

Gerhard Jäger

Acylketene, 1

Eine einfache Synthese von 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinonen-(4) und verwandten Heterocyclen

Aus dem Chemisch-Wissenschaftlichen Laboratorium Pflanzenschutz der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld

(Eingegangen am 24. August 1971)

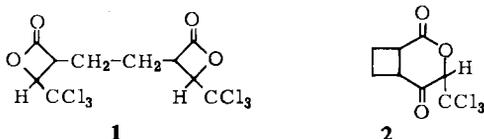
Dehydrochlorierung von Adipinsäuredichloriden **4** in Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen **11** führt zu 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinonen-(4) **6**, wahrscheinlich über die Acylketene **5**. Analog können die Cycloaddukte **13** bzw. **15** aus **4a** und den Azomethinen **12** bzw. Diphenylketen (**14**) erhalten werden. Thermolyse von **6m** liefert die „dimeren Acylketene“ **18** und **20**. Die Verwendung von **6m** als Acylierungsgagens wird beschrieben.

Acylketenes, 1

A Simple Synthesis of 4.5.6.7-Tetrahydrocyclopenta-1.3-dioxin-4-ones and Related Heterocyclic Compounds

Dehydrochlorination of adipic acid dichlorides **4** in the presence of aldehydes or ketones **11** yields 4.5.6.7-tetrahydrocyclopenta-1.3-dioxin-4-ones **6**, probably *via* the acylketenes **5**. By an analogous reaction the cycloadducts **13** and **15** can be obtained from the reaction of **4a** with the azomethines **12** and diphenylketene (**14**), respectively. Thermolysis of **6m** yields the „dimeric acylketenes“ **18** and **20**. The use of **6m** as an acylating agent is described.

Vor einigen Jahren konnten *Borrmann* und *Wegler*¹⁾ zeigen, daß die Bildung substituierter β -Lactone durch Addition der Carbonylgruppe stark polarisierter Aldehyde und Ketone an die C=C-Doppelbindung von „in situ“ aus geeigneten Säurechloriden und starken organischen Basen erzeugten Ketenen bereits unter sehr milden Bedingungen und in Abwesenheit der sonst üblichen Cycloadditionskatalysatoren²⁾ stattfindet. Bei Versuchen, diese Reaktion auch auf die aus Dicarbonsäuredihalogeniden erzeugten Bis-ketene zu übertragen, erhielten die Autoren bei der Behandlung von Adipinsäuredichlorid (**4a**) mit Triäthylamin in Gegenwart von Chloral statt des erwarteten Bis- β -lactons **1** ein 1:1-Addukt der Formel $C_8H_7Cl_3O_3$, für das die Struktur **2** vorgeschlagen wurde.

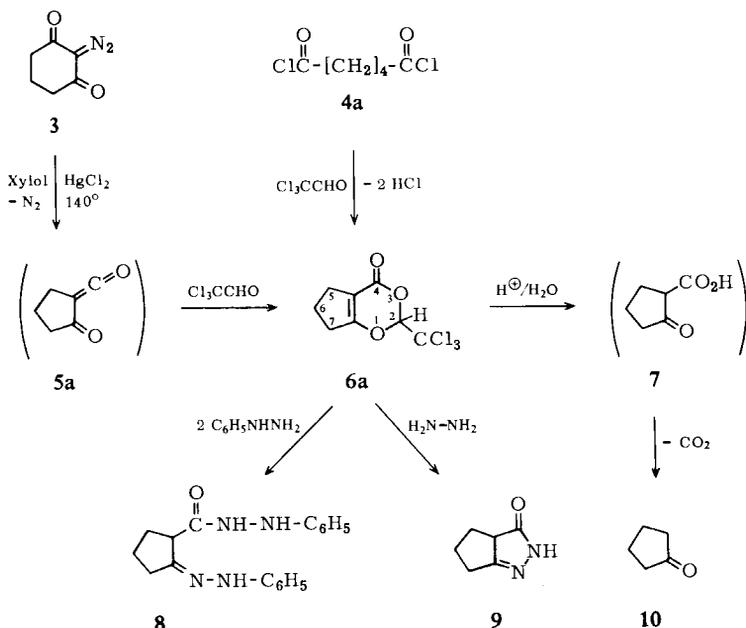


¹⁾ D. Borrmann und R. Wegler, Chem. Ber. 99, 1245 (1966).

²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7/4, S. 165, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Die recht ungewöhnliche Bildung eines carbocyclischen Vierrings bei der Cyclisierung eines Adipinsäure-Abkömmlings war Veranlassung, die vorgeschlagene Konstitution des Adduktes mittels chemischer und spektroskopischer Methoden zu untersuchen.

Nach den Ergebnissen der Hydrazinolyse- und Hydrolyseversuche, die stets zu Derivaten (**8** und **9**) oder Abbauprodukten (**10**) der β -Ketosäure **7** führen, handelt es sich bei dem Addukt um das 2-Trichlormethyl-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinon-(4) (**6a**).



In Übereinstimmung damit stehen die spektroskopischen Befunde. Das 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **6a** in Hexadeuterobenzol zeigt neben dem Singulett für das Proton im Dioxinonring bei τ 4.90 ein 2H-Quintett bei τ 8.73 für die beiden 6-H und zwei 2H-Tripletts bei τ 8.14 und 7.80, die den beiden Wasserstoffpaaren in 5- und 7-Stellung zugeordnet werden können. Weiterhin ist im Carbonylbereich des IR-Spektrums das für 1.3-Dioxinone-(4) charakteristische Bandenpaar^{3,4)} bei 1740 und 1640/cm zu beobachten.

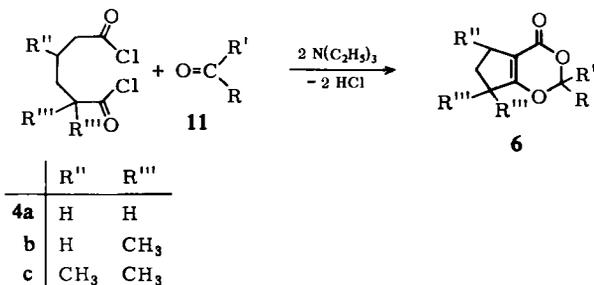
Die endgültige Sicherung der Konstitution von **6a** gelang durch Vergleich mit einem authentischen Präparat, das nach *Stetter* und *Kiehs*⁴⁾ durch Addition von Chloral an das bei der Thermolyse von 2-Diazo-dihydroresorcin (**3**) in Gegenwart von Quecksilberchlorid intermediär gebildete α -Oxoketen **5a** bereitet wurde.

Es wurde nun gefunden, daß neben den α -perhalogenierten Aldehyden und Ketonen, die ja bei der 2+2-Cycloaddition von Carbonylverbindungen an Ketene eine Sonderstellung einnehmen, auch aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde

³⁾ M. F. Carrol und A. R. Bader, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5400 (1953).

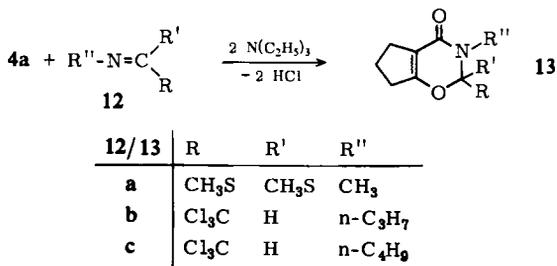
⁴⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 2099 (1965).

sowie Dialkyl- und Arylalkylketone mit Adipinsäuredichloriden **4** in Gegenwart von Triäthylamin die Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinone **6** unter sehr milden Bedingungen in meist präparativ befriedigenden Ausbeuten liefern. Als Dicarbonsäuredihalogene können auch substituierte Adipinsäuredichloride eingesetzt werden, bei denen jedoch mindestens eine der beiden α -Positionen nicht substituiert sein darf.

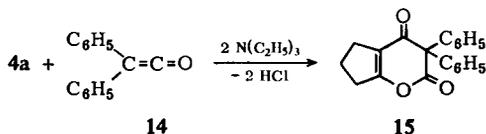


Die Reaktion wird am besten so durchgeführt, daß man die Carbonylverbindung **11** und das Säurechlorid **4** in einem inerten Lösungsmittel – am besten eignen sich dazu Äther oder Tetrachlormethan – vorlegt und die berechnete Menge Triäthylamin unter kräftigem Rühren bei Temperaturen zwischen 20 und 35° zutropft. Zur Erhöhung der Ausbeute arbeitet man zweckmäßigerweise mit einem einmolaren Überschuß an **11**. Die auf diese Weise synthetisierten Verbindungen **6** sind in Tab. 1, S. 143, zusammengestellt.

Auf analogem Weg konnten aus **4a** und dem Imidodithiokohlensäureester **12a** bzw. den Azomethinen **12b** und **c** die Hexahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazinone-(4) **13a** – **c** hergestellt werden.



Auch Diphenylketen (**14**) liefert unter gleichen Bedingungen mit **4a** das Addukt **15**, das bereits von *Stetter*⁵⁾ aus **3** und **14** synthetisiert wurde.

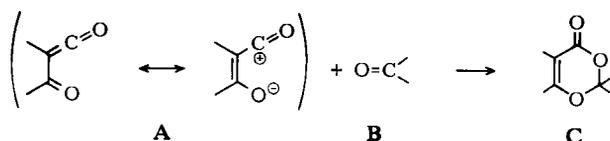


⁵⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181 (1965).

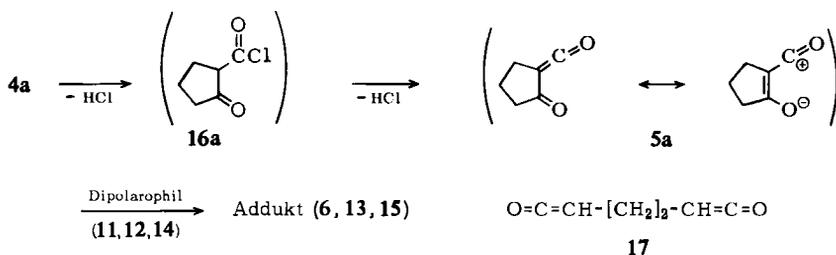
Reaktionsverlauf

Auch bei der hier beschriebenen einfachen Herstellungsweise der Addukte **6**, **13** und **15** aus **4a** ist — wie bei der thermischen Zersetzung von **3** — das intermediäre Auftreten des Acylketens **5** anzunehmen, das als 1.4-Dipol fungiert, und an das sich dann die additionsfähige Gruppe des eingesetzten Dipolarophils (Carbonylverbindung, Azomethin, Diphenylketen) addiert.

Für Additionsreaktionen dieses Typs von Acylketenen (A) mit Carbonylverbindungen (B), die zu 1.3-Dioxinon-(4)-Derivaten (C) führen, sind aus der Literatur bereits Beispiele bekannt. Als Vorstufen der nicht isolierbaren Acylketene A wurden dabei Diketen³⁾, Ketipinsäuredichlorid⁶⁾, Salicylsäurechlorid⁷⁾ und Malonsäuredichlorid⁸⁾ verwendet.



Offenbar cyclisiert **4a** in Gegenwart der Base zunächst nach Art einer Dieckmann-Kondensation zum β -Ketosäurechlorid **16a**. Weitere Dehydrohalogenierung liefert dann das hochreaktive Acylketen **5a**, das sich durch 1.4-Addition an die eingesetzten dipolarophilen Komponenten unter Ausbildung der entsprechenden Heterocyclen stabilisiert.



Das Bis-keten **17**, das ohne vorherige Cyclisierung durch zweimalige Dehydrochlorierung aus **4a** entstehen könnte, wird unter den Reaktionsbedingungen offenbar nur in untergeordnetem Maße gebildet. Beweisend hierfür sind die glatt verlaufenden Reaktionen der Carbonylverbindungen **11** mit den 2.2-disubstituierten Adipinsäuredichloriden **4b** und **c**, bei denen die Bildung eines solchen Bis-ketens nicht mehr möglich ist.

Eigenschaften der 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinone-(4) (**6**)

Von einigen Ausnahmen abgesehen (vgl. Tab. 1), sind die farblosen kristallinen Verbindungen **6** unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mehrere Monate haltbar.

Im Gegensatz zu den relativ thermostabilen 2-aryl-substituierten Verbindungen **6** zerfallen die entsprechenden 2-alkyl- und 2.2-dialkyl-substituierten Dioxinone **6** oberhalb 120° in ihre Ausgangskomponenten — Carbonylverbindung **11** und Acylketen **5**.

⁶⁾ H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **69**, 507 (1957).

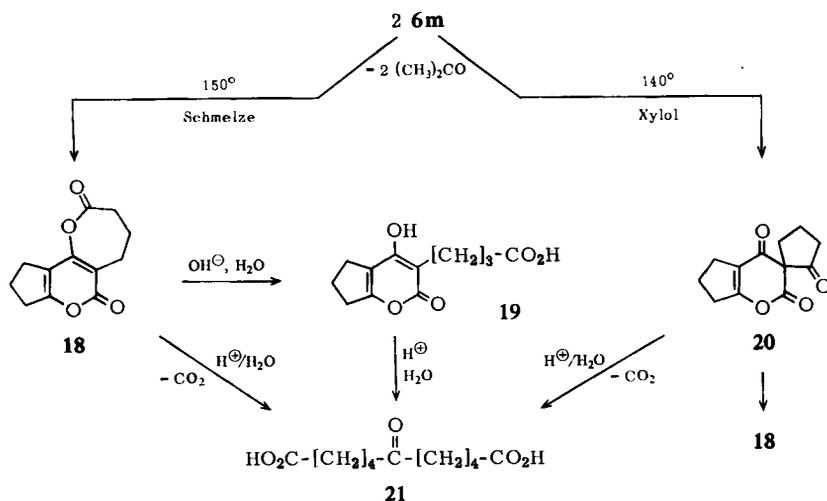
⁷⁾ E. Ziegler und H. D. Hanus, *Mh. Chem.* **95**, 1053 (1964).

⁸⁾ S. J. Davies und J. A. Elvidge, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4109.

Die leicht erfolgende thermische Spaltung dieser Dioxinone darf als Grund dafür angesehen werden, daß nach der Diazodiketon-Methode⁴⁾ — die Temperaturen von 140° erfordert — die thermolabilen Dioxinone **6** nicht hergestellt werden können.

In Abwesenheit von geeigneten Cycloadditionspartnern⁹⁾ oder acylierbaren Verbindungen stabilisieren sich die Acylketene **5** durch Dimerisation.

Erhitzt man z. B. **6m** auf 150° und destilliert das bei der Thermolyse gebildete Aceton kontinuierlich ab, so kann das Lacton **18** in Ausbeuten von 50% erhalten werden. Diese schon lange bekannte, aber bisher in präparativem Maßstab — durch Einwirkung tertiärer organischer Basen auf **4a** (Ausb. < 5%)^{10, 11, 12)} — nur schwer zugängliche Verbindung läßt sich auf diese Weise bequem herstellen.



Führt man die thermische Zersetzung von **6m** nicht in der Schmelze, sondern in Xylol bei hoher Verdünnung durch, so erhält man ein weiteres, erstmals von *Stetter* und *Kiehs*⁵⁾ beschriebenes Dimeres **20** (Cycloaddukt aus 2 Molekülen **5a**), das durch Erhitzen auf 170–180° — in allerdings geringer Ausbeute — in **18** übergeführt werden konnte.

Die Konstitution der Dimeren **18** und **20** wurde durch Vergleich mit authentischen Präparaten sowie durch hydrolytischen Abbau zu **19** bzw. **21** gesichert^{5, 12)}.

Thermolyse von **6m** in Gegenwart von Diphenylketen (**14**) liefert in nahezu quantitativer Ausbeute das Cycloaddukt **15**⁹⁾.

Als „stabilisierte Acylketene“ können die thermolabilen Verbindungen **6** auch als Acylierungsgentien eingesetzt werden.

So erhält man z. B. beim Erwärmen von **6m** mit Anilinen **22** leicht trennbare Gemische aus β -Ketocarbonsäureaniliden **23** und den entsprechenden β -Arylimino-

⁹⁾ Über Cycloadditionen einer Reihe von Dipolarophilen mit den durch Thermolyse geeigneter Verbindungen **6** in situ erzeugten Acylketenen **5** wird demnächst berichtet.

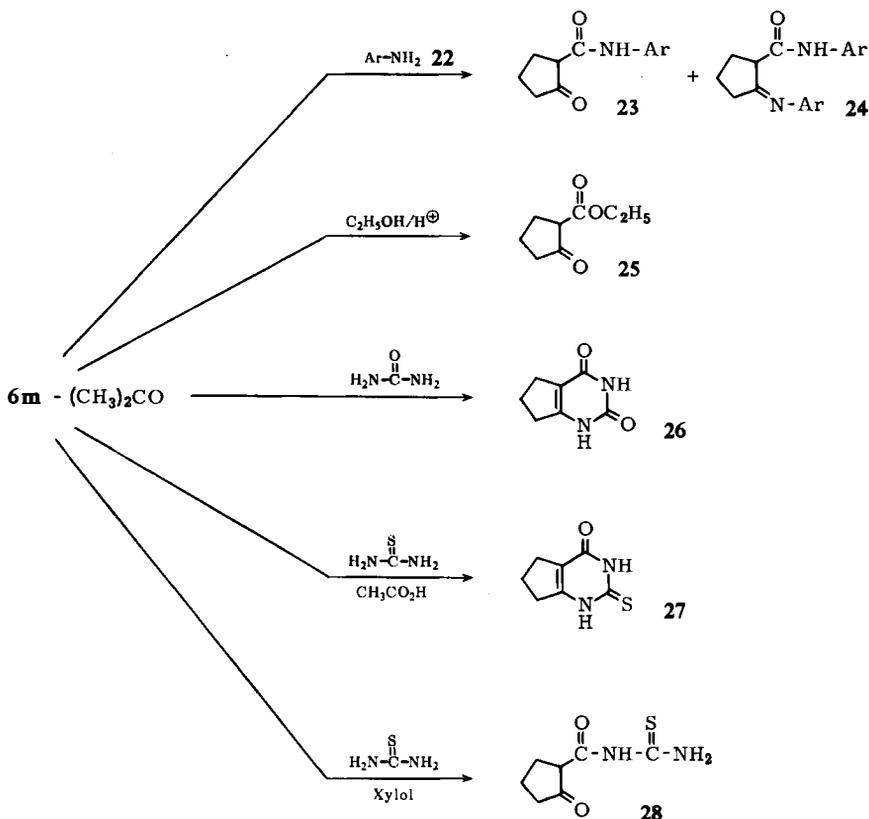
¹⁰⁾ *H. Staudinger*, Die Ketene, S. 19, F. Enke Verlag, Stuttgart 1912.

¹¹⁾ *E. Wedekind, M. Miller* und *C. Weinand*, J. prakt. Chem. [2] **109**, 161 (1925).

¹²⁾ *J. E. Baldwin*, J. org. Chemistry **28**, 3112 (1963).

carbonsäureaniliden **24** (vgl. Tab. 2 und 3). Harnstoff liefert beim Schmelzen mit **6m** 5.6-Trimethylen-uracil (**26**); das entsprechende Thiouracil **27** fällt in hoher Ausbeute beim Erhitzen von Thioharnstoff mit **6m** in Eisessig an. In siedendem Xylol entsteht zunächst der *N*-acylierte Thioharnstoff **28**, der bei 180° zu **27** cyclisiert.

Beim Erwärmen von **6m** in Äthanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure wird der β -Ketoester **25** erhalten.

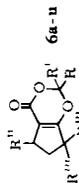


Beschreibung der Versuche

A. Darstellung der 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinone-(4) (**6a-t**)

1) *Allgemeine Vorschrift:* Zur Lösung von 0.2 Mol des Adipinsäurechlorids **4** und 0.4 Mol Carbonylverbindung **11** in 400–600 ccm trockenem Äther werden 40.4 g (0.4 Mol) Triäthylamin unter Feuchtigkeitsausschluß so zugetropft, daß der Äther gerade am Sieden bleibt. Nach Beendigung der Amin-Zugabe wird noch 30–40 Min. bei 35° gehalten, auf Raumtemp. gekühlt und vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid abgesaugt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus den in Tab. 1 aufgeführten Lösungsmitteln unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Die flüssig anfallenden

Tab. 1. Dargestellte 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinone-(4)



6	4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinon-(4)	R	R'	R''	R'''	Schmp. a)	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H O
a	2-Trichlormethyl-	C ₃ Cl	H	H	H	134–136° (Eg) (Lit. d): 138° Lit. e): 129.5–131°	56	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃ (257.5)	Ber. 37.3 2.7 – b) Gef. 37.7 2.1 –
b	2-Tribrommethyl-	Br ₃ C	H	H	H	97° (Eg)	21	C ₉ H ₇ Br ₃ O ₃ (390.9)	Ber. 24.6 1.8 – Gef. 24.2 1.8 –
c	2-Phenyl-	C ₆ H ₅	H	H	H	102–103° (Eg)	71	C ₁₁ H ₉ O ₃ (216.2)	Ber. 72.2 5.6 22.7 Gef. 72.4 5.6 22.9
d	2- <i>o</i> -Tolyl-	<i>o</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H	H	H	87–88° (Eg)	61.5	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ (230.3)	Ber. 73.0 6.1 20.9 Gef. 73.6 6.4 20.9
e	2- <i>p</i> -Tolyl-	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H	H	H	92–93° (Eg)	59	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ (230.3)	Ber. 73.3 6.4 20.5 Gef. 73.3 6.4 20.5
f	2-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	110–111° (Ä) (Lit. d): 105°	71.5	C ₁₄ H ₁₃ O ₄ (246.3)	Ber. 68.3 5.7 26.0 Gef. 68.3 5.9 25.7
g	2-[<i>o</i> -Chlor-phenyl]-	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	129–130° (Eg) (Lit. d): 103°	40	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₃ (250.7)	Ber. 62.3 4.4 19.2 Gef. 62.3 4.4 19.2
h	2-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	116–118° (Eg)	65	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₃ (250.7)	Ber. 61.9 4.6 18.9 Gef. 62.2 4.4 –
i	2-[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	H	H	H	105–107° (Ä)	33 e)	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅ (261.2)	Ber. 59.8 4.3 e) Gef. 59.7 4.4 –
j	2-Styryl-	C ₆ H ₄ -CH=CH	H	H	H	38° (Ä)	53.5	C ₁₅ H ₁₃ O ₃ (242.3)	Ber. 74.4 5.8 19.8 Gef. 74.2 6.2 19.6
k	2-[Furyl-(2)]-	Furyl-(2)	H	H	H	– e)	54	C ₁₁ H ₉ O ₄ (206.2)	Ber. 64.1 4.9 31.0 Gef. 64.3 5.2 30.2
l	2-Äthyl-	C ₂ H ₅	H	H	H	93–95°	88.5	C ₉ H ₉ O ₃ (168.2)	Ber. 64.3 7.2 – Gef. 64.6 7.4 –
m	2,2-Dimethyl-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	– e)	71.5	C ₉ H ₁₂ O ₃ (168.2)	Ber. 64.3 7.2 28.5 Gef. 64.4 7.0 28.7
n	2-Methyl-2-äthyl-	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	40–41° (P) (Lit. d): 42°	51.5	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.2)	Ber. 65.9 7.8 – Gef. 65.5 7.7 –
o	2-Methyl-2-phenyl-	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	85–86° (Ä)	9	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ (230.3)	Ber. 73.0 6.1 – Gef. 73.3 6.1 –
p	2,2-Pentamethylen-	–[CH ₂] ₅ –	H	H	H	64–65° (Ä)	71	C ₁₂ H ₁₆ O ₃ (208.3)	Ber. 69.2 7.7 – Gef. 69.5 7.6 –
q	2,2,7,7-Tetramethyl-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	85–86° (Ä)	85.5	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.2)	Ber. 67.3 8.2 – Gef. 67.6 8.3 –
r	7,7-Dimethyl-2-phenyl-	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	– e)	56	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.3)	Ber. 73.8 6.6 – Gef. 73.3 6.7 –
s	2,2,5,7,7-Pentamethyl-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	72–73° (Ä)	85	C ₁₂ H ₁₆ O ₃ (210.3)	Ber. 68.6 8.6 – Gef. 68.4 8.5 –
t	5,7,7-Trimethyl-2-phenyl-	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	s. 144	60	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ (258.2)	Ber. 74.4 7.0 – Gef. 74.8 7.0 –
u	2-[Pyridyl-(4)]-	Pyridyl-(4)	H	H	H				

a) Eg = Essigester, Ä = Äther, Al = Äthanol, P = Petroläther. – b) Ber. Cl 41.0. – c) Adipinsäuredichlorid/*p*-Nitro-benzaldehyd = 1.1.
d) Ber. N 5.4, Gef. N 5.9. – e) Schwach gelbe Flüssigkeiten, die nicht ohne Zersetzung destilliert werden können.

Dioxinone 6 werden erneut in 200–300 ccm Äther aufgenommen und die Lösungen in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt. Nach Filtrieren wird unter vermindertem Druck eingedampft, Reste des Lösungsmittels werden bei 50°/0.1 Torr entfernt.

2) 2-[*Pyridyl*-(4)]-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinon-(4) (**6u**): Zur Lösung von 36.6 g (0.2 Mol) *Adipinsäuredichlorid* (**4a**) in 400 ccm trockenem Äther werden unter Rühren 21.4 g (0.2 Mol) *Pyridin-carbaldehyd*-(4) und 40.4 g (0.4 Mol) *Triäthylamin* in 150 ccm Äther getropft. Es wird noch 30 Min. bei 35° gehalten, gekühlt, filtriert und eingedampft. Schmp. 106–107° (Essigester); Ausb. 19.6 g (45%).

$C_{12}H_{11}NO_3$ (217.2) Ber. C 66.4 H 5.1 N 6.5 Gef. C 66.2 H 5.4 N 6.5

B. *Reaktionen der 4.5.6.7-Tetrahydro-cyclopenta-1.3-dioxinone*-(4) **6a** und **m**

1) *Hydrolyse von 6a*: 5.15 g (20 mMol) **6a** werden mit 50 ccm 20proz. *Perchlorsäure* so lange erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Das entstehende *Kohlendioxid* wird dabei fortlaufend mit Stickstoff in zwei nachgeschaltete, mit *Barytwasser* beschickte Absorptionsgefäße gespült. Nach Beendigung der Reaktion wird das *Bariumcarbonat* abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 3.56 g (90.0%).

Aus der perchlorsauren Lösung wird das entstandene *Cyclopentanon* mit Wasserdampf in eine mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 20proz. *Perchlorsäure* gefüllte Vorlage übergetrieben. Nach 3stdg. Stehenlassen wird das *Cyclopentanon*-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet. Schmp. 142° (Äthanol); Ausb. 5.10 g (96.5%).

2) *Hydrazinolyse von 6a*

a) 4.5-Trimethylen-pyrazolon-(3) (**9**): Zu einer Suspension von 12.9 g (50 mMol) **6a** in 300 ccm Äthanol werden unter Außenkühlung bei 20° 61 ccm *Hydrazinhydrat* getropft. Man hält noch 1 Stde. bei 20° und erhitzt anschließend noch 14 Stdn. zum Sieden. Nach Einengen wird der Rückstand aus Wasser umgelöst, Schmp. 280° (Zers.) (Lit.¹³): 270–275°, Ausb. 3.3 g (51.5%).

b) 2-Phenylhydrazono-cyclopentan-carbonsäure-(1)-phenylhydrazid (**8**): Eine warme Lösung von 12.9 g (50 mMol) **6a** in 100 ccm Äthanol wird mit 21.6 g (0.2 Mol) *Phenylhydrazin* versetzt, kurz zum Sieden erhitzt und 14 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Schmp. 183–185° (Acetonitril); Ausb. 14.4 g (93%).

$C_{18}H_{20}N_4O$ (308.4) Ber. C 70.1 H 6.5 N 18.2 O 5.2 Gef. C 70.3 H 6.4 N 18.4 O 5.4

3) *Thermolyse von 6m*

a) 2.4.2'-Trioxo-2.3.4.5.6.7-hexahydro-spiro-[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (**20**): Eine Lösung von 33.6 g (0.2 Mol) **6m** in 100 ccm Xylol wird im Laufe von 3 Stdn. in 400 ccm siedendes Xylol getropft. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der ölige Rückstand in wenig Äther aufgenommen. Nach Behandlung mit Aktivkohle wird auf –60° gekühlt. Schmp. 84–85° (Äther) (Lit.⁹): 87.5–88.5°, Ausb. 4.9 g (11%).

IR (KBr): ν_{CO} 1745 und 1788/cm.

b) 2.3.4.5.6.8.9.10-Octahydro-cyclopenta[5.6]pyrano[4.3-b]oxepindion-(2.6) (**18**)

α) *Aus 6m*: In einer einfachen Destillationsapparatur erhitzt man 74.5 g (0.444 Mol) **6m** 1 Stde. auf 140–150°. Das gebildete *Aceton* wird dabei kontinuierlich abdestilliert. Den Rückstand rührt man noch heiß in 400 ccm Essigester ein und kühlt die erhaltene Lösung auf –10° ab. Schmp. 145–146° (Essigester) (Lit.¹¹): 141–142°; Lit.¹²): 142–144°; Ausb. 25.5 g (52.4%).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.4 H 5.5 O 29.1 Gef. C 65.0 H 5.7 O 29.2

¹³) W. Dieckmann, Liebigs Ann. Chem. **317**, 27 (1901).

β) *Aus 4a*: Zu einer Lösung von 36.6 g (0.2 Mol) **4a** in 250 ccm trockenem Äther tropft man bei 30–35° 40.4 g (0.4 Mol) *Triäthylamin*. Danach wird noch 1/4 Stde. bei 35° gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Schmp. 145–146° (Essigester); Ausb. 0.65 g (3%).

γ) *Aus 20*: 6.6 g (30 mMol) **20** werden 1/2 Stde. auf 180° erhitzt. Das Thermolyseprodukt wird mehrmals aus Essigester in Gegenwart von Aktivkohle umgelöst. Schmp. 145–146°; Ausb. 0.75 g (11%).

c) *3-[3-Carboxy-propyl]-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[b]pyrindion-(2.4)* (**19**): Nach l. c.¹²⁾ durch 1stdg. Erwärmen von 22.0 g (0.1 Mol) **18** mit 300 ccm 5proz. *Natronlauge* auf 80–85°. Schmp. 171–172° (Wasser) (Lit.¹²⁾: 169.5–171°; Ausb. 20.3 g (85%).

IR (KBr): νCO 1630 und 1705/cm.

d) *Nonanon-(5)-dicarbonsäure-(1.9)* (**21**)

α) 2.2 g (10 mMol) **18** werden 3 Stdn. mit 15 ccm konz. *Salzsäure* zum Sieden erhitzt. Schmp. 112° (Wasser) (Lit.⁵⁾: 110–111.5°; Ausb. 2.0 g (87%).

β) Analog α) aus 2.4 g (10 mMol) **19** und 15 ccm konz. *Salzsäure*. Schmp. 111–112° (Wasser); Ausb. 2.1 g (91%).

γ) Nach l. c.⁵⁾ aus 2.2 g (10 mMol) **20**. Schmp. 111–112°; Ausb. 2.0 g (87%).

4) *Aminolyse von 6m*

Methode A: Ein inniges Gemisch aus 50.4 g (0.3 Mol) **6m** und 0.3 Mol des *Anilins 22* wird 30 Min. auf 140° erhitzt. Das entstehende *Aceton* wird dabei kontinuierlich abdestilliert. Den Rückstand verrührt man mit 400–500 ccm 1*n* NaOH, saugt von den alkalionlöslichen *Anilen 24* (vgl. Tab. 3) ab, wäscht mit Wasser nach und füllt die *Anilide 23* (vgl. Tab. 2) durch Ansäuern des Filtrats mit 2*n* HCl.

Methode B: Je 0.3 Mol **6m** und *Anilin 22* werden in 150–200 ccm Xylol gelöst und 20 bis 30 Min. auf 140° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird wie bei Methode A aufgearbeitet.

Die *2.4-Dinitro-phenylhydrazone* der *Anilide 23* wurden nach l. c.¹⁴⁾ hergestellt.

Die *Oxime* der *Anilide 23* wurden auf folgendem Wege bereitet: Zu 31.3 g (0.45 Mol) *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 200 ccm Äthanol werden zunächst 45.5 g (0.45 Mol) *Triäthylamin* und danach 15 ccm *Eisessig* gegeben. Anschließend setzt man 0.15 Mol **23** zu, rührt 4–6 Stdn. bei Raumtemp., erhitzt noch 15 Min. zum Sieden und engt ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gründlich gewaschen und die organische Phase nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft.

5) *Alkoholyse von 6m*

2-Oxo-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (25): 50.5 g (0.3 Mol) **6m** werden in 300 ccm Äthanol nach Zusatz von 3 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Sdp.₁₂ 105–106°; Ausb. 40.0 g (85%).

6) *5.6-Trimethylen-uracil (26)*: Ein inniges Gemisch aus 16.8 g (0.1 Mol) **6m** und 30.3 g (0.5 Mol) *Harnstoff* wird 30 Min. auf 140–150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird durch mehrmaliges Verreiben mit Wasser nicht umgesetzter Harnstoff herausgelöst und der wasserunlösliche Rückstand i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Schmp. >300° (Wasser); Ausb. 10.0 g (66%); identisch mit einem authentischen Präparat¹⁷⁾.

C₇H₈N₂O₂ (152.2) Ber. C 55.3 H 5.3 N 18.4 Gef. C 55.0 H 5.3 N 18.6

¹⁴⁾ Organikum, 3. Aufl., S. 356, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

Tab. 2. Dargestellte 2-Oxo-cyclopentan-

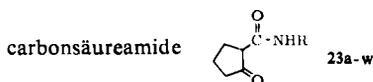
23	-2-oxo-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid	R	Schmp. ^{a)}	Ausb. % A B	
a	<i>N</i> -Phenyl-	C ₆ H ₅	100–101° (Eg) (Lit. ¹⁵⁾ : 103°)	—	49.5
b	<i>N</i> - <i>o</i> -Tolyl-	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	85–86° (Eg) (Lit. ¹⁵⁾ : 89°)	—	41.5
c	<i>N</i> - <i>m</i> -Tolyl-	3-H ₃ C-C ₆ H ₄	97–98° (Eg) (Lit. ¹⁵⁾ : 99,5°)	53	—
d	<i>N</i> - <i>p</i> -Tolyl-	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	129–130° (M) (Lit. ¹⁵⁾ : 131,5–132°; Lit. ¹⁶⁾ : 118–119°)	30	—
e	<i>N</i> -[2-Isopropyl-phenyl]-	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄	108–109° (Eg/P)	—	70
f	<i>N</i> -[2,6-Dimethyl-phenyl]-	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	167–168° (Eg/P)	—	87
g	<i>N</i> -[2,6-Diisopropyl-phenyl]-	2,6-[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₃	216–217° (Al)	—	75.5
h	<i>N</i> -[4-Methoxy-phenyl]-	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	135–136° (Eg) (Lit. ¹⁶⁾ : 136–137°)	—	44
i	<i>N</i> -[4-Äthoxy-phenyl]-	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	124–125,5° (Al)	—	61.5
j	<i>N</i> -[2-Chlor-phenyl]-	2-Cl-C ₆ H ₄	51° (Ä) (Lit. ¹⁵⁾ : 50°)	37	—
k	<i>N</i> -[3-Chlor-phenyl]-	3-Cl-C ₆ H ₄	97–98° (Eg/P) (Lit. ¹⁵⁾ : 100°)	—	43
l	<i>N</i> -[4-Chlor-phenyl]-	4-Cl-C ₆ H ₄	118–119° (L) (Lit. ¹⁵⁾ : 119°; Lit. ¹⁶⁾ : 115°)	—	57.5
m	<i>N</i> -[2,3-Dichlor-phenyl]-	2,3-Cl ₂ C ₆ H ₃	117° (L)	3	19.5
n	<i>N</i> -[2,4-Dichlor-phenyl]-	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	158–159° (Eg) (Lit. ¹⁵⁾ : 159–159,5°; Lit. ¹⁶⁾ : 156°)	26	—
o	<i>N</i> -[2,5-Dichlor-phenyl]-	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	97–98° (Eg) (Lit. ¹⁶⁾ : 104°)	—	59.5
p	<i>N</i> -[3,4-Dichlor-phenyl]-	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	101–102° (Ä)	—	27
q	<i>N</i> -[2,4,5-Trichlor-phenyl]-	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	149–150° (Eg)	50	30
r	<i>N</i> -[2-Chlor-5-trifluormethyl-phenyl]-	2-Cl-5-F ₃ C-C ₆ H ₃	79–80° (L)	63	73
s	<i>N</i> -[4-Chlor-2-trifluormethyl-phenyl]-	4-Cl-2-F ₃ C-C ₆ H ₃	68–69° (Ä)	36	80.5
t	<i>N</i> -[3,5-Bis-trifluormethyl-phenyl]-	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	114–115° (L)	18.5	—
u	<i>N</i> -[2-Chlor-4-nitro-phenyl]-	2-Cl-4-O ₂ N-C ₆ H ₃	152–153° (Bzl./P)	—	87.5
v	<i>N</i> -[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-	4-O ₂ N-2-H ₃ C-C ₆ H ₃	147–148° (Eg/P)	—	25
w	<i>N</i> -[Pyridyl-(2)]-	Pyridyl-(2)	91–92° (IPA)	48	—

a) Al = Äthanol, Eg = Essigester, M = Methanol, P = Petroläther, Ä = Äther, L = Ligroin, Bzl = Benzol, IPA = Isopropylalkohol, 2,4-DNPH = 2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

15) R. J. Brown, F. W. S. Carver und B. L. Hoffingsworth, J. chem. Soc. [London] 1961, 4295.

16) H. C. Barany und M. Pianka, J. chem. Soc. [London] 1947, 1420.

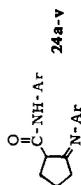
17) L. O. Ross, L. Goodman und B. R. Baker, J. Amer. chem. Soc. 81, 3108 (1959).



Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Derivate ^{a)} von 23	Schmp. ^{a)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
	C	H	N				C	H	N
C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ (203.2)	Ber. 70.9 Gef. 71.0	6.5 6.4	6.9 7.0	Oxim	143–144° (Eg/P)	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3)	Ber. 66.0 Gef. 66.3	6.5 6.2	12.8 12.7
C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ (217.3)	Ber. 71.9 Gef. 71.7	7.0 6.8	6.5 6.6	Oxim	130–131° (Eg/P)	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3)	Ber. 67.2 Gef. 67.5	6.9 7.0	12.1 12.4
C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ (217.3)	Ber. 71.9 Gef. 72.0	7.0 6.9	6.5 6.5	2,4-DNPH	174–176°	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ (397.4)	Ber. 57.4 Gef. 57.2	4.8 4.9	17.6 17.8
C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ (217.3)	Ber. 71.9 Gef. 72.1	7.0 6.7	6.5 6.5	2,4-DNPH	200–201°	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ (397.4)	Ber. 57.4 Gef. 57.0	4.8 4.9	17.6 17.8
C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ (245.3)	Ber. 73.5 Gef. 73.3	7.8 7.7	5.7 5.8	Oxim	135–136° (Eg/P)	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ (260.3)	Ber. 69.2 Gef. 69.0	7.7 7.4	10.8 10.7
C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ (231.3)	Ber. 72.7 Gef. 72.7	7.4 7.3	6.1 5.8	Oxim	173–174° (Al/P)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3)	Ber. 68.3 Gef. 68.4	7.3 6.9	11.4 11.5
C ₁₈ H ₂₅ NO ₂ (287.4)	Ber. 75.2 Gef. 74.9	8.8 8.4	4.9 5.1	Oxim	167–169° (Eg/P)	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (302.4)	Ber. 71.5 Gef. 71.6	8.7 8.4	9.3 8.9
C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ (233.3)	Ber. 66.9 Gef. 66.9	6.5 6.8	— —						
C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ (247.3)	Ber. 68.0 Gef. 67.7	6.9 7.0	5.7 5.8	Oxim	143–144° (Eg)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ (262.3)	Ber. 64.1 Gef. 63.9	6.9 7.1	10.7 10.6
C ₁₂ H ₁₂ ClNO ₂ (238.5)	Ber. 60.6 Gef. 60.5	5.1 5.3	5.9 5.7	Oxim	138–139° (Eg/P)	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ (252.7)	Ber. 57.0 Gef. 57.1	5.2 5.4	11.1 11.1
C ₁₂ H ₁₂ ClNO ₂ (238.5)	Ber. 60.6 Gef. 60.6	5.1 5.2	5.9 5.9	Oxim	166–167° (Eg/P)	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ (252.7)	Ber. 57.0 Gef. 57.1	5.2 5.3	11.1 10.9
C ₁₂ H ₁₂ ClNO ₂ (238.5)	Ber. 60.6 Gef. 60.2	5.1 5.3	5.9 5.9	Oxim	179–181° (CH ₃ CN)	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ (252.7)	Ber. 57.0 Gef. 57.2	5.2 5.3	11.1 11.1
C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ (272.2)	Ber. 53.0 Gef. 52.8	4.1 4.1	5.2 5.2	Oxim	166–167° (Eg)	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ (287.2)	Ber. 50.2 Gef. 50.2	4.2 4.3	9.8 9.8
C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ (272.2)	Ber. 53.0 Gef. 53.1	4.1 4.4	5.2 5.3	Oxim	157–158° (M)	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ (287.2)	Ber. 50.2 Gef. 49.9	4.2 4.5	9.8 9.5
C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ (272.2)	Ber. 53.0 Gef. 52.7	4.1 4.3	5.2 5.2	Oxim	142–143.5° (Eg/P)	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ (287.2)	Ber. 50.2 Gef. 50.3	4.2 4.4	9.8 9.8
C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ (306.6)	Ber. 47.0 Gef. 47.1	3.3 3.5	4.6 4.6	Oxim	216–217°	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₂ (321.6)	Ber. 44.8 Gef. 45.0	3.4 3.6	8.7 8.6
C ₁₃ H ₁₁ ClF ₃ NO ₂ (295.7)	Ber. 52.8 Gef. 53.0	3.8 3.9	4.7 4.6	2,4-DNPH	185–186°	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O ₅ (485.8)	Ber. 47.0 Gef. 47.2	3.1 3.5	14.4 14.4
C ₁₃ H ₁₁ ClF ₃ NO ₂ (295.7)	Ber. 52.8 Gef. 53.0	3.8 3.9	4.7 4.6	2,4-DNPH	204–206°	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O ₅ (485.8)	Ber. 47.0 Gef. 47.4	3.1 3.4	14.4 14.4
C ₁₄ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (339.2)	Ber. 49.6 Gef. 50.1	3.3 3.5	4.1 4.3	Oxim	166–168° (Eg/P)	C ₁₄ H ₁₂ F ₆ N ₂ O ₂ (354.3)	Ber. — Gef. —	— —	7.9 8.0
C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (282.7)	Ber. 51.0 Gef. 51.3	3.9 4.2	9.9 9.9	Oxim	160–161° (Eg)	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₂ O ₄ (297.7)	Ber. 48.4 Gef. 48.1	4.1 3.9	14.1 14.1
C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ (262.3)	Ber. 59.5 Gef. 59.5	5.4 5.3	10.7 10.2	Oxim	154–155° (Eg/P)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₄ (277.3)	Ber. 56.3 Gef. 56.5	5.5 5.7	15.2 15.0
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204.2)	Ber. 64.7 Gef. 65.1	5.9 6.1	13.7 13.9						

7) 2-Oxo-N-thiocarbamoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid (28): Zu einer Suspension von 22.8 g (0.3 Mol) Thioharnstoff in 100 ccm siedendem Xylol wird eine Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) 6m in 30 ccm Xylol getropft. Man filtriert noch in der Hitze von nicht umgesetztem Thioharnstoff ab und kühlt das Filtrat. Schmp. 115–116° (Essigester); Ausb. 3.0 g (16.5%).

C₇H₁₀N₂O₂S (186.2) Ber. C 45.1 H 5.4 N 15.0 S 17.2 Gef. C 44.9 H 5.4 N 15.3 S 17.2

Tab. 3. Dargestellte 2-Imino-*N,N'*-diaryl-cyclopentan-carbonsäureamide

24	-2-imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid	Ar	Schmp. ^{a)}	Ausb. % A B	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
a	<i>N,N'</i> -Diphenyl-	C ₆ H ₅	129–130° (Eg) (Lit. 15); 128–129°	— 48	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O (278.4)	Ber. 77.7 6.5 10.1 Gef. 77.7 6.7 10.1
b	<i>N,N'</i> -Di- <i>o</i> -tolyl-	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	144–145° (Eg) (Lit. 15); 145°	— 46	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)	Ber. 78.4 7.2 9.1 Gef. 78.3 7.3 9.1
c	<i>N,N'</i> -Di- <i>m</i> -tolyl-	3-H ₃ C-C ₆ H ₄	148–149° (AI) (Lit. 15); 148.5 bis 149°	43.5 —	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)	Ber. 78.4 7.2 9.1 Gef. 78.0 7.1 9.3
d	<i>N,N'</i> -Di- <i>p</i> -tolyl-	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	137° (AI) (Lit. 140°)	27.5 —	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)	Ber. 78.4 7.2 9.1 Gef. 78.1 7.6 9.2
h	<i>N,N'</i> -Bis-[4-methoxy-phenyl]-	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	133–134° (Eg) (Lit. 15); 134–134.5°	— 51	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ (338.4)	Ber. 71.0 6.6 7.3 Gef. 70.8 6.7 7.4
i	<i>N,N'</i> -Bis-[4-äthoxy-phenyl]-	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	133–134° (Eg/P)	— 24.5	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₃ (366.5)	Ber. 72.1 7.2 7.7 Gef. 72.4 7.3 7.9
j	<i>N,N'</i> -Bis-[2-chlor-phenyl]-	2-Cl-C ₆ H ₄	153° (AI) (Lit. 15); 153°	35.5 —	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O (347.3)	Ber. 62.3 4.6 8.1 Gef. 62.5 4.9 8.1
k	<i>N,N'</i> -Bis-[3-chlor-phenyl]-	3-Cl-C ₆ H ₄	138–139° (AI) (Lit. 15); 141.5°	— 56	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O (347.3)	Ber. 62.3 4.6 8.1 Gef. 62.0 4.8 7.9
l	<i>N,N'</i> -Bis-[4-chlor-phenyl]-	4-Cl-C ₆ H ₄	175–176° (AI) (Lit. 15); 175°	— 37.5	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O (347.3)	Ber. 62.3 4.6 8.1 Gef. 62.0 4.8 8.0
m	<i>N,N'</i> -Bis-[2,3-dichlor-phenyl]-	2,3-Cl ₂ C ₆ H ₃	205° (Xyloil)	84.5 75	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O (416.1)	Ber. 52.0 3.4 6.7 Gef. 52.3 3.2 6.7
n	<i>N,N'</i> -Bis-[2,4-dichlor-phenyl]-	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	191–192° (Eg) (Lit. 15); 195°	— 37.5	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O (416.1)	Ber. 52.0 3.4 6.7 Gef. 52.3 3.6 6.8
p	<i>N,N'</i> -Bis-[3,4-dichlor-phenyl]-	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	176–178° (Eg)	12 —	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O (416.1)	Ber. 52.0 3.4 6.7 Gef. 52.1 3.6 6.9
q	<i>N,N'</i> -Bis-[2,4,5-trichlor-phenyl]-	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	216–217° (Xyloil)	93 45.5	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₆ N ₂ O (485.1)	Ber. 44.6 2.5 5.8 Gef. 44.9 2.8 5.8
r	<i>N,N'</i> -Bis-[2-chlor-5-trifluormethyl-phenyl]-	2-Cl-5-F ₃ C-C ₆ H ₃	153–154° (Eg)	19.5 5	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ F ₆ N ₂ O (483.2)	Ber. 49.7 2.9 5.8 Gef. 49.8 3.1 6.0
s	<i>N,N'</i> -Bis-[4-chlor-2-trifluormethyl-phenyl]-	4-Cl-2-F ₃ C-C ₆ H ₃	129–131° (Eg)	19.5 0.5	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ F ₆ N ₂ O (483.2)	Ber. 49.7 2.9 5.8 Gef. 50.0 3.1 5.7
t	<i>N,N'</i> -Bis-[3,5-bis-trifluormethyl-phenyl]-	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	202–203° (AI)	72.5 —	C ₂₂ H ₁₄ F ₆ N ₂ O (550.3)	Ber. 48.0 2.6 5.1 Gef. 48.2 2.8 5.0
v	<i>N,N'</i> -Bis-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-	4-O ₂ N-2-H ₃ C-C ₆ H ₃	270° (DMF/A)	— 63.5	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃ (396.3)	Ber. 60.6 5.1 14.1 Gef. 60.2 5.2 13.9

a) Abkürzungen s. Tab. 2.

8) 5.6-Trimethylen-2-thio-uracil (27)

a) 1.0 g (5.4 mMol) **28** werden auf 190° erhitzt, bis die zunächst gebildete Schmelze erstarrt. Man löst in 2 n NaOH, filtriert und säuert mit halbkonz. Salzsäure an. Schmp. > 300°; Ausb. 0.40 g (44%).

b) Zu einer Lösung von 19.0 g (0.25 Mol) *Thioharnstoff* in 60 ccm siedendem Eisessig werden 50.4 g (0.3 Mol) **6m** in 30 ccm Eisessig gegeben. Man hält noch 20 Min. bei Siedetemp., kühlt auf Raumtemp. und saugt ab. Schmp. > 300° (Lit.¹⁷⁾: > 300°; Ausb. 37.8 g (90%).

$C_7H_8N_2OS$ (168.2) Ber. C 50.0 H 4.8 N 16.7 Gef. C 49.8 H 4.8 N 16.8

C. Reaktionen von **4a** mit den Azomethinen **12a–c**

1) 2-Trichlormethyl-3-propyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazinon-(4) (**13b**): Zu einer Lösung von 24.7 g (0.135 Mol) **4a** und 51.0 g (0.27 Mol) **12b** in 300 ccm trockenem Äther werden innerhalb von 20 Min. 27.3 g (0.27 Mol) *Triäthylamin* getropft. Nach 1 Stde. wird filtriert, das Filtrat eingedampft und überschüssiges **12b** (22.3 g; Sdp.₁ 46°) i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ccm Essigester aufgenommen, die Lösung zweimal mit A-Kohle behandelt, eingeengt und nach Zusatz von 30 ccm Äther auf –60° gekühlt. Schmp. 104–106° (Äther); Ausb. 8.1 g (20%).

$C_{11}H_{14}Cl_3NO_2$ (298.6) Ber. C 44.2 H 4.7 Cl 35.6 N 4.7 Gef. C 44.1 H 4.4 Cl 35.7 N 4.9
IR (KBr): νCO 1652 und 1675/cm.

2) 2-Trichlormethyl-3-butyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazinon-(4) (**13c**): Wie unter 1) beschrieben, aus 18.3 g (0.1 Mol) **4a**, 20.3 g (0.1 Mol) **12c** und 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* in 250 ccm Äther. Schmp. 63–64° (Äther); Ausb. 4.9 g (16%).

$C_{12}H_{16}Cl_3NO_2$ (312.6) Ber. C 46.1 H 5.2 Cl 34.0 N 4.5 Gef. C 46.4 H 5.3 Cl 34.0 N 4.3
IR (KBr): νCO 1648 und 1675/cm.

3) 2.2-Bis-methylmercapto-3-methyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazinon-(4) (**13a**): Wie unter 1) beschrieben, aus 18.3 g (0.1 Mol) **4a**, 27.0 g (0.2 Mol) **12a** und 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* in 300 ccm Äther. Schmp. 69–70° (Essigester); Ausb. 10.5 g (42.8%).

$C_{10}H_{15}NO_2S_2$ (245.4) Ber. C 49.0 H 6.2 N 5.7 S 26.1 Gef. C 49.3 H 6.6 N 6.0 S 25.7
IR (KBr): νCO 1632 und 1665/cm.

4) 3.3-Diphenyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[b]pyrandion-(2.4) (**15**)

a) In 15 Min. werden 18.3 g (0.1 Mol) **4a** zu einer Lösung von 19.4 g (0.1 Mol) *Diphenylketen* (**14**) und 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* in 200 ccm Äther getropft. Anschließend erhitzt man noch 1 Stde. zum Sieden, filtriert und engt das Filtrat ein. Schmp. 179–180° (Essigester) (Lit.⁹): 180°; Ausb. 6.5 g (21%).

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.4) Ber. C 78.9 H 5.3 Gef. C 78.7 H 5.6

IR (KBr): νCO 1652, 1680 und 1780/cm.

b) Zu 38.8 g (0.2 Mol) **14** in 30 ccm trockenem Xylol wird bei 140° rasch eine Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) **6m** in 20 ccm Xylol getropft. Man hält noch 5 Min. bei dieser Temp., läßt auf 25° abkühlen, setzt Essigester zu und kühlt. Schmp. 179–180°; Ausb. 30.0 g (98.5%).

[330/71]