

# Synthesen von Heterocyclen, 58. Mitt.:

## Über Reaktionen mit Kohlensuboxyd

Von

**E. Ziegler und F. Hradetzky**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität  
Graz

*(Eingegangen am 6. Mai 1964)*

Kohlensuboxyd ( $C_3O_2$ ) reagiert mit primären und sekundären Enaminen, die aus  $\beta$ -Ketoestern resp.  $\beta$ -Diketonen leicht erhältlich sind, zu Derivaten des 4-Hydroxy-pyridons-(6). Reaktionsweise, Struktur und Lichtabsorption im IR- und UV-Bereich werden diskutiert.

Carbon suboxide ( $C_3O_2$ ) reacts with primary and secondary enamines, readily prepared from  $\beta$ -ketoesters or  $\beta$ -diketones, to give derivatives of 4-hydroxy-2-pyridone. The reaction mechanism, structure and the infrared and ultraviolet spectra are discussed.

Kohlensuboxyd hat die Fähigkeit, mit Verbindungen, die in 1,3-Stellung aktivierte Wasserstoffatome tragen, cyclische Additionsprodukte zu bilden<sup>1-4</sup>.

In gleicher Weise reagieren primäre und sekundäre Enamine, von denen einfache und substituierte Aminoverbindungen des Acetessigesters, des Propionyl- und Butyrylessigesters sowie die entsprechenden Derivate des Acetyl- und Benzoylacetons (I—XII) untersucht wurden, mit Kohlen-suboxyd.

Man erhält bei Zimmertemperatur in Äther- oder Tetrahydrofuranlösung eine Reihe gut kristallisierender Substanzen, die auf Grund ihrer

<sup>1</sup> E. Ziegler, H. Junek und H. Biemann, Mh. Chem. **92**, 927 (1961).

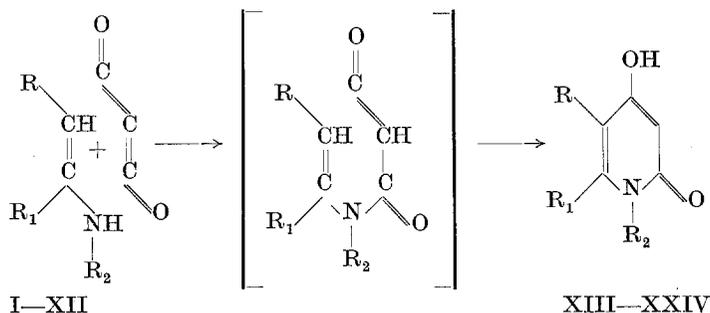
<sup>2</sup> E. Ziegler und H. Biemann, Mh. Chem. **93**, 34 (1962).

<sup>3</sup> H. Biemann, Dissertat. Graz (Jänner 1961).

<sup>4</sup> R. Wolf, Dissertat. Graz (November 1962).

Summenformel aus einem Molekül Enamin und einem Molekül  $C_3O_2$  aufgebaut sind (XIII—XXV).

Legt man den Umsetzungen die eingangs erwähnte Reaktionsweise des Kohlensuboxyds zugrunde und berücksichtigt ferner, daß ein eventuelles Ketimin—Enamin-Gleichgewicht bei Ammoniak- bzw. Amin-derivaten von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen ganz auf der Seite des Enamins liegt<sup>5, 6</sup>, so ist zu erwarten, daß bei ihrer Umsetzung Derivate des 4-Hydroxy-pyridons-(6) entstehen.



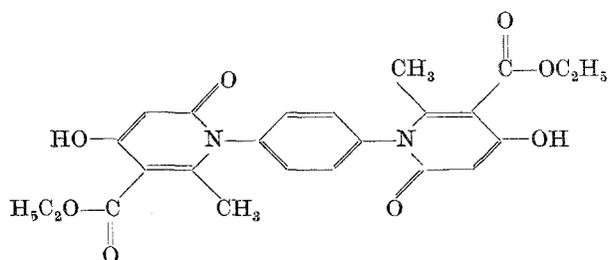
Enamine				4-Hydroxy-pyridone-(6)
I	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	XIII
II	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	XIV
III	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	XV
IV	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	XVI
V	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	XVII
VI	R = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )	XVIII
VII	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	XIX
VIII	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	XX
IX	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	XXI
X	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = H	XXII
XI	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	XXIII
XII	R = COCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	XXIV

Aus  $\beta$ -(p-Phenylendiamino)-bis-crotonsäureäthylester wurde mit Kohlensuboxyd die Verbindung XXV erhalten, die zwei 4-Hydroxy-pyridon-(6)-ringe, über einen Benzolkern miteinander verknüpft, enthält.

Die Reaktion von  $C_3O_2$  mit Enaminen zu Derivaten des 4-Hydroxy-pyridons-(6) dürfte in zwei Schritten erfolgen. Die Frage jedoch, ob primär die Aminogruppe unter Ausbildung eines Ketensäureamids als Zwischenprodukt oder das  $\beta$ -C-Atom der Enaminkomponente unter Protonenwanderung an das Kohlensuboxyd addiert wird, läßt sich vorerst noch nicht beantworten.

<sup>5</sup> K. v. Auwers und W. Susemihl, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1072 (1930).

<sup>6</sup> S. A. Glückmann und A. C. Cope, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1017 (1945).

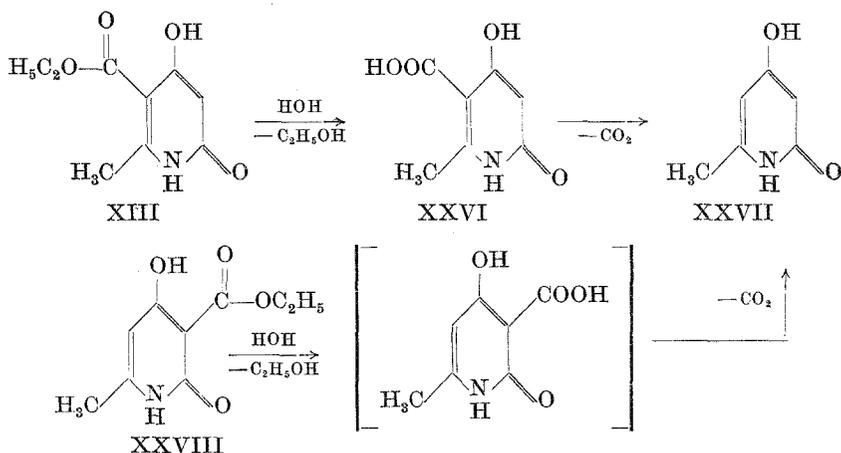


XXV

Um die Bedingungen, unter denen die Cycloaddition verläuft, eingehender zu studieren, wurde sowohl die aktivierende Gruppe als auch die Aminogruppe an der Enaminkomponente variiert. Enamine, die den Carbäthoxy- oder Acetylrest und als Aminteil eine Amino-, eine Benzylamino- oder eine einfache bzw. substituierte Anilino-Gruppe besitzen, reagieren glatt zu cyclischen, laugelöslchen Produkten (XIII—XXV).

Die Struktur der aus Enaminen und Kohlenoxyd gebildeten Körper (XIII—XXV) konnte an den Verbindungen XIII (aus  $\beta$ -Amino-crotonsäureäthylester) und XIX (aus Acetylacetonamin) bewiesen werden. XIII läßt sich durch 2stdg. Erhitzen mit wäßriger NaOH auf 100° verseifen. Man erhält in 68proz. Ausbeute eine Carbonsäure der Bruttoformel  $C_7H_7NO_4$  (XXVI).

XXVI löst sich leicht in Bicarbonatlösung und spaltet beim Erhitzen auf ca. 280° Kohlendioxyd ab. Dabei bildet sich die Verbindung XXVII, der die Summenformel  $C_6H_7NO_2$  zukommt.



Nach *E. Knoevenagel* und *A. Fries*<sup>7</sup> läßt sich XXVII auch durch Verseifung von 2-Methyl-4-hydroxy-5-carbäthoxy-pyridon-(6) (XXVIII), das

<sup>7</sup> *E. Knoevenagel* und *A. Fries*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 767 (1898).

aus  $\beta$ -Aminocrotonsäureester und Malonester in Gegenwart von Natriumalkoholat erhältlich ist, mit alkohol. KOH darstellen. Ein Mischschmelzpunkt der Verbindung XXVII mit dem von den oben genannten Autoren beschriebenen Produkt ergibt keine Depression. Ebenso beweist das UV-Spektrum in Wasser (280  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,83$ ) die Identität der beiden Verbindungen.

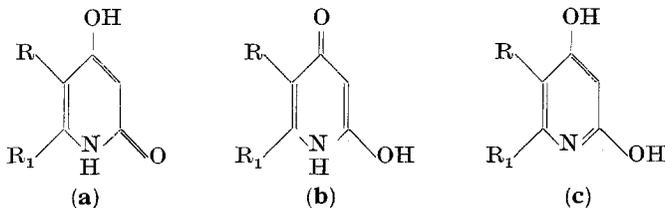
*E. Knoevenagel* und *A. Fries*<sup>7</sup> ließen die Frage nach der Stellung der Carbäthoxygruppe in der Verbindung XXVIII offen, da Malonester theoretisch auf zwei Wegen mit  $\beta$ -Aminocrotonsäureester zu reagieren vermag. Die Carbäthoxygruppe kommt dabei einmal in 3-Stellung und einmal in 5-Stellung zu stehen. Da nun das Produkt XIII, aus  $C_3O_2$  und I, mit dem aus Malonester und I nicht identisch ist, bleibt für das letztere (XXVIII) nur die Struktur eines 2-Methyl-4-hydroxy-5-carbäthoxy-pyridons-(6) übrig.

XIII und XXVIII sind in ihren chemischen Eigenschaften deutlich voneinander verschieden. XIII schmilzt bei  $228^\circ$  und liefert bei der Verseifung eine Carbonsäure (XXVI), die ohne Schwierigkeiten isoliert werden kann. XXVIII dagegen besitzt einen Schmelzpunkt von  $207^\circ$  und decarboxyliert, weil die COOH-Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen steht, besonders leicht.

Die für XIII bewiesene 4-Hydroxy-pyridon-(6)-struktur wurde auch an der Verbindung XIX — synthetisierbar aus Acetylacetonamin und  $C_3O_2$  — bestätigt, da das 2-Methyl-3-acetyl-4-hydroxypyridon-(6) auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden kann: a) Durch Addition von  $C_3O_2$  an Acetylacetonamin, b) durch Kondensation von Malonsäure mit Acetylacetonamin in Essigsäureanhydrid.

Das Produkt XIX gibt mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat ein Enolacetat, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Die Laugelöslichkeit des letzteren läßt darauf schließen, daß die Hydrazonebildung an der Acetylgruppe stattgefunden hat.

Hinweise auf die Stellung der Hydroxygruppe in den Hydroxypyridonen (a, b, c) konnten aus der Untersuchung der Lichtabsorption im IR- und UV-Bereich gewonnen werden.

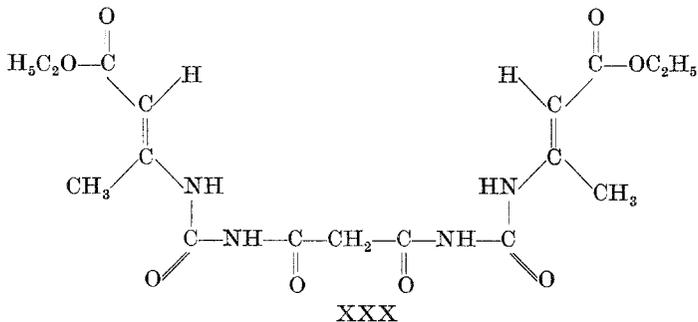
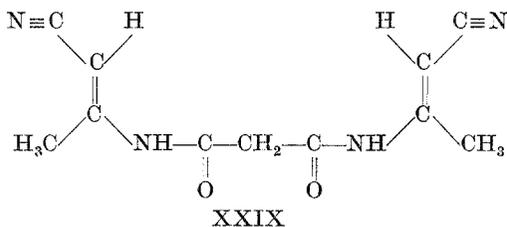


Das IR-Spektrum des einfachsten der beschriebenen Hydroxypyridone, der Verbindung XXVII, zeigt deutliche Absorption im Carbonylbereich bei 6,06 und 6,12  $\mu$ . Damit ist die 2,4-Dihydroxystruktur (c) auszuschließen.

Die Absorptionsbanden in Nujolverreibung im Bereich von 6 bis  $6,5 \mu$  sind ähnlich denen von 2-Pyridon, von den Banden des 4-Pyridons jedoch deutlich verschieden<sup>8-12</sup>. XXVII dürfte daher im festen Zustand ziemlich sicher als 2-Methyl-4-hydroxy-pyridon-(6) vorliegen. Auch das UV-Spektrum von XXVII in Methanol ( $282 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,79$ ) ist dem von 4-Methoxy-6-pyridon ( $276 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,65$ ) sehr ähnlich, aber verschieden vom Spektrum von 6-Methoxy-4-pyridon ( $248 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,05$ )<sup>13</sup>. Daraus darf auf das Vorliegen der 4-Hydroxy-pyridon-(6)-struktur in methanol. Lösung geschlossen werden.

Die Verbindungen XIII, XXVI und XXVIII zeigen im IR-Bereich ein ähnliches Spektrum wie XXVII, was auf die gleiche Tautomerie hinweist. Unterhalb von  $6 \mu$  erscheint hier noch die Absorption der Ester- bzw. der Carbonylgruppe.

Die IR-Spektren der Verbindungen XVI, XX und XXIII in Nujolverreibung unterscheiden sich in charakteristischer Weise von denen der vorher genannten Verbindungen. Sie weisen sehr langwellige, von stark assoziierten Hydroxylgruppen herrührende Banden bei  $4,0$  und  $5,3 \mu$  auf. Ferner erscheinen bei  $6,5 \mu$  Banden, die stark polarisierten Carbonylgruppen zugeordnet werden können. Daraus kann geschlossen werden, daß in den Verbindungen starke Wasserstoffbrücken vorliegen.



<sup>8</sup> A. R. Katritzky und R. A. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 2947.

<sup>9</sup> Vergleichsspektren, Sadtler 18960/61.

<sup>10</sup> DMS 1847.

<sup>11</sup> S. F. Mason, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 4874.

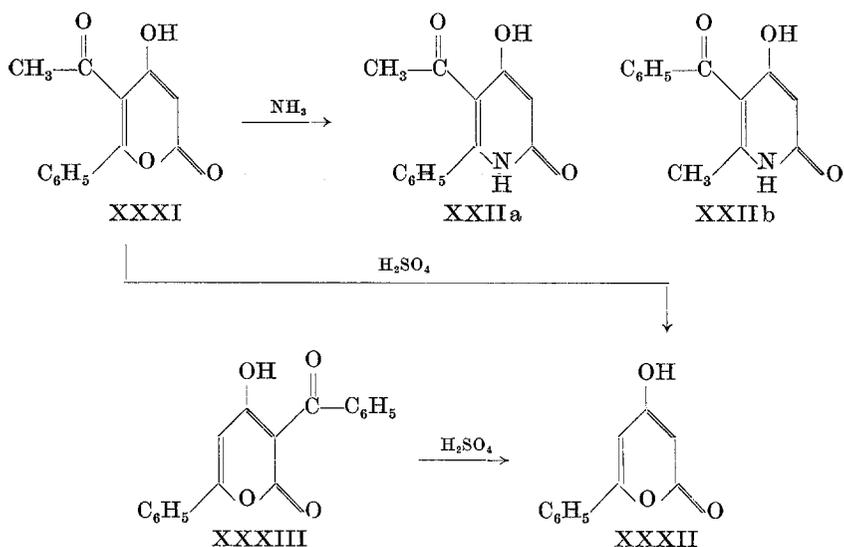
<sup>12</sup> L. J. Bellamy und P. E. Rogasch, Spectrochim. Acta [London] **16**, 30 (1960).

<sup>13</sup> H. J. den Hertog und D. J. Buurman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **75**, 257 (1956).

Es wurden jedoch auch Reaktionen beobachtet, die von dem beschriebenen Reaktionsschema interessante Ausnahmen darstellen. Setzt man an Stelle des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters das Nitril der  $\beta$ -Aminocrotonsäure mit Kohlensuboxyd um, so erhält man kein cyclisches Reaktionsprodukt, sondern ein substituiertes Diamid der Malonsäure (XXIX). Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß das  $\beta$ -Aminocrotonsäurenitril eher in der Iminform reagiert. Ebenso ergibt der  $\beta$ -Ureidocrotonsäureester mit  $C_3O_2$  die lineare Verbindung XXX.

Ein weiteres Problem tritt bei Derivaten des Benzoylacetons auf, da das Benzoylacetone als unsymmetrisches  $\beta$ -Diketon theoretisch nach zwei Richtungen hin zu enolisieren und eventuell zwei strukturisomere Enamine zu bilden vermag.

Bringt man Benzoylacetoneamin mit  $C_3O_2$  zur Reaktion, so erhält man ein farbloses Reaktionsprodukt (XXII), das aus Äthanol in Plättchen kristallisiert und sich beim Erhitzen über  $300^\circ$  zersetzt. Ihm könnte sowohl die Struktur XXIIa als auch XXIIb zugeordnet werden.



M. A. Butt und J. A. Elvidge<sup>14</sup> erhielten beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyrone (XXXI), das aus Benzoylacetone und Malonylchlorid zugänglich ist und die gleiche Strukturisomerie aufweist, mit konz. Schwefelsäure 2-Phenyl-4-hydroxy-pyrone (XXXII). Die gleiche Verbindung erhielten sie aus „Dehydrobenzoylessigsäure“ (XXXIII) durch Abspaltung der Benzoylgruppe in 5-Stellung mit konz. Schwefelsäure. Damit muß sich in Verbindung XXXI der Acetylrest in

<sup>14</sup> M. A. Butt und J. A. Elvidge, J. Chem. Soc. [London] 1963, 4483.

5-Stellung befinden. XXXI gibt nach *Butt* und *Elvidge*<sup>14</sup> mit konz. Ammoniak 2-Phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6), das mit Verbindung XXII, dargestellt aus Benzoylacetamin und Kohlensuboxyd, auf Grund physikalischer Daten identisch ist. Demnach kommt der Verbindung XXII die Struktur eines 2-Phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6) zu.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma J. R. Geigy A. G., Basel, zu Dank verpflichtet. Insbesondere sei Herrn Dr. *R. W. Schmid* für die Aufnahme und Auswertung verschiedener Spektren herzlich gedankt.

### Experimenteller Teil

#### 1. 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XIII)

2 g  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester (I) werden in 30 ml absol. Äther gelöst, mit einer Lösung von 2 g  $C_3O_2$  in Äther versetzt und 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die anfallenden Kristalle werden isoliert. Ausb. 1,7 g (56% d. Th.). Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 228—229°.

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54,82, H 5,62, N 7,10.  
Gef. C 55,51, H 5,71, N 7,22.

#### 2. 2-Äthyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XIV)

Man versetzt 2 g 3-Amino-penten-(2)-säureester (II), in absol. Äther gelöst, mit einer Lösung von 2 g  $C_3O_2$  in absol. Äther und läßt 18 Stdn. bei 20° stehen. Ausb. 0,9 g (30,6% d. Th.). Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 182—183°.

$C_{10}H_{13}NO_4$ . Ber. C 56,86, H 6,20, N 6,63.  
Gef. C 57,09, H 6,24, N 6,65.

#### 3. 2-Propyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XV)

Eine Lösung von 1,5 g 3-Amino-hexen-(2)-säureester (III) in 30 ml absol. Tetrahydrofuran wird mit dem Doppelten der ber. Menge  $C_3O_2$  3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels reibt man den Rückstand mit Alkohol—Äther an und kristallisiert aus Essigester. Ausb. 1 g (46,5% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 160°.

$C_{11}H_{15}NO_4$ . Ber. C 58,63, H 6,71, N 6,22.  
Gef. C 58,79, H 6,68, N 6,42.

#### 4. 1-Phenyl-2-methyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XVI)

1 g  $\beta$ -Anilino-crotonsäureäthylester (IV) in 20 ml absol. Äther wird mit äther.  $C_3O_2$  (in 3fachem Überschuß) zwei Tage bei 20° sich selbst überlassen. Ausb. 0,5 g (37,5% d. Th.). Aus Alkohol derbe farblose Stäbchen vom Schmp. 175°.

$C_{15}H_{15}NO_4$ . Ber. C 65,93, H 5,53, N 5,13.  
Gef. C 65,93, H 5,63, N 5,07.

5. 1-(*m*-Xylidyl)-2-methyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XVII)

Man löst 1 g  $\beta$ -(*m*-Xylidino)-crotonsäureäthylester (V) in 20 ml absol. Äther, fügt  $C_3O_2$  in 3fachem Überschuß, in absol. Äther gelöst, hinzu und läßt über Nacht bei Zimmertemp. stehen. Man erhält 0,6 g XVII (46% d. Th.), welches aus Dioxan in farblosen Nadeln vom Schmp. 198—199° kristallisiert.

$C_{17}H_{19}NO_4$ . Ber. C 67,77, H 6,35, N 4,64.  
Gef. C 67,58, H 6,46, N 4,82.

6. 1-(*p*-Methoxyphenyl)-2-methyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XVIII)

2 g  $\beta$ -Anisidino-crotonsäureäthylester (VI) werden mit 2 g  $C_3O_2$ , beide in absol. äther. Lösung, zur Reaktion gebracht. Nach 3täg. Stehen hat sich ein farbloser Niederschlag abgeschieden. Ausb. 1,2 g (47,0% d. Th.). Aus Äthanol erhält man große farblose Prismen vom Schmp. 208°.

$C_{16}H_{17}NO_5$ . Ber. C 63,34, H 5,65, N 4,61.  
Gef. C 63,51, H 5,57, N 4,58.

## 7. 2-Methyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6) (XIX)

a) Aus Acetylacetonamin und  $C_3O_2$ :

1 g Acetylacetonamin (VII) wird mit 3fachem Überschuß an  $C_3O_2$  in absol. Äther zusammengegeben. Über Nacht bildet sich 1,3 g kristallines Reaktionsprodukt (80% d. Th.). Aus Alkohol farblose Plättchen, die sich ab 282° zersetzen.

$C_8H_9NO_3$ . Ber. C 57,46, H 5,43, N 8,38.  
Gef. C 57,64, H 5,43, N 8,44.

b) Aus Malonsäure und Acetylacetonamin:

2 g Acetylacetonamin (VII) und 2 g Malonsäure werden in 50 ml Essigsäureanhydrid unter Umschütteln langsam gelöst und 6 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Es scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus Alkoh. umkristallisiert wird. Farblose Plättchen vom Schmp. 282° (u. Zers.) Ausb. 1 g (30% d. Th.).

Verbindung XIX wurde auch von *Butt* und *Elvidge*<sup>34</sup> beschrieben.

## 8. 2-Methyl-3-acetyl-4-acetoxy-pyridon-(6)

1 g XIX wird in der 20fachen Menge Acetanhydrid gelöst, mit 2 Spatelspitzen wasserfr. Natriumacetat versetzt und 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Abdampfen des Acetanhydrids extrahiert man den Rückstand in der Hitze mit Benzol und filtriert vom Ungelösten ab. Aus dem Filtrat kristallisiert die Acetylverbindung in farblosen Nadeln, die aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 0,6 g (48% d. Th.). Schmp. 173°.

$C_{10}H_{11}NO_4$ . Ber. C 57,41, H 5,30, N 6,69.  
Gef. C 58,03, H 5,71, N 6,75.

## 9. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XIX

2 g XIX werden mit einer Lösung von 2,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Phosphorsäure 3 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren

Nadeln. Aus Nitrobenzol orangefarbene Nadeln, die bei 240—241° u. Zers. schmelzen. Ausb. 3,8 g (91,6% d. Th.). Mit dunkelroter Farbe in 2*n*-NaOH löslich.

$C_{14}H_{13}N_5O_6$ . Ber. C 48,43, H 3,77, N 20,17.  
Gef. C 48,07, H 3,81, N 19,47.

10. *1-Phenyl-2-methyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6)* (XX)

Man versetzt 1,7 g N-Phenylacetylacetonamin (VIII), in 20 ml absol. Äther, mit 2 g  $C_3O_2$ , ebenfalls in Äther gelöst. Nach 4 Tagen hat sich ein farbloses Produkt abgeschieden. Ausb. 1,1 g (46% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 253°.

$C_{14}H_{13}NO_3$ . Ber. C 68,70, H 5,38, N 5,76.  
Gef. C 69,23, H 5,26, N 5,66.

11. *1-Benzyl-2-methyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6)* (XXI)

2 g N-Benzyl- $\beta$ -amino-crotonsäureäthylester (IX), in absol. äther. Lösung, werden mit 3fachem Überschuß an  $C_3O_2$  versetzt. Man läßt über Nacht bei 20° stehen und erhält 2,5 g an XXI (92% d. Th.). Aus Alkohol gelbliche doppelbrechende Kristalle vom Schmp. 243°.

$C_{15}H_{15}NO_3$ . Ber. C 70,00, H 5,88, N 5,44.  
Gef. C 70,39, H 5,85, N 5,47.

12. *2-Phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6)* (XXII)

2 g Benzoylacetonamin (X) werden in absol. Äther suspendiert, mit äther. Kohlensuboxyd, 2 g in 20 ml, versetzt und bei 20° belassen. Im Laufe von 5 Tagen löst sich die Ausgangsverbindung langsam auf und gleichzeitig fällt allmählich das gelbe Reaktionsprodukt aus. Ausb. 2,1 g (74% d. Th.). Aus Alkohol Plättchen, die sich beim Erhitzen über 300° zersetzen.

$C_{13}H_{11}NO_3$ . Ber. C 68,11, H 4,83, N 6,11.  
Gef. C 67,93, H 5,05, N 5,96.

XXII ist mit dem von *Butt* und *Elvidge*<sup>14</sup> beschriebenen Produkt aus 2-Phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6) und konz. Ammoniak identisch.

13. *1,2-Diphenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6)* (XXIII)

2 g N-Phenylbenzoylacetonamin (XI) läßt man mit 2 g  $C_3O_2$  4 Tage bei Zimmertemp. reagieren und erhält 0,8 g eines gelben kristallinen Produktes (31% d. Th.). Aus Eisessig farblose Nadeln, die sich ab 299° zersetzen.

$C_{19}H_{15}NO_3$ . Ber. C 74,75, H 4,95, N 4,59.  
Gef. C 74,61, H 4,97, N 4,53.

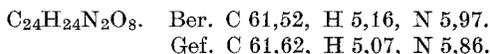
14. *1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-4-hydroxy-pyridon-(6)* (XXIV)

1,5 g N-Methylbenzoylacetonamin (XII) werden in äther. Lösung mit 2 g  $C_3O_2$  zusammengebracht. Nach 12 Stdn. scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Ausb. 0,8 g (38% d. Th.). Aus Eisessig farblose Nadeln, die sich bei 270° zersetzen.

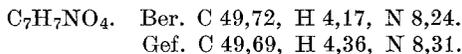
$C_{14}H_{13}NO_3$ . Ber. C 69,11, H 5,39, N 5,76.  
Gef. C 68,98, H 5,21, N 5,80.

15. *Verbindung XXV*

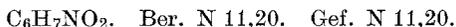
2 g  $\beta$ -(*p*-Phenylendiamino)-bis-crotonsäureäthylester werden mit 3 g  $C_3O_2$  in äther. Lösung vereinigt. Nach 3täg. Stehen bei 20° fallen 1,4 g einer gelben Substanz an (50% d. Th.). Aus Eisessig lanzettförmige Plättchen vom Schmp. 304—305°.

16. *2-Methyl-4-hydroxy-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) (XXVI)*

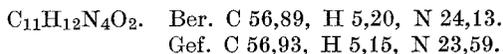
1,5 g 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-hydroxy-pyridon-(6) (XIV) werden in 40 ml 2*n*-NaOH gelöst und 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Man läßt abkühlen und säuert mit 2*n*-HCl an. XXVI fällt als farbloser Niederschlag aus. Ausb. 0,87 g (68% d. Th.). Aus Wasser farblose Nadeln, die sich bei 280° unter Gasentwicklung zersetzen.

17. *2-Methyl-4-hydroxy-pyridon-(6) (XXVII)*

3 g XXVI werden in Portionen von ca. 100 mg auf 280° erhitzt. Der graue Rückstand wird mit Wasser heiß extrahiert. Beim Einengen und Abkühlen der Lösung kristallisiert XXVII in farblosen Nadeln aus. Aus Wasser erhält man in 18proz. Ausb. ein farbloses Produkt, das sich ab 312° zersetzt.

18. *N,N'-Bis-(3-crotonsäurenitril)-malonsäurediamid (XXIX)*

1 g  $\beta$ -Aminocrotonsäurenitril versetzt man mit 1 g in Äther gelöstem  $C_3O_2$ . Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der sich aber nach einigem Stehen in ein zähes Öl verwandelt. Die Reaktionslösung wird eingedampft. Aus dem mit Äthanol behandelten Rückstand kristallisiert bei vorsichtiger Zugabe von Äther ein farbloses Produkt (Ausb. 20% d. Th.). Aus Alkohol farblose Nadeln, die sich ab 210° zersetzen.

19. *Malonsäure-bis-(3,3'-crotonsäureäthylesterureid) (XXX)*

1 g  $\beta$ -Ureidocrotonsäureäthylester in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 1 g  $C_3O_2$  in einem 50ml-Autoklaven 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man erhält 0,7 g eines hellgelben Niederschlages (29% d. Th.). Aus Eisessig kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 183—184°.

