

Wolfgang Sucrow, Marion Slopianka und Dieter Winkler

Hydroxyalkylierung von Carbonsäure-dialkylamiden mit Epoxiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 21. Dezember 1971)

An elf Beispielen (1, 5, 12, 16, 18, 21, 25, 28, 32, 37, 41) wird die Hydroxyalkylierung von α -Carbanionen aus Carbonsäure-dialkylamiden mit Epoxiden in flüssigem Ammoniak beschrieben. Befriedigende Ausbeuten werden mit Äthylenoxid sowie mit mono- oder unsymmetrisch disubstituierten Oxiranen erhalten. Einige γ -Hydroxy-amide wurden mit Lithiumalanat reduziert und die Produkte nach *Cope* abgebaut.

Hydroxyalkylation of *N,N*-Dialkylcarboxamides with Epoxides

The hydroxyalkylation of α -carbanions from *N,N*-dialkylcarboxamides with epoxides is demonstrated with eleven examples (1, 5, 12, 16, 18, 21, 25, 28, 32, 37, 41). Satisfactory yields are obtained with ethylene oxide and with mono- or unsymmetrically disubstituted oxiranes. Some γ -hydroxy amides were reduced with lithium aluminium hydride and the products subjected to *Cope* degradation.

α -Carbanionen aus Carbonsäure-dialkylamiden lassen sich mit den üblichen Reagentien alkylieren¹⁻³). In Zusammenhang mit Synthesen isoprenoider Alkohole wünschten wir γ -Hydroxy-carbonsäure-dialkylamide durch Umsetzung der Carbanionen mit Epoxiden³) darzustellen und konnten dafür kein Beispiel in der Literatur finden. Deshalb beschreiben wir hier unsere Resultate bei der Durchführung solcher Reaktionen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.

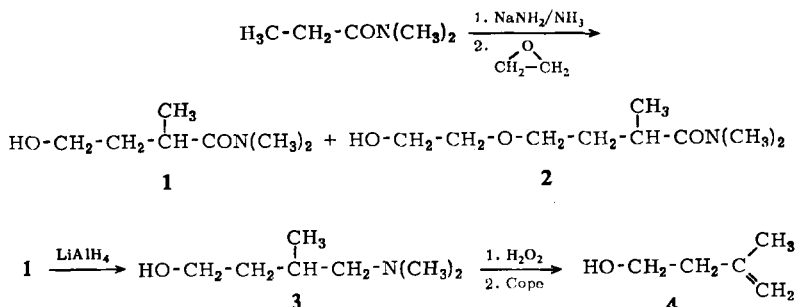
Propionsäure-dimethylamid gibt nach Deprotonierung mit Natriumamid in Ammoniak beim Einwirken eines Überschusses von Äthylenoxid neben unumgesetztem Ausgangsmaterial 56% 4-Hydroxy-2-methyl-buttersäure-dimethylamid (1) und 18% des von 1 abgeleiteten Glykoläthers 2³). Beide lassen sich destillativ trennen und als *p*-Benzolazo-benzoate charakterisieren. Die Reduktion von 1 mit Lithiumalanat

1) P. G. Gassman und B. L. Fox, J. org. Chemistry 31, 982 (1966); H. L. Needles und R. Whitfield, J. org. Chemistry 31, 989 (1966).

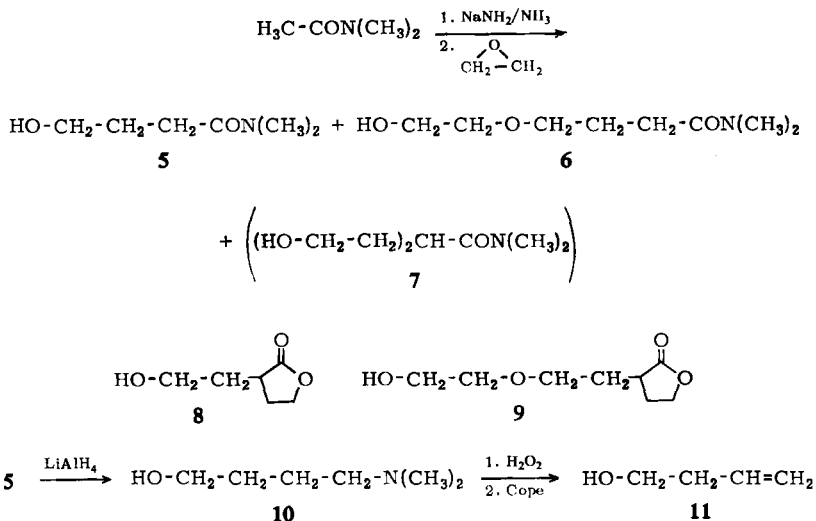
2) W. Sucrow, Chem. Ber. 101, 4230 (1968).

3) Methoden d. Organ. Chem. (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII, 1, S. 509ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

führt zum Hydroxy-amin **3**, das sich zum Aminoxid oxydieren und nach *Cope* in insgesamt 43proz. Ausbeute zum Isopentenol **4**⁵⁾ abbauen läßt.

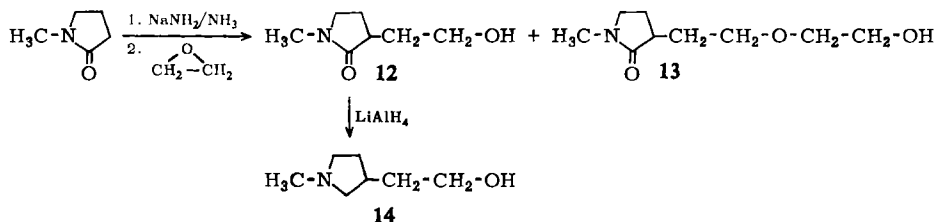


Die Hydroxyäthylierung des Essigsäure-dimethylamids verläuft komplexer. Neben 4-Hydroxy-buttersäure-dimethylamid (**5**)^{6,7)} und seinem Glykoläther **6** bilden sich auch vom Dialkylierungsprodukt **7** abgeleitete Verbindungen, die wir als *p*-Benzolazobenzoate von **8**⁹⁾ und **9** isolierten. Auch **6** konnte rein nur als *p*-Benzolazo-benzoat erhalten werden. Reduktion von **5** mit Lithiumalanat gibt das Amin **10**⁹⁾ und der *Cope*-Abbau seines Aminoxids Buten-(1)-ol-(4) (**11**)¹⁰⁾.

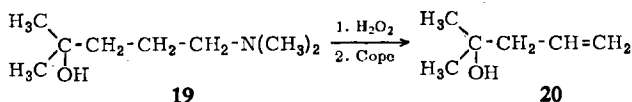
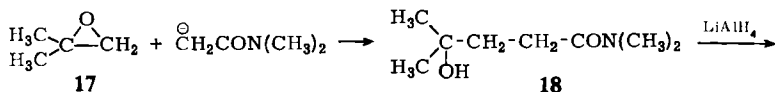
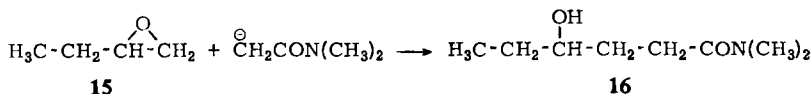


- 4) F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning und I. Kessel, *Angew. Chem.* **70**, 738 (1958).
 5) C. Yuan und K. Bloch, *J. biol. Chemistry* **234**, 2605 (1959).
 6) A. Hochapfel und C. Paquot, *Oléagineux* **18**, 305 (1963), *C. A.* **59**, 6347 (1963).
 7) R. R. Mod, F. C. Magne und E. L. Skau, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **45**, 385 (1968), *C. A.* **69**, 11039 (1968).
 8) K. G. Pakendorf, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **27**, 956 (1940), *C. A.* **35**, 1382 (1941); K. G. Pakendorf und F. F. Machus, *ebenda* **29**, 579 (1940), *C. A.* **35**, 3627 (1941).
 9) E. Szarvasi, *Bull. Soc. chim. France* **1949**, 647.
 10) A. N. Bourns und R. V. V. Nicholls, *Canad. J. Res., Sect. B* **26**, 83 (1948).

Auch das α -Carbanion des *N*-Methyl-pyrrolidons läßt sich glatt hydroxyäthylieren; dabei erhält man die Produkte **12** und **13**. Das erste gibt bei der Alanatreduktion das bekannte^{11,12)} *N*-Methyl-pyrrolidinyl-äthanol **14**. Alle Produkte wurden als *p*-Benzol-azo-benzoate charakterisiert.



Bei Verwendung substituierter Oxirane treten keine Glykoläther als Nebenprodukte auf, aber die Ausbeuten liegen etwas tiefer als mit Äthylenoxid. 4-Hydroxy-capronsäure-dimethylamid (**16**) bildet sich aus dem α -Carbanion des Essigsäure-dimethylamids und α -Butylenoxid (**15**) in 44proz. Ausbeute, und Isobutylenoxid (**17**) gibt 35%



4-Hydroxy-4-methyl-valeriansäure-dimethylamid (**18**), das sich zum Amin **19**¹³⁾ reduzieren und zum Alkohol **20**^{14,15)} abbauen läßt.

Mit vergleichbarem Erfolg kann **17** auch mit den α -Carbanionen des Propionsäure-dimethylamids und des *N*-Methyl-pyrrolidons umgesetzt werden. Aus dem Produkt **21** wurde das Amin **22** und durch *Cope*-Abbau des *N*-Oxids der Alkohol **23**¹⁶⁾ erhalten; das Produkt **25** wurde zum Pyrrolidin **26** reduziert.

11) R. Lukeš, M. Ferles und O. Štrouf, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 212 (1959).

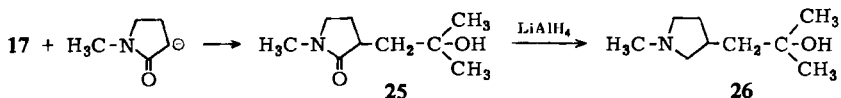
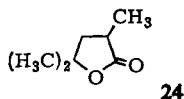
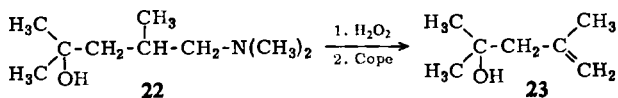
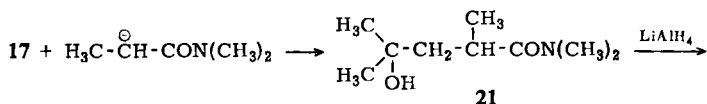
12) H. Henecka, U. Hörlein und K.-H. Risse, Angew. Chem. **72**, 960 (1960).

13) B. K. Campbell und K. N. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1372 (1938).

14) H. R. Henze, B. B. Allen und W. B. Leslie, J. org. Chemistry **7**, 326 (1942).

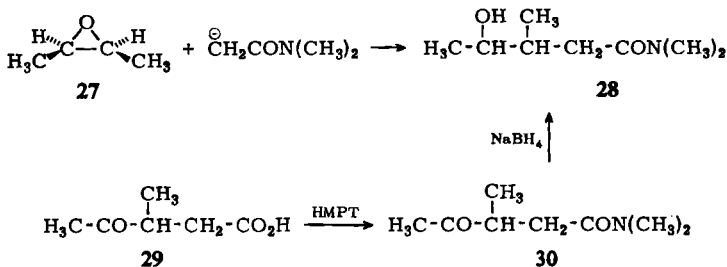
15) F. G. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 734 (1943).

16) M. Tamele, C. J. Ott, K. E. Marple und G. Hearne, Ind. Engng. Chem. **33**, 115 (1941).



Am Beispiel der Darstellung von **21** konnte gezeigt werden, daß eine Verlängerung der Reaktionsdauer nur eine geringfügige Steigerung der Ausbeute mit sich bringt. Die γ -Hydroxy-amide spalten bei der Destillation unter erhöhter Temperatur oder bei Einwirkung von Kieselgel leicht Dimethylamin ab und bilden Lactone (vgl. I. c.¹⁷⁾), besonders leicht bei verzweigten Vertretern wie **21**, das in **24**¹⁸⁾ umgewandelt wird. Bei vorsichtiger Behandlung unterbleibt die Lactonbildung jedoch (s. Beschreibung der Versuche).

Drastische Ausbeuteverminderungen sind mit symmetrisch disubstituierten Oxiranen in Kauf zu nehmen. Während *trans*- β -Butylenoxid mit dem α -Carbanion des Essigsäure-dimethylamids kein isolierbares Produkt ergab, konnte aus dem *cis*-Oxid **27** in 10proz. Ausbeute das 4-Hydroxy-3-methyl-valeriansäure-dimethylamid (**28**) isoliert werden. Zum Vergleich wurde **28** auch auf unabhängigem Wege dargestellt: 3-Methyl-lävulinsäure (**29**)¹⁹⁾ kann mit Hexamethyl-phosphorsäure-triamid²⁰⁾ in das



¹⁷⁾ W. Sucrow und W. Richter, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3675.

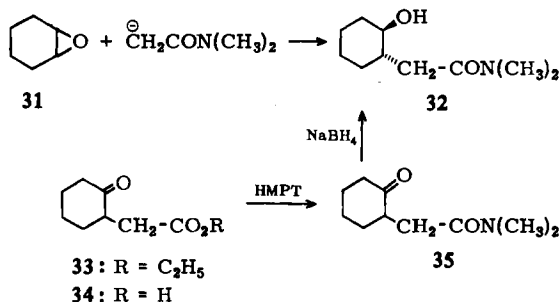
¹⁸⁾ G. W. Cannon, A. A. Santilli und P. Shenian, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1660 (1959).

¹⁹⁾ C. Pascual, D. Wegmann, U. Graf, R. Scheffold, P. F. Sommer und W. Simon, Helv. chim. Acta **47**, 213 (1964).

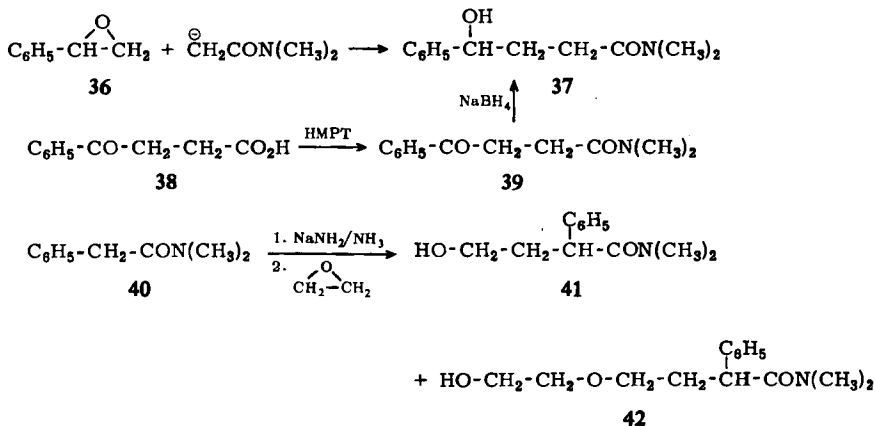
²⁰⁾ J. Kopecký und J. Šmejkal, Chem. and Ind. **1966**, 1529.

Dimethylamid **30** umgewandelt werden, das sich mit Natriumborarat reduzieren läßt. Das so gewonnene **28** wird gaschromatographisch als ein ca. 1:1-Gemisch der Diastereomeren ausgewiesen, während das durch Öffnung des Oxiranringes erhaltene überwiegend ein Isomeres (vermutlich *threo*-) enthält.

Cyclohexenoxid (**31**) gibt in geringer Ausbeute das Amid **32**²¹⁾ mit *trans*-Konfiguration. Auch hier haben wir auf unabhängigem Wege die Struktur von **32** über den Ester **33**²²⁾, die Säure **34** und das Amid **35** bestätigt, doch enthält das so gewonnene **32** einen beträchtlichen Anteil des *cis*-Isomeren.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nur unsymmetrisch disubstituierte Oxirane zu befriedigenden Ausbeuten führen, symmetrisch disubstituierte jedoch in der *trans*-Form gar nicht mehr reagieren und in der *cis*-Form nur geringe Ausbeuten ergeben. 2,5-Dimethyl-4,5-epoxy-hexen-(2)²³⁾ als Beispiel eines trisubstituierten Oxirans ließ sich überhaupt nicht umsetzen. Wir wendeten uns deshalb abschließend der Darstellung zweier aromatisch substituierter Amide unter Verwendung von Äthylenoxid und Styroloxid zu.



21) Y. A. Berlin, Y. P. Volkov, M. N. Kolosov, Y. A. Ovchinnikov, T. Cheng-o und M. M. Shemyakin, J. allg. Chem. **34**, 790 (1964); engl.: 789, C. A. **61**, 590 (1964).

22) J. Szmuszkovicz, Advances org. Chem. **4**, 1, 98 (1963).

23) J. D. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins und J. P. Arrington, J. org. Chemistry **33**, 423 (1968).

Styroloxid (36) bildet in 26proz. Ausbeute 4-Hydroxy-4-phenyl-buttersäure-dimethylamid (37)²⁴, das auch aus 3-Benzoyl-propionsäure (38) über das Amid 39^{24, 25} unabhängig dargestellt wurde.

Schließlich haben wir Phenylelessigsäure-dimethylamid (40) in das Anion übergeführt, mit Äthylenoxid alkyliert und in 25proz. Ausbeute 4-Hydroxy-2-phenyl-buttersäure-dimethylamid (41) sowie geringe Mengen seines Glykoläthers 42 erhalten. 41 ist kristallin und leicht abtrennbar; beide Amide wurden durch ihre *p*-Benzolazo-benzoate charakterisiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachbeihilfen. Den *Farbenfabriken Bayer AG* verdanken wir die Überlassung von Epoxiden. — Für die Elementaranalysen und die Unterstützung bei der Gaschromatographie danken wir der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren mit dem Beckman IR 9 in Tetrachlorkohlenstoff, die NMR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 oder A 60 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt, das mit Testsubstanzen geeicht wurde. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) diente Kieselgel G nach E. Stahl, die Gaschromatographie (GC) erfolgte am HP 5750, Strömungsgeschwindigkeit 40 ccm He/Min., Papierorschub 0.25"/Min. mit 2% OV 210 auf Chromosorb G, AW, DMCS 80/100, 8 ft × 1/4". Alle flüssigen Substanzen wurden im Kugelrohr oder in der Mikrodestillationsapparatur bis zur Einheitlichkeit im GC fraktioniert. Dennoch waren bei einigen Amidien die NMR-Signale unscharf und korrekte C-Werte bei den Elementaranalysen schwierig zu erhalten.

Hydroxyäthylisierung von Propionsäure-dimethylamid: Zur Natriumamid-Suspension aus 4.6 g (0.2 Grammatom) Natrium in ca. 500 ccm flüssigem Ammoniak tropfte man 20.2 g (0.2 Mol) Propionsäure-dimethylamid, rührte 1 Stde., goß 25 ccm (0.5 Mol) Äthylenoxid hinzu und rührte 10 Stdn. im Bad von -35°. Dann neutralisierte man mit 11 g Ammoniumchlorid, ließ das Ammoniak verdampfen und zog den Rückstand mit Methylenchlorid aus. Der schwerflüchtige Anteil wurde bei 0.1 Torr fraktioniert. Man erhielt nach einem Vorlauf von unumgesetztem Propionsäure-dimethylamid 16.2 g (56%) 1, Sdp._{0.1} 105–110°, und durch Destillation des Rückstands in ein Kugelrohr 6.8 g (18%) 2, Sdp._{0.1} 140–150°. Retentionszeiten im GC (190°) 2.1 und 4.5 cm. Bei Verwendung von nur 0.36 Mol Äthylenoxid erhielt man 52% 1 und 11% 2, mit 0.72 Mol 19% 1 und 55% 2. Es ist hier und im folgenden darauf zu achten, daß die Ausgangsamide durch azeotrope Destillation mit Benzol gut getrocknet sind.

4-Hydroxy-2-methyl-buttersäure-dimethylamid (1): n_D^{25} 1.4705.

IR: —OH 3450; —CON< 1650/cm.

NMR: H₃C— d δ 1.06; C—CH₂—C 2 m 1.3–2.0; N(CH₃)₂ s 2.90, s 3.09; >CH— m um 3.1; —CH₂—O t 3.47.

p-Benzolazo-benzoat von 1: Aus Petroläther/Äther Schmp. 84°.

IR: —CO₂R 1730; —CON< 1655/cm.

²⁴ N. H. Cromwell und K. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4573 (1958).

²⁵ H. W. Bersch, R. Meyer, A. v. Mletzko und K. H. Fischer, Arch. Pharmaz. **291**, 82 (1958).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-$ d δ 1.13; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m um 1.74, m um 2.24; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.86, s 3.00; $\text{>CH}-$ m um 3.0; $-\text{CH}_2-\text{O}$ m 4.32; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-$ m 7.45, m 7.90, m 8.13.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89 Gef. C 67.99 H 6.70 N 11.86

Glykoläther 2

IR: $-\text{OH}$ 3620, 3450; $-\text{CON}<$ 1665/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-$ d δ 1.06; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m 1.4–2.1; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.90, s 3.08; $\text{>CH}-$ m um 2.9; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ m 3.3–3.5; $-\text{CH}_2-\text{O}$ m 3.55.

p-Benzolazo-benzoat von 2: Aus Petroläther/Äther Schmp. 87°.

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; $-\text{CON}<$ 1660/cm.

NMR (CDCl_3): $\text{H}_3\text{C}-$ d δ 1.09; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m 1.4–2.3; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.92, s 2.99; $\text{>CH}-$ m um 3.0; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ m 3.3–3.8; $-\text{CH}_2-\text{O}$ breites t 4.50; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-$ m 7.49, m 7.93, breites d 8.20.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ (397.5) Ber. C 66.48 H 6.85 N 10.57 Gef. C 65.97 H 6.89 N 10.53

Dimethyl-[4-hydroxy-2-methyl-butyl]-amin (3): Zur Lösung von 2.5 g **1** in 100 ccm absol. Äther gab man 2.0 g *Lithiumalanat* und kochte 1 Stde. Nach Zersetzen mit Wasser wurde der Ätherrückstand bei 18 Torr/90–130° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert. Man erhielt 1.77 g (78%) **3**, n_D^{22} 1.4364, Retentionszeit im GC (160°) 1.6 cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-$ d δ 0.87; $-\text{CH}_2-$ und $\text{>CH}-$ m mit Schwerpunkten bei 1.5, 1.8, 2.0; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.20; $-\text{CH}_2-\text{O}$ aufgespaltenes t 3.40.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}$ (131.2) Ber. C 64.07 H 13.06 N 10.67 Gef. C 63.88 H 12.88 N 10.70

p-Benzolazo-benzoat von 3: Aus Petroläther Schmp. 45–47°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (339.4) Ber. C 70.77 H 7.42 N 12.38 Gef. C 70.75 H 7.49 N 12.44

2-Methyl-buten-(1)-ol-(4) (4): 800 mg **3** wurden mit 2 ccm Methanol und 1 ccm 35proz. Wasserstoffperoxid 6 Stdn. auf 75° erwärmt. Nach Eindampfen und Trocknen i. Vak. wurde das zurückbleibende *Aminoxid* bei 0.1 Torr in 2 Stdn. auf 180° erwärmt. Man fing die flüchtigen Produkte in einer Falle bei -80° auf und wusch mit 2 ccm 0.5*n* H_2SO_4 . Die organische Phase wurde abgetrennt und bei 100 Torr/120–130° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert. Man erhielt 294 mg (56%) **4**, n_D^{22} 1.4329 (Lit.⁴): Sdp. 128–129°, n_D^{20} 1.4326, Retentionszeit im GC (80°) 2.0 cm.

IR: $-\text{OH}$ 3450; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ 3090, 1660, 896/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-$ schmales d δ 1.74; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ t 2.22; $-\text{CH}_2-\text{O}$ t 3.62; $=\text{CH}_2$ m 4.7–4.8.

p-Benzolazo-benzoat von 4: Aus Methanol Schmp. 69–70° (Lit.²⁶): Schmp. 70–71°.

Hydroxyäthylierung von Essigsäure-dimethylamid: 17.4 g (0.2 Mol) trockenes *Essigsäure-dimethylamid* wurden mit 17.5 ccm *Äthylenoxid* genau wie bei der Darstellung von **1** umgesetzt. Man destillierte über eine Kolonne 11.2 g (43%) **5** ab, Sdp._{0.1} 104–107° (Lit.⁶): Sdp.₁ 110°, n_D^{24} 1.4702, Retentionszeit im GC (170°) 2.7 cm.

IR: $-\text{OH}$ 3440; $-\text{CON}<$ 1655/cm.

NMR: $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m δ 1.75; $-\text{CH}_2-\text{CO}$ t 2.38; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.89, s 3.03; $-\text{CH}_2-\text{O}$ t 3.50.

p-Benzolazo-benzoat von 5: Aus Methanol Schmp. 98°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (339.4) Ber. C 67.24 H 6.24 N 12.38 Gef. C 66.80 H 6.27 N 12.25

p-Benzolazo-benzoat von 6: Der Rückstand der Destillation von **5** zeigt im GC (wie oben) neben dem Peak bei 2.7 cm noch solche bei 3.8 und 6.4 cm. Man veresterte 306 mg mit

²⁶ A. T. Blomquist und J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 77, 78 (1955).

500 mg *p*-Benzolazo-benzoylchlorid in Benzol/Pyridin und zerlegte das Produkt durch Chromatographie an 200 g Kieselgel in einen unpolaren Anteil (s. unten) und 169 mg *p*-Benzolazo-benzoat von **6**, R_F -Wert 0.29 im System CH_2Cl_2 /Essigester 1:1 (zweimal). Kristalle aus Diisopropyläther und Petroläther/Äther, Schmp. 64–66°.

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; $-\text{CON}$ 1660/cm.

NMR (CDCl_3): $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m um δ 2.07; $-\text{CH}_2-\text{CO}$ t 2.49; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 3.02; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ m 3.6–4.0; $-\text{CH}_2-\text{OCO}$ dd 4.63; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-$ m 7.57, m 8.02, m 8.50.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ (383.5) Ber. C 65.78 H 6.57 N 10.96 Gef. C 65.75 H 6.77 N 10.96

p-Benzolazo-benzoate von **8** und **9**: Der unpolare Anteil der Chromatographie der *p*-Benzolazo-benzoate zeigte im DC wie oben Flecke mit R_F 0.80, 0.75 und 0.41. Der letzte gehört zum *p*-Benzolazo-benzoat von **5**, die beiden anderen wurden durch Chromatographie mit Benzol/4–6% Essigester an 25 g Kieselgel getrennt.

Der weniger polare gehört dem *p*-Benzolazo-benzoat von **8**, 40 mg, aus Petroläther/Äther Schmp. 109–112°.

IR (CHCl_3): Lacton 1780; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730/cm.

NMR (CDCl_3): $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ und $\text{>CH}-$ m δ 1.5–3.0; $-\text{CH}_2-\text{O}$ m 4.40, t 4.66; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-$ m 7.25, m 7.5–8.0.

Massenspektrum: m/e 338 (M^+ , 37%); 233 (42%); 209 (7%); 181 (3%); 152 (5%); 113 (7%); 107 (50%); 105 (57%); 77 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (338.4) Ber. C 67.45 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.41 H 5.37 N 8.48

Das polarere *p*-Benzolazo-benzoat von **9** (51 mg) gab aus Petroläther/Äther Kristalle vom Schmp. 70–72°.

IR (CHCl_3): Lacton 1780; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730/cm.

NMR (CDCl_3): $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ und $\text{>CH}-$ m δ 1.5–3.0; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ t 3.92; $-\text{CH}_2-\text{O}$ m 4.33, t 4.67; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-$ m 7.25, m 7.5–8.0.

Massenspektrum: m/e 382 (M^+ , 41%), 277 (41%); 253 (8%); 209 (22%); 105 (62%); 77 (100%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ (382.4) Ber. C 65.96 H 5.80 N 7.33 Gef. C 65.85 H 5.79 N 7.55

Dimethyl-[4-hydroxy-butyl]-amin (**10**): 2.0 g **5** wurden bei 0° zur Suspension von 1.5 g Lithiumalanat in 30 ccm Äther/THF getropft. Man kochte 1 Stde., zersetzte mit Wasser, destillierte den Ätherrückstand bei 20 Torr/110–135° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 1.06 g (59%) **10**, n_D^{22} 1.4329 (Lit.⁹): Sdp.₁₂ 81–84°, n_D^{21} 1.441, Retentionszeit im GC (170°) 1.5 cm.

NMR: $\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{C}$ m δ 1.4–1.7; $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ m + s 2.23; $-\text{CH}_2-\text{O}$ breites t 3.47.

p-Benzolazo-benzoat von **10**: Aus Petroläther Schmp. 45–46°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (325.4) Ber. C 70.13 H 7.12 N 12.91 Gef. C 70.23 H 7.17 N 13.07

Buten-(1)-ol-(4) (**11**): Man verfuhr mit 1.0 g **10** wie bei der Darstellung von **4** und destillierte bei 130–140° (Bad) 485 mg (79%) **11** in ein Kugelrohr, n_D^{21} 1.4206 (Lit.¹⁰): Sdp. 113.5°, n_D^{20} 1.4210, Retentionszeit im GC (80°) 2.9 cm.

IR: $-\text{OH}$ 3640, 3400; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1646, 988, 919/cm.

NMR: $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ dt δ 2.25; $-\text{CH}_2-\text{O}$ t 3.57; $=\text{CH}_2$ m 4.96, m 5.07, m 5.12; $=\text{CH}-$ ddt 5.56–5.97 (vgl. l. c.²⁷).

²⁷) K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3773 (1964).

p-Benzolazo-benzoat von **11**: Aus Petroläther Schmp. 60–61° (Lit.²⁸): Schmp. 58–59°.

IR: –CO₂R 1735; –CH=CH₂ 3090, 1015, 924/cm.

Hydroxyäthylierung von N-Methyl-pyrrolidon: 19.8 g (0.2 Mol) trockenes *1-Methyl-pyrrolidon*-(2) wurden wie bei der Darstellung von **1** umgesetzt. Über eine Kolonne destillierte man aus dem Reaktionsgemisch 15.5 g (54%) **12** ab, Sdp._{0.06} 108–110°, im GC nach einer weiteren Destillation einheitlich, Retentionszeit (180°) 4.2 cm, *n*_D²³ 1.4893.

IR: –OH 3410; –CON< 1690/cm.

NMR: C–CH₂–C und >CH– m δ 1.2–2.7; NCH₃ s 2.79; –CH₂–N m 3.33; –CH₂–O m 3.58.

p-Benzolazo-benzoat von **12**: Aus Methanol Schmp. 131–132°.

IR (KBr): –CO₂R 1725; –CON< 1700, 1680/cm.

NMR (CDCl₃): C–CH₂–C und >CH– m 1.6–2.0, m 2.1–2.7; >NCH₃ s 2.85; –CH₂–N m 3.32; –CH₂–O t 4.50; C₆H₅N=NC₆H₄– m 7.5, m 7.95, m 8.08.

C₂₀H₂₁N₃O₃ (351.4) Ber. C 68.36 H 6.02 N 11.96 Gef. C 68.31 H 6.01 N 11.96

p-Benzolazo-benzoat von **13**: Im Rückstand der Destillation von **12** befand sich außer **12** noch **13** mit der Retentionszeit (wie oben) 9.6 cm. 330 mg des bei 0.06 Torr/140–170° (Bad) in ein Kugelrohr destillierten Gemisches wurden mit 580 mg *p*-Benzolazo-benzoylchlorid in Benzol/Pyridin verestert. Im DC des Produkts (System CH₂Cl₂/Essigester 1:1, zweimal) liegt das *p*-Benzolazo-benzoat von **12** bei *R_F* 0.61 und das von **13** bei *R_F* 0.47. Dieses wurde durch Chromatographie mit Methylenchlorid/25% Essigester an 60 g Kieselgel abgetrennt: 270 mg Kristalle, aus Äther/Petroläther Schmp. 75–77°.

IR: –CO₂R 1730; –CON< 1700/cm.

NMR: C–CH₂–C und >CH– m δ 1.4–2.3; >N–CH₃ s 2.75; –CH₂–N m 3.17; –CH₂–O–CH₂– t 3.66, t 3.75; –CH₂–O t 4.45; C₆H₅N=NC₆H₄– m 7.5, m 8.0, m 8.2.

C₂₂H₂₅N₃O₄ (395.5) Ber. C 66.82 H 6.37 N 10.63 Gef. C 66.80 H 6.42 N 10.93

1-Methyl-3-(2-hydroxy-äthyl)-pyrrolidin (14): Die Lösung von 1.2 g **12** und 1.0 g *Lithium-alanat* in 50 ccm Äther wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzen mit Wasser destillierte man den Ätherrückstand bei 20 Torr/120–150° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 790 mg (73%) **14**, *n*_D²⁰ 1.4649 (Lit.¹¹): Sdp.₁₁ 107–109°, *n*_D²⁰ 1.4697, Retentionszeit im GC (160°) 1.9 cm.

NMR: C–CH₂–C und >CH– m δ 1.4–1.7, m 1.8–2.1; >NCH₃ s 2.27; –CH₂–N m 2.1–2.6; –CH₂–O t 3.48.

p-Benzolazo-benzoat von **14**: Aus Petroläther Schmp. 50–52°.

C₂₀H₂₃N₃O₂ (337.4) Ber. C 71.19 H 6.87 N 12.45 Gef. C 71.13 H 7.03 N 12.44

4-Hydroxy-capronsäure-dimethylamid (16): Zur Natriumamid-Suspension aus 1.15 g (0.05 Grammatom) *Natrium* in 300 ccm flüssigem *Ammoniak* tropfte man in 15 Min. 4.35 g (0.05 Mol) gut getrocknetes *Essigsäure-dimethylamid*, rührte 1 Stde., gab dann rasch 7.2 g (0.1 Mol) *a*-Butylenoxid hinzu und rührte 8 Stdn. im Bad von –35°. Dann wurde mit 3.0 g Ammoniumchlorid neutralisiert, das *Ammoniak* verdampft und der Rückstand mit Methylenchlorid ausgezogen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man bei 0.1 Torr/110–140° (Bad) 3.5 g (44%) **16** in ein Kugelrohr, *n*_D²¹ 1.4692, Retentionszeit im GC (180°) 2.6 cm.

IR: –OH 3440; –CON< 1655/cm.

²⁸ D. E. Applequist und D. E. McGreer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1965 (1960).

NMR: H_3C — t δ 0.90; — CH_2 — m 1.39, dt 1.66; — CH_2CO t 2.39; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.88, s 3.02; >CH — m 3.76.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (159.2) Ber. C 60.35 H 10.76 N 8.80 Gef. C 60.62 H 10.84 N 8.40

4-Hydroxy-4-methyl-valeriansäure-dimethylamid (18): Man setzte 4.35 g (0.05 Mol) trocknes *Essigsäure-dimethylamid* mit 7.2 g (0.1 Mol) *Isobutylenoxid* (17) genau wie bei der Darstellung von **16** um und destillierte bei 0.15 Torr/90–120° (Bad) 2.76 g (35%) **18** in ein Kugelrohr, n_D^{20} 1.4634. Verlängerung der Reaktionsdauer auf 56 Stdn. brachte eine Steigerung der Ausb. auf 41%. Das Produkt erstarrte beim Anreiben mit Toluol, Schmp. 29–31°, Retentionszeit im GC (170°) 3.3 cm.

IR: —OH 3440; —CON \langle 1655/cm.

NMR (CDCl_3): (H_3C) $_2\text{C}$ s δ 1.23; — CH_2CO t 2.69; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.97, s 3.06.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (159.2) Ber. C 60.35 H 10.76 N 8.80 Gef. C 60.10 H 10.78 N 8.80

Dimethyl-[4-hydroxy-4-methyl-pentyl]-amin (19): 900 mg **18** wurden in 35 ccm siedendem Äther/THF mit 750 mg *Lithiumalanat* reduziert. Man zersetzte mit Wasser, destillierte den Ätherrückstand bei 20 Torr/100–115° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 642 mg (78%) **19**, n_D^{25} 1.4435 (Lit.¹³): Sdp.₃₀ 99°, n_D^{20} 1.4400, Retentionszeit im GC (170°, 8% Versamid 960 auf Chromosorb W 60/80 AW) 1.2 cm.

NMR: (H_3C) $_2\text{C}$ s δ 1.12; — $[\text{CH}_2]_2$ — m um 1.5; — $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s + m 2.20.

2-Methyl-penten-(4)-ol-(2) (20): 480 mg **19** wurden genau wie bei der Darstellung von **4** umgesetzt und ergaben nach Destillation bei 130 Torr/110–120° (Bad) in ein Kugelrohr 180 mg (54%) **20**, n_D^{25} 1.4266 (Lit.¹⁴): Sdp._{744,5} 118°, n_D^{20} 1.4263.

IR: —OH 3620, 3440; — $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1650, 919/cm.

NMR: (H_3C) $_2\text{C}$ s δ 1.15; — CH_2 — d 2.16; = CH_2 aufgespaltenes d 4.98, schmales d 5.12; = CH — ddt 5.6–6.0.

4-Hydroxy-2,4-dimethyl-valeriansäure-dimethylamid (21): Man setzte 5.05 g (0.05 Mol) trockenes *Propionsäure-dimethylamid* mit 7.2 g (0.1 Mol) *Isobutylenoxid* (17) genau wie bei der Darstellung von **16** um und destillierte bei 0.1 Torr/60–110° (Bad) 1.5 g unumgesetztes Ausgangsamid und bei 110–140° (Bad) 3.15 g (36%) **21** in ein Kugelrohr, n_D^{20} 1.4641, Retentionszeit im GC (180°) 2.3 cm.

IR: —OH 3450; —CON \langle 1655/cm.

NMR: H_3C — d δ 1.03, s 1.07, s 1.10; — CH_2 — m 2.0–2.5; >CH — m ca. 2.9; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.89, s 3.09.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (173.3) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.08 Gef. C 62.13 H 11.10 N 8.06

α,γ,γ -Trimethyl- γ -butyrolacton (24): Bei vorsichtiger Aufarbeitung von **21** ist das Produkt frei von **24**. Destillation bei erhöhter Temperatur oder Chromatographie von **21** an saurem Material führt zur Bildung von **24** (Retentionszeit bei 180° 1.4 cm), das durch Chromatographie mit Petroläther an Al_2O_3 (Akt.-St. III) abgetrennt werden kann. In einem typischen Ansatz zur Darstellung von **21** wie oben wurde das Produkt bei 0.1 Torr in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert. Der von 60–80° aufgefangene Anteil bestand nach Chromatographie mit CH_2Cl_2 an 50 g Kieselgel praktisch nur aus **24**, Kristalle aus Petroläther, durch Sublimation bei 20 Torr/75–95° (Bad) gereinigt, Schmp. 48–49° (Lit.¹⁸): Schmp. 49–50°.

IR: —CO— 1780/cm.

NMR: H_3C — d δ 1.23; (H_3C) $_2\text{C}$ s 1.35, s 1.44; — CH_2 — „t“ 1.63 ($J = 12$ und 12 Hz), dd 2.22 ($J = 12$ und 9); >CH — m 2.5–2.8.

Dimethyl-[4-hydroxy-2.4-dimethyl-pentyl]-amin (22): 656 mg **21** wurden mit 650 mg *Lithiumalanat* in siedendem Äther 1 Stde. reduziert. Nach dem Zersetzen mit Wasser destillierte man den Ätherrückstand bei 20 Torr/110–120° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 500 mg (83%) **22**, n_D^{25} 1.4345, Retentionszeit im GC (120°) 1.3 cm.

NMR: H_3C d δ 0.86; $(H_3C)_2C$ s 1.07; $C-CH_2-C$ m 1.45; $\text{>}CH-$ m 1.6–1.9; $-CH_2-N$ d 2.07; $N(CH_3)_2$ s 2.23.

$C_9H_{21}NO$ (159.3) Ber. C 67.87 H 13.29 N 8.79 Gef. C 67.46 H 12.96 N 8.70

2.4-Dimethyl-penten-(4)-ol-(2) (23): 300 mg **22** wurden genau wie bei der Darstellung von **4** umgesetzt und ergaben nach Destillation bei 90–110° (Bad) in ein Kugelrohr 99 mg (46%) **23**, n_D^{25} 1.4329 (Lit.¹⁶); Sdp. 126°, Retentionszeit im GC (80°) 1.0 cm.

IR: $-OH$ 3620, 3480; $\text{>}C=CH_2$ 3080, 915 (Sch.), 897/cm.

NMR: $(H_3C)_2C$ s δ 1.19; $H_3C-C=$ schmales d 1.83; $-CH_2-$ s 2.16; $\text{>}C=CH_2$ m 4.69, m 4.86.

1-Methyl-3-[2-hydroxy-2-methyl-propyl]-pyrrolidon-(2) (25): Man setzte 4.95 g (0.05 Mol) trockenes *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* mit 7.2 g (0.1 Mol) *Isobutylenoxid (17)* genau wie bei der Darstellung von **16** um und destillierte bei 0.2 Torr/110–140° (Bad) 2.80 g (33%) **25** in ein Kugelrohr, n_D^{25} 1.4794, Retentionszeit im GC (180°) 4.1 cm.

IR: $-OH$ 3375; $-CON<$ 1690/cm.

NMR: $(H_3C)_2C$ s δ 1.18; $C-CH_2-C$ und $\text{>}CH-$ 4 m 1.3–2.8; NCH_3 s 2.83; $-CH_2N-$ m 3.34.

$C_9H_{17}NO_2$ (171.2) Ber. C 63.13 H 10.01 N 8.18 Gef. C 62.70 H 10.24 N 8.12

1-Methyl-3-[2-hydroxy-2-methyl-propyl]-pyrrolidin (26): Man reduzierte 1.8 g **25** mit 1.5 g *Lithiumalanat* 1 Stde. in siedendem Äther. Nach Zersetzen mit Wasser destillierte man den Ätherrückstand bei 20 Torr/120–150° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 1.29 g (78%) **26**, n_D^{25} 1.4649, Retentionszeit im GC (160°) 1.5 cm.

NMR: $(H_3C)_2C$ s δ 1.13; $C-CH_2-C$ m 1.3–1.6; $\text{>}CH-$ und $-CH_2-N$ m 1.8–2.8; NCH_3 s 2.22.

$C_9H_{19}NO$ (157.3) Ber. C 68.74 H 12.18 N 8.91 Gef. C 68.61 H 12.19 N 8.90

4-Hydroxy-3-methyl-valeriansäure-dimethylamid (28): Man setzte 4.35 g (0.05 Mol) trockenes *Essigsäure-dimethylamid* mit 7.2 g (0.1 Mol) *cis- β -Butylenoxid* genau wie bei der Darstellung von **16** um und destillierte bei 0.2 Torr/105–135° (Bad) 800 mg (10%) **28** in ein Kugelrohr, n_D^{20} 1.4702, im GC 2 Peaks im Verhältnis ca. 1 : 6 mit Retentionszeiten (180°) 2.0 und 2.6 cm (vermutlich *erythro* und *threo*).

IR: $-OH$ 3440; $-CON<$ 1650/cm.

NMR: H_3C-C d δ 0.88, d 0.95; $\text{>}CH-$ m um 1.7; $-CH_2-$ „t“ 2.39; $N(CH_3)_2$ s 2.89, s 3.04; $\text{>}CH-O$ m um 3.73.

$C_8H_{17}NO_2$ (159.2) Ber. C 60.35 H 10.76 N 8.80 Gef. C 59.97 H 10.41 N 8.78

3-Methyl-lävulinsäure-dimethylamid (30): 2.5 g *3-Methyl-lävulinsäure (29)*¹⁹ wurden mit 2 ccm *HMPT* 2 Stdn. auf 190° erwärmt. Man nahm mit Benzol auf, filtrierte, chromatographierte den Benzolrückstand mit CH_2Cl_2 an 200 g Kieselgel und erhielt nach Destillation bei 0.2 Torr/140° (Bad) 1.73 g (57%) **30**, n_D^{20} 1.4629, Retentionszeit im GC (180°) 2.2 cm.

IR: H_3C-CO- 1729; $-CON<$ 1668/cm.

NMR ($CDCl_3$): H_3C- d δ 1.13; H_3C-CO- s 2.26; $-CH_2-$ und $\text{>}CH-$ m 2.0–3.0; $N(CH_3)_2$ s 2.93, s 3.04.

$C_8H_{15}NO_2$ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 61.12 H 9.34 N 8.99

28 aus 30: Zur Lösung von 800 mg **30** in 10 ccm Methanol gab man bei 0° 800 mg *Natriumboranat* und rührte 15 Min. bei 0° und 30 Min. bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung mit Äther und Wasser destillierte man bei 0.2 Torr/110–130° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 656 mg (81 %) **28**, n_D^{20} 1.4711, im GC wie oben sind die Peaks der beiden Diastereomeren jedoch etwa gleich hoch.

IR: wie oben.

NMR: H_3C-C 4 d δ 0.88, 0.90, 1.05, 1.12; $-CH_2-$ m 2.2–2.8; sonst wie oben.

[2-Hydroxy-cyclohexyl]-essigsäure-dimethylamid (**32**): Man setzte 4.35 g (0.05 Mol) trockenes *Essigsäure-dimethylamid* mit 9.8 g (0.1 Mol) *Cyclohexenoxid* genau wie bei der Darstellung von **16** um und destillierte bei 0.1 Torr/100–130° (Bad) 600 mg (6.5 %) **32** in ein Kugelrohr, n_D^{20} 1.4988 (Lit. ²¹): Sdp._{0.07} 140°, n_D^{19} 1.4969, Retentionszeit im GC (180°) 9.8 cm.

IR: $-OH$ 3450; $-CON<$ 1650/cm.

NMR (CDCl₃): $-CH_2-$ m δ 1.0–2.2; $-CH_2-CO$ 2 dd (?) 2.1–2.8; $N(CH_3)_2$ s 2.93, s 3.01; $>CH-O$ m 3.0–3.3.

[2-Oxo-cyclohexyl]-essigsäure-dimethylamid (**35**): Man verseifte 14.2 g [2-Oxo-cyclohexyl]-essigsäure-äthylester (**33**)²² mit 90 ccm 10proz. *Natronlauge* unter Rückfluß, fraktionierte das Produkt und erhielt 5.34 g (44 %) *Ketosäure 34*, Sdp._{0.2} 122° (Lit. ²⁹): Sdp.₄ 163°. 2.0 g **34** wurden mit 1.2 ccm *HMPT* 2 Stdn. auf 190° erwärmt. Die organische Phase wurde mit Benzol/5 % Essigester an 200 g Al₂O₃ (Akt.-St. III) chromatographiert und ergab nach Destillation bei 0.2 Torr/100–140° (Bad) in ein Kugelrohr 1.57 g (67 %) **35**, n_D^{20} 1.4904, Retentionszeit im GC (170°) 11.1 cm.

IR: $-CO-$ 1720; $-CON<$ 1665/cm.

NMR: $-CH_2-$ und $>CH-$ m 1.5–2.7; $N(CH_3)_2$ s 2.88, s 3.07.

C₁₀H₁₇NO₂ (183.3) Ber. C 65.54 H 9.35 N 7.64 Gef. C 65.56 H 9.27 N 7.68

32 aus 35: Zur Lösung von 800 mg **35** in 12 ccm Methanol gab man bei 0° 800 mg *Natriumboranat* und rührte 30 Min. bei 0° und 30 Min. bei Raumtemp. Nach Aufarbeiten mit Äther und Wasser destillierte man bei 0.2 Torr/130–150° (Bad) 709 mg (88 %) **32** in ein Kugelrohr, Eigenschaften wie oben, aber im GC zusätzlicher Peak bei 8.2 cm, Anteil ca. 40 %.

NMR: zusätzliches $>CH-O$ m 3.75–3.95, Anteil ca. 40 %.

4-Hydroxy-4-phenyl-buttersäure-dimethylamid (**37**): Man setzte 4.35 g (0.05 Mol) trockenes *Essigsäure-dimethylamid* mit 12.0 g (0.1 Mol) *Styroloxid* genau wie bei der Darstellung von **16** um und erhielt bei der Fraktionierung 2.67 g (26 %) **37**, Sdp._{0.2} 125–133°, n_D^{20} 1.5418 (Lit. ²⁴) jedoch Schmp. 56–57°, Retentionszeit im GC (180°, 3 % QF-1 auf Supasorb 100/120, AW, HMDS) 6.9 cm.

IR: $-OH$ 3410; $-CON<$ 1655/cm.

NMR (CDCl₃): $-CH_2-$ t δ 2.12; $-CH_2-CO$ t 2.45; $N(CH_3)_2$ s 2.95; $>CH-O$ t 4.78; C₆H₅ s 7.33.

p-Benzolazo-benzoat von **37**: Kristalle aus Methanol, Schmp. 129–131°.

C₂₅H₂₅N₃O₃ (415.5) Ber. C 72.27 H 6.06 N 10.11 Gef. C 72.05 H 6.09 N 10.10

3-Benzoyl-propionsäure-dimethylamid (**39**): 10.0 g 3-Benzoyl-propionsäure (**38**)³⁰ wurden mit 7 ccm *HMPT* 2 Stdn. auf 190° erwärmt. Man fraktionierte die organische Phase und erhielt

²⁹ N. Chatterjee, J. Indian chem. Soc. **12**, 591 (1935), C. A. **30**, 454 (1936).

³⁰ L. F. Sommerville und C. F. H. Allen, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 81 (1969).

8.0 g (69%) **39**, Sdp._{0.2} 135–138°, unter Äther zu Kristallen vom Schmp. 54–55° erstarrend (Lit.^{24,25}): Schmp. 55–56°, Retentionszeit im GC (180°) 6.6 cm.

IR: C₆H₅CO– 1700; –CON< 1670/cm.

NMR: –CH₂–CO t δ 2.61, t 3.19; N(CH₃)₂ s 2.86, s 3.03; C₆H₅– m 7.60, m 7.95.

37 aus **39**: Zur Lösung von 2.0 g **39** in 30 ccm Methanol gab man bei 0° 2.0 g Natriumboranat und rührte 15 Min. bei 0° und 15 Min. bei Raumtemp. Nach Aufarbeiten mit Äther und Wasser destillierte man bei 0.2 Torr/150–170° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 1.3 g (64%) **37**, in jeder Hinsicht, einschließlich *p*-Benzolazo-benzoat, genau wie **37** oben. Auch dieses Produkt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Phenyllessigsäure-dimethylamid (**40**): Die Lösung von 72.2 g (0.6 Mol) *Phenyllessigsäure* und 45.6 g Phosphorpentoxid in 400 ccm DMF wurde 10 Stdn. zum Sieden erhitzt³¹. Man destillierte das DMF über eine Kolonne ab (Sdp.₆₀ 78°), fraktionierte den Rückstand und erhielt 77.0 g (79%) **40**, Sdp._{0.2} 120–125° (Lit.³²): Sdp.₁₀ 155°, Retentionszeit im GC (180°) 2.5 cm.

IR: –CON< 1672/cm.

NMR: N(CH₃)₂ s δ 2.83; –CH₂– s 3.55; C₆H₅– s 7.13.

4-Hydroxy-2-phenyl-buttersäure-dimethylamid (**41**): Man setzte die Lösung von 8.15 g (0.05 Mol) **40** in 15 ccm THF mit 5 ccm Äthylenoxid genau wie bei der Darstellung von **16** um und erhielt bei der Fraktionierung zwischen 130 und 150° bei 0.2 Torr ein Öl, das nach GC (180°) aus zwei Komponenten mit den Retentionszeiten 4.5 und 6.0 bestand. Die erste ist das *Amid* **41**, von dem nach Anreiben mit Petroläther/Äther 2.56 g (25%) auskristallisierten, Schmp. 57–59°.

IR: –OH 3450; –CON< 1655/cm.

NMR (CDCl₃): C–CH₂–C m δ 1.75–2.15, m 2.15–2.5; N(CH₃)₂ s 2.92, s 2.96; –CH₂–O aufgespaltenes t 3.60; >CH– dd 4.07; C₆H₅– s 7.30.

C₁₂H₁₇NO₂ (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 Gef. C 69.56 H 8.28 N 6.67

p-Benzolazo-benzoat von **41**: 414 mg aus dem Rückstand der Mutterlauge von **41** wurden mit 500 mg *p*-Benzolazo-benzoylchlorid in 30 ccm Benzol/Pyridin (1:1) 1 Stde. gekocht. Man arbeitete mit Wasser und Äther auf, chromatographierte mit CH₂Cl₂/10% Essigester an 60 g Kieselgel und eluierte 314 mg *p*-Benzolazo-benzoat von **41** und 37 mg *p*-Benzolazo-benzoat von **42**. Ersteres aus Methanol Schmp. 134–135°.

IR: –CO₂R 1730; –CON< 1650/cm.

NMR (CDCl₃): C–CH₂–C m δ 2.0–2.4, m 2.5–2.8; N(CH₃)₂ s 2.93, s 2.96; >CH– t 4.00; –CH₂–O t 4.37; C₆H₅N=NC₆H₄– und C₆H₅– m 7.34, m 7.52, d 8.20.

C₂₅H₂₅N₃O₃ (415.5) Ber. C 72.27 H 6.06 N 10.11 Gef. C 72.29 H 6.08 N 10.15

p-Benzolazo-benzoat von **42**: Kristalle aus Methanol, Schmp. 106–108°.

IR: –CO₂R 1730; –CON< 1660/cm.

NMR (CDCl₃): C–CH₂–C m δ 1.8–2.2, m 2.2–2.6; N(CH₃)₂ s 2.83, s 2.88; –CH₂–O–CH₂– m 3.25–3.6, dd 3.74; >CH– t 4.03; –CH₂–OCO dd 4.49; C₆H₅N=NC₆H₄– und C₆H₅– m 7.26, m 7.51, m 7.95, d 8.23.

C₂₇H₂₉N₃O₄ (459.6) Ber. C 70.57 H 6.36 N 9.14 Gef. C 70.37 H 6.35 N 9.03

³¹ H. Schindlbauer, Mh. Chem. **99**, 1799 (1968).

³² H. J. Taverne, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **16**, 33 (1897).