

Synthesen von Heterocyclen, 90. Mitt.:

Eine Synthese von subst. 4-Hydroxy-pyridonen-(2)

Von

E. Ziegler und **K. Belegatis**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 15. November 1966)

Propiophenon-imin bzw. Campher-imin reagieren mit monosubstit. Malonsäurechloriden zu Derivaten des 4-Hydroxy-pyridons-(2).

Propiophenone-imine and camphorimine react with monosubstituted malonyl chlorides to derivatives of 4-hydroxy-pyrid-2-one.

In den letzten Jahren sind von *E. Ziegler* und Mitarb. einige Synthesen zur Herstellung von 4-Hydroxy-pyridonen ausgearbeitet worden. So reagieren prim. und sek. Enamine mit Kohlensoxid¹ — besser noch mit Malonsäurechloriden² oder mit Malonsäuren² in Acetanhydrid — zu Derivaten des 4-Hydroxy-pyridons-(2). Anile, die in α -Stellung zur C=N-Doppelbindung Methyl- oder Methylengruppen tragen, geben mit monosubstituierten Malonsäurechloriden N-Aryl-4-hydroxy-pyridone³. Geht man von Anilen cyclischer Ketone aus, so bilden diese mit Malonsäurechloriden N-Phenyl-4-hydroxy-5,6-polymethylen-pyridone-(2)⁴.

Es bleibt daher noch zu untersuchen, ob auch Imine einer solchen Ringbildungsreaktion zugänglich sind. Am Beispiel des Propiophenonimins läßt sich nun der positive Ablauf einer solchen Cyclisierung demonstrieren.

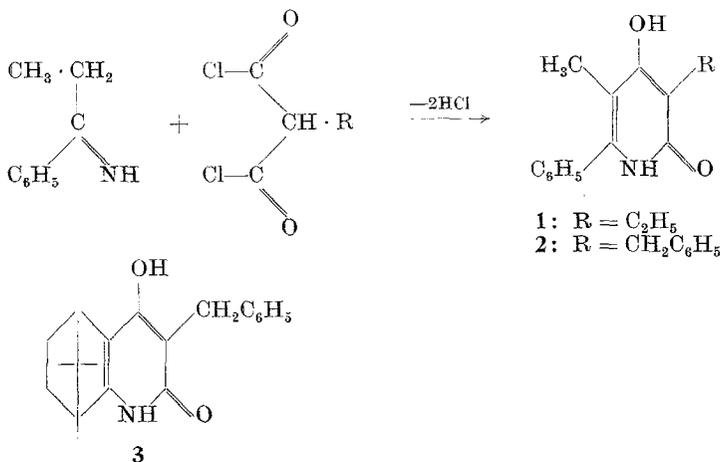
Setzt man Propiophenonimin in benzol. Lösung mit Äthylmalonylchlorid um, so kann in reichlicher Menge (65% d. Th.) 3-Äthyl-4-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-pyridon-(2) (**1**) erhalten werden. Mit Benzylmalonylchlorid entsteht analog **2** (68% d. Th.). Auch Campherimin-HCl ist dieser Reaktion zugänglich.

¹ *E. Ziegler* und *F. Hradetzky*, Mh. Chem. **95**, 1247 (1964).

² *E. Ziegler*, *F. Hradetzky* und *K. Belegatis*, Mh. Chem. **96**, 1347 (1965).

³ *E. Ziegler* und *G. Kleineberg*, Mh. Chem. **96**, 1360 (1965).

⁴ *E. Ziegler*, *G. Kleineberg* und *K. Belegatis*, Mh. Chem. **98**, 77 (1967).



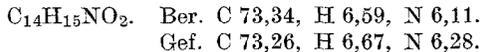
Der erste Schritt bei dieser Synthese wird wie in ähnlich gelagerten Fällen die Bildung von labilen Immoniumkomplexen sein, die sich dann unter Verlust von HCl über Ketenderivate^{3, 4} cyclisieren.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

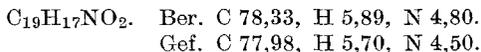
1. 3-Äthyl-4-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-pyridon-(2) (1)

1,3 g Propiophenonimin werden in 25 ml Benzol gelöst, mit 1,7 g Äthylmalonylchlorid versetzt und 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt man aus NaOH—HCl um und kristallisiert aus verd. Alkohol; Ausb. 1,5 g, Balken vom Schmp. 232°.



2. 3-Benzyl-4-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-pyridon-(2) (2)

Analog aus 1,3 g Propiophenonimin und 2,3 g Benzylmalonylchlorid. Aus verd. Alkohol Stäbchen vom Schmp. 222—223°, Ausb. 2 g.



3. 3-Benzyl-4-hydroxy-5,8-(dimethyl)-endomethylen-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrocarbostyryl (3)

Eine Mischung von 1,4 g Campherimin-HCl und 2,3 g Benzylmalonylchlorid in 20 ml Benzol wird 2,5 Stdn. erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Aus Äthanol Plättchen vom Schmp. 301—302°. Ausb. 1 g (30% d. Th.).

