

## Darstellung, *E/Z*-Isomerie und gehinderte Rotation an *N*-substituierten Aminomethylen-chromandionen, -pyrandionen und -pyridindionen

Beiträge zur Chemie der Enaminoketone, 10. Mitt.

Von

Peter Ollinger, Otto S. Wolfbeis und Hans Junek

Aus dem Institut für Organische Chemie, Abteilung Organische Chemie I,  
Universität Graz, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. April 1975)

*Enaminoketones, X: Preparation, E/Z-isomerism and Hindered Rotation of Substituted Aminomethylene-chromandiones, -dihydropyrandiones and -tetrahydro-pyridinediones.*

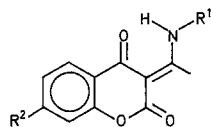
The synthesis of *N*-substituted 3-aminomethylene-derivatives of 2,4-chromandiones, 6-methyl-pyrandiones and 1,6-dimethyl-2,4-pyridinediones is described. Stereochemistry of the mentioned enaminoketones is studied, *E* and *Z* isomers can be observed and the hindered rotation of the C—N bond is investigated by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy at variable temperatures.

Bei der Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen mit Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart eines primären oder sekundären aromatischenamins entstehen in kurzer Zeit und mit hohen Ausbeuten die entsprechenden *N*-arylsubstituierten Aminomethylen-derivate<sup>1, 2</sup>. Dieses Verfahren, auf das 2,4-Chromandion, das 6-Methyl-pyran-2,4(3*H*)-dion und das 1,6-Dimethyl-pyridin-2,4(1*H*,3*H*)-dion angewandt, liefert deren Derivate **1 a—h**, **2 a—d** und **3**.

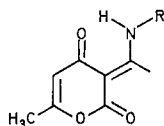
Die C—N-Bindung in solchen Enaminoketonen läßt sich mit Alkalien hydrolysieren<sup>3</sup>. Im vorliegenden Fall gelingt es, die Anilino-methylene **1 a**, **1 e**, **2 a** und **3** durch 1stdg. Erhitzen mit 5—10proz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung vollständig zu verseifen. Die dadurch entstehenden Verbindungen **4 a**, **4 b**, **5** und **6** liegen jedoch nicht als Hydroxymethylene, sondern als Aldehyde vor.

*N*-alkylsubstituierte Aminomethylene lassen sich nach dem ein-

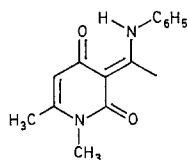
gangs erwähnten Verfahren nicht herstellen. Wenn man jedoch die Hydroxyaldehyde **4 a**, **5** und **6** in alkoholischer Lösung mit aliphati-



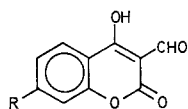
- 1 a** :  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = H$ ,  
**b** :  $R^1 = 4-CH_3-C_6H_4$ ,  $R^2 = H$ ,  
**c** :  $R^1 = 4-Cl-C_6H_4$ ,  $R^2 = H$ ,  
**d** :  $R^1 = 2-Pyridyl$ ,  $R^2 = H$ ,  
**e** :  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = OH$ ,  
**f** :  $R^1 = 4-Cl-C_6H_4$ ,  $R^2 = OH$ ,  
**g** :  $R^1 = 4-NO_2-C_6H_4$ ,  $R^2 = OH$ ,  
**h** :  $R^1 = 2-Pyridyl$ ,  $R^2 = OH$ ,



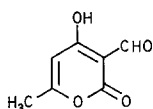
- 2 a** :  $R = C_6H_5$   
**b** :  $R = 4-Cl-C_6H_4$   
**c** :  $R = 4-NO_2-C_6H_4$   
**d** :  $R = 2-Pyridyl$



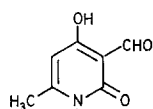
3



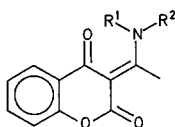
- 4 a** :  $R = H$   
**b** :  $R = OH$



5

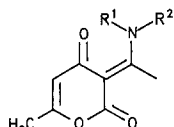


6



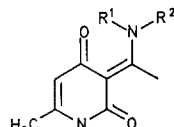
7

- a** :  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,



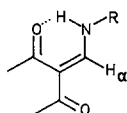
8

- b** :  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Cyclohexyl$ ,

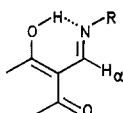


9

- c** :  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,



A



B

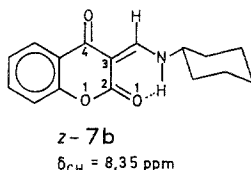
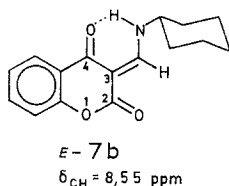
schen Aminen umgesetzt, werden die N-Alkylderivate **7 a—c**, **8 a—c** und **9 a—c** gebildet.

Diejenigen aryl- bzw. alkylsubstituierten Aminomethylen-1,3-dione, welche am Stickstoffatom ein H-Atom tragen, sind grundsätzlich

zur Ausbildung isomerer Formen im Sinne einer Enaminoketon—Iminoenol-Tautomerie befähigt. Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie lassen sich im vorliegenden Fall Aussagen über etwa vorhandene Gleichgewichte zwischen **A** und **B** treffen.

Im NMR-Spektrum der arylsubstituierten Derivate **1 a**, **2 a** und **3** in *DMSO-d*<sub>6</sub> tritt das olefinische Proton ( $H_a$  in **A**) im Bereich von 8—9 ppm jeweils als Dublett ( $J =$  etwa 13 Hz) in Resonanz. Auch die breiten NH-Signale sind als Dubletts identifizierbar. Die Zusammengehörigkeit der beiden Signale wird durch das Doppelresonanzexperiment bewiesen. Damit ist das Vorliegen einer Iminoenolform auszuschließen. Die Verbindungen **7 a**, **7 b**, **8 a**, **8 b**, **9 a** und **9 b** zeigen NMR-spektroskopisch (siehe exper. Teil) dieselbe Erscheinung, darüber hinaus aber das Vorliegen von *E/Z*-Isomeren.

Dies ist erkennbar an einem zusätzlichen Signal des olefinischen Protons, welches ebenfalls als Dublett, jedoch mit unterschiedlicher Verschiebung auftritt. Eine Zuordnung dieser NMR-Signale läßt sich unter dem Gesichtspunkt der verschiedenen Elektronegativität der beiden Carbonylsauerstoffatome in solchen Dionen treffen<sup>4</sup>. Der danach negativere Sauerstoff in Position 4, z. B. in **7 b**, bewirkt eine Signalverschiebung zu tieferem Feld als es derjenige in Position 2 zu tun vermag. Damit lassen sich für **7 b** die *E*- und *Z*-Isomeren zuordnen.



Aus der Intensität der einzelnen Signale ergibt sich in  $CDCl_3$  ein Verhältnis *E* : *Z* gleich 74 : 26. In Nitrobenzol-*d*<sub>5</sub> ändert sich die Relation geringfügig zu 78 : 22. In *DMSO-d*<sub>6</sub> war kein Anzeichen für das Vorliegen isomerer Formen vorhanden.

Die ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerenbildung dürfte auch der Grund dafür sein, daß die arylsubstituierten Derivate **1 a**, **2 a** und **3 a**, die auf Grund ihrer Löslichkeit in *DMSO-d*<sub>6</sub> vermessen wurden, keine Isomeren zeigten. *Sterk*<sup>5</sup>, *Junek*<sup>6</sup> und *Dabrowski*<sup>7</sup> haben auf Lösungsmittelleffekte in derartigen Systemen bereits hingewiesen.

Enaminoketone lassen sich allgemein als Resonanzhybride der beiden Grenzformen **C** und **D** formulieren. Bei entsprechender Beteiligung der polaren Struktur **D** ist eine gehinderte Rotation um die C—N-Bindung zu erwarten, da diese partiellen Doppelbindungscharakter

annimmt. Andererseits wird dadurch die C—C-Bindung geschwächt, so daß eine erleichterte Isomerisierung erwartet werden kann<sup>8</sup>.

Eine Reihe von Untersuchungen bestätigt das Vorliegen einer solchen Rotationshemmung in Enaminoketonen verschiedener Bauart<sup>5, 8–11</sup>.



Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **7 c**, **8 c** und **9 c** (in DMSO-d<sub>6</sub>, δ-Werte in ppm gegen TMS als Standard)

	Ring-CH <sub>3</sub>	Aromat, Olefin	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	exocycl. =CH—
<b>7 c</b>	—	4 H 6,9—7,8 (m)	3 H 3,20 (s) 3 H 3,45 (s)	1 H 8,32 (s)
<b>8 c</b>	3 H 2,08 (s)	1 H 5,63 (s)	3 H 3,27 (s) 3 H 3,52 (s)	1 H 8,27 (s)
<b>9 c</b>	3 H 2,10 (s) 3 H 3,10 (s)	1 H 5,20 (s)	3 H 3,15 (s) 3 H 3,33 (s)	1 H 7,90 (s)

Tabelle 2. Energiewerte zur Rotationshemmung in **7 c**, **8 c** und **9 c**

	Δν, Hz bei 40 °C	E <sub>a</sub> (kcal · Mol <sup>-1</sup> )	T <sub>c</sub> , °K	G <sub>c</sub> <sup>‡</sup> , (kcal · Mol <sup>-1</sup> )
<b>7 c</b>	15,2	24,0	423	22,1
<b>8 c</b>	14,9	23,6	418	21,8
<b>9 c</b>	11,3	10,5	378	19,9

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **7 c**, **8 c** und **9 c** zeigen (siehe exper. Teil), daß die am Stickstoff befindlichen Methylgruppen bezüglich ihrer magnetischen Umgebung nicht äquivalent sind. Unter der Voraussetzung einer gehinderten Rotation um die C—N-Bindung befindet sich die eine Methylgruppe unter dem Einfluß der magnetischen Anisotropie der Carbonylgruppe und erfährt deshalb eine Frequenzverschiebung von rund 15 Hz gegenüber der zweiten (siehe Tab. 1). Beim Erwärmen koaleszieren die beiden Signale, ein Beweis dafür, daß es sich nicht um *E/Z*-Isomerie, sondern um gehinderte Rotation handelt.

Die Aktivierungsenergie E<sub>a</sub> von **7 c**, **8 c** und **9 c** wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten *k* der Rota-

tion ermittelt.  $k$  läßt sich für jede Temperatur aus der Linienverbreiterung und dem Abstand der NMR-Signale berechnen<sup>12</sup>. Die graphische Darstellung der Rotationsanregung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Gebräuchlicher als die Angabe von  $E_a$  ist die Charakterisierung mittels der freien Aktivierungsenthalpie  $G_c$  nach einer Beziehung, wie sie von *Mannschreck* und *Kölle*<sup>9</sup> angegeben wird. Tab. 2 gibt eine Zu-

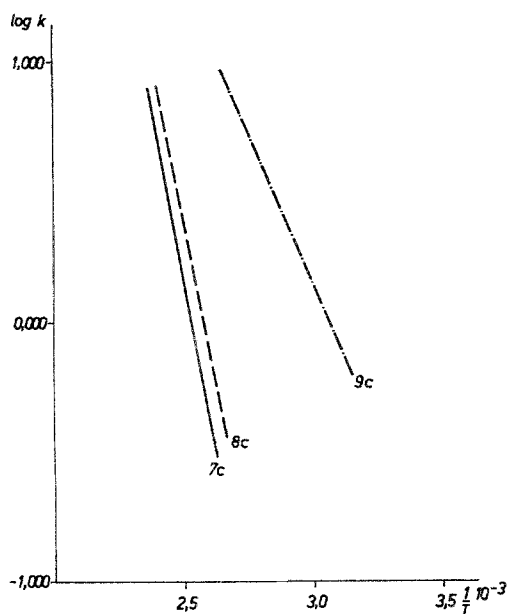


Abb. 1.  $\log k/T$ -Diagramm der Rotationsanregung in 7c, 8c und 9c

sammenstellung der gefundenen Werte, wobei ein direkter Vergleich nur unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit derselben zulässig ist.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt, sind unkorrigiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit einem Varian-A 60A aufgenommen, für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer 421 und für die Massenspektren ein AEI-MS 20 zur Verfügung. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in  $\delta$ -Einheiten gegen *TMS* als innerem Standard.

Tabelle 3. Analytische Daten der Enaminoketone 1 a—h, 2 a—d und 3.

Verb.	Schmp., °C (Zers.)	Ausb., % d. Th.	Summen- formel	Elementar-Analyse					
				Ber. %			Gef. %		
				C	H	N	C	H	N
1 a	208	86	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	72,45	4,18	—	72,29	4,24	—
1 b	191	75	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	73,10	4,75	5,00	72,91	4,71	5,01
1 c	280	88	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub>	64,12	3,79	4,67	63,97	3,83	4,60
1 d	334	79	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,67	3,79	10,52	67,49	3,83	10,45
1 e	324	84	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	68,32	3,94	4,98	68,21	4,02	4,97
1 f	333	62	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>4</sub>	60,87	3,19	4,44	60,84	3,27	4,51
1 g	327	89	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	58,90	3,09	8,59	58,99	3,06	8,40
1 h	329	75	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63,83	3,57	9,92	63,98	3,72	10,00
2 a	161	94	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	68,11	4,84	6,11	68,02	4,88	6,04
2 b	215	86	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub>	59,22	3,82	5,31	59,16	3,85	4,93
2 c	265	85	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56,94	3,67	10,22	56,74	3,73	10,15
2 d	199	82	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,60	4,38	12,17	62,45	4,42	12,11
3	165	77	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69,40	5,83	4,56	69,41	5,86	11,62

Tabelle 4. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1 a, 1 e, 2 a und 3

Verb.	IR (cm <sup>-1</sup> )		<sup>1</sup> H-NMR Lösungsmittel	UV (nm)	
				λ <sub>max</sub>	log ε
1 a	3366, 3040, 1720, 1680	DMSO-d <sub>6</sub>	7,0—8,2 (m, 9 H)	365	4,49
			8,80 (d, J = 13 Hz, 1 H)	252	Schulter
1 e	3380, 3040, 1730, 1670	DMSO-d <sub>6</sub>	6,9—8,2 (9 m, 9 H)	367	4,46
			8,60 (d, J = 13 Hz, 1 H)	252	2,80
2 a	3400, 3050, 1710, 1680	DMSO-d <sub>6</sub>	2,18 (s, 3 H)	360	4,36
			5,80 (br. s, 1 H)	234	2,60
			7,2—7,7 (m, 5 H)		
			8,71 (d, J = 13 Hz, 1 H)		
3	3400, 3050, 1640, 1600	CDCl <sub>3</sub>	13,4 (breit, 1 H)		
			2,33 (s, 3 H)		
			3,45 (s, 3 H)		
			5,75 (s, 1 H)		
			7,2—7,6 (m, 5 H)		
			8,95 (d, J = 13 Hz, 1 H)		

Darstellung der 3-Anilinomethylen-2,4-chromandione (1 a—d), 3-Anilino-methylen-7-hydroxy-2,4-chromandione (1 e—h), 3-Anilinomethylen-6-methyl-pyran-2,4(3H)-dione (2 a—d) sowie des 3-Anilinomethylen-1,6-dimethyl-pyridin-2,4(1H,3H)-dions (3)

5,0 mMol des entsprechenden 1,3-Dicarbonyls, gelöst in heißem DMF/Eisessig, werden mit einer heißen Mischung aus 5,0 mMol des aromatischenamins und 3 ml Orthoameisensäuretriäthylester versetzt und 10 Min. bei 130° gehalten. (Bei 3 ist die Reaktionszeit 60 Min.)

Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten der so erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die spektroskopischen Daten von **1 a**, **1 e**, **2 a** und **3** finden sich in Tab. 4.

*4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd (4 a)*<sup>13, 14</sup>

2,0 g **1 a** werden in 60 ml 5proz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung offen zum Sieden erhitzt, bis kein Anilingeruch mehr wahrnehmbar ist (etwa 40 Min.). Danach

Tabelle 5. *Analytische Angaben zu den Enaminoketonen 7 a—c, 8 a—c und 9 a—c*

Verb.	Schmp., °C	Summen- formel	Ausb., % d. Th.	Elementar-Analyse					
				Ber. %			Gef. %		
				C	H	N	C	H	N
<b>7 a</b>	202	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	86	65,02	4,46	6,89	65,14	4,44	6,85
<b>7 b</b>	115	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	91	70,83	6,32	5,16	70,73	6,30	6,14
<b>7 c</b>	132	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	66	66,35	5,10	6,45	66,49	5,14	6,42
<b>8 a</b>	201	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	92			8,38			7,89
<b>8 b</b>	139	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	59	66,36	7,28	5,95	66,55	7,25	5,94
<b>8 c</b>	142	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	43	59,66	6,12	7,73	59,77	6,10	7,75
<b>9 a</b>	224	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	78	59,98	6,71	15,55	59,90	6,71	15,37
<b>9 b</b>	142	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	67,22	8,12	11,28	67,55	7,99	4,29
<b>9 c</b>	162	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	87	61,84	7,27	14,42	61,80	7,16	14,18

wird die Lösung auf 20 ml eingengt, mit Eisstücken gekühlt und mit HCl auf pH 1 gebracht. Der ausgefallene Nd. wird aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 138°; Ausb. 1,2 g (76% d. Th.). Mit FeCl<sub>3</sub>-Lösung gibt **4 a** eine tiefrote Färbung.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63,16, H 3,18. Gef. C 63,26, H 3,10.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,1—7,9 (mult, 4 H); 9,72 (s, 1 H); 13,96 ppm (s, 1 H).

*4,7-Dihydroxycumarin-3-carbaldehyd (4 b)*

Sinngemäß, wie für **4 a** beschrieben, aus 2,0 g **1 e**. Nach Kristallisation aus Äthanol schwachgelbe Nadeln, Schmp. 234°; Ausb. 1,3 g (82% d. Th.).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58,26, H 2,93. Gef. C 58,34, H 3,06.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6,6—6,9 und 7,7—7,9 (mult. 4 H); 9,77 ppm (br. s., 1 H).

*1,2-Dihydro-4-hydroxy-6-methyl-2-oxopyran-3-carbaldehyd (5)*

Wie für **4 a** beschrieben aus 2,0 g **2 a**. Vor dem Ansäuern wird ausgeäthert. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 108°; Ausb. 0,9 g (61% d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54,55, H 3,90. Gef. C 54,89, H 3,96.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,18 (s, 3 H); 5,92 (s, 1 H); 9,95 ppm (s, 1 H).

Tabelle 6. Angaben zu den IR- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Enaminoketone 7 a—c, 8 a—c und 9 a—c

Verb.	IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	Lösungs- mittel	<sup>1</sup> H-NMR
			δ (ppm)
7 a	3200, 1690 1640, 1600	CDCl <sub>3</sub>	3,26 (d, 3 H); 3,35 (d, 3 H); 7,0—8,2 (m, 4 H); 8,30 und 8,45 (2 d; <i>J</i> = 14 Hz, 1 H); 12,0 (breit, 1 H)
7 b	3400, 2920, 2840, 1710, 1625, 1595	CDCl <sub>3</sub>	1,2—2,1 (m, 10 H); 3,45 (m, 1 H); 7,0—8,1 (m, 4 H); 8,35 und 8,55 (2 d, <i>J</i> = 14 Hz; 1 H); 12,0 (breit, 1 H)
7 c	3010, 2960, 1690, 1600	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	3,20 (s, 3 H); 3,45 (s, 3 H); 7,0—7,8 (mult, 4 H); 8,32 (s, 1 H)
8 a	3200, 1705, 1645, 1615	CDCl <sub>3</sub>	2,15 (s, 3 H); 3,30 (d, 3 H); 5,65 (s, 1 H); 8,14 und 8,26 (2 d, <i>J</i> = 14 Hz, 1 H)
8 b	3150, 2910, 2840, 1700, 1640, 1620	CDCl <sub>3</sub>	1,1—1,9 (m, 10 H); 2,05 (3,3 H); 3,30 (m, 1 H); 5,57 (s, 1 H); 8,10 und 8,25 (2 d; <i>J</i> = 14 Hz, 1 H)
8 c	3050, 2980, 1680, 1640, 1610	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2,08 (s, 3 H); 3,27 (s, 3 H); 3,52 (s, 3 H); 5,63 (s, 1 H); 8,27 (s, 1 H)
9 a	3100, 1640, 1610	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2,17 (s, 3 H); 3,17 (d, 3 H); 3,20 (d, 3 H); 5,36 (s, 1 H); 8,11 (d, 1 H)
9 b	2910, 2840, 1635, 1605	CDCl <sub>3</sub>	1,3—2,1 (m, 10 H); 2,23 (s, 3 H); 3,35 (s, 3 H); 3,4 (m, 1 H); 5,65 (s, 1 H); 8,55 und 8,58 (2 d, <i>J</i> = 14 Hz, 1 H)
9 c	3050, 2960, 1635, 1605	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2,10 (s, 3 H); 3,10 (s, 3 H); 3,15 (s, 3 H); 3,33 (s, 3 H); 5,20 (s, 1 H); 7,90 (s, 1 H)

## 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1,6-dimethyl-2-oxopyridin-3-carbaldehyd (6)

Wie für 4 a beschrieben aus 2,0 g 3. Aus Wasser grünlichgelbe Nadeln, Schmp. 134°; Ausb. 1,0 g (74% d. Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 57,48, H 5,43, N 8,38.

Gef. C 57,60, H 5,37, N 8,39.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2,43 (s, 3 H); 3,40 (s, 3 H); 6,05 (s, 1 H); 10,08 ppm (s, 1 H).



Die alkyl- und cycloalkylsubstituierten Derivate der *Aminomethylen-2,4-chromandione*<sup>13</sup> **7 a—c** werden erhalten, wenn man 0,5 g **4 a** in 2 ml Äthanol mit der ber. Menge des aliphatischenamins in 2 ml Äthanol versetzt und 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen das Produkt ausfällt.

Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten von **7 a—c** finden sich in Tab. 5, spektroskopische Angaben in Tab. 6.

Alkyl- und cycloalkylsubstituierte Derivate des *3-Aminomethylen-6-methyl-2H-pyran-2-on* (**8 a—c**) werden, wie für **7 a—c** angegeben, aus 0,5 g **5** und der ber. Menge des aliphatischenamins in Äthanol erhalten. Die Daten für **8 a—c** sind in Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Die alkyl- und cycloalkylsubstituierten Derivate des *3-Aminomethylen-1,6-dimethyl-2,4(1H,3H)-pyridindion* **9 a—c** werden analog aus 0,5 g **6** und der ber. Menge des aliphatischenamins in Äthanol erhalten. Deren analytische Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt, spektroskopische Daten finden sich in Tab. 6.

### Literatur

- <sup>1</sup> Deutsches Pat. Nr. 834104 (1952), Farbwerke Hoechst, Erf. *H. Fischer*.
- <sup>2</sup> *G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek*, Mh. Chem. **105**, 1283 (1974).
- <sup>3</sup> *S. Checchi*, Gazz. chim. ital. **90**, 440 (1960).
- <sup>4</sup> *H. Sterk und H. Holzer* vom hiesigen Institut haben die Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen solcher Chroman-1,4-dione nach drei semiempirischen Verfahren gerechnet und übereinstimmend für das in Position 4 befindliche die größere Elektronegativität gefunden. Siehe auch Dissertation *H. Holzer*, Univ. Graz (1973).
- <sup>5</sup> *H. Sterk*, Mh. Chem. **99**, 2378 (1968).
- <sup>6</sup> *H. Junek, H. Sterk und Ilse Wrtiliek*, Mh. Chem. **100**, 1993 (1969).
- <sup>7</sup> *J. Dabrowski*, Chimia **28**, 122 (1974).
- <sup>8</sup> *H. Sterk, H. Junek und W. Remp*, Z. Naturforsch. **26 b**, 480 (1970).
- <sup>9</sup> *A. Mannschreck und U. Kölle*, Angew. Chem. **81**, 540 (1969).
- <sup>10</sup> *H. E. Kramer und R. Gompper*, Z. Phys. Chem. **43**, 292 (1964).
- <sup>11</sup> *A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild*, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).
- <sup>12</sup> *H. G. Schmidt, H. Fribolin, S. Kabuss und R. Mecke*, Spectrochim. acta **22**, 623 (1966).
- <sup>13</sup> *S. Checchi und L. P. Vettori*, Gazz. chim. ital. **96**, 865 (1966).
- <sup>14</sup> *E. Ziegler und H. Maier*, Mh. Chem. **89**, 787 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Junek*  
*Institut für Organische Chemie*  
*Abteilung Organische Chemie I*  
*Universität Graz*  
*Heinrichstraße 28*  
*A-8010 Graz*  
*Österreich*