

Über die Feststellung der Wanderung des Äthoxycarbonyl-Restes bei der Dienon-Phenol-Umlagerung

Tadashi SUEHIRO und Shozo YAMAZAKI

Chemisches Institut der Gakushuin Universität, Toshima-ku, Mejiro, Tokyo 171

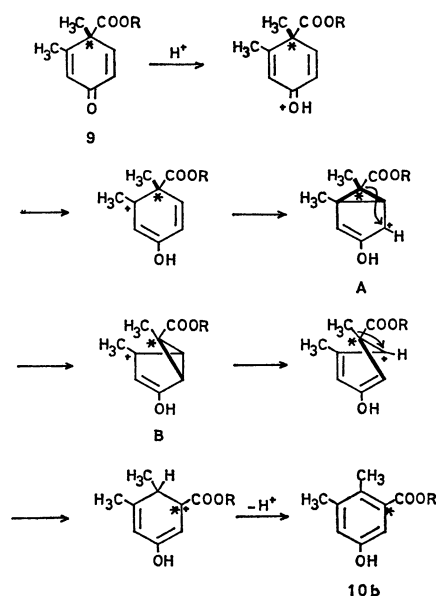
(Eingegangen am 11. 4. 1975)

3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexa-2,5-dienon-4- ^{14}C (**9**) lagert sich bei 60—70 °C in 60% Schwefelsäure zu 2,3-Dimethyl-5-hydroxybenzoesäure-äthylester-2- ^{14}C (**10**, 99.8%) und -1- ^{14}C (**10b**, 0.2%) insgesamt in ca. 50% Ausbeute um, unter Nebenbildung von 3,4-Xylenol (**11**, 12%) und 2,3-Dimethyl-5-hydroxybenzoesäure (**12**, 5%). Dass **10** die Struktur von 2,3-Dimethylbenzoesäure-Derivat hat, wurde durch Mischprobe mit der authentischen Verbindung festgestellt.

Wir haben früher mitgeteilt, dass bei der durch Säure katalysierten Umlagerung von 3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexa-2,5-dienon (**9**) 2,3-Dimethyl-5-hydroxybenzoesäure-äthylester (**10**) entsteht.^{1,2)} Die Struktur des Ester **10** wurde unterstützt durch dessen chemische Eigenschaften, wie die schwierige Decarboxylierung der von **10** geleiteten Dimethyl-hydroxybenzoesäure **12**¹⁾ und auch durch die spektroskopischen Eigenschaften wie UV-Spektren von **12**, die der der *m*-Hydroxybenzoesäure ähnlich sind und wie die KMR-Spektren von **10**, die zwei Doublets aromatischer Wasserstoffe und zwei Singulets von Methyl-Wasserstoffen zeigen.²⁾ Wir haben diesmal die Struktur, die die nebeneinander stehenden $\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{-COOR}$ -Reste enthält, durch die Mischprobe von der aus **12** überführten 2,3-Dimethyl-cyclohexancarbonsäure (**14**) mit der aus *o*-Xylidin hergestellten Verbindung nachgewiesen, und weiter haben wir die Wanderung des Äthoxycarbonyl-Restes durch die ^{14}C -Markierungstechnik festgestellt, worüber wir hier berichten wollen.

Die Dienon-Phenol-Umlagerung ist viel untersucht worden, darunter findet man einige merkwürdige Ergebnisse, wie die 1,3-Wanderung des CCl_3 -Restes³⁾ und die bevorzugte 1,2-Wanderung des Äthoxycarbonyl-Restes.¹⁾ Weil der Rest COOR einen Elektronen anziehenden Charakter hat, ist die Wanderung von COOR zum Kation-Zentrum schneller als die der Elektronen liefernden Methyl-Gruppe schwierig zu verstehen.*

Es ist noch ein anderer Weg ohne die COOR-Wanderung denkbar, und zwar ein Weg von **9** zu **10** über die Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivate **A** und **B** unter Umbau des aromatischen Ringes und mit anschließender Umlagerung der Methyl-Gruppe zum Kation-Zentrum (Schema 1). Die Umlagerung unter Umbau des aromatischen Ringes dieser Art sieht man bei der photochemischen Dienon-Phenol-Umlagerung wie von 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon in saurer Lösung.⁴⁾ Die kationische disrotatorische 5-Ring-Elektrocyclisierung und die kationische suprafaciale 1,4-sigmatropische Umlagerung sind nach der Woodward-Hoffmann-Regel** photochemisch erlaubt und die antarafaciale thermische Wanderung **A**→**B**



Schema 1.

müsste bei den Kleinring-Verbindungen schwierig sein, trotzdem ist es vom Wert, chemisch festzustellen, wie es bei **9** wirklich ist.

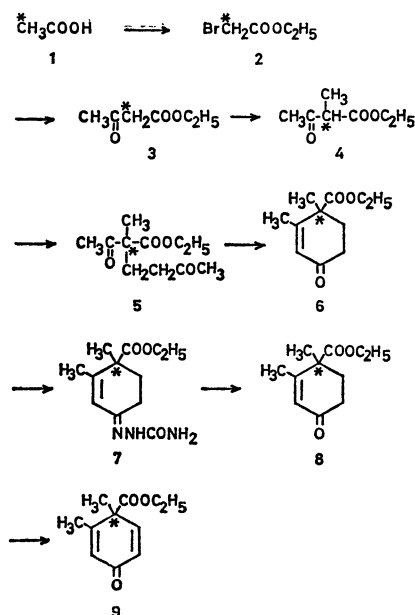
Ergebnisse und Diskussion

Wir haben 3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexa-2,5-dienon-4- ^{14}C nach dem Schema 2 synthetisiert. Man führt Bromessigester-2- ^{14}C (**2**) durch die Reformatsky-Reaktion mit Acetonitril nach der Methode von Dahn und Hauth⁵⁾ in mässiger Ausbeute in Acetessigester- ^{14}C (**3**) über. α -Methyl-acetessigester- ^{14}C (**4**) unterwirft man in Toluol der Michael-Addition bei -10 °C in Gegenwart katalytischer Mengen von Kalium *t*-Butoxid und cyclisiert das Produkt durch Erhitzen mit Piperidin-Acetat in 3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohex-2-enon-4- ^{14}C (**6**). Man verwandelt Cyclohexenon in festen Semicarbazon **7** zur Reinigung des flüssigen Ketons **6** und gewinnt das Keton durch saure Hydrolyse wieder. Dehydrierung von Cyclohexenon **8** zu Cyclohexadienon **9** gelang durch Kochen mit Selendioxyd in *t*-Butanol. Die totale Ausbeute aus Eisessig in Cyclohexadienon **9** betrug 2.1% des theoretischen Wertes.

Bei der Behandlung von **9** mit 60% Schwefelsäure 30 Min. bei 60—70 °C erhält man 2,3-Dimethyl-5-hydroxybenzoesäure-äthylester (**10**) vom Schmp.

* Siehe auch den Artikel von R. M. Acheson, *Accounts Chem. Res.* **4**, 177 (1971) über Umlagerung des COOR-Restes.

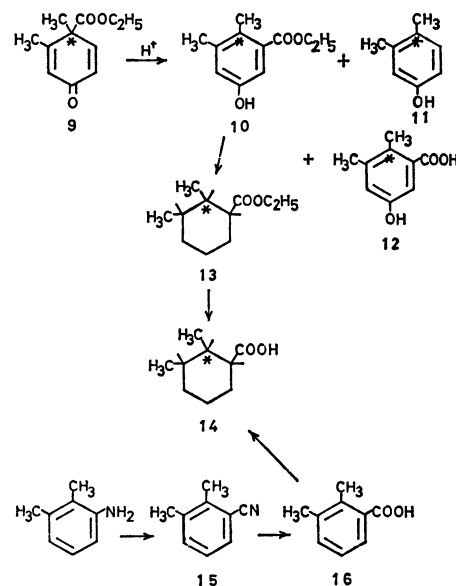
** R. B. Woodward und R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" Verlag Chemie—Academic Press Inc (1970), Seite 45 und 118.



Schema 2.

67.5—68.0 °C, 3,4-Xylenol (**11**) vom Schmp. 64—65 °C und 2,3-Dimethyl-5-hydroxy-benzoesäure (**12**) vom Schmp. 186—187 °C je in Ausbeute *ca.* 50, 12 und 5%. Die Umlagerung geschah also sehr sauber, und es war keine bemerkenswerte Nebenreaktion zu finden. Bei der Hydrierung von **10** bei Raumtemperatur in Eisessig auf Platinoxid nimmt **10** 4 Mole Wasserstoff auf und gibt in quantitativer Ausbeute 2,3-Dimethylcyclohexan-carbonsäure-ester-¹⁴C (**13**) unter Hydroxyl-Abspaltung. Man erhält aus **13** durch Verseifen Dimethylcyclohexancarbonsäure-¹⁴C (**14**) vom Schmp. 59—60 °C. Diese Carbonsäure kann man auch ausgehend von *o*-Xylidin über Dimethylbenzonitril **15**, Dimethylbenzoesäure **16** und durch anschließende Hydrierung herstellen. Die Umsetzung von *o*-Xylidin in Nitril **15** geht sehr schlecht (18%), wahrscheinlich durch sterische Behinderung unter Nebenbildung von *o*-Xylenol vom Schmp. 75 °C. Die Hydrolyse von **15** gelang in mässiger Ausbeute erst durch Erhitzen von **15** mit Polyphosphorsäure auf 165 °C. Die Hydrierung von Dimethylbenzoesäure **16** verlief genau so gut wie bei **10** und man erhält Dimethylcyclohexancarbonsäure vom Schmp. 59—60.5 °C in 97% Ausbeute. Die beiden Dimethylcyclohexancarbonsäuren zeigten keine Schmelzpunktniedrigung bei der Mischprobe, damit wurde klar, dass **10** die Struktur von 2,3-Dimethylbenzoesäure-Derivat hat (Schema 3).

Wenn die Dienon-Phenol-Umlagerung von **9** nach dem Schema 1 verläuft, dann musste die 4-¹⁴C-Markierung von **9** in die 1-Stellung von **10** wandern. Zur Bestimmung der Stellung der ¹⁴C-Markierung in **10** haben wir **10** in Dimethyl-oxo-hexamethylenimin überführt und durch dessen Schmidt-Reaktion in Kohlendioxid und Dimethyl-pentamethylen-diamin abgebaut. Um **14** in **19** oder **20** zu verwandeln, versetzt man **14** zuerst mit Thionylchlorid und das entstandene Säurechlorid **17** verwendet man direkt für die Friedel-Crafts-Reaktion in Benzol mit Aluminiumchlorid, wobei man in 62% Ausbeute Dimethylcyclohexyl-

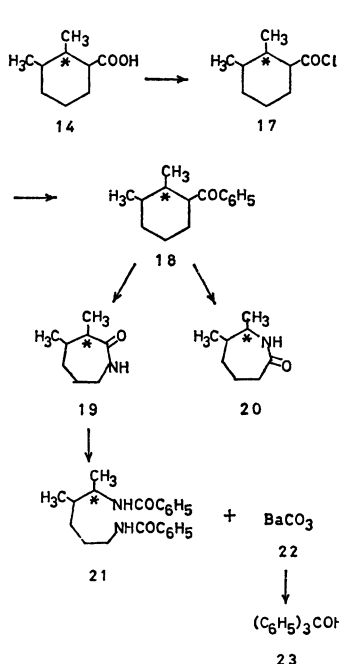


Schema 3.

phenyl-keton **18** erhält. Wenn man das Keton **18** bei 65 °C in 90% Schwefelsäure-Natriumnitrit behandelt⁶⁾, so gewinnt man in 81% Ausbeute rohe Dimethyl-oxo-hexamethylenimine (**19**+**20**) vom Schmp. *ca.* 90 °C, woraus man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan Nadeln vom Schmp. 123—125 °C (**19**, 28%) isoliert. Zur Analyse brachte man ein Produkt vom Schmp. 124.5—126 °C nach dem weiteren Umkristallisieren. Aufgrund der KMR-Spektren⁷⁾ von **19** in Tetrachlorkohlenstoff, δ 3.15 ppm (2H, m) und 2.7 ppm (1H, quartett) hat **19** wahrscheinlich die Struktur 3,4-Dimethyl-2-oxo-hexamethylenimin. Aus der Mutterlauge der Umkristallisierung vom Produkt Schmp. *ca.* 90 °C ohne ¹⁴C-Markierung erhält man noch ein isomeres 2,3-Dimethyl-7-oxo-hexamethylenimin (**20**) vom Schmp. 65.5—67.5 °C mit KMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff, δ 2.3 ppm (2H, m) und 3.6 ppm (1H, quintett).

Die Schmidt-Reaktion von **19** mit anschließender Benzoylierung gab glatt Dimethyl-pentamethylen-diamin-dibenzamid vom Schmp. 151—153 °C (**21**, 69%) und Bariumcarbonat (**22**, 76%). Die Grignard-Reaktion mit dem aus **22** entwickelten Kohlendioxid und 3-fachen Mengen Phenylmagnesiumbromid in einem Einschlussrohr gab direkt Triphenylcarbinol (**23**) vom Schmp. 161—162.5 °C in 84% Ausbeute, dessen Struktur durch Mischprobe mit der authentischen Verbindung festgestellt wurde (Schema 4).

Die Ergebnisse der Radioaktivitäts-Bestimmung von **19**, **21** und **23** sind in Tabelle 1 aufgestellt, daraus ersieht man, dass das Ring-Gerüst von **10** während der Umlagerung 99.8% unverändert bleibt: Während der Umlagerung wandert der Äthoxycarbonyl-Rest schneller als der Methyl-Rest zum Kation-Zentrum. Dies stimmt genau mit den Ergebnissen der Blaise-Umlagerung überein⁸⁾: Die Behandlung von α,α -Dimethyl- β -hydroxy- β -phenylpropionsäure-ester in Benzol mit Phosphorpentoxid ergab Dimethyl-atropasäure-ester unter COOR-Wanderung. Andere ähnliche Um-



Schema 4.

TABELLE 1. RADIOAKTIVITÄTS-BESTIMMUNG^{a)}
VON 19, 21 UND 23

Verbindung	mg	Molgew.	dpm/ mg	Mittel- wert	dpm/ mMol	Aktivität %
19	10.50	141	1269.4			
	10.74	141	1265.0	1267	1786 · 10 ²	100
21	10.81	338	526.7			
	9.80	338	528.1	527.4	1783 · 10 ²	99.8
23	10.38	260	1.21			
	9.43	260	1.51	1.36	3.54 · 10 ²	0.2

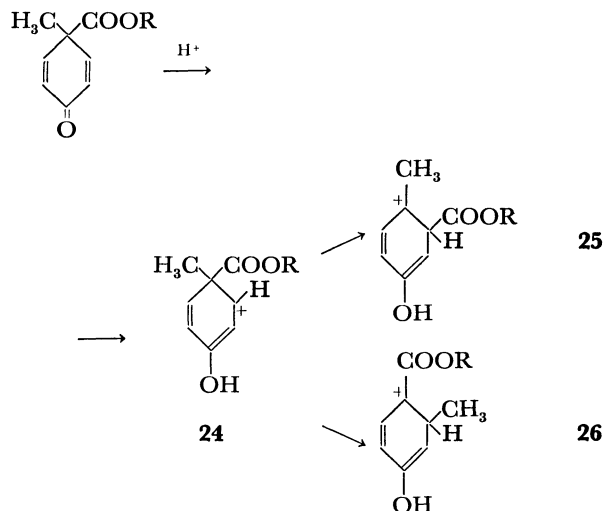
a) Die Bestimmung erfolgte mit dem Gerät Packard Tri-Carb Spektrophotometer mit einer Dioxan/PPO-DMPOPOP-Naphthalin Lösung.

lagerungen wurden auch bei den verwandten Verbindungen ausfindig gemacht.⁹⁾

Wir finden zugleich eine kleine aber doch deutliche Radioaktivität (0.2%) in Kohlendioxid im Carbonat **22**: Thermische kationische 1,4-sigmatropische Umlagerung bei Kleinring-Verbindung findet anscheinend innerhalb 0.2% der ganzen Umlagerung statt und führt zur Bildung von **10b** (Schema 1).

Zum Mechanismus der Umlagerung haben Marx und andere¹⁰⁾ aufgrund ihrer kinetischen Untersuchung vorgeschlagen, dass die Geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Umlagerung in der Stufe der Wanderung der Substituenten des protonisierten Dienons **24** liege und der Übergangszustand der Wanderung eher Produkt-ähnlich als Ausgangssubstanz-ähnlich sei: Die schnelle Wanderung des Äthoxycarbonyl-Restes werde durch die höhere Stabilität des Carboniumions **25** nach der COOR-Umlagerung als die des Ions **26** nach der Methyl-Umlagerung kontrolliert.

Es ist aber schlecht verständlich, warum sich 4,4-Dimethyl-cyclohexa-2,5-dienon mit nur ein Fünftel der Geschwindigkeit von 4-Methyl-4-äthoxycarbonyl-



cyclohexa-2,5-dienon umlagert¹⁰⁾: Die beiden Dienone sollten eigentlich mit derselben Geschwindigkeit umgesetzt werden.

Wir wissen noch nicht genau, wie die Umlagerung des Äthoxycarbonyl-Restes vor sich geht. Eine ähnliche NO₂-Wanderung findet man bei der Säure-katalysierten Umlagerung von 1-Acetoxy-3,4-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dien¹¹⁾ und von 1-Acetoxy-1-isopropyl-4-methyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dien.¹²⁾ Die Doppelbindung im COOR-Rest könnte für dessen bevorzugte Wanderung viel beitragen wie z. B. bei den homoallylischen Systemen der Bicyclo[2.2.1]hepten-Verbindungen¹³⁾: Die C=O Gruppe könnte durch einfache Überschildung auf dem Kation-Zentrum oder durch teilweise Verknüpfung an das Kation-Zentrum in der homoallylischen Stellung den Methyl-Rest vom Reaktionsbereich herausschliessen.

Herrn Dr. N. Morikawa an der Universität Tokyo danken wir herzlichst für die Bestimmung der Radioaktivität.

Beschreibung der Versuche

Die Synthese von 3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexa-2,5-dienon-4-¹⁴C (**9**) wurde im Prinzip nach der Vorschrift von Plieninger und Suehiro¹⁾ ausgehend von Eisessig-2-¹⁴C durchgeführt, ausser der Überführung von Cyclohexanon **8** in Cyclohexadienon **9**.

3,4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexa-2,5-dienon-4-¹⁴C (**9**): Nach der Method von Mystre und anderen¹⁴⁾ kocht man 25.31 g (0.128 Mol) **8** 7 Stunden lang mit 15 g (0.135 Mol) Selendioxyd in 250 ml *t*-Butanol-2 ml Eisessig. Man dampft unter vermindertem Druck *t*-Butanol ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, filtriert den Überschuss Selendioxyd ab, lässt die Lösung durch eine Kolonne von Aluminiumoxyd laufen, eluiert mit weiterem 800 ml Dichlormethan, dampft die Dichlormethan-Lösung ab und destilliert den Rückstand unter 2 Torr. Das Produkt geht bei 105–107 °C über. Ausbeute 7.51 g (38.4 mMol, 30%). KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 6.83 ppm (1H, d, *J*=10 Hz, 6-C-H), 6.22 ppm (1H, doppelte d, *J*=10 Hz und 2 Hz, 5-C-H), 6.12 ppm (1H, breites s, 3-C-H).

Umlagerung von **9**: Man erhitzt 7.51 g (38.4 mMol) von **9** in 100 ml 60% Schwefelsäure 25 Min. bei 60 °C. Die Mischung verdünnt man mit 300 ml Eiswasser und schüttelt mit Äther aus. Die äther. Lösung gibt nach dem Waschen

mit Natriumhydrogencarbonat und Abdampfen und Umkristallisieren aus Benzol-*n*-Hexan (1 : 5) **10** in Nadeln 3.64 g (18.5 mMol, 48%) vom Schmp. 66–68 °C (Schmp. in der Literatur¹⁾ 69 °C). Gef. C 68.26, H. 7.30%. Ber. für C₁₁H₁₄O₃, C 68.02, H. 7.27%. KMR in Chloroform-*d*, δ 7.23 ppm (1H, d, $J=3$ Hz, 6-C-H), 7.07 ppm (breites s, O-H), 6.88 ppm (1H, d, $J=3$ Hz, 4-C-H), 2.25 ppm (3H, s, 2-CH₃), 2.10 ppm (3H, s, 3-CH₃).

Bei der Behandlung von nicht markiertem **9** isoliert man durch Schütteln mit Natriumcarbonat und fraktionierende Destillation ausser **10** noch 3,4-Xylenol vom Schmp. 64–65 °C in 12% Ausbeute, dessen Struktur durch Mischprobe mit der authentischen Verbindung und durch Schmp. von dem 3,5-Dinitrobenzoesäure-ester 180–181 °C festgestellt wurde, und auch 2,3-Dimethyl-5-hydroxybenzoesäure vom Schmp. 186–187 °C in 5% Ausbeute. Gef. C 64.87, H 6.09%. Ber. für C₉H₁₀O₃, C 65.05, H 6.07%. UV-Spektrum in Methanol, λ_{\max} 301 nm (log $\epsilon=4.18$), λ_{\min} 267 nm.

2,3-Dimethyl-cyclohexancarbonsäure-äthylester-¹⁴C (13): Man hydriert 3.64 g radioaktiven und 1.63 g nicht radioactiven Dimethyl-hydroxy-benzoesäure-ester (insgesamt 27.2 mMol) **10** in 30 ml Eisessig bei atmosphärem Druck und bei Raumtemp. über 0.4 g Platinoxid. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 2.75 Liter (25 °C, Th. 2.65 Liter). Nach dem Abtrennen vom Katalysator erhält man beim Destillieren unter 0.2 Torr. ein Produkt, das bei 48–50 °C übergeht. Ausbeute 4.67 g (25.4 mMol, 93%). KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 0.93 ppm (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH₃), 0.74 ppm (3H, $J=6.5$ Hz, CH₃).

2,3-Dimethyl-cyclohexancarbonsäure-¹⁴C (14): Man kocht 4.67 g (25.4 mMol) von **13** 2 Stunden in 20 ml Äthanol–4 ml Wasser mit 4.0 g Natriumhydroxid. Man destilliert Äthanol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, behandelt mit Teirkohle und säuert mit verd. Salzsäure an, dabei fallen Kristalle aus. Rohprodukt 2.84 g (18.2 mMol, 72%) vom Schmp. 52–57 °C. Umkristallisieren aus *n*-Hexan gibt ein Produkt vom Schmp. 59–60 °C. IR(KBr) 3300–2500 (breit), 1700 (breit), 1250 und 930 cm⁻¹. KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 12.13 ppm (1H, s, COO-H), 2.5–1.0 ppm (breites m, 9H), 0.87 ppm (3H, d, $J=7$ Hz, CH₃), 0.76 ppm (3H, d, $J=7$ Hz, CH₃). Dieses Produkt zeigte keine Schmelzpunktniedrigung bei der Mischprobe mit dem Produkt aus 2,3-Dimethylbenzoesäure durch Hydrierung vom Schmp. 60.5–61.5 °C. UV- und KMR-Spektren stimmten vollkommen mit denen des letzteren Produktes überein.

Hydrierung von 2,3-Dimethyl-benzoesäure zu 2,3-Dimethyl-cyclohexancarbonsäure: Die aus *o*-Xylidin hergestellte 2,3-Dimethyl-benzoesäure vom Schmp. 144–145 °C (Literatur-Angabe, Schmp. 145 °C^{1b)}) 8.90 g (59.3 mMol) hydriert man in 75 ml Eisessig bei atmosphärem Druck und Raumtemp. über 0.7 g Platinoxid. Die Hydrierung verläuft glatt und nimmt 4.94 Liter Wasserstoff auf (30 °C, Th. 4.47 Liter). Nach dem Trennen vom Katalysator erhält man bei Destillation unter 0.2 Torr. ein kristallines Produkt, das bei 91–96 °C übergeht. Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei –5 °C gibt ein Produkt vom Schmp. 60.5–61.5 °C. Ausbeute 8.94 g (57.3 mMol, 97%). Gef. C 69.41, H 10.08%. Ber. für C₉H₁₆O₂, C 69.19, H 10.32%.

2,3-Dimethylcyclohexyl-phenyl-keton-¹⁴C (18): Zu einer Lösung von 1.71 g radioaktiver und 2.61 g nicht radioaktiver 2,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure **14** (insgesamt 27.7 mMol) in 15 ml Benzol gibt man 10.8 g (90 mMol) Thionylchlorid und kocht 2 Stunden unter Rückfluss. Man destilliert den Überschuss Thionylchlorid und Benzol ab und erhält bei der Destillation unter 25 Torr. ein Öl vom Siedep. 106–

108 °C. Ausbeute 3.60 g (20.5 mMol, 74%). Zu einer Mischung von 3.60 g Säurechlorid **17** in 30 ml trockenem Benzol gibt man bei 20 °C unter Umrühren portionsweise 3.10 g (23 mMol) Aluminiumchlorid und erwärmt in einer Stunde bis auf 70 °C und lässt gleich danach die Mischung bis auf Raumtemp. abkühlen und über Nacht stehen. Man giesst die Mischung aufs Eis, schüttelt die Benzol-Lösung mit verd. Salzsäure, dann mit Natriumhydroxid. Aus der Benzol-Lösung erhält man bei Destillation unter 0.05 Torr. ein Öl vom Siedep. 94–95 °C. Ausbeute 2.73 g (12.6 mMol, 62%). KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 7.8 und 7.3 ppm (5H, m, aromatische H), 3.32 ppm (1H, m, cyclohexyl-1-C-H), 2.5–1.0 ppm (8H, m), 0.85 ppm (3H, d, $J=6$ Hz, CH₃), 0.56 ppm (3H, d, $J=7$ Hz, CH₃).

3,4-Dimethyl-2-oxo-hexamethylenimin-¹⁴C (19): Nach der Methode von SNIA VISCOSA⁶⁾ löst man unter Umrühren 2.73 g (12.6 mMol) von **18** bei ca. 10 °C in 14 ml 90% Schwefelsäure, darauf gibt man bei 10–20 °C 1.05 g (15.1 mMol) Natriumnitrit in festem Zustand. Man erwärmt die Mischung allmählich bis auf 65 °C und hält 5 Stunden bei dieser Temp. Man giesst die Reaktionsmischung aufs Eis, zieht mit Äther die Carbonsäure und ebenso die schwerlösliche neutrale Substanz aus. Man neutralisiert die schwefelsäure-sauere wässer. Lösung mit Natriumhydroxid (ca. 18 g) bis zu pH 7.8 mit Kresolrot und gibt dazu ein Paar Tropfen 2 M Natriumcarbonat und schüttelt 6-mal mit je 30 ml Chloroform aus.

Der äther. Auszug gibt nach dem Waschen mit Soda-Lösung ein festes neutrales Produkt, ein rohes Laktam. Dieses rohe Produkt destilliert man zusammen mit dem aus der Chloroform-Lösung bei 0.2 Torr. und man bekommt ein Öl, das bei ca. 90 °C übergeht. Das Öl wird bald fest und schmilzt bei ca. 95 °C. Ausbeute 1.44 g (10.2 mMol, 81%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man ein Produkt vom Schmp. 123–125 °C, 498 mg, wovon 463 mg zur weiteren Umsetzung gebracht wurde. Eine Analyse-Substanz gewinnt man nach weiterem Umkristallisieren, 19 mg vom Schmp. 124.5–126 °C. Gef. C 67.93, H 10.67, N 10.15%. Ber. für C₈H₁₅ON, C 68.04, H 10.71, N 9.92%. KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 3.15 ppm (2H, m, CONHC-H₂), 2.7 ppm (1H, quartett, NHCOC-H).

2,3-Dimethyl-7-oxo-hexamethylenimin (20): Beim Umsetzen mit 3.61 g (16.8 mMol) von nicht radioaktivem Keton **18** wie oben beschrieben isoliert man 1.45 g rohes Produkt vom Schmp. 93–105 °C (**19**+**20**). Aus der Mutterlauge des Produktes erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan ein isomeres Laktam vom Schmp. 65–67 °C, 57 mg. Gef. C 68.27, H 10.93, N 9.71%. Ber. für C₈H₁₅ON, C 68.04, H 10.71, N 9.92%. KMR in Tetrachlorkohlenstoff, δ 3.6 ppm (1H, quintett, CONHC-H), 2.3 ppm (2H, m, NHCOC-H₂).

1,2-Dimethyl-pentamethylendiamin-dibenzamid-¹⁴C (21) und Bariumcarbonat-¹⁴C (22): Man kocht 463 mg (3.27 mMol) von **19** mit 10 ml 5 M Salzsäure 7 Stunden unter Rückfluss (Dünnschicht-Chromatographie an Aluminiumoxid mit Essigsäure zeigte freie Aminosäure und deren HCl-Salz, aber kein Laktam). Nach dem Abdampfen unter vermindertem Druck versetzt man den Rückstand mit 3.2 g (32 mMol) Schwefelsäure und vertreibt Chlorwasserstoff bei 60 °C in Vak.

Man stellt eine Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung in 10 ml Chloroform–5 ml Benzol her, durch Zutropfen von 1.00 g konz. Schwefelsäure (10 mMol) auf 1.3 g (20 mMol) Natriumazid–1.5 ml Wasser in Chloroform–Benzol-Mischung unter Umrühren bei –5–+3 °C innerhalb 15 Min. Der Gehalt an Stickstoffwasserstoffsäure betrug 16 mMol.

Die Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung wird bei 30–44 °C unter Umrühren im Laufe von 40 Min. auf die Aminosäure-Schwefelsäure zugetropft, und die Mischung wird über Nacht bei 44 °C erwärmt. Das entwickelte Kohlendioxid leitet man durch eine Lösung 0.5 g Kaliumpermanganat—10 ml 0.5 M Schwefelsäure in die Alkali aus 4 ml 50% Natriumhydroxid—16 ml Kohlendioxid-freiem Wasser. Aus der alkali schen Lösung fällt man durch Zugabe von 100 ml 0.5 M Bariumchlorid—1.5 M Ammoniumchlorid 487 mg (2.47 mMol, 76%) Bariumcarbonat (**22**).

Die saure Reaktionsmischung wird in Vak. abgedampft und mit Wasser verdünnt. Durch Versetzen mit 3.45 g (86 mMol) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser macht man alkalisch. Bei der Zugabe von 1.98 g (14 mMol) Benzoylchlorid bei 50 °C erhält man 0.76 g (2.25 mMol, 69%) rohes Dibenzamid vom Schmp. 141–146 °C, nach dem Umkristallisieren aus 40 ml Benzol-Essigester (1 : 2). Durch mehrmaliges Umkristallisieren gewinnt man eine Analyse-Substanz vom Schmp. 151–153 °C. Gef. C 74.31, H 7.66, N 8.43%. Ber. für $C_{21}H_{28}O_2N_2$, C 74.52, H 7.74, N 8.24%.

Triphenylcarbinol- ^{14}C (23**):** In eine am Vakuum-System angeschlossene Ampulle fügt man 5 ml Phenylmagnesiumbromid-Lösung (7.38 mMol), dazu destilliert man Kohlendioxide aus 487 mg von **22** (2.47 mMol) und 5 ml konz. Schwefelsäure unter 0.01 Torr. ein, und schliesst die Ampulle in Vak. ab. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. versetzt man die Mischung mit verd. Salzsäure. Aus dem Soda-Auszug beim Ansäuern erhält man nur wenig Benzoesäure, aber aus dem neutralen Produkt isoliert man 532 mg (2.05 mMol, 84%) Triphenylcarbinol vom Schmp. 159–161 °C. Umkristallisieren aus Methanol gibt eine Analyse-Substanz vom Schmp. 161–162.5 °C. Sie zeigt bei der Mischprobe mit dem authentischen Triphenylcarbinol keine Schmelzpunktniedrigung.

Literaturen

- 1) H. Plieninger und T. Suehiro, *Chem. Ber.*, **89**, 2789 (1956).
- 2) H. Plieninger, L. Arnold und W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **101**, 981 (1968).
- 3) J. G. Miller, *J. Org. Chem.*, **27**, 1549 (1962).
- 4) N. Fillpescu und J. W. Pavlic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6062 (1972).
- 5) H. Dahn und H. Hauth, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1214 (1959).
- 6) SNIA VISCOSA Ital. Pat. 604,795 (Mai 14. 1960), *Chem. Abstr.*, **55**, 19797f (1961).
- 7) Ref. R. M. Silverstein und G. C. Bassler, "Spectrophotometric Identification of Org. Compounds" 2nd Ed. John Wiley & Sons, N. Y. (1967), NMR Spectroscopy Appendix B; K. Nakamura, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Takeuchi, und M. Ohnishi, *Anal. Chem.*, **35**, 1892 (1963).
- 8) E. E. Blaise und A. Courtot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (3) **35**, 360, 589 (1906); Y. Yukawa und Y. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **82**, 259 (1961).
- 9) J. Kagan, D. A. Agdeppa, Jr. und S. P. Singh, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2252 (1972); J. Kagan und D. A. Agdeppa, Jr., *ibid.*, **55**, 2255 (1972).
- 10) J. N. Marx, J. C. Argyle und L. R. Norman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2121 (1974).
- 11) P. C. Hyhre, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7921 (1972).
- 12) R. C. Hahn und D. L. Strack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4335 (1974).
- 13) J. D. Roberts, C. C. Lee und W. H. Saunders, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3034 (1955) und ihre frühere Arbeiten.
- 14) C. Mystre, H. Frey, W. Voser und A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 734 (1956).
- 15) E. D. Bergman und R. Ikan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5803 (1958).