

Zur Reaktion von Diketen mit Keton-anilen

Synthesen von Heterocyclen, 153. Mitt.

Von

Th. Kappe, Ingrid Herbst* und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 15. Dezember 1970)

Syntheses of Heterocycles, CLIII: Reaction of Diketene with Ketone Aniles

The reaction of diketene (**1**) with cyclanone aniles (**2**) gives mainly 5.6-polymethylene-4-pyridones (**5**) besides some 4-pyrone derivatives (**4**). The action of **1** on aralkyl ketone aniles (**6**) yields the corresponding 4-pyridones (**8**), and a considerable amount of 1-phenyl-1.5-bis-(phenylamino)-1.4-hexadien-3-ones (**7**). The latter undergo ring closure (with HCl) affording the 4-pyridones (**8**). Diketene (**1**) reacts with ethyl benzoylacetate (**9**) yielding 3-acetyl-4-hydroxy-6-phenyl-2-pyrone (**11**).

Die Umsetzung von Diketen (**1**) mit Cyclanonanilen (**2**) gibt als Hauptprodukte 5.6-Polymethylen-4-pyridone (**5**) neben geringen Mengen von 4-Pyronderivaten (**4**). Bei der Umsetzung von **1** mit Aralkylketonanilen **6** entstehen außer den entsprechenden 4-Pyridonen **8** beträchtliche Mengen an 1-Phenyl-1.5-bis-(phenylamino)-1.4-hexadien-3-onen (**7**), welche beim Erhitzen mit HCl Ringschluß zu **8** erleiden. Benzoylessigester (**9**) reagiert mit **1** zum 3-Acetyl-4-hydroxy-6-phenyl-2-pyryon (**11**).

Vor einiger Zeit haben E. Ziegler und Mitarb.¹ über die Reaktion primärer und sekundärer Enaminderivate aus Acetessigester und β -Diketonen mit Diketen (**1**) zu Derivaten des 4-Pyridons berichtet. In analoger Weise konnten Derivate der 2-Pyridyllessigsäure zu 4-Methyl-2-chinolinononen² umgesetzt werden. Vor kurzem beschrieb Kato³ ähnliche Reaktionen von Enaminen und Azomethinen mit Diketen. Dies veranlaßt uns, über eigene Untersuchungen zur Reaktion von Diketen mit Anilen zu berichten.

* Aus der Dissertation I. Herbst, Universität Graz, Februar 1968.

¹ E. Ziegler, I. Herbst und Th. Kappe, Mh. Chem. **100**, 132 (1969).

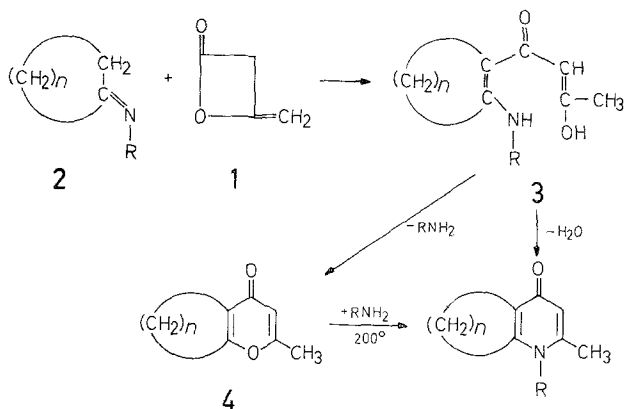
² Th. Kappe, I. Herbst und E. Ziegler, Mh. Chem. **100**, 136 (1969).

³ T. Kato, H. Yamanaka, Y. Yamamoto und T. Sakamoto, Yakugaku Zasshi **90**, 613 (1970).

A. Reaktion von Cyclanon-anilen mit Diketen

Umsetzungen von tertiären Enaminderivaten des Cyclopentanons und Cyclohexanons mit Diketen (**1**) sind bereits von *Hünig*⁴ und *Millward*⁵ beschrieben worden. Hierbei entstehen unter Eliminierung der Aminfunktion 4-Pyronderivate; z. B. aus Morpholinocyclohexen 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chroman (**4a**).

Im Falle der Reaktion zwischen Cyclanonanilen (**2**) und Diketen (**1**) hat das Primärprodukt **3** zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion: es kann einerseits analog den tertiären Enaminen des Cyclopentens bzw. Cyclohexens unter Eliminierung von Anilin zu 5.6-Polymethylen-4-pyronen (**4**), andererseits unter Wasserabspaltung zu den 1-Aryl-2-methyl-5.6-polymethylen-4-pyridonen **5** reagieren.



$n = 3, 4, 5, 6$

$R = C_6H_5, C_6H_4 \cdot CH_3\text{-p}$

(isoliert **4a** : $n = 4$)

5a: $n = 3, R = C_6H_5$
5b: $n = 4, R = C_6H_5$
5c: $n = 4, R = C_6H_4 \cdot CH_3\text{-p}$
5d: $n = 5, R = C_6H_5$
5e: $n = 6, R = C_6H_5$

Tatsächlich werden beide Reaktionswege realisiert, jedoch überwiegt die Ausbeute an Pyridonderivaten, welche auch leichter isolierbar sind. Die Anwesenheit der Pyronderivate **4** läßt sich dünnschichtchromatographisch nachweisen. Im Falle der Umsetzung des Cyclanonanils mit **1** kann aus der Mutterlauge von **5b** das Tetrahydrochromon **4a** isoliert und durch Vergleich mit einem authentischen Produkt⁴ identifiziert werden.

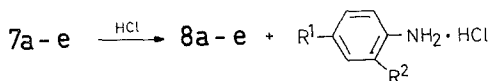
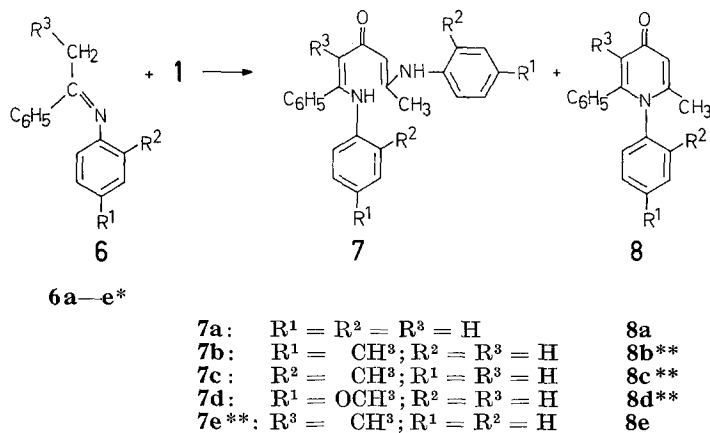
⁴ S. Hünig, E. Benzing und K. Hübner, Chem. Ber. **94**, 486 (1961).

⁵ B. B. Millward, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 26.

Beim Erhitzen der Cyclanon-anile mit Diketen ohne Lösungsmittel sind die besten Ausbeuten erzielt worden. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich jedoch, die exotherme Reaktion in Xylol durchzuführen. Die Ausbeuten liegen durchschnittlich bei 20–30% d. Th.; das Cyclopentanon-anil gibt nur 7% d. Th. an **5 a**.

B. Reaktion von Aralkylketon-anilen mit Diketen

Beim vorsichtigen Erwärmen eines äquimolaren Gemisches von Aralkylketon-anilen (**6**) mit Diketen tritt bei etwa 80–100° exotherme Reaktion ein, wobei bei 20 mMol-Ansätzen die Temperatur auf etwa 130–150° ansteigt. Aus den öligen Reaktionsprodukten lassen sich im allgemeinen jeweils gelbe und farblose Substanzen isolieren. Bei Ausgangsstoffen, die am Anilinrest substituiert sind, kann man die farblosen Körper nicht immer direkt gewinnen, sie bilden sich aber aus den entsprechenden gelben Verbindungen durch Erhitzen mit Salzsäure in hoher Ausbeute.



* Substituenten wie **7 a—e** bzw. **8 a—e**.

** Nicht aus dem Reaktionsansatz isoliert.

Die so erhaltenen farblosen Verbindungen erweisen sich als die 4-Pyridone **8 a—e**. Auf Grund der Elementaranalyse erfolgt die Bildung der gelben Körper nach dem Schema: 1 Mol Anil **6** + 1 Mol Diketen (**1**) + 1 Mol des dem Anil zugrunde liegenden Anilins — 1 Mol H₂O. Nach den NMR-Daten (s. Exper. Teil) haben diese Verbindungen die Struktur

von 1-Phenyl-1.5-bis-(phenylamino)-1.4-hexadien-3-onen (**7 a—e**). Durch diese Konstitution wird auch die leichte Bildung der Pyridone **8 a—e** bei Einwirkung von verd. Mineralsäure auf **7 a—e** verständlich.

Die Verbindungen **7 a—e** sind als 1.5-Dianile von 1.3.5-Trioxoverbindungen aufzufassen. 1-Monoanile dieser Reihe lassen sich nach *Hauser*⁶ unter H₂O-Abspaltung nur mit heißer Polyphosphorsäure zu 4-Pyridonen cyclisieren. Als Nebenprodukte können hierbei (im Gegensatz zum Ringschluß der Verbindungen **7**) unter Anilin-eliminierung auch 4-Pyrone entstehen⁶.

Die Bildung von **7 a—e** durch Einwirkung von Diketen auf die Anile **6 a—e** läßt sich folgendermaßen erklären: Diketen acyliert das jeweilige Anil am α -C-Atom, wobei das Monoanil eines 1.3.5-Trions entsteht. Dieses kondensiert sich mit einem weiteren Molekül des entsprechenden Anilins unter Bildung der Dianile **7 a—e** + H₂O. (Nach *Hauser*⁶ reagieren solche Triketone nur an jener endständigen Carbonylgruppe mit Anilin, die der Methylgruppe benachbart ist.) Nun erhebt sich die Frage, woher das Anilin stammt. Gaschromatographisch läßt sich nachweisen, daß die eingesetzten Acetophenonanile anilinfrei sind. Daraus folgt, daß das Anilin während der Reaktion entstehen muß. Bei der Pyridonbildung wird ein Mol H₂O frei, welches anfangs zur Hydrolyse der Acetophenonanile dienen kann. Außerdem entsteht bei der Kondensation zu den 1-Phenyl-1.5-bis-(phenylamino)-1.4-hexadien-3-onen ein weiteres Mol H₂O; so kann auch bei relativ geringen Pyridonausbeuten die Bildung der gelben Verbindungen **7 a—e** erklärt werden, da das aus der Pyridonbildung stammende Wasser nur zum Start dieser Reaktionsfolge dienen muß.

Die Entstehung von 4-Pyronderivaten läßt sich nicht nachweisen. So war es z. B. nicht möglich, aus dem bei der Umsetzung des Acetophenonanils mit **1** entstehendem Reaktionsgemisch das bekannte 2-Methyl-6-phenyl-4-pyridon⁷ mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie zu isolieren.

C. Zur Struktur der Pyridone

Daß die aus Enaminderivaten von Acetessigester und β -Diketonen mit **1** erhaltenen Verbindungen 4-Pyridone sind, konnte durch Abbau zu bekannten Substanzen bewiesen werden¹. Bei der Umsetzung der hier angeführten Anile mit **1** war eine α -Pyridonstruktur der entstehenden Produkte von vornherein nicht auszuschließen, da wegen der verminderten Nucleophilität des α -C-Atoms eine primäre N-Acylierung durch **1** mit anschließendem Ringschluß zum α -Pyridon ebenfalls denkbar ist.

Tatsächlich weisen die IR-Spektren der Verbindungen **5** und **8** zunächst in diese Richtung. Durch Bestimmung der Lösungsmittel-

⁶ *S. Boatman, R. E. Smith, G. F. Morris, W. G. Kofron und Ch. R. Hauser, J. Org. Chem.* **32**, 3817 (1967).

⁷ *W. Borsche und W. Peter, Ann. Chem.* **433**, 1481 (1927).

abhängigkeit der IR-Banden im Doppelbindungsbereich entsprechend der Methode von *Bellamy*⁸ erscheint die Absorption bei 1630/cm als Carbonylbande (s. Tab. 1).

Nach *Bellamy*⁸ und *Katritzky*⁹ wäre für N-substituierte γ -Pyridone eine Carbonylabsorption bei 1590—1570/cm zu erwarten, während die C=O-Bande für α -Pyridone oberhalb von 1650/cm auftreten sollte. Danach würde eine mittlere Bandenlage von 1626/cm bei **5** und **8** mehr für eine α -Pyridonstruktur sprechen.

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Carbonylbande des 2-Methyl-1-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-4-chinolons (**5 b**) und des 2-Methyl-1.6-diphenyl-4-pyridons (**8 a**)

Lösungsmittel	5 b [cm ⁻¹]	8 a [cm ⁻¹]
Tetrachloräthan	1625	1628
C ₆ H ₆	1636	1628
CHCl ₃	1625	1625
CH ₂ Cl ₂	1626	1627
CCl ₄	1627	1631
Et ₂ O	1629	1628
CH ₃ OH	1617	1621
Dioxan	1626	1622
THF	1628	1630
CH ₃ CN	1626	1625

Mittlere Lage: 1626.5 1626.2

Max. Abweichung: 9.5 cm⁻¹ 5.0 cm⁻¹

C=C für **5 b** und **8 a** bei 1590/cm; max. Abweichung 1 cm⁻¹.

Die UV-Spektren der Verbindungen **5 b** und **8 a** in Äthanol zeigen Maxima bei 267 nm (log ϵ 4.40) bzw. 268 nm (log ϵ 4.41). Sie entsprechen somit eher dem Spektrum des N-Methyl-4-pyridons ($\lambda_{\max}$ 262.5 nm; log ϵ 4.26)¹⁰ als dem des N-Methyl-2-pyridons ($\lambda_{\max}$ 300 nm; log ϵ 3.80)¹⁰, wodurch für **5** und **8** eine 4-Pyridonstruktur an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die γ -Pyridonstruktur ergibt sich aber dann zweifelsfrei auf Grund der chemischen Befunde. So wird 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-4-chinolon (**5 b**) durch Erhitzen von 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrochromon (**4 a**) mit Anilin auf 180—200° erhalten. Schließlich erweisen sich die Pyridone **8 a** und **8 d** als identisch mit kürzlich von *Hauser*⁶ auf anderem Wege aus 1.3.5-Trioxoverbindungen erhaltenen N-Aryl-4-pyridonen.

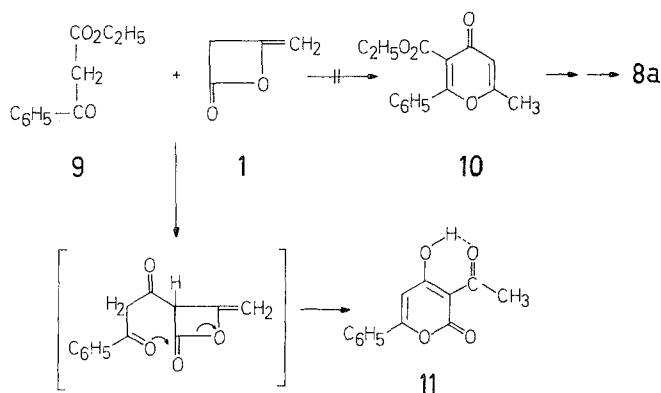
⁸ L. J. Bellamy und P. E. Rogasch, Spectrochim. Acta **16**, 30 (1960).

⁹ A. R. Katritzky und R. A. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 2947.

¹⁰ H. Strecker und H. Gawrosch, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1338 (1942).

D. Umsetzung von Benzoylessigester mit Diketen

Zu einem Zeitpunkt, da die Struktur der erhaltenen Pyridone noch nicht eindeutig geklärt und die Synthese⁶ von **8 a** und **8 d** noch nicht veröffentlicht war, versuchten wir eine chemische Beweisführung, ähnlich wie bei der Reaktion von **4 a** zu **5 b**, für **8 a** durchzuführen. Die Reaktion von Diketen (**1**) mit Benzoylessigester (**9**) sollte das 2-Methyl-6-phenyl-4-pyron (**10**) geben, welches in weiterer Folge durch Verseifung, Decarboxylierung und Reaktion mit Anilin **8 a** liefern sollte.



Diketen und Benzoylessigester (**9**) gaben in exothermer Reaktion ein Produkt, welches sich überraschenderweise nicht als **10**, sondern als 3-Acetyl-4-hydroxy-6-phenyl-2-pyron (**11**) erwies; somit ist Diketen umgekehrt primär durch **9** acyliert worden.

Das so erhaltene 3-Acetyl-4-hydroxy-2-pyron (**11**) ist mit einer von *E. Ziegler* und Mitarb.¹¹ nach zwei unabhängigen Darstellungsmethoden gewonnenen Substanz identisch.

Wir danken der J. R. Geigy AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹²1. 2-Methyl-5.6-trimethylen-1-phenyl-4-pyridon (**5 a**)

1.6 g (0.01 Mol) Cyclopentanon-anil¹³ und 0.85 ml (0.01 Mol) Diketen (**1**) erwärmt man auf 100°. Aus dem entstehenden dunklen Öl scheiden sich

¹¹ *E. Ziegler, M. Eder, F. Hradetzky und E. Prewedourakis, Mh. Chem.* **98**, 2431 (1967).

¹² Die IR-Spektren sind in KBr aufgenommen. Bei den NMR-Spektren sind τ -Werte in ppm angegeben.

¹³ *E. Ziegler, G. Kleineberg und K. Beleggratis, Mh. Chem.* **98**, 77 (1967).

nach 1—2 Wochen Kristalle ab; Ausb. 0.2 g (7% d. Th.). Aus Xylol farbl. Prismen, Schmp. 202—204°.

$C_{15}H_{15}NO$. Ber. C 79.96, H 6.71, N 6.21.
Gef. C 80.30, H 6.56, N 6.20.

2. Reaktion des Cyclohexanon-anils mit Diketen

a) 2-Methyl-5.6-tetramethylen-1-phenyl-4-pyridon (2-Methyl-1-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-4-chinolon, **5 b**)

3.5 g (0.02 Mol) Cyclohexanon-anil werden vorsichtig mit 1.7 ml (0.02 Mol) **1** auf 80—90° erwärmt. Bei Beginn der Dunkelfärbung unterbricht man das Erhitzen, die Temp. steigt weiter auf 150—170°. (Größere Ansätze werden zweckmäßig in Xylol als Lösungsmittel durchgeführt.) Nach 24 Stdn. lassen sich aus dem Reaktionsansatz Kristalle isolieren; Ausb. 1.0 g (21% d. Th.). Aus Xylol farbl. Prismen, Schmp. 275—278° (Lit.³ 275—277°).

IR: 1630/cm s (C=O); 1590 m, 1570 s, 1545 m (Aromat + C=C).

b) 2-Methyl-5.6-tetramethylen-4-pyron (2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chromon, **4 a**)

Nach Entfernen von **5 b** aus dem Reaktionsansatz wird ein Teil der Mutterlaugen an präparativen Schichtplatten (20 × 40 cm, 2.5 mm Kieselgel HF₂₅₄ „Merek“) chromatographiert. Laufmittel: Chloroform/Aceton = 7 : 3. Die **4 a** enthaltenden Zonen werden mit $CHCl_3$ im Soxhletapparat extrahiert, das Eluat eingengt und aus Cyclohexan kristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit authent. **4 a**⁴ 96—98°.

c) **5 b** aus **4 a**

1 g **4 a** wird mit Anilin im Bombenrohr unter N_2 8 Stdn. auf 180—200° erhitzt. Durch Anreiben mit Petroläther erhält man Kristalle; Ausb. 0.75 g (53% d. Th.). Aus Xylol farbl. Prismen, Schmp. und Mischschmp. mit **5 b** 276—278°.

3. 2-Methyl-5.6-tetramethylen-1-p-tolyl-4-pyridon (2-Methyl-1-p-tolyl-5.6.7.8-tetrahydro-4-chinolon, **5 c**)

Die Umsetzung von 0.01 Mol Cyclohexanon-p-tolylimin und 0.01 Mol **1** wird, wie unter 2. beschrieben, durchgeführt. Ausb. (nach Anreiben mit Benzol) 0.8 g (32% d. Th.) **5 c**. Aus Essigester farbl. Blättchen, Schmp. 204 bis 206°.

IR: 1625/cm s (C=O); 1605 m, 1575/cm s (Aromat + C=C).

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80.60, H 7.55, N 5.52.
Gef. C 79.95, H 7.48, N 5.57.

4. 2-Methyl-5.5-pentamethylen-1-phenyl-4-pyridon (**5 d**)

Analog aus Cycloheptanon-anil¹³ und **1**. Ausb. 20% d. Th. Farbl. Prismen aus Benzol, Schmp. 222—224°.

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80.60, H 7.55, N 5.52.
Gef. C 80.51, H 7.46, N 5.40.

5. 2-Methyl-5.6-hexamethylen-1-phenyl-4-pyridon (**5 e**)

Analog aus Cyclooctanon-anil¹³ und **1**. Ausb. 19% d. Th., Blättchen aus Toluol, Schmp. 198°.

C₁₈H₂₁NO. Ber. C 80.88, H 7.92, N 5.24.

Gef. C 81.12, H 8.17, N 5.21.

6. Umsetzung des Acetophenon-anils (**6 a**) mit Diketen (**1**)a) 2-Methyl-1.6-diphenyl-4-pyridon (**8 a**)

3.9 g (0.02 Mol) **6 a** werden mit 1.7 ml (0.02 Mol) **1** wie unter 2. beschrieben, umgesetzt. Man digeriert das ölige Reaktionsprodukt mehrmals mit Cyclohexan. Nach etwa 1 Woche lassen sich durch Anreiben mit Benzol Kristalle gewinnen. Ausb. 0.5 g (10% d. Th.). Farbl. Prismen aus Toluol, Schmp. 237—240° (Lit. 238—239°³ und 242—243°⁶).

IR: 1645/cm s (C=O), 1610 m, 1602 m, 1583 m, 1572/cm s (Aromat + C=C).

NMR:

Lsgsm.	C ₆ H ₅	H-3	H-5	CH ₃	J ₃₋₅	J _{3-CH₃}
DMSO	2.75—2.85	3.67	3.95	8.06	2.7 Hz	0.6 Hz
CDCl ₃	2.70—2.80	3.65	3.65	8.02	—	0.6 Hz
CF ₃ CO ₂ H	2.50—2.95	2.5—2.95	7.58	—	—	—

b) 1-Phenyl-1.5-bis-(phenylamino)-1.4-hexadien-3-on (**7 a**)

Nach der Isolierung von **8 a** entfernt man das Benzol im Vak. und erhält durch Anreiben des Rückstandes mit Methanol gelbe Kristalle; Ausb. 1.0 g (28% d. Th.). Aus viel Äthanol gelbe Prismen, Schmp. 132—135°.

NMR in CDCl₃: — 2.30 b (1H NH-C₆H₅); — 1.85 b (1H NH-C₆H₅); 2.6—3.5 m (15 arom. H); 4.82 q (H an C-2); 4.95 q (H an C-4); 8.01 d (CH₃).

C₂₄H₂₂N₂O. Ber. C 81.03, H 6.21, N 7.95.

Gef. C 80.79, H 6.11, N 8.06.

7. Reaktion des Acetophenon-p-tolylimins (**6 b**) mit **1**a) 1-Phenyl-1.5-bis-(p-tolylamino)-1.4-hexadien-3-on (**7 b**)

Beim Erhitzen von 4.2 g (0.02 Mol) **6 b** mit 1.7 ml (0.02 Mol) **1** auf 120° tritt exotherme Reaktion ein und die Temp. steigt auf 180°. Durch Anreiben mit Methanol kann man aus dem entstandenen dunklen Öl **7 b** isolieren. Ausb. 1.1 g (30% d. Th.). Gelbe Prismen, Schmp. (aus Äthanol): 133—135°.

C₂₆H₂₆N₂O. Ber. C 81.66, H 6.87, N 7.33.

Gef. C 81.81, H 7.14, N 7.34.

b) 2-Methyl-6-phenyl-1-p-tolyl-4-pyridon (**8 b**)

1.2 g **7 b** werden mit 30 ml 6*n*-HCl 10 Min. zum Sieden erhitzt. Man engt zur Trockne ein, digeriert mit wenig Wasser und saugt ab. Ausb. 0.9 g (92%)

des *Hydrochlorids* von **8 b**. Reinigung durch Vakuumsublimation bei 190°/12 mm liefert farbl. Prismen, Schmp. 251—254°.

$C_{19}H_{17}NO \cdot HCl$. Ber. C 73.19, H 5.83, N 4.49, Cl 11.37.
Gef. C 73.07, H 5.97, N 4.49, Cl 11.20.

Versetzt man die Lösung des Hydrochlorids in Wasser mit NH_3 bis zur neutralen Reaktion, erhält man das freie *Pyridon 8 b*. Farbl. Prismen; nach Sublimation bei 240°/12 mm, Schmp. 217—220°.

$C_{19}H_{17}NO$. Ber. C 82.88, H 6.20, N 5.09.
Gef. C 83.11, H 6.27, N 5.06.

8. Reaktion des Acetophenon-*o*-tolylimins (**6 c**) mit **1**

a) 1-Phenyl-1.5-bis-(*o*-tolylamino)-1.4-hexadien-3-on (**7 c**)

Analog voranstehendem Versuch aus **6 c** und **1**. **7 c** kristallisiert beim Anreiben mit Benzol, 1.6 g (42% d. Th.). Aus 1-Butanol gelbe Prismen, Schmp. 215—216°.

$C_{26}H_{26}N_2O$. Ber. C 81.65, H 6.85, N 7.32.
Gef. C 81.81, H 6.55, N 7.23.

b) 2-Methyl-6-phenyl-1-*o*-tolyl-4-pyridon (**8 c**)

0.9 g **7 c** erwärmt man 5 Min. mit 20 ml 6*n*-HCl, kühlt ab, neutralisiert mit NH_3 und saugt ab. Ausb. 0.5 g (76% d. Th.). Aus viel Xylol farbl. Prismen, Schmp. 255—257°.

$C_{19}H_{17}NO$. Ber. C 82.88, H 6.20, N 5.09.
Gef. C 83.04, H 5.91, N 5.20.

9. Reaktion des Acetophenon-*p*-anisidins (**6 d**) mit **1**

a) 1-Phenyl-1.5-bis-(*p*-methoxyphenylamino)-1.4-hexadien-3-on (**7 d**)

Analog aus **6 d** und **1**; nach Anreiben des Reaktionsansatzes mit Methanol, Ausb. 1.0 g (22% d. Th.) **6 d**. Aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 125 bis 126°.

$C_{26}H_{26}N_2O_3$. Ber. C 75.33, H 6.33, N 6.76.
Gef. C 75.19, H 6.34, N 6.72.

b) 2-Methyl-6-phenyl-1-*p*-anisidyl-4-pyridon (**8 d**)

0.7 g **7 d** werden mit 5 ml 6*n*-HCl 5 Min. erhitzt, zur Trockne eingeeengt, mit H_2O aufgenommen und neutralisiert. Ausb. 0.4 g (82% d. Th.) **8 d**. Durch Sublimation bei 220°/12 mm farbl. Prismen, Schmp. 200—202° (Lit. 199—201°⁶).

10. Reaktion von Propiophenon-anil (**6 e**) mit **1**

2.5-Dimethyl-1.6-diphenyl-4-pyridon (**8 e**)

Man erhitzt 4.2 g (0.02 Mol) **6 e** mit 1.7 ml (0.02 Mol) **1** auf 90°, worauf unter Dunkelfärbung die Temp. bis auf 150° ansteigt. Nach einigen Tagen

läßt sich durch Anreiben mit Benzol kristallines **8 e** isolieren. Ausb. 0.8 g (15% d. Th.). Aus Xylol farbl. Nadeln, Schmp. 257—260°.

$C_{19}H_{17}NO$. Ber. C 82.88, H 6.20, N 5.09.
Gef. C 82.67, H 6.30, N 5.15.

11. *3-Acetyl-4-hydroxy-6-phenyl-2-pyron (11)*

Die Mischung von 1.92 g (0.01 Mol) Benzoylessigsäureäthylester (**9**) und 0.85 ml (0.01 Mol) **1** wird unter Zusatz katalyt. Mengen p-Toluolsulfonsäure oder Triäthylamin auf 130° erhitzt. Unter Dunkelfärbung steigt die Temp. auf 180° an. Durch Anreiben mit Methanol kann man nach einigen Tagen eine kristalline Substanz gewinnen. Ausb. 0.5 g (22% d. Th.). Aus viel Äthanol farbl. Stäbchen, Schmp. und Mischschmp. 173—174° (Lit. 167°)¹¹. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem eines authent. Produkts.

IR: 1730 sh, 1705/cm s (α -Pyron); 1630/cm s (C=O Acetyl assoz.).