

forms im Vak. hinterblieben 0.47 g Dibromid, das nun mit 3 ccm Kollidin 30 Min. am Rückflußkühler erhitzt wurde. Dann wurde mit Äther versetzt und das Kollidinhydrobromid (0.41 g; ber. 0.43 g) abfiltriert. Nach Abdestillieren des Äthers und des Kollidins bei 10 mm wurde der Rückstand bei 0.01 mm destilliert. Bei 150—180° Luftbadtemp. gingen 0.28 g Destillat über. Durch Umlösen aus wenig Äther wurden daraus 0.16 g noch nicht ganz reines Produkt erhalten, das nach weiterem Umlösen aus Hexan bei 172—173° schmolz und im Gemisch mit Androstendion (IV) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt.

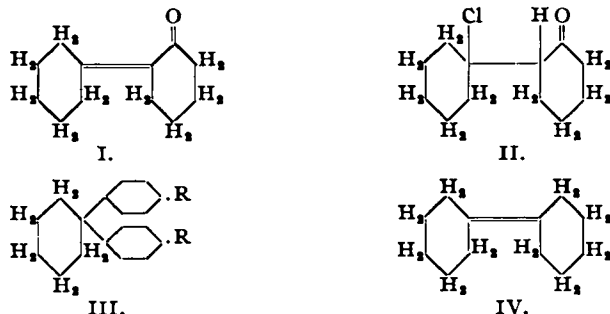
## 218. Erich Ziegler und Hanna Meralla: Über die Kondensation von Cyclohexyliden-cyclohexanon mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

In zwei Mitteilungen berichten Ch. Courtot und V. Oupéroff<sup>1)</sup> über die Kondensation aromatischer, gemischter und hydroaromatischer Ketone mit tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Unter anderem fanden sie, daß Cyclohexanon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Dimethylanilin bei 10—20° Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) liefert, bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40—50° als Reaktionsprodukt aber *p,p'*-Tetramethyldiamino-diphenyl-(1.1)-cyclohexan (III, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) entsteht. Die genannten Autoren äußern sich darüber nicht, ob die Entstehung von III über das offenbar zunächst sich bildende Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) als Zwischenprodukt erfolgt.

Im Hinblick auf die Feststellung von A. Zinke und Mitarbb.<sup>2)</sup>, daß bei der Kondensation von Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) mit Phenol in Gegenwart geringer Mengen Aluminiumchlorid neben einem harzigen Produkt



*p,p'*-Dioxy-diphenyl-(1.1)-cyclohexan (III, R = OH) entsteht, ist die Feststellung von Interesse, ob Dimethylanilin mit I analog zu reagieren vermag. Zinke und Mitarb. nehmen an, daß Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zunächst ein Additionsprodukt bildet, das infolge der  $\beta$ -Stellung des Carbonyls zum Phenolrest unter Ersatz des Cyclohexanon-Komplexes durch Oxyphenyl gespalten wird. Ganz ähnlich

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 214 [1930] (C. **1930** II, 1984).

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 416 [1930] (C. **1930** II, 2650).

<sup>3)</sup> A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **156**, 169 [1940]

reagiert nach Courtot und Oupéroff auch das Benzyliden-acetophenon mit Dimethylanilin. Man erhält bei 30—40° ein Additionsprodukt, bei Erhöhung der Temperatur auf 91—92° unter Spaltung dieser Zwischenverbindung Leukomalachitgrün.

Unsere Versuche ergaben, daß Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Dimethylanilin analog reagiert wie mit Phenol. Aus den Produkten konnte *p.p'*-Tetramethyldiamino-diphenyl-(1.1)-cyclohexan (III, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) isoliert werden. Die Ausbeuten an diesem sind aber gering. Das Hauptprodukt ist nicht krystallisierbar. Die Umsetzung von Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (II) mit Dimethylanilin liefert keine besseren Ausbeuten an III, während der analoge Versuch mit Phenol in sehr guter Ausbeute zum *p.p'*-Dioxy-diphenyl-(1.1)-cyclohexan (III, R = OH) führt.

Um zu prüfen, ob die Annahme zutrifft, daß die Anwesenheit des Carbonyls für die Bildung von III aus I bzw. II verantwortlich ist, führten wir auch Versuche mit dem Cyclohexyliden-cyclohexan (IV) aus. Seine Behandlung in Gegenwart von Aluminiumchlorid sowohl mit Phenol als auch mit Dimethylanilin ergab immer nur die unveränderten Ausgangsmaterialien neben verharzten Produkten. Dieser Befund kann die Annahme stützen, daß das Carbonyl auf den Verlauf der Kondensationsreaktion von Einfluß ist. Zu keinem Ergebnis führten analoge Versuche mit Verbindungen der Cyclopentanon-Reihe. Sowohl Cyclopentyliden-cyclopentanon als auch Dicyclopentyliden-cyclopentanon reagierten mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid nur unter Bildung von Harzen.

### Beschreibung der Versuche.

*p.p'*-Tetramethyldiamino-diphenyl-(1.1)-cyclohexan (III, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), a) aus Cyclohexyliden-cyclohexanon (I).

8.9 g Cyclohexyliden-cyclohexanon, 12.1 g Dimethylanilin und 16.7 g Aluminiumchlorid wurden vermischt, die Mischung zunächst 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 7 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Zersetzung mit verd. Salzsäure wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und überschüss. Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand ausgeäthert, getrocknet und der Äther verdunstet. Die krystallinische Masse wurde mehrmals aus Heptan umkrystallisiert. Ausb. 1.2 g. Farblose Nadeln. Schmp. 162—164°.

3.946 mg Sbst.: 11.81 mg CO<sub>2</sub>, 3.38 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.92, H 9.38. Gef. C 81.62, H 9.58.

Ein gleicher Ansatz wurde 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, die Ausbeute konnte nicht erhöht werden.

b) aus Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (II).

Unter Eiskühlung wurden in ein Gemisch von 10.7 g Chlorcyclohexyl-cyclohexanon und 12.1 g Dimethylanilin 16.7 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Mischung wurde 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffabspaltung auf 50° erwärmt. Die weitere Aufbereitung wurde wie oben durchgeführt. Aus Heptan Nadeln vom Schmp. 160—164°. Rohausb. 1 g.