

Synthesen von Heterocyclen, 82. Mitt.:

Über Umsetzungen von β -Dicarbonylverbindungen mit Kohlensuboxid

Von

F. Hradetzky* und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 10. November 1965)

1,3-Dicarbonylverbindungen reagieren mit Kohlensuboxid (C_3O_2) in Gegenwart katalyt. Mengen konz. H_2SO_4 zu Derivaten des 4-Hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dions. Reaktionsverlauf, Struktur, IR-, UV- und *NMR*-Spektren werden diskutiert.

1,3-Dicarbonyl compounds react with C_3O_2 in the presence of catalytic amounts of H_2SO_4 to derivatives of 4-hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dione. The mechanism of the reaction, the structure, IR-, UV- and *NMR*-spectra are discussed.

β -Dicarbonylverbindungen, die in ihren Enolformen reaktive Wasserstoffatome in 1,3-Stellung besitzen, können mit Hilfe von Keten unter bestimmten Reaktionsbedingungen sowohl in ihre C- als auch in ihre O-Acetylderivate übergeführt werden^{1, 2}.

Kohlensuboxid, welchem auf Grund seiner Dioxoallenstruktur doppelte Ketenfunktion zukommt und das auch in vielen Fällen dem Keten analog reagiert, sollte daher bei seiner Einwirkung auf 1,3-Dicarbonylverbindungen durch gleichzeitige C- und O-Acylierung zu cyclischen Produkten führen.

Hegar³ machte die Beobachtung, daß Acetylaceton, Acetessigester und Benzoylessigester mit Kohlensuboxid kristalline Produkte ergeben, wenn die

* Nach einem Vortrag, gehalten anlässlich des Chemikertreffens in Graz am 28. 9. 1965.

¹ I. A. Spence and E. F. Degering, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1624 (1944).

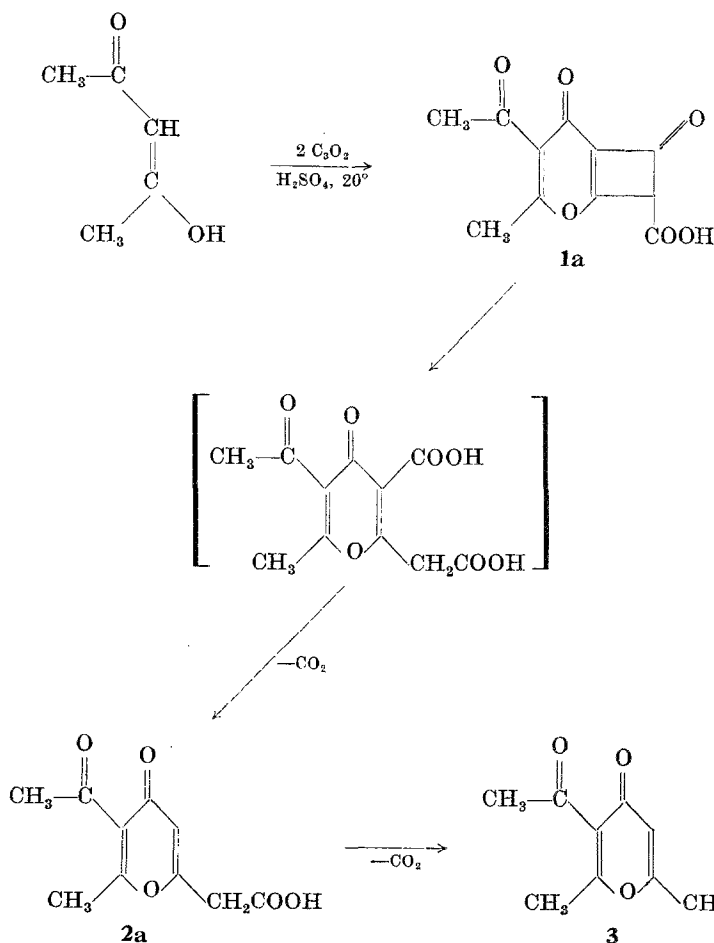
² U.S. Pat. 2417381; Chem. Zbl. **1948**, II, 1343.

³ G. Hegar, Dissertat. E. T. H. Zürich (Mai 1961).

Umsetzungen in Gegenwart von konz. H_2SO_4 durchgeführt werden. Eine Reihe chemischer und physikalischer Untersuchungen, auf welche im folgenden näher eingegangen werden soll, veranlaßten den Autor, die Reaktionsprodukte aus den genannten β -Dicarbonylverbindungen und C_3O_2 als γ -Pyrono-cyclobutenoncarbonsäuren (**1a**) zu formulieren.

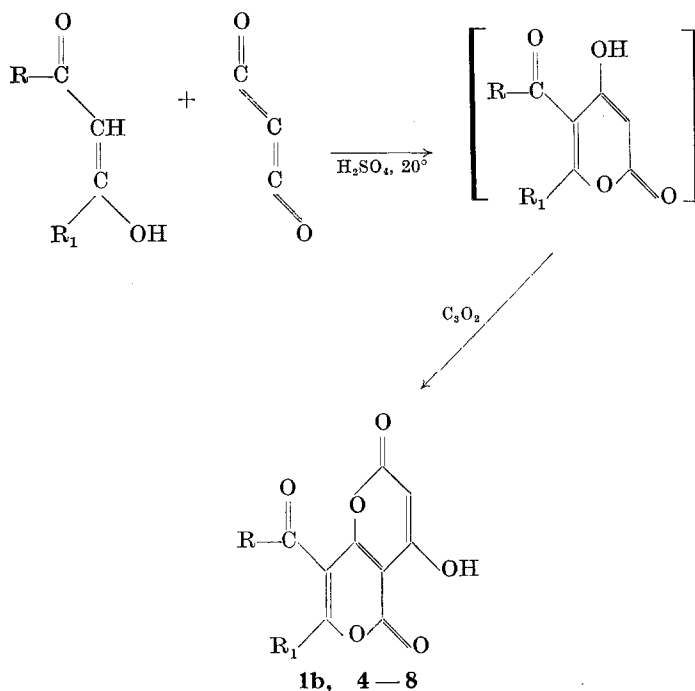
1a gibt nach *Hegar*³ mit Diazomethan eine Methylverbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Den gleichen Körper erhält der Autor aus dem Silbersalz von **1a** und Methyljodid.

1a kann mit konz. HCl verseift werden. Aus dem Reaktionsgemisch isolierte *Hegar*³ eine sauer reagierende Substanz mit der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (**2a**) und eine neutrale der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (**3**). Letztere wurde mit dem von *Hamamoto*⁴ aus Acetylaceton und Diketen dargestellten 2,6-Dimethyl-5-acetyl-pyron-(**4**) als identisch erkannt.



⁴ K. Hamamoto, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 840 (1958); Chem. Abstr. **54**, 4552 (1960).

Da sich jedoch die Entstehung von Molekülen mit einer γ -Pyrono-cyclobutenoncarbonsäurestruktur aus einer β -Dicarbonylverbindung und C_3O_2 mit der bereits gut bekannten Reaktionsweise von Kohlensuboxid mit ähnlich gebauten Verbindungen nicht vereinbaren läßt, wurde zunächst das Umsetzungsprodukt aus Acetylaceton und C_3O_2 einer eingehenden chemischen und physikalischen Untersuchung unterworfen und die dabei erzielten Resultate an Verbindungen aus verschiedenen anderen 1,3-Diketonen und Kohlensuboxid (4—8) überprüft.



β -Diketon	Reaktionsprodukt mit C_3O_2				Nr.
	R	R_1	Ausb., % d. Th.		
Acetylaceton	CH_3	CH_3	50		1 b³
Dibenzoylmethan	C_6H_5	C_6H_5	24		4
Oktandion-(2,4)	$(CH_2)_3CH_3$	CH_3	25		5
Nonandion-(2,4)	$(CH_2)_4CH_3$	CH_3	16		6
5-Methyl-heptandion-(2,4)	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	CH_3	20		7
6-Methyl-heptandion-(2,4)	$CH_2CH(CH_3)CH_3$	CH_3	20		8

Es konnte dabei eindeutig festgestellt werden, daß es sich bei allen in Frage kommenden Produkten nicht um γ -Pyrono-cyclobutenoncarbonsäuren, sondern um Derivate des 4-Hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano-[4,3-*b*]pyran-2,5-dions handelt.

Die Reaktionen von β -Dicarbonylverbindungen mit Kohlensuboxid, welche bis auf den Fall des Acetylacetons nur langsam und mit mäßiger Ausbeute ablaufen, dürften in mehreren Schritten erfolgen (s. Reaktionsschema). Dabei ist anzunehmen, daß die beiden O-Acylierungen vor den C-Acylierungen einsetzen, da auch Keten in Gegenwart von konz. H_2SO_4 β -Diketone, wie z. B. Acetylaceton, ausschließlich am Sauerstoff acyliert¹.

Als Zwischenprodukte bilden sich, wie für die Umsetzungen von Acetylaceton und Dibenzoylmethan mit C_3O_2 leicht nachgewiesen werden konnte, 4-Hydroxy-pyrone-(2). Letztere sind auch aus den genannten 1,3-Diketonen leicht zu synthetisieren⁵ und geben anschließend in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Kohlensuboxid in relativ hoher Ausbeute die Verbindungen **1b** bzw. **4**. Danach bedingt diese erste Teilreaktion, vermutlich wegen der relativ stabilen inneren Chelatkomplexe der β -Dicarbonylverbindungen, die geringe Reaktionsneigung zwischen 1,3-Diketonen und Kohlensuboxid.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß 1,3-Dicarbonylverbindungen — zum Unterschied von ihren Ammoniak- und Aminderivaten⁶ — nur in Gegenwart von konz. Säuren einigermaßen rasch reagieren. Lediglich die Verbindung **1b** (aus Acetylaceton und C_3O_2) ließ sich durch 8stdg. Erhitzen der beiden Reaktionspartner im Autoklaven auf 100° in sehr geringer Ausbeute ohne Katalysator herstellen.

Für die katalytische Wirkung der Schwefelsäure könnten zwei Ursachen in Betracht gezogen werden. Entweder ersetzt sie in den inneren Chelaten der β -Diketone und in den als Zwischenprodukte formulierten 5-Acyl-4-hydroxy-pyronen-(2) das H-Atom der Wasserstoffbrücke und gibt so die enolische OH-Gruppe zur Reaktion frei, oder sie bildet mit C_3O_2 gemischte Schwefelsäure—Malonsäureanhydride, denen größere Reaktionsfähigkeit als dem Kohlensuboxid selbst zukommen könnte. Eingehendere Untersuchungen dieses Effektes sind jedoch noch ausständig.

Die Struktur der aus β -Diketonen und Kohlensuboxid gebildeten Produkte konnte an Verbindung **1b** (aus Acetylaceton) und **4** (aus Dibenzoylmethan) geklärt werden.

1b ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$)³ baut sich aus einem Molekül Acetylaceton und zwei Molekülen C_3O_2 auf. Eine Carbonylbande bei 5,86 μ im IR-Spektrum von **1b** weist darauf hin, daß eine Sauerstofffunktion einer Acetylgruppe angehört.

Die Bildung eines gelb gefärbten Anions in verd. Lauge, die Reaktion von **1b** mit Diazomethan³, ferner die einer assoziierten OH-Gruppe entsprechende IR-Absorption bei 3,1 μ weisen die zweite Sauerstofffunktion als einer enolischen OH-Gruppe zugehörig aus. Dementsprechend verschwindet beim Versetzen mit D_2O das einem an einer Doppelbindung sitzenden H-Atom entsprechende Kernresonanz-Signal bei 4,57 ppm.

⁵ M. A. Butt and J. A. Elvidge, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 4483.

⁶ E. Ziegler und F. Hradetzky, Mh. Chem. **95**, 1247 (1964).

bildete Verbindung **2b** die Struktur eines 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyrone-(2) in Erwägung zu ziehen.

Tatsächlich kann **2b** auch aus 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2) (**9**), welches nach *Butt* und *Elvidge*⁵ aus Acetylaceton und Malonylchlorid leicht erhältlich ist, durch Acetylierung mit Eisessig in Gegenwart von POCl_3 dargestellt werden.

Die auf beiden Wegen synthetisierten Produkte **2b** geben mit Diazomethan identische Methyläther, mit 25proz. wäßrigem Ammoniak identische 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyridone-(2) (**11**).

11 läßt sich auch über die aus Acetylacetonamin und Kohlensuboxid⁶ erhältliche Verbindung **10** durch Acetylierung mit Eisessig und POCl_3 darstellen.

Erwartungsgemäß läßt sich **2b** mit konz. HCl in **3** überführen (α -Acyl-lactonumlagerung), welches wiederum mit dem Produkt **3** aus dem HCl -Abbau von Verbindung **1b** identisch ist. Das folgende Reaktionsschema soll die aufgezeigten Beziehungen erläutern.

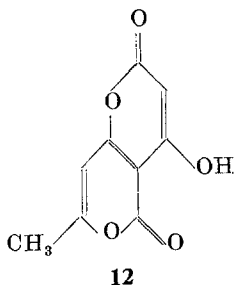
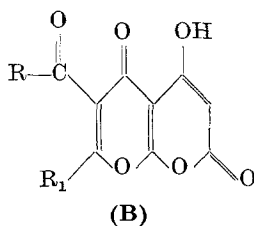
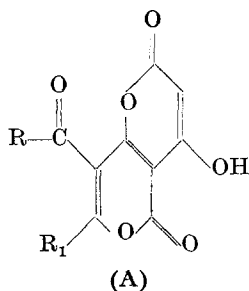
Übereinstimmend mit dieser Strukturauffassung kann **1b** einerseits auch durch Erhitzen von Acetylaceton und Malonylchlorid im Molverhältnis 1:2 in absol. Benzol auf 80° , andererseits durch Umsetzen von 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2) (**9**) mit C_3O_2 in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 20° in Tetrahydrofuranlösung synthetisiert werden. In analoger Weise läßt sich Verbindung **4** nicht nur aus Dibenzoylmethan und Kohlensuboxid (mit konz. Schwefelsäure als Katalysator) gewinnen, sondern auch über 4-Hydroxy-5-benzoyl-6-methyl-pyron-(2), welches aus Dibenzoylmethan und Malonylchlorid leicht erhältlich ist.

Neben der beschriebenen 4-Hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dion-Struktur (**A**) steht auch die Formulierung als 4-Hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano[2,3-*b*]pyran-2,5-dion (**B**) für die Verbindung **1b** mit den chemischen Befunden in Übereinstimmung.

Die Entscheidung für (**A**) ergibt sich aus einer Analyse der CO-Banden im IR-Spektrum. Bei Vorliegen von (**B**) müßten neben der Carbonylschwingung für das offene Keton ($\text{R}-\text{C}=\text{O}$) solche für ein α - und ein γ -Pyron auftreten, bei (**A**) jedoch solche von zwei α -Pyron-Gruppierungen. Normalerweise absorbieren α -Pyrone in der Gegend von $5,8\ \mu$, γ -Pyrone dagegen bei $6,0\ \mu$. Alle spektroskopisch untersuchten Reaktionsprodukte aus β -Diketonen und C_3O_2 zeigen in Dioxanlösung Pyron-carbonylbanden bei ca. $5,65$ und $5,80\ \mu$. Für eine Kombination einer α - und einer γ -Pyronstruktur (**B**) scheinen diese Absorptionen zu kurzweilig zu sein, so daß der Struktur (**B**) wenig Wahrscheinlichkeit zukommt. Die gefundenen Bandenlagen lassen sich jedoch mit dem Vorhandensein von zwei α -Pyrongruppierungen erklären.

Für das Vorliegen gleicher bicyclischer Systeme bei den Reaktionsprodukten aus β -Diketonen und Kohlensuboxid sprechen auch die UV-

Spektren der Verbindungen **1b**, **5**, **6** und **12** in Methanol, die alle dasselbe Maximum bei 269 m μ aufweisen. Eine Abweichung davon zeigt allein das UV-Spektrum der Verbindung **4** mit einem Maximum bei 255 m μ , was durch die Anwesenheit von Phenylkernen erklärt werden kann.



Bei Derivaten, die aus unsymmetrischen β -Diketonen und C₃O₂ entstehen (**5**, **6**, **7** und **8**) kann wegen der zweifachen Enolisierungsmöglichkeit der entsprechenden β -Diketone noch eine Isomerie bezüglich der Stellung der beiden Substituenten R und R₁ auftreten. Dieses Strukturproblem konnte für Verbindung **7** [aus 5-Methylheptandion-(2,4) und C₃O₂] mit Hilfe der Kernresonanz geklärt werden.

Bei **1b** (R = R₁ = CH₃) liegen die Methylsignale bei 7,48 und 7,68 ppm. Es ist wahrscheinlich, daß das Signal bei höherem Feld der an der C=C-Doppelbindung liegenden Methylgruppe zukommt. Bei Verbindung **12**, die aus 4-Hydroxy-6-methyl-pyron-(2) und C₃O₂ in Gegenwart von konz. Schwefelsäure für spektroskopische Vergleiche hergestellt wurde und die keine Acetylgruppe besitzt, liegt die C=C-CH₃-Gruppe bei 7,70 ppm. Bei Verbindung **7** (R = Isobutyl, R₁ = CH₃) erscheint die Methylgruppe bei 7,74 ppm, was darauf schließen läßt, daß diese am Ring und nicht an der C=O-Gruppe sitzt. Bei Verbindung **5**, **6** und **8** dürften analoge Verhältnisse vorliegen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma *J. R. Geigy AG*, Basel, zu Dank verpflichtet. Insbesondere sei an dieser Stelle Herrn Dr. R. W. Schmid (Basel) für Durchführung und Auswertung physikalischer Untersuchungen herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

1. 4-Hydroxy-7-methyl-8-acetyl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (1 b)

a) Aus Acetylaceton und Kohlensuboxid³

Man löst 5 g Acetylaceton und 6 g C_3O_2 in 100 ml absol. Äther, fügt einige Tropfen konz. H_2SO_4 zu und läßt die Reaktionsmischung bei 20° stehen. Nach einer Stde. färbt sich die Lösung intensiv gelb und unter starker Erwärmung scheiden sich 6 g (50,8% d. Th.) eines kristallinen Produktes ab. Aus Benzol gelbliche Blättchen vom Schmp. 178°.

b) Aus Acetylaceton und C_3O_2 ohne Katalysator

1 g Acetylaceton wird mit 2-molarem Überschuß an C_3O_2 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Entfernt man nach 24stdg. Stehen bei Zimmertemp. das Lösungsmittel, so fällt eine geringe Menge gelber Kristalle an, die, aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert, bei 178° schmelzen. Ausb. 0,2 g (8,5% d. Th.).

c) Aus 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2) und C_3O_2

Man löst 2 g 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2)⁵ (9) in 40 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) und läßt darauf einen 3-molaren Überschuß an C_3O_2 in Gegenwart katalyt. Mengen konz. H_2SO_4 14 Tage bei 20° einwirken. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein brauner Kristallbrei, der mit Alkohol angerieben und aus Benzol umkristallisiert wird. Schmp. 178°, Ausb. 2,7 g (96,4% d. Th.).

Aufgrund von Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit der aus Acetylaceton und C_3O_2 dargestellten Verbindung.

d) Aus Acetylaceton und Malonylchlorid

2,5 ml Acetylaceton und 5 ml Malonylchlorid werden in einem Gemisch von 30 ml absol. Benzol und ebensoviel trockenem Petroläther 50 Min. am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 3 g (50,8% d. Th.) des Produktes. Aus Alkohol gelbliche Blättchen vom Schmp. 178°.

Mischschmelzpunkt mit der nach a), b) und c) dargestellten Verbindung ergibt keine Depression.

$C_{11}H_8O_6$. Ber. C 55,93, H 3,41. Gef. C 55,60, H 3,66.

2. 4-Hydroxy-7-phenyl-8-benzoyl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (4)

a) Aus Dibenzoylmethan und Kohlensuboxid

Man läßt 2 g Dibenzoylmethan und 2 g C_3O_2 in absol. äther. Lösung unter Beigabe von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 8 Tage bei 20° aufeinander einwirken. Der abgeschiedene Kristallbrei wird mit Alkohol angerieben und umkristallisiert. Gelbe Blättchen, die bei 188—189° schmelzen. Ausb. 0,6 g (18,7% d. Th.). Löslich mit gelber Farbe in verd. Alkalien.

$C_{21}H_{12}O_6$. Ber. C 70,00, H 3,35. Gef. C 69,96, H 3,49.

b) Aus 4-Hydroxy-5-benzoyl-6-phenyl-pyron-(2)

Man überläßt eine Lösung von 1,5 g 4-Hydroxy-5-benzoyl-6-phenyl-pyron-(2) in absol. THF mit einem 3-molaren Überschuß an C_3O_2 in Gegenwart von katalyt. Mengen konz. H_2SO_4 8 Tage bei Zimmertemp. sich selbst. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltliche ölige Rückstand wird mit

Alkohol versetzt und 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Es kristallisieren gelbe Blättchen, die aus Alkohol gereinigt werden. Schmp. 188—190°. Ausb. 1 g (54% d. Th.). In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Mischschmelzpunkt mit der nach a) hergestellten Verbindung zeigt keine Depression. IR-Spektren identisch.

3. *4-Hydroxy-5-benzoyl-6-phenyl-pyron-(2)*

4,4 g Dibenzoylmethan und 2,8 g Malonylchlorid werden bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung auf 100° erwärmt. Das harzige Reaktionsprodukt, welches nach dem Erkalten erhalten wird, kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Aus ca. 30proz. Alkohol lange, nadelförmige Kristalle, die ein Mol Kristallwasser enthalten. Schmp. 202—203°. Ausb. 3 g (49,3% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O_4 \cdot H_2O$. Ber. C 69,67, H 4,54. Gef. C 69,03, H 4,66.

4. *4-Hydroxy-7-methyl-8-valeryl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (5)*

1 g Oktandion-(2,4) wird mit einem 2-molaren Überschuß an C_3O_2 in absol. Äther und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 bei 20° zur Reaktion gebracht. Nach 12 Stdn. dampft man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 113—115°. Alkalische Lösung gelb gefärbt. Ausb. 0,5 g (25,4% d. Th.).

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,25, H 5,15.

5. *4-Hydroxy-7-methyl-8-capryl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (6)*

Man versetzt eine Lösung von 1 g Nonandion-(2,4) in absol. Äther mit 3-molarem Überschuß an C_3O_2 und läßt das Reaktionsgemisch mit zwei Tropfen konz. H_2SO_4 12 Stdn. bei 20° stehen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die erhaltene Kristallmasse aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 126°, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Ausb. 0,3 g (16% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O_6$. Ber. C 61,63, H 5,52. Gef. C 61,53, H 5,69.

6. *4-Hydroxy-7-methyl-8-(1'-methyl-butyryl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (7)*

1 g 5-Methylheptandion-(2,4) wird mit 3-molarem Überschuß an C_3O_2 in absol. Äther zusammengegeben und mit katalyt. Mengen konz. H_2SO_4 über Nacht bei 20° sich selbst überlassen. Die nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Kristalle werden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 138—140°. Ausb. 0,4 g (20,4% d. Th.). In verd. NaOH oder Soda-lösung mit gelber Farbe löslich.

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,50, H 5,10.

7. *4-Hydroxy-7-methyl-8-(2'-methyl-butyryl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (8)*

1 g 6-Methylheptandion-(2,4) läßt man mit einem 3-molaren Überschuß an C_3O_2 in Gegenwart von konz. H_2SO_4 12 Stdn. bei Zimmertemp. reagieren. Der feste Rückstand (nach Abdampfen des Lösungsmittels) kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 138—139° schmelzen. In verd. Alkalien mit gelber Farbe löslich. Ausb. 0,4 g (20,4% d. Th.).

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,19, H 5,08.

8. 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyron-(2) (2 b)

2 g 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2) werden mit 10 ml Eisessig und 3 ml POCl_3 20 Min. zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch möglichst weit eingedampft. Der ölige Rückstand wird mehrmals mit CCl_4 in der Hitze extrahiert. Nach Verdampfen des Extraktionsmittels hinterbleibt ein fester, farbloser Rückstand, der, aus CCl_4 —Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 95—96° ergibt. Ausb. 1 g (40% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57,14, H 4,80. Gef. C 57,04, H 4,90.

9. 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyridon-(2) (11)

a) Aus 2 b mit 25proz. wäßrigem NH_3

1 g 2 b wird in 30 ml konz. NH_3 gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen. Nach Eindampfen der Reaktionsmischung kristallisiert man den Rückstand aus Alkohol; farblose Nadeln, Schmp. 264°. Ausb. 1 g (100% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 57,42, H 5,30, N 6,69.

Gef. C 57,51, H 5,49, N 6,53.

b) Durch Acetylierung von 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyridon-(2) mit Eisessig und POCl_3

1 g 4-Hydroxy-5-acetyl-6-methyl-pyridon-(2), erhältlich aus Acetylacetamin und C_3O_2^6 , werden mit 40 ml Eisessig und 3 ml POCl_3 vermischt und 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels reibt man den Rückstand mit Methanol an und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 264°. Ausb. 0,8 g (64% d. Th.). Identisch mit dem nach a) dargestellten Produkt.

c) Aus 2 b (dargestellt durch HCl-Abbau von 1 b nach Hegar³) mit 25proz. wäßrigem NH_3

Man erhitzt 5 g 4-Hydroxy-7-methyl-8-acetyl-2*H*,5*H*-pyranof[4,3-*b*]pyran-2,5-dion (1 b) mit 100 ml konz. HCl 20 Min. unter Rückfluß und dampft die Reaktionsmischung bei Zimmertemp. ein. Der ölige Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht; dann wird einige Male mit Äther extrahiert und das Extraktionsmittel vertrieben. 2,6-Dimethyl-5-acetyl-pyran-(4) (3) fällt als braunes Öl an, das über Nacht kristallisiert. Aus *PÄ* farblose Nadeln vom Schmp. 58—60°.

Die sodaalkalische Reaktionsmischung wird nun mit HCl angesäuert und nochmals mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers läßt sich 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-pyron-(2) (2 b) als öliges Rückstand gewinnen, der nach längerem Behandeln mit CCl_4 und *PÄ* kristallisiert. 0,2 g des so gewonnenen Produktes werden in 25proz. NH_3 gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Nach Entfernen des NH_3 , Anreiben und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, Schmp. 264°. Ausb. 0,1 g (50% d. Th.). Aus verd. NaOH—HCl umfällbar. Identisch mit den nach a) und b) gewonnenen Produkten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. N 6,69. Gef. N 6,68.

10. *Methylierung von 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyron-(2) (2 b) mit Diazomethan*

Man läßt 1 g **2 b** mit einem Überschuß an äther. CH_2N_2 24 Stdn. bei 20° stehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Anreiben mit CCl_4 kristallisieren aus CCl_4 —*PÄ* farblose Nadeln vom Schmp. 83 — 85° . Ausb. 0,4 g (37,5% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 58,93, H 5,39. Gef. C 58,79, H 5,60.

*Hegar*³ erhielt diese Verbindung durch Methylierung des aus dem HCl-Abbau von **1 a** gewonnenen Produktes **2 a**.

11. *α -Acyllactonumlagerung von 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyron-(2)*

Eine Lösung von 1,5 g 3,5-Diacetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyron-(2) in 40 ml konz. HCl wird eine halbe Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen der Reaktionsmischung löst man den öligen Rückstand in Wasser und macht mit Na_2CO_3 alkalisch. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther fällt ein braunes Öl an, das nach 24 Stdn. zu Kristallen erstarrt. Aus *PÄ* farblose Nadeln, Schmp. 58 — 60° . Ausb. 0,6 g (50,6% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 65,04, H 6,06. Gef. C 65,16, H 6,23.

Identisch mit dem von *Hegar*³ durch HCl-Abbau von **1 a** erhaltenen Produkt **3**.

12. *4-Hydroxy-7-methyl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-2,5-dion (12)*

Eine Lösung von 1 g 4-Hydroxy-6-methyl-pyron-(2) in absol. *THF* wird mit 2-molarem Überschuß an C_3O_2 versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen konz. H_2SO_4 bleibt die Reaktionsmischung 3 Tage bei Zimmertemp. stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels reibt man den festen Rückstand mit Alkohol an. Aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisieren gelbliche Blättchen, die bei 220 — 221° (u. Zers.) schmelzen. Ausb. 0,3 g (19,5% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 55,69, H 3,12. Gef. C 55,71, H 3,24.