

sobald eine stärkere Trübung auftritt. Nach 1 bis 5 min ist das Diketopiperazin (4) in 70- bis 80-proz. Ausbeute nahezu analysenrein auskristallisiert. Die Mutterlauge enthält weitere 10–15% (4).

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 132]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Rosenmund und Dipl.-Chem. K. Kaiser  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7/9

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

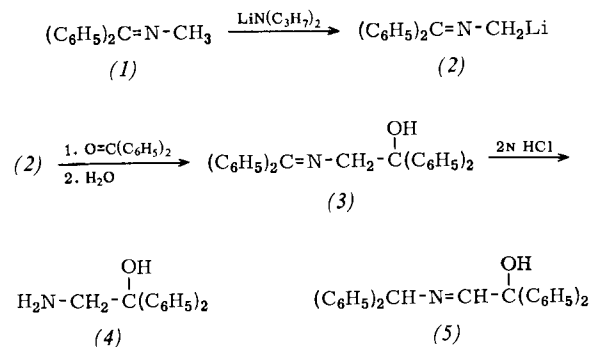
[1] Teil der Dissertation von K. Kaiser, Universität Frankfurt 1969.

[2] F. Weygand u. R. Geiger, Chem. Ber. 89, 647 (1956).

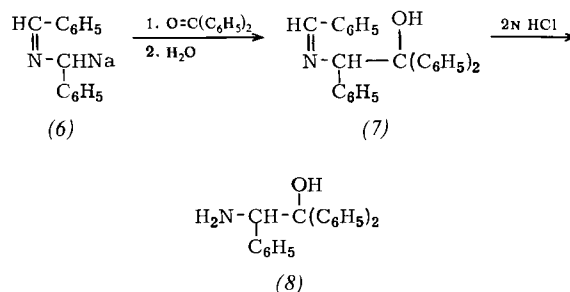
## Nucleophile Imino- und Aminomethylierung von Ketonen [1][\*\*]

Von Th. Kauffmann, E. Köppelmann und H. Berg [\*]

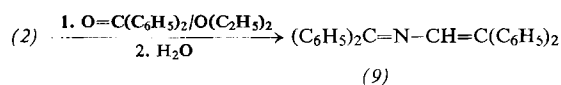
Die elektrophile Aminomethylierung (Mannich-Reaktion) ist ein bedeutendes Syntheseprinzip der organischen Chemie. Wir haben nun gefunden, daß sich die Aminomethylgruppe mit Diphenylmethylen-aminomethyl-lithium (2) nucleophil in organische Verbindungen einführen läßt — die Gruppe-



Entsprechend eignet sich *N*-Benzylidenamino-benzylsodium (6), das bei Einwirkung von  $\text{NaNH}_2$  in wasserfreiem Äther bei +35 °C auf *N*-Benzyliden-benzylamin entsteht [6], zur Imino- und Aminobenzylierung. Aus (6) und Benzophenon konnte bei +35 °C in Äther 2-Benzylidenamino-1,1,2-triphenyläthanol (7) (72% Ausbeute) gewonnen werden, dessen Hydrolyse mit 2 N HCl (80 °C) nahezu quantitativ zur bereits beschriebenen Aminobenzylverbindung (8) [7] führt.



Wird die Umsetzung von (2) statt in THF/Diäthyläther in reinem Diäthyläther [(1) läßt sich auch in Diäthyläther zu (2) metallieren] bei 0 °C durchgeführt (Zugabe des Benzophenons bei –50 °C), so entsteht statt (3) *N*-(Diphenylmethyl)-2,2-diphenylvinyl-amin (9) (25% Ausbeute, Fp = 183 °C). Diese Reaktion (2-Azadienierung einer Carbonylgruppe) verdient Interesse, da 2-Azadiene bisher relativ schwer zugänglich sind.



Eingegangen am 12. November 1969,  
ergänzt am 19. Dezember 1969 [Z 133]

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. E. Köppelmann und H. Berg  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléansring 23

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

eingesetzt	erhalten		Ausb. [3] (%)
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}^1-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{R}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{R}^1 \end{array}$	
R = R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp = 136–137 °C	Fp = 110 °C (110–111 °C [2])	42 bzw. 76
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	Fp = 105 °C	Fp = 104 °C (108–109 °C [4])	32 bzw. 78
R + R <sup>1</sup> = 2,2'-Biphenylen	Fp = 181 °C	Fp = 140–142 °C	52 bzw. 80
R = CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp = 215–225 °C/ 0.05 Torr	Kp = 150–155 °C/16 Torr (97 °C/0.45 Torr [5])	32 bzw. 48

ring = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> dient dabei als „Synthesemaske“ — und berichten hier über entsprechende Reaktionen von (2) und Ketonen.

*N*-(Diphenylmethyl)methylamin (1) wird in THF/Äther (10 : 1) bei –45 °C durch eine äquimolare Menge Lithiumdiisopropylamid zu (2) metalliert (nach Zugabe von D<sub>2</sub>O ca. 75% *N*-(Diphenylmethyl)deuteriomethylamin). Die (2) enthaltende Lösung reagiert bei –45 °C mit Benzophenon zu einem Addukt, dessen Hydrolyse mit Wasser die Iminomethylverbindung 2-(Diphenylmethylenamino)-1,1-diphenyläthanol (3) (siehe Tabelle) ergibt. Bei 65 °C entsteht das isomere 2-(Diphenylmethylimino)-1,1-diphenyläthanol (5) (12% Ausbeute, Fp = 186 °C), (3) dagegen nicht. Durch Hydrolyse mit 2 N HCl (90–100 °C) wird aus (3) die bereits beschriebene Aminomethylverbindung (4) (siehe Tabelle) erhalten. Analoge Reaktionen ließen sich mit den übrigen Ketonen der Tabelle durchführen.

[1] Organolithium- und -aluminiumverbindungen, 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung gilt: Th. Kauffmann, L. Bán u. D. Kuhlmann, Angew. Chem. 79, 243 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 256 (1967).

[2] C. Paal u. E. Weidenkaff, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1688 (1905).

[3] Die Ausbeute an Iminomethylverbindung (jeweils erste Zahl) ist auf Keton, die Ausbeute an Aminoverbindung dagegen auf Iminomethylverbindung bezogen.

[4] A. McKenzie, A. K. Mills u. J. R. Myles, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 904 (1930).

[5] H. O. House u. E. J. Grubbs, J. Amer. chem. Soc. 81, 4733 (1959).

[6] Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken, Angew. Chem. 80, 117 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 131 (1968).

[7] A. McKenzie u. A. C. Richardson, J. chem. Soc. (London) 123, 86 (1923).