

Neue Reagenzien, I

Nucleophile Aminomethylierung von Ketonen und organischen Halogeniden mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium sowie Synthese von 2-Azadienen

Thomas Kauffmann*, Heike Berg, Edgar Köppelmann und Dieter Kuhlmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 25. November 1976

New Reagents, I

Nucleophilic Aminomethylation of Ketones and Organic Halides with 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium

N-(Diphenylmethylene)methylamine (**1a**) is metalated to 1,1-diphenyl-2-azaallyllithium (**1b**) by lithium diisopropylamide. Ketones react with **1b** and subsequently with water to give alkylidene-amino alcohols (**2**). These compounds give rise to β -amino alcohols **3** (= aminomethylation product) on hydrolytic cleavage with acids, whereas dehydration with thionyl chloride/pyridine provides an entry to the 2-aza-1,3-butadienes **4**. Organic halides (= alkyl bromides, allyl bromide) react with **1b** to yield imines **5** which on acidic hydrolysis form amines **6** (= aminomethylation product).

Anders als mit Alkenen, Alkinen und *p,p'*-Azotoluol (1,3-anionische Cycloaddition¹⁾) reagierte Li⁺-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1b**) mit *Ketonen* unter normaler nucleophiler Addition. Die bei –60 bis +20°C erhaltenen Addukte lieferten bei der Hydrolyse mit Wasser in mittleren Ausbeuten (Alkylidenamino)alkohole (**2**). Deren Behandlung mit 2 N HCl bei 80°C ergab β -Aminoalkohole (**3**), während die Wasserabspaltung mit Thionylchlorid/Pyridin bei 0°C zu 2-Aza-1,3-dienen (**4**) führte. **3a**²⁾, **b**³⁾ und **e**⁴⁾ waren bereits bekannt.

Dieser Sachverhalt^{5,6)} wird im experimentellen Teil durch Versuchsvorschriften sowie analytische und spektroskopische Daten belegt⁷⁾.

¹⁾ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 715 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 627 (1974).

²⁾ C. Paal und E. Weidenkaff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 1688 (1905).

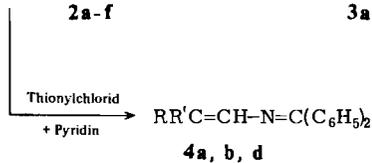
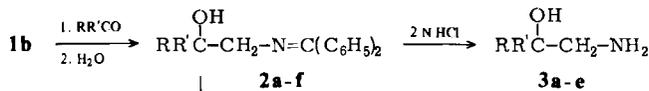
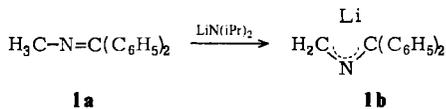
³⁾ A. McKenzie, A. K. Mills und J. R. Myles, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 904 (1930).

⁴⁾ H. O. House und E. J. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4733 (1959).

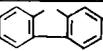
⁵⁾ Kurzmitteilung: Th. Kauffmann, E. Köppelmann und H. Berg, *Angew. Chem.* **82**, 138 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 163 (1970).

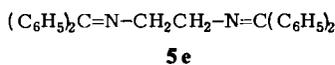
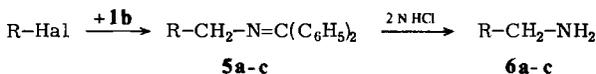
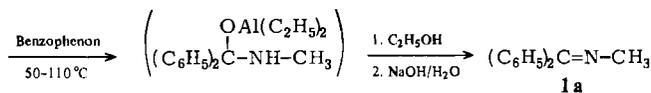
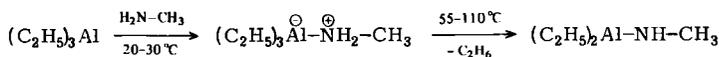
⁶⁾ E. Köppelmann, Dissertation, Univ. Münster 1970.

⁷⁾ Nach unserer Mitteilung⁵⁾ wurde **1b** von P. Hullot und Th. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2989, zur Aminomethylierung von Ketonen, Aldehyden und Alkylhalogeniden benutzt. Die Verbindungen **2a**, **b**, **f**, **3a**, **b**, **c** und **f** wurden auch von Hullot und Cuvigny dargestellt. Die Autoren gaben Stoffkonstanten, aber keine Analysenwerte an.

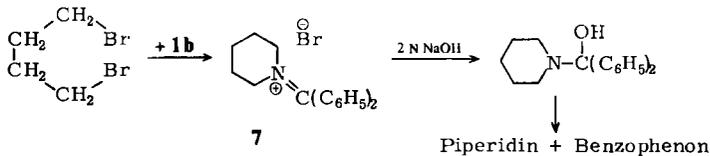


2-4	R	R'
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	2, 5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃

2-4	R	R'
d		
e	CH ₃	C ₆ H ₅
f	-[CH ₂] ₅ -	



5, 6	R
a	n-C ₈ H ₁₇
b	c-C ₆ H ₁₁
c	H ₂ C=CHCH ₂



Für die Darstellung des *N*-(Diphenylmethyl)methylamins (**1a**) erwies sich ein neuartiges Verfahren⁸¹ (s. exp. Teil) als vorteilhaft, bei dem Benzophenon mit Diethylaluminium-methylamid umgesetzt wird (Ausb. ca. 90%).

Durch Einwirkung von **1b** auf organische Halogenide⁶¹ bei -60 bis +20°C erhielt man Imine des Typs **5**, deren Hydrolyse mit 2 N HCl bei 80°C primäre Amine **6** ergab. Eine Ausnahme machte

⁸¹ D. Kuhlmann, unveröffentlichte Versuche, Univ. Münster 1970.

die Umsetzung von 1,4-Dibrombutan mit 2 mol **1b**: Als einziges Produkt wurde in 78 proz. Ausbeute Piperidin gewonnen. Die Bildung des sekundärenamins vollzieht sich sehr wahrscheinlich über das Zwischenprodukt **7** in der formulierten Weise. **5e**⁹⁾, **6a**¹⁰⁾, **b**¹¹⁾ und **c**¹²⁾ waren bekannt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithium-Verbindungen wurden unter N₂ in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer Infracord 137. – ¹H-NMR: Varian A 56/60 und HA 100 (innerer Standard TMS, δ = 0.00). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV. – UV: Unicam, Typ S. P. 800 (Leitz).

1. Darstellung von gelöstem 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1b**)

1.1. *N*-(Diphenylmethyl)methylamin (**1a**)⁹⁾: Unter N₂ wurden 50 ml (0.36 mol) Triethylaluminium in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Man leitete gasförmiges Methylamin über die gerührte Lösung, wobei das Amin exotherm absorbiert wird (ca. $\frac{3}{4}$ h). Der Gasstrom wurde so eingestellt, daß die Temp. 30°C nicht überstieg. Nachdem eine äquimolare Menge Methylamin absorbiert war, wurde noch $\frac{1}{2}$ h auf 110°C erwärmt; ab 55°C entwickelte sich Ethan. In das auf 50°C gekühlte Reaktionsgemisch ließ man innerhalb von 1–2 min 50 g (0.27 mol) Benzophenon in 70 ml wasserfreiem Toluol so tropfen, daß die Temp. 60°C nicht überstieg. Nach 90 min Erwärmen auf 110°C protolysierte man mit 50 ml absol. Ethanol bei 50–60°C, goß die erkaltete Lösung auf ein Gemisch von 500 ml 50proz. Natronlauge, 500 g Eis und 500 ml Benzol, schüttelte durch, trennte die Phasen, schüttelte noch 2–3 mal mit Benzol aus, trocknete die vereinigten Benzolphasen mit technischem NaOH, dampfte ein und erhielt durch Destillation des öligen Rückstands i. Hochvak. 48.0 g (90%) **1a** als farbloses Öl mit Sdp. 96–101°C/0.01 Torr (Lit.¹³⁾ 126–128°C/2.5 Torr).

1.2. *Lithierung von 1a*: Zu einer auf –65°C gekühlten Lösung von 3.90 g (20 mmol) **1a** in 150 ml absol. THF ließ man unter Rühren die äquimolare Menge Lithiumdiisopropylamid in 25 ml THF so langsam tropfen, daß die Reaktionstemp. –60°C nicht überstieg. Die tiefrote Lösung wurde noch 30 min bei –60°C gerührt.

Eine so gewonnene 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium(**1b**)-Lösung wurde bei –60°C mit 1.1 ml (60 mmol) D₂O versetzt und analog 5.1. aufgearbeitet. Hochvak.-Destillation des öligen Rohprodukts ergab 3.2 g (84%) deuteriertes *N*-(Diphenylmethyl)methylamin. ¹H-NMR-Vergleich mit **1a** ergab einen Deuterierungsgrad (= Lithierungsgrad) von 85% (Monodeuterium-Derivat = 100%).

2. Umsetzung von **1b** mit Carbonylverbindungen zu (Alkylidenamino)alkoholen

2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu der nach 1. dargestellten Lösung von **1b** ließ man bei –60°C innerhalb von 30 min unter Rühren die Lösung einer äquimolaren Menge (20 mmol) der Carbonylverbindung in 30 ml THF tropfen und erwärmte nach 2 h durch Entfernung der Kühlung langsam auf Raumtemp. Nach weiteren 12 h wurde unter Eiskühlung durch Zutropfen von 80 ml Wasser hydrolysiert. Es wurde Ether zugefügt, bis sich zwei Phasen bildeten. Die wäßrige Phase wurde 2 mal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der vereinigten, getrock-

⁹⁾ E. D. Bergmann, E. Meeron, Y. Hirshberg und S. Pinchas, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 200 (1952).

¹⁰⁾ J. v. Braun und W. Sobocki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 1470 (1911).

¹¹⁾ N. Demjanow, *Russ. Phys.-Chem. Ges.* **36**, 166 [*Chem. Zentralbl.* **1904**/I, 1214].

¹²⁾ R. M. Horowitz und T. A. Geissmann, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1521 (1950).

¹³⁾ C. R. Hauser und D. Lednicer, *J. Org. Chem.* **24**, 48 (1959).

neten (Na_2CO_3) organischen Phasen fielen in der Regel gelbbraune Öle an, die entsprechend den Einzelvorschriften behandelt wurden. Die erstmals von uns erhaltenen Verbindungen sind nachstehend beschrieben⁷⁾. Die Ausbeuten sind auf die eingesetzten Ketone bezogen.

2.2. 2-(Diphenylmethylenamino)-1,1-diphenylethanol (**2a**): Aus Benzophenon. Ausb. 42%, Schmp. 136–137°C (Lit.⁷⁾ 135°C).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}$ (377.5) Ber. C 85.90 H 6.14 N 3.71 Gef. C 85.89 H 6.18 N 3.75

2.3. 2-(Diphenylmethylenamino)-1-(4-methylphenyl)-1-phenylethanol (**2b**): Aus 4-Methylbenzophenon. Ausb. 32%, Schmp. 108°C (Lit.⁷⁾ 110°C).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}$ (391.5) Ber. C 85.89 H 6.43 N 3.57 Gef. C 85.64 H 6.36 N 3.60

2.4. 1-(2,5-Dimethylphenyl)-2-(diphenylmethylenamino)-1-phenylethanol (**2c**): Aus 2,5-Dimethylbenzophenon. Ausb. 48%, farblose Kristalle, Schmp. 121–122°C (aus Ligroin¹⁴⁾). – IR (KBr): 3450 (s, OH), 1625 cm^{-1} (s, C=N). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.92 (s, CH_3), 2.18 (s, CH_3), 3.91 (q, CH_2 , gem. Kopplung J_{AB} = 15 Hz), 5.04 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 6.66–7.64 (m, 18 Ar–H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}$ (405.5) Ber. C 85.89 H 6.71 N 3.45 Gef. C 85.75 H 6.87 N 3.20

2.5. 9-(Diphenylmethylenaminomethyl)-9-fluorenol (**2d**): Aus Fluorenol. Ausb. 52%, farblose Kristalle, Schmp. 181°C (aus Ligroin¹⁴⁾). – IR (KBr): 3480 (s, OH), 1630 cm^{-1} (s, C=N). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 3.62 (s, CH_2), 4.40 (s, OH), 6.80–7.80 (m, 18 Ar–H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}$ (375.5) Ber. C 86.37 H 5.63 N 3.73 Gef. C 86.66 H 5.67 N 3.66

2.6. 1-(Diphenylmethylenamino)-3-phenyl-2-propanol (**2e**): Aus Acetophenon: Durch Hochvak.-Destillation wurde aus dem öligen Rohprodukt unverändertes Acetophenon (54% zusammen mit **1a**) abgetrennt. Kugelrohrdestillation bei 0.05 Torr und 230°C Badtemp. ergab 2.1 g (32%) praktisch reines **2e** (¹H-NMR: 3–4% Verunreinigungen) als farbloses Öl. – IR (Öl): 3500 (s, OH), 1630 cm^{-1} (s, C=N). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.48 (s, CH_3), 3.56 (s, CH_2), 4.22 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 6.86–7.82 (m, 15 Ar–H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$ (315.4) Ber. C 83.77 H 6.71 Gef. C 83.78 H 6.65

2.7. 1-(Diphenylmethylenaminomethyl)cyclohexanol (**2f**): Aus Cyclohexanon. Ausb. 49%, Sdp. 158–165°C/0.01 Torr (Lit.⁷⁾ 155°C/0.01 Torr).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$ (293.4) Ber. C 81.87 H 7.90 N 4.77 Gef. C 82.36 H 8.20 N 4.15

3. Überführung der (Alkylidenamino)alkohole in Aminoalkohole

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 1.0 g der Alkohole **2** wurden mit 30 ml 2 N HCl 4 h auf 80°C erwärmt. Dann wurde 2mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die getrockneten etherischen Phasen wurden eingedampft und das zurückbleibende Benzophenon ausgewogen. Die wäßrige salzsaure Phase wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einigen ml 10proz. Natronlauge digeriert, wobei das freigesetzte Amin sofort in Ether aufgenommen wurde. Es wurde durch Hochvak.-Destillation und Kristallisation gereinigt. Die Ausbeuten sind auf **2** bezogen.

3.2. 2-Amino-1,1-diphenylethanol (**3a**): Aus **2a**. Ausb. 76%, Schmp. 111°C (Lit.²⁾ 111–112°C).

3.3. 2-Amino-1-(4-methylphenyl)-1-phenylethanol (**3b**): Aus **2b**. Ausb. 78%, Schmp. 107°C; Monohydrat 154–155°C (Lit.³⁾ 108–109°C).

3.4. 2-Amino-1-(2,5-dimethylphenyl)-1-phenylethanol (**3c**): Aus **2c**. Neben 170 mg (38%) Benzophenon wurden 460 mg (77%) **3c** als farblose Kristalle mit Schmp. 111–113°C (Ethanol) erhalten.

¹⁴⁾ Siedebereich des verwendeten Petrolethers und Ligroins: 40–60°C bzw. 90–120°C.

– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s, CH_3), 2.36 (s, CH_3), 2.46 (breites s, 3H von OH und NH_2 , mit D_2O austauschbar), 3.30 (q, CH_2 , gem. Kopplung $J_{\text{AB}} = 13$ Hz), 6.80–7.70 (m, 8 Ar–H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$ (241.3) Ber. C 79.63 H 7.93 N 5.80 Gef. C 79.24 H 7.78 N 5.70

3.5. 9-(Aminomethyl)-9-fluorenol (**3d**): Aus **2d**. Neben 370 mg Benzophenon (76%) erhielt man 450 mg (80%) des Amins als farblose Kristalle mit Schmp. 140–142°C (Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (breites s, 3H von OH und NH_2 , mit D_2O austauschbar), 2.66 (s, CH_2), 6.95 bis 7.58 (m, 8 Ar–H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.62 Gef. C 79.06 H 6.27 N 6.34

3.6. 1-Amino-3-phenyl-2-propanol (**3e**): Aus **2e**. Ausb. 48%, Sdp. 150–155°C/16 Torr (Lit.⁴⁾ 97°C/0.45 Torr).

3.7. 1-(Aminomethyl)cyclohexanol (**3f**): Aus **2f**. Ausb. 70%, Sdp. 120–128°C/18 Torr (Lit.⁷⁾ 60°C/0.05 Torr). Pikrat: Schmp. 167–168°C (aus Ether).

$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}]_6\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (358.3) Ber. C 43.57 H 5.06 N 15.63 Gef. C 44.05 H 5.10 N 15.16

4. Dehydratisierung von (Alkyliidenamino)alkoholen

Mit **3c**, **e** und **f** wurde die Dehydratisierung nicht versucht.

4.1. *N*-(Diphenylmethyl)-2,2-diphenylethylamin (**4a**): Zu einer Lösung von 0.95 g (2.5 mmol) **2a** in 20 ml absol. Pyridin ließ man bei 0°C langsam 4 ml frisch destilliertes Thionylchlorid tropfen, wobei sich die Mischung unter Erwärmen braungelb färbte. Nach 2 h Stehenlassen bei 0°C wurde unter Kühlung vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert und ausgeethert. Durch Umkristallisieren des festen Eindampfrückstandes des getrockneten Etherauszugs erhielt man 380 mg (42%, bez. auf **2a**) gelbe Kristalle mit Schmp. 183°C. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 254 (14992), 358 nm (11920). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.15$ –8.80 ppm (m, 21 H, Ar–H, CH). – MS: $m/e = 359$ (M^+ , 100%), 286 (62), 178 (34), 166 (52), 105 (56), 77 (43).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}$ (359.5) Ber. C 90.21 H 5.88 N 3.89 Gef. C 90.31 H 6.08 N 3.94

Die gleiche Verbindung erhielt man in 24proz. Ausb. analog 5.1., als Benzophenon mit **1b** statt in THF in Diethylether umgesetzt wurde. Als Nebenprodukt entstanden durch Reduktion des Benzophenons 115 mg (3%) Benzhydrol.

4.2. *N*-(Diphenylmethyl)-2-(4-methylphenyl)-2-phenylethylamin (**4b**): Aus 0.98 g (2.5 mmol) **2b** analog 4.1. 520 mg (56%, bez. auf **2b**) farblose Kristalle, Schmp. 153–154°C. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge handelt es sich um ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form (1:1; *cis,trans*-Isomerie an der CC-Doppelbindung). – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 254.5 (19492), 363.9 nm (16724). – IR (KBr): 1595 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.26$ (s, CH_3), 2.36 (s, CH_3), 6.91–7.76 (m, 39 Ar–H, CH). – MS: $m/e = 373$ (M^+ , 100%), 358 (18), 296 (84), 178 (22), 165 (37), 105 (23).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}$ (373.5) Ber. C 90.04 H 6.20 N 3.75 Gef. C 89.99 H 6.48 N 3.93

4.3. *N*-(Diphenylmethyl)(fluorenyliidenmethyl)amin (**4d**): Aus 0.94 g (2.5 mmol) **2d** analog 4.1. Ausb. 460 mg (51%, bez. auf **2d**) ockergelbe Kristalle, Schmp. 187–188°C (Ethanol). – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 241.0 (28600), 265.9 (24604), 275.8 (22501), 392.0 nm (13690). – IR (KBr): 1595 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.81$ (s, CH), 6.96–7.76 und 8.66–8.82 (m, 18 Ar–H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}$ (357.5) Ber. C 90.72 H 5.35 N 3.91 Gef. C 90.39 H 5.64 N 3.88

4.4. Reduktion der Azadiene **4**: Je 1.0 g **4** wurde in Ether bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge Lithiumalanat umgesetzt, wobei Entfärbung oder deutliche Farbaufhellung eintrat. Nach Hydrolyse mit Wasser wurden die Rohbasen isoliert. Die Massenspektrometrie ergab, daß jeweils zwei H-Atome aufgenommen worden waren: Reduktionsprodukt aus **4a**, **b** und **c**: $m/e = 361$ (34%), 375 (39), 359 (29).

5. Umsetzung von **1b** mit organischen Halogeniden

5.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die Umsetzung von 20 mmol **1b** mit der äquimolaren Menge R-Hal und die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte analog 2.1. Die Ausbeuten sind auf eingesetztes Halogenid bezogen. Bei den Umsetzungen mit den Dibromiden betrug das Molverhältnis **1b**:Dibromid 2:1.

5.2. *N*-(Diphenylmethyl)nonylamin (**5a**): Aus Octylbromid. Hochvak.-Destillation des öligen Reaktionsproduktes erbrachte 3.9 g (64%) ölige Base mit Sdp. 170–180°C/0.4 Torr. – IR (Öl): 1630 cm⁻¹ (s, C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (t, CH₃), 1.13–1.92 (m, 7CH₂), 3.33 (t, CH₂, gem. J = 6.5 Hz), 7.02–7.69 (m, 10Ar–H).

C₂₂H₂₉N (307.5) Ber. C 85.93 H 9.50 N 4.55 Gef. C 85.82 H 9.19 N 4.49

5.3. *N*-(Diphenylmethyl)(cyclohexylmethyl)amin (**5b**): Aus Cyclohexylbromid. Fraktionierte Destillation des Rohprodukts ergab 1.2 g (22%) Öl mit Sdp. 150–155°C/0.8 Torr. – IR (Öl): 1630 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.60–1.96 (m, 11H), 3.16 (d, 2H), 6.98–7.68 (m, 10Ar–H).

C₂₀H₂₃N (277.4) Ber. C 86.59 H 8.35 N 5.04 Gef. C 86.02 H 7.90 N 4.95

5.4. *N*-(Diphenylmethyl)-3-butenylamin (**5c**): Aus Allylbromid. Durch Destillation des Rohprodukts 2.7 g (58%) farbloses chromatographisch einheitliches Öl mit Sdp. 115–118°C/0.05 Torr. – IR (Öl): 1640 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.44 (q, 2H), 3.44 (t, 2H), 4.80–5.20 (m, 2H), 5.60–6.08 (m, 1H), 6.85–7.82 (m, 10Ar–H).

C₁₇H₁₇N (235.3) Ber. C 86.76 H 7.28 N 5.95 Gef. C 86.10 H 7.02 N 5.96

5.5. *N,N'*-Bis(diphenylmethyl)ethylendiamin (**5e**): Aus 1,2-Dibromethan. Bei Zugabe von 10 ml Ethanol/Petrolether ¹⁴⁾ (1:3) kristallisierten 1.2 g (31%) **5e** mit Schmp. 115–116°C (Lit. ⁹⁾ 117.5°C).

5.6. *Piperidin aus 1,4-Dibrombutan*: Das ölige Rohprodukt wurde i. Hochvak. destilliert, wobei bei 160°C/0.05 Torr 0.6 g flüchtige, nicht identifizierte Substanzen abdestillierten. Der Rückstand kristallisierte bei Zugabe von Petrolether ¹⁴⁾. Umkristallisieren aus Cyclohexan/Ethanol (3:1) ergab 1.3 g (78%, bezogen auf 1,4-Dibrombutan) Piperidinhydrobromid mit Schmp. 232°C (Lit. ¹⁵⁾ 235°C), identifiziert durch Misch.-Schmp. und IR-Spektrum.

6. *Saure Hydrolyse der unter 5. beschriebenen Imine*: Die Hydrolyse erfolgte nach der unter 3.1. gegebenen allgemeinen Vorschrift. Man erhielt die bekannten Amine **6a** ¹⁰⁾ (70%), **6b** ¹¹⁾ (51%) und **6c** ¹²⁾ (17%). Mit **5e** wurde kein Hydrolyseversuch unternommen.

¹⁵⁾ C. A. Bischoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2839 (1898).

[495/76]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1977 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Schwöbel, Weinheim. Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim – Telefon (06201) 14031, Telex 465516 vchwh d. – Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. §54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, Großer Hirschgraben 17/21, D-6000 Frankfurt/Main 1, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 540. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten). Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.