

LEONHARD BIRKOFER, SUNG MAN KIM
und HANS DIETER ENGELS¹⁾

Aldehydaddition an Enamine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 19. Dezember 1961)

Durch Addition von Aldehyden an cyclische Enamine werden die sonst im allgemeinen nur schwer zugänglichen Mono-alkylden- oder Mono-arylden-ketone in guter Ausbeute erhalten. So entsteht z. B. aus *N*-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-morpholin und Benzaldehyd 2-Benzyliden-cyclopentanon. — Formaldehyd ergibt mit dem erwähnten Enamintyp Dicyclanonylmethane. Monoalkylden-cyclanone und Enamine liefern Dicyclanonyl-alkane; so wird z. B. 2-Äthyliden-cyclopentanon und Cyclopentenylmorpholin in 1.1-Dicyclanononyl-äthan übergeführt. — Die Reaktionsmechanismen werden erörtert.

Cyclische Ketone, wie z. B. Cyclopentanon oder Cyclohexanon, bilden mit Aldehyden in Gegenwart von Alkali als Katalysator im allgemeinen keine Mono-, sondern Di-alkylden- bzw. Di-arylden-Verbindungen²⁾, da beide der Carbonylfunktion benachbarte Methylengruppen gleich aktiviert sind. Die Gewinnung monosubstituierter Cyclanone gelingt nur bei Umsetzung des jeweiligen Aldehyds mit etwa dem 6-fachen der berechneten Menge an Keton unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen und überdies häufig in schlechten Ausbeuten³⁾.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Enamine machten wir die Beobachtung, daß *monosubstituierte Cyclanone*, ausgehend von Enaminen, gut zugänglich sind. So ergaben, ausgehend von Enaminen, äquimolare Mengen von *N*-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-morpholin (I) und Benzaldehyd ohne Zusatz eines Katalysators 84% 2-Benzyliden-cyclopentanon (VI)⁴⁾.

Der erste Schritt dieser Reaktion dürfte eine Addition des Aldehyds an die mesomere Form Ia des Enamins I unter Bildung der Verbindung II sein, die sich in III umlagert. Hieraus entsteht unter Protonenwanderung IV, das durch Wasserabspaltung in *N*-[2-Benzyliden- Δ^5 -cyclopentenyl]-morpholin (V) übergeht, das auch als Zwischenprodukt isoliert werden konnte. Die Hydrolyse von V führt schließlich unter Freisetzung von Morpholin zu 2-Benzyliden-cyclopentanon (VI).

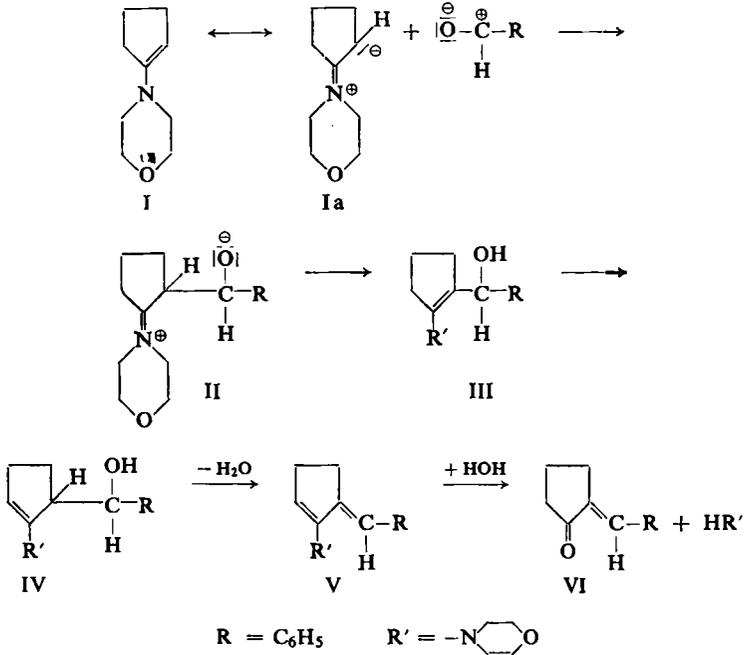
V, dessen Eigenschaften von denen der Enamine abweichen, entsteht auch aus VI unter Morpholineinwirkung. Es schmilzt bei 86°, ist an der Luft beständig und läßt sich sogar aus Methanol umkristallisieren.

¹⁾ III. Mitteil. über Enamine; II. Mitteil.: L. BIRKOFER und G. DAUM, Chem. Ber. **95**, 183 [1962].

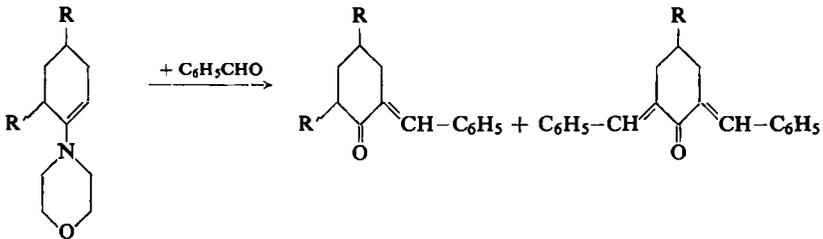
²⁾ D. VORLÄNDER und K. HOBOMM, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1836 [1896].

³⁾ R. MAYER, Chem. Ber. **88**, 1853 [1955].

⁴⁾ Da bei der Bildung von VI aus I und Aldehyd stets Morpholin frei wird, setzten wir nach Art eines Eintopfverfahrens Cyclopentanon und Benzaldehyd unter Zusatz von nur wenig Morpholin um und erhielten VI in 52-proz. Ausbeute.



Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, haben wir *N*-[Δ^1 -Cyclohexenyl]- (VII), *N*-[4-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl]- (VIIa), *N*-[6-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl]- (VIIb) und *N*- α -Styryl-morpholin (X) mit Benzaldehyd umgesetzt. Während aus I 84%



VII: $R = R' = H$

VIIa: $R = CH_3; R' = H$

VIIb: $R = H; R' = CH_3$

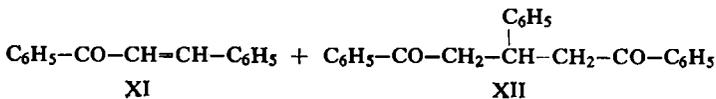
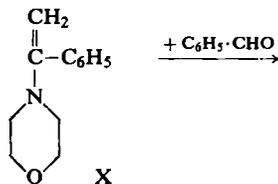
VIII: $R = R' = H$

VIIIa: $R = CH_3; R' = H$

VIIIb: $R = H; R' = CH_3$

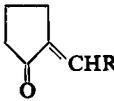
IX: $R = H$

IXa: $R = CH_3$



VI und nur 1% 2,5-Dibenzyliden-cyclopentanon entstanden, bildeten sich aus VII 75% 2-Monobenzyliden- (VIII) neben 16% 2,6-Dibenzyliden-cyclohexanon (IX) und aus VIIa nur noch 45% 2-Monobenzyliden- (VIIIa) sowie 17% 2,6-Dibenzyliden-4-methyl-cyclohexanon (IXa). VIIb, das ja kein Disubstitutionsprodukt liefern kann, gab nur 20% 2-Benzyliden-6-methyl-cyclohexanon (VIIIb) und X nur 8% Benzyliden-acetophenon (XI) sowie 18% Benzylidendiacetophenon (XII).

Da I von den untersuchten Enaminen mit Benzaldehyd die höchste Ausbeute an Monobenzyliden-cyclopentanon lieferte, prüften wir, ob auch andere Aldehyde mit I in monosubstituierte Cyclopentanone übergehen. Die folgende Zusammenstellung zeigt die dabei erzielten Ausbeuten. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an XIV ist darauf zurückzuführen, daß XIII in einer Nebenreaktion besonders leicht Aldolkondensation erleidet.

| | | | |
|--|---|---|------------------|
| I + RCHO | |  | % Ausb. |
| XIII: R = CH ₃ | XIV: R = CH ₃ | | 30 ^{*)} |
| XIIIa: R = C ₂ H ₅ | XIVa: R = C ₂ H ₅ | | 55 |
| XIIIb: R = n-C ₃ H ₇ | XIVb: R = n-C ₃ H ₇ | | 65 |
| XIIIc: R = (CH ₃) ₂ CH | XIVc: R = (CH ₃) ₂ CH | | 78 |
| XIII d: R = (CH ₃) ₂ CH · CH ₂ | XIV d: R = (CH ₃) ₂ CH · CH ₂ | | 86 |
| XIIIe: R =  | XIVe: R =  | | 86 |

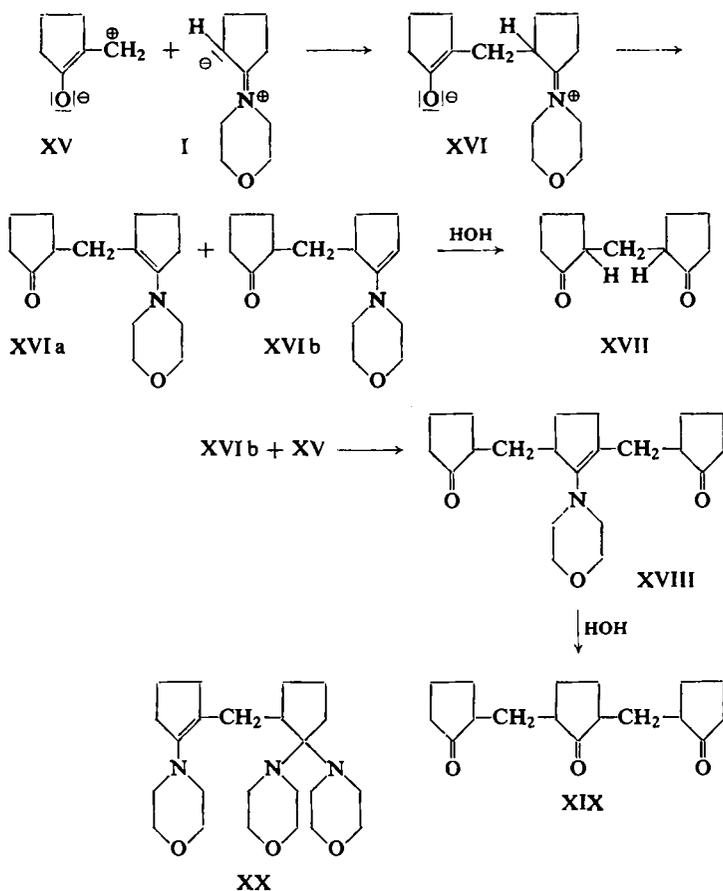
^{*)} MAYER erhielt durch Alkalikondensation von Cyclopentanon mit Acetaldehyd nur 8%.

Läßt man Paraformaldehyd auf I einwirken, so erhält man nicht, wie zu erwarten war, 2-Methylen-cyclopentanon (XV), sondern Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (XVII) in 48-proz. Ausbeute⁵⁾. Als Nebenprodukt entstehen in geringer Menge zwei Isomere eines Triketons, des 1,3-Bis-[(2-oxo-cyclopentyl)-methyl]-cyclopentanons-(2) (XIX). Vermutlich setzt sich der Formaldehyd zunächst im Sinne des bei den anderen Aldehyden diskutierten Mechanismus mit I unter Bildung von nicht isolierbarem XV um, das sofort mit einem weiteren Molekül des Enamins I das Additionsprodukt XVI liefert, das sich zu XVIa bzw. XVIb umlagert. Während sich aus diesen beiden Formen durch Hydrolyse XVII bildet, kann durch Anlagerung eines weiteren Moleküls XV an XVIb die Verbindung XVIII entstehen, die nach Hydrolyse XIX liefert.

Wird das Reaktionsprodukt von I mit Paraformaldehyd, nicht wie üblich mit Salzsäure, zersetzt, sondern nach Beendigung der Reaktion direkt destilliert, so erhält man u. a. ein hellgelbes zähes Öl mit den Eigenschaften eines Enamins, das mit Wasser unter Abspaltung von Morpholin in XVII übergeht. Nach der Bruttoformel C₂₃H₃₉N₃O₃ sollte die Verbindung aus 1 Mol. XVII und 3 Moll. Morpholin – das bereits bei der Bildung von XV auftritt – unter Austritt von 2 Moll. Wasser entstanden sein. Wir erteilen dem gelben Öl die Formel XX eines *N,N*-Diketals.

⁵⁾ Bei der Darstellung von XVII nach J. COLONGE, J. DREUX und H. DELPLACE, Bull. Soc. chim. France 1956, 1635, aus Cyclopentanon, Paraformaldehyd in Anwesenheit von Alkali erhielten wir neben 25% Cyclopentyliden-cyclopentanon nur 15% XVII. Überdies verbietet die plötzlich auftretende Reaktionswärme größere Ansätze.

Die Feststellung von J. COLONGE⁵⁾, daß XVII in zwei isomeren Formen, einer hoch- und einer niedrigschmelzenden Form, vorliegt, konnten wir auch an dem nach unseren Verfahren dargestellten Produkt bestätigen. Wiederholte Kristallisation liefert eine

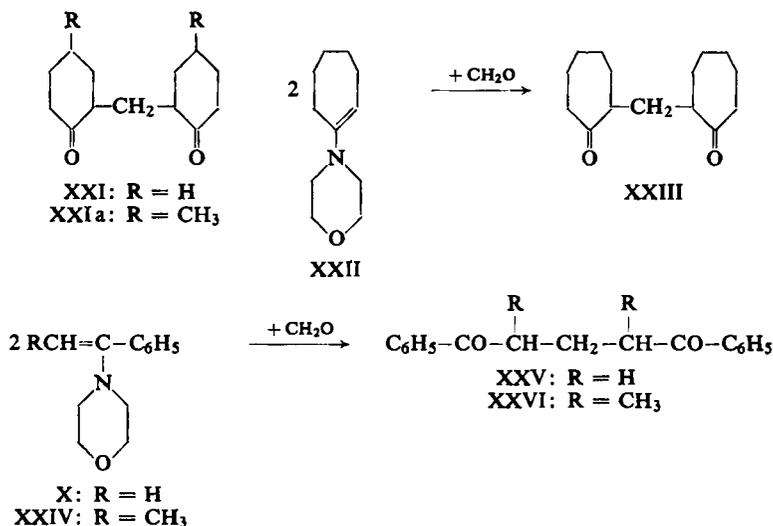


Form A vom Schmp. 71°, fraktioniertes Schmelzen eine Form B vom Schmp. 38°, die jedoch nach dem IR-Spektrum noch etwas mit der höher schmelzenden verunreinigt ist. Während COLONGE⁵⁾ das Auftreten der Isomerie auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Cyclopentanonringe um die Methylenebrücke zurückführt (Atrop-Isomerie), möchten wir eine andere Deutung geben. Durch die Verknüpfung der Ringe über eine Methylenebrücke entsteht an jedem Ring ein asymmetrisches C-Atom, wodurch eine *meso*-Form und ein Racemat möglich sind.

Sowohl Form A als auch Form B werden mit Ammoniumacetat/Eisessig in 2.3;5.6-Bis-trimethylen-pyridin übergeführt. Die Umwandlung der Isomeren ineinander ist über eine Enolform als Zwischenstufe möglich.

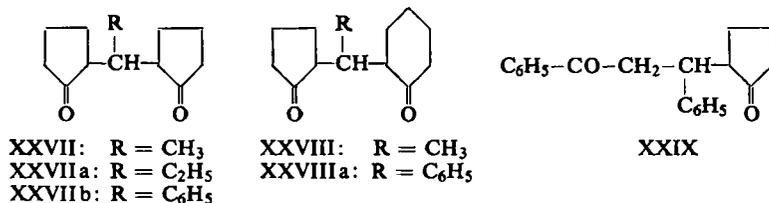
In gleicher Weise wie mit I reagiert Paraformaldehyd auch mit VII, VIIa, mit *N*-[Δ¹-Cycloheptenyl]-morpholin (XXII), mit X und mit *N*-[1-Phenyl-propenyl-(1)]-

morpholin (XXIV), wobei Bis-[2-oxo-cyclohexyl]- (XXI), Bis-[2-oxo-5-methyl-cyclohexyl]- (XXIa), Bis-[2-oxo-cycloheptyl]-methan (XXIII), 1,3-Dibenzoyl-propan (XXV) und 2,4-Dibenzoyl-pentan (XXVI) entstehen.



Ebenso wie beim Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (XVII) wurden auch bei XXI und XXIa jeweils zwei Isomere beobachtet, und zwar Form A von XXI (Schmp. 61°) und Form A von XXIa (Schmp. 149°). Die Formen B sind in beiden Fällen Öle.

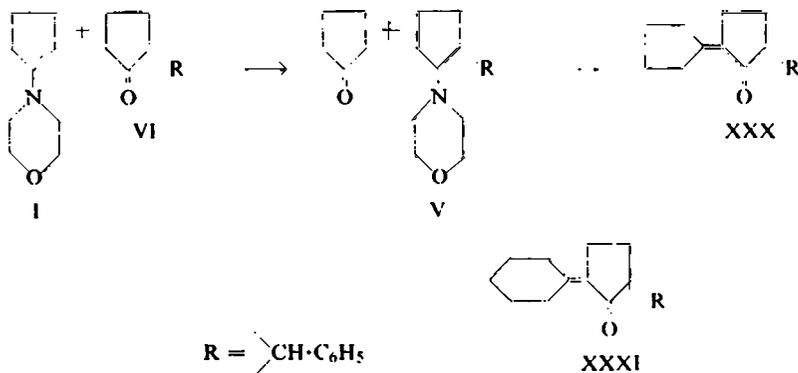
Außer Methylene-cyclopentanon (XV) reagieren auch andere Alkylden- bzw. Arylidencyclanone mit einem weiteren Mol. Enamin, und zwar bilden sich beim Erhitzen in Dioxan aus XIV und I α,α -Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-äthan (XXVII), aus XIV und VII α -[2-Oxo-cyclopentyl]- α -[2-oxo-cyclohexyl]-äthan (XXVIII) (beide konnten als Isomere isoliert werden), aus XIVa und I α,α -Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-propan (XXVIIa), sowie aus XI und I ω -Phenyl- ω -[2-oxo-cyclopentyl]-propiophenon (XXIX).



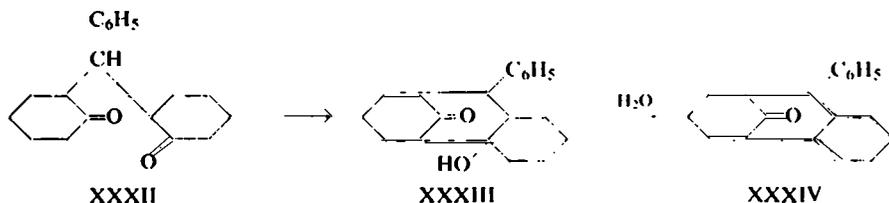
Aus VI und I sowie aus VI und VII konnten die erwarteten Produkte XXVIIb bzw. XXVIIIa nicht erhalten werden. Es entstand vielmehr 1-Cyclopentyliden- (XXX) bzw. 1-Cyclohexyliden-3-benzyliden-cyclopentanon-(2) (XXXI).

Möglicherweise findet in den beiden letzten Fällen zunächst eine Art „Um-Enamierung“ statt, wobei z.B. durch Einwirkung von VI auf I zunächst [Benzyliden-cyclopentenyl]-morpholin (V) und Cyclopentanon auftreten, die aber sofort unter Bildung

von XXX weiterreagieren. Andererseits ist bemerkenswert, daß sich 2-Benzyliden-cyclohexanon (VIII) mit I erwartungsgemäß zu XXVIIIa umsetzt.



Aus VIII und VII entstand nicht das symm. Dicyclohexanonyl-phenyl-methan (XXXII). Dieses offenbar als Zwischenprodukt auftretende Diketon erleidet unter den Reaktionsbedingungen eine intramolekulare Aldolkondensation unter Bildung von 1-Hydroxy-7-phenyl-2.6-carbonyl-bicyclo[6.4.0]dodecan (XXXIII), das teilweise Wasser abspaltet und in 7-Phenyl-2.6-carbonyl-bicyclo[6.4.0]dodecan-(12) (XXXIV) übergeht.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Fonds der Chemie, den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sowie Herrn Direktor Prof. Dr. W. FRANKE, Chemische Werke Hüls, sprechen wir für die Unterstützung der Arbeit unseren herzlichen Dank aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Enamine: Die entspr. Ketone wurden mit Morpholin im Molverhältnis 1:1.5 in Benzol in Analogie zur Vorschrift von M. E. HERR und F. W. HEYL⁶⁾ erhitzt.

N-6-Methyl-1-cyclohexenyl-morpholin (VIIb) aus 2-Methyl-cyclohexanon, Sdp.₁₁ 114–116; Ausb. 62% d. Th. (Reaktionsdauer 5 Tage).

N-4-Methyl-1-cyclohexenyl-morpholin (VIIa) aus 4-Methyl-cyclohexanon, Sdp.₁₄ 128–130; Ausb. 74% d. Th. (Reaktionsdauer 9 Stdn.).

N-1-Cycloheptenyl-morpholin (XXII) aus Cycloheptanon, Sdp.₁₁ 127–128; Ausb. 57% d. Th. (Reaktionsdauer 48 Stdn.).

N-1-Phenyl-propenyl-(1)-morpholin (XXIV) aus Propiophenon mit etwas Eisessig als Katalysator; Sdp.₁₂ 145–146; Ausb. 46% d. Th. (Reaktionsdauer 7 Tage).

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 3627 [1952]; F. W. HEYL und M. E. HERR, ebenda **75**, 1918 [1953].

2-Benzyliden-cyclopentanon (VI)

a) 91.8 g (0.6 Mol) *N*-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-morpholin (I)⁷⁾ und 53 g (0.5 Mol) *Benzaldehyd* in 100 ccm Benzol werden unter Rückfluß mit aufgesetztem Wasserabscheider 12 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man eine Mischung von 75 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser unter Rühren zutropfen und rührt nach Zufügen von 50 ccm Benzol noch 1 Stde. Die wäbr. Phase wird mit Benzol ausgeschüttelt; die vereinigten Benzollösungen werden säurefrei gewaschen, getrocknet und nach Abziehen des Benzols der Rückstand fraktioniert: 72.3 g VI (84% d. Th.) vom Sdp._{0.05} 115–120°. Aus Ligroin farblose Prismen vom Schmp. 71° (identisch mit einem nach VORLÄNDER und HOBOMM²⁾ dargestellten Präparat). Aus dem höhersiedenden Anteil (Sdp._{0.05} 150–230°) können 0.7 g *Dibenzylidencyclopentanon* (1% d. Th.) isoliert werden: Gelbe Nadeln vom Schmp. 192° aus Methanol²⁾.

b) 37 g (0.5 Mol) *Cyclopentanon*, 4.4 g (0.05 Mol) *Morpholin* und 53 g (0.5 Mol) *Benzaldehyd* in 100 ccm Benzol werden unter Rückfluß mit aufgesetztem Wasserabscheider 10 Stdn. gekocht und das Reaktionsprodukt anschließend ohne vorherige Zersetzung mit Salzsäure fraktioniert: 45 g VI (52% d. Th.), Sdp._{0.05} 115–120°. 9.5 g *N*-[2-Benzyliden- Δ^5 -cyclopentenyl]-morpholin (V) vom Sdp._{0.1} 148–150°. Aus Methanol hellgelbe Prismen vom Schmp. 86°.

C₁₆H₁₉NO (241.4) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80 Gef. C 79.85 H 7.99 N 5.53

2-Benzyliden-cyclohexanon (VIII) und 2,6-Dibenzyliden-cyclohexanon (IX): 125.2 g (0.75 Mol) *N*-[Δ^1 -Cyclohexenyl]-morpholin⁸⁾ (VII) und 0.5 Mol *Benzaldehyd* werden wie oben umgesetzt: 70 g VIII (75% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 123–126°; aus Petroläther hellgelbe Prismen vom Schmp. 56° (Lit.⁹⁾: 56°), 12.8 g IX (16% d. Th., bezogen auf Enamin) vom Schmp. 117°²⁾.

2-Benzyliden-4-methyl-cyclohexanon (VIIIa) und 2,6-Dibenzyliden-4-methyl-cyclohexanon (IXa): 135.8 g (0.75 Mol) VIIa und 0.5 Mol *Benzaldehyd* werden wie bei VI umgesetzt. 45 g VIIIa (45% d. Th.). Hellgelbes Öl vom Sdp._{0.05} 123–125°.

Semicarbazon von VIIIa: Farblose Prismen aus Methanol, Schmp. 183°.

C₁₅H₁₉N₃O (257.3) Ber. C 70.00 H 7.44 N 16.33 Gef. C 69.99 H 7.62 N 16.32

15.4 g IXa (17% d. Th., bezogen auf Enamin) vom Schmp. 99°¹⁰⁾.

2-Benzyliden-6-methyl-cyclohexanon (VIIIb): 108.1 g (0.6 Mol) VIIb und 0.5 Mol *Benzaldehyd* ergeben 20 g VIIIb (20% d. Th.) vom Sdp._{0.05} 123–125°; aus Ligroin gelbe Prismen vom Schmp. 58–59° (Lit.¹¹⁾: 61–62°).

Benzylidenacetophenon (XI) und Benzylidendiacetophenon (XII): 120.5 g (0.6 Mol) *N*- α -Styryl-morpholin (X)¹²⁾ und 0.5 Mol *Benzaldehyd* ergeben 8.4 g XI (8% d. Th.) vom Schmp. 57°¹³⁾, sowie 29.5 g XII (18% d. Th.) vom Schmp. 83° (Lit.¹⁴⁾: 85°).

Die in Tab. 1 aufgeführten Alkyliden-cyclopentanone werden wie VI unter a) dargestellt. Zur Reinigung werden diese Produkte einmal über Oxalsäure (1%) destilliert.

7) Dargestellt nach L. BIRKOFER und C. D. BARNIKEL, Chem. Ber. 91, 1996 [1958].

8) Dargestellt nach S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

9) R. CORNUBERT, G. BARRAUD, M. CORMIER, M. DESCHARMES und H. G. EGGERT, Bull. Soc. chim. France 1955, 400.

10) Mit einem nach O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 346, 249 [1906], gewonnenen Produkt identisch.

11) W. S. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 65, 1317 [1943].

12) Dargestellt nach I. UGI und C. STEINBRÜCKNER, Chem. Ber. 94, 734 [1961].

13) L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 655 [1887].

14) W. DIECKMANN und K. v. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 966 [1911].

Tab. 1. Darstellung und Eigenschaften von Alkyliden-cyclopentanonen

| I g (Mol) | Aldehyd g (Mol) | Sdp./Torr | n_D^{20} | Ausb. g (% d. Th.) | Bruttoformel (Mol.-Gew.) | Elementaranalyse C H | |
|--------------|--------------------|------------------------------------|------------|-----------------------|--|-------------------------|-------|
| 102 (0.75) | XIII | 58°/3 ³) | 1.4870 | 16.5 | C ₇ H ₁₀ O | Ber. 76.32 | 9.15 |
| | 22 (0.5) | | | (30) | (110.2) XIV | Gef. 76.17 | 9.08 |
| 91.8 (0.6) | XIIIa | 81—82°/11 | — | 34 | C ₈ H ₁₂ O | Ber. 77.37 | 9.74 |
| | 29 (0.5) | (Lit. 15): 80°/10) | | (55) | (124.8) XIVa | Gef. 77.11 | 9.54 |
| 91.8 (0.6) | XIIIb | 95°/11 | 1.4804 | 45 | C ₉ H ₁₄ O | Ber. 78.21 | 10.21 |
| | 37 (0.5) | | | (65) | (138.2) XIVb | Gef. 78.43 | 10.34 |
| 91.8 (0.6) | XIIIc | 86°/11 | 1.4787 | 51.8 | C ₉ H ₁₄ O | Ber. 78.21 | 10.21 |
| | 37 (0.5) | | | (78) | (138.2) XIVc | Gef. 77.93 | 10.40 |
| 91.8 (0.6) | XIII d | 101°/11 | 1.4782 | 65.4 | C ₁₀ H ₁₆ O | Ber. 78.89 | 10.56 |
| | 43 (0.5) | | | (86) | (152.2) XIVd | Gef. 78.26 | 10.72 |
| 91.8 (0.6) | XIIIe | 107°/0.1 | — | 70.5 | C ₁₀ H ₁₀ O ₂ | Ber. 74.05 | 6.22 |
| | 48 (0.5) | Schmp. 58.5° (Lit. 16): 59—60°) | | (86) | (162.2) XIVe | Gef. 74.33 | 6.42 |

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.5-Diketonen aus Formaldehyd und Enaminen: 1 Mol Enamin und 0.5 Mol Paraformaldehyd werden in 20 ccm trockenes Dioxan eingetragen. Die Suspension löst sich beim Erwärmen in Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren bei etwa 80°. Nach 8stdg. schwachem Sieden (Innentemperatur 140°) wird abgekühlt, mit 5n HCl angesäuert und die wäbr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzol-Lösung wird neutral gewaschen, getrocknet, das Benzol abgezogen und der Rückstand fraktioniert (Einzelheiten s. Tab. 2).

Tab. 2. Darstellung von 1.5-Diketonen aus Formaldehyd und Enaminen

| 0.5 Mol Paraformaldehyd | 1 Mol Enamin | Sdp./Torr | Schmp. | Ausb. g (% d. Th.) | Entstandene 1.5-Diketone |
|-------------------------|------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 15 g | I | 160°/11 | Form A: 71° ⁵⁾ | 43.2 | XVII |
| | 153 g | | Form B: 38° ⁵⁾ | (48) | |
| | VII | 179°/11 | Form A: 61° ⁵⁾ | 50 | XXI |
| | 167 g | | Form B: Öl ⁵⁾ | (48) | |
| | VIIa | 186°/11 | Form A: 149° ⁵⁾ | 46 | XXIa |
| | 181 g | | Form B: Öl | (39) | |
| | XXII | 128°/0.1 | — | 8.3 | XXIII ¹⁷⁾ |
| | 181 g | | | (7) | |
| | X | 186°/0.5 | 65° ¹⁸⁾ | 35.2 | XXV |
| | 189 g | | | (28) | |
| | XXIV | 185°/0.4 | — | 21 | XXVI ²⁰⁾ |
| 203 g | (Lit. 19): 193—198°/1) | | (15) | | |

15) G. VAVON und J. FLURER, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 755 [1929].

16) H. M. WALTON, J. org. Chemistry 22, 1161 [1957].

17) Zur Charakterisierung wurde XXIII mit Ammoniumacetat/Eisessig in 2.3;5.6-Dicycloheptano-pyridin vom Schmp. 112° übergeführt, das mit dem von J. COLONGE, J. DREUX und H. DELPLACE, Bull. Soc. chim. France 1957, 447, beschriebenen Produkt identisch ist.

18) Identisch mit einem nach C. G. OVERBERGER und J. J. MONAGLE, J. Amer. chem. Soc. 78, 4470 [1956], aus Glutarsäuredichlorid und Benzol dargestellten Präparat.

19) M. N. TILICHENKO und N. K. ASTAKHOWA, Doklady Akad. Nauk. SSSR 74, 951 [1950]; C. A. 45, 4679 [1951].

20) Mit Ammoniumacetat/Eisessig wurde aus XXVI das bisher noch nicht beschriebene 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-pyridin erhalten. Farblose Tafeln aus Äthanol/Wasser, Schmp. 137°.

C₁₉H₁₇N (259.3) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40 Gef. C 88.12 H 6.71 N 5.24

Tab. 3. Umsetzung von Monoalkyliden- bzw. Monoarylidien-ketonen mit Enaminen

| 0.2 Mol Enamin | 0.2 Mol Alkyliden- bzw. Arylidien-keton | Sdp./Torr des Isomerenmischtes | Schmp. | Sdp./Torr | Ausb. g (% d. Th.) | Bruttoformel (Mol.-Gew.) | Elementaranalyse C H |
|----------------|---|--------------------------------|---|------------------|--------------------|---|------------------------------------|
| I 30.6 g | XIV 22 g | 112°/0.1 | Form A: 60–61° ^{a,b} farblose Prismen | Form B: 106°/0.1 | 22 (57) | C ₁₂ H ₁₈ O ₂ (194.3) XXVII | Ber. 74.19 9.34 Gef. 74.13 9.53 |
| VII 33.4 g | XIV 22 g | 118–126°/0.2 | Form A: 62° ^{a,b} farblose Prismen | Form B: 118°/0.2 | 17 (44) † | C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208.3) XXVIII | Ber. 74.96 9.68 Gef. 74.78 9.62 |
| I 30.6 g | XIV ^a 24.8 g | 106–108°/0.05 | — | — | 15.4 (38) | C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208.3) XXVIIa | Ber. 74.96 9.68 Gef. 75.17 9.59 |
| I 30.6 g | XI 41.6 g | 185–190°/0.1 | 77.5° ^a farblose Nadeln | — | 32.6 (58) | C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (280.4) XXIX | Ber. 81.39 7.19 Gef. 81.81 7.16 |
| I 30.6 g | VI 34.4 g | — | 141° ^c gelbe Blättchen | — | 31.9 (67) | C ₁₇ H ₁₈ O (238.3) XXX | Ber. 85.67 7.61 Gef. 85.62 7.57 |
| VII 33.4 g | VI 34.4 g | — | 134° ^c gelbe Nadeln | — | 14.2 (48) | C ₁₈ H ₂₀ O (252.3) XXXI | Ber. 85.67 7.99 Gef. 85.96 8.21 |
| I 30.6 g | VIII 37.2 g | 165–170°/0.05 | 113° ^d farblose Nadeln | — | 20.3 (37) | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ (274.4) XXXIIIa | Ber. 79.96 8.20 Gef. 80.15 8.55 |
| VII 33.4 g | VIII 37.2 g | 135–140°/0.05 | 96° ^d farblose Nadeln | — | 11.7 (22) | C ₁₉ H ₂₂ O (266.4) XXXIV | Ber. 85.01 8.01 Gef. 85.26 8.30 |
| | | — | 211° ^e (Lit. 21): 211–212° | — | 10.4 (18) | C ₁₉ H ₂₄ O ₂ (284.4) XXXIII | Ber. 80.24 8.51 Gef. 80.40 8.53 |

^a) aus Ligroin; ^b) aus dem Destillat scheidet sich Form A nach Aufbewahren bei 0° kristallin ab; ^c) aus Äthylacetat; ^d) aus Methanol.

21) S. JULIA und D. VARECH, Bull. Soc. chim. France 1959, 1127.

1.3-Bis-[(2-oxo-cyclopentyl)-methyl]-cyclopentanon-(2) (XIX): Versetzt man den bei der Darstellung von Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (XVII) zurückbleibenden Destillationsrückstand mit Methanol, so fallen farblose Kristalle aus (bei 1 m Ansatz weniger als 1 g), die nach Umkristallisieren aus Ligroin zwei durch Löslichkeit und Schmp. sich unterscheidende Fraktionen ergeben. Es handelt sich um zwei von den 12 möglichen Isomeren. Form A: Drusen vom Schmp. 147°.

$C_{17}H_{24}O_3$ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.94 H 8.90 Mol.-Gew. 237*)

Form B: Drusen vom Schmp. 96°, leichter löslich als Form A.

Gef. C 73.76 H 8.75 Mol.-Gew. 247*)

*) nach RAST

Enamin XX: 162 g (1.06 Mol) I und 15.9 g (0.53 Mol) *Paraformaldehyd* in 20 ccm Dioxan werden nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von 1.5-Diketonen umgesetzt, jedoch ohne vorherige Zersetzung mit Salzsäure direkt destilliert. Außer Cyclopentanon, Morpholin und I werden 66 g einer Fraktion vom Sdp._{0,3} 133–152° erhalten. Nach erneuter Destillation dieser Fraktion wird XX vom Sdp._{0,2} 130–132° gewonnen.

$C_{23}H_{39}N_3O_3$ (405.6) Ber. C 68.11 H 9.69 N 10.36 Gef. C 68.39 H 9.59 N 10.17

Umsetzung von Monoalkyliden- bzw. Monoaryliden-ketonen mit Enaminen: 0.2 Mol Alkyliden- bzw. Aryliden-keton und 0.2 Mol Enamin werden in 20 ccm absol. Dioxan eingetragen und 24 Stdn. auf 110–140° erhitzt. Nach Zersetzung mit einer Mischung aus je 20 ccm konz. Salzsäure und Wasser wird mit 25 ccm Benzol 1 Stde. gerührt. Die abgetrennte wäßr. Phase wird mit 25 ccm Benzol ausgeschüttelt, und die vereinigten Benzollösungen werden nach dem Waschen und Trocknen vom Benzol befreit und der Rückstand fraktioniert (Einzelheiten s. Tab. 3).