

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.

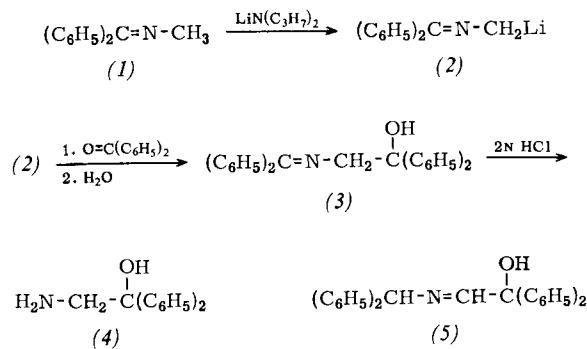
[1] Teil der Dissertation von *K. Kaiser*, Universität Frankfurt 1969.

[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 Aminomethylgruppen mit *Diphenylmethylen-aminomethyl-lithium* (2) *nucleophil* in organische Verbindungen einführen läßt — die Gruppe-

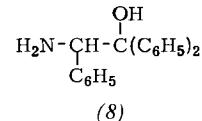
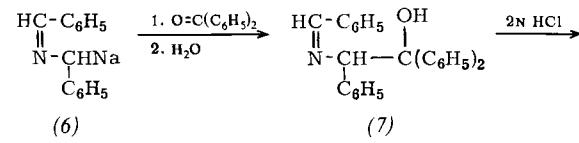


eingesetzt	erhalten		Ausb. [3] (%)
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	
$\text{R} = \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Fp} = 136-137^\circ\text{C}$	$\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (110-111°C [2])	42 bzw. 70
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3(p)$	$\text{Fp} = 105^\circ\text{C}$	$\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$ (108-109°C [4])	32 bzw. 70
$\text{R} + \text{R}^1 =$ 2,2'-Biphenylen	$\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$	$\text{Fp} = 140-142^\circ\text{C}$	52 bzw. 80
$\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Kp} = 215-225^\circ\text{C}/$ 0.05 Torr	$\text{Kp} = 150-155^\circ\text{C}/16 \text{ Torr}$ (97°C/0.45 Torr [5])	32 bzw. 40

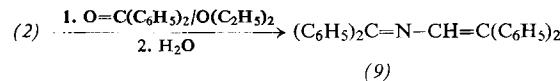
rung =C₆H₅)₂ dient dabei als „Synthesemaske“ — und berichten hier über entsprechende Reaktionen von (2) und Ketonen.

N-(Diphenylmethylene)methylamin (1) wird in THF/Äther (10 : 1) bei -45°C durch eine äquimolare Menge Lithium-diisopropylamid zu (2) metalliert (nach Zugabe von D_2O ca. 75% *N*-(Diphenylmethylene)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, $\text{Fp} = 186^{\circ}\text{C}$), (3) dagegen nicht. Durch Hydrolyse mit 2 N HCl ($90\text{--}100^{\circ}\text{C}$) wird aus (3) die bereits beschriebene Aminomethylverbindung (4) (siehe Tabelle) erhalten. Analoge Reaktionen ließen sich mit den übrigen Ketonen der Tabelle durchführen.

Entsprechend eignet sich *N*-Benzylidenamino-benzylnatrium (6), das bei Einwirkung von NaNH₂ 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-tri-phenyläthanol (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*-(Diphenylmethylene)-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

[**] Mitarbeiter, Geschäftsführung 25
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [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).