

HEINZ A. STAAB und FRITZ VÖGTLE

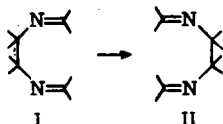
Untersuchungen über Schiffische Basen, II¹⁾**Darstellung von 1,2-Diamino-cyclopropanen und von Schiffischen Basen dieser Diamine**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. Januar 1965)

Im Rahmen von Untersuchungen über Valenzisomerisierungen von Schiffischen Basen²⁾ wurden 1,2-Diamino-cyclopropane und deren Schiffische Basen dargestellt.

In Analogie zu den Befunden bei der Cope-Umlagerung³⁾ waren für doppelte Schiffische Basen von 1,2-Diamino-cyclopropanen die Voraussetzungen für eine Valenzisomerisierung des Typs I → II als besonders günstig anzunehmen. Über Aminocyclopropane mit mehr als einer Aminogruppe war bisher nur wenig bekannt⁴⁾. Die



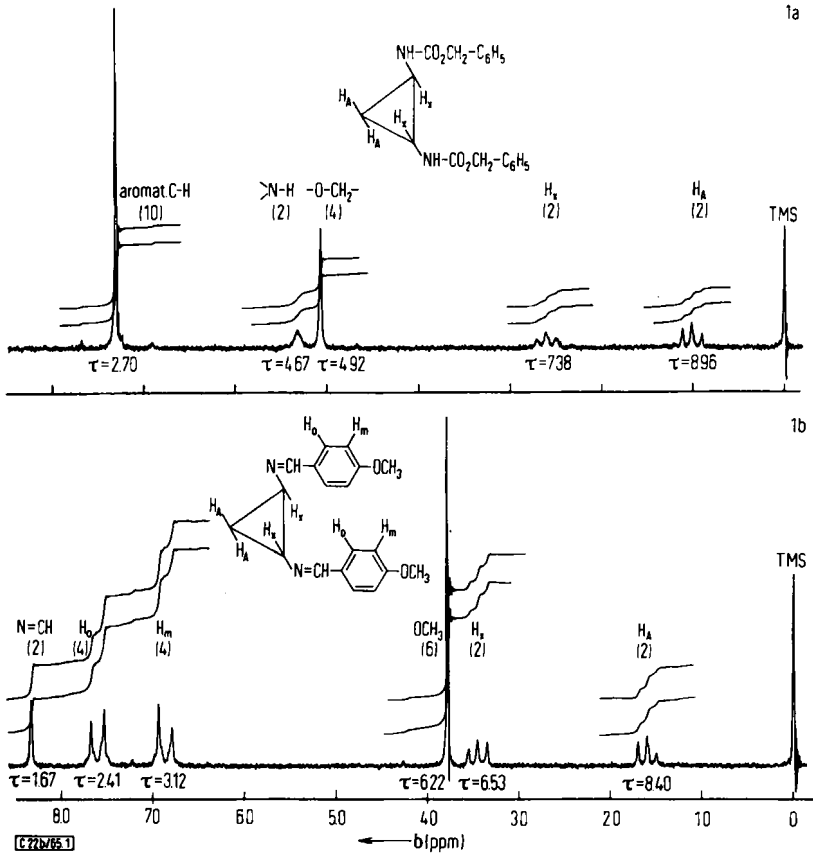
vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher zunächst mit der Synthese von 1,2-Diamino-cyclopropanen und mit der Darstellung der doppelten Schiffischen Basen dieser Verbindungen. In der nachstehenden Arbeit²⁾ wird gezeigt, daß sich in dieser Verbindungsgruppe in der Tat Valenzisomerisierungen unter ungewöhnlich milden Reaktionsbedingungen realisieren lassen.

trans-1,2-DIAMINO-CYCLOPROPAN

trans-1,2-Diamino-cyclopropan (VII) wurde auf folgendem Wege erhalten: *trans*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (III)⁵⁾ wurde über den Diäthylester IV in das Dihydrazid V übergeführt, dessen Curtius-Abbau nach Umsetzung mit Benzyl-

- 1) I. Mitteil.: H. A. STAAB und F. VÖGTLE, Chem. Ber. **98**, 2681 [1965], vorstehend.
- 2) H. A. STAAB und F. VÖGTLE, Chem. Ber. **98**, 2701 [1965], nachstehend, vgl. auch H. A. STAAB und F. VÖGTLE, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 51.
- 3) Übersichten: E. VOGEL, Angew. Chem. **74**, 829 [1962]; W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Angew. Chem. **75**, 27 [1963].
- 4) H. A. HOFFMANN und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5485 [1952]; s. a. G. M. GIBSON, J. HARLEY-MASON, A. LITHERLAND und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1942**, 163.
- 5) L. MCCOY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6571 [1958].

alkohol *trans*-1.2-Bis-[benzyloxycarbonylamino]-cyclopropan (VI) ergab. Daß hier wie auch bei anderen Hydraziden alicyclischer Carbonsäuren⁶⁾ beim Curtius-Abbau



Abbild. 1. a) Protonenresonanz-Spektrum von VI (in CDCl_3 ; 60 MHz)
b) Protonenresonanz-Spektrum von VIII c (in CDCl_3 ; 60 MHz)


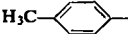
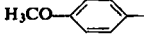
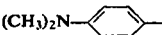
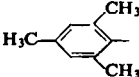

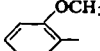

die Konfiguration erhalten blieb, folgt aus dem NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abbild. 1a): für die Cyclopropan-Protonen findet man zwei Triplets eines A_2X_2 -Systems ($J = 6.5 \text{ Hz}$), von denen das bei $\tau = 8.96$ der Methylen-Gruppe und das

	R
III	CO_2H
IV	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
V	CO-NH-NH_2
VI	$\text{NH-CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
VII	NH_2
VIII	$\text{N=CH-R}'$ (variiert in Tab. 1.)

⁶⁾ E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, T. SKEI und M. J. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. 64, 2696 [1942]; dort weitere Literaturangaben.

bei $\tau = 7.38$ den beiden in der *trans*-Verbindung gleichwertigen Protonen in 1- und 2-Stellung zuzuordnen sind; für die *cis*-Verbindung hätte wegen der Nichtäquivalenz der beiden Methylen-Protonen ein ABX₂-System auftreten sollen. Katalytische Hydrierung von VI mit Pd/BaSO₄ in saurer Lösung ergab das Dihydrochlorid des *trans*-1.2-Diamino-cyclopropan, aus dem nach Versetzen mit Kalilauge durch Ätherextraktion eine ätherische Lösung des freienamins (VII) erhalten wurde. Zusatz von Aldehyden zu dieser Lösung und Abdestillieren des Äthers führte zu den in Tab. 1 aufgeführten doppelten Aldiminen VIII, über deren Valenzisomerisierung zu 2.3-Dihydro-1.4-diazepinen in der nachstehenden Arbeit²⁾ berichtet wird.

Tab. 1. Doppelte Aldimine von *trans*-1.2-Diamino-cyclopropan

R' (in VIII)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ausb. a) (% d. Th.)
			C	H	N	
VIII a 	88°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ (248.3)	Ber. 82.22 Gef. 82.23	6.50 6.63	11.28 11.35	36
VIII b 	84°	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ (276.4)	Ber. 82.57 Gef. 82.54	7.29 7.42	10.14 10.20	22
VIII c 	117°	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (308.4)	Ber. 74.00 Gef. 73.79	6.54 6.62	9.09 9.19	52
VIII d 	125°	C ₂₁ H ₂₆ N ₄ (334.5)	Ber. 75.41 Gef. 75.65	7.84 7.86	16.75 16.73	42
VIII e 	102°	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ (323.5)	Ber. Gef.		8.43 8.53	18
VIII f 	156°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ (280.3)	Ber. 72.84 Gef. 72.98	5.75 5.72	9.99 10.16	24
VIII g 	134°	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (308.4)	Ber. 74.00 Gef. 74.16	6.54 6.63	9.09 9.12	23
VIII h 	100°	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S ₂ ^{b)} (260.2)	Ber. 59.97 Gef. 60.12	4.65 4.81	10.77 10.57	23

a) Ausb. bez. auf VII-Dihydrochlorid. b) S-Analyse: ber. 24.63, gef. 24.44.

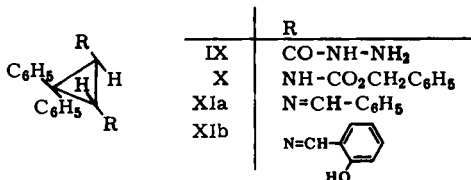
Die NMR-Spektren lassen auch für die Aldimine die *trans*-Anordnung der beiden funktionellen Gruppen deutlich erkennen: für das aus *p*-Methoxy-benzaldehyd erhaltene doppelte Aldimin VIIIc sieht man in Abbild. 1 b bei $\tau = 8.40$ und $\tau = 6.53$ die beiden Triplets des A₂X₂-Systems der Cyclopropan-Protonen. Über massenspektrometrische Untersuchungen an den Aldiminen VIII wird an anderer Stelle berichtet⁷⁾.

Mit Acetylaceton bildete VII ein 1:2-Kondensationsprodukt (Schmp. 172°), das nach IR- und NMR-spektroskopischen Befunden nicht als Imin, sondern entsprechend dem früher¹⁾ beschriebenen Reaktionsprodukt aus Acetylaceton und *meso*-1.2-Diphenyl-äthylendiamin als Enamin vorliegt. Mit Acetessigester wurde eine analoge Verbindung mit Schmp. 163° erhalten.

⁷⁾ H. A. STAAB und CH. WÜNSCHE, Chem. Ber., im Druck.

trans-1.2-DIAMINO-3.3-DIPHENYL-CYCLOPROPAN

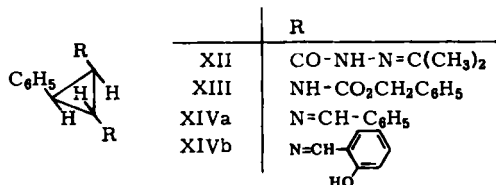
Aus 3.3-Diphenyl-*trans*-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester⁸⁾ wurde auf üblichem Wege über das *trans*-Dihydrazid IX durch Curtius-Abbau *trans*-1.2-Bis-[benzyloxycarbonylamino]-3.3-diphenyl-cyclopropan (X) erhalten. Katalytische Hydrierung in salzsaurer Lösung lieferte das Dihydrochlorid des *trans*-1.2-Diamino-3.3-diphenyl-cyclopropan, aus dem über das freie Diamin mit Benzaldehyd und Salicyl-



aldehyd die betreffenden Aldimine XI entstanden. Beide Substanzen zeigen eine bemerkenswerte thermische Stabilität; XIb läßt sich bei 225°/10⁻⁴ Torr sublimieren, ohne sich zu zersetzen oder eine Valenzisomerisierung einzugehen.

1.2-DIAMINO-3-PHENYL-CYCLOPROPAN

Bei der Umsetzung von Diazoessigester mit Zimtsäure-äthylester nach BUCHNER⁹⁾ entsteht über die 4-Phenyl-Δ²-pyrazolin-dicarbonester-(3.5)-Stufe ein Gemisch von stereoisomeren Estern, das ohne Auftrennung mit Hydrazinhydrat umgesetzt wurde. Zusatz von Aceton gab in 67-proz. Ausbeute (bez. auf das Estergemisch) eine analysenreine, bei 244° scharf schmelzende und daher vermutlich einheitliche *N,N'*-Diisopropyliden-Verbindung (XII) des Dihydrazids. Das Protonenresonanz-Spektrum dieser Verbindung läßt keinen Schluß zu, ob die *cis*- oder die *trans*-Verbindung vorliegt, da die Cyclopropan-Protonen von den Methyl-Protonen der Isopropyliden-Gruppen überdeckt werden. Auch bei den Folgeprodukten konnte bisher keine eindeutige Konfigurationszuordnung getroffen werden. Aus dem in der nachstehenden Arbeit²⁾ geschilderten Verhalten der über diese Stufen entstandenen Schiffschen Basen bei der thermischen Valenzisomerisierung glauben wir jedoch, vorläufig schließen zu können, daß die erhaltenen Verbindungen der *trans*-Reihe angehören. Aus XII wurde durch Hydrolyse und Curtius-Abbau XIII erhalten, das katalytisch mit Pd/BaSO₄ in salzsaurer Lösung zum Diamin-dihydrochlorid hydriert wurde. Aus ihm ließen sich über das freie Diamin mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd die doppelten Aldimine XIV gewinnen.



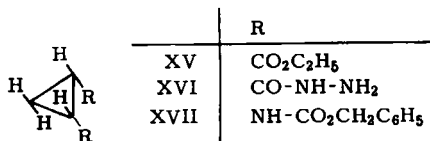
⁸⁾ J. VAN ALPHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 210 [1943].

⁹⁾ E. BUCHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2637 [1888].

cis-1.2-DIAMINO-CYCLOPROPAN

Bei der Synthese von *cis*-1.2-Diamino-cyclopropan traten größere präparative Schwierigkeiten auf, so daß hier nur über einige vorläufige Ergebnisse berichtet werden kann.

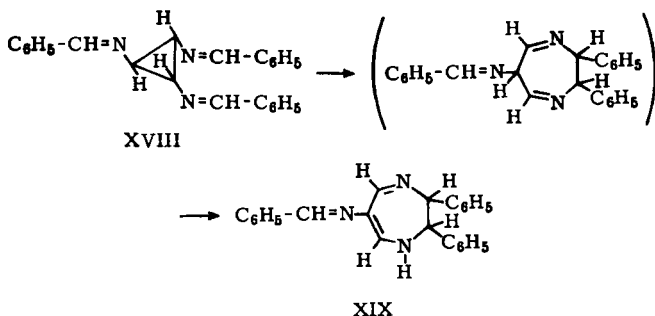
Aus *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid⁵⁾ wurde in nahezu quantitativer Ausbeute der gaschromatographisch reine *cis*-Diäthylester XV erhalten, der in 65-proz. Ausbeute das *cis*-Dihydrizid XVI ergab. Der Curtius-Abbau dieser Verbindung führte nur in äußerst schlechter Ausbeute (3.7%) zum *cis*-1.2-Bis-[benzyloxycarbonylamino]-cyclopropan (XVII). Es ist denkbar, daß dieser Unterschied gegenüber der entsprechenden Reaktion in der *trans*-Reihe damit zusammenhängt, daß das *cis*-1.2-Diisocyanat selbst eine Valenzisomerisierung des Typs I \rightarrow II eingeht und dadurch der Urethan-Bildung verlorengeht. Versuche zur Klärung dieser Frage und zum Abfangen des zu erwartenden Zwischenproduktes sind im Gange. Die weitere Umsetzung von XVII über das *cis*-1.2-Diamino-cyclopropan zu Aldiminen dieser Verbindung konnte bisher wegen Substanzmangels nur in einigen orientierenden Ansätzen untersucht werden. Auf dem üblichen Wege wurde ein analysenreines *N,N'*-Disilyliden-Derivat des *cis*-1.2-Diamino-cyclopropans erhalten, das im Gegensatz zu der entsprechenden *trans*-Verbindung bereits teilweise bei der Aufarbeitung und quan-



titativ oberhalb des Schmelzpunktes (154–155°) in eine bei 246–248° schmelzende Verbindung gleichen Molekulargewichtes umgelagert wird; nach dem IR-Spektrum (N–H-Bande bei 3200/cm) und der UV-Absorption (Bande bei 310 m μ) dürfte es sich dabei um das Valenzisomerisierungsprodukt mit 2.3-Dihydro-1.4-diazepin-Struktur handeln²⁾.

trans-1.2.3-TRIAMINO-CYCLOPROPAN

Ausgehend von dem in der Literatur beschriebenen *trans*-Cyclopropan-tricarbon-säure-(1.2.3)-trihydrizid⁴⁾ wurde das Triamin-trihydrochlorid in Analogie zu dem oben verwendeten Verfahren über die *N,N',N''*-Tris-[benzyloxycarbonylamino]-Verbindung erhalten. Wegen der Instabilität des freien Triamins wurde die Base in



Gegenwart von Benzaldehyd durch Alkali in Freiheit gesetzt. Es wurde eine Substanz vom Schmp. 198° erhalten, deren Mol.-Gewichtsbestimmung und Analysenwerte dem *N.N'.N''*-Tribenzyliden-1.2.3-triamino-cyclopropan (XVIII) entsprachen. Wie in der nachstehenden Arbeit gezeigt wird²⁾, war jedoch unmittelbar das Valenzisomerisierungsprodukt XIX entstanden.

SCHIFFSCHE BASEN WEITERER 1.2-DIAMINO-CYCLOALKANE

Aus dem bekannten *trans*-1.2-Diamino-cyclobutan⁶⁾ wurden mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd die betreffenden doppelten Aldimine als gut kristallisierte Verbindungen erhalten. Entsprechend konnten aus *cis*-1.2-Diamino-cyclobutan⁶⁾ die Aldimine mit Salicylaldehyd und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gewonnen werden. Mit Benzaldehyd entstand unmittelbar ein Umlagerungsprodukt, über das ebenso wie über die Isomerisierungsreaktionen der anderen Aldimine dieser Gruppe nachstehend²⁾ berichtet wird.

Als Vergleichssubstanzen zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit der doppelten Aldimine von 1.2-Diamino-cycloalkanen wurden ferner die *N.N'*-Dibenzyliden-Verbindung des *trans*-1.2-Diamino-cyclopentans¹⁰⁾ und die Aldimine aus *trans*-1.2-Diamino-cyclohexan¹¹⁾ mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Protonenresonanzspektren wurden mit dem „Varian A 60-Spektrometer“ bei 60 MHz aufgenommen (Tetra-methylsilan als innerer Standard).

trans-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-diäthylester (IV): *trans*-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2) (III)⁵⁾ wurde durch azeotrope Veresterung mit Methylenchlorid als Wasserschlepper und mit *p*-Toluolsulfonsäure in IV übergeführt: Sdp.₁₂ 109—110° (Lit.¹²⁾: Sdp.₁₇ 117°).

trans-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-dihydrazid (V): 50 g IV, 60 ccm Hydrazinhydrat und 20 ccm Methanol wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Umkristallisieren aus Äthanol: 37.5 g (42.5%) des Dihydrazids vom Schmp. 228°.

C₅H₁₀N₄O₂ (158.2) Ber. C 37.97 H 6.37 N 35.43 Gef. C 38.23 H 6.36 N 35.34

trans-1.2-Bis-[benzyloxycarbonylamino]-cyclopropan (VI): Zu einer Suspension von 37 g V in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren und Kühlen 28 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Dann überschichtete man mit 250 ccm Äther und tropfte bei Temperaturen zwischen 0 und -1 5° eine konzentrierte wäbr. Lösung von 31 g Natriumnitrit zu. Nach Abtrennen der Ätherschicht und zweimaliger Extraktion der wäbr. Phase mit Äther wurde die vereinigte ätherische Lösung über wasserfr. Natriumsulfat kurz getrocknet. Zu der filtrierten Lösung gab man dann 300 ccm wasserfr. Benzol und 30 ccm Benzylalkohol und erhitzte nach Abdestillieren des Äthers die benzolische Lösung bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung unter Rückfluß (2—3 Stdn.). Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. kristallisierte VI, das aus

¹⁰⁾ A. C. COPE, L. L. ESTES, J. R. EMERY und A. C. HAVEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1199 [1951].

¹¹⁾ Vgl. L. BAUER und C. N. V. NAMBURG, J. org. Chemistry **26**, 1106 [1961].

¹²⁾ K. B. WIBERG, R. K. BARNES und J. ALBIN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4994 [1957].

Äthanol umkristallisiert werden konnte: Schmp. 150°; Ausb. 15 g (19%). Die Analyse ist trotz häufigen Umkristallisierens der Substanz nicht völlig befriedigend, obwohl im Protonenresonanz-Spektrum der Verbindung (Abbild. 1 a) keine Verunreinigung festzustellen ist.

$C_{19}H_{20}N_2O_4$ (340.4) Ber. C 67.04 H 5.92 N 8.23 Gef. C 67.46 H 5.77 N 8.10

trans-1.2-Diamino-cyclopropan (VII): Eine Suspension von 10 g VI und 50 mg Pd (auf $BaSO_4$) in 100 ccm Methanol und 50 ccm 5 n HCl wurde in einer Schüttelente 48 Stdn. bei Normaldruck hydriert. Die Hydrierung kam nach etwa 40-proz. Umsatz zum Stillstand, da das gebildete Toluol mit dem ungelösten VI eine zweite Phase bildete, die den Katalysator einschloß. Von diesem Rückstand, aus dem sich VI (das erneut eingesetzt werden kann) zurückgewinnen ließ, wurde abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Dann nahm man den Rückstand in wenig Wasser auf, filtrierte und brachte erneut i. Vak. zur Trockne. Zur Entfernung letzter Reste von VI wurde diese Operation nochmals wiederholt. Man erhielt so 1.5 g (37%) VII-Dihydrochlorid als farbloses, sehr hygroskopisches Pulver. Zur Umwandlung in die freie Base wurden 1.4 g (10 mMol) davon in 50 ccm Äther unter Schütteln mit 10 ccm gesätt. Kalilauge versetzt. Man extrahierte die wäßr. Schicht 10 mal mit je 50 ccm Äther und trocknete die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat. Diese VII-Lösung wurde nach Filtration unmittelbar zur Darstellung der folgenden Schiffischen Basen benutzt. Da die Ausbeute an den kristallisierten Aldaminen von VII maximal 50% (bez. auf eingesetztes Dihydrochlorid) betrug, ist anzunehmen, daß die Überführung des freigesetzten Diamins in die ätherische Lösung wegen seiner guten Wasserlöslichkeit nicht vollständig gelang. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen konnten die optimalen Bedingungen für die Darstellung von VII noch nicht ausführlicher ausgearbeitet werden.

Doppelte Aldimine (VIII) des trans-1.2-Diamino-cyclopropan (VII): Die nach den obigen Angaben aus 1.4 g (10 mMol) VII-Dihydrochlorid bereitete ätherische Lösung des freien Diamins wurde mit 20 mMol des betreffenden Aldehyds versetzt. Abdampfen des Äthers und Umkristallisation aus Methanol oder Äthanol ergab die in Tab. 1 mit Schmelzpunkten, Analysenwerten und Ausbeuten angegebenen Aldimine.

Kondensationsprodukt aus VII und Acetylaceton: Die wie oben aus 1.4 g (10 mMol) VII-Dihydrochlorid bereitete ätherische Lösung von VII wurde mit 2 g (20 mMol) Acetylaceton versetzt. Nach Abdampfen des Äthers und Umkristallisation aus Cyclohexan/Benzol: 1.2 g (51%), Schmp. 172°. Das Schmelzen und Rekrystallisieren läßt sich mehrmals ohne Schmelzpunktsänderung wiederholen; die Substanz ist unzersetzt und ohne Valenzisomerisierung bei 150°/1 Torr sublimierbar.

$C_{13}H_{20}N_2O_2$ (236.3) Ber. C 66.07 H 8.53 N 11.86 Gef. C 66.15 H 8.62 N 11.96

Kondensationsprodukt aus VII und Acetessigester: Die Darstellung analog der obigen Vorschrift ergab nach Umkristallisation aus Cyclohexan 0.5 g (20%) vom Schmp. 163°.

$C_{15}H_{24}N_2O_4$ (296.4) Ber. C 60.79 H 8.16 N 9.45 Gef. C 60.99 H 8.25 N 9.45

3.3-Diphenyl-trans-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-dihydrazid (IX): 62 g (0.2 Mol) 3.3-Diphenyl-trans-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-dimethylester⁸⁾, erhalten ausgehend von Diphenyldiazomethan¹³⁾ und Maleinsäure-dimethylester, wurden mit 110 g Hydrazinhydrat 45 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei nach etwa 20 Min. die Abscheidung von Kristallen begann.

¹³⁾ Benzophenonhydrazon läßt sich außer durch Quecksilberoxyd auch durch Bleidioxyd in guter Ausbeute (70%) zu Diphenyldiazomethan oxydieren; auf 10 g Benzophenonhydrazon werden 15 g PbO_2 eingesetzt.

Nach dem Erkalten setzte man 50 ccm Methanol zu und saugte ab: 53 g (85%) Rohprodukt vom Schmp. 300°, das unmittelbar weiterverarbeitet wurde. Zur Analyse wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert und anschließend mit Methanol gewaschen: Schmp. 312°.

$C_{17}H_{18}N_4O_2$ (310.4) Ber. C 65.79 H 5.85 N 18.05 Gef. C 65.99 H 5.95 N 18.24

trans-1.2-Bis-[benzyloxycarbonylamino]-3.3-diphenyl-cyclopropan (X): Eine Lösung von 20 g (65 mMol) *IX* in einer Mischung von 40 ccm konz. Salzsäure, 50 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser wurde nach Filtration mit 300 ccm Äther überschichtet. Dann tropfte man unter Kühlung (Innentemperatur $< +5^\circ$) eine konz. wäbr. Lösung von 13 g (190 mMol) Natriumnitrit zu. Nach Abtrennen der Ätherschicht und zweimaliger Extraktion der wäbr. Phase wurden die vereinigten ätherischen Lösungen über wasserfr. Natriumsulfat getrocknet und mit 150 ccm getrocknetem Toluol sowie 15 ccm Benzylalkohol versetzt. Man destillierte den Äther bei 60° ab und erhitzte anschließend 80 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Die beim Einengen der Lösung erhaltene kristalline Substanz wurde aus Methanol umkristallisiert: 6.3 g (31%), Schmp. 184°.

$C_{31}H_{28}N_2O_4$ (492.6) Ber. C 75.59 H 5.73 N 5.69 Gef. C 76.04 H 5.81 N 5.76

trans-1.2-Diamino-3.3-diphenyl-cyclopropan: Eine Suspension von 4 g *X* in 100 ccm Methanol, 15 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser wurde mit 100 mg Pd (auf Bariumsulfat) in einer Schüttelente 48 Stdn. hydriert. Man trennte dann vom Ungelösten, aus dem sich *X* zurückgewinnen läßt, ab und dampfte das Filtrat zur Trockne. Man löste den Rückstand erneut in Wasser und dampfte die Lösung nach Filtration wieder ein: 0.3 g des Dihydrochlorids vom Schmp. 170° (Zers.). Aus 0.2 g (0.67 mMol) dieser Verbindung wurde mit 5 ccm konz. Kalilauge das Diamin freigesetzt und mit Äther extrahiert; die getrocknete ätherische Lösung diente unmittelbar zur Darstellung der folgenden Aldimine.

1.2-trans-Bis-benzylidenamino-3.3-diphenyl-cyclopropan (XIa): Eine ätherische Lösung des *trans-1.2-Diamino-3.3-diphenyl-cyclopropan*s, nach obigen Angaben aus 0.1 g (0.33 mMol) des Dihydrochlorids erhalten, versetzte man mit 0.15 g (0.7 mMol) Benzaldehyd und 3 ccm Methanol. Bei 80° wurde bis auf 3 ccm eingeengt, wobei sich farblose Kristalle vom Schmp. 162° ausschieden: Ausb. 74 mg (55%). Die Verbindung ließ sich unzersetzt bei 170°/10⁻⁴ Torr destillieren; nach erneuter Kristallisation aus Methanol: Schmp. 164°.

$C_{29}H_{24}N_2$ (400.5) Ber. C 86.96 H 6.04 N 7.00 Gef. C 86.69 H 5.92 N 7.02

1.2-trans-Bis-salicylidenamino-3.3-diphenyl-cyclopropan (XIb): Zu der aus 0.2 g (0.67 mMol) des Dihydrochlorids bereiteten ätherischen Lösung des *trans-1.2-Diamino-3.3-diphenyl-cyclopropan*s wurden 0.17 g (1.4 mMol) Salicylaldehyd in 3 ccm Methanol gegeben. Durch Abdampfen der Lösungsmittel wurden 145 mg (49%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 250° (aus Methanol) erhalten, die bei 225°/10⁻⁴ Torr unzersetzt und rückstandslos sublimierten.

$C_{29}H_{24}N_2O_2$ (432.5) Ber. C 80.53 H 5.59 N 6.48 Gef. C 80.45 H 5.48 N 6.49

1.2-Bis-benzylidenamino-3-phenyl-cyclopropan (XIVa): Das aus Zimtsäure-äthylester und Diazoessigester erhaltene Gemisch stereoisomerer 3-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester wurde ohne Trennung der Isomeren mit Hydrazinhydrat umgesetzt, indem 31 g (120 mMol) Ester-Gemisch innerhalb einer Stde. in 15 g (300 mMol) siedendes Hydrazinhydrat eingetropft wurden. Nach 2stdg. Kochen wurde der viskose Rückstand mit 100 ccm Aceton versetzt, wobei die *N.N'*-Diisopropyliden-Verbindung *XII* des Dihydrazids kristallisierte. Aus Dimethylformamid: 25 g (67%), Schmp. 244°.

$C_{17}H_{22}N_4O_2$ (314.4) Ber. C 64.94 H 7.05 N 17.82 Gef. C 65.20 H 6.86 N 17.89

6 g (19 mMol) *XII* wurden in einer Mischung von 8 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser gelöst. Nach Überschichten mit 250 ccm Äther wurde unter Kühlung auf 0 bis +5° eine Lösung von 3.5 g (50 mMol) *Natriumnitrit* zugetropft. Die abgetrennte wäßr. Schicht wurde 2 mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen trocknete man über wasserfr. Natriumsulfat und versetzte mit 4 g (40 mMol) *Benzylalkohol* und 100 ccm wasserfr. Benzol. Nach Abdestillieren des Äthers wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eindampfen der Lösung i. Vak. fielen farblose Kristalle aus, aus Äthanol 4.5 g (56%) *XIII* vom Schmp. 132°.

Eine Suspension von 2.6 g *XIII* in 10 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 100 ccm Methanol wurde mit 50 mg Pd (auf Bariumsulfat) bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Eindampfen der filtrierten Lösung ergab 0.3 g fast farbloses *Diamin-dihydrochlorid*, das durch dreimaliges Aufnehmen in Wasser, Filtrieren und Eindampfen gereinigt wurde. Zur Freisetzung des *Diamins* wurde mit 50 ccm Äther übergossen und portionsweise mit 10 ccm konz. Kalilauge unter Schütteln versetzt.

Zu der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung fügte man 0.25 g (2.4 mMol) *Benzaldehyd* und destillierte dann den Äther ab. Der Rückstand lieferte aus Äthanol 50 mg (11%, bez. auf das *Diamin-dihydrochlorid*) *XIVa* vom Schmp. 126–127°.

$C_{23}H_{20}N_2$ (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 85.06 H 6.27 N 8.64

Wurde nach dem Abdampfen des Äthers für längere Zeit auf 80–90° erwärmt, so erhielt man bei einem analogen Ansatz unmittelbar das in der nachstehenden Arbeit²⁾ beschriebene Valenzisomerisierungsprodukt.

1.2-Bis-salicylidenamino-3-phenyl-cyclopropan (XIVb): Zu der nach der vorstehenden Vorschrift erhaltenen ätherischen Lösung des *1.2-Diamino-3-phenyl-cyclopropans* gab man 0.3 g (2.5 mMol) *Salicylaldehyd*, destillierte dann den Äther bei 80–90° Badtemperatur ab und wusch den verbleibenden kristallinen Rückstand mit Methanol: 80 mg (15%), Schmp. 136–138°, 2 mal aus Methanol umkrist.: gelbliche Nadeln vom Schmp. 140–141°.

$C_{23}H_{20}N_2O_2$ (356.4) Ber. C 77.50 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.73 H 5.76 N 7.94

cis-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-diäthylester (XV): 79 g *cis-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-anhydrid*⁵⁾ wurden am Wasserabscheidegerät mit 100 ccm Äthanol und 200 ccm Methylchlorid als Wasserschlepper in Gegenwart von 5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 98 g (96%) *XV* vom Sdp.₁₂ 125° übergeführt. Das Produkt war gaschromatographisch rein und enthielt keine nachweisbaren Mengen des *trans*-Diesters, wie der gaschromatographische Vergleich mit einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Diester ergab.

cis-Cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-dihydrazid (XVI) stellten wir aus 95 g *XV* analog der Synthese der *trans*-Verbindung V her; aus Äthanol: 51 g (65%); Schmp. 196°.

$C_5H_{10}N_4O_2$ (158.2) Ber. C 37.97 H 6.37 N 35.43 Gef. C 38.20 H 6.32 N 35.50

N-Benzyliden-aminocyclopropan: 1.4 g (25 mMol) *Cyclopropylamin*, 2.7 g (25 mMol) *Benzaldehyd* und 50 ccm Benzol wurden im Wasserabscheidegerät 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Benzols gingen bei der fraktionierten Destillation bei 110°/12 Torr 1.1 g (30%) *N-Benzyliden-aminocyclopropan* als farblose Flüssigkeit über. Zur Analyse wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

$C_{10}H_{11}N$ (145.2) Ber. C 82.72 H 7.64 N 9.65 Gef. C 83.04 H 7.78 N 10.02

*Doppelte Aldimine von cis- und trans-1.2-Diamino-cyclobutan*⁶⁾, *trans-1.2-Diamino-cyclopentan*¹⁰⁾ und *trans-1.2-Diamino-cyclohexan*¹¹⁾ wurden nach der für die entsprechenden Derivate des *trans-1.2-Diamino-cyclopropans* angegebenen Methode hergestellt. Schmelzpunkte, Analysendaten und Ausbeuten sind für diese Verbindungen in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Doppelte Aldimine von 1.2-Diamino-cycloalkanen

	Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ausb. (% d. Th.)
			C	H	N	
<i>trans</i> -1.2-Bis-benzyliden- amino-cyclobutan	56°	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ (262.3)	Ber. 82.40 Gef. 82.18	6.92 6.90	10.68 10.62	56
<i>trans</i> -1.2-Bis-salicyliden- amino-cyclobutan	101°	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (294.3)	Ber. 73.45 Gef. 73.71	6.16 6.11	9.52 9.58	82
<i>trans</i> -1.2-Bis-[<i>p</i> -dimethyl- amino-benzylidenamino]- cyclobutan	116—117°	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ (348.5)	Ber. 75.82 Gef. 75.74	8.10 8.15	16.08 16.21	23
<i>cis</i> -1.2-Bis-salicyliden- amino-cyclobutan	106—107°	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (294.3)	Ber. 73.45 Gef. 73.53	6.16 6.34	9.52 9.72	41
<i>cis</i> -1.2-Bis-[<i>p</i> -dimethyl- amino-benzylidenamino]- cyclobutan	160°	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ (348.5)	Ber. 75.82 Gef. 76.11	8.10 8.04	16.08 16.00	37
<i>trans</i> -1.2-Bis-benzyliden- amino-cyclopentan	79°	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ (276.4)	Ber. 82.57 Gef. 82.64	7.29 7.48	10.14 10.31	43.5
<i>trans</i> -1.2-Bis-benzyliden- amino-cyclohexan	137°	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ (290.4)	Ber. 82.72 Gef. 82.99	7.64 7.66	9.65 9.50	71
<i>trans</i> -1.2-Bis-salicyliden- amino-cyclohexan	119°	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ (322.4)	Ber. 74.51 Gef. 74.80	6.88 6.95	8.69 8.48	87

[22b/65]