

Folgende Tabellen zeigen die Ergebnisse. Die Literaturzitate beziehen sich auch auf Bromverbindungen, die auf anderen Wegen dargestellt wurden.

Tab. 1. Schmp. und Analysen der Bis-brommethyl-naphthaline

Iso- meres	Schmp. °C	Analyse C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ (314.0)	
		Ber. C 45.90 H 3.21 oder Literaturzitat	
1.2	153		7)
1.3	118	C 45.74	H 2.97
1.4	188		8)
1.5	212	C 45.80	H 3.12
1.6	125		8)
1.7	132	C 45.73	H 3.03
1.8	130		9)
2.3	145		10)
2.6	182	C 45.88	H 3.06
2.7	147		11)

Tab. 2. Schmp. und Analysen der Tris-brommethyl-naphthaline

Iso- meres	Schmp. °C	Analyse C ₁₃ H ₁₁ Br ₃ (407.0)	
		Ber. C 38.37 H 2.72 oder Literaturzitat	
1.2.3	152	C 37.89	H 2.80
1.2.4	182	C 37.96	H 2.65
1.2.5	187	C 38.21	H 2.70
1.2.6	167		8)
1.2.7	203	C 38.28	H 2.83
1.3.5	190	C 38.46	H 2.95
1.3.6	154	C 38.26	H 2.74
1.3.7	170	C 37.99	H 2.73
1.3.8	187	C 38.79	H 2.89
1.4.5	175	C 37.83	H 2.78
1.4.6	202	C 38.51	H 2.82
2.3.5	160	C 38.14	H 2.80
2.3.6	137	C 37.96	H 2.61

7) W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **89**, 709 [1956].

8) A. FUNKE und C. O. ENGELER, Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 340 [1950].

9) G. GHILARDI und G. KALOPISSIS, Bull. Soc. chim. France [5] **19**, 217 [1952].

10) M. F. HEBBELYNCK und R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges **59**, 206 [1950].

11) W. BAKER, F. GLOCKLING und F. W. MCOMIE, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1118.

HERMANN STETTER und HILDEGARD SPANGENBERGER

Herstellung cyclischer Diamine des mittleren Ringgebietes durch Ringöffnung bicyclischer Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juli 1958)

Durch hydrierende Spaltung der N–N-Bindung in bicyclischen Hydrazinverbindungen entstehen höhergliedrige, cyclische Diamine. Die bicyclischen Verbindungen werden durch cyclisierende Kondensation von *N,N'*-Diacylhydrazinen mit Dihalogenverbindungen, anschließende Hydrolyse, Kondensation der cyclischen Hydrazine mit Bernsteinsäureester oder Bernsteinsäure-anhydrid und Lithiumalanat-Reduktion der bicyclischen Hydrazide dargestellt.

Während sich höhergliedrige, cyclische Diamine durch Kondensation von Di-carbonsäurechloriden mit Diaminen und Lithiumalanat-Reduktion der so erhaltenen cyclischen Diamide nach der früher beschriebenen Methode¹⁾ leicht in ausgezeich-

¹⁾ H. STETTER und J. MARX, Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 [1957].

neten Ausbeuten erhalten lassen, sinken die Ausbeuten bei der Herstellung der cyclischen Diamine im mittleren Ringgebiet erheblich ab.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diese cyclischen Diamine durch hydrierende Spaltung der N—N-Bindung bicyclischer Hydrazin-Derivate vom Typ I darzustellen.

Bicyclische Hydrazin-Derivate sind in zwei Fällen bereits beschrieben worden. Bei der Kondensation von Hydrazin mit Trimethylenbromid erhält man neben Pyrazolidin in geringer Menge 8-Aza-pyrolizidin (1.2-Trimethylen-pyrazolidin) (I)²⁾. Bemerkenswert ist, daß hierbei auch in kleinen Mengen 1.5-Diaza-cyclooctan (II) isoliert werden kann, dessen Bildung offensichtlich durch Reduktion des gebildeten I im Reaktionsgemisch erfolgt ist.

Eine weitere Verbindung des gleichen Typs, das 10-Aza-chinolizidin (1.2-Tetramethylen-piperidazin) (XIII), wurde während der Durchführung dieser Arbeit beschrieben³⁾. Man erhält es durch Kondensation von Piperidazin mit 1.4-Dichlorbutan.

Die katalytische Hydrierung von I mit Raney-Nickel ergab das erwartete 1.5-Diaza-cyclooctan (II) in 89-proz. Ausbeute.



Das für die Herstellung des 1.5-Diaza-cyclononans (XIV) nach dem gleichen Prinzip benötigte 9-Aza-indolizidin (XII) wurde, ausgehend von Pyrazolidin (VIII), dargestellt. Da die direkte Kondensation von Hydrazin mit Trimethylenbromid VIII nur in 18-proz. Ausbeute zugänglich macht, wurde versucht, diese Alkylierung auf dem Umweg über *N,N'*-Diacyl-hydrazine mit besseren Ausbeuten zu erreichen.

Versuche, diese Cyclisierung durch Kondensation von *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin mit Trimethylenbromid und Trimethylenglykol-bis-*p*-toluolsulfonsäureester im alkalischen Milieu unter starker Variation der Versuchsbedingungen zu erreichen, führten nicht zum Ziel. Dagegen gelang es, durch Kondensation der Kaliumverbindung des *N,N'*-Diacetyl-hydrazins (III) mit Trimethylenbromid in Dimethylformamid 1.2-Diacetyl-pyrazolidin (V) in 41-proz. Ausbeute zu erhalten. Da *N,N'*-Diacetyl-hydrazin im alkalischen Milieu zur Selbstkondensation neigt, wodurch die Ausbeute bei der Alkylierung stark vermindert wird, wurde ein aliphatisches Hydrazid gewählt, bei welchem diese unerwünschte Selbstkondensation nicht zu befürchten ist. Als geeignet erwies sich *N,N'*-Diisobutyryl-hydrazin, (entspr. IV), bei welchem unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Cyclisierung zu 1.2-Diisobutyryl-pyrazolidin (VI) in 80-proz. Ausbeute gelang. Durch Verseifung mit konz. Salzsäure konnte hieraus Pyrazolidin (VIII) selbst glatt erhalten werden.

Die Kondensation von Pyrazolidin (VIII) mit Bernsteinsäure-dimethylester lieferte 1.2-Succinyl-pyrazolidin (X), dessen Reduktion mit Lithiumalanat in Tetrahydro-

²⁾ E. L. BUHLE, A. M. MOORE und F. Y. WISELOGLE, J. Amer. chem. Soc. **65**, 29 [1943].

³⁾ M. RINK und K. GRABOWSKI, Naturwissenschaften **43**, 326 [1956].

gebnis macht es wahrscheinlich, daß es sich bei dieser Verbindung um *N,N'*-Bis-succinimid handelt. Es besteht allerdings noch die Möglichkeit einer Umlagerung unter den Bedingungen der Reduktion.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sind wir für Chemikalienlieferungen zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.5-Diaza-cyclooctan (II): 4 g *8-Aza-pyrrolizidin (I)*²⁾, gelöst in 200 ccm Wasser, werden unter Zusatz von ca. 4 g Raney-Nickel bei Normaldruck und Zimmertemperatur bis zur Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge hydriert (Dauer ca. 10 Min.). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und dampft zur Trockne ein. Das Hydrochlorid kann durch Aufnehmen in absol. Methanol, Aufkochen mit Tierkohle und Fällen mit Äther gereinigt werden. Ausb. 5.8 g (89% d. Th.), Schmp. 242–243° (Zers.).

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$ (187.1) Ber. N 14.97 Gef. N 14.97

N,N'-Bis-[*p*-toluolsulfonyl]-*1.5-diaza-cyclooctan*: Man versetzt das Filtrat der Hydrierung mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und rührt bei 50° bis zum Verschwinden des Säurechlorids. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 82% d. Th., Schmp. 219–220°, Lit.⁶⁾: 215°.

N,N'-Diisobutryl-hydrazin: Zu einer Lösung von 12.4 g 80-proz. Hydrazinhydrat und 27.4 g Kaliumcarbonat in 140 ccm Wasser läßt man unter Rühren und Eiskühlung langsam 42.4 g Isobutrylchlorid zutropfen. Das in weißen Klumpen abgeschiedene Hydrazid wird abfiltriert, im Mörser zerkleinert, mit Wasser neutral gewaschen und nach vorherigem Trocknen aus Äthanol umkristallisiert. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden, ist vor allem darauf zu achten, daß die Verbindung nach dem Auswaschen mit Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Ausb. 20.0 g (59% d. Th.), Schmp. 244–245°.

$C_8H_{16}N_2O_2$ (172.2) Ber. N 16.26 Gef. N 16.43

1.2-Diacetyl-pyrazolidin (V): Eine Lösung von 11.6 g (0.1 Mol) *N,N'*-Diacetyl-hydrazin in absol. Äthanol kocht man 1 Stde. mit 7.8 g Kalium in absol. Äthanol und destilliert dann das Äthanol i. Vak. ab. Zu dem Rückstand gibt man 150 ccm wasserfreies Dimethylformamid. Unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß läßt man nun langsam 20.3 g (0.11 Mol) Trimethylenbromid zutropfen. Nach mehrstündigem Kochen verschiebt sich die stark alkalische Reaktion nach p_H 7–8. Zugleich scheidet sich Kaliumbromid aus. Nach Abfiltrieren des Kaliumbromids destilliert man das Dimethylformamid i. Vak. ab. Der ölige Rückstand liefert i. Vak. zwei Fraktionen. 1. Frakt.: Sdp.₂ 94–96° (2.8 g), 2. Frakt.: Sdp.₂ 104–106°. Die zweite Fraktion stellt das gesuchte Kondensationsprodukt dar. Ausb. 3.2 g (41% d. Th.). Die erste Fraktion wurde nicht näher untersucht.

$C_7H_{12}N_2O_2$ (156.2) Ber. N 17.93 Gef. N 17.68

1.2-Diisobutryl-pyrazolidin (VI): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr werden 17 g (0.1 Mol) *N,N'*-Diisobutryl-hydrazin mit 50 ccm absol. Äthanol angeeigt. Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 4 g (0.1 Gramm-Atom) Kalium in absol. Äthanol rasch zutropfen und rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur, wobei das Hydrazid in Lösung geht. Das Äthanol wird i. Vak. abdestilliert, wobei gegen Ende der Destillation die Masse kräftig schäumt. Ein Überhitzen ist unbedingt zu vermeiden. Das so erhal-

⁶⁾ W. MARCKWALD und W. ESCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 3264 [1898].

tene Kaliumsalz wird in 80 ccm wasserfreiem Dimethylformamid unter Rühren und Kochen unter Rückfluß gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter weiterem Rühren und Kochen langsam tropfenweise 10.1 g (0.05 Mol) *Trimethylenbromid*. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung neutral reagiert. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag, der aus 6.5 g *N.N'*-Diisobutylhydrazin und Kaliumbromid besteht, abfiltriert, zweimal mit Dimethylformamid gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. eingeengt. Der Rückstand besteht aus einem zähflüssigen Öl und ca. 2 g *N.N'*-Diisobutylhydrazin, das vom Öl durch scharfes Absaugen getrennt wird. Das Öl wird i. Vak. destilliert, wobei die Badtemperatur 150° nicht überschreiten soll. Ausb. 8.5 g (80% d. Th., bezogen auf Trimethylenbromid), Sdp.₂ 119–122°.

$C_{11}H_{20}N_2O_2$ (212.3) Ber. C 62.23 H 9.50 N 13.18 Gef. C 62.28 H 9.23 N 12.96

Pyrazolidin (VIII): 98 g *VI* werden mit 250 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf destilliert man die Salzsäure und die gebildete Isobuttersäure auf dem Wasserbad i. Vak. ab. Der krist. Rückstand wird mit einer Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in Äthanol 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das gebildete Kaliumchlorid wird abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei Normaldruck unter Verwendung einer Kolonne destilliert. Nach dem Übergehen des Äthanol wird unter vermindertem Druck weiter fraktioniert. Ausb. 25 g (76% d. Th.), Sdp.₂₅ 49–51°. Zur Identifizierung wurde die *N.N'*-Dibenzoyl-Verbindung hergestellt, die mit der bereits beschriebenen²⁾ identisch ist.

1.2-Succinyl-pyrazolidin (X): 7.2 g *VIII* und 14.6 g *Bernsteinsäure-dimethylester* werden 5 Stdn. im Ölbad auf 160° erhitzt. Das freiwerdende Methanol wird während der Reaktion über eine Kolonne abdestilliert, wobei darauf zu achten ist, daß die Destillationstemperatur nicht über 64° steigt. Nach dem Erkalten werden die Kristalle von dem öligen Nebenprodukt durch scharfes Absaugen abgetrennt und aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert. Ausb. 7 g (46% d. Th.), Schmp. 113–114°.

$C_7H_{10}N_2O_2$ (154.2) Ber. C 54.53 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.82 H 6.63 N 18.08

9-Aza-indolizidin (XII): In einen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gibt man 8 g Lithiumalanat und 170 ccm absol. Tetrahydrofuran. Hierzu läßt man unter Rühren und Kochen unter Rückfluß im Verlauf von 6 Stdn. eine Lösung von 8 g *X* in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen und setzt anschließend das Rühren und Erhitzen noch weitere 40 Stdn. fort. Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüss. Lithiumalanat mit der berechneten Menge Wasser unter Eiskühlung. Die Hydroxyde werden abgesaugt, noch zweimal mit Tetrahydrofuran ausgekocht und die vereinigten Filtrate über eine Kolonne destilliert. Ausb. 4.2 g (65% d. Th.), Sdp.₂₅ 71–73°. Zur Identifizierung wurde in alkoholischer Lösung ein *Monopikrat* hergestellt, das aus Äthanol umkristallisiert werden kann. Schmp. 200–202° (Zers.).

$C_7H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (355.3) Ber. N 19.72 Gef. N 19.67

1.5-Diaza-cyclononan (XIV): 2.2 g *XII* werden in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz der gleichen Menge Raney-Nickel bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert, bis die berechnete Menge *Wasserstoff* aufgenommen ist. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und dampft zur Trockne ein. Das Hydrochlorid kann durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Äther gereinigt werden, wobei Verluste nicht zu vermeiden sind. In einem zweiten Versuch wurde deshalb die Menge des entstandenen Amins durch Überführung in die *N.N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung bestimmt. Siehe hierzu die folgende Arbeitsvorschrift. Schmp. des *Dihydrochlorids* 218–222° (Zers.).

$C_7H_{16}N_2 \cdot 2 HCl$ (201.1) Ber. N 13.93 Gef. N 13.89

N,N'-Bis-[*p*-toluolsulfonyl]-1,5-diaza-cyclononan: Das Filtrat des vorstehenden Hydrieransatzes wird mit 8 g Kaliumhydroxyd und 7.6 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Unter Rühren und Erwärmen auf 50° bringt man die Reaktion zu Ende. Das ausgeschiedene Sulfonamid wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.6 g (76% d. Th.), Schmp. 198.5–199.5°.

$C_{21}H_{28}N_2O_4S_2$ (436.9) Ber. C 57.76 H 6.46 N 6.41 Gef. C 57.85 H 6.57 N 6.46

1,2-Diisobutryl-piperidazin (VII): 17 g *N,N'*-Diisobutryl-hydrazin werden in der bei der Herst. von VI beschriebenen Weise mit 11 g Tetramethylenbromid zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 7.5 g (66% d. Th.), Sdp.₂ 121–124°. Das Destillat erstarrt kristallin. Schmp. ca. 40°.

$C_{12}H_{22}N_2O_2$ (226.3) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.37 Gef. C 63.47 H 9.87 N 12.18

Piperidazin (IX): 134 g VII werden mit 700 ccm konz. Salzsäure in der bei der Herst. von VIII beschriebenen Weise verseift und aufgearbeitet. Ausb. 39 g (77% d. Th.), Sdp.₂₃ 60–64°.

1,1'-Succinyl-dipiperidazin: 2l g Piperidazin werden mit 36 g Bernsteinsäure-dimethylester und 1 g Natriummethylat 12 Stdn. auf 150° erhitzt, wobei das entstehende Methanol über eine Kolonne abdestilliert wird. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird aus Kohlenstoff-tetrachlorid umkristallisiert. Ausb. 23 g (74% d. Th.), Schmp. 185–187°.

$C_{12}H_{22}N_4O_2$ (254.3) Ber. C 56.67 H 8.72 N 22.03 Gef. C 56.55 H 8.46 N 22.21

1,2-Succinyl-piperidazin (XI): 8.6 g Piperidazin werden mit 9.8 g Bernsteinsäure-anhydrid 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Das dabei entstehende Wasser wird über eine Kolonne abdestilliert. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird von dem öligen Nebenprodukt scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert. Ausb. 10.0 g (60% d. Th.), Schmp. 179–180°.

$C_8H_{12}N_2O_2$ (168.2) Ber. C 57.15 H 7.13 N 16.65 Gef. C 57.40 H 7.08 N 16.22

10-Aza-chinolidin (XIII): 12 g XI werden mit 9 g Lithiumalanat in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran 40 Stdn. unter Rühren und Rückfluß reduziert. Dabei erfolgt die Zugabe von XI durch Extraktion aus einem Soxhlet. Nach dem Erkalten wird die berechnete Menge Wasser unter Eiskühlung hinzugegeben. Die abfiltrierten Hydroxyde werden noch zweimal mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Die Filtrate werden über eine Kolonne fraktioniert. Ausb. 8.0 g (82% d. Th.), Sdp.₁₈ 79–80°. Mit äthanol. Pikrinsäurelösung wurde ein Dipikrat erhalten, das aus Äthanol umkristallisiert werden kann. Schmp. 155–158° (Zers.).

$C_8H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (598.4) Ber. N 18.72 Gef. N 18.56

1,6-Diaza-cyclodecan (XV): 4 g XIII werden in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz der gleichen Menge Raney-Nickel bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff bei Normaldruck und Zimmertemperatur hydriert. Zeitdauer etwa 8 Stdn. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern mit Salzsäure und Einengen das Dihydrochlorid vom Schmp. 208°, das früher¹⁾ bereits auf anderem Wege hergestellt wurde. Die Ausbeute wurde durch Überführung in das *N,N'*-Bis-[*p*-toluolsulfonyl]-1,6-diaza-cyclodecan vom Schmp. 282–283°, das ebenfalls bereits früher¹⁾ erhalten wurde, bestimmt. Ausbeute an Sulfonamid 77% d. Th.

N,N'-Bis-[γ -brom-butyryl]-hydrazin (XVI): Zu 100 g 80-proz. Hydrazinhydrat in 3000 ccm Wasser läßt man 190 g γ -Brom-butyrylchlorid⁷⁾ unter Rühren und Eiskühlung langsam zutropfen. Das Hydrazid fällt als zusammengeballter, farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Dioxan umkristallisiert wird. Ausb. 100 g (60% d. Th.), Schmp. 149–150°.

$C_8H_{14}Br_2N_2O_2$ (330.0) Ber. N 8.47 Gef. N 8.52

⁷⁾ S. M. McELVAIN und Th. P. CARNEY, J. Amer. chem. Soc. 68, 2599 [1946].

2,2'-Dioxo-N,N'-bipyrrolidinyll (XVII): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren einer Suspension von 110 g XVI in 1400 ccm absol. Äthanol eine Lösung von 26 g Kalium in absol. Äthanol tropfenweise zugesetzt. Bei fortschreitender Reaktion fällt Kaliumbromid aus, das nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren abgesaugt wird. Nach dem Abdestillieren des Äthanols erhält man ein kristallines Produkt, das aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert werden kann. Ausb. 40 g (71% d. Th.), Schmp. 125–126°.

$C_8H_{12}N_2O_2$ (168.2) Ber. N 16.58 Gef. N 16.61

N,N'-Bipyrrolidinyll (XVIII): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versetzt man eine Lösung von 20 g Lithiumalanat in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß im Verlauf von 10 Stdn. mit einer Lösung von 25 g XVII in 1000 ccm absol. Tetrahydrofuran. Man erhitzt dann noch weitere 20 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Unter Eiskühlung versetzt man mit der berechneten Menge Wasser und extrahiert die ausgefallenen Hydroxyde noch zweimal mit siedendem Tetrahydrofuran. Die Filtrate werden über eine Kolonne fraktioniert. Ausb. 14 g (48% d. Th.), Sdp.₁₂ 75–76°. Mit gesätt. äthanolischer Pikrinsäurelösung läßt sich ein *Monopikrat* erhalten, das aus Butanol umkristallisiert werden kann. Schmp. 165–167° (Zers.).

$C_8H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (369.3) Ber. C 45.53 H 5.18 N 18.96 Gef. C 45.76 H 4.97 N 18.58

Hydrierende Spaltung von XVIII: 5 g XVIII in 120 ccm Wasser werden unter Zusatz von ca. 2 g Raney-Nickel bei Normaldruck und Zimmertemperatur bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff hydriert. Das Filtrat wird mit 5.7 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach Zugabe von 14 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* bringt man die Reaktion bei 50° unter Rühren zu Ende. Das sich abscheidende Sulfonamid wird abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 13 g (81% d. Th.), Schmp. 120.5–121.5°. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem bereits beschriebenen *N-p-Toluolsulfonyl-pyrrolidin*⁸⁾.

Reduktion von 1.4.5.8-Tetraoxo-10-aza-chinolizidin: 43 g 1.4.5.8-Tetraoxo-10-aza-chinolizidin werden in der bei der Herst. von XIII beschriebenen Weise mit 50 g Lithiumalanat in 1.5 l absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 40 Stdn. reduziert. Die vereinigten Filtrate werden nach der Zersetzung und Extraktion der Hydroxyde über eine Laboratoriumskolonnen i. Vak. fraktioniert. 1. Frakt.: 3 g vom Sdp.₁₅ 70–78°. 2. Frakt.: 12 g vom Sdp.₂ 92–94°. Es bleibt ein nicht destillierbarer Rückstand von ca. 9 g. Die erste Fraktion erwies sich als identisch mit XVIII. Es wurde das gleiche Pikrat vom Schmp. 165–167° (Zers.) erhalten. Ferner konnte in der vorstehend beschriebenen Weise auch hier *N-p-Toluolsulfonyl-pyrrolidin* vom Schmp. 120.5–121.5° erhalten werden. Die zweite Fraktion ergibt keine Pikratbildung. Sie wurde nicht näher untersucht.

⁸⁾ A. MÜLLER und A. SAUERWALD, *Mh. Chem.* **48**, 155 [1927].