

JÜRGEN FALBE und FRIEDHELM KORTE

Synthesen mit Kohlenmonoxyd, VI¹⁾**Lactame durch Ringschlußreaktion ungesättigter Amine mit Kohlenmonoxyd**

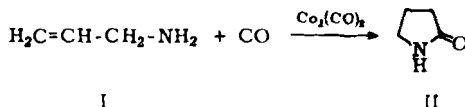
Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H., Schloß Birlinghoven, Siegburg
(Eingegangen am 27. Dezember 1964)

β,γ -Ungesättigte Amine reagieren in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator mit Kohlenmonoxyd unter Druck zu gesättigten γ - und δ -Lactamen.

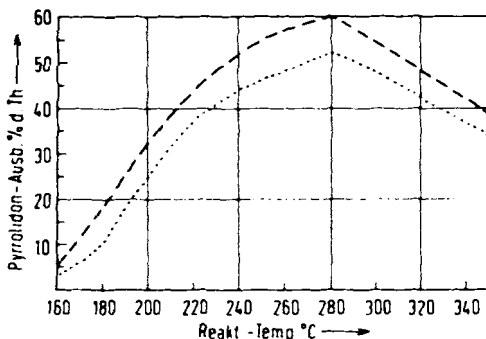
Wir berichteten über eine neuartige, zu Heterocyclen führende Ringschlußreaktion, ausgehend von ungesättigten Verbindungen mit bestimmten funktionellen Gruppen.

Ungesättigte Amide reagierten mit Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator zu cyclischen Imiden²⁾, und ungesättigte Alkohole ergaben analog Lactone¹⁾.

Es gelang nun, dieses Reaktionsprinzip weiter zu verallgemeinern. Aus ungesättigten Aminen wurden Lactame erhalten, z. B. Pyrrolidon-(2) aus Allylamin:



Im Gegensatz zur Synthese von Imiden aus ungesättigten Amiden sind die erhaltenen Pyrrolidon-Ausbeuten stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit 1. von der Reaktionstemperatur, 2. von der Katalysator-



Abbild. 1. Carbonylierung von Allylamin bei verschiedenen Temperaturen in Benzol. Reakt.-Zeit 2 Stdn., Druck 300 at CO, Katalysatormenge 1 Mol-%, Verhältnis Allylamin zu Benzol 1 : 5, Umsatz 99–100%.

----- Ausb. destillativ bestimmt, - - - Ausb. gaschromatographisch im Rohprodukt bestimmt

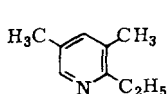
¹⁾ V. Mitteil.: J. FALBE, H. J. SCHULZE-STEINEN und F. KORTE, Chem. Ber. **98**, 886 [1965].

²⁾ J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. **95**, 2680 [1962].

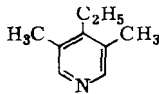
menge und 3. von der Konzentration des Ausgangsproduktes im Lösungsmittel. Abbild. 1 zeigt, daß unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen die optimale Ausbeute bei 275–285° erhalten wird.

Die Erhöhung der Katalysatormenge bis auf 1 Mol-% ergibt Ausbeutesteigerungen, wogegen weitere Erhöhung die Ausbeute wieder langsam abfallen läßt. Tab. 1 zeigt, daß größere Verdünnung ebenfalls bessere Ausbeuten ergibt.

Während die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und von der Katalysatormenge verständlich erschien, war die erwiesene Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad der Reaktionspartner erst erklärlich, als wir die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte näher untersuchten. Neben undestillierbarem Rückstand wurden hauptsächlich zwei Nebenprodukte gebildet. Beide siedeten niedriger als Pyrrolidon-(2) und können gaschromatographisch gut analysiert werden. Durch Elementaranalyse, KIS-Spektroskopie und Vergleichssynthese^{3,4)} konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um die Dimethyl-äthylpyridine III und IV handelt.



III



IV

Da zur Bildung dieser Pyridine je drei Moll. Allylamin notwendig sind, erscheint es verständlich, daß diese Reaktion bei größerer Verdünnung zugunsten der Pyrrolidonbildung zurückgedrängt wird. Die Analysen der Nebenprodukte bei den Versuchen mit großem Verdünnungsgrad zeigten dann tatsächlich, daß die Pyridinbildung bis auf 6% d. Th. heruntergedrückt werden konnte, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist.

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei der Carbonylierung von Allylamin in Abhängigkeit vom Verhältnis Allylamin: Lösungsmittel. Lösungsmittel Benzol, Reakt.-Temp. 280°, Druck 300 at CO, Katalysator 1 Mol-% $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Reakt.-Zeit 2 Std., Umsatz 100%; Ausbeuten durch Destillation und anschließendes Gaschromatogramm bestimmt

Gewichtsverhältnis Allylamin: Benzol	Pyrrolidon-(2) (% d. Th.)	3,5-Dimethyl- 2-äthyl-pyridin (% d. Th.)	3,5-Dimethyl- 4-äthyl-pyridin (% d. Th.)	Gesamt- ausb. (% d. Th.)
1:1	27	11	6	44
1:3	43	19	9	71
1:4	47	13	6	66
1:4.5	48	12	5	65
1:5	51	10	3	64
1:10	51.5	9	1	61.5
1:20	52	8	Spuren	60
1:30	54	6	Spuren	60

Die Art des verwendeten inerten Lösungsmittels ist von geringerem Einfluß auf die Ausbeuten. So wurden in Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran vergleichbare Ausbeuten erhalten.

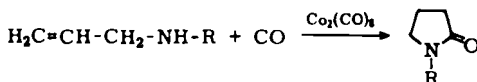
3) A. E. TSCHITSCHIBABIN und M. P. OPARINA, J. prakt. Chem. [2] **107**, 146 [1924].

4) E. DÜRRKOPF und H. GÖTTSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 685 und 1113 [1890].

Wie unsere Untersuchungen weiter zeigten, werden unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze bei 200 at die gleichen Ausbeuten erhalten wie bei 500 oder 700 at. Erst unterhalb 200 at beginnen bei den angewandten Reaktionstemperaturen die Ausbeuten abzufallen, da sich der Katalysator dann zersetzt.

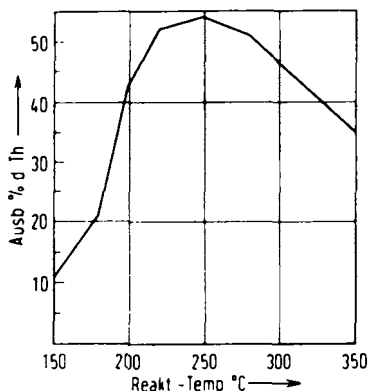
Die aus Allylchlorid und primären Aminen⁵⁾ bzw. aus Allylamin und Alkylchlorid leicht zugänglichen *N*-Alkyl-allylamine reagieren analog.

N-Methyl-allylamin (V) ergibt mit Kohlenmonoxyd 1-Methyl-pyrrolidon-(2) (X), ein Produkt, das in der letzten Zeit erhebliche Bedeutung als selektives Lösungsmittel für Butadien und Acetylen⁶⁾ und ferner als ausgezeichnetes Lösungsmittel für organisch-chemische Reaktionen⁷⁾ erlangt hat.



V	R = CH ₃	X
VI	R = C ₂ H ₅	XI
VII	R = <i>i</i> -C ₄ H ₉	XII
VIII	R = C ₈ H ₁₇	XIII
IX	R = C ₁₂ H ₂₅	XIV

Wie im Falle des Allylamins sind die Ausbeuten von der Reaktionstemperatur (Abbild. 2), dem Verdünnungsgrad und der Katalysatormenge abhängig.



Abbild. 2

Carbonylierung von *N*-Methyl-allylamin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in Benzol. Reakt.-Zeit 2 Stdn., Druck 280–300 at CO, Katalysatormenge 1.2 Mol-%, Verhältnis *N*-Methyl-allylamin zu Lösungsmittel 1 : 5. Ausb. nach Destillation bestimmt

Von besonderem Einfluß ist bei diesem Beispiel die Katalysatormenge (s. Tab. 2).

Tab. 2. Carbonylierung von *N*-Methyl-allylamin in Abhängigkeit von der Katalysatormenge in Benzol. Reakt.-Zeit 2 Stdn., Druck 295–300 at CO, Reakt.-Temp. 280°, Verhältnis *N*-Methyl-allylamin zu Benzol 1 : 2 bis 1 : 4.

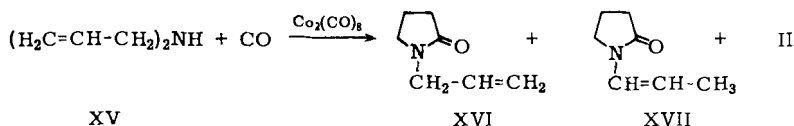
Co ₂ (CO) ₈	(Mol-%)	1	3	5	10	50
1-Methyl-pyrrolidon-(2)	(% d. Th.)	53	54	64	74	25

⁵⁾ J. FALBE, H. J. SCHULZE-STEINEN und F. KORTE, Chem. Ber. **98**, 1923 [1965], vorstehend.

⁶⁾ H. KRÖPER, H. M. WEITZ und U. WAGNER, Hydrocarbon Process Petrol Refiner **41**, 191 [1962].

⁷⁾ „Methylpyrrolidone“, published by GENERAL ANILINE AND FILM CORP., New York 1961.

Die Carbonylierung von Diallylamin (XV) führt zu einem Gemisch von 1-Allyl-pyrrolidon-(2) (XVI), 1-Propenyl-pyrrolidon-(2) (XVII) und Pyrrolidon-(2) (II) neben etwas 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (III).

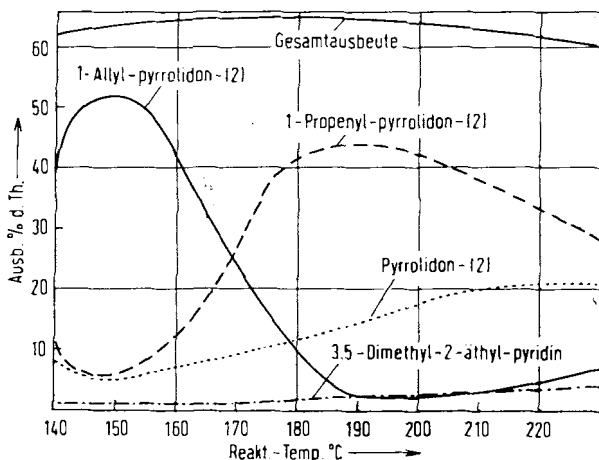


Die Gesamtausbeute erhöht sich bei Umsetzung in größerer Verdünnung. Jedes der drei Lactame kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen zum Hauptprodukt gemacht werden (Tab. 3).

Bei niederen Reaktionstemperaturen ist 1-Allyl-pyrrolidon-(2) das Hauptprodukt. Bei Temperaturen über 170° wird überwiegend 1-Propenyl-pyrrolidon-(2) erhalten. Oberhalb 220° steigt die Pyrrolidonbildung merklich an (s. Abbild. 3); gleichzeitig kann in der Gasphase Propylen gaschromatographisch nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt wird 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin erhalten.

Tab. 3. Carbonylierung von Diallylamin bei 300 at

Reakt.-Temp. (°C)	Verhältnis Diallylamin: Benzol	Gew.-% Katalysator	1-Allyl-pyrrolidon-(2) (% d. Th.)	1-Propenyl-pyrrolidon-(2) (% d. Th.)	Pyrrolidon-(2) (% d. Th.)	3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (% d. Th.)
150	1 : 30	20	52	6	5	1
190	1 : 30	20	2	44	14	3
260	1 : 4	10	3	3	43	12

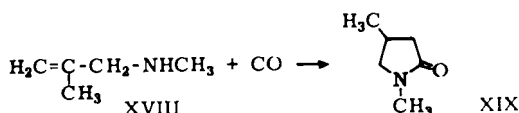


Abbild. 3. Carbonylierung von Diallylamin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in Benzol. Reakt.-Zeit 2 Stdn., Druck 300 at CO, Katalysatormenge 20 Gew.-%, Verhältnis Diallylamin zu Benzol 1 : 30

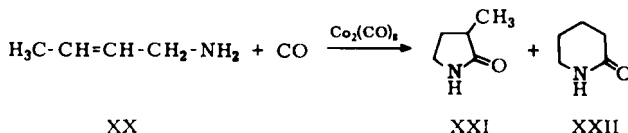
Die Bildung des 1-Propenyl-pyrrolidons-(2) muß auf Isomerisierung über intermediäre Kobalt-Komplexe zurückgeführt werden. Derartige Isomerisierungen sind bei kobaltcarbonyl-katalysierten Reaktionen bereits mehrfach beobachtet worden⁸⁾.

⁸⁾ G. KARAPINKA und M. ORCHIN, 137 Meeting Amer. chem. Soc. 5. — 14. 4. 1960, Abstract Papers; I. WENDER, H. W. STERNBERG und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 75, 3041 [1953].

Die beschriebene Ringschlußreaktion ist nicht auf Allylamine beschränkt, sondern kann auch mit anderen ungesättigten Aminen durchgeführt werden. *N*-Methyl-methallylamin ergab 1.3-Dimethyl-pyrrolidon-(5) in 41-proz. Ausbeute.



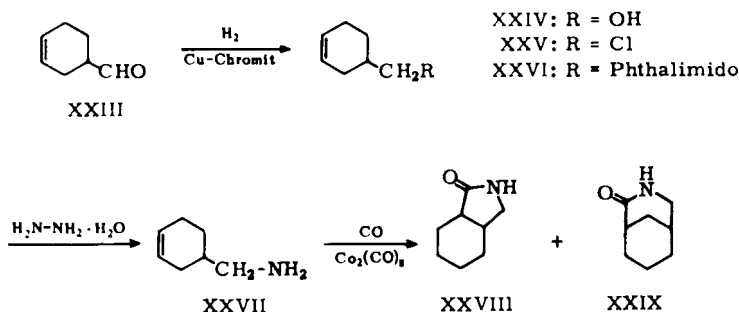
Die Reaktion von Crotylamin (XX) führte zu 3-Methyl-pyrrolidon-(2) (XXI) mit 36-proz. Ausbeute neben 4% Piperidon-(2) (XXII).



Die Bildung des Piperidons muß erneut auf Isomerisierungen über intermediäre Kobalt-Komplexe zurückgeführt werden, wie sie schon bei der Synthese von Lactonen^{9,1)} und Imiden²⁾ beobachtet wurden.

Eine analoge Isomerisierung erfolgte auch bei der Carbonylierung von 1-Aminomethyl-cyclohexen-(3) (XXVII). XXVII wurde aus Tetrahydrobenzaldehyd¹⁰⁾ durch katalytische Hydrierung mittels Kupferchromits, anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid und Gabriel-Synthese hergestellt und ergab mit Kohlenmonoxyd in 70-proz. Ausbeute ein Gemisch zweier isomerer bicyclischer Lactame.

Durch fraktionierte Destillation und anschließende Umkristallisation konnten die beiden Lactame getrennt werden. Nach IR- und KIS-Analyse können ihnen die Strukturen XXVIII und XXIX zugeschrieben werden.

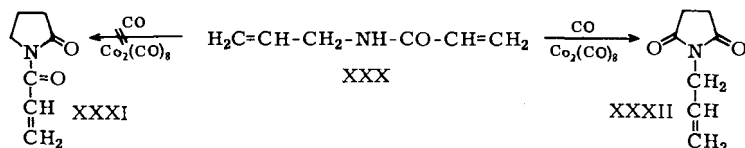


β -Phenyl-allylamin wurde ebenfalls mit Kohlenmonoxyd umgesetzt, führte jedoch in geringer Ausbeute zu einer Vielzahl von nicht näher identifizierten Reaktionsprodukten und einem großen Anteil undestillierbaren Rückstandes.

Wir untersuchten ferner die Reaktion von *N*-Allyl-acrylamid (XXX) mit Kohlenmonoxyd. Bei diesem Beispiel kann nach dem von uns bereits früher beschriebenen Reaktionsprinzip²⁾ theoretisch entweder ein Lactam (XXXI) oder ein Imid (XXXII) entstehen.

⁹⁾ J. FALBE, N. HUPPES UND F. KORTE, Chem. Ber. 97, 863 [1964].

¹⁰⁾ O. DIELS UND K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 [1928].



IR-Spektrum und Gaschromatogramm des Reaktionsproduktes zeigten eindeutig, daß fast ausschließlich *N*-Allyl-succinimid (57% d. Th.) gebildet worden war. Die sonst noch im Reaktionsprodukt enthaltenen Verbindungen machten insgesamt weniger als 7% d. Th. aus.

Wir danken N. HUPPES für gaschromatographische Untersuchungen und H. WEITKAMP für Aufnahme und Deutung von KIS-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mitbearbeitet von E. BECHSTEDT, I. FÖRSTER, A. HACK, K. HÖRHOUD und L. MANDELARTZ

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 221 gemessen; die Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop-Heiztisch der Fa. Leitz, Wetzlar, bestimmt und sind unkorrigiert. Die Gaschromatogramme wurden mit dem F. u. M. (Scientific Corp., Avondale, Pennsylvania) und dem Perkin-Elmer 116 E aufgenommen. Die Molekulargewichte wurden mit dem Massenspektrometer bestimmt. Die Hochdruckreaktionen wurden in Magnethubrührautoklaven aus V4A-Stahl der Fa. Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

Dikobaltoctacarbonyl wurde nach J. WENDER, H. GREENFIELD und M. ORCHIN¹¹⁾ aus Kobaltcarbonat hergestellt.

Pyrrolidon-(2) (II)

a) 50 g *Allylamin* und 2.9 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gelöst in 250 ccm Benzol, wurden in einem 0.5 l-Autoklaven unter 150 at CO auf 280° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und weitere 2 Stdn. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige CO abgeblasen und die Lösung zur Zerstörung des Katalysators 30 Min. unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Nach Entfernung der Katalysatorzersetzungsprodukte wurde i. Vak. das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Sdp.₁₀ 120–122°, Ausb. 34 g (52% d. Th.) (Reinheit > 95%).

b) Gleiche Versuchsanordnung wie bei a) bei einem Mischungsverhältnis von *Allylamin* zu Benzol wie 1:1. Die Ausbeute an *Pyrrolidon* betrug 27% d. Th. Als Nebenprodukte wurden 3.5-*Dimethyl-2-äthyl-pyridin* (11.3% d. Th.), Sdp. 198–200°, und 3.5-*Dimethyl-4-äthyl-pyridin* (5.6% d. Th.), Sdp. 216–218°, erhalten.

1-*Methyl-pyrrolidon*-(2) (X): 100 g *N-Methyl-allylamin*⁵⁾, 33 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 500 g Benzol wurden in einem 1-l-Autoklaven unter 150 at CO auf 250° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und weitere 2 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei IIa). Sdp.₁₀ 76–78°, Ausb. 109 g (78% d. Th.) (Reinheit > 96%), n_D^{20} 1.4690.

Als Nebenprodukt wurden 4 g (3% d. Th.) *N-Methyl-N-allyl-formamid* erhalten, Sdp.₁₀ 62–65°, n_D^{20} 1.4583.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ (99.1) Ber. C 60.58 H 9.15 N 14.13

Gef. C 60.6 H 9.8 N 14.3 Mol.-Gew. 99.0

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2656 [1951].

1-Äthyl-pyrrolidon-(2) (XI): 490 g *N-Äthyl-allylamin*⁵⁾, 135 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2.875 l Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht. Nach Aufdrücken von 150 at CO wurde auf 250° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₁ 89–91°, Ausb. 392 g (61% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (113.2) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.39

Gef. C 63.8 H 10.1 N 12.4 Mol.-Gew. 113

1-Isobutyl-pyrrolidon-(2) (XII): 104 g *N-Isobutyl-allylamin*⁵⁾, 30 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 250 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht. Nach Aufdrücken von 100 at CO wurde auf 250° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei IIa). Sdp.₈ 99–101°, Ausb. 80 g (61% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92

Gef. C 68.6 H 11.2 N 9.8 Mol.-Gew. 141

N-Octyl-allylamin (VIII): 570 g (10 Mol) *Allylamin* wurden in einem 2-l-Autoklaven vorgelegt und auf 130° aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 149 g (1 Mol) *Octylchlorid* eingepumpt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 56 g KOH in 150 ccm Wasser zutropft und anschließend fraktioniert destilliert. Überschüss. *Allylamin* und Wasser wurden als Vorlauf abgenommen. Von dem zurückbleibenden Rohprodukt wurde KCl abgesaugt und das Filtrat anschließend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp.₁₅ 103–105°. Ausb. 142 g (84% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ (169.3) Ber. C 78.05 H 13.69 N 8.27

Gef. C 77.9 H 13.9 N 8.3 Mol.-Gew. 169

1-Octyl-pyrrolidon-(2) (XIII): 120 g VIII, 25 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 500 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht. Nach Aufdrücken von 130 at CO wurde auf 250° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Es wurde wie bei IIa) aufgearbeitet. Sdp.₁₅ 170–172°, Ausb. 81 g (58% d. Th.) (Reinheit > 98%).

N-Dodecyl-allylamin (IX): 860 g *Allylamin* (15 Mol) wurden in einem 2-l-Magnethubrührautoklaven auf 120° erhitzt. Der Eigendruck betrug 5 at. Bei dieser Temperatur wurden langsam 400 g *Laurylchlorid* (1.9 Mol) eingepumpt. Anschließend wurde 30 Min. gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde tropfenweise in einen mit 50 g Calcium beschickten Kolben gegeben. Die Zugabe muß sehr langsam erfolgen, da die Reaktion stark exotherm ist. Nach Zugabe des gesamten Rohprodukts wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach *Allylamin* abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt über eine Glockenbrücke fraktioniert destilliert. Sdp.₁₄ 160–163°, Ausb. 220 g (56% d. Th., bez. auf einen 90-proz. Umsatz), n_D^{20} 1.4480.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}$ (225.4) Ber. C 79.92 H 13.86 N 6.21

Gef. C 80.3 H 14.2 N 6.4 Mol.-Gew. 225

1-Dodecyl-pyrrolidon-(2) (XIV): 100 g IX, 12 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 500 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht. Nach Aufdrücken von 130 at CO wurde auf 250° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 295 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp._{0.05} 142°, Ausb. 51 g (47% d. Th.).

1-Allyl-pyrrolidon-(2) (XVI): 100 g *Diallylamin*, 20 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 3 kg Benzol wurden in einen 5-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 150 at CO auf 150° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₂ 105–107°, Ausb. 67 g (52% d. Th.).

Als Nebenprodukte wurden 7% d. Th. *1-Propenyl-pyrrolidon-(2) (XVII)*, 5% d. Th. *Pyrrolidon-(2) (II)* und 1% d. Th. *3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (III)* erhalten.

1-Propenyl-pyrrolidon-(2) (XVII): 100 g *Diallylamin*, 20 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 3 kg Benzol wurden in einen 5-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 160 at CO auf 190° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₂ 107–109°, Ausb. 57 g (44% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (125.2) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19

Gef. C 67.1 H 8.7 N 11.2 Mol.-Gew. 125

Als Nebenprodukte wurden 2% d. Th. *1-Allyl-pyrrolidon-(2) (XVI)*, 14% d. Th. *Pyrrolidon-(2) (II)* und 3% d. Th. *3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (III)* erhalten.

Pyrrolidon-(2) (II) durch Carbonylierung von Diallylamin: 100 g *Diallylamin*, 10 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 400 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 140 at CO auf 260° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₀ 120–122°, Ausb. 37 g (43% d. Th.).

Als Nebenprodukte wurden 3% d. Th. *1-Allyl-pyrrolidon-(2) (XVI)*, 3% d. Th. *1-Propenyl-pyrrolidon-(2) (XVII)* und 12% d. Th. *3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (III)* erhalten.

N-Methyl-methallylamin (XVIII): 2350 g (75.5 Mol) *Methylamin* wurden in einem 5-l-Autoklaven vorgelegt und auf 100° aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 680 g (7.5 Mol) β -*Methyl-allylchlorid* eingepumpt. Anschließend wurde 30 Min. gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde tropfenweise in einen mit 150 g Calcium beschickten Kolben gegeben. Nach Zugabe des gesamten Rohproduktes wurde so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis die Temperatur der Gasphase 84° erreichte. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert. Sdp. 84°, Ausb. 387 g (60% d. Th.).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ (85.2) Ber. C 70.53 H 13.02 N 16.45

Gef. C 71.0 H 13.0 N 15.9 Mol.-Gew. 85.0

1.3-Dimethyl-pyrrolidon-(5) (XIX): 100 g *XVIII*, 2 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 500 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 145 at CO auf 250° aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₅ 95°, Ausb. 53 g (41% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (113.2) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.39 Gef. C 63.6 H 10.0 N 12.6

3-Methyl-pyrrolidon-(2) (XXI) und Piperidon-(2) (XXII): 191 g *Crotylamin*, 20 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1400 ccm Benzol wurden in einen 2-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 155 at CO auf 260° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und weitere 3 Stdn. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des überschüss. CO wurden die Katalysatorzersetzungsprodukte abgesaugt. Benzol wurde i. Vak. abdestilliert und das Reaktionsprodukt roh überdestilliert. Beim Siedebereich 40–192°/9 Torr wurden 163 g Produkt erhalten. Das Rohdestillat enthielt nach Gaschromatogramm 96 g (36% d. Th.) *XXI* und 9 g (3.5% d. Th.) *XXII*. Durch wiederholte

fraktionierte Destillation konnten beide Substanzen in einer Reinheit von >95% erhalten werden.

XXI: Sdp.₁₀ 118–120°, Schmp. 56–57° (aus Benzin).

XXII: Sdp.₁₄ 137°, Schmp. 39–40° (aus Essigester).

Tetrahydrobenzylalkohol (XXIV): 100 g *Tetrahydrobenzaldehyd*¹⁰⁾ wurden in 100 g Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 5.4 g Cu-Chromit¹²⁾ unter 100 at H_2 bei 125° bis zur Druckkonstanz hydriert. Der Katalysator wurde abzentrifugiert, Tetrahydrofuran abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Sdp.₁₅ 88°, Ausb. 98 g (96% d. Th.), n_D^{20} 1.4840.

1-Chlormethyl-cyclohexen-(3) (XXV): 880 g XXIV wurden in einem Kolben vorgelegt und unter ständigem Rühren 1415 g *Thionylchlorid* zugetropft. Anschließend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Sdp.₁₃ 60–61°, Ausb. 770 g (75% d. Th.), n_D^{20} 1.4816.

1-Phthalimidomethyl-cyclohexen-(3) (XXVI): Eine Mischung von 770 g XXV, 1155 g *Phthalimidkalium* und 2.3 l Dimethylformamid wurde 30 Min. auf 120° und weitere 30 Min. auf 160° erhitzt. Die heiße Lösung wurde auf 3 kg Eis gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte wurden mit 1 n KOH, Wasser, 0.5 n HCl und wieder mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Chloroforms kristallisierte XXVI aus. Ausb. 1070 g (73.5% d. Th.).

1-Aminomethyl-cyclohexen-(3) (XXVII): 1070 g XXVI (Rohprodukt), 3.1 l Äthanol und 350 g *Hydrazinhydrat* wurden 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 530 ccm konz. Salzsäure behandelt und filtriert. Der Rückstand wurde mit 3 l Wasser aufgeschlämmt und filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Trockne eingedampft, mit einer Lösung von 320 g KOH in 750 ccm Wasser behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte wurden über KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Sdp.₁₂ 54°, Ausb. 230 g (28% d. Th.), n_D^{20} 1.4830.

$C_7H_{13}N$ (111.2) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60 Gef. C 75.6 H 11.8 N 12.9

2-Aminomethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-lactam (XXVIII) und 3-Aminomethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-lactam (XXIX): 98 g XXVII, 10 g $CO_2(CO)_8$ und 500 g Benzol wurden in einen 1-l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 160 at CO auf 260° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 300 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 3 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei II a). XXVIII: Sdp._{0.9} 118–120°, Schmp. 101–102° (aus Benzin (80–100)), $\nu_{C=O}$ 1680/cm, Ausb. 48 (39% d. Th.). XXIX: Sdp._{1.1} 145–146°, Schmp. 166°, $\nu_{C=O}$ 1650/cm, Ausb. 38 g (31% d. Th.).

$C_8H_{13}NO$ (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06

Gef. XXVIII: C 69.3 H 9.7 N 9.7

XXIX: C 69.7 H 9.5 N 9.7

N-Allyl-acrylamid (XXX): Eine Lösung von 655 g *Allylamin* in 700 ccm absol. Benzol wurde in einem auf –60° gekühlten Kolben vorgelegt und unter ständigem Rühren eine Lösung von 574 g *Acryloylchlorid*¹³⁾ in 500 ccm absol. Benzol zugetropft. Die Temperatur wurde dabei auf ca. –10° gehalten, gegen Ende der Reaktion stieg die Temperatur im Reaktionsgefäß bis auf +5° an. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt.

¹²⁾ W. A. LAZIER und H. R. ARNOLD, Org. Syntheses 19, 142 [1939].

¹³⁾ EASTMAN Kodak Co., Amer. Pat. 2469 696 [1946]; C. A. 1949, 5793.

Das Hydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat fraktioniert destilliert. Sdp.₁₀ 118—119°, Ausb. 517 g (74% d. Th.).

N-Allyl-succinimid (XXXII): 100 g XXX, 5.8 g $Co_2(CO)_8$ und 100 ccm Benzol wurden in einen 0.5 l-Autoklaven gebracht und nach Aufdrücken von 170 at CO auf 200° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde CO bis zu einem Enddruck von 295 at nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie bei IIa). Sdp.₁₁ 125—128°, Ausb. 66 g (57% d. Th.).

$C_7H_9NO_2$ (139.2) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07

Gef. C 60.1 H 6.9 N 9.9 Mol.-Gew. 139

[588/64]