

Hans-Georg Heine und Hans-Michael Fischler

## ***N,N*-Disubstituierte 2-Amino-cyclobutanone aus 2-Hydroxy-cyclobutanonen und sekundären Aminen**

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, 415 Krefeld-Uerdingen

(Eingegangen am 29. Oktober 1971)

2-Hydroxy-cyclobutanon (**6**) reagiert bei 20° in Lösung glatt mit sekundären Aminen zu den *N,N*-disubstituierten 2-Amino-cyclobutanonen (**7**). Optimale Ausbeuten an **7** lassen sich erzielen, wenn **6** in situ — dargestellt durch Hydrolyse des 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobutens-(1) (**8**) — umgesetzt wird. Auf diese Weise sind auch Derivate von **7** sowie höher-homologe 2-Amino-cycloalkanone leicht erhältlich.

### ***N,N*-Disubstituted 2-Aminocyclobutanones from 2-Hydroxycyclobutanones and Secondary Amines**

*N,N*-Disubstituted 2-aminocyclobutanones (**7**) are readily formed under mild conditions by reaction of 2-hydroxycyclobutanone (**6**) with secondary amines in solution at room temperature. Optimum yields are obtained when **6** — prepared by hydrolysis of 1.2-bis(trimethylsiloxy)cyclobut-1-ene (**8**) — reacts *in situ*. By this method derivatives of **7** as well as higher homologous 2-aminocycloalkanones are also easily prepared.

Durch Cycloaddition von Ketenen an Enamine<sup>1)</sup> bzw. durch Dimerisation von Ketenen und folgende Umsetzung mit Aminen<sup>2)</sup> sind zahlreiche Derivate des 3-Amino-cyclobutanons bekannt geworden. Dagegen gibt es bisher nur wenige Derivate des 2-Amino-cyclobutanons<sup>3,4)</sup>.

Nach Conia und Ripoll<sup>5)</sup> lassen sich *N,N*-Dimethyl- sowie *N,N*-Diäthyl-2-amino-cyclobutanon (**7a, b**) durch Umsetzung von 2-Brom-cyclobutanon mit den entsprechenden Aminen darstellen. Das hierbei als Ausgangsverbindung dienende Cyclobutanon ist jedoch trotz verbesserter Synthesen<sup>5)</sup> noch immer mühsam erhältlich und kostspielig.

1) R. H. Hasek, P. G. Gott und J. C. Martin, J. org. Chemistry **31**, 1931 (1966); G. Opitz, H. Adolph, M. Kleemann und F. Zimmermann, Angew. Chem. **73**, 654 (1961); R. H. Hasek und J. C. Martin, J. org. Chemistry **26**, 4775 (1961); **28**, 1468 (1963).

2) R. H. Hasek, E. U. Elam und J. C. Martin, J. org. Chemistry **26**, 4340 (1961).

3) J.-M. Conia und J.-L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1963**, 755.

4) A. Burger und H. H. Ong, J. org. Chemistry **29**, 2588 (1964).

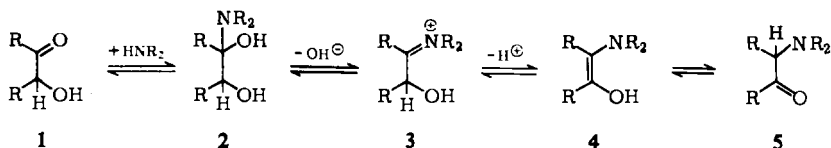
5) 5a) J.-M. Conia, P. Lriverend und J.-L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1961**, 1803;

5b) K. Hummel und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. **746**, 211 (1971), dort weitere Lit.;

5c) D. Seebach, „Isocyclische Vierring-Verbindungen“ in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971; 5d) H. C. Brown und S. P. Rhodes, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4306 (1969).

Im Zusammenhang mit anderen synthetischen Arbeiten in der Cyclobutanreihe<sup>6)</sup> haben wir uns für die Eigenschaften und Reaktionen der 2-Amino-cyclobutanone interessiert und daher nach einem einfachen Zugang gesucht.

Einen allgemeinen und präparativ ergiebigen Weg zu 2-Amino-ketonen stellt die Kondensation von Acyloinen mit Aminen dar, für die der folgende Mechanismus formuliert wird<sup>7)</sup>:



Diese Umsetzung ist in der Benzoinreihe gut untersucht<sup>8)</sup> und auf acyclische<sup>9)</sup> und in einem Fall auf ein cyclisches<sup>10)</sup> Acyloin ausgedehnt worden. Da inzwischen 2-Hydroxy-cycloalkanone und besonders 2-Hydroxy-cyclobutanon (**6**) durch Acyloinkondensation in Gegenwart von Trimethylchlorosilan<sup>11)</sup> in präparativem Maßstab leicht zugänglich sind, schien uns die Umsetzung von **6** mit Aminen ein aussichtsreicher Weg zur Darstellung von **7** zu sein.

Läßt man **6** in Äther oder Methanol bei 20° mit äquimolaren Mengen Dimethylamin reagieren, so erhält man in 57proz. Ausbeute das 2-Amino-cyclobutanon **7a**. Unter gleichen Bedingungen bildet sich durch Kondensation von **6** mit Diäthylamin zu 53% **7b**. Als Grund für die nur mittleren Ausbeuten nehmen wir an, daß **6** ebenso wie das 2-Hydroxy-2-methyl-cyclobutanon<sup>12)</sup> leicht dimerisiert und sich dadurch der Kondensation entzieht. Hierauf dürften auch die praktisch kaum zu reproduzierenden Ausbeuten<sup>13)</sup> an **6** bei der Hydrolyse des 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobutens-(1) (**8**) zurückzuführen sein.

Wie wir nun fanden, läßt sich die Ausbeute an **7** erheblich steigern, wenn man anstelle von **6** den Bis-silyläther **8** in protischen Lösungsmitteln mit sekundären Aminen umsetzt. So entsteht **7b** zu 70% (bezogen auf **8**), wenn man **8** in Methanol oder Äthanol bei 20° in Gegenwart äquimolarer Mengen Diäthylamin hydrolysiert. Analog lassen sich die 2-Amino-cyclobutanone **7a** bzw. **7c–g** in Ausbeuten zwischen 50 und 80% erhalten. Damit sind *N,N*-disubstituierte 2-Amino-cyclobutanone erstmals in zweistufiger Reaktionsfolge aus Bernsteinsäureestern in Gesamtausbeuten von über 50% einfach und in präparativen Mengen zugänglich.

6) *W. Hartmann*, Chem. Ber. **101**, 1643 (1968); *H.-G. Heine*, ebenda **104**, 2869 (1971); *H.-M. Fischler*, *W. Hartmann* und *H.-G. Heine*, ebenda, in Vorbereitung.

7) *E. F. Pratt* und *M. J. Kamlet*, J. org. Chemistry **28**, 1366 (1963).

8) *K. Voigt*, J. prakt. Chem. **34**, 1 (1886); *R. M. Cowper* und *T. S. Stevens*, J. chem. Soc. [London] **1940**, 347; *R. V. Heinzelman* und *B. D. Aspergren*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3409 (1953); *R. E. Lutz* und *J. W. Baker*, J. org. Chemistry **21**, 49 (1956).

9) <sup>a)</sup> *K. Heyns* und *W. Stumme*, Chem. Ber. **89**, 2844 (1956); <sup>b)</sup> *P. Klemmensen*, *G. Schroll* und *S.-O. Laweson*, Ark. Kemi **28**, 405 (1967).

10) *R. A. Jerussi*, J. org. Chemistry **34**, 3648 (1969).

11) <sup>11a)</sup> *K. Rühlmann*, Synthesis **1971**, 236; <sup>11b)</sup> *K. Rühlmann*, *H. Seefluth* und *H. Becker*, Chem. Ber. **100**, 3820 (1967).

12) *W. H. Urry*, *D. J. Trecker* und *D. A. Winey*, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 609.

13) *K. Rühlmann*, *A. Kokkali*, *H. Becker*, *H. Seefluth* und *U. Friedenberger*, J. prakt. Chem. **311**, 844 (1969), s. auch l. c.<sup>11)</sup>.

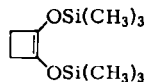


6

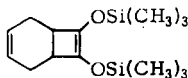


7

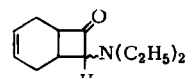
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
7a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	
d	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
e	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	
f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



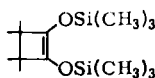
8



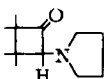
9



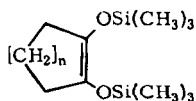
10



11



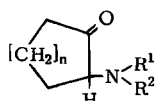
12



13: n = 1

14: n = 2

15: n = 3



	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
16	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
17	2	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	
18	3	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	

Orientierende Versuche zeigen, daß sekundäre Amine geringer Nucleophilie, wie z.B. Diphenylamin, mit **6** nicht reagieren. Aus der Umsetzung von **6** mit primären Aminen konnten wir bislang keine definierten Reaktionsprodukte erhalten.

Die Bildung 2-amino-substituierter Cyclobutanone ist nicht auf die Reaktion von **6** mit sekundären Aminen beschränkt, sondern erfolgt auch bei Verwendung substituierter 2-Hydroxy-cyclobutanone. So liefert die Umsetzung des 7,8-Bis-trimethylsilyloxy-bicyclo[4.2.0]octadiens-(3,7) (**9**) mit Diäthylamin in Methanol glatt das 8-Diäthylamino-bicyclo[4.2.0]octen-(3)-on-(7) (**10**). Auch aus höher substituierten 1,2-Bis-silyloxy-cyclobutenen-(I), wie z.B. **11**, lassen sich 2-Amino-cyclobutanone darstellen. Die Umsetzung von **11** zu **12** wird jedoch erst dann vollständig, wenn man das gebildete Wasser nach Zusatz von Benzol durch Azeotropdestillation entfernt.

Ergänzende orientierende Versuche, die zu **8** höheren Homologen **13**–**15** mit sekundären Aminen in Methanol umzusetzen, ergaben, daß lediglich das Cyclopentenderivat **13** mit Diäthylamin unter den Bedingungen der Darstellung von **7b** das 2-Diäthylamino-cyclopentanon (**16**)<sup>14</sup> in 87proz. Ausbeute liefert. Das Cyclohexenderivat **14** ergibt dagegen erst bei 80° und Azeotropdestillation des gebildeten

<sup>14</sup> H. Walther, W. Treibs und K. Michaelis, Chem. Ber. **89**, 60 (1956).

Wassers das 2-Pyrrolidino-cyclohexanon (**17**)<sup>10</sup> zu 75%. Unter gleichen Bedingungen erhält man ausgehend von dem 1.2-Bis-siloxy-cyclohepten-(1) **15** mit Pyrrolidin das 2-Pyrrolidino-cycloheptanon (**18**) zu 74%.

Die Konstitution der dargestellten 2-Amino-cyclobutanone **7**, **10** und **12** folgt aus den Elementaranalysen sowie aus spektroskopischen Daten. Zur weiteren Charakterisierung wurden die 2-Amino-cycloalkanone in ihre Hydrochloride übergeführt.

Die Bildung von **7** aus **6** bzw. **16** aus 2-Hydroxy-cyclopentanone unter relativ milden Bedingungen ist im Vergleich zu derjenigen der 2-Amino-ketone **17** bzw. **18** bemerkenswert. Für die unterschiedlichen Reaktivitäten sind aufgrund mechanistischer Vorstellungen (s. Schema S. 976) die von der Ringgröße abhängende Elektrophilie der Carbonylgruppen und/oder unterschiedliche Lagen der Gleichgewichte  $2 \rightleftharpoons 3$  bzw.  $3 \rightleftharpoons 4$  verantwortlich zu machen. Die erst bei Entfernen des gebildeten Reaktionswassers zügig ablaufende Kondensation zu **17** und **18** läßt darauf schließen, daß in diesen Fällen die Gleichgewichte  $2 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 4$  weitgehend auf der Seite von **2** liegen.

### Beschreibung der Versuche

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in Chloroform ( $c = 1$ ) aufgenommen. Die 1.2-Bis-siloxy-cycloalkene-(1) stellen wir nach Lit.<sup>11</sup> dar.

*1.2-Bis-trimethylsiloxy-3.3.4.4-tetramethyl-cyclobuten-(1)* (**11**)<sup>15</sup>: Sdp.<sub>13</sub> 104°,  $n_D^{20}$  1.4375 (Lit.<sup>15</sup>): Sdp.<sub>20</sub> 105–106°, Ausb. 68%.

$C_{14}H_{30}O_2Si_2$  (286.9) Ber. C 58.63 H 10.54 Si 19.56 Gef. C 58.80 H 10.70 Si 19.90

*7.8-Bis-trimethylsiloxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(3.7)* (**9**)<sup>16</sup>: Sdp.<sub>0.2</sub> 66–70°,  $n_D^{20}$  1.4629, Ausb. 87%.

$C_{14}H_{26}O_2Si_2$  (282.5) Ber. C 59.54 H 9.28 Si 19.86 Gef. C 59.40 H 9.23 Si 19.50

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Aminocyclobutanone 7 aus 6*: 0.1 Mol 2-Hydroxy-cyclobutanon-(1) (**6**) werden in 50 ccm Methanol oder Äther 2 Stdn. bei 20° mit 0.1 Mol eines sekundärenamins unter Stickstoff gerührt. Anschließend wird das 2-Aminocyclobutanon-(1) (**7**) durch Destillation isoliert.

Folgende Aminocyclobutanone wurden nach dieser Methode erhalten:

2-Dimethylamino-cyclobutanon-(1) (**7a**), Ausb. 57%.

2-Diäthylamino-cyclobutanon-(1) (**7b**), Ausb. 53%.

Analog wurde dargestellt:

2-Diäthylamino-cyclopentanon-(1) (**16**), Ausb. 62%.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2-Amino-cyclobutanone 7 ausgehend von 8*: Zu 0.3 Mol sekundärem Amin in 75 ccm Methanol werden unter Rühren, Kühlen (Temp. der Lösung  $\leq 20^\circ$ ) und Stickstoff 0.3 Mol 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobuten-(1) (**8**)<sup>11</sup> getropft. Nach 1 bis 4 Stdg. Rühren bei 20° wird das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert.

Die Bereitung der Hydrochloride erfolgt durch Versetzen ätherischer Lösungen von **7** mit einem geringen Überschuß ätherischer HCl-Lösung. Ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen werden hiernach die folgenden Aminocyclobutanone dargestellt:

<sup>15</sup> G. E. Gream und S. Worthley, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3319.

<sup>16</sup> J. J. Bloomfield, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 587.

2-Dimethylamino-cyclobutanon-(1) (7a): Sdp.<sub>11</sub> 53°,  $n_D^{20}$  1.4465, Ausb. 45% (Lit.<sup>3</sup>): Sdp.<sub>11</sub> 50°. — IR:  $\nu_{CO}$  1780/cm.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO (113.2) Ber. C 63.68 H 9.8 N 12.39 O 14.14  
Gef. C 63.60 H 9.6 N 12.30 O 14.20

Hydrochlorid: Schmp. 124—126° (aus Acetonitril, Zers.).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO]Cl (149.6) Ber. C 48.16 H 8.08 Cl 23.70 N 9.36  
Gef. C 48.00 H 8.10 Cl 23.30 N 9.47

2-Diäthylamino-cyclobutanon-(1) (7b): Sdp.<sub>13</sub> 76—78°,  $n_D^{20}$  1.4541, Ausb. 70% (Lit.<sup>3</sup>): Sdp.<sub>11</sub> 76°. — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.2) Ber. C 68.04 H 10.70 N 9.92 O 11.33  
Gef. C 68.00 H 10.70 N 9.90 O 11.30

Hydrochlorid: Schmp. 93—96.5° (aus Aceton, Zers.).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NO]Cl (177.7) Ber. C 54.08 H 9.08 Cl 19.95 N 7.88  
Gef. C 53.55 H 9.22 Cl 20.10 N 7.92

2-Pyrrolidino-cyclobutanon-(1) (7c): Sdp.<sub>0.06</sub> 43°,  $n_D^{20}$  1.4794, Ausb. 48% (Reaktionstemp. —5°). — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 O 11.50  
Gef. C 68.90 H 9.50 N 9.90 O 11.60

Hydrochlorid: Schmp. 92—94° (aus Aceton, Zers.).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO]Cl (175.7) Ber. C 54.70 H 8.03 Cl 20.19 N 7.97  
Gef. C 54.70 H 8.01 Cl 19.90 N 7.98

2-Piperidino-cyclobutanon-(1) (7d): Sdp.<sub>0.01</sub> 48°,  $n_D^{20}$  1.4861, Ausb. 60% (Reaktionstemp. —5°). — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 O 10.44  
Gef. C 70.60 H 9.83 N 9.15 O 10.40

Hydrochlorid: Schmp. 191—192° (aus Aceton, Zers.).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO]Cl (189.7) Ber. C 56.98 H 8.50 Cl 18.69 N 7.38  
Gef. C 56.80 H 8.52 Cl 18.80 N 7.61

2-Morpholino-cyclobutanon-(1) (7e): Sdp.<sub>0.25</sub> 65—66°,  $n_D^{20}$  1.4895, Ausb. 70%. — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 O 20.62  
Gef. C 62.20 H 8.60 N 8.90 O 20.60

Hydrochlorid: Schmp. 178—181° (aus Aceton, Zers.).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>]Cl (191.7) Ber. C 50.13 H 7.36 Cl 18.50 N 7.31  
Gef. C 50.10 H 7.41 Cl 18.70 N 7.30

2-[N-Methyl-anilino]-cyclobutanon-(1) (7f): Sdp.<sub>0.13</sub> 109—110°,  $n_D^{20}$  1.5749, Ausb. 63%. — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 O 9.13  
Gef. C 75.40 H 7.50 N 8.00 O 9.10

Hydrochlorid: Schmp. 94—98° (aus Aceton, Zers.).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NO]Cl (211.7) Ber. C 62.41 H 6.67 Cl 16.75 N 6.62  
Gef. C 62.30 H 6.50 Cl 16.75 N 6.80

2-[*N*-Äthyl-anilino]-cyclobutanon-(1) (7g): Sdp.<sub>0.09</sub> 103–104°,  $n_D^{20}$  1.5660, Ausb. 61%. — IR:  $\nu_{CO}$  1785/cm.

$C_{12}H_{15}NO$  (189.2) Ber. C 76.18 H 7.93 N 7.42 Gef. C 76.20 H 8.11 N 7.70

*Hydrochlorid*: Schmp. 93–94° (aus Aceton/Äther, Zers.).

$C_{12}H_{16}NO]Cl$  (225.5) Ber. C 63.86 H 7.09 Cl 15.74 N 6.22  
Gef. C 63.75 H 7.06 Cl 15.95 N 6.30

8-Diäthylamino-bicyclo[4.2.0]octen-(3)-on-(7) (10): Darstellung analog 7 aus 7.8-Bis-trimethylsiloxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(3.7) (9) und Diäthylamin. Sdp.<sub>0.2</sub> 75°,  $n_D^{20}$  1.4932, Ausb. 51%. — IR:  $\nu_{CO}$  1775/cm.

$C_{12}H_{19}NO$  (193.3) Ber. C 74.57 H 9.91 N 7.25 O 8.28  
Gef. C 74.60 H 9.70 N 7.43 O 8.60

*Hydrochlorid*: Schmp. 96–97° (aus Aceton, Zers.).

$C_{12}H_{20}NO]Cl$  (229.8) Ber. C 62.73 H 8.77 Cl 15.43 N 6.10  
Gef. C 62.44 H 8.45 Cl 15.40 N 6.33

2-Pyrrolidino-3.3.4.4-tetramethyl-cyclobutanon-(1) (12): Darstellung analog 7 aus 1.2-Bis-trimethylsiloxy-3.3.4.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (11) und Pyrrolidin in Äthanol. Nach Zusatz von 200 ccm Benzol wurden innerhalb von 4 Stdn. 150 ccm Äthanol/Benzol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Sdp.<sub>16</sub> 118–120°,  $n_D^{20}$  1.4709, Ausb. 84%. — IR:  $\nu_{CO}$  1770/cm.

$C_{12}H_{21}NO$  (195.3) Ber. C 73.79 H 10.84 N 7.17 O 8.19  
Gef. C 73.50 H 10.80 N 7.16 O 8.59

*Hydrochlorid*: Schmp. 186–187° (aus Aceton, Zers.).

$C_{12}H_{22}NO]Cl$  (231.8) Ber. C 62.25 H 9.58 Cl 15.32 N 6.06  
Gef. C 61.97 H 9.26 Cl 15.30 N 6.09

2-Diäthylamino-cyclopentanon-(1) (16): Darstellung analog 7 aus 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclopenten-(1) (13) und Diäthylamin. Sdp.<sub>11</sub> 87–88°,  $n_D^{20}$  1.4618, Ausb. 87% (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>16</sub> 95–97°. — IR:  $\nu_{CO}$  1740/cm.

2-Pyrrolidino-cyclohexanon-(1) (17)

a) Bei der Umsetzung analog 7 aus 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclohexen-(1) (14) und Pyrrolidin entstand praktisch nur *Adipoin*.

b) Wie a); nach Zusatz von 200 ccm Benzol wurden innerhalb von 8 Stdn. 150 ccm Alkohol/Benzol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Sdp.<sub>13</sub> 118–120°,  $n_D^{20}$  1.4913, Ausb. 75% 17 (Lit.<sup>10</sup>): Sdp.<sub>4.5</sub> 91–93°,  $n_D^{20}$  1.4893).

c) 0.1 Mol *Adipoin* wurde in 50 ccm Methanol mit 0.1 Mol *Pyrrolidin* bei 20° 8 Stdn. gerührt. Destillation ergab zu 87% *Adipoin*; 17 ließ sich nicht nachweisen.

2-Pyrrolidino-cycloheptanon-(1) (18): Darstellung analog 17 b) aus 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclohepten-(1) (15) und *Pyrrolidin*. Sdp.<sub>13</sub> 133–134°,  $n_D^{20}$  1.4923, Ausb. 74%. — IR:  $\nu_{CO}$  1710/cm.

$C_{11}H_{19}NO$  (181.3) Ber. C 72.88 H 10.57 N 7.73 Gef. C 72.48 H 10.50 N 7.94

*Hydrochlorid*: Schmp. 128–130° (aus Aceton, Zers.).

$C_{11}H_{20}NO]Cl$  (217.7) Ber. C 60.67 H 9.26 Cl 16.28 N 6.43  
Gef. C 60.30 H 9.40 Cl 16.30 N 6.26

*Vergleichende Umsetzungen von 6 und 2-Hydroxy-cyclopentanon-(1):* Je 0.02 Mol **6** und 2-Hydroxy-cyclopentanon-(1) wurden zusammen in 30 ccm Methanol mit 0.00685 Mol Diäthylamin bei 20° versetzt und 1/2 Sde. unter Rückfluß erhitzt. Nach gaschromatographischer Analyse (6 ft 10% SE 30 auf Chromosorb W, 60–80 mesh, WLD, Helium als Trägergas) enthielt das Reaktionsgemisch neben nicht umgesetzten 2-Hydroxy-ketonen 2-Diäthylamino-cyclobutanon-(1) (**7b**) und nur geringe Mengen 2-Diäthylamino-cyclopentanon-(1) (**16**). Bezogen auf die Menge an **7b** betrug der Anteil an **16** im Reaktionsgemisch weniger als 3%.

[426/71]