

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 11

S. 3497–3740

## Reaktionen von 2-Diazo-1,3-diketonen mit Enaminen und Keten-*N,O*-acetalen, II<sup>1)</sup>

Lilly Capuano\*, Thomas Tammer und Rita Zander

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 5. März 1976

Die durch Thermolyse der Diazodiketone **1** *in situ* hergestellten Acylketene **2** cyclocondensieren mit 2-Äthoxyindol (**5d**), den Keten-*N,O*-acetalen **3** bzw. den in  $\alpha$ -Stellung unsubstituierten tertiären Enaminen **7** unter Eliminierung von Alkohol bzw. Amin, wobei teils unmittelbar, teils über die Zwischenstufen **5n, o, 9, 10** neue 4-Pyranone **11, 4** bzw. **13** erhalten werden. Dagegen reagiert **1** mit den primären und sekundären Enaminen **6**, die am  $\alpha$ -C keine Abgangsgruppe besitzen, unter Wassereliminierung zu den 4-Pyridinonen **8**.

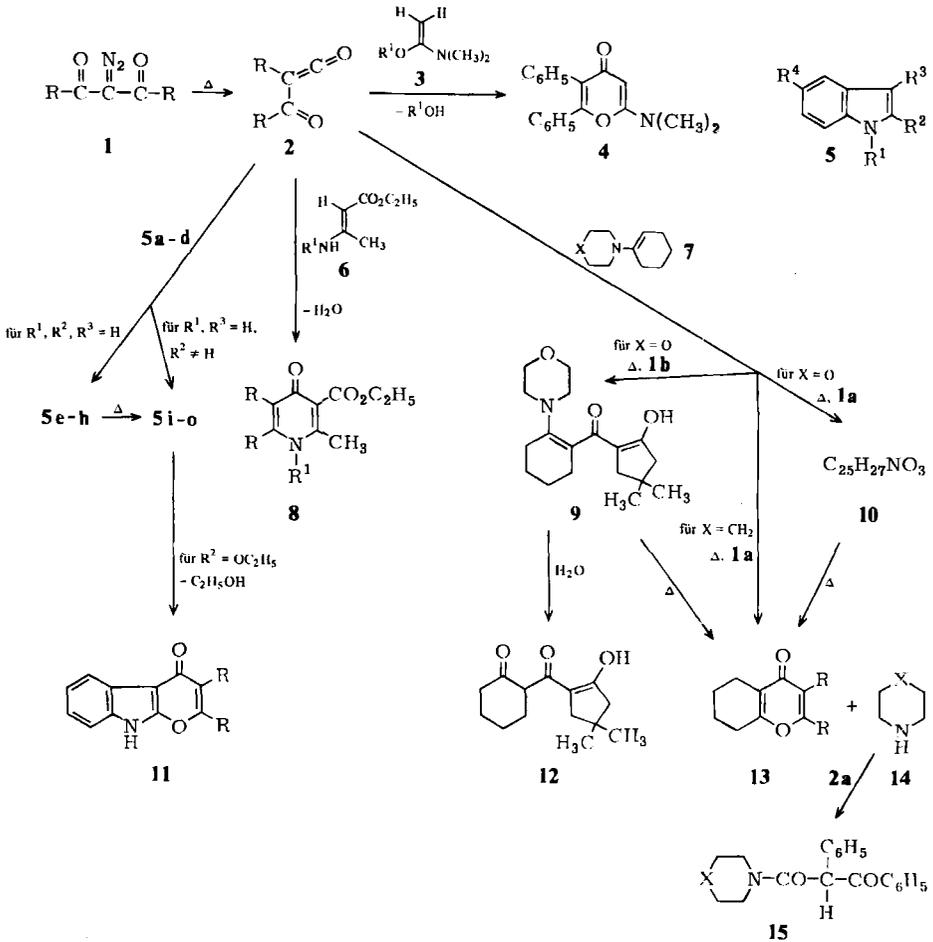
### Reactions of 2-Diazo-1,3-diketones with Enamines and Ketene *N,O*-Acetals, II<sup>1)</sup>

The acylketenes **2**, generated *in situ* by thermolysis of the diazodiketones **1**, undergo cyclocondensation with 2-ethoxyindole (**5d**), the ketene *N,O*-acetals **3**, or the tertiary enamines **7**, unsubstituted at the  $\alpha$ -position. In these reactions alcohol or amine is eliminated and the novel 4-pyranones **11, 4** or **13** are obtained, partly directly and partly *via* the intermediates **5n, o, 9, 10**. In contrast, the reaction of **1** with primary or secondary enamines **6** which have no leaving group at the  $\alpha$ -C results in the elimination of water and the formation of the 4-pyridinones **8**.

Kürzlich wurde berichtet, daß die Thermolyse von Diazodiketonen **1** mit Heterokumulenen über die Acylketene **2** in einer 1,4-Cycloaddition zu 1,3-Oxazinen führt<sup>1)</sup>. Im folgenden wurde die thermische Reaktion von **1** mit Enaminen und Keten-*N,O*-acetalen studiert.

Indol (**5a**) und sein 5-Methoxyderivat **5b** reagieren mit Dibenzoyldiazomethan (**1a**) bzw. Diazodimedon (**1b**) in siedendem Xylol unter substituierender Addition der intermediären Acylketene **2a, b** am Ring-N, wobei die 1-Acylindole **5e–h** gebildet werden.

<sup>1)</sup> Als 1. Mitteil. soll gelten: L. Capuano, H.-R. Kirn und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 2456 (1976). Chem. Ber. **109**, 3497–3504 (1976)



Diese zeigen im NMR-Spektrum ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) noch das  $\beta$ -Indolproton bei  $\tau = 3.20$  bzw. 3.26 als Grenzsinal des aromatischen Multipletts zum höheren Feld. Sowohl in festem Zustand als in Dimethylsulfoxid liegt die Ketoform vor, gekennzeichnet im IR-Spektrum (KBr) durch zwei CO-Banden bei  $1681 - 1700$  und  $1709 - 1739 \text{ cm}^{-1}$ , im NMR-Spektrum durch das Methinsignal von 5e, f (aus 1a), überlagert mit dem aromatischen Multiplett bei  $\tau = 1.40 - 3.26$ , bzw. von 5g, h (aus 1b) als Tripletts bei 5.24 ( $J = 10 \text{ Hz}$ ). Auch mit  $\text{FeCl}_3$  in Äthanol wird keine (5e, f) oder nur allmähliche (Grün)Färbung (5g, h) beobachtet. Die 1-Acyindole wandeln sich bei  $180 - 200^\circ\text{C}$  in die höher schmelzenden 3-Acyindole 5i-l um. Charakteristisch für diese ist in den IR- und NMR-Spektren das Auftreten des NH-Signals bei  $3040$  bis  $3200 \text{ cm}^{-1}$  (KBr) bzw. bei  $\tau = -2.06$  bis  $-2.22$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) und Fehlen des  $\beta$ -Protons. In Dimethylsulfoxid überwiegt in der Regel die Ketoform, gekennzeichnet durch Methinsignale an ähnlicher Stelle wie 5e-h; eine Ausnahme bildet 5k, das in der frischen Lösung als Enol (OH-Signal bei  $\tau = -5.54$ ) vorliegt. In Äthanol dagegen zeigen alle Vertreter dieser Reihe allmähliche bis momentane grün-

	R bzw. $\overline{R}$	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>		X	R <sup>1</sup>	R bzw. $\overline{R}$
<b>1, 2, 11, 13a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3a</b> CH <sub>3</sub>	<b>6a</b> H	<b>7, 14, 15a</b>	CH <sub>2</sub>	<b>8a</b> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -	<b>b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b>	O	<b>b</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>5a</b>	H	H	H	H	<b>5i</b>	H	H	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>b</b>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>j</b>	H	H	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>c</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>k</b>	H	H		H
<b>d</b>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	<b>l</b>	H	H		OCH <sub>3</sub>
<b>e</b>	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	<b>m</b>	H	CH <sub>3</sub>	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>f</b>	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>n</b>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CO-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>g</b>		H	H	H	<b>o</b>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H
<b>h</b>		H	H	OCH <sub>3</sub>					

blaue FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Von 2-Methyl- (**5c**) und 2-Äthoxyindol (**5d**) wurden nur die 3-Acylderivate **5m** bzw. **5n,o** erhalten. Letztere cyclokondensieren in der Hitze mit Hilfe von Triäthylamin bzw. Bromwasserstoffsäure unter Äthanoleliminierung, wobei die Pyrano[2,3-*b*]indol-4-one **11** gebildet werden: diese zeigen im IR- (KBr) hohe CO-Frequenzen bei 1621 bzw. 1670 cm<sup>-1</sup>, im NMR-Spektrum das NH-Signal analog **5i**–**o** und kein β-Indolproton. Ähnlich liefern die 1-Alkoxy-1-(dimethylamino)äthylene **3** bei der thermischen Reaktion mit **1a** durch Alkoholeliminierung bereits in einem Arbeitsgang das 2-Dimethylamino-4*H*-pyran-4-on **4**, charakterisiert im IR-Spektrum (KBr) durch die CO-Bande bei 1655 cm<sup>-1</sup>, im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) durch das Methinsignal bei τ = 4.47. Dagegen führt die Thermolyse von **1** mit 3-Amino- und 3-Anilincrotonsäureester **6a, b**, die keine Abgangsgruppe, jedoch eine primäre bzw. sekundäre Aminogruppe enthalten, zum Einbau des Aminstickstoffs in den Ring, wobei unter Wasserabspaltung die 4(1*H*)-Pyridinone **8** in geringer Ausbeute erhalten werden; diese wurden NMR-spektrometrisch charakterisiert (Tab.). *N*-(1-Cyclohexen-1-yl)piperidin (**7a**) und -morpholin (**7b**) schließlich, die nur eine tertiäre Aminogruppe und keine Abgangsgruppe am α-Kohlenstoff besitzen, reagieren mit **1** unter Eliminierung desamins selbst – dieses wird von **2** als Acylacetamid **15** abgefangen, und man erhält die stickstofffreien 4-Pyranone **13**. Charakteristisch für **13** sind im IR-Spektrum die CO-Signale bei 1655 bzw. 1670 cm<sup>-1</sup> und im NMR-Spektrum von **13b** (aus **1b**) die Homoallylkopplung der Cyclopentenprotonen bei τ = 7.32 und 7.40 (t; J = 1.0 ± 0.2 Hz). Ausgehend von **7b** konnten von beiden Pyranonen aminhaltige Vorstufen gefaßt werden, die thermisch in **13** übergehen. Die Vorstufe **9** von **13b** ist gekennzeichnet durch violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion, im NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>OD) Homoallylkopplung der Cyclopentenprotonen bei τ = 7.62 und 7.70 mit ähnlicher Kopplungskonstante wie **13b** und hydrolytischen Abbau zum

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen ( $\tau$ -Werte)<sup>a)</sup>

Nr.	Aromat. H	Methin-H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	OH
4	2.70	4.47	—	6.93	—	—
5e	1.40–3.20	enthält Methin-H	—	—	—	—
f	1.60–3.26	enthält Methin-H	—	—	—	—
g	1.40–3.20	5.24 (10; t)	7.54–7.90	9.40; 9.43	—	—
h	1.74–3.26	5.24 (10; t)	7.72; 7.34–8.30	6.18; 8.74; 8.80	—	—
i	1.16–2.86	2.94	—	—	–2.22	—
j	1.20–3.20	enthält Methin-H	—	6.26	–2.16	—
k <sup>b)</sup>	1.61–2.80	—	7.36; 7.66	8.80	–2.22	–5.54
k <sup>c)</sup>	1.40–2.90	5.50 (10; t)	7.84; 7.34–8.34	8.80; 8.92	–2.22	—
l	1.66–3.14	5.50 (10; t)	7.50–8.08	6.18; 8.78; 8.88	–2.06	—
m	1.70–2.90	3.17	—	7.30	–2.14	—
n	1.70–3.00	3.22	5.54 (q)	8.84 (t)	–2.14	—
o	1.54–3.00	5.54 (10; t)	5.84–6.50 (2q); 7.66 (2H); 7.40–8.28 (2H)	8.76; 8.96; 9.16 (t)	0.02	—
8a	2.48–3.06	—	5.72 (q)	7.26 (t); 7.70	–1.62	—
b	2.22–2.85	—	5.58 (q); 7.31; 7.73	8.00; 8.63 (t); 8.90	—	—
9	—	—	6.18–6.43 (4H); 7.05–7.30 (4H); 7.62 (2H; 1.0 $\pm$ 0.2; t); 7.70 (2H; 1.0 $\pm$ 0.2; t); 7.87–8.55 (8H)	8.83	—	nicht sichtbar
11a	1.40–2.80	—	—	—	–2.14	—
b	1.66–2.76	—	7.32	8.74	–2.26	—
13a	2.68	—	7.20–7.58 (4H); 7.99–8.37 (4H)	—	—	—
b	—	—	7.32 (2H; 1.0 $\pm$ 0.2; t); 7.40 (2H; 1.0 $\pm$ 0.2; t); 7.45 (4H; m); 8.20 (4H; m)	8.79	—	—

<sup>a)</sup> Tetramethylsilan als innerer Standard. 5e–n; 8a; 11b in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; 4; 5o; 8b; 13a, b in CDCl<sub>3</sub>; 11a in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO/CDCl<sub>3</sub> (1:4); 9 in CD<sub>3</sub>OD.

<sup>b)</sup> In frischer Lösung.

<sup>c)</sup> Nach 4 d.

enolisierten „Triketon“ **12**, das violette  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion und im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein OH-Signal bei  $\tau = -6.00$  zeigt. **9** besitzt somit die Konstitution eines acyclischen Addukts von **2b** am  $\beta$ -Enaminkohlenstoff analog **5k**. Dagegen konnte die Konstitution der Vorstufe von **13a** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ , **10**) nicht eindeutig geklärt werden.

Die Versuche werden fortgeführt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>2)</sup>, die Molekülmassen mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

### 1-(2-Acylacetyl)indole **5e–h**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 500 mg Diazodiketon **1** wurden mit 1 moläquiv. (5-Methoxy)-Indol (**5a, b**) in 5 ml Xylol zum Sieden erhitzt und bis zur vollendeten  $\text{N}_2$ -Entwicklung 15 min weitergekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurden feste Rückstände in Äther suspendiert und abgesaugt; ölige Rückstände werden in wenig Äther/Petroläther (1:4) gelöst, durch 2–3stdg. Kühlung und Anreiben kristallisiert und abgesaugt.

1-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)indol (**5e**): Aus Dibenzoyldiazomethan (**1a**) und Indol (**5a**). Ausb. 600 mg (88%), Schmp.  $183^\circ\text{C}$  (aus Essigester).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.2 H 5.15 N 4.1

1-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-5-methoxyindol (**5f**): Aus **1a** und 5-Methoxyindol (**5b**). Ausb. 620 mg (84%), Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (aus Essigester).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (369.4) Ber. C 78.03 H 5.18 N 3.79 Gef. C 77.8 H 5.24 N 3.5

1-(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentylcarbonyl)indol (**5g**): Aus Diazodimedon (**1b**) und **5a**. Ausb. 450 mg (48%), Schmp.  $85^\circ\text{C}$  (aus Petroläther). Grünblaue  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49 Gef. C 75.3 H 6.92 N 5.3

1-(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentylcarbonyl)-5-methoxyindol (**5h**): Aus **1b** und **5b**. Ausb. 680 mg (63%), Schmp.  $88^\circ\text{C}$  (aus Petroläther). Dunkelgrüne  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.3 H 6.83 N 4.7

### 1-(3-Indolyl)-1,3-propandione **5i–l**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Proben von **5e–h** wurden 10 min auf  $180–200^\circ\text{C}$  trocken erhitzt. Nach Erkalten wurde die glasige Masse mit Äther verrieben und abgesaugt.

1-(3-Indolyl)-2,3-diphenyl-1,3-propandione (**5i**): Aus 580 mg **5e**. Ausb. 336 mg (58%), Schmp.  $203^\circ\text{C}$  (aus Essigester/Petroläther). Die äthanol. Lösung färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  allmählich grün.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.5 H 5.13 N 3.9

1-(5-Methoxy-3-indolyl)-2,3-diphenyl-1,3-propandione (**5j**): Aus 400 mg **5f**. Ausb. 157 mg (39%), Schmp.  $214^\circ\text{C}$  (aus Essigester/Petroläther). In Äthanol allmähliche Grünfärbung mit  $\text{FeCl}_3$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (369.4) Ber. C 78.03 H 5.18 N 3.79 Gef. C 78.1 H 5.21 N 3.6

<sup>2)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentyl)-(3-indolyl)-keton (**5k**): Aus 430 mg **5g** Ausb. 284 mg (66%), Schmp. 191°C (aus Essigester). Grünblaue FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (225.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49 Gef. C 75.4 H 6.91 N 5.3

(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentyl)-(5-methoxy-3-indolyl)-keton (**5l**): Aus 650 mg **5h** Ausb. 500 mg (76%), Schmp. 211°C (aus Essigester). Grünblaue FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.5 H 6.80 N 5.2

1-(2-Methyl-3-indolyl)-2,3-diphenyl-1,3-propandion (**5m**): Aus **1a** und **5c** analog **5e**—h. Ausb. 500 mg (78%), Schmp. 209—210°C (aus Essigester/Petroläther). Mit FeCl<sub>3</sub> in Äthanol allmähliche Braunrotfärbung.

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (353.4) Ber. C 81.56 H 5.42 N 3.96 Gef. C 82.4 H 5.55 N 3.9

1-(2-Äthoxy-3-indolyl)-2,3-diphenyl-1,3-propandion (**5n**): In die siedende Lösung von 1.2 g 2-Äthoxyindol (**5d**) in 15 ml Xylol wurden 1.9 g **1a** in 70 ml Xylol innerhalb 1 h unter Rühren eingetragen und das Reaktionsgemisch noch 1.5 h weitergekocht. Ein Teil des Lösungsmittels wurde i. Vak. verdampft, bis Kristalle ausfielen, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 0.90 g (31%), Schmp. 218°C (aus Essigester/Petroläther).

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (383.4) Ber. C 78.31 H 5.52 N 3.65 Gef. C 78.4 H 5.53 N 3.8

(2-Äthoxy-3-indolyl)-(4,4-dimethyl-2-oxocyclopentyl)-keton (**5o**): 1.0 g **5d** in 10 ml Xylol wurden innerhalb 1 h in die siedende Lösung von 1.0 g **1b** in 100 ml Xylol eingerührt. Nach Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. zusätzlich einer Nachfällung aus der eingeeengten Mutterlauge 1.4 g (75%), Schmp. 188°C (aus Essigester). Grüne FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (299.4) Ber. C 72.21 H 7.07 N 4.68 Gef. C 72.2 H 7.03 N 4.5

4-Oxo-2,3-diphenyl-4,9-dihydropyrano[2,3-b]indol (**11a**): 108 mg **5n** in 20 ml Xylol wurden mit 2 ml Triäthylamin 12 h gekocht. Nach Erkalten hatten sich 100 mg (97%) Kristalle ausgeschieden, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Dimethylformamid bis 300°C nicht schmelzen. In weniger guter Ausb. erhält man **11a** aus **5d** und **1a**/Triäthylamin analog **5n**.

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (337.4) Ber. C 81.88 H 4.48 N 4.15 Gef. C 81.8 H 4.54 N 4.0 Mol.-Masse 337

2,2-Dimethyl-10-oxo-2,3,5,10-tetrahydro-1H-cyclopenta[5,6]pyrano[2,3-b]indol (**11b**): 2.00 g **5o** wurden mit 60 ml einer gesättigten Bromwasserstofflösung in Eisessig 14 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gekocht. Nach Einengen des Reaktionsgemisches i. Vak. auf das halbe Vol. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und säulenchromatographisch (MN-Kieselgel, Methylchlorid/Essigester 5:1) von einer nicht identifizierten, schwerer eluierbaren Beimengung getrennt. Ausb. 0.55 g (32%) vom Schmp. 311°C (aus Äthanol).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53 Gef. C 75.9 H 5.84 N 5.5 Mol.-Masse 253

6-Dimethylamino-4-oxo-2,3-diphenyl-4H-pyran (**4**): Zu 5 ml Xylol wurden in der Siedehitze unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und Rühren die Lösungen von 2.50 g **1a** in 60 ml Xylol und 1.10 g 1-Dimethylamino-1-methoxy- (**3a**) bzw. 1.20 g 1-Äthoxy-1-(dimethylamino)äthylen (**3b**) in 20 ml Xylol innerhalb von 20 min gleichzeitig zugetropf. Das Reaktionsgemisch wurde noch 10 min weitergekocht und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte nach Zugabe von wenig Äther und Kühlung. Ausb. aus **3a** 1.45 g (51%), weniger aus **3b**. Schmp. 210°C (aus Essigester).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.4 H 5.95 N 5.0

*4-Oxo-2,3-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-1-benzopyran (13a)*

a) 1) *1-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)piperidin (15a)*: In 5 ml Xylol wurden in der Siedehitze 2.5 g **1a** und 1.7 g *1-(1-Cyclohexen-1-yl)piperidin (7a)* in 70 ml Xylol innerhalb von 30 min unter Rühren getropft. Aus dem Gemisch kristallisierten nach Kühlung 0.80 g (26%) **15a**, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. 173°C (aus Essigester).

$C_{20}H_{21}NO_2$  (307.4) Ber. C 78.14 H 6.89 N 4.56 Gef. C 78.2 H 6.89 N 4.2

2) Die Mutterlauge von **15a** hinterließ nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. Kristalle von **13a**, die in 5 ml Petroläther aufgeschlämmt, 2 h bei  $-20^{\circ}C$  gekühlt, abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen wurden. Ausb. 2.2 g (72%), Schmp. 180°C (aus Petroläther).

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.7 H 6.06

b) 1) *4-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)morpholin (15b)*: Aus 2.5 g **1a** und 2.0 g *4-(1-Cyclohexen-1-yl)morpholin (7b)* analog **15a** wurden 1.0 g (32%) **15b** erhalten, nach Absaugen und Waschen mit Äther IR-identisch mit authent. **15b**.

2) *Verbindung  $C_{25}H_{27}NO_3$  (10)*: Aus der Mutterlauge von **15b** hinterblieb nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ein Öl, das nach Zugabe von wenig Petroläther und Kühlung 2.5 g eines Kristallgemisches von **10** und **13a** bildete.

1. Eine Probe des Gemisches wurde in siedendem Äthanol gelöst: Nach Erkalten schieden sich derbe Nadelbüschel von **10** aus, Schmp. 178°C.

$C_{25}H_{27}NO_3$  (389.5) Ber. C 77.09 H 6.99 N 3.60 Gef. C 77.8 H 7.15 N 3.50

Aus der Mutterlauge kristallisierte **13a** in watteartigen Kristallwarzen.

2. 72 mg **10** wurden 30 min auf  $145-150^{\circ}C$  trocken erhitzt. Ausb. 51 mg (92%) **13a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **13a**.

*2,2-Dimethyl-9-oxo-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydrocyclopenta[b][1]benzopyran (13b)*

1) *(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentyl)-(2-morpholino-1-cyclohexen-1-yl)-keton (9)*: Zu 1.7 g **7b** in 10 ml Xylol wurden in der Siedehitze 1.7 g **1b** in 50 ml Xylol innerhalb von 45 min unter Rühren gegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein Öl, das nach Eiskühlung und Anreiben erstarrte. Die Kristalle wurden mit wenig Petroläther aufgeschlämmt, 2 h bei  $-20^{\circ}C$  gekühlt, abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen. Ausb. 1.9 g (62%), Schmp. 110°C (aus Petroläther). Violette  $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{18}H_{27}NO_3$  (305.4) Ber. C 70.79 H 8.91 N 4.59 Gef. C 71.1 H 8.80 N 4.3 Mol.-Masse 305

2) a) Aus der petroläther. Mutterlauge von **9** kristallisierte **13b** nach 2wöchigem Stehenlassen bei  $-20^{\circ}C$ . Nach Absaugen, Säulenreinigung wie bei **11b** und Umkristallisieren aus Petroläther 500 mg (23%), die bei  $106^{\circ}C$  schmelzen.

$C_{14}H_{18}O_2$  (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.3 H 8.46

b) 0.5 g **9** wurden in 15 ml Xylol 1 h gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der harzige Rückstand mit wenig Petroläther gelöst und 6 h gekühlt, wobei sich 100 mg (35%) Kristalle ausschieden, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **13b**.

3) *(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentyl)-(2-oxocyclohexyl)-keton (12)*: Eine Probe **9** wurde in Iso-*propylalkohol*/Wasser in der Hitze gelöst. Nach Erkalten kristallisierte **12**, Schmp.  $124^{\circ}C$ . Violette  $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{14}H_{20}O_3$  (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 70.9 H 8.41

*2-Methyl-4-oxo-5,6-diphenyl-1,4-dihydro-3-pyridincarbonsäure-äthylester (8a)*: In 5 ml Xylol wurden in der Siedehitze 2.50 g **1a** und 1.30 g *3-Aminocrotonsäure-äthylester (6a)* in 85 ml Xylol innerhalb 1 h eingerührt. Die Lösung wurde noch 2 d weitergekocht. Nach Abdampfen des Lö-

sungsmittels i. Vak. wurde der harzige Rückstand in 20 ml Petroläther suspendiert, 2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.35 g (10%) analysenreines **8a**, Schmp.  $276^{\circ}\text{C}$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (333.4) Ber. C 75.65 H 5.74 N 4.20 Gef. C 75.4 H 5.86 N 4.1

*2,6,6-Trimethyl-4-oxo-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-cyclopenta[b]pyridin-3-carbonsäure-äthylester (8b)*: In 5 ml Xylol wurden in der Siedehitze 1.4 g **1b** und 2.1 g 3-Anilincrotonsäure-äthylester (**6b**) in 50 ml Xylol innerhalb 30 min eingetropt. Aus der Lösung hatten sich nach 2stdg. Kühlen im Eisbad 0.80 g (24%) Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt und mit wenig kaltem Xylol gewaschen wurden. Schmp.  $217^{\circ}\text{C}$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (325.4) Ber. C 73.82 H 7.12 N 4.30 Gef. C 73.5 H 7.12 N 4.0 Mol.-Masse 325

[88/76]