

Hierzu werden ca. 1 g Isothiazolon-Komplex auf eine Kieselgelsäule (Kieselgel Woelm, für die Absorption Akt. 1) 30 cm,  $\phi$  2 cm gegeben und die Säule mit Chloroform eluiert. Die Eluate der einzelnen Verbindungen werden getrennt aufgefangen, (Kontrolle durch DC auf Kieselgel F-Platten 5 x 10 cm, Laufmittel Chloroform/Methanol 9 : 1 bzw. UV-Detektor) das Chloroform abgezogen und der Gehalt an Isothiazol-3-on bestimmt.

---

Anschrift: Dr. W. Beilfuß, Timmkoppel 39, 2 Hamburg 63.

[Ph 704]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 222–230 (1977)

Horst Weber

**Die Decker-Oxidation 2-substituierter N-Alkylpyridiniumverbindungen, 8. Mitt.<sup>1)</sup>**

## **Darstellung und Eigenschaften 2-acylierter 1-Methyl-6-pyridone und verwandter Verbindungen**

Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin.  
(Eingegangen am 26. April 1976)

---

Durch saure Hydrolyse der mit Hilfe der *Decker*-Oxidation aus 3 erhaltenen Pyridon-Oxime 4 sind die Acylpyridone 5 zugänglich, deren chemische und spektroskopische Eigenschaften beschrieben werden. Über die Darstellung der Pyridone 7, 11a und 15, die nicht durch direkte *Decker*-Oxidation aus den entsprechenden Pyridiniumsalzen zu erhalten sind, wird berichtet.

### **Decker Oxidation of 2-Substituted N-Alkylpyridinium Compounds, VIII: Synthesis and Properties of 2-Acylated 1-Methyl-6-pyridones and Related Compounds**

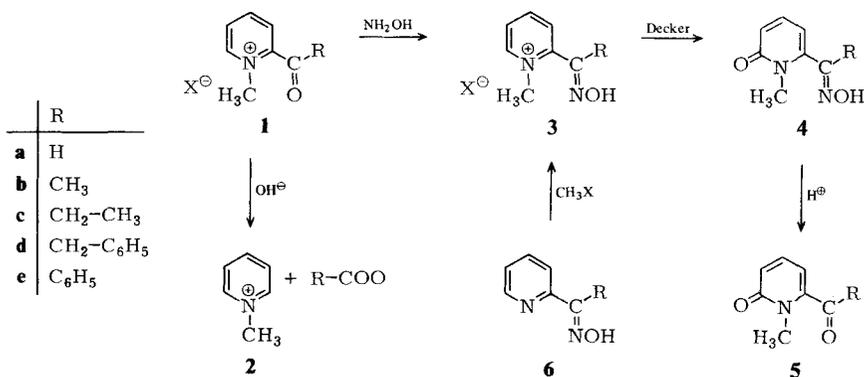
The acylated 1-methyl-6-pyridones 5 are accessible by acid hydrolysis of the pyridone oximes 4, which in turn are prepared by Decker oxidation of the pyridinium salts 3. Chemical and spectroscopic properties of the acylated 1-methyl-6-pyridones are described. Synthesis of the pyridones 7, 11a and 15, which cannot be obtained directly by Decker oxidation of the corresponding pyridinium salts is reported.

---

---

1 7. Mitt. H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 20 (1977).

In der Literatur sind verschiedene C-acylierte N-Alkylpyridone beschrieben. Durch *Friedel-Crafts* Acylierung von N-Alkyl-2(1H)-pyridonen mit verschiedenen Katalysatoren lassen sich ausschließlich die 3- bzw. 5-mono- und die 3,5-disubstituierten Verbindungen in geringer Ausbeute darstellen<sup>2-4</sup>). Auch durch Umsetzung 3- bzw. 5-benzoylierter  $\alpha$ -Pyrone mit Aminen sind entsprechende Pyridone dargestellt worden<sup>5</sup>). Darüberhinaus konnten 3- und 4-acylierte 1-Methyl-2(1H)-pyridone aus entsprechenden katalysierten Acylpyridiniumsalzen mittels alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Oxidation (*Decker-Oxidation*) in schlechten Ausbeuten synthetisiert werden<sup>6-8</sup>). 2-Acylierte 1-Methylpyridiniumsalze **1** sind für diese Reaktion allerdings ungeeignet, da sie in alkalischer Lösung auch ohne Oxidationsmittel zu **2** abgebaut werden<sup>9</sup>), wobei der 2-Substituent in Form der entsprechenden Carbonsäure eliminiert wird<sup>10</sup>).



Dagegen sind die entsprechenden Pyridinium-Oxime **3** gegenüber Alkali beständig und können mit Hexacyanoferrat(III) in konz. Natronlauge zu den Pyridon-Oximen **4** umgesetzt werden<sup>11</sup>). Durch deren saure Hydrolyse sind nun die 2-Acyl-1-methyl-6-pyridone **5** zugänglich.

Die Hydrolyse von **4b**, **4c** und **4e** in 60proz. Schwefelsäure<sup>12</sup>) liefert in einheitlicher Reaktion und quantitativer Ausbeute die Ketone **5b**, **5c** und **5e**. Das Aldoxim

2 R. Fujita, Chem. Pharm. Bull. 23, 501 (1975).

3 H. Tomisawa, R. Fujita, H. Hongo und H. Kato, Chem. Pharm. Bull. 23, 592 (1975)

4 H. Tomisawa, R. Fujita, H. Hongo und H. Kato, Chem. Pharm. Bull. 22, 2091 (1974).

5 R. H. Wiley und S. C. Slaymaker, J. Am. Chem. Soc. 78, 2393 (1956).

6 S. Sugawara und M. Kirisawa, Chem. Pharm. Bull. 3, 190 (1955)

7 S. Sugawara und M. Kirisawa, Chem. Pharm. Bull. 6, 615 (1958).

8 E.G. Podrebarac und W.E. McEwen, J. Org. Chem. 26, 1386 (1961).

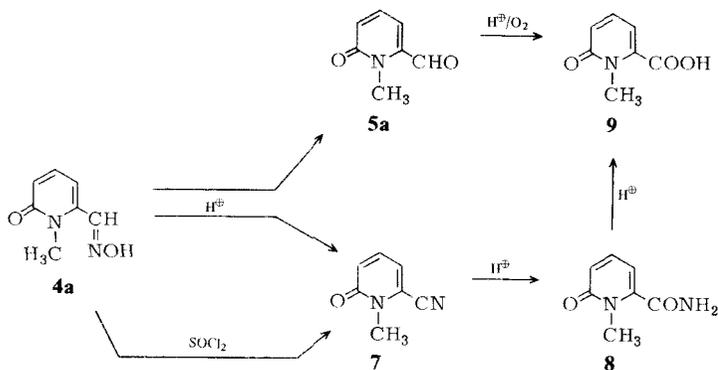
9 S. Golding und A.R. Katritzky, Can. J. Chem. 43, 1250 (1965).

10 H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 331 (1975).

11 H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 769 (1976).

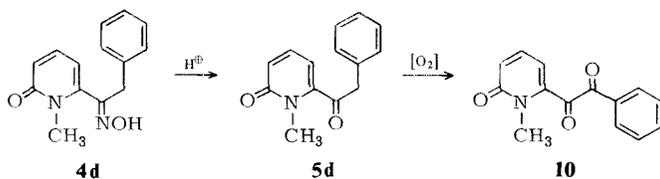
12 B.J. Gregory, R.B. Moodie und K. Schofield, J. Chem. Soc. B 1970, 1687.

**4a** wird unter diesen Bedingungen z. T. auch dehydratisiert, so daß das Nitril **7** und die Folgeprodukte **8** und **9** gebildet werden.



Führt man die Hydrolyse in weniger konzentrierter Schwefelsäure aus, so vermindert sich zwar die Menge der Nebenprodukte, doch bleibt dann ein größerer Teil des Oxims unverändert zurück. Die Dehydratisierung von **4a** mit Thionylchlorid liefert das Nitril **7** in quantitativer Ausbeute.

Auch die Hydrolyse des Oxims **4d** verläuft uneinheitlich. Nach der unter den üblichen Bedingungen durchgeführten Reaktion konnte zunächst nur das Diketon **10** neben unveränderter Ausgangssubstanz isoliert werden. Führt man die Hydrolyse unter Luftabschluß nach Zusatz von Brenztraubensäure<sup>13</sup> aus, fällt das oxidationsempfindliche Keton **5d** als Hauptsubstanz in mäßiger Ausbeute an.

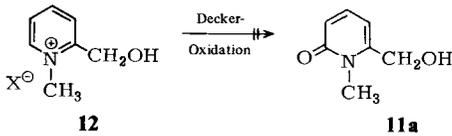
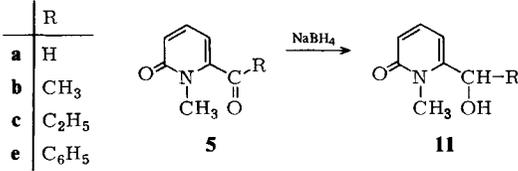


Die Acylpyridone **5a**–**5d** stellen farblose, kristalline Substanzen dar (**5e** konnte nur als Öl erhalten werden), die im Vakuum unzersetzt destilliert bzw. sublimiert werden können und kristalline Perchlorate liefern. Das Formylpyridon **5a** ist auffallend stabil gegenüber Oxidationsmitteln und wird z.B. durch alkalische Hexacyanoferrat(III)-lösung unter *Decker*-Bedingungen nicht verändert.

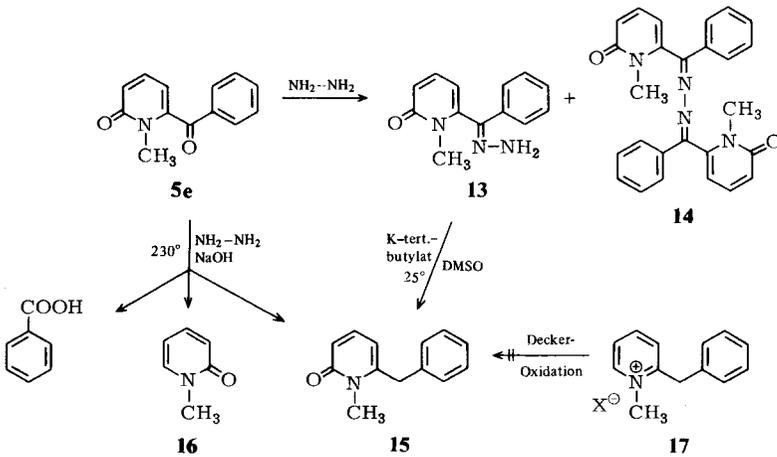
Durch Borhydrid-Reduktion der Acylpyridone **5** lassen sich die 2-( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)-pyridone **11** darstellen, von denen das Hydroxymethyl-Derivat **11a** – im Ge-

13 E.B. Hershberg, J. Org. Chem. 13, 542 (1948).

gensatz zu den sekundären Carbinolen **11b**, **11c** und **11e** – nicht durch inverse *Decker-Oxidation* aus dem Pyridiniumsalz **12** zugänglich ist<sup>14)</sup>.



Die Reduktion des Ketons **5e** nach *Huang-Minlon* mit Hydrazin und Natriumhydroxid in Triäthylglykol bei 220° liefert in mäßiger Ausbeute des Benzylpyridon **15**, da **5e** unter diesen Bedingungen teilweise in Benzoesäure und 1-Methyl-2-pyridon (**16**) gespalten wird. Auch die Umsetzung des Hydrazons **13** mit Kalium-tert.-butylat in DMSO bei Raumtemperatur nach *Cram*<sup>15)</sup> verläuft uneinheitlich und bringt keine Steigerung der Ausbeute an **15**, dessen Darstellung durch direkte *Decker-Oxidation* von **17** ebenfalls nicht gelungen war<sup>14)</sup>.



14 H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 396 (1976).

15 D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 84, 1734 (1962).

Tab. 1: Schmelzpunkte, IR- und UV-Maxima der Acylpyridone 5

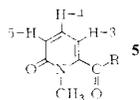
	Schmelzpunkt °		IR-Banden (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>		UV-Maxima nm (lg ε) <sup>b)</sup>		
	Pyridon	Perchlorat	Acyl-CO	Lactam-CO	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>
5a	85–87	–	1680	1645	206 (3,52)	230 (3,68)	307 (3,79)
5b	73–75	171–173	1668	1640	210 (4,13)	244 (3,27)	326 (3,83)
5c	71–73	141–143	1682	1640	209 (4,07)	243 (3,19)	324 (3,80)
5d	111–113	181–183	1684	1640	210 (4,17)	243 (3,48)	325 (3,83)
5e	Öl	159–161	1660	c)	211 (4,25)	258 (4,11)	325 (3,86)

a) In KBr;    b) in Methanol;    c) Perchlorat!

Aus Tab. 1 sind die IR-Absorptionsmaxima beider Carbonyl-Valenzschwingungen der Acylpyridone 5 zu entnehmen.

Die UV-Spektren von 5 zeigen 3 verschiedene Absorptionsmaxima in den für 1-Methyl-2(1H)-pyridone bzw. α,β-ungesättigte Ketone charakteristischen Bereichen (Tab. 1).

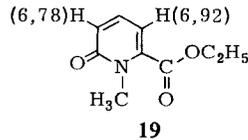
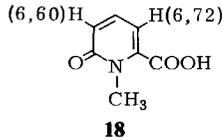
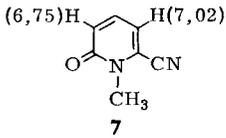
Bei den in DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Acylpyridone 5 beobachtet man eine Umkehrung in der bei 2-alkylierten bzw. 2-(α-hydroxyalkylierten) 1-Methyl-6-pyridonen üblichen Reihenfolge der chem. Verschiebungen von H-3 und H-5; außer bei 5e kommt das zur Acylcarbonylfunktion β-ständige Proton H-3 bei tieferer Feldstärke als das der Pyridon-Carbonylgruppe benachbarte Proton H-5 zur Resonanz. Diese Reihenfolge tritt jedoch auch in den Spektren von 7, 18 und 19<sup>16)</sup> auf und läßt sich vorwiegend auf den elektronischen Effekt des 2-Substituenten zurückführen.

Tab. 2: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Acylpyridone 5 in DMSO-d<sub>6</sub><sup>a)</sup>

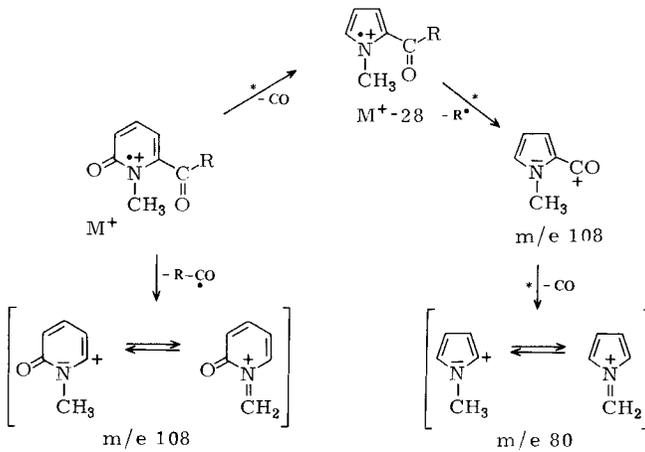
	δH-3	δH-4	δH-5	δN-CH <sub>3</sub>	δR (Schlüssel siehe Formelschema 1)
5a	7,07 dd	7,70 dd	6,82 dd	3,78 s	9,73 s (-CHO)
5b	6,85 dd	7,50 dd	6,60 dd	3,44 s	2,57 s (CH <sub>3</sub> -CO)
5c	6,75 dd	7,48 dd	6,57 dd	3,40 s	1,10 t (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 2,95 q (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO)
5d <sup>b)</sup>	6,7 m	siehe R	6,7 m	3,40 s	4,13 s (φ-CH <sub>2</sub> -CO); 7,3 m (5 Phenyl + H-4)
5e <sup>c)</sup>	6,42 dd	siehe R	6,68 dd	3,40 s	7,8 m (5 Phenyl + H-4)

a) Die chem. Verschiebungen sind in δ (ppm) gegen TMS als inn. Stand. angegeben. Die Kopplungskonstanten betragen: J<sub>3,4</sub> = 7,0 Hz; J<sub>3,5</sub> = 1,5 Hz; J<sub>4,5</sub> = 9,0 Hz.

b) in CDCl<sub>3</sub>. c) Perchlorat.



In den Massenspektren aller dargestellten Acylpyridone **5** ist  $m/e$  108 der Basispeak, der auf verschiedene Weise gebildet werden kann (siehe Fragmentierungs-Schema). Hierbei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um zwei verschiedene Spezies, denn einerseits tritt  $m/e$  108 auch in den Spektren 2-alkylierter 1-Methyl-6-pyridone als Basispeak auf, andererseits ist der Zerfall zu Acylpyrrol-Fragmenten durch Übergangssignale belegt.



R = H; CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Fragmentierungs-Schema der Acylpyridone **5**.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe bei Lit. <sup>11)</sup>. DC: Fertig-Glasplatten Kieselgel 60 F 254 (Merck; 5715). Fließmittel: Chloroform/Benzol/Methanol 7 + 2 + 1 (Vol.).

### 1) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Hydrolyse der Pyridon-Oxime **4**.

Je 0,01 Mol des entsprechenden **4**<sup>11)</sup> wird in 50 ml heißer 60proz. Schwefelsäure gelöst und 2 Std. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 250 ml Wasser verdünnt, mit verd. NaOH auf pH 4–5 abgestumpft, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert bzw. sublimiert.

**2-Formyl-1-methyl-6-pyridon (5a)**

Nach der AAV mit 50% Schwefelsäure unter Stickstoff. Der Rückstand des Chloroform-Extraktes enthält lt. DC 4 Substanzen: **5a**, Rf 0,35; **7**, Rf 0,59; **8**<sup>16</sup>, Rf 0,16; **9**<sup>16</sup>, Rf 0,00. Durch Extraktion mit sied. n-Hexan entfernt man die unlöslichen Verbindungen **8** und **9**. Das Nitril **7** wird so abgetrennt: Kieselgel 0,05 – 0,2; Elution mit Chloroform/Benzol/Äthanol 20 + 5 + 1 liefert **7**; anschließend wird **5a** mit Chloroform/Methanol 8 + 2 eluiert. Ausbeute: 59 % d. Th. fast farblose, wollige Nadeln vom Schmp. 85–87° (n-Hexan); löslich in Äther und Chloroform, schwer lösl. in Petroläther. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (137,1) Ber.: C 61,31 H 5,15 N 10,21; Gef.: C 60,99 H 5,11 N 10,29; Mol.-M. 137 (ms).  
2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 285–290° (Zers.; Methanol).

**2-Acetyl-1-methyl-6-pyridon (5b)**

Nach Vak.-Dest. (120°/0,1) farblose Kristalle vom Schmp. 73–75° (n-Hexan). Ausbeute: quantitativ. Rf 0,50. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (151,2) Ber.: C 63,56 H 6,00 N 9,27; Gef.: C 63,47 H 5,98 N 9,43; Mol.-M. 151 (ms).  
Perchlorat: Schmp. 171–173° (Aceton/Äther).

**1-Methyl-2-propionyl-6-pyridon (5c)**

Nach Kugelrohrdest. i. Vak. (125°/0,1) farblose Nadeln vom Schmp. 71–73° (Petroläther). Ausbeute: quantitativ. Rf 0,54. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (165,2) Ber.: C 65,44 H 6,71 N 8,48; Gef.: C 65,30 H 6,71 N 8,46; Mol.-M. 165 (ms).  
Perchlorat: Schmp. 141–143° (Methylenchlorid/Äther).

**1-Methyl-2-( $\alpha$ -phenylacetyl)-6-pyridon (5d)**

In Abänderung der AAV durch 1-stdg. Hydrolyse mit 50 ml 50proz. Schwefelsäure nach Zusatz von 5 g Brenztraubensäure unter Stickstoff. Nach beendeter Reaktion wird mit 250 ml Wasser verdünnt, mit verd. Ammoniak alkalisiert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit sied. n-Hexan mehrmals extrahiert. Das Extraktionsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (160°/0,1). Ausbeute: 28 % d. Th. Fast farblose Krist. vom Schmp. 111–113° (n-Hexan). Rf 0,58. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (227,3) Ber.: C 73,99 H 5,77 N 6,16; Gef.: C 74,18 H 5,74 N 6,15; Mol.-M. 227 (ms).  
Perchlorat: farblose Nadeln vom Schmp. 181–183° (Methylenchlorid/Petroläther).

**2-Benzoyl-1-methyl-6-pyridon (5e)**

Nach Kugelrohrdest. i. Vak. (140°/0,05) farbloses Öl, das sich rasch grüngelb verfärbt. Ausbeute: quantitativ. Rf 0,61. Mol.-Masse 213 (ms). Perchlorat: farblose Kristalle vom Schmp. 159–161° (Aceton/Äther), die sich beim Aufbewahren am Licht bräunlich verfärben. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub> (313,7) Ber.: C 49,77 H 3,86 N 4,47; Gef.: C 49,81 H 3,98 N 4,54.

**Hydrazon (13)**: leicht gelbliche Krist. vom Schmp. 180–183° (Äther/Petroläther). Rf 0,42. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (227,3); Gef.: Mol.-M. 227 (ms).

**Azin (14)**: gelbe Krist. vom Schmp. 232–233° (Aceton/Petroläther). Rf 0,59. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (422,5); Gef.: Mol.-M. 422 (ms).

**2) 2-Cyano-1-methyl-6-pyridon (7)**

760 mg (5 mMol) **4a** werden mit 25 ml Thionylchlorid 2 Std. rückfließend erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdest. und der Rückstand i. Vak. sublimiert (100°/0,1). Ausbeute:

650 mg (97 % d. Th.) farblose Krist. vom Schmp. 111–113° (n-Hexan). Rf 0,59. IR (KBr): 1645/cm ( $\nu$ C=O); 2220/cm ( $\nu$ CN). NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 3,55 s (N-CH<sub>3</sub>); 7,02 dd (H-3); 7,50 dd (H-4); 6,75 dd (H-5); J<sub>3,4</sub> = 7 Hz; J<sub>3,5</sub> = 1,5 Hz; J<sub>4,5</sub> = 9 Hz. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (134,1) Ber.: C 62,68 H 4,51 N 20,89; Gef.: C 62,52 H 4,58 N 20,93; Mol.-M. 134 (ms).

### 3) 2-(1,2-Dioxo-2-phenyläthyl)-1-methyl-6-pyridon (10)

Das Oxim **4d** wird 3 Std. in 70proz. Schwefelsäure unter Verwendung eines kurzen, offenen Rückflußkühlers gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit der 10fachen Menge Wasser. Der Chloroform-Extrakt liefert nach üblicher Aufarbeitung ein gelbliches Öl, das lt. DC aus **5d** (Rf 0,58; zunächst farblos, nach Detektion in der Jodkammer blaugrau) und **10** (Rf 0,65; gelb, nach Detektion in der Jodkammer unverändert) besteht. Die Trennung beider Substanzen erfolgt durch SC an Kieselgel 0,05–0,2. Elution mit Chloroform/Benzol 10 + 2 liefert zuerst **10** als gelbes Öl, das i. Vak. unzersetzt destilliert werden kann (Kugelrohr; 160°/0,1). Mol.-Masse 241 (ms).

Perchlorat: gelbe Kristalle vom Schmp. 198–200° (Aceton/Äther). IR (KBr): 1660/cm (breit,  $\nu$ C=O, Keton und Lactam).

NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 3,68 s (N-CH<sub>3</sub>); 6,8 m (H-3 und H-5); 7,6 m (H-4 und 3 Phenylprot.); 8,0 m (2 ortho-Phenylprot.).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub> · ClO<sub>4</sub> (341,7) Ber.: C 49,21 H 3,54 N 4,10; Gef.: C 49,18 H 3,54 N 4,18.

### 4) Borhydrid-Reduktion der Acylpyridone 5

Je 1 mMol der entspr. Carbonylverb. – gelöst in 20 ml 50proz. wäßrigem Methanol – werden mit 0,5 mMol Natriumborhydrid 1/2 Std. im Eisbad gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, das Methanol i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Ammoniumsulfat gesättigt. Der Chloroform-Extrakt wird wie üblich aufgearbeitet und sein Rückstand i. Vak. destilliert (Kugelrohr). Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

### 2-Hydroxymethyl-1-methyl-6-pyridon (11a)

Nach Kugelrohrdest. (150°/0,1) farblose Krist. vom Schmp. 104–106° (Aceton/Petroläther). Rf 0,21. IR (KBr): 3150/cm (OH); 1640/cm (C=O). NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 3,45 s (N-CH<sub>3</sub>); 4,45 s (CH<sub>2</sub>-OH); 5,25 s (aust.; OH); 6,3 m (H-3 und H-5); 7,35 dd (H-4); J<sub>3,4</sub> = 7 Hz; J<sub>4,5</sub> = 9 Hz. C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (139,2) Ber.: C 60,42 H 6,52 N 10,07; Gef.: C 60,25 H 6,54 N 10,06; Mol.-M. 139 (ms).

### 2-(1-Hydroxyäthyl)-1-methyl-6-pyridon (11b)

Farblose Krist; vom Schmp. 88–90° (Benzol/Petroläther); in allen Daten ident. mit authent. Vergleichssubstanz<sup>14)</sup>.

### 2-(1-Hydroxypropyl)-1-methyl-6-pyridon (11c)

Nach Kugelrohrdest. (150°/0,1) farbl. Krist. vom Schmp. 99–101° (Äther/Petroläther). Rf 0,27. IR (KBr): 3230/cm (OH); 1630/cm (C=O). NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 0,95 t (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,6 m (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH); 3,46 s (N-CH<sub>3</sub>); 4,55 m (O-CH-CH<sub>2</sub>); 5,5 d (aust.; OH); 6,3 m (H-3 und H-5); 7,4 m (H-4). C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (167,2) Ber.: C 64,65 H 7,84 N 8,38; Gef.: C 64,76 H 7,71 N 8,45; Mol.-M. 167 (ms).

*2-(1-Hydroxy-1-phenylmethyl)-1-methyl-6-pyridon (11e)*

Farblose Krist. vom Schmp. 100–101° (Aceton/Petroläther); in allen Daten ident. mit authent. Vergleichssubstanz<sup>14)</sup>.

5) *2-Benzyl-1-methyl-6-pyridon (15)*

Eine Mischung aus 640 mg (3 mMol) **5e**, 2 g Hydrazin-Hydrat, 2 g gepulvertem NaOH, 50 g Triäthylenglykol und 50 ml Toluol wird 1 Std. am Wasserabscheider gekocht (Ölbad 180°). Anschl. wird das Toluol weitgehend abdestilliert und der Rückstand 2 Std. unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß gekocht (Temp. des Kolbeninhaltes 220–230°). Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 500 ml Wasser und extrahiert mit Chloroform. Die Chloroformphase wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 50 ml 2proz. Ammoniak aufgenommen und mit Äther wiederholt extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Kugelrohrdest. (130°/0,05) erhält man daraus 340 mg (57 % d. Th.) farblose Krist. vom Schmp. 93–95° (Äther/Petroläther). Rf 0,56. IR (KBr): 1640/cm (C=O). NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3,45 s (N-CH<sub>3</sub>); 4,0 s (φ-CH<sub>2</sub>); 6,0 dd (H-3); 6,53 dd (H-5); 7,25 m (5 Phenylprot. und H-4); J<sub>3,4</sub> = 7 Hz; J<sub>4,5</sub> = 9 Hz, J<sub>3,5</sub> = 1,5 Hz. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO (199,3) Ber.: C 78,36 H 6,58 N 7,03; Gef.: C 78,32 H 6,58 N 7,11; Mol.-M. 199 (ms).

Anschrift: Dr. H. Weber, Universitätsstr. 1, Geb. 26.23, 4 Düsseldorf 1.

[Ph 705]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 230–235 (1977)

Gotthard Wurm und Uwe Geres

**Nucleophile Substitution im Verlauf der Baker-Venkataraman-Umlagerung, 4. Mitt.<sup>1)</sup>:**

**Reaktivität von methoxylierten 1-(2-Hydroxyaryl)-3-(2-nitrophenyl)-propan-1,3-dionen**

Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin  
(Eingegangen am 3. Mai 1976)

Es wird die Reaktivität der 1,3-Diketone **1** und **2** beim Erhitzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in siedendem DMF untersucht und die Bildung der 2'-Hydroxyflavone **5a** und **6a** bewiesen.

**Nucleophilic Substitution in Course of the Baker-Venkataraman Rearrangement, IV: Reactivity of Methoxylated 1-(2-Hydroxyaryl)-3-(2-nitrophenyl)-propane-1,3-diones**

The reactivity of the 1,3-diketones **1** and **2** on heating with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in boiling DMF is investigated and the formation of the 2'-hydroxyflavones **5a** and **6a** is demonstrated.

1 3. Mitt.: G. Wurm und U. Geres, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 273 (1976).