 4,16. Gef. C 64,56, H 4,17.

4. Pyrono-Verbindung VIII

Dieses, bei der Herstellung von VII anfallende Nebenprodukt (9—17% d. Th.) kristallisiert aus Alkohol bzw. Eisessig in gelben Kristallen vom Schmp. $208-209^\circ$. Die blau fluoreszierende, alkohol. Lösung gibt eine rotbraune $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{16}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 61,93, H 3,25, N 9,03. Gef. C 61,58, H 3,27, N 8,91.

5. 1,2-Malonylimidopyrimidin IX

1,5 g 2-Aminopyrimidin werden in einem Gemisch von 20 ml THF und 75 ml Äther gelöst und ein geringer Überschuß von C_3O_2 zugegeben. Bei allmählicher Erwärmung auf 20° ist die Abscheidung des gelben Produktes nach 12 Stdn. beendet. Ausb. 2,5 g (99% d. Th.). Zur Reinigung werden 0,1 g in etwa 5 ml H_2O bei höchstens 70° gelöst und dann rasch gekühlt. Es kann auch 30proz. Alkohol verwendet werden. Bei höheren Temperaturen tritt sofort eine Veränderung unter Bildung eines roten, amorphen Produktes ein.

$C_7H_5N_3O_2$. Ber. C 51,54, H 3,09, N 25,76. Gef. C 51,12, H 3,38, N 25,50.

6. 1,2-Malonylimido-4,6-dimethyl-pyrimidin (X)

2 g 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin werden in wenig THF gelöst und C_3O_2 zugesetzt. Bei 20° scheiden sich 2,8 g (90% d. Th.) gelbes Rohprodukt ab. Aus H_2O bzw. Pyridin— H_2O (1:1) orangefarbene Plättchen vom Schmp. $150-153^\circ$ (u. Zers.).

$C_9H_9N_3O_2$. Ber. C 56,53, H 4,75, N 21,98. Gef. C 56,10, H 4,93, N 21,60.

Mit HCl bildet sich ein *Hydrochlorid* vom Schmp. 178° .

7. 3,2-Malonyl-amidothiazol (XI)

1 g 2-Aminothiazol wird mit 30 ml Äther versetzt und dann THF bis zur vollständigen Lösung zugegeben. Nach Zugabe des C_3O_2 fällt augenblicklich ein gelbes Produkt, das mit Sodalösung behandelt wird. Während XI in Lösung geht, verbleiben 0,2 g an farblosem Malonsäure-bis-(thiazol-2-amid). Die Verbindung XI kristallisiert aus Äthanol in gelben Prismen vom Schmp. 232° . Ausb. 1,3 g (90% d. Th.). Ihre Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz.

$C_6H_4N_2O_2S$. Ber. C 42,85, H 2,40, N 16,66, S 19,06.
Gef. C 43,15, H 2,26, N 16,54, S 18,90.

8. *Malonsäure-bis-[thiazolyl-(2)-amid]*

Wird nur die halbmolare Menge in Äther gelöstes C_3O_2 zwischen -10 und 0° zu einer Lösung von 2-Aminothiazol zugetropft, so fällt quantitativ das entsprechende Malonsäureamid. Nach Behandeln mit warmem Alkohol läßt sich das Rohprodukt aus Nitrobenzol oder Eisessig reinigen. Schlecht ausgebildete Kristalle vom Schmp. 258° .

$C_9H_8N_4O_2S_2$. Ber. C 40,28, H 3,01. Gef. C 40,57, H 3,17.

9. *Malonsäure-bis-(tetrahydrochinolid)*

1,5 g Tetrahydrochinolin werden mit 5 ml Äther verdünnt und mit in Essigester gelöstem C_3O_2 versetzt. Nach 2 Tagen engt man die Lösung weitgehend ein, wobei 0,6 g (30% d. Th.) an Rohprodukt erhalten werden. Aus Methanol oder Äthanol farblose Rhomben vom Schmp. 130° .

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 75,42, H 6,63, N 8,38. Gef. C 75,67, H 6,54, N 8,50.

Erhitzt man dieses Säureamid 5 Min. in siedendem Nitrobenzol, so scheidet sich beim Erkalten α -Oxo- γ -hydroxy-fulolin¹⁸ XII ab. Farblose Plättchen vom Schmp. 282° .

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. C 71,63, H 5,51, N 6,96. Gef. C 71,54, H 5,37, N 7,08.

10. *Malonsäuredianilid-o,o'-dicarbonsäure*²¹

Eine Lösung von 1 g Anthranilsäure in 40 ml Äther wird mit C_3O_2 versetzt und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Ausb. 1,25 g (90% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 246° .

$C_{17}H_{14}N_2O_6$. Ber. N 8,19. Gef. N 8,23.

11. *Malonsäure-bis-(2-hydroxy-anilid)*

Eine äther. Lösung von 1,1 g 2-Aminophenol gibt mit C_3O_2 nach 24 Stdn. 1,3 g (93% d. Th.) an Anilid. Aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 226° .

$C_{15}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 9,79. Gef. N 9,74.

12. *Malonsäure-bis-(4-hydroxy-anilid)*

Analog verläuft die Reaktion zwischen 4-Aminophenol und C_3O_2 in THF. Nach Einengen der klaren Lösung verbleibt ein Öl, das auf Zusatz von H_2O kristallin erstarrt. Aus H_2O farblose Plättchen vom Schmp. 232° . Ausb. 93% d. Th.

$C_{15}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 9,79. Gef. N 9,98.

13. *2-Phenyl-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)] (XVI)*¹⁹

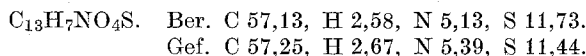
Die äther. Lösung (20 ml) von 1 g Thiobenzamid (XIII) wird mit etwas mehr als der molaren Menge C_3O_2 versetzt, wobei sehr rasch die Umsetzung erfolgt. Ausb. an schon ziemlich reinem Rohprodukt 1,4 g (98% d. Th.).

$C_{10}H_7NO_2S$. Ber. C 58,52, H 3,44, N 6,83, S 15,62.
Gef. C 58,20, H 3,35, N 6,91, S 15,25.

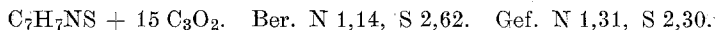
²¹ G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1192 (1915).

14. 4'-Hydroxyppyrono-phenyl-thiazinon (XIX)

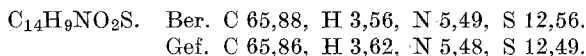
0,8 g des Thiazinons XVI werden in 45 ml THF gelöst, die 3- bis 5fach molare Menge an C_3O_2 (in Äther gelöst) zugegeben und diese Mischung im Autoklaven 8 Stdn. auf 89—90° erhitzt. Der rote, unschmelzbare Niederschlag wird abgetrennt und das Filtrat im Vak. eingedampft. Der Rückstand (0,8 g = 75% d. Th.) kristallisiert aus Äthanol— H_2O , Dioxan, Eisessig oder Chlorbenzol. Aus Eisessig gelbe Plättchen vom Schmp. 222—223° (u. Zers.).



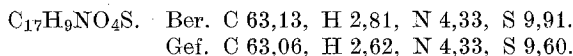
Der rote, unschmelzbare und nur in Alkalien oder Pyridin lösliche Anteil wird mit heißem Dioxan behandelt und analysiert.

15. 2- α -Naphthyl-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)] (XVII)

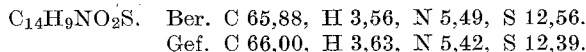
2 g α -Thionaphthoesäureamid XIV werden in 40 ml Äther unter Zugabe von 4 ml THF gelöst, mit C_3O_2 versetzt und 12 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Man destilliert die Lösungsmittel im Vak. ab und erhält 2,65 g (98% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 173°. Aus verd. Äthanol, Dioxan— H_2O , Essigsäure, Chlorbenzol oder Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 174° (u. Zers.).

16. Hydroxyppyrono- α -naphthyl-thiazinon (XX)

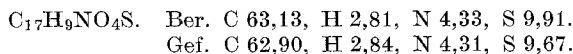
Durch weitere Einwirkung von C_3O_2 auf 1 g des Thiazinons XVII bilden sich 0,8 g (60% d. Th.) an Verbindung XX. Die Reaktion wird in 12 ml THF (5 Stdn. bei 65°, danach noch 9 Stdn. bei 90° im Autoklaven) durchgeführt. Ein dunkelroter Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand aus Tetrachloräthan gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 255 bis 257° (u. Zers.). Dunkelbraune $FeCl_3$ -Reaktion.

17. 2- β -Naphthyl-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)] (XVIII)

1 g β -Thionaphthoesäureamid XV wird in einem Gemisch von 30 ml Äther und 7 ml THF gelöst. Nach Zugabe der berechneten Menge C_3O_2 fallen nach kurzer Zeit 1,25 g (93% d. Th.) Rohprodukt an. Es läßt sich aus viel Äthanol, Eisessig, Tetrachloräthan, Chlorbenzol oder Xylol reinigen. Aus Chlorbenzol (0,1 g in 50 ml) hellgelbe Plättchen vom Schmp. 209—210°.

18. Pyrono- β -naphthyl-thiazinon (XXI)

Man löst 0,65 g des Thiazinons XVIII in 50 ml THF, fügt einen Überschuß an in Äther gelöstem C_3O_2 zu und erhitzt 9 Stdn. auf 95°. Nach Einengen der Lösung verbleiben 0,65 g (80% d. Th.) an XXI. Aus Tetrachloräthan gelbe Spieße vom Schmp. 255° (u. Zers.).



19. *2-Pyridyl-(3')-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)]* (XXII)

Eine Lösung von 0,5 g Thionicotinsäureamid in 50 ml THF und 150 ml Äther wird mit der berechneten Menge C_3O_2 versetzt und allmählich auf 20° erwärmt, wobei bereits die Abscheidung von XXII beginnt. Durch Einengen des Filtrates im Vak. und Anreiben des Rückstandes mit Methanol gewinnt man den Rest des Reaktionsproduktes. Ausb. 0,75 g (100% d. Th.). Aus viel Äthanol, Eisessig, Dioxan bzw. Nitrobenzol gelbe Plättchen vom Schmp. 212—213° (u. Zers.).

$C_9H_6N_2O_2S$. Ber. C 52,42, H 2,93, N 13,58, S 15,54.
Gef. C 51,86, H 3,16, N 13,48, S 14,98.

20. *2-Pyridyl-(4')-4-hydroxy-[1,3-thiazinon-(6)]* (XXIII)

0,5 g Isonicotinsäurethioamid werden analog, wie unter Versuch 19 beschrieben, behandelt. Ausb. 0,75 g (100% d. Th.). Aus viel Äthanol oder Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 207—208° (u. Zers.).

$C_9H_6N_2O_2S$. Ber. C 52,42, H 2,93, N 13,58. Gef. C 52,10, H 3,16, N 13,72.

21. *Pyrono-Verbindung XXIV*

Thioharnstoff, in Aceton gelöst, reagiert mit C_3O_2 sofort unter Abscheidung eines amorphen Produktes, aus dem mit wenig Pyridin XXIV in orangefelben Nadeln erhalten werden kann. Tauchschmp. 262°.

$C_7H_4N_2O_4S$. Ber. C 39,62, H 1,91, N 13,20, S 15,11.
Gef. C 39,67, H 1,97, N 13,07, S 15,17.

22. *N,N'-Dibenzoyl-malonsäurediamid XXV*

Man erwärmt eine Lösung von 0,7 g Benzamid in 35 ml THF mit der nötigen Menge C_3O_2 1 Stde. auf 50°, danach noch 3 Stdn. auf 70—85°. Ausb. 0,7 g (65% d. Th.). Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 177°.

$C_{17}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 65,80, H 4,55, N 9,03. Gef. C 65,60, H 4,59, N 8,74.

23. *N,N'-(3,4-Dimethyl-dibenzoyl)-malonsäurediamid XXVI*

1,4 g 3,4-Dimethylbenzamid werden in 50 ml THF gelöst und mit in Essigester gelöstem C_3O_2 versetzt. Nach 3 Stdn. bei 65° ist die Reaktion beendet. Nach Abdunsten der Lösungsmittel verbleiben 1,4 g (65% d. Th.) an XXVI. Aus viel Äthanol verfilzte Nadeln, aus Eisessig oder Nitrobenzol derbe Balken vom Schmp. 199°.

$C_{21}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 68,84, H 6,05, N 7,65. Gef. C 68,87, H 6,01, N 7,71.