

Umsetzung einiger Ketone und Ketimine mit Indandion-(1,3)

(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 12. Mitt.)

Von

F. J. Kunz und O. E. Polansky

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1968)

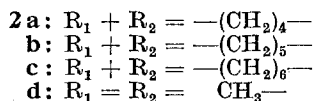
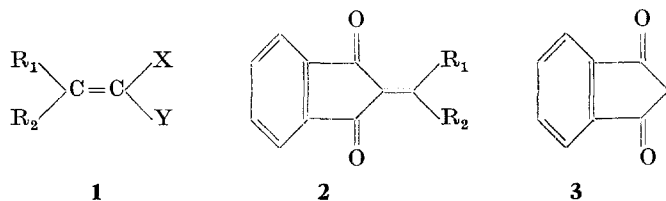
Es werden die Kondensationsprodukte von Aceton und drei alicyclischen Ketonen sowie deren N-substituierten Ketiminen mit Indandion-(1,3) beschrieben. Das Umsetzungsprodukt aus Indandion-(1,3) und Aceton wird als 1,1-Dimethyl-2,3,9,9a-tetrahydro-3-[2'-indandion-(1',3')-yliden]-1H-fluoren-9) (**10**) erkannt.

Reaction of Some Ketones and Ketimines with Indandion-(1,3)

The reaction of 1,3-indandione with acetone, three alicyclic ketones as well as the respective N-substituted ketimines is reported of and the properties of the products of condensation are described. The product of the reaction between 1,3-indandione and acetone is 1,1-dimethyl-2,3,9,9a-tetrahydro-3-[1',3'-indandione-ylidene-(2')]-1H-fluoren-9-one (**10**).

Im Rahmen der Arbeiten über die Synthese von substituierten Äthylenverbindungen des Typs **1**, welche die Eigenschaften von organischen Lewissäuren aufweisen¹, wurde auch versucht, Verbindungen der Struktur **2** aus Indandion-(1,3) (**3**) und den entsprechenden Carbonylkomponenten mittels der Knoevenagelkondensation zu synthetisieren.

¹ G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **92**, 802 (1961); P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron [London] **8**, 463 (1966).



Bei zu geringer Reaktivität der Carbonylkomponente — dies ist besonders bei Ketonen häufig der Fall — bleibt die Reaktion aus. Diese Schwierigkeiten versuchten wir durch den Einsatz freier Ketimine an Stelle der Ketone zu umgehen². Damit gelang zwar die Synthese einer Reihe neuer Verbindungen, doch erwiesen sich die freien Ketimine als recht schwierig zu handhaben: sie sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung und lassen sich durch Destillation nur schwer in reiner Form isolieren. Im Gegensatz dazu sind N-alkylierte Ketimine wesentlich stabiler und einfacher zu reinigen. Sie sind zwar im allgemeinen etwas reaktionsträger als die freien Ketimine, jedoch wesentlich reaktiver als die ihnen zugrunde liegenden Ketone; jedenfalls reichte ihre Reaktionsfreudigkeit aus, um Verbindungen des Typs **2** in glatter Reaktion herzustellen.

Diese Synthesen zeichnen sich außerdem durch besondere Einfachheit aus: die Rohprodukte fallen bereits in ziemlich reiner Form an und es ergeben sich die Kondensationsprodukte in ausgezeichneter Ausbeute. Die N-alkylierten Ketimine stellen somit für die Darstellung von Verbindungen der Typen **1** und **2** ein äußerst vorteilhaft anzuwendendes Ausgangsmaterial dar.

A. Umsetzung von Indandion-(1,3) (3) mit Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon und deren N-(n-Propyl)-ketiminen

Während ähnliche Kondensationen alicyclischer Ketone mit methylenaktiven 1,3-Dicarbonylverbindungen von Swoboda³ in absolutem Pyridin als Katalysator und Lösungsmittel durchgeführt wurden, haben wir **3** direkt mit überschüssigem Keton ohne Verwendung eines weiteren Lösungs-

² G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky, Mh. Chem. **97**, 1293 (1966).

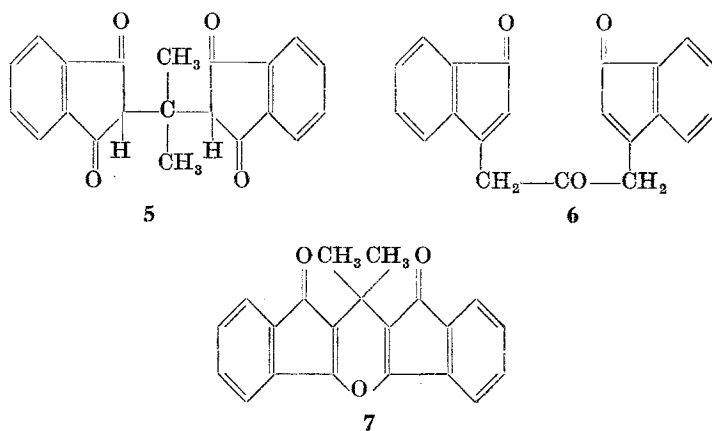
³ G. Swoboda, Diss. Univ. Wien, S. 115 (1960).

mittels bei Zimmertemperatur unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin als Katalysator zur Reaktion gebracht und auf diese Weise **2a** und **2b** in 55- bzw. 65proz. Ausbeute dargestellt. Cycloheptanon reagierte weder unter diesen Bedingungen noch in absolutem Pyridin mit **3** zu **2c**.

Um **2c** zu synthetisieren und um vielleicht bei der Synthese von **2a** und **2b** Ausbeuteverbesserungen zu erzielen, haben wir nach einer von *Kindler*⁴ beschriebenen Methode die bisher nicht bekannten N-(n-Propyl)ketimine **4a, b, c** der genannten Cycloalkanone dargestellt, deren Eigenschaften in Tab. 1 zusammengefaßt sind. Ihre Umsetzung mit **3** führte dann (auch im Falle des Cycloheptanons) in recht guten Ausbeuten zu den erwarteten Kondensationsprodukten **2a, b, c**, deren charakteristische Daten in Tab. 2 angeführt sind. Die Strukturen dieser Verbindungen stehen mit den IR- und NMR-Spektren (Tab. 2) in Einklang.

B. Umsetzung von Indandion-(1,3) (**3**) mit Aceton und Aceton-N-(i-propyl)ketimin

Die Kondensation von **3** mit Aceton unter alkalischen Bedingungen ist bereits mehrfach untersucht worden. *Radulescu* und *Georgescu*⁵, die das Kondensationsprodukt nicht näher untersuchten, nahmen an, daß bei dieser Reaktion 2 Mole **3** mit 1 Mol Aceton unter Abspaltung von Wasser reagieren und dabei **5** bilden.



*Cirulis*⁶ vermutete, daß zwei Moleküle enolisieretes **3** mit den beiden Methylgruppen eines Acetonmoleküls unter Wasserabspaltung reagieren und so **6** ergeben. Er beschreibt das erhaltene Reaktionsprodukt als eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_3$, Schmp. 199—200° C.

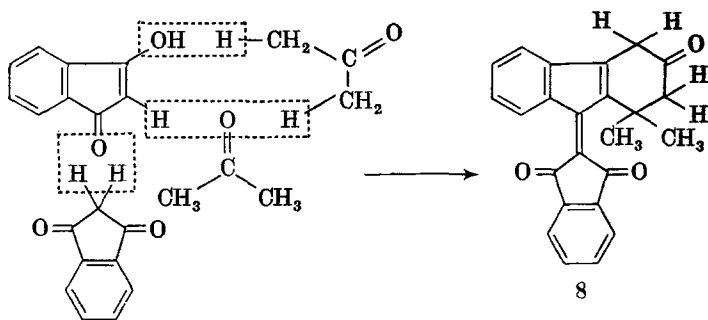
⁴ K. *Kindler*, Ann. Chem. **431**, 225 (1923).

⁵ D. *Radulescu* und V. *Georgescu*, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] **37**, 1077 (1925).

⁶ A. *Cirulis*, Ann. Chem. **522**, 278 (1936).

*Kalvins*⁷, welcher primär ein bei 110—125° C schmelzendes Produkt erhielt, das bei 100° C in Gegenwart von Piperidin in eine bei 192—194° C schmelzende Verbindung übergang, nimmt an, daß sein Primärprodukt das zweifach enolisierte **5** sei, welches sich bei der späteren Behandlung unter Wasserabspaltung zu dem Pyran **7** cyclisiere. Es gelang uns allerdings trotz mehrfacher Versuche nicht, das von *Kalvins* beschriebene Produkt vom Schmp. 110—125° C nach den Angaben des Autors⁷ zu synthetisieren.

Geita und *Vanags*⁸ diskutierten eingehend die Strukturen **5**, **6** und **7** und stellten an Hand genauer Elementaranalysen fest, daß bei der Kondensation 2 Mole **3** mit 2 Molen Aceton reagieren, wobei 3 Mole Wasser abgespalten werden. Sie schlugen rein schematisch folgenden Bildungsweg vor:



Die so erhaltene Verbindung der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3$ (Schmp. 199—200° C) sollte also ein 1,1-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-9-[2'-indandion-(1',3')-yliden]-9*H*-fluorenon-(**3**) (**8**) vorstellen, was durch Elementaranalysen und Spektrenmaterial (IR, UV) bestätigt erschien. Leider machen die Autoren⁸ keine Angabe darüber, daß sie die Identität der von ihnen dargestellten Substanz mit den vorher beschriebenen Produkten **6** bzw. **7** sichergestellt hätten, doch ist diese auf Grund der gleichartigen Beschreibung und des angegebenen Schmelzpunktes nahezu sicher.

Bei Versuchen, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Verbindung **2d** mittels direkter Kondensation von **3** mit Aceton zu synthetisieren, erhielten wir immer wieder das von *Geita* und *Vanags*⁸ beschriebene Produkt vom Schmp. 196—198° C. Ein Mischschmelzpunkt mit einer authent. Probe⁸ ergab keine Depression, die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigten die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3$ ($M = 354$).

⁷ *P. Kalvins*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis **9** (86), 129 (1954); Chem. Abstr. **49**, 5481d (1954).

⁸ *L. Geita* und *G. Vanags*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis Kim. Ser. **1**, 57 (1964); Chem. Abstr. **61**, 3042c (1964).

Das NMR-Spektrum dieser Substanz (Abb. 1) steht allerdings nicht mit der Struktur **8** in Einklang.

Neben zwei in ihrer chemischen Verschiebung stark differierenden Signalen, die auf Grund ihrer Lage und ihrer Intensität zwei Methylgruppen zuzuordnen sind, sowie einem komplexen Signal geringer Asym-

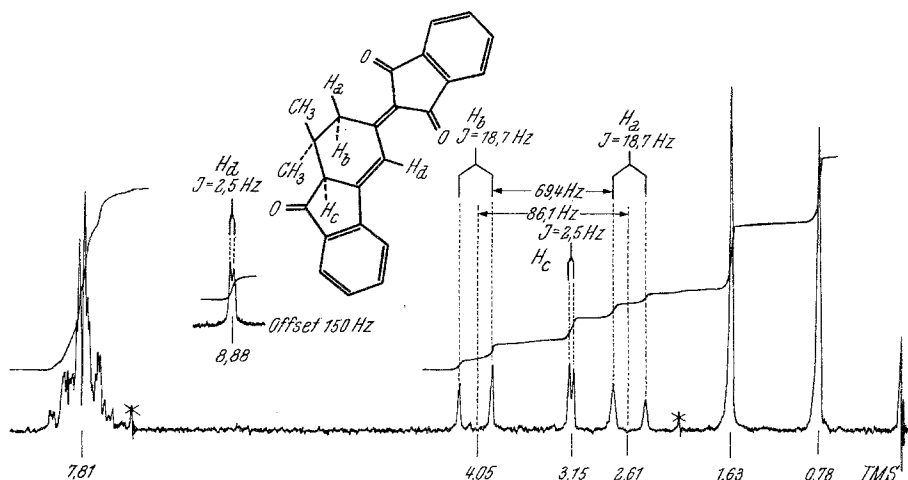


Abb. 1. NMR-Spektrum der Verbindung **10** (in CDCl_3 ; δ in ppm)

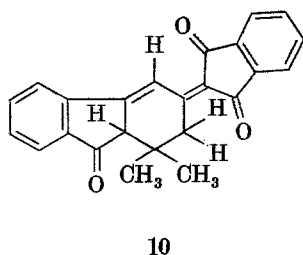
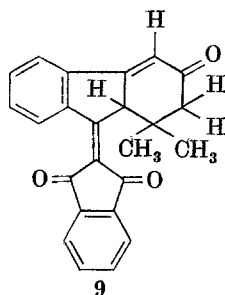
Anm. b. d. Fahnenkorr.: In der Strukturformel sind die Bezeichnungen H_a und H_b gegenseitig auszutauschen.

metrie im Gebiet der aromatischen Protonen (Intensität 8 H), wurden folgende Signale gefunden:

1. Im Gebiet der aliphatischen Protonen zwei um 86,1 Hz getrennte Signalgruppen gleicher Intensität (je 1 H) bei $\delta = 2,61$ ppm (H_a) bzw. $\delta = 4,05$ ppm (H_b), welche ein *AB*-System mit einer Kopplungskonstante von $J_{ab} = 18,7$ Hz bilden;
2. ein 1H-Signal bei $\delta = 3,15$ ppm (H_c) mit dublettischer Aufspaltung ($J_{cd} = 2,5$ Hz);
3. ein weiteres 1H-Signal bei $\delta = 8,88$ ppm (H_d), welches ebenfalls dublettiert ist ($J_{dc} = 2,5$ Hz).

Die oben angegebenen Kopplungsverhältnisse wurden — obgleich sie zweifelsfrei dem Spektrum (Abb. 1) entnommen werden können — durch Doppelresonanzversuche sichergestellt.

Diese Befunde stehen mit den Strukturen **5**, **6**, **7** und **8**, welche entweder kein oder zwei olefinische Protonen aufweisen, in Widerspruch, lassen aber vorerst die Diskussion der beiden äußerst ähnlichen Strukturen **9** und **10** zu, welche sich nur in der Position einer Oxogruppe und des Indandionyliden-Restes unterscheiden.



Bei eingehenderer Analyse des NMR-Spektrums ergeben sich folgende Argumente, welche für die Struktur **10** sprechen:

1. Die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale für die beiden Methylgruppen ist aus einer sterischen Betrachtung am *Dreidringmodell* verständlich (Abb. 2).

Das C-Atom, welches die geminalen Methylgruppen trägt, ragt etwas aus der Ebene des Cyclohexenringes heraus; dadurch werden die magnetischen Anisotropieeffekte für die Methylgruppen stark unterschiedlich und ergeben so eine deutliche Separierung ($\Delta \nu = 51$ Hz) der Signale im NMR-Spektrum.

2. Ein ähnlicher Effekt führt auch bei den Protonen H_a und H_b der benachbarten Methylengruppe zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Wie man aus dem *Dreidringmodell* ersieht, kommt das Proton H_b in unmittelbare Nähe der Indandionyliden-Gruppierung, welche am C-3 des Cyclohexenringes substituiert ist (Abb. 2). Es erleidet dadurch eine andere chemische Abschirmung als das Proton H_a , was sich in einer Verschiebung des NMR-Signals für Proton H_b zu tieferem Feld deutlich widerspiegelt ($\delta_{H_b} = 4,05$ ppm). Die Kopplungskonstante von $J_{ab} = 18,7$ Hz entspricht dem für die Kopplung von geminalen Protonen zu erwartenden Wert⁹.

3. Wie die deutlich erkennbare Verbreiterung der Signale bei $\delta = 0,78$ ppm und $\delta = 2,61$ ppm zeigt (vgl. Abb. 1), koppelt nur das Proton H_a der Methylengruppe mit den Protonen jener Methylgruppe, deren Signal bei $\delta = 0,78$ ppm beobachtet wird. Auf Grund dieser Befunde ist dem Proton H_a sowie der oben erwähnten Methylgruppe die quasiaxiale Stellung zuzuordnen, während das Proton H_b und die zweite Methylgruppe die quasi-äquatoriale Stellung einnehmen.

4. Die extreme chemische Verschiebung ($\delta = 8,88$ ppm) des olefinischen Protons H^d findet in der Nachbarschaft zur Phenylgruppe des

⁹ Vgl. z. B.: High resolution NMR spectra catalog Varian Associates (Palo Alto, 1962), Spektrum Nr. 543.

Indanonsystems und der zur Carbonylgruppe des Indandionyliden-Restes eine plausible Erklärung. Die Größe der dublettischen Aufspaltung ($J_{cd} = 2,5$ Hz) entspricht dem für eine Fernkopplung („long-range-coupling“) mit dem tertiären Proton H_c zu erwartenden Wert¹⁰.

Auch das IR-Spektrum (Abb. 3)* entscheidet zugunsten der Struktur **10**. Im Gebiet der C=O-Frequenz findet man zwei intensive Banden bei

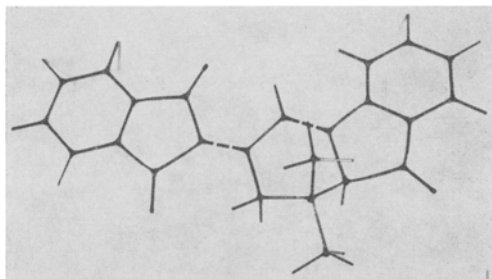


Abb. 2. Dreidimensionalmodell des 1,1-Dimethyl-2,3,9,9a-tetrahydro-3-[2'-indandion-(1',3')-yliden]-1H-fluoren-9(10) (**10**)

1718 cm^{-1} bzw. 1675 cm^{-1} , welche auch bei den anderen von uns synthetisierten substituierten Indandionen zu beobachten sind (vgl. Tab. 2); man kann diese Banden als charakteristisch für die Indandionyliden-Gruppierung ansehen.

Eine Aussage in der Unterscheidung zwischen den Strukturen **9** und **10** gelingt durch einen Intensitätsvergleich der C=O-Banden in den IR-Spektren von Verbindung **2d** und dem zur Diskussion stehenden Produkt (vgl. Abb. 3). Bei beiden in Frage kommenden Strukturen **9** und **10** liegt eine Indandionyliden-Gruppierung vor, wie sie auch in Verbindung **2d** aufscheint; die Differenzierung ergibt sich lediglich durch die dritte Carbonylgruppe. Im Falle von **10** liegt ein Indanonsystem vor, dessen Carbonylfrequenz im IR normalerweise im Bereich von 1700 bis 1720 cm^{-1} zu finden ist¹¹. Bei Struktur **9** handelt es sich hingegen um eine Cyclohexanon-Gruppierung; hier sollte die C=O-Bande im IR-Spektrum etwa im Bereich von 1665 bis 1685 cm^{-1} auftreten¹². Während nun bei Verbindung **2d** die beiden C=O-Banden etwa im Intensitätsverhältnis 0,4:1 stehen, beobachtet man im IR-Spektrum der zur Diskussion

* Herrn Prof. Dr. J. Derkosch danken wir sowohl für die Aufnahme als auch für die Interpretation dieser IR-Spektren.

¹⁰ Vgl. z. B.: M. Hesse, W. v. Philipsborn, D. Schumann, G. Spiteller, M. Spiteller-Friedmann, W. I. Taylor, H. Schmid und P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **47**, 878 (1964).

¹¹ C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 786 (1951).

¹² R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1068 (1949).

stehenden Verbindung ein relatives Intensitätsverhältnis der C=O-Banden von 1 : 1. Diese Intensitätserhöhung der Bande bei 1718 cm^{-1} ist offensichtlich auf eine Superposition einer der beiden $\omega\text{-C=O}$ -Schwingungen des Indandionyliden-Restes mit der entsprechenden Schwingung der C=O-Gruppe eines Indanonsystems — wie es in **10** vorliegt — zurück-

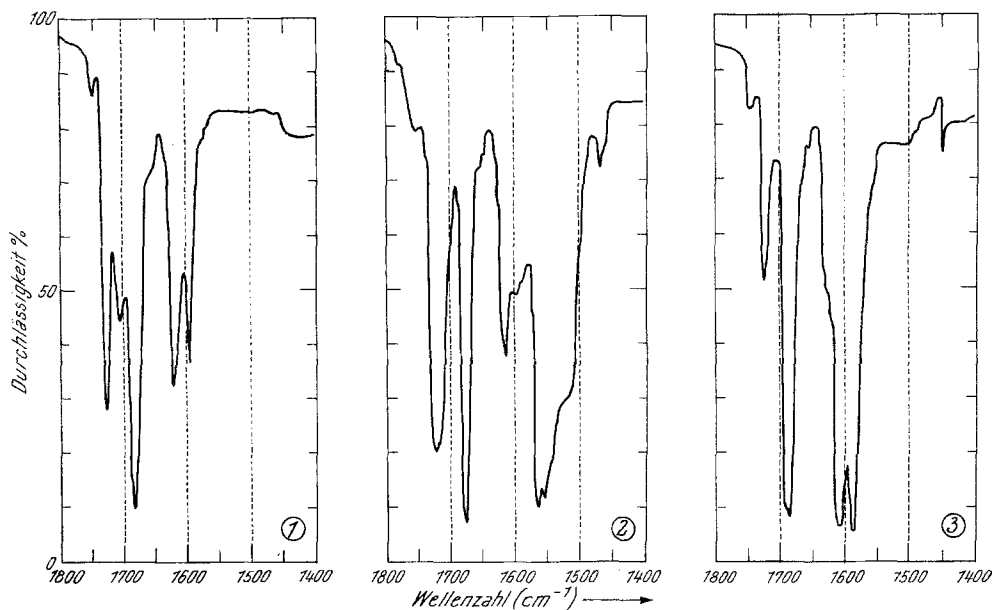


Abb. 3. IR-Spektren im Bereich von $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (0,01molare Lösungen in CHCl_3 ; 1 mm NaCl). (1) 2-Isopropyliden-indandion-(1,3) (**2d**); (2) 1,1-Dimethyl-2,3,9,9a-tetrahydro-3-[2'-indandion-(1',3')-yliden]-1H-fluorenon-(9) (**10**); (3) 2-Cinnamyliden-indandion-(1,3)

zuführen. Im Falle einer Cyclohexenon-Gruppierung — wie sie bei Struktur **9** auftritt — müßten sich die Intensitätsverhältnisse genau in der umgekehrten Richtung verschieben.

Auffallend im IR-Spektrum von Verbindung **10** — deren Struktur damit eindeutig festgelegt ist — ist auch eine ungewöhnlich intensive Bande bei 1556 cm^{-1} . Durch Vergleich mit der entsprechenden Bande im IR-Spektrum von 2-Cinnamyliden-indandion-(1,3) konnten wir diese Bande der olefinischen C=C-Bindung im Cyclohexenring zuordnen. Die ungewöhnlich hohe Intensität und die Lage dieser Bande ist vermutlich auf die starke Konjugation der olefinischen C=C-Bindung mit dem Phenylring des Indanonsystems einerseits und der Indandionyliden-Gruppierung andererseits zurückzuführen und wird auch im IR-Spektrum von

2-Cinnamyliden-indandion-(1,3) in ähnlichem Ausmaß beobachtet (vgl. Abb. 3).

Alle diese Befunde stehen untereinander und mit Struktur **10** in Einklang, so daß dem Kondensationsprodukt aus **3** und Aceton die Formel **10** zugeordnet werden muß.

Während also **2d** nicht durch direkte Reaktion aus **3** und Aceton erhalten werden kann, gelingt die Synthese dieses Produktes in glatter Reaktion mit guter Ausbeute, wenn man in benzolischer Lösung äquimolare Mengen von **3** und Aceton-N-(*i*-propyl)-ketimin ohne Katalysator umsetzt; die Struktur **2d** der dabei erhaltenen Verbindung ist durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren gesichert (Tab. 2).

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Apparat nach *Kofler* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord 237 der Fa. Perkin-Elmer gemessen; zur Untersuchung gelangten entweder KBr-Preßlinge oder 0,01molare Lösungen in CHCl_3 .

Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A-60 A der Fa. Varian aufgenommen; zur Untersuchung gelangten gesättigte Lösungen in CDCl_3 , Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

1. Ausgangssubstanzen

Indandion-(1,3) (**3**)¹³, Aceton-N-(*i*-propyl)-ketimin¹⁴ und 2-Cinnamyliden-indandion-(1,3)¹⁵ wurden nach den Angaben der Literatur synthetisiert.

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für N-(*n*-Propyl)-cycloalkanonimine (**4a**, **b**, **c**)

0,045 Mol frisch destill. Keton und 0,045 Mol *n*-Propylamin werden in einem Glasautoklaven 3 Tage auf 80° C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend einer fraktionierten Destillation im Vak. unterworfen. Nach einem Vorlauf, bestehend aus Wasser und nicht umgesetztem Keton, destilliert das Imin als farblose Flüssigkeit über. Ausb. und Sdp. s. Tab. 1.

3. Allgemeine Arbeitsvorschrift für 2-Cycloalkyliden-indandion-(1,3) (**2a**, **b**, **c**)

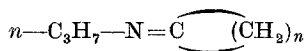
a) Direkte Kondensation von Indandion-(1,3) (**3**) mit Cycloalkanonen

5 g (0,0342 Mol) **3** und 7 g frisch destill. Keton werden mit 10 Tropfen absol. Piperidin versetzt und das Gemisch 5 Tage bei Zimmertemp. in einem verschlossenen Gefäß stengelassen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ketons im Vak. wird der dunkelrote, harzige Rückstand mehrmals

¹³ V. Kaufmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 385 (1897); W. Wislicenus und A. Kötzle, Ann. Chem. **252**, 72 (1889); H. Gruen und B. E. Norcross, J. Chem. Educ. **42**, 268 (1965).

¹⁴ D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell und S. A. Ballard, J. Org. Chem. **19**, 1054 (1954).

¹⁵ St. v. Kostanecki und L. Laczkowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2142 (1897).

Tabelle 1. N-(*n*-Propyl)-cycloalkanonimine **4a**, **b**, **c**

Verbindung	<i>n</i>	Sdp (°C)	Ausb., (% d.Th.)		Analysen	
					ber.	gef.
4a	4	Sdp ₁₆ = 66	49	C ₈ H ₁₅ N	C 76,74	C 77,05
					H 12,08	H 11,95
					N 11,19	N 11,00
4b	5	Sdp ₁₁ = 69	25	C ₉ H ₁₇ N	C 77,63	C 77,78
					H 12,31	H 12,24
					N 10,06	N 9,98
4c	6	Sdp ₁₁ = 86	35	C ₁₀ H ₁₉ N	C 78,36	C 78,56
					H 12,50	H 12,37
					N 9,14	N 9,07

mit kaltem Wasser gewaschen und gut getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals in heißem Aceton gelöst und mit verd. HCl (1 : 20) unter Kühlen ausgefällt. Erst nach dieser Reinigungsoperation lassen sich die Produkte im Hochvak. (0,001 Torr) sublimieren. Ausb. und Schmp. s. Tab. 2.

Für die Synthese von 2-Cycloheptyliden-indandion-(1,3) (**2c**) versagt diese Methode; man erhält nur dunkelrote, harzige Produkte, die sich nicht reinigen lassen.

b) *Umsetzung von Indandion-(1,3) (3) mit N-(n-Propyl)-cycloalkanoniminen (4a, b, c)*

Zu einer siedenden Lösung von 2,28 g (0,0156 Mol) **3** in 100 ml absol. CHCl₃ wird innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0,0156 Mol des Imins in 30 ml absol. CHCl₃ zugetropft. Nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel sowie freigesetztes *n*-Propylamin im Vak. entfernt, wobei dunkelrote Öle als Rückstand verbleiben, die nach kurzer Zeit erstarren. Nach Reinigung durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/verd. HCl (wie oben) erhält man hellgelbe Nadeln, die sich im Hochvak. (0,001 Torr) unzersetzt sublimieren lassen. Ausb. und Schmp. s. Tab. 2.

4. *Synthese von 2-Isopropyliden-indandion-(1,3) (2d)*

Zu einer sied. Lösung von 5 g (0,0342 Mol) **3** in 50 ml absol. Benzol wird innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 3,4 g (0,0342 Mol) Aceton-N-(*i*-propyl)-ketimin in 35 ml absol. Benzol zugetropft. Man kocht die rote Reaktionslösung 1 Stde. unter Rückfluß und dampft anschließend das Lösungsmittel sowie freigesetztes Amin im Vak. ab. Der dunkelrote Rückstand, welcher nach kurzer Zeit erstarrt, wird mehrmals aus Aceton/verd. HCl (wie oben) umkristallisiert. Ausb. und Schmp. s. Tab. 2.

5. *Synthese von 1,1-Dimethyl-2,3,9,9α-tetrahydro-3-[2'-indandion-(1',3')-yliden]-1H-fluoren-(9) (10) (vgl. Lit.^{6,8})*

Ein Gemisch von 10 g (0,0684 Mol) **3**, 80 ml Aceton p. A. und 5 g wasserfr. Piperidin wird 2 Stdn. auf 70° C erwärmt und über Nacht stehengelassen. Die

Tabelle 2. Verbindungen **2a, b, c, d**

	Schmp., °C	Ausb. Rohprodukt %			Analysen	
		Kondensation direkt	mit Imin		ber.	gef.
2a	176—178	55	67	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	C 79,22 H 5,70	C 79,13 H 5,58
2b	101—103	65	70	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	C 79,62 H 6,24	C 79,47 H 6,03
2c	87— 89	—	59	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	C 79,97 H 6,71	C 79,33 H 6,66
2d	144—146	—	94	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	C 77,40 H 5,41	C 77,60 H 5,55

	NMR-Spektren (CDCl ₃)		IR-Spektren (KBr) in [cm ⁻¹]**	
	δ [ppm] (TMS)	Intensität	C=O-Gebiet	C=C-Gebiet
2a	1,83 3,16 7,77	4 4 4	1718 1680	1634
2b	1,78 3,28 7,78	6 4 4	1715 1680	1607
2c	1,68 3,42 7,93	8 4 4	1724 1690	1638 (S) 1612 (S) 1596
2d	2,59 7,80	6* 4	1721 1681	1622}*** 1596}

* Singulett; die anderen Signale sind durchwegs Multipletts komplizierter, nicht vollständig aufgelöster Struktur.

** (S) = Schulter; ansonsten sind stets nur die intensivsten Banden angegeben.

*** Aufnahme in CHCl₃; vgl. Abb. 3.

dunkelblaue Lösung wird mit etwa 1 l Wasser verdünnt und mit Eisessig angesäuert (pH = etwa 5,0). Der Niederschlag wird zuerst mit etwas Äthanol, dann mit 10proz. wäbr. Na₂CO₃-Lösung und zuletzt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkrist. aus Eisessig. Ausb. 7 g (57,8%) gelbbraune Kristalle (**10**), Schmp. 196—198° C.

C₂₄H₁₈O₃. Ber. C 81,34, H 5,12. Gef. C 80,91, H 5,13.

Frau Dr. I. Schuster sind wir für die Aufnahmen der NMR-Spektren und Herrn H. Bieler für die Durchführung der Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.