

Hermann Stetter und Werner Steinbeck

Über die C-Acylierung mit Diacylaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 5. November 1969)

Die Acylierung von Methylketonen (1a–c) mit *N*-Methyl-diacetamid, *N*-substituierten monocyclischen Imiden (2a–d), *N*-Acyl-lactamen (4a–e) sowie einem bicyclischen Imid (7) in Gegenwart von Natriumhydrid zu 3a–f, 5a–e, 6a–c und 8 wird beschrieben.

On the C-Acylation with Diacylamines

The acylation of methyl ketones (1a–c) with *N*-methyl-diacetamide, *N*-substituted monocyclic imides (2a–d), *N*-acyl lactams (4a–e) as well as a bicyclic imide (7) in the presence of sodium hydride to give 3a–f, 5a–e, 6a–c, and 8 is described.

Schon vor längerer Zeit haben *Tschelinzew* und *Ossetrowa*¹⁾ untersucht, ob sich Acetophenon unter den Bedingungen der Esterkondensation mit *N,N*-disubstituierten Säureamiden acylieren läßt. Mit *N,N*-Diphenyl-acetamid erhielten sie Benzoylacetone in geringer Ausbeute. *N,N*-Diäthyl-acetamid reagierte nicht.

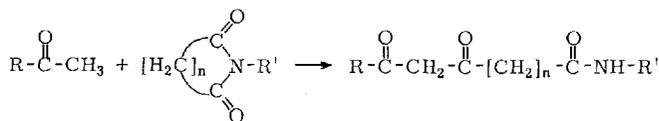
Diacylamine sollten wegen ihrer größeren Elektrophilie geeignetere Acylierungsmittel sein als *N,N*-Diaryl(alkyl)-amide. In der Tat konnten wir Acetophenon unter der Einwirkung von 2 Mol Natriumhydrid mit *N*-Methyl-diacetamid in 81 proz. Ausbeute zum Benzoylacetone kondensieren.

Die Acylierung von Ketonen mit offenkettigen *N*-substituierten Diacylaminen bietet gegenüber der konventionellen Acylierung mit Estern (Esterkondensation) keinen präparativen Vorteil. Von Interesse sind jedoch Umsetzungen mit cyclischen Vertretern wie *N*-Acyl-lactamen und mono- oder bicyclischen Imiden, da hierbei β -Dicarbonylverbindungen erhalten werden, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sein dürften.

Während *N*-Methyl-diacetamid bereits bei Raumtemperatur reagiert, erfordern die Acylierungen mit den entsprechenden cyclischen Verbindungen 2a–d eine Temperatur von 80°.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Vermerkt sei, daß es nicht gelang, Acetophenon mit *N*-Phenyl-maleinimid, *N*-Phenyl-phthalimid, *N*-Methyl-phthalimid und *N*-Methyl-succinimid umzusetzen.

¹⁾ G. W. *Tschelinzew* und E. D. *Ossetrowa*, C. r. Doklady 4, 419 (1936), C. 1937 I, 3789.

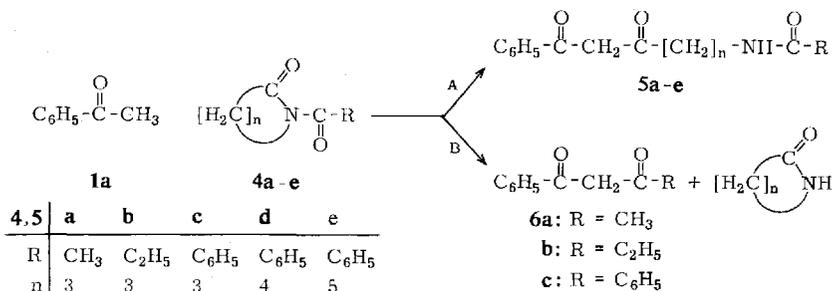


	R		R'	n		R	R'	n
1a	C ₆ H ₅	2a	C ₆ H ₅	2	3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2
b	C ₂ H ₅ - CH ₃	b	C ₆ H ₅	3	b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3
c	n-C ₅ H ₁₁	c	CH ₃	3	c	C ₂ H ₅ - CH ₃	C ₆ H ₅	3
		d	CH ₃	4	d	n-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	3
					e	C ₆ H ₅	CH ₃	3
					f	C ₆ H ₅	CH ₃	4

Tab. 1. Acylierung von Methylketonen **1** mit *N*-substituierten monocyclischen Imiden **2**

Keton	Imid	Reaktions- produkt	% Ausb. (rein)
Acetophenon (1a)	<i>N</i> -Phenyl-succinimid (2a)	3a	54
Acetophenon (1a)	<i>N</i> -Phenyl-glutarimid (2b)	3b	75
3-Methyl- pentanon-(2) (1b)	<i>N</i> -Phenyl-glutarimid (2b)	3c	48
Heptanon-(2) (1c)	<i>N</i> -Phenyl-glutarimid (2b)	3d	50
Acetophenon (1a)	<i>N</i> -Methyl-glutarimid (2c)	3e	53
Acetophenon (1a)	<i>N</i> -Methyl-adipinimid (2d)	3f	66

Bei der Kondensation der *N*-Acyl-lactame **4a**–**e** mit Ketonen sind zwei Konkurrenzreaktionen zu berücksichtigen. Der Angriff des Carbanions kann an der endocyclischen Carbonylgruppe unter Ringöffnung (Weg A) oder an der exocyclischen unter Abspaltung des Acylrestes vom Ring erfolgen (Weg B).

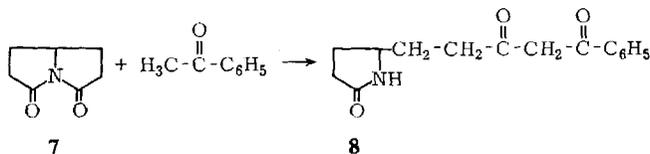


N-Alkanoyl-pyrrolidone-(2) (**4a**, **b**) reagieren mit Acetophenon fast ausschließlich an der exocyclischen Carbonylgruppe, dagegen tritt beim *N*-Benzoyl-piperidon-(2) (**4d**) und *N*-Benzoyl-ε-caprolactam (**4e**) vorwiegend Ringöffnung ein. Beim *N*-Benzoyl-pyrrolidone-(2) (**4c**) werden beide Reaktionswege in gleichem Maße besprochen (s. Tab. 2). Die Konkurrenzprodukte lassen sich in allen Fällen leicht trennen.

Tab. 2. Acylierung von Acetophenon mit *N*-Acyl-lactamen **4**

<i>N</i> -Acyl-lactam	Reaktions- produkte	% Ausb.
<i>N</i> -Acetyl-pyrrolidon-(2) (4a)	5a	2
	6a	80
<i>N</i> -Propionyl-pyrrolidon-(2) (4b)	5b	2
	6b	82
<i>N</i> -Benzoyl-pyrrolidon-(2) (4c)	5c	36
	6c	38
<i>N</i> -Benzoyl-piperidon-(2) (4d)	5d	74
	6c	14
<i>N</i> -Benzoyl-ε-caprolactam (4e)	5e	73
	6c	9

Aus der Reihe der bicyclischen Imide setzten wir 1-Aza-bicyclo[3.3.0]octandion-(2.8) (**7**) mit Acetophenon um und erhielten 5-[3.5-Dioxo-5-phenyl-pentyl]-pyrrolidon-(2) (**8**).



Mit Ausnahme von **5a** und **5b** wurden die neu dargestellten Substanzen durch ihre Kupferchelate charakterisiert. Alle neuen Verbindungen geben in Methanol die für α -unsubstituierte β -Diketone typische rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion²⁾. Dies beweist auch, daß Heptanon-(2) mit **2b** nicht an der Methylengruppe, sondern, wie unter dem Einfluß eines basischen Kondensationsmittels zu erwarten³⁾, an der Methylgruppe unter Bildung von **3d** acyliert wird.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete Natriumhydrid wurde als 20proz. Dispersion in Weißöl von der Firma Degussa, Hanau/Main, bezogen. Es wurde durch zweimaliges Verrühren mit dem jeweils als Reaktionsmedium benutzten Lösungsmittel, Zentrifugieren und Dekantieren vom Weißöl befreit.

Die Diacylamine wurden mit Ausnahme von **4b** nach bekannten Verfahren hergestellt: *N*-Phenyl-succinimid (**2a**)⁴⁾, *N*-Phenyl-glutarimid (**2b**)⁵⁾, *N*-Methyl-glutarimid (**2c**)^{6,7)},

²⁾ H. Henecka, Chem. Ber. **81**, 179 (1948).

³⁾ R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1510 (1945).

⁴⁾ N. Menschutkin, Liebigs Ann. Chem. **162**, 165 (1872).

⁵⁾ Bödtker, Dissertat., Univ. Leipzig 1891; Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd. **21**, S. 383, Verlag Julius Springer, Berlin 1935.

⁶⁾ H. K. Hall, M. K. Brandt und R. M. Mason, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6420 (1958).

⁷⁾ W. Flitsch, Chem. Ber. **97**, 1548 (1964).

N-Methyl-adipinimid (**2d**)⁷⁾, *N*-Acetyl-pyrrolidon-(2) (**4a**)^{8,9)}, *N*-Benzoyl-pyrrolidon-(2) (**4c**)¹⁰⁾, *N*-Benzoyl-piperidon-(2) (**4d**)¹¹⁾, *N*-Benzoyl- ϵ -caprolactam (**4e**)¹²⁾, 1-Aza-bicyclo-[3.3.0]octandion-(2.8) (**7**)¹³⁾.

N-Propionyl-pyrrolidon-(2) (**4b**): Zu 85.1 g (1.00 Mol) *Pyrrolidon*-(2) und 101.2 g (1.00 Mol) *Triäthylamin* in 350 ccm absol. Benzol wurden bei 20° unter Köhlen und Rühren 92.5 g (1.00 Mol) *Propionylchlorid* getropft. Anschließend wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht, das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. fraktioniert. Ausb. 90.0 g (64%), Sdp.₁₂ 112°, n_D^{20} 1.4795 (Lit.¹⁴⁾; Sdp.₁₂ 112°; Schmp. 76°, aus Ligroin). Das *N*-Acyl-lactam kristallisierte entgegen der Literaturangabe nicht.

C₇H₁₁NO₂ (141.2) Ber. N 9.92 Gef. N 10.14

Die neu dargestellten β -Dicarbonylverbindungen wurden als *Kupferchelate* charakterisiert: Zu einer Lösung von 10.0 mMol der reinen β -Dicarbonylverbindung in 50 ccm warmem Methanol wurde unter Umschwenken eine heiße Lösung von 1.25 g (6.25 mMol) krist. *Kupfer(II)-acetat* in 20 ccm Wasser gegeben, nach dem Erkalten das ausgefallene *Kupferchelate* abgesaugt, mit Methanol/Wasser gewaschen, getrocknet und aus einem organischen Lösungsmittel umkristallisiert.

1. *Acylierung von Acetophenon mit N-Methyl-diacetamid*: Zu einer Suspension von 140 mMol *Natriumhydrid* in 100 ccm absol. Äther wurde unter Rühren innerhalb 1 Stde. ein Gemisch von 8.41 g (70 mMol) *Acetophenon* und 8.06 g (70 mMol) *N-Methyl-diacetamid* getropft und danach noch 3 Stdn. rückfließend weitergerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Es wurden 2.91 NI (130 mMol) *Wasserstoff* aufgefangen. Zum Reaktionsgemisch wurden bei -10° 35 ccm 25proz. *Essigsäure* (150 mMol) getropft, die Ätherphase abgetrennt und die wäbr. Schicht einmal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden nacheinander mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers ergab die Vakuumdestillation des Rückstandes 9.16 g (81%) *Benzoylacetone* vom Sdp.₁₄ 135–139°, Schmp. und Misch-Schmp. 58–59°.

2. *Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Umsetzung der Imide 2a–d mit Acetophenon*: Zu einer Suspension von 0.20 Mol *Natriumhydrid* in 50 ccm absol. Dioxan (ca. 24 Stdn. mit Natrium unter Rückfluß gekocht und abdestilliert) wurden bei 80° unter Rühren im Verlauf 1 Stde. 0.10 Mol *Acetophenon* und 0.10 Mol *Imid* in 150–200 ccm absol. Dioxan getropft. Anschließend wurde bis zum Abklingen der Wasserstoffentwicklung unter Rückfluß nachgerührt (10 Min. bei **2a** und **2b**, 2 Stdn. bei **2c**, 1 Stde. bei **2d**). Im Fall von **2a** und **2b** waren die Reaktionsgemische bis auf sehr geringe Natriumhydridreste homogen. Das Dioxan wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 125 ccm Äther verrührt und unter Köhlen bei -5 bis 0° mit 150 ccm *Wasser* versetzt. Die wäbr. Phase wurde mit *Essigsäure* neutralisiert, das ausgefällte Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert.

a) *4,6-Dioxo-6-phenyl-hexansäure-anilid* (**3a**): Rohausb. 21.4 g, Schmp. 114–116° (trübe). Aus Isopropylalkohol 16.0 g (54%) vom Schmp. 120–121°

C₁₈H₁₇NO₃ (295.3) Ber. C 73.20 H 5.80 N 4.74 Gef. C 73.21 H 5.81 N 4.88

⁸⁾ *J. Tafel* und *M. Stern*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2224 (1900).

⁹⁾ *K. H. Büchel* und *F. Korte*, Chem. Ber. **95**, 2453 (1962).

¹⁰⁾ *F. Korte* und *H.-J. Schulze-Steinen*, Chem. Ber. **95**, 2444 (1962).

¹¹⁾ *C. Schotten*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2235 (1888).

¹²⁾ *Merck & Co., Inc.* (Erf. *R. C. O'Neill* und *R. J. Tull*), Amer. Pat. 2877220, C. A. **53**, 13064c (1959).

¹³⁾ *F. Micheel* und *W. Flitsch*, Chem. Ber. **88**, 509 (1955).

¹⁴⁾ *W. Reppe* und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 1 (1955), und zwar S. 201.

Kupferchelate: Schmp. 242° (Zers.) aus Dioxan, grau-grün.

$\text{CuC}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (652.2) Ber. C 66.30 H 4.95 N 4.30 Gef. C 66.38 H 5.13 N 4.60

b) *5.7-Dioxo-7-phenyl-heptansäure-anilid* (**3b**): Rohausb. 26.7 g, Schmp. 119–123° (trübe). Aus Isopropylalkohol 23.2 g (75%), Schmp. 123–124°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.19 N 4.53 Gef. C 73.50 H 6.08 N 4.23

Kupferchelate: Schmp. 240–241° (Zers.) aus viel Dioxan, grau-grün.

$\text{CuC}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ (680.3) Ber. C 67.10 H 5.33 N 4.12 Gef. C 67.44 H 5.53 N 4.08

c) *5.7-Dioxo-7-phenyl-heptansäure-methylamid* (**3e**): Rohausb. 14.7 g, Schmp. 89–91° (trübe). Umlösen aus Benzol ergab 13.0 g (53%) Blättchen vom Schmp. 95–96°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (247.3) Ber. C 68.00 H 6.93 N 5.66 Gef. C 68.12 H 7.03 N 5.63

Kupferchelate: Schmp. 232° (Zers.) aus viel Methanol, bläulich-grün.

$\text{CuC}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (556.1) Ber. C 60.47 H 5.80 N 5.04 Gef. C 60.21 H 5.71 N 5.27

d) *6.8-Dioxo-8-phenyl-octansäure-methylamid* (**3f**): Rohausb. 19.5 g, Schmp. 100–102°. Aus Benzol/Ligroin 17.3 g (66%) Blättchen vom Schmp. 107°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (261.3) Ber. C 68.94 H 7.33 N 5.36 Gef. C 68.87 H 7.23 N 5.54

Kupferchelate: Schmp. 205–207° (Zers.) aus Dioxan, grünlich-blau.

$\text{CuC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ (584.2) Ber. C 61.68 H 6.21 N 4.80 Gef. C 61.57 H 6.34 N 4.88

3. *Umsetzung von N-Phenyl-glutarimid* (**2b**) mit *3-Methyl-pentanon-(2)* bzw. *Heptanon-(2)*: 0.10 Mol der Ketone wurden, wie unter 2. beschrieben, mit 0.10 Mol **2b** acyliert. Die gelben Reaktionsgemische waren homogen. Die Neutralisation der wäbr.-alkalischen Lösungen mit Essigsäure lieferte aber keine Festprodukte, sondern nur Öle, aus denen die β -Dicarbonylverbindungen über die Kupferchelate in reiner Form gewonnen wurden.

a) *5.7-Dioxo-8-methyl-decansäure-anilid* (**3c**): Das ölige Rohprodukt (s. o.) wurde in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung hinterließ beim Abdampfen 23.7 g eines gelblich-grünen, zähen Öls, das in 70 ccm Methanol gelöst und unter kräftigem Umschwenken mit 10 g krist. *Kupfer(II)-acetat* in 85 ccm heißem Wasser versetzt wurde. Das zunächst ölige *Kupferchelate* erstarrte nach Stehenlassen über Nacht. Aus Äthanol 15.3 g blaugrüne Kristalle vom Schmp. 155–156°, Ausb. 48%, bez. auf eingesetztes Keton.

$\text{CuC}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$ (640.3) Ber. C 63.78 H 6.93 N 4.38 Gef. C 63.52 H 7.01 N 4.68

Zersetzung des Kupferchelates: 7.5 g des obigen *Chelates* wurden in 120 ccm Methylenchlorid gelöst und mit 25 ccm 5proz. *Schwefelsäure* geschüttelt. Dabei bildete sich augenblicklich unter Blaufärbung der Schwefelsäurephase eine farblose Methylenchloridlösung, die abgetrennt, mit Wasser neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft wurde. Es blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit zu wachsartigen, analysenreinen Kristallen vom Schmp. 35–37° erstarrte. Ausb. an **3c** quantitativ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (289.4) Ber. C 70.56 H 8.01 N 4.84

Gef. C 70.40 H 7.90 N 5.09 Mol.-Gew. 288 (osmometr. in Aceton)

b) *5.7-Dioxo-dodecansäure-anilid* (**3d**): Das ölige Reaktionsprodukt (s. o.) wurde in Äther aufgenommen. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 23.5 g einer bräunlichen, halbfesten Masse, die wie bei **3c** mit *Kupfer(II)-acetat* umgesetzt wurde. Das *Kupferchelate* fiel sofort kristallin an; aus Dioxan/Äthanol 16.6 g (50%, bez. auf eingesetztes Keton) mit Schmp. 210–211°.

$\text{CuC}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ (668.3) Ber. C 64.70 H 7.24 N 4.19 Gef. C 64.75 H 7.17 N 4.03

Zersetzung des Kupferchelates: 10.75 g des umkristallisierten *Kupferchelates* wurden in 150 ccm Methylenchlorid suspendiert und mit 35 ccm 5proz. *Schwefelsäure* 20 Min. geschüttelt. Die mit Wasser neutralgewaschene und getrocknete organische Schicht hinterließ beim Eindampfen analysenreines **3d** vom Schmp. 61–62° in quantitativer Ausb.

$C_{18}H_{25}NO_3$ (303.4) Ber. C 71.26 H 8.31 N 4.62 Gef. C 71.44 H 8.31 N 4.91

4. *Umsetzung von Acetophenon mit den N-Alkanoyl-pyrrolidonen-(2) 4a und 4b:* 70 mMol *Acetophenon* und 70 mMol **4a** bzw. **4b** wurden umgesetzt und aufgearbeitet, wie unter 1. angegeben.

a) *Mit N-Acetyl-pyrrolidon-(2) (4a):* Der nach Entfernen des Äthers erhaltene Rückstand lieferte bei der Vakuumdestillation 0.76 g (9%) unverändertes *Acetophenon*, 9.05 g (80%) *Benzoylacetone* (**6a**) vom Sdp.₁₄ 135–139°, Schmp. und Misch-Schmp. 58–59°, und 1.42 g schwarzbraunes, zähflüssiges Öl als Rückstand.

Die Lösung des Destillationsrückstands in Äther wurde mit verd. Natronlauge geschüttelt. Beim Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Essigsäure fielen 0.28 g (2%) *6-Acetamino-1-phenyl-hexandion-(1.3)* (**5a**) aus, Schmp. 89° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{14}H_{17}NO_3$ (247.3) Ber. C 68.00 H 6.93 N 5.66 Gef. C 67.90 H 7.18 N 5.75

b) *Mit N-Propionyl-pyrrolidon-(2) (4b):* Die Destillation des Ätherrückstands i. Vak. ergab 1.24 g (15%) unumgesetztes *Acetophenon*, 10.10 g (82%) *ω-Propionyl-acetophenon* (**6b**) und 1.18 g hellbraunen, festen Rückstand. **6b** wurde über das *Kupferchelate* charakterisiert: blaugrüne Kristalle aus Äthanol, Schmp. 154.5° (Lit.¹⁵⁾: 153–154°).

Zweimaliges Umlösen des Destillationsrückstands aus Äther erbrachte 0.38 g (2%) *6-Propionylamino-1-phenyl-hexandion-(1.3)* (**5b**) in perlmuttglänzenden, bei 76–77° schmelzenden Blättchen.

$C_{15}H_{19}NO_3$ (261.3) Ber. C 68.94 H 7.33 N 5.36 Gef. C 69.20 H 7.42 N 5.60

5. *6-Benzamino-1-phenyl-hexandion-(1.3) (5c):* 12.0 g (0.10 Mol) *Acetophenon* und 18.9 g (0.10 Mol) *N-Benzoyl-pyrrolidon-(2)* (**4c**) in 100 ccm absol. Dioxan wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 Stde. unter Rühren zu einer Suspension von 0.20 Mol *Natriumhydrid* in 100 ccm absol. Dioxan getropft. Danach wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung 2 Stdn. bei 40° nachgerührt und entsprechend 2. weiterverfahren. Das mit Essigsäure ausgefällte Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 11.1 g (36%) **5c** mit Schmp. 87–88°.

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.19 N 4.53 Gef. C 73.71 H 6.17 N 4.50

Kupferchelate: Schmp. 207–208° (aus Dioxan), graugrün.

$CuC_{38}H_{36}N_2O_6$ (680.3) Ber. C 67.10 H 5.33 N 4.12 Gef. C 66.99 H 5.48 N 4.31

Die beim Umkristallisieren von **5c** erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft. Umlösen des Rückstands aus wenig Methanol (Kühlen auf 0°) lieferte 8.5 g (38%) *Dibenzoylmethan* (**6c**) vom Schmp. 76–78°, das durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich identifiziert wurde.

6. *7-Benzamino-1-phenyl-heptandion-(1.3) (5d):* Zu 0.20 Mol *Natriumhydrid* in 50 ccm absol. Dioxan wurden unter Rühren im Verlauf 1 Stde. bei 40° eine Lösung von 12.0 g (0.10 Mol) *Acetophenon* und 20.3 g (0.10 Mol) *N-Benzoyl-piperidon-(2)* (**4d**) in 150 ccm absol. Dioxan getropft. Es wurde 30 Min. bei 60° nachgerührt und wie unter 2. aufgearbeitet. Zweimalige Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus Tetrachlorkohlenstoff gab 23.9 g (74%) perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 96°.

$C_{20}H_{21}NO_3$ (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33 Gef. C 74.02 H 6.62 N 4.56

¹⁵⁾ G. T. Morgan, H. D. K. Drew und Ch. R. Porter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 333 (1925).

Kupferchelat: Schmp. 182–184° (aus Chloroform), grünlichblau.

$\text{CuC}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ (708.3) Ber. C 67.83 H 5.69 N 3.96 Gef. C 67.90 H 5.74 N 4.03

Aus dem Eindampfrückstand der vereinigten Mutterlaugen von **5d** wurden durch Umkristallisation aus wenig Methanol (Kühlen auf 0°) 3.1 g (14%) **6c** mit Schmp. 76–78° erhalten.

7. *8-Benzamino-1-phenyl-octandion-(1.3)* (**5e**): Zu einer Suspension von 0.20 g *Natriumhydrid* in 100 ccm absol. Dioxan wurde unter Rühren in 1 Stde. bei 40° eine Lösung von 12.0 g (0.10 Mol) *Acetophenon* und 21.7 g (0.10 Mol) *N-Benzoyl-ε-caprolactam* (**4e**) in 100 ccm absol. Dioxan getropft. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei 60° weitergerührt. Die Aufarbeitung wie in den beiden vorstehenden Versuchen erbrachte neben 2.1 g (9%) **6c** 24.6 g (73%) **5e**, Schmp. 87–89°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (337.4) Ber. C 74.75 H 6.87 N 4.15 Gef. C 74.81 H 7.06 N 4.30

Kupferchelat: Graugrüne Kristalle vom Schmp. 196–198° (aus Dioxan).

$\text{CuC}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$ (736.4) Ber. C 68.51 H 6.02 N 3.80 Gef. C 68.51 H 6.30 N 3.92

8. *5-[3,5-Dioxo-5-phenyl-pentyl]-pyrrolidon-(2)* (**8**): Die warme Lösung von 12.0 g (0.10 Mol) *Acetophenon* und 13.9 g (0.10 Mol) *1-Aza-bicyclo[3.3.0]octandion-(2.8)* (**7**) in 350 ccm absol. Dioxan wurde bei 95° im Verlauf 1 Stde. unter Rühren zu 0.10 Mol *Natriumhydrid* in 50 ccm absol. Dioxan getropft. Hierauf wurde noch 70 Min. rückfließend nachgerührt, bis kein Wasserstoff mehr entwich. Die Aufarbeitung der bräunlichgelben Suspension in der unter 2. beschriebenen Weise führte zu 11.3 g rohem **8**, Schmp. 121–125°, aus Isopropylalkohol 10.0 g (39%) vom Schmp. 126–127°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40 Gef. C 69.42 H 6.53 N 5.68

Kupferchelat: Bläulichgrüne Kristalle aus Dimethylformamid vom Schmp. 227° (Zers.).

$\text{CuC}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (580.1) Ber. C 62.11 H 5.56 N 4.83 Gef. C 62.01 H 5.59 N 4.86