

LEONHARD BIRKOFER und HANS DIETER ENGELS

**8a.9a-Diaza-perhydroanthracen aus
Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 3. April 1962)

Die bei der Behandlung des Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methans mit Stickstoffwasserstoffsäure entstehenden Isomeren des Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methans werden durch Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Di-piperidyl-(2)-methanen reduziert. Diese reagieren unter Ringschluß mit Phosgen zu den jeweiligen Isomeren des 9-Oxo-8a.9a-diaza-perhydroanthracens und mit Methylenjodid zu den isomeren 8a.9a-Diaza-perhydroanthracenen. — Die Hydrolyse der isomeren Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methane ergibt die isomeren 4,6-Diamino-nonan-dicarbonsäuren-(1.9). Bis-[2-oxo-cyclohexyl]-methan bildet mit Stickstoffwasserstoffsäure zwei isomere Methylen-bis-caprolactame.

Das durch Einwirkung von Paraformaldehyd auf *N*-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-morpholin leicht zugängliche Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (I)¹⁾ ließ sich mit Stickstoffwasserstoffsäure in ein Dilactam, das *Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan* überführen, wobei in geringer Menge [*2-Oxo-cyclopentyl*]-[*piperidon-(2)-yl-(6)*]-*methan* (VII) als Nebenprodukt entstand. Selbst bei Anwendung von nur einem Mol. Stickstoffwasserstoffsäure wurde aus I hauptsächlich Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan und nur wenig VII gebildet.

Das Lactamketon VII charakterisierten wir durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (VIII), dessen Lactamring durch Behandeln mit heißer Salzsäure geöffnet wurde, wobei das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der ϵ -[2-Oxo-cyclopentyl]- δ -amino-capronsäure als Hydrochlorid (IX) isoliert werden konnte. IX entstand auch bei der Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf das ölige Hydrolyseprodukt aus VII und Salzsäure.

Ebenso wie Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (I)¹⁾ erwies sich Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan als ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen, deren Trennung in ein Dilactam IIa vom Schmp. 291–292° und ein Dilactam IIb vom Schmp. 263–264° durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser gelang. Aus I werden IIa und IIb stets ungefähr im Verhältnis 2:3 gebildet, gleichgültig ob man I in Form des Isomerengemisches oder als einheitliches Produkt (hochschmelzend, Schmp. 71°) einsetzt.

Wie bei I tritt auch bei Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan durch die Verknüpfung der Ringe über eine Methylengruppe an jedem Ring ein asymmetrisches C-Atom auf, wodurch eine *meso*-Form und ein Racemat entstehen. Die Bildung des Dilactamgemisches IIa und IIb aus einem einheitlichen Diketon I muß mit einer Racemisierung während des Verlaufes der Stickstoffwasserstoffsäureeinwirkung gekoppelt sein.

¹⁾ L. BIRKOFER, S. M. KIM und H. D. ENGELS, Chem. Ber. **95**, 1495 [1962].

Wir nehmen an, daß es sich bei der Verbindung IIa um die *meso*-Form und bei IIb um das Racemat handelt.

Durch Hydrolyse ergeben beide Dilactame IIa bzw. IIb je eine 4.6-Diamino-n-nonan-dicarbonsäure-(1.9) (VIa bzw. VIb), die beim Erhitzen wieder in die jeweiligen Ausgangs-Dilactame IIa bzw. IIb zurückverwandelt werden. Selbst das Dihydrochlorid der Aminosäure VIa geht beim Erhitzen über den Schmp. unter HCl-Entwicklung in das Dilactam IIa über, und beim Behandeln von VIa mit Acetanhydrid erhält man das *N.N'*-Diacetyl-di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan. Für die vorläufige Zuordnung des höherschmelzenden Dilactams IIa zur *meso*-Form und des Dilactams IIb zum Racemat sprechen folgende Beobachtungen: Die sich von IIa ableitenden Verbindungen, wie die 4.6-Diamino-n-nonan-dicarbonsäure-(1.9) (VIa) und deren Salze sowie das *N.N'*-Diacetyl-di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan zeigen gegenüber den entsprechenden, sich von IIb ableitenden Derivaten einen höheren Schmp. und eine weitaus größere Kristallisationstendenz. So kristallisiert die Diamino-dicarbonsäure VIa aus Wasser bei Zusatz von Äthanol sofort aus, während die isomere Säure VIb unter gleichen Bedingungen zur Kristallisation mehrere Tage benötigt.

Aus Bis-[2-oxo-cyclohexyl]-methan¹⁾ (X) entstand durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure *Methylen-bis-caprolactam*, das sich als ein Gemisch von zwei isomeren Dilactamen XIa und XIb erwies. Das höherschmelzende Dilactam XIa haben wir hydrolytisch in die 5.7-Diamino-n-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (XII) übergeführt.

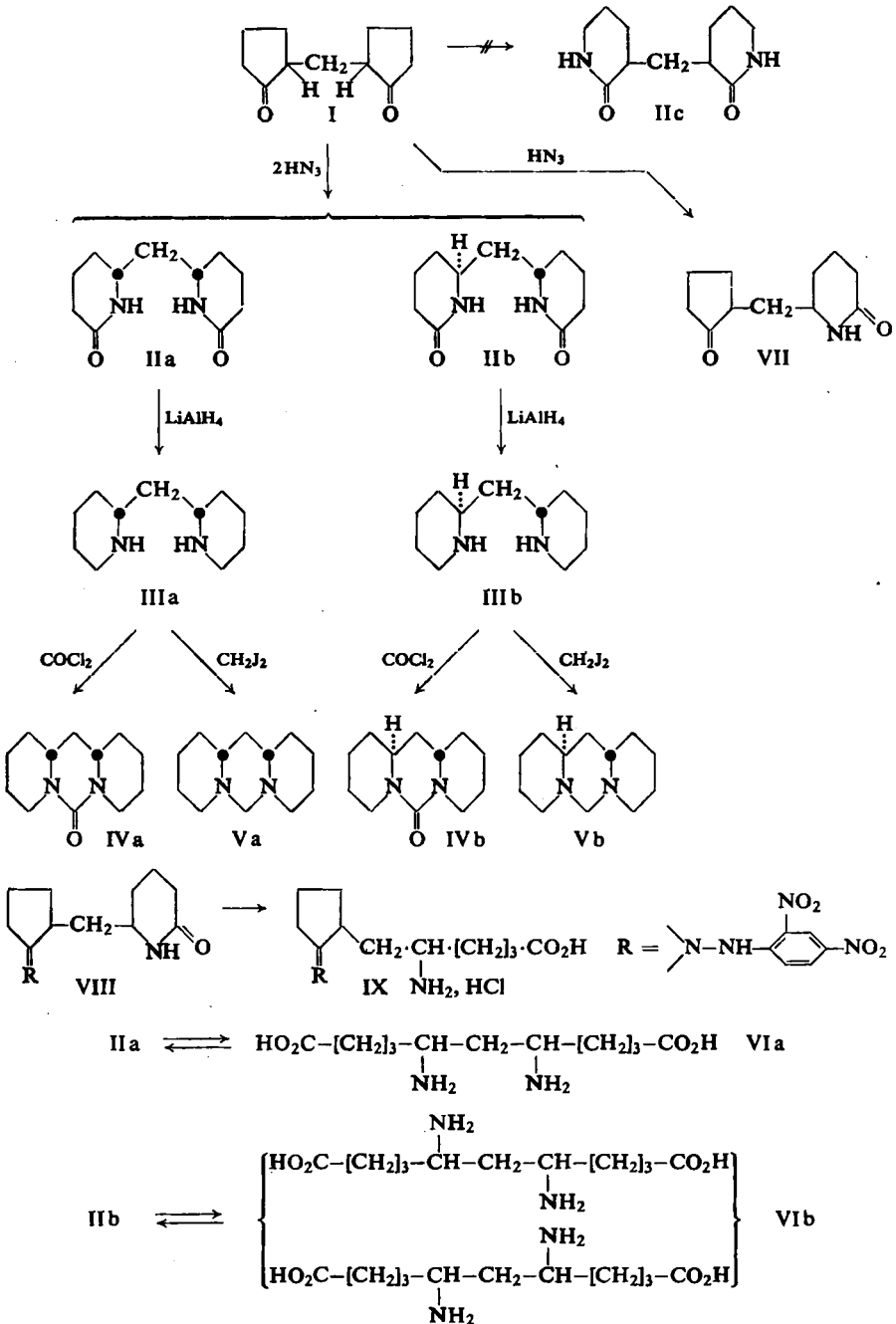
Die Reduktion der beiden Dilactame IIa bzw. IIb mit Lithiumaluminiumhydrid ergab die beiden isomeren Dipiperidyl-(2)-methane (IIIa und IIIb). Diese sind sehr hygroskopisch und ziehen außerordentlich leicht Kohlendioxyd an. Zu ihrer Charakterisierung wurden sie in die Dihydrochloride und Dibenzoylverbindungen übergeführt. Auch hier zeigen das von dem *meso*-Dilactam IIa sich ableitende Dipiperidylmethan IIIa sowie dessen Derivate einen höheren Schmp. und größere Kristallisationstendenz als das Dipiperidylmethan IIIb und seine Derivate. Überraschenderweise ist das *N.N'*-Dibenzoyl-Derivat von IIIb zitronengelb; das IR-Spektrum deutet jedoch auf die angenommene Struktur.

Mit Phosgen entstehen aus den Dipiperidyl-methanen IIIa bzw. IIIb unter Ringschluß die beiden isomeren 9-Oxo-8a.9a-diaza-perhydroanthracene IVa und IVb. Diese Reaktion ist zugleich ein Beweis dafür, daß sich bei Stickstoffwasserstoffsäureeinwirkung auf Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (I) Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan und nicht das Dilactam IIc bildet.

IVa und IVb haben gleiche Schmelzpunkte (Schmp. 85–86°), zeigen jedoch in Mischung eine deutliche Schmp.-Depression (Misch-Schmp. 55–60°). Die Umsetzung von IIIa bzw. IIIb mit Methylenjodid in stark verdünnten Medien führt zu zwei isomeren 8a.9a-Diaza-perhydroanthracenen (Va und Vb), wobei Va bei 56° und Vb bei 83° schmilzt. Es ist beachtenswert, daß die sich vom höher schmelzenden Dipiperidylmethan IIIa ableitende Verbindung Va tiefer schmilzt als Vb.

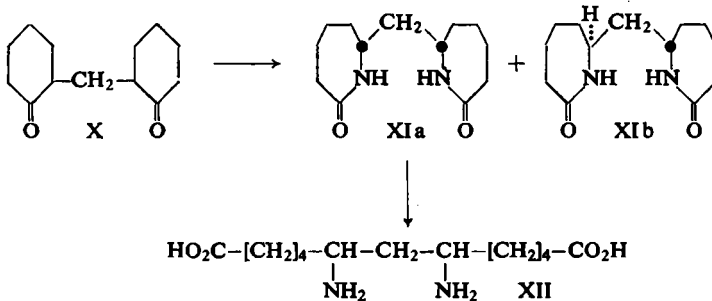
Eine ähnliche Erscheinung findet man bei den fünf Isomeren des Perhydroanthracens²⁾. Die höchste Molekülsymmetrie und somit auch die höchsten Schmelzpunkte

²⁾ R. L. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. 83, 965 [1961].



weisen die *trans-syn-trans*- (Schmp. 90°) und die *cis-anti-cis*-Form (Schmp. 122°) auf. Da die Stickstoffatome in den 8a,9a-Diaza-perhydroanthracenen Va und Vb keine

festliegenden Konfigurationen haben, sondern diese infolge Durchschwingens und Verschiebens der freien Elektronenpaare ändern können, ergibt sich, daß theoretisch nur die beiden isomeren Formen Va und Vb existent sind. (In Analogie dazu sind auch die beiden 9-Oxo-8a.9a-diaza-perhydroanthracene IVa und IVb die einzig



möglichen Formen.) Andererseits kann man aber auch annehmen, daß im Kristallgitter die Molekel den Zustand höchster Symmetrie anstrebt, d. h. Va in die *trans-syn-trans*- und Vb in die *cis-anti-cis*-Form übergeht. Damit besteht eine Analogie in der Lage der Schmelzpunkte bei den entsprechenden Isomeren des Perhydroanthracens und des 8a.9a-Diaza-perhydroanthracens.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE sowie den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan (IIa und IIb): Zu einer Mischung von 300 ccm (5.5 Mol) konz. Schwefelsäure und 100 ccm Chloroform in einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, tropft man zunächst den zehnten Teil einer Lösung von 90 g (0.5 Mol) *Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (I)* in 100 ccm Chloroform und gibt dann innerhalb von 15–20 Min. in kleinen Portionen 6.5 g (0.1 Mol) *Natriumazid* zu. Dabei findet eine heftige Reaktion unter N_2 -Entwicklung statt. Die Reaktionstemperatur hält man auf 25–35°. In Abständen von 20 Min. wiederholt man die Zugabe von $\frac{1}{10}$ der Lösung von I und 6.5 g Natriumazid. Zuletzt fügt man noch zusätzlich langsam 6.5 g NaN_3 zu (Gesamtverbrauch: 1.1 Mol). Nach weiterem 1stdg. Rühren gießt man das Reaktionsgemisch auf 1 kg Eis. Nach Abtrennen des Chloroforms und zweimaligem Ausschütteln der wäbr. Phase mit je 100 ccm Chloroform wird diese mit Aktivkohle durchgeschüttelt und nach Filtration vorsichtig mit festem Ammoniumcarbonat (ca. 600–700 g) neutralisiert. Hierbei scheidet sich *Di-piperidon-yl-methan* bereits kristallin ab. Nach 1 Stde. wird das Rohprodukt mit etwas Aktivkohle aus etwa 1 l heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 66 g (63% d. Th.), Schmp. 267–273°³⁾.

Die *Trennung der Isomeren IIa und IIb* erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser: Die schwererlösliche Form IIa erhält man durch 7–8malige Umkristallisation der jeweils ausfallenden Kristalle aus Wasser. Die leichterlösliche Form IIb, aus den Mutterlauge durch wiederholte Kristallisation gewonnen, enthält meist noch geringe Mengen an IIa.

³⁾ Ein von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Erf. K. Wick und F. Becke), D. A. S. 1024082, C. 1959, 15509, auf anderem Wege dargestelltes Methyl-bis-valerolactam schmilzt bei 120–175°.

Aus 113 g Isomerengemisch wurden 36 g *Ia* und 53 g *Ib* erhalten (89 g = 79% der eingesetzten Menge). Verhältnis *Ia*:*Ib* wie 2:3. *Ia*, farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. 291–292°, Löslichkeit in Wasser bei 20°: 0.12%.

$C_{11}H_{18}N_2O_2$ (210.3) Ber. C 62.83 H 8.63 N 13.32
Gef. C 62.79, 63.00 H 8.55, 8.47 N 13.54, 13.61

Ib, farblose, verdruste Prismen aus Wasser. Schmp. 263–264°, Löslichkeit in Wasser bei 20°: 0.88%.

Gef. C 62.60, 62.85 H 8.74, 8.85 N 13.23, 13.29

[2-Oxo-cyclopentyl]-[piperidon-(2)-yl-(6)]-methan (*VII*): In der bei der Darstellung von Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan anfallenden Chloroformschicht befindet sich stets eine kleine Menge von *VII*, die sich hieraus jedoch nur schlecht isolieren läßt. Zur Gewinnung größerer Mengen wurden 26 g (0.145 Mol) *I* mit 90 ccm einer Lösung von HN_3 in Chloroform (1.72 n = 0.155 Mol), wie bei Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan beschrieben, umgesetzt. Die Chloroformphase wurde bis zur Neutralität gewaschen, nach dem Trocknen eingeengt und mit heißem Ligroin versetzt. Nach einem Tag hatten sich 2.97 g (10.5% d. Th.) *VII* ausgeschieden. Aus Chloroform/Petroläther farblose, abgerundete, büschelige Blättchen, Schmp. 161–162°.

$C_{11}H_{17}NO_2$ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17 Gef. C 67.28 H 8.91 N 7.38

[2-Oxo-cyclopentyl]-[piperidon-(2)-yl-(6)]-methan-2,4-dinitrophenylhydrazon (*VIII*): 0.3 g *VII* werden mit 0.3 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ccm Chloroform und 3 ccm Eisessig umgesetzt. Nach Versetzen mit Petroläther fallen 0.42 g (73% d. Th.) *VIII* aus. Orangefarbene bis gelbbraune Nadeln aus Dioxan. Schmp. 219°.

$C_{17}H_{21}N_5O_5$ (375.4) Ber. C 54.39 H 5.64 N 18.66
Gef. C 54.35, 54.61 H 5.89, 5.76 N 19.18

2,4-Dinitrophenylhydrazon von ϵ -[2-Oxo-cyclopentyl]- δ -amino-capronsäure-hydrochlorid (*IX*): 0.8 g *VII* werden in 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und die Lösung nach 3 Tagen i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende acetonlösliche Öl wird zu einer heißen Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 80 ccm 2 n HCl gegeben; die gebildeten Kristalle werden nach 4 Tagen abgesaugt. Ausb. 1.1 g feine gelbe Drusen (aus Methanol/Essigester), Schmp. 198–202° (Zers.).

$C_{17}H_{23}N_5O_6 \cdot HCl$ (429.9) Ber. C 47.50 H 5.63 N 16.29
Gef. C 47.35, 47.22 H 5.90, 5.94 N 16.11, 16.00

4,6-Diamino-n-nonan-dicarbonensäure-(1.9) (*VIa*)

1. *VIa*-Dihydrochlorid: 10.5 g (0.05 Mol) *Ia* werden mit 80 ccm 18-proz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen i. Vak. wird der verbleibende Kristallbrei mit wenig eiskalter 18-proz. Salzsäure verrieben und abgesaugt. Ausb. 14.8 g (93% d. Th.) an *VIa*-Dihydrochlorid. Farblose derbe Prismen aus Salzsäure. Schmp. 214–216° (Zers.).

$C_{11}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HCl$ (319.2) Ber. C 41.38 H 7.58 N 8.78 Gef. C 41.09 H 7.72 N 8.37

2. *VIa*-Sulfat: 2.1 g (0.01 Mol) *Ia* werden zusammen mit 20 ccm Wasser und 1 ccm (0.018 Mol) konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Eindampfen i. Vak. zurückbleibende Öl wird zur Entfernung der überschüss. Schwefelsäure wiederholt mit einer Lösung von Di-n-octyl-methyl-amin in Chloroform verrieben. Nach Behandeln mit wenig Äthanol kristallisieren 2.38 g (69% d. Th.) *VIa*-Sulfat. Aus Wasser/Aceton büschelförmige Prismen vom Schmp. 191–192° (Zers.).

$C_{11}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2.5 H_2O$ (389.3) Ber. C 33.91 H 7.50 N 7.10
Gef. C 33.80, 33.60 H 7.58, 7.62 N 7.01, 6.95

3. *VIa*: Eine Lösung von 14.8 g *VIa-Dihydrochlorid* wird über 170 ccm Anionenaustauscher (Amberlite IR-4B) geschickt. Nach Einengen i. Vak. wird der zurückbleibende Sirup aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 10.7 g (94% d. Th.) *VIa*; farblose Drusen, Schmp. 291–292°.

$C_{11}H_{22}N_2O_4$ (246.3) Ber. C 53.64 H 9.00 N 11.37
Gef. C 53.51, 53.48 H 9.19, 9.18 N 11.60, 11.43

4.6-Diamino-n-nonan-dicarbonensäure-(1.9) (*VIb*)

1. *VIb-Sulfat*: 10.5 g (0.05 Mol) *Ib* werden mit 75 ccm Wasser und 5.1 g konz. Schwefelsäure unter Rückfluß 5½ Stdn. erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Wassers i. Vak. zurückbleibende zähe Sirup wird in 5 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach Anreiben, eintägigem Stehenlassen und Wiederholen der Operation mit der Mutterlauge können 10.9 g (63% d. Th.) *VIb-Sulfat* gewonnen werden. Farblose Drusen aus Wasser/Äthanol, Schmp. 151–154° (Zers.).

$C_{11}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2SO_4$ (344.3) Ber. C 38.37 H 7.03 N 8.13 Gef. C 38.03 H 6.79 N 7.89

2. Die freie Säure *VIb* wird analog *VIa*, jedoch aus dem gereinigten Sulfat *VIb* hergestellt. Farblose, feine Drusen aus Wasser/Äthanol, Schmp. 262–263°.

$C_{11}H_{22}N_2O_4$ (246.3) Ber. C 53.64 H 9.00 N 11.37 Gef. C 53.34 H 9.23 N 11.45

N,N'-Diacetyl-di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan: 1 g *IIa* wird mit 15 ccm Acetanhydrid und 2 Tropfen Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht fallen 1.3 g (93% d. Th.) der Diacetylverbindung von *IIa* aus. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man anstelle des Dilactams *IIa* die freie Aminosäure *VIa* einsetzt. Die Verbindung existiert in zwei Modifikationen: Beim Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser oder aus Essigester/Petroläther erhält man farblose Tafeln vom Schmp. 98°; läßt man jedoch eine Schmelze erstarren, so schmelzen die daraus erhaltenen Kristalle bei 104°. Die beiden Modifikationen können durch die beschriebenen Operationen gegenseitig ineinander übergeführt werden.

$C_{15}H_{22}N_2O_4$ (294.3) Ber. C 61.20 H 7.53 N 9.52 Gef. C 61.04 H 7.55 N 9.89

Methylen-bis-caprolactam (XIa und XIb): Zu einer Mischung von 200 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Chloroform werden abwechselnd portionsweise 50 g *Bis-(2-oxo-cyclohexyl)-methan*¹⁾ (X) (0.24 Mol) in 50 ccm Chloroform und 39 g NaN_3 (2.5 Äquivv.) analog der Vorschrift zur Darstellung von Di-piperidon-(2)-yl-(6)-methan zugegeben. Dauer der Reaktion: 3 Stdn. Nach weiterem 1 stdg. Rühren wird auf 600 g Eis gegossen und, wie bei Dipiperidonylmethan beschrieben, aufgearbeitet. Das bei der Neutralisation mit Ammoniumcarbonat ausfallende gelbe Pulver wird mit 30 ccm Wasser verrieben, abgesaugt und zweimal mit je 25 ccm Aceton behandelt. Der Rückstand, 20.5 g eines weißen Pulvers, schmilzt bei 189–217°⁴⁾.

Aus der Acetonlösung scheiden sich nach dem Einengen auf die Hälfte Kristalle aus; 4.4 g vom Schmp. 208–211°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren der Fraktion vom Schmp. 189–217° aus Wasser werden 5.5 g des Isomeren *XIa* erhalten. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 235–236°. Nach Umkristallisieren der acetonlöslichen Fraktion aus Wasser erhält man 0.85 g *XIb*. Farblose Prismen, Schmp. 219–220°. Die IR-Spektren beider Substanzen unterscheiden sich nur wenig.

$C_{13}H_{22}N_2O_2$ (283.3) Ber. C 65.61 H 9.31 N 11.76 *XIa* Gef. C 65.16 H 9.09 N 11.90
XIb Gef. C 65.17 H 9.23 N 11.98

⁴⁾ Für das von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Erf. K. Wick und F. ВУСКЕ), D. A. S. 1024082, C. 1959, 15509, auf anderem Wege dargestellte Methylen-bis-caprolactam wird als Schmp. 175–200° angegeben.

5.7-Diamino-n-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (XII): 1.0 g *XIa* wird mit 5 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von Aktivkohle wird filtriert, i. Vak. eingengt, der Rückstand in wenig konz. Salzsäure gelöst und nach 24 Stdn. das entstandene *Dihydrochlorid* von *XII* abgesaugt. Ausb. 1.15 g (79% d. Th.) farblose Prismen aus Salzsäure vom Schmp. 183°.

$C_{13}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HCl$ (347.3) Ber. C 44.96 H 8.13 N 8.07 Gef. C 44.38 H 7.99 N 7.82

Mittels Amberlite IR-4B erhält man aus *XII-Dihydrochlorid* die freie *5.7-Diamino-n-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (XII)*. Farblose Prismen aus Wasser/Äthanol, Schmp. 239–240° (Aufschäumen).

$C_{13}H_{26}N_2O_4$ (274.4) Ber. C 56.91 H 9.55 N 10.21 Gef. C 56.64 H 9.39 N 10.09

Di-piperidyl-(2)-methan (IIIa): 10.5 g (0.05 Mol) trockenes *Ila* in 250 ccm absol. Dioxan werden unter Rühren mit 6.0 g *Lithiumalanat* versetzt und 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Unter Rühren und Außenkühlung wird ein Gemisch von 5 ccm Wasser und 20 ccm Dioxan sowie eine Lösung von 20 g KOH in 30 ccm Wasser zutropft. Die abdekantierte und über KOH getrocknete Dioxanlösung wird eingengt und der Rückstand über KOH i. Vak. destilliert. Ausb. 7.75 g (85% d. Th.) von *IIIa*. Sdp.₁₁ 132–133°, Schmp. 78–79°. Die Substanz riecht eigentümlich muffig und zieht an der Luft Feuchtigkeit und CO₂ an. Zur Analyse wurde unter N₂ i. Vak. sublimiert.

$C_{11}H_{22}N_2$ (182.3) Ber. C 72.47 H 12.16 N 15.37
Gef. C 72.47, 72.64 H 12.26, 12.08 N 15.22, 15.26

Di-piperidyl-(2)-methan (IIIb): Aus 10.5 g *Iib*, 200 ccm absol. Dioxan und 6.0 g *Lithiumalanat* werden nach obiger Vorschrift 6.25 g (68% d. Th.) *IIIb* erhalten. Farblose, luftempfindliche Kristallmasse von muffigem Geruch, Sdp.₁₁ 132–133°, Schmp. 39–40°.

$C_{11}H_{22}N_2$ (182.3) Ber. C 72.47 H 12.16 N 15.37
Gef. C 72.46, 72.59 H 12.21, 12.18 N 15.16, 15.23

Dihydrochlorid von *IIIa*: Eine äther. Lösung von *IIIa* ergibt mit äther. HCl *IIIa-Dihydrochlorid*, das aus Äthanol/Essigester durchsichtige, farblose Prismen vom Schmp. 310–311° bildet.

$C_{11}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$ (255.2) Ber. C 51.76 H 9.48 N 10.98
Gef. C 51.50, 51.39 H 9.35, 9.53 N 10.82, 10.86

Dihydrochlorid von *IIIb*: Nach dem Neutralisieren einer Lösung von *IIIb* in Propanol-(2) mit wäßriger konz. Salzsäure fällt das *Monohydrat* von *IIIb-Dihydrochlorid* in farblosen Blättchen aus. Schmp. 278–279° (aus Propanol-(2)/Ligroin).

$C_{11}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ (273.2) Ber. C 48.35 H 9.59 N 10.25
Gef. C 48.67, 48.45 H 9.93, 10.03 N 10.10, 10.30

N.N'-Dibenzoyl-di-piperidyl-(2)-methan: Die Umsetzung von *IIIa* bzw. *IIIb* in Pyridin mit überschüss. *Benzoylchlorid* führt zu:

N.N'-Dibenzoyl-IIIa, farblose Prismen aus Aceton/Petroläther, Schmp. 175° und

N.N'-Dibenzoyl-IIIb, zitronengelbe Prismen aus Aceton/Petroläther, Schmp. 168°.

$C_{25}H_{30}N_2O_2$ (390.5) Ber. C 76.89 H 7.74 N 7.17

N.N'-Dibenzoyl-IIIa Gef. C 77.11, 76.98 H 7.65, 7.56 N 7.14, 6.92

N.N'-Dibenzoyl-IIIb Gef. C 77.01, 77.25 H 7.72, 7.80 N 7.15, 6.95

9-Oxo-8a.9a-diaza-perhydroanthracen (IVa): Zu einer Lösung von 3.63 g (0.02 Mol) *IIIa* und 20 ccm Pyridin in 200 ccm Benzol wird innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren eine Lösung von 2.1 g (0.02 Mol) *Phosgen* in 100 ccm Benzol getropft. Nach 14 Stdn. wird der ausgeschie-

dene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, der größte Teil des Benzols abdestilliert, von unlöslichem Öl abfiltriert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit 20 ccm 2*n* HCl behandelt, von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat mit NaHCO₃ auf pH 6 gebracht, wobei sich *IVa* kristallin abscheidet. Nach Sublimation i. Vak. (Ausb. 0.6 g, 15% d. Th.) und Umkristallisieren aus Aceton/Wasser farblose Säulen vom Schmp. 84–86°.

$C_{12}H_{20}N_2O$ (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45
Gef. C 69.37, 69.29 H 9.84, 9.90 N 13.62, 13.61

9-Oxo-8a.9a-diaza-perhydroanthracen (IVb) wird analog *IVa* erhalten. Ausb. 0.6 g (15% d. Th.). *IVb* läßt sich ebenso wie *IVa* sublimieren und aus Aceton/Wasser umkristallisieren. Farblose Tafeln, Schmp. 85–86°.

$C_{12}H_{20}N_2O$ (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45
Gef. C 69.22, 69.49 H 9.96, 10.08 N 13.65, 13.38

8a.9a-Diaza-perhydroanthracen (Va): Eine siedende Lösung von 3.05 g *IIIa* in 200 ccm Aceton versetzt man innerhalb von 4 Stdn. mit 4.50 g *Methylenjodid* (äquiv. Menge) in 100 ccm Aceton, zieht nach weiterem 5stdg. Kochen das Aceton ab, digeriert den Rückstand mit 30 ccm Wasser und behandelt das Filtrat mit etwas Aktivkohle. Nach Versetzen mit NaCl und KOH nimmt man das sich abscheidende Öl in Äther auf und destilliert es nach Abziehen des Äthers i. Vak. (Sdp._{0.3} 93–100°). Aus dem beim Abkühlen erstarrenden Destillat wird in methanol. Lösung das *Dipikrat von Va* dargestellt. Schmp. 184–186° (Zers.). Ausb. 5.3 g (48.5% d. Th.).

$C_{12}H_{22}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (652.5) Ber. C 44.17 H 4.33 N 17.17
Gef. C 44.10, 44.33 H 4.65, 4.52 N 16.70, 16.82

4 g *Va-Dipikrat* werden mit 10 ccm 5*n* HCl versetzt und die Pikrinsäure durch 3maliges Ausschütteln mit Benzol entfernt. Die wäßr. Lösung wird mit Äther überschichtet und unter Kühlung festes KOH bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben. Nach Abziehen des getrockneten Äthers wird der Rückstand bei 0.3 Torr über KOH sublimiert: Farblose Kristalle von *Va*, Schmp. 55–56°, sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{12}H_{22}N_2$ (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 N 14.42
Gef. C 74.02, 73.93 H 11.43, 11.45 N 14.53, 14.52

8a.9a-Diaza-perhydroanthracen (Vb): 5.0 g *IIIb* in 500 ccm Aceton und 7.4 g *Methylenjodid* in 100 ccm Aceton werden analog obiger Vorschrift umgesetzt. Die Rohbase (Sdp._{0.2} 78–88°) wird in Methanol gelöst und das *Dipikrat von Vb* dargestellt. Ausb. 7.8 g (43.5% d. Th.), Schmp. 192–194° (Zers.).

$C_{12}H_{22}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (652.5) Ber. C 44.17 H 4.33 N 17.17
Gef. C 44.11, 44.31 H 4.28, 4.16 N 16.91, 16.78

Die Zersetzung des *Dipikrats* mit Salzsäure, wie oben beschrieben, führte zur *freien Base Vb*. Nach Vakuumsublimation farblose, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Kristalle vom Schmp. 82–83°.

$C_{12}H_{22}N_2$ (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 N 14.42
Gef. C 74.32, 74.47 H 11.51, 11.69 N 14.41, 14.40