

ALFRED BERTHO und HANS KURZMANN

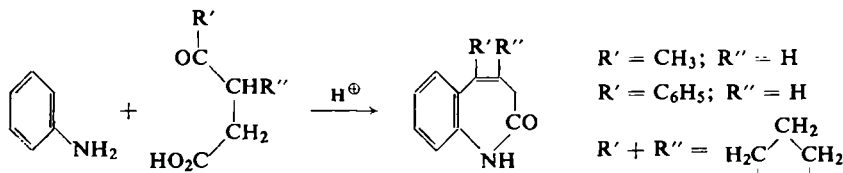
DIE CYCLISIERENDE KONDENSATION VON CYCLOHEXANON-(2)-
ESSIGSÄURE-(1) MIT PRIMÄREN AROMATISCHEN AMINEN¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Juli 1957)

Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) vereinigt sich mit primären aromatischen Aminen im Gegensatz zu den bisher untersuchten γ -Ketosäuren bei Gegenwart von Protonenspendern nicht zu Derivaten des Δ^4 -Homocarbostyrils. Unabhängig von der Anwesenheit sonst katalytisch wirkender H^{\oplus} -Ionen entstehen in sehr guter Ausbeute *N*-Aryl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindole, die leicht zu *N*-Aryl-2-oxo-oktahydroindolen hydrierbar sind und sich ebenso wie diese mit Lithiumalanat zu *N*-Aryl-oktahydroindolen reduzieren lassen.

Die γ -Ketosäuren Lävulinsäure, β -Benzoylpropionsäure und Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1) vereinigen sich mit primären aromatischen Aminen nur bei Gegenwart von Protonenspendern zu 5- bzw. 4.5-substituierten Δ^4 -Homocarbostyriolen^{2a,b)}:



Die Kondensation erfolgt über die Säureanilide, die daher an Stelle der Säuren verwendet werden können. Auch Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) läßt sich so mit primären aromatischen Aminen kondensieren, wobei Säure und Base ebenfalls im Verhältnis 1:1 unter Austritt von 2 Moll. Wasser zusammentreten³⁾. Eine nähere Untersuchung der entstandenen Verbindungen hat im Gegensatz zu unserer ersten Annahme^{2b)} gezeigt, daß hier ein anderer Verbindungstyp vorliegt als in den eingangs erwähnten Fällen. Zwar sind auch die Verbindungen aus Cyclohexanonessigsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydrierbar und über ihre Hydrierungsprodukte mit Hilfe von Lithiumalanat (sowie auch direkt) in sauerstofffreie Verbindungen überzuführen, doch zeigte ein Vergleich der UV- und IR-Spektren der in Frage stehenden Verbindungen wesentliche Verschiedenheiten auf. Auffällig war bereits die wesentlich größere Ergiebigkeit der Reaktion mit Cyclohexanonessigsäure (meistens über 50% an reinem Produkt), während bei der Homocarbostyrylbildung die Ausbeuten 20% nicht überschritten. Eine endgültige Klärung brachte einerseits die Feststellung, daß zum Unterschied von den Kondensationsprodukten der drei anderen γ -Ketosäuren unsere neuen Verbindungen mit starker Salzsäure bei Wasserbadtemperatur leicht zu den Ausgangskomponenten hydrolysiert werden und daß andererseits ihre Bildung auch

¹⁾ Cyclisierungsreaktionen, III. Mitteil.

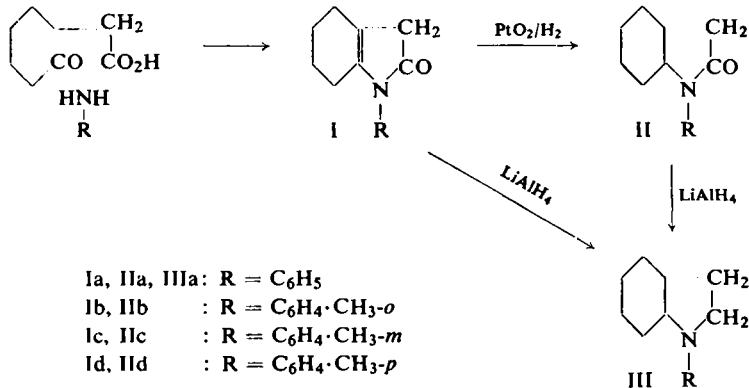
^{2a)} A. BERTHO, *Angew. Chem.* **67**, 515 [1955], I. (vorläuf.) Mitteil.

^{2b)} A. BERTHO, *Chem. Ber.* **90**, 29 [1957], II. Mitteil.

³⁾ Diplomarb. H. KURZMANN, Univ. München, 1956.

erfolgt, wenn die beiden Komponenten für sich ohne irgendwelchen Katalysatorzusatz zum Sieden erhitzt werden, was in den anderen Fällen nicht zum Erfolg führt. Die Ausbeuten unterscheiden sich mit oder ohne Zusatz von Basenhydrochlorid (als Katalysator) nicht wesentlich; sie sind, auf die Reinprodukte bezogen, im letzteren Fall meistens etwas höher. Demnach hat also ein Protonenspende bei den Kondensationsreaktionen von Cyclohexanonessigsäure mit primären aromatischen Aminen keine Bedeutung.

Die leichte Aufspaltbarkeit der Verbindungen in Säure und Base zeigt, daß im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Fällen bei der Kondensation *keine* neue C—C-Bindung geschaffen wird. Es liegen demnach *1-Aryl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindole* (Ia, Ib, Ic, Id) vor.



Die bicyclische Doppelbindung dieser Verbindungen ist mit Platinoxid-Wasserstoff leicht katalytisch hydrierbar. Es entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute die entsprechenden Dihydroderivate, *1-Aryl-2-oxo-oktahydroindole* (IIa, IIb, IIc, II d). Deren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther führt, wie im Falle von IIa gezeigt wurde, in ebenfalls praktisch quantitativer Ausbeute zum sauerstofffreien *1-Phenyl-oktahydroindol* (IIIa), einer i. Hochvak. destillierbaren Substanz vom Schmp. 54°. Beim Versuch, Ia durch Lithiumalanat in Äther in der Ketogruppe zu reduzieren, wurde neben einem Produkt, das durch Dimerisation entstand, in untergeordnetem Maße direkt IIIa erhalten. Ohne Nebenprodukt entstand IIIa aus Ia, als die Reduktion mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran vorgenommen wurde. Weil das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die bicyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl mit der Ketogruppe als auch mit dem Benzolring konjugiert, wird diese leichte und erschöpfende Reduktion verständlich. Reduktion konjugierter Systeme durch Lithiumalanat ist verschiedentlich beobachtet worden.

Bemerkenswerterweise führte ein Kondensationsversuch mit *p*-Xylidin nur zum Xylidid der Cyclohexanonessigsäure; ein anderer mit *vic.*-Dimethylanilin blieb ohne jedes Ergebnis.

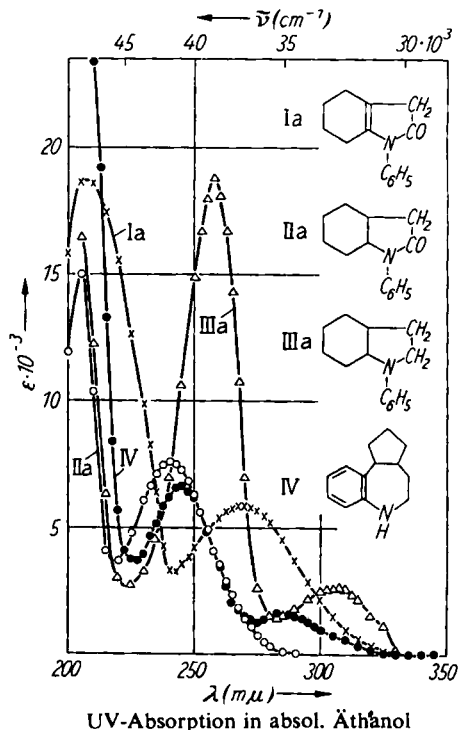
Das Ausbleiben der Homocarbostyrylbildung dürfte kaum sterische Gründe haben. Im Modell sind beide in Frage stehenden Verbindungstypen ohne weiteres konstruierbar, wobei allerdings der Verwendung von Atomkalotten im Falle des Indolonsystems

gewisse Grenzen gesetzt sind. Voraussichtlich ist die Bildung von Verbindungen des Typs I energetisch ungewöhnlich begünstigt, wie dies auch aus den hohen Ausbeuten zu schließen ist. In den Verbindungen der Typen II und III liegen aller Voraussicht nach die *cis*-Isomeren vor.

Auch Erhitzen der Cyclohexanonessigsäure mit den Basen im Einschlußrohr auf Temperaturen zwischen 260 und 270° führt zu den Verbindungen Ia—d, bietet aber keine Vorteile. Wir befinden uns in diesem Fall in Übereinstimmung mit E. BUCHTA und E. SCHEFCZIK⁴⁾, die in einer kurzen, lediglich orientierenden Mitteilung für diese Umsetzung die Anwendung von Druck beschreiben.

Nicht bestätigen können wir aber ihre Angaben bezüglich eines analogen Verhaltens der Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1) gegenüber primären aromatischen Aminen. Nach BUCHTA und SCHEFCZIK sollen hier unter Druck 1-Aryl-4.5-cyclopenteno-pyrrolone-(2) entstehen. Die Umsetzung der Cyclopentanonessigsäure in siedendem Anilin oder mit Anilin in der Bombe lieferte in mäßiger Ausbeute ein in beiden Fällen voraussichtlich identisches, i. Hochvak. destillierbares sirupöses Produkt, das zwar katalytisch hydrierbar war, dabei aber jedenfalls nicht in das uns auf anderem Wege zugängliche 1-Phenyl-4.5-cyclopentano-pyrrolidon(2) (Schmp. 98°)⁵⁾ überging. Das Anilid der Säure war nicht entstanden. Bei der Umsetzung der Säure in siedendem *p*-Toluidin war s. Z. das Toluidid der Säure erhalten worden. Eine Wiederholung bestätigte dies. Auch bei der Umsetzung im Einschlußrohr wurde nur das Toluidid isoliert.

Spektren. a) UV-Spektren⁶⁾. Die Abbild. gibt die UV-Spektren von 1-Phenyl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindol (Ia), 1-Phenyl-2-oxo-oktahydroindol (IIa) und 1-Phenyl-oktahydroindol (IIIa) wieder. Erwartungsgemäß ist wegen der Aufhebung der Doppelbindung das Spektrum von IIa kürzerwellig als jenes von Ia. Bei IIIa fällt die starke Absorption bei 257.5 m μ ($\epsilon = 18800$, $\log \epsilon = 4.27$) auf. Sie entspricht nach Wellenlänge und Extinktion der Hauptabsorption dialkylierter Aniline (Dimethylanilin: $\lambda_{\max} = 250$ m μ ; $\log \epsilon = 4.07$). Gänzlich davon verschieden ist das in der vorausgehenden Arbeit^{2b)} noch nicht dargestellte Spektrum des freien 1-Aza-4.5-cyclopentano-6.7-benzo-cycloheptens (IV), von dem s. Z. lediglich das Spektrum des Hydrochlorids wiedergegeben worden war.



⁴⁾ *Angew. Chem.* **69**, 307 [1957].

⁵⁾ Diplomarb. G. RÖDL, Univ. München, 1954, unveröffentl.

⁶⁾ Verwendet wurde ein Zeiß-UV-Spektrograph.

b) *IR-Spektren* *). Die Spektren von Ia und IIa sind erwartungsgemäß wenig verschieden. Auffällig in Erscheinung tritt bei beiden die Carbonylvalenzschwingung bei 1667 bzw. 1683 cm^{-1} und die den fünf C—H-Bindungen im monosubstituierten Benzol zuzuordnenden Deformationsschwingungen (γ -Schwingungen) in den Bereichen 770—730 cm^{-1} bzw. $690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, die auch bei IIIa vorhanden sind, während hier die Carbonylbande fehlt. Im Spektrum des 4.5-Cyclopenteno- Δ^4 -homocarbostyrls tritt die NH-Valenzschwingung cyclischer Lactame bei 3400 cm^{-1} , die CO-Valenzschwingung (= Amid I-Bande) bei 1653 cm^{-1} (6.05 μ) und die die *o*-Substitution im Benzolring anzeigende Bande in der Gegend von 770 cm^{-1} auf.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wird für die Zuwendung von Mitteln, Frau W. JIRA für die Aufnahme der Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

l-Phenyl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindol (Ia): a) 1 g *Cyclohexanonessigsäure*⁷⁾ und 4 g *Anilin* wurden im Metallbad von 180—190° 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch nahm man in überschüssiger verd. Salzsäure auf. Erschöpfendes Ausziehen mit Äther führte zu einer Lösung, die nach dem Waschen mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen mit Natriumsulfat und weitgehendem Einengen 0.88 g Kristallisat ergab (64.3% d. Th.). Zur Analyse wurde 2 bis 3 mal aus Methanol oder Aceton umkristallisiert. Stäbchenförmige Kristalle, Schmp. 122—122.5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$ (213.3) Ber. C 78.84 H 7.08 N 6.57

Gef. C 79.18 H 6.92 N 6.73 Mol.-Gew. 223.0 (nach RAST in Campher)

Die Löslichkeit der Substanz nimmt in der Reihenfolge Äther, Cyclohexan, Aceton, Essigester, Benzol, Äthanol, Methanol zu.

b) 4 g *Cyclohexanonessigsäure*, 5 g *Anilinhydrochlorid* und 16 g *Anilin* wurden im Ölbad von 160—170° 7—8 Stdn. unter Rückfluß eben zum Sieden erhitzt. Man beobachtete auch hier alsbald Wasserbildung. Die Verfärbung des Reaktionsgemisches ließ sich in einer mit Stickstoff gefüllten Apparatur weitgehend unterbinden, ohne daß die Ausbeute verbessert wurde. Aufarbeitung wie unter a). Die Ätherlösung hinterließ 4 g Rückstand (73.2% d. Th.), aus dessen Acetonlösung evtl. vorhandene Schmierer unter Verwendung von Tierkohle beseitigt wurden. Ausb. 2.8 g (51.2% d. Th.).

c) 3 g *Cyclohexanonessigsäure* und 12 g *Anilin* wurden in der Glasbombe 4 Stdn. auf 266° erhitzt, wobei sich die Farbe des Gemisches kaum änderte. Nach dem Abdestillieren des Anilins bei 10 Torr hinterblieb ein flüssiger bräunlicher Rückstand, der längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Umkristallisation aus Aceton ergab insgesamt 2.35 g an reinem Produkt (56.5%) von den beschriebenen Eigenschaften.

d) *Hydrolyse*: 1 g Ia wurde in 20 ccm Salzsäure (1 Tl. konz. HCl, 1 Tl. verd. HCl) $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei alsbald vollkommene Lösung erfolgte. Die verdünnte Lösung wurde sodann erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ ein Öl, das bei 177°/12 Torr übergang und sich als *Cyclohexanonessigsäure* erwies.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.74 Gef. C 61.30 H 7.76

*) Die Veröffentlichung der IR-Spektren soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., sowie Butterworths Scientific Publ., London, erfolgen. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Leitz-Infrarotspektrographs an KBr-Preßlingen aufgenommen.

⁷⁾ A. DORNOW und E. FLEISCHMANN, Chem. Ber. 88, 1343 [1955].

Aus der alkalisierten Lösung wurde *Anilin* isoliert, das als Acetanilid (Schmp. 116–117°) und durch die Chlorkalk-Reaktion identifiziert wurde.

1-Phenyl-2-oxo-oktahydroindol (IIa): 0.5 g *Ia* vom Schmp. 122° in 50 ccm Essigester wurden mit 0.1 g Platinoxyd bei Zimmertemp. hydriert. Nach 3 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet; sie betrug 84 ccm (0°, 760 Torr). Für die Hydrierung einer Doppelbindung berechnen sich 52 ccm. Die filtrierte farblose Essigesterlösung hinterließ nach vollständigem Abdestillieren des Essigesters i. Vak. ein kristallisiertes Produkt vom Schmp. 85–86°. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Äther – Methanol ist ungeeignet – wurden 0.45 g *IIa* in Form von rein weißen Nadeln erhalten (90% d. Th.). Schmp. 86–86.5°. In einem zweiten Versuch wurden 90.5% schmelzpunktreine Substanz erhalten.

$C_{14}H_{17}ON$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.75 Gef. C 78.19 H 8.07 N 6.67

1-Phenyl-oktahydroindol (IIIa): a) 1.05 g *IIa* vom Schmp. 86° in 50 ccm absol. Äther wurden 15 Stdn. mit 0.3 g Lithiumalanat zum Sieden erhitzt. Noch vorhandenes Alanat wurde sodann mit überschüssiger 2 *n* NaOH zersetzt und die wäßrige Schicht wiederholt mit insgesamt 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge der alkalischen Lösung hinterließen nach dem Trocknen über Natriumsulfat bei vollständigem Abdestillieren ein schwach gelbes Öl, das alsbald durchkristallisierte. Die Substanz vom Schmp. 50–52° wurde 2 mal aus Äther umkristallisiert, wobei sich 0.95 g reines *IIIa* (96.9% d. Th.) vom Schmp. 53–54° ergaben. Beim Umkristallisieren fällt in sehr geringer Menge eine Substanz vom Schmp. 150° (Zers.) an. Der Ätherauszug des angesäuerten wäßrigen Anteils ist ohne Bedeutung.

$C_{14}H_{19}N$ (201.3) Ber. C 83.52 H 9.51 N 6.95

Gef. C 84.09 H 9.39 N 7.10 Mol.-Gew. 194.2 (nach RAST in Campher)

b) 2.15 g *Ia* ($1/100$ Mol) in 50 ccm Tetrahydrofuran wurden im Verlauf von 24 Stdn. mit 1 g Lithiumalanat reduziert. Aufarbeitung wie unter a). Die vereinigten Tetrahydrofuran-Ätherlösungen hinterließen ein dickes bräunliches Öl, das beim Überschichten mit ganz wenig Aceton 0.21 g Ausgangsmaterial abschied. Der Mutterlaugenanteil wurde nach Entfernung des Acetons aus dem Säbelkolben bei 0.6 Torr destilliert. Bei 88–91° ging ein schwach gelbes Öl über, das beim Animpfen mit *IIIa* zu weißen Kristallen erstarrte. Ausb. 0.71 g. Umkristallisation aus Aceton lieferte die schmelzpunktreine Substanz.

c) 1 g *Ia* in 100 ccm absol. Äther wurde mit 0.5 g Lithiumalanat 19 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) bzw. b). Der Ätherauszug (200 ccm) hinterließ ein schwach gelbes Öl, das aus einem Mikrodestillierkölbchen i. Hochvak. destilliert wurde. Nach einem kleinen Vorlauf ging etwa die Hälfte des Kölbcheninhaltes bei 75–95° Außentemperatur und 0.001 Torr als schwach gelbes Öl über, das mit wenig Aceton überschichtet wurde und nach längerem Aufbewahren im Eisschrank zu Kristallen von *IIIa* erstarrte.

Mit dem Destillationsrückstand wurde ebenso verfahren, er war nach 2 Tagen restlos durchkristallisiert. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Aceton wurden farblose Nadelsterne vom Schmp. 155.5–156.5° erhalten. Diese Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

$C_{28}H_{32}N_2$ (396.6) Ber. C 84.80 H 8.13 N 7.07

Gef. C 84.52 H 8.57 N 7.10 Mol.-Gew. 370.4 (nach RAST in Campher)

1-o-Tolyl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindol (Ib): a) 3 g Cyclohexanonessigsäure und 12 g *o-Toluidin* wurden 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterließ der Ätherauszug 3.40 g Rohkristallisat. Aus Aceton wurden 1.40 g (32% d. Th.) der reinen Substanz erhalten. Schmp. 115°.

$C_{15}H_{17}ON$ (227.3) Ber. C 79.26 H 7.53 N 6.16 Gef. C 79.05 H 7.36 N 6.26

b) 3 g *Cyclohexanonessigsäure*, 3 g *o-Toluidin-hydrochlorid* und 15 g *o-Toluidin* wurden im Ölbad 8 Stdn. auf 165° gehalten. Sodann wurde der bei Zugabe von verd. Salzsäure ausfallende zähe braune Niederschlag mit 120 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Waschen und Trocknen mit Kaliumcarbonat ergaben sich 4.5 g Rohprodukt. Umkristallisation aus Aceton lieferte schließlich 1.7 g (39.5%) *Ib* vom Schmp. 115°.

1-o-Tolyl-2-oxo-oktahydroindol (Iib): 0.3 g *Ib* (Schmp. 115°) in 40 ccm Essigester wurden mit 0.07 g Platinoxid bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 2 1/2 Stdn. war keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr festzustellen. Der Verbrauch betrug 63 ccm (0°, 760 Torr); es berechnen sich für eine Doppelbindung 29.3 ccm. Die filtrierte Lösung hinterließ bei der Destillation ein farbloses Öl, das nach kurzer Zeit im Eisschrank kristallisierte. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Äther wurden 0.29 g *Iib* vom Schmp. 83–83.5° erhalten (91% d. Th.).

$C_{15}H_{19}ON$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.10 Gef. C 78.40 H 8.52 N 6.12

1-m-Tolyl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindol (Ic): a) 3 g *Cyclohexanonessigsäure* und 15 g *m-Toluidin* (frisch dest.) wurden 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das wie üblich aus dem Ätherauszug erhaltene Öl erstarrte kristallinisch. Ausb. 3.95 g (90.3% d. Th.). Aus Aceton wurden insgesamt 2.78 g weißer Kristalle erhalten (63.6% d. Th.). Die reinsten Proben schmolzen bei 108°.

$C_{15}H_{17}ON$ (227.3) Ber. C 79.26 H 7.53 N 6.16 Gef. C 79.69 H 7.51 N 6.44

b) 3 g *Cyclohexanonessigsäure* und 3 g *m-Toluidin-hydrochlorid* wurden mit 15 g *m-Toluidin* im Ölbad von 180° 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Hier kristallisierte der ölige Ätherrückstand nach Zugabe von einigen Tropfen Aceton. Nach 2 maligem Umkristallisieren wurden 1.9 g reines Produkt *Ic* vom Schmp. 108° erhalten (44.2% d. Th.).

1-m-Tolyl-2-oxo-oktahydroindol (Iic): 0.3 g *Ic* (Schmp. 108°) in 40 ccm Essigester nahmen bei der Hydrierung mit 0.07 g Platinoxid nach 2 Stdn. keinen Wasserstoff mehr auf. Verbrauch wurden 64 ccm (0°, 760 Torr); es berechnen sich für eine Doppelbindung 29.3 ccm. Nach der Aufarbeitung in üblicher Weise hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das nach einigen Stunden durchkristallisierte. 3 maliges Umkristallisieren aus Äther lieferte 0.27 g *Iic* vom Schmp. 53.5–54.5° (92% d. Th.).

$C_{15}H_{19}ON$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.10 Gef. C 79.14 H 8.57 N 6.59

1-p-Tolyl-2-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydroindol (Id): a) 3 g *Cyclohexanonessigsäure* und 12 g *p-Toluidin* wurden 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der hell gelbbraunen Ätherlösung (300 ccm), die nach der üblichen Aufarbeitung erhalten wurde, kristallisierte beim Einengen *Id* in viereckigen Kristallen. Das Rohkristallisat betrug 3.71 g (84.9% d. Th.). Umkristallisation aus Aceton ergab insgesamt 2.36 g reines Produkt (54.1% d. Th.). Schmp. 116°.

$C_{15}H_{17}ON$ (227.3) Ber. C 79.26 H 7.53 N 6.16 Gef. C 79.15 H 7.43 N 6.25

b) 2 g *Cyclohexanonessigsäure* und 2.3 g *p-Toluidin-hydrochlorid* wurden mit 8 g *p-Toluidin* 6 Stdn. lang im Ölbad auf 160° erhitzt. Das nach dem Abdampfen der in üblicher Weise erhaltenen Ätherlösung verbliebene Produkt (2.5 g) war dunkelbraun und konnte zunächst nicht zur Kristallisation gebracht werden. Seine filtrierte Acetonlösung wurde bis zur eben auftretenden Trübung mit Petroläther versetzt. Die dabei sich schließlich ausscheidende Substanz (Schmp. 110–114°) wurde in Aceton mit Tierkohle behandelt und nochmals aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (41.6% d. Th.). Schmp. 114–115°.

Als in obigem Ansatz 50 ccm *N,N*-Dimethylanilin als Verdünnungsmittel benutzt wurden, erhöhte sich die Reinausbeute auf 53.4% d. Th.; Schmp. 115–116°.

1-p-Tolyl-2-oxo-oktahydroindol (11d): 0.3 g *1d* (Schmp. 116°) in 40 ccm Essigester wurden mit 0.07 g Platinoxid hydriert. Nach 2 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Es wurden 72 ccm verbraucht (0°, 760 Torr). Für eine Doppelbindung berechnen sich 29.3 ccm. Bei der üblichen Aufarbeitung blieb ein farbloses Öl zurück, das alsbald durchkristallisierte. Ausb. 0.3 g (93.8% d. Th.). Schmp. 86.5°.

$C_{15}H_{19}ON$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.10 Gef. C 78.61 H 8.20 N 5.85

Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-p-xylidid wurde erhalten, als 3 g *Cyclohexanoneessigsäure*, 3 g *p-Xylidinhydrochlorid* und 15 g *p-Xylidin* 8 Stdn. im Ölbad in einer mit Stickstoff gefüllten Apparatur auf 170° erhitzt wurden. Bei der Aufarbeitung mit verd. Salzsäure hinterblieb ein grauer schmieriger Rückstand, der sich mit 120 ccm Äther ausschütteln ließ. Die Ätherlösung ergab nach Trocknung 4.2 g eines gelben, nicht kristallisierenden Öles. Man nahm dieses in Aceton auf, filtrierte und engte ein. Hierbei kristallisierte eine Substanz vom Schmp. 160° in Nadeln aus. Mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton steigerte den Schmp. auf 169–170°. Ausb. 2.2 g (44.9% d. Th.).

$C_{16}H_{21}O_2N$ (259.3) Ber. C 74.10 H 8.14 N 5.40
Gef. C 74.16, 73.86, 73.87 H 7.84, 8.14, 8.22 N 5.60, 5.51, 5.36

ERNST BAYER

METALLKOMPLEXE SCHIFFSCHER BASEN AUS *o*-AMINO-PHENOL UND DICARBONYLVERBINDUNGEN *)

Aus dem Forschungs-Institut für Rebenzüchtung, Abteilung Biochemie und Physiologie,
Geilweilerhof über Landau (Pfalz)

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Darstellung sowie Eigenschaften der Schiffscherschen Basen aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal bzw. Diacetyl sowie deren Eignung zur komplexen Bindung von Schwermetallen werden beschrieben. Die relativen Stabilitäten der koordinativ 6-wertigen Kupfer-, Uran-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Mangan- und Cadmiumkomplexe von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] werden durch Austauschversuche ermittelt und die Metalle in eine Reihe der Komplexbildungsaffinität eingeordnet. Die tiefenfarbigen Koordinationsverbindungen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] sind weniger stabil als die farbschwächeren Komplexe der Disalicylal-alkylendiamine. Die tiefe Farbe der zuerst genannten Komplexe wird auf einen heterocyclischen Ring zurückgeführt, der bei Aufrichtung der Metall-Stickstoff-Bindung entsteht. Aus sterischen Gründen ist hier keine kovalente Bindung von den phenolischen Sauerstoffatomen zum Metall möglich. Die Methylgruppen im Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil] hindern einen Einbau von Metallen.

*) Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Karlsruhe, am 20. Oktober 1956, ref. *Angew. Chem.* **69**, 107 [1957], und im Kolloquium des Forschungs-Instituts für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, am 5. 12. 1955, ref. *Experientia* [Basel] **12**, 365 [1956].