

Karl Heinz Büchel, Alexius Kiskéri Bocz¹⁾ und Friedhelm Korte

Acyl-lacton-Umlagerung, XXXV²⁾

Die protonkatalysierte Umlagerung von Anhydro-dilactamen zu Diazaspiranen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 16. Juli 1965)

2'-Oxo-2.3'-diazabicycloalkylidene werden durch Einwirkung von Hydroxonium-Ionen ($pK < 2$) zu Diaza-spiroalkanen umgelagert. Die Umlagerungsfähigkeit der Anhydro-dilactame wird in Abhängigkeit von der Ringgröße untersucht und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Die von Fittig und Ström³⁾ gefundene Umsetzung von Dibutolacton zu Oxeton (Dioxaspiran) kann als Variante der Acyl-lacton-Umlagerung angesehen werden⁴⁾. Anhydro-dilactame vom Typ der 2'-Oxo-2.3'-diazabicyclopentylidene **1** — im folgenden kurz Dilactame genannt — können als cyclische Enamin-Derivate von α -Acyl-lactamen aufgefaßt werden und sollten somit einer Acyl-lacton-Umlagerung zugänglich sein.

Die Synthese der Dilactame **1** erfolgt in zwei Stufen. Aus γ -Butyrolacton werden durch Reaktion mit primären Aminen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck die entsprechenden 1-substituierten Pyrrolidone dargestellt⁵⁻⁷⁾. Diese werden durch Behandlung mit anorganischen Säurechloriden und anschließende Hydrolyse in **1a-h** übergeführt^{8,9)}. Wir fanden, daß die Dilactame **1** bei der Einwirkung von starken Protonsäuren in wäßr. Medium bei erhöhter Temperatur eine Art Acyl-lactam-Umlagerung eingehen. Infolge protonkatalysierter Hydrolyse öffnet sich der Pyrrolidonring, und die als mögliches Zwischenprodukt auftretende α,β -ungesättigte

1) A. Kiskéri Bocz, Auszug aus der Dissertat., Univ. Bonn 1965.

2) XXXIV. Mitteil.: K. H. Büchel, H. Röchling und F. Korte, Liebigs Ann. Chem. **685**, 10 (1965).

3) R. Fittig und K. T. Ström, Liebigs Ann. Chem. **267**, 194 (1892).

4) F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. **71**, 717 (1959); Neuere Methoden der präp. organ. Chemie, Band III, S. 152, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1961.

5) L. W. Jones und F. B. Root, J. Amer. chem. Soc. **48**, 181 (1926); L. W. Jones und J. P. Mason, ebenda **49**, 2528 (1927).

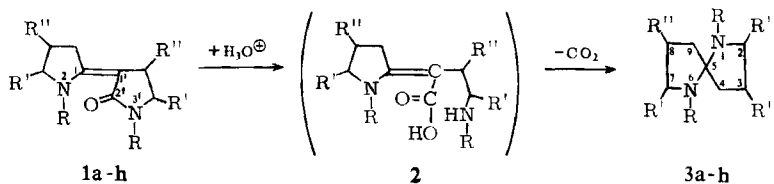
6) A. W. Scott und W. O. Kears, J. org. Chemistry **5**, 598 (1940).

7) W. Reppel und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 158–224 (1955).

8) Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erf. M. Seefelder), Dtsch. Bundes-Pat. 1 089 760 (1958), C. **1961**, 5620–5621.

9) H. Eillingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. **72**, 841 (1960).

Carbonsäure **2** wird bei der herrschenden Reaktionstemperatur decarboxyliert. Es entstehen als Endprodukte 1.6-Diaza-spiro[4.4]nonane (**3b–h**), ferner das Hydrochlorid von **3a**.



R	R'	R''	R	R'	R''
a	H	H	e	C ₆ H ₁₇	H
b	CH ₃	H	f	C ₆ H ₅	H
c	C ₃ H ₇	H	g	C ₆ H ₅ -CH ₂	H
d	C ₆ H ₁₃	H	h	CH ₃	CH ₃

Der Reaktionsverlauf und die Konstitution der entstandenen Spirane wurde durch die CO₂-Entwicklung, Analyse (und Analyse der Dipikrate), IR- und UV-Spektren bewiesen.

Die 1.6-Dialkyl-1.6-diaza-spiro[4.4]nonane sind farblose, fast geruchlose Flüssigkeiten. Sie sind leicht oxydabel (bereits durch Luftsauerstoff). Die niederen Alkyl-Homologen bilden gut kristallisierbare, gelbe Dipikrate. **3f** und **3g** bilden farblose Kristalle. 1.6-Diaza-spiro[4.4]nonan (**3a**) ist leichtflüchtig, sein Dihydrochlorid stellt eine farblose, kristalline Masse dar.

Einfluß der Säurestärke bei der Umlagerungsreaktion

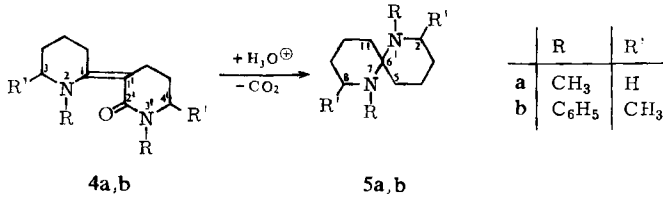
In starken Protonsäuren geht die Umlagerung bei erhöhter Temperatur (110–120°) praktisch vollständig vor sich. Die Konzentration der Hydroxonium-Ionen darf allerdings einen gewissen Grenzwert nicht unterschreiten.

Am besten eignen sich als Protonen-Donatoren die wäßrigen Lösungen der starken Mineralsäuren, vor allem Halogenwasserstoffsäuren (außer HJ!). Die in den meisten Fällen verwendete konzentrierte, wäßrige Salzsäure lieferte gute Ergebnisse.

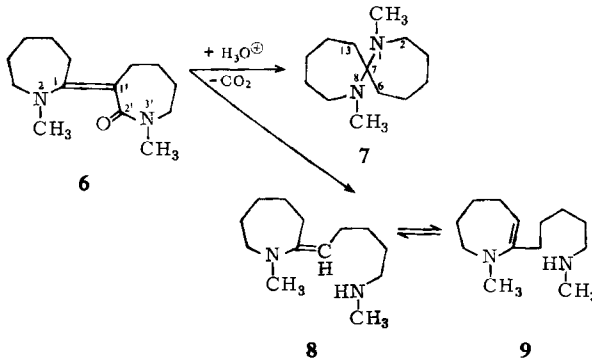
Man nimmt mindestens einen dreifachen Säureüberschuß und erhitzt unter Rückfluß etwa 20 Stdn. zum Sieden. Mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure und 40-proz. Schwefelsäure erzielten wir ebenfalls befriedigende Resultate. Mittelstarke Säuren, etwa Phosphorsäure, haben bei der präparativen Ausführung der Methode geringere Bedeutung. Schwache Säuren, wie etwa verdünnte Essigsäure, greifen die 2'-Oxo-2.3'-diaza-bicycloalkylidene auch in der Siedehitze und bei längerer Einwirkungszeit nicht mehr an.

Umlagerungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Ringgröße der Dilactame

Die Umlagerung der entsprechenden Sechs- und Siebenring-Dilactame **4** und **6** führte zu den Spiroverbindungen **5** und **7**. Der Konstitutionsbeweis wurde auch in diesen Fällen durch Analyse, IR- und UV-Spektren erbracht.



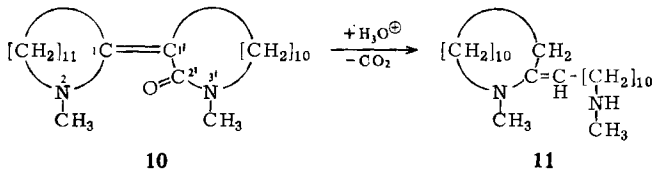
Während die Umlagerungsreaktion bei **4** unter denselben Bedingungen wie bei den Fünfringverbindungen eindeutig verläuft, entstehen bei der Umlagerung von **6** bereits Nebenprodukte. Neben dem Spiran **7** kann ein ungesättigtes Nebenprodukt mit offener Seitenkette (**8**) (IR-Banden: $\nu_{\text{N-H}}$ 3290; $\nu_{\text{C=C}}$ 1630; $\nu_{\text{C-H(C=C-H)}}$ 3020; $\delta_{\text{C-H}}$ 840; $\delta_{\text{C-H}}$ 980/cm) nachgewiesen und chromatographisch abgetrennt werden. **8** steht wahrscheinlich im Gleichgewicht mit **9**.



Die Ursache für das Auftreten von **8** ist neben anderen Faktoren in der geringeren Bildungswahrscheinlichkeit des Siebenringes zu sehen. **7** ist das erste Beispiel für ein nach dem Schema der Acyl-lacton-Umlagerung entstandenes Siebenringssystem.

Aus dem Dilactam **10** versuchten wir ein Diaza-spiropentacosan zu gewinnen. Laurinlactam¹⁰⁾ wurde *N*-methyliert und mittels POCl₃ und darauffolgender Hydrolyse homokondensiert. Das so erhaltene Dilactam **10** wurde in der üblichen Weise mit überschüssiger, konz. Salzsäure 26 Std. erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch war eine destillierbare viskose Flüssigkeit isolierbar, die beim Abkühlen zu einer hellgelben kristallinen Masse erstarrte. In diesem Substanzgemisch war neben dem Ausgangsprodukt IR-spektroskopisch ein Aza-cyclotridecan mit ungesättigter Seitenkette (**11**) nachweisbar.

Die Bildung eines makrocyclischen Spirans war nicht sicher nachzuweisen.

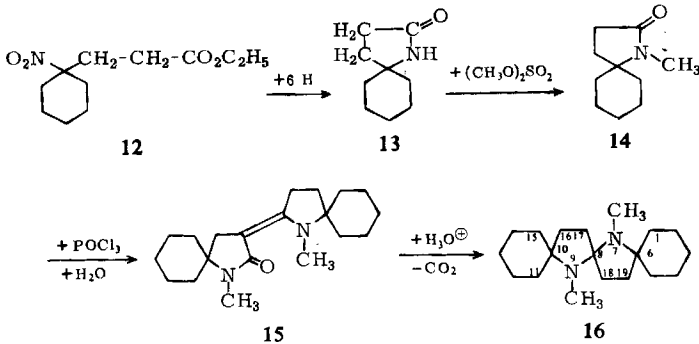


¹⁰⁾ Der Firma *Chemische Werke Hüls AG*, Marl, danken wir für die Überlassung von Laurinlactam.

Synthese komplizierterer Spirane

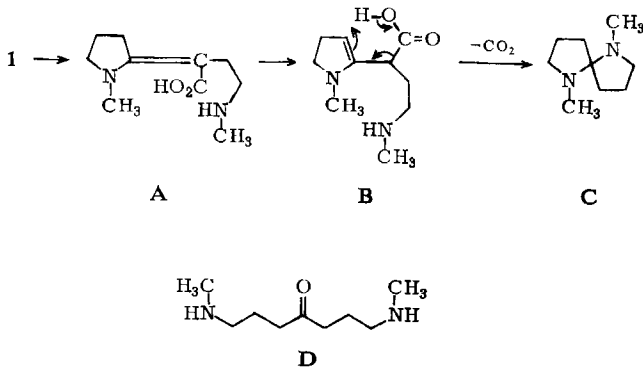
Wir versuchten, die Umlagerungsreaktion auf strukturell komplizierter gebaute 2'-Oxo-2,3'-diazabicycloalkylidene zu übertragen, um einerseits die Abhängigkeit von diesem Substituenteneinfluß zu studieren, andererseits kompliziertere Diazaspirane mit mehreren Spirobindungen im Molekül zu synthetisieren.

β -[1-Nitro-cyclohexyl]-propionsäure-äthylester (**12**) wird reduktiv cyclisiert zu **13** und dieses in das 1-Methyl-Derivat **14** übergeführt. Aus **14** erhält man durch Umsetzung mit POCl_3 und anschließende Hydrolyse **15**, das durch Erhitzen mit überschüssiger, konz. Salzsäure in die Trispiro-Verbindung **16** umgelagert werden konnte. Die Konstitution **16** wird gestützt durch die Analyse, das UV- und IR-Spektrum (Fehlen der $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionen, $\nu_{\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(\text{spiro})}$ 1335/ cm^{-1}).



Zum Reaktionsmechanismus der Diazaspiranbildung

Durch protonenkatalysierte Hydrolyse des Pyrrolidonringes in **1** bildet sich als Zwischenstufe eine α,β -ungesättigte Carbonsäure **A**. (In den Formeln ist die Protonierung der N-Atome nicht berücksichtigt). **A** könnte nach weiterer Hydrolyse der Enamingrouppierung und Decarboxylierung ein Diaminoketon **D** liefern^{8,11}). Für diese Reaktionsfolge ließ sich jedoch kein experimenteller Nachweis erbringen, da vor allem



¹¹) G. Nawrath, Angew. Chem. 72, 1002 (1960).

im Falle der Umlagerung von **6** kein Diaminoketon, sondern neben dem Spiran **7** ein Enamin nachgewiesen wurde. Die Decarboxylierung sollte daher aus der Zwischenstufe **A** erfolgen. Für die Decarboxylierung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren ist das intermediäre Auftreten einer cyclischen Zwischenstufe nach Wandern der Doppelbindung in β,γ -Stellung wahrscheinlich gemacht worden¹²⁾. Daraus folgt die Übergangsform **B**, die sich zum Spiran **C** stabilisiert oder jedoch auch, wie im Falle der Umlagerung von **6**, zur Ausbildung einer ungesättigten Seitenkette führt.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman-Spektrophotometer DK-1 (und DK-2), die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 221 gemessen. Die Siedepunkte und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Allgemeine Vorschrift (A. V. 1) für die Darstellung der 2'-Oxo-2.3'-diazabicycloalkylidene

Die Kondensation der *cyclischen Lactame* wird am besten in absol. Monochlorbenzol mit Hilfe von POCl_3 vorgenommen⁸⁾. In diese Lösung tropft man langsam in geringem Überschuß das POCl_3 ein und erhitzt das Gemisch 1–2 Stdn. unter Rückfluß (120–130°). Man läßt erkalten und zersetzt etwa mit der gleichen Menge Wasser.

Nach beendeter Hydrolyse entstehen in der Regel zwei Schichten, die voneinander getrennt einzeln mit starker Alkalilauge versetzt werden. Die organische Phase wird nach dem Alkalisieren vom wäßr. Anteil getrennt und über Na_2SO_4 oder K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Trocknen entfernt man das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation (12 Torr). In einigen Fällen enthält die organische Phase die Hauptmenge des Kondensationsproduktes, die dann durch wiederholte Destillation des zurückbleibenden Restes rein gewonnen werden kann.

Die stark alkalische wäßr. Phase extrahiert man mehrmals mit Chloroform oder Methylenchlorid, trocknet die Extrakte, destilliert das Lösungsmittel ab und rektifiziert den zurückbleibenden Teil i. Vak.

Allgemeine Vorschrift (A. V. 2) für die protonkatalysierte Umlagerung der 2'-Oxo-2.3'-diazabicycloalkylidene

Das 2'-Oxo-2.3'-diazabicycloalkyliden wird in kleinen Anteilen unter Kühlung in der 3- bis 6fachen Menge wäßr. Säure, in der Regel konz. Salzsäure, gelöst. Man erhitzt dann die saure Lösung längere Zeit (etwa 20–25 Stdn.) unter Rückfluß zum Sieden (Badtemp. 170 bis 200°). Vorteilhaft ist es, nach etwa 12 Stdn. erneut Säure zuzugeben ($\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ der anfangs angewandten Menge). Man läßt erkalten und alkalisiert das Reaktionsgemisch mit starker Alkalilauge. Aus der stark alkalischen Lösung scheidet sich das Umlagerungsprodukt in vielen Fällen als Öl oder als amorphe Masse aus. Die entstandenen Verbindungen werden mit Chloroform oder mit Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet.

Einige der entstandenen Diaza-spiroalkane sind in der alkalischen Lösung gut löslich. In solchen Fällen wird kontinuierlich extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Feste Substanzen werden aus geeigneten Lösungsmitteln mehrmals umkristallisiert. Die Reaktion verläuft in vielen Fällen fast quantitativ; jedoch können Konzentrationsverhältnisse bedingen, daß die Reaktion nach einer gewissen Zeit zum Stillstand kommt.

¹²⁾ R. T. Arnold, O. C. Elmer und R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4359 (1950).

*1-Propyl-pyrrolidon-(2)*¹³⁾: Man beläßt 129 g (1.5 Mol) frisch dest. γ -Butyrolacton und 120 g (2.0 Mol) *n*-Propylamin 5 Stdn. bei 240° im Autoklav. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch (gelblich-braune Flüssigkeit) bei 12 Torr destilliert. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{10–12} 94–96°. Ausb. 188 g (99%).

UV: λ_{\max} = 204 m μ (log ϵ = 3.7).

IR: ν_{CO} = 1685/cm.

C₇H₁₃NO (127.2) Ber. C 66.10 H 10.30 N 11.01 Gef. C 66.43 H 10.15 N 10.93

1-n-Hexyl-pyrrolidon-(2): 86 g (1.0 Mol) γ -Butyrolacton (frisch dest.) und 151 g (1.5 Mol) *n*-Hexylamin werden in einem Autoklav bei 250° 6 Stdn. zur Reaktion gebracht, wobei der Druck auf 30–31 at steigt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch (leichtbewegliche Flüssigkeit) bei 12 Torr destilliert. Das *1-Hexyl-pyrrolidon-(2)* destilliert bei 114–120°/10 Torr als farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit. Ausb. 168.5 g (99%). Sdp._{0.1} 55–57°.

UV: λ_{\max} = 208 m μ (log ϵ = 3.8).

IR: ν_{CO} = 1690/cm.

C₁₀H₁₉NO (169.3) Ber. C 70.96 H 11.32 N 8.28 Gef. C 70.71 H 11.50 N 8.13

1-n-Octyl-pyrrolidon-(2): Man läßt 86 g (1.0 Mol) γ -Butyrolacton (frisch dest.) und 195 g (1.5 Mol) *n*-Octylamin (frisch dest., Sdp._{10–11} 64°) bei 250° in einem Autoklav 4½ Stdn. reagieren. (Der Druck steigt zum Schluß auf 22 at). Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch (bewegliche Flüssigkeit) bei 12 Torr destilliert (Badtemp. bis 160°), der Rückstand wiederholt i. Vak. rektifiziert. Farblose Flüssigkeit von wachsartigem Geruch. Sdp._{0.1} 86–88°. Ausb. 195.7 g (99%).

UV: λ_{\max} = 207 m μ (log ϵ = 3.7).

IR: ν_{CO} = 1690/cm.

C₁₂H₂₃NO (197.3) Ber. C 73.04 H 11.75 N 7.10 Gef. C 73.40 H 11.52 N 7.30

Bei der Vak.-Dest. wurde ein Nebenprodukt isoliert (1.1 g). Hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 125–130°, die bald zu einer gelben, kristallinen Masse erstarrt. IR: ν_{CO} = 1690/cm.

1-Phenyl-pyrrolidon-(2)^{14,15)}: 400 g (4.6 Mol) γ -Butyrolacton werden mit 420 g (4.5 Mol) Anilin (frisch dest.) in einem Rührautoklav 10 Stdn. bei 200° gehalten. Das Reaktionsgemisch (dunkle Flüssigkeit) erstarrt nach längerer Zeit zu einer kristallinen Masse. Aus Wasser farblose, lange Nadeln, aus Ligroin (80–110°) farblose, lange Nadeln, aus Äthanol Nadeln. Schmp. 69–70° (Lit.: 70–71.5°). Ausb. 581.5 g (80%).

1-Benzyl-pyrrolidon-(2): 258.3 g (3.0 Mol) γ -Butyrolacton (frisch dest.) beläßt man mit 353.6 g (3.3 Mol) Benzylamin 6 Stdn. bei 260° in einem Rührautoklav (der Druck steigt auf etwa 16 at). Das Reaktionsgemisch (dunkle Flüssigkeit) wird bei 12 Torr vom Wasser und unverändertem Ausgangsmaterial befreit, der Rest (eine dunkle, durchsichtige Flüssigkeit) wird i. Vak. destilliert. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 90–110° (Sdp._{0.05–0.1} 87–100°). Ausb. 515 g (98%). Sdp._{10–11} 160–170°.

UV: λ_{\max} = 217 m μ (log ϵ = 4.3).

IR: ν_{CO} = 1670/cm.

C₁₁H₁₃NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 Gef. C 74.72 H 7.45

¹³⁾ I. c. 7), S. 202.

¹⁴⁾ B. D. Astill und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 77, 4079 (1955).

¹⁵⁾ W. L. Meyer und W. R. Vaughan, J. org. Chemistry 22, 1554 (1957).

2'-Oxo-2.3'-diazabicyclopentyliden („Dibutolactam“)¹⁶ (**1a**): 42.5 g (0.5 Mol) Pyrrolidon-(2) (frisch dest.) werden in 150 ccm wasserfreiem Monochlorbenzol mit 78 g (0.5 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbliche Flüssigkeit, die bald zu einer hellgelben, kristallinen Masse erstarrt. Sdp._{0,1} 85–95°. Schmp. 54°. Ausb. 22 g (58 %).

IR: $\nu_{CO} = 1710$; $\nu_{C=C} = 1620$ /cm.

$C_8H_{12}N_2O$ (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. (C 60.87) H 7.70 N 17.93

2'-Oxo-2.3'-dimethyl-2.3'-diazabicyclopentyliden („N,N'-Dimethyl-dibutolactam“)⁸ (**1b**): 250 g (2.5 Mol) 1-Methyl-pyrrolidon-(2) in 850 ccm absol. Monochlorbenzol werden mit 385 g (2.5 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 umgesetzt. Farblose Flüssigkeit (nach der Dest.), die beim Abkühlen zu einer farblosen, kristallinen Masse erstarrt. Bei längerem Belassen an der Luft färben sich die hygroskop. Kristalle zuerst grün, dann dunkel. Sdp._{0,1} 128–130°. Schmp. 50°. Ausb. 199.3 g (88 %).

UV: $\lambda_{max} = 218, 295-297$ m μ (log $\epsilon = 4.0, 4.6$).

IR: $\nu_{CO} = 1655$; $\nu_{C=C} = 1600$ /cm.

UV-Spektrum des Hydrochlorides: $\lambda_{max} = 204$ m μ (log $\epsilon = 4.1$).

$C_{10}H_{16}N_2O$ (180.2) Ber. C 66.63 H 8.95 N 15.54 Gef. C 65.75 H 8.88 N 15.28

2'-Oxo-2.3'-dipropyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1c**): 153 g (1.2 Mol) 1-Propyl-pyrrolidon-(2) in 300 ccm absol. Monochlorbenzol werden mit 185 g (1.2 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 umgesetzt. Hellgelbe Flüssigkeit, fast geruchlos. Sdp._{0,1} 126–128°, Sdp._{0,05} 112–115°. Ausb. 132.1 g (93 %).

UV: $\lambda_{max} = 217-219, 294-296$ m μ (log $\epsilon = 3.7, 4.5$).

IR: $\nu_{CO} = 1665$; $\nu_{C=C} = 1605$ /cm.

$C_{14}H_{24}N_2O$ (236.3) Ber. C 71.14 H 10.24 N 11.85 Gef. C 71.13 H 9.97 N 11.46

2'-Oxo-2.3'-dihexyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1d**): 160 g (0.95 Mol) 1-Hexyl-pyrrolidon-(2) in 300 ccm absol. Monochlorbenzol setzt man mit 150 g (0.95 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 um. Hellgelbe, fast geruchlose (etwas viskose) Flüssigkeit. Sdp._{0,1} 155–160°. Ausb. 98.8 g (65 %).

UV: $\lambda_{max} = 204, 298$ m μ (log $\epsilon = 4.1, 4.6$).

IR: $\nu_{CO} = 1665$; $\nu_{C=C} = 1610$ /cm.

$C_{20}H_{36}N_2O$ (320.5) Ber. C 74.95 H 11.32 N 8.74 Gef. C 74.64 H 11.00 N 8.87

2'-Oxo-2.3'-dioctyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1e**): 185 g (0.93 Mol) 1-Octyl-pyrrolidon-(2) in 300 ccm absol. Monochlorbenzol werden mit 144 g (0.93 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 zur Reaktion gebracht. Orangerote Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem Geruch. Sdp._{0,1} 175–180°. Ausb. 147.4 g (83 %).

UV: $\lambda_{max} = 205, 298$ m μ (log $\epsilon = 3.95, 4.5$).

IR: $\nu_{CO} = 1665$; $\nu_{C=C} = 1610$ /cm.

$C_{24}H_{44}N_2O$ (376.6) Ber. C 76.54 H 11.78 N 7.44 Gef. C 76.52 H 11.66 N 7.61

2'-Oxo-2.3'-diphenyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1f**): 322 g (2.0 Mol) 1-Phenyl-pyrrolidon-(2) in 700 ccm absol. Monochlorbenzol werden bei 30–40° mit 308 g (2.0 Mol) $POCl_3$ tropfenweise versetzt. Man verfährt dann nach A. V. 1. Aus Ligroin (110–140°) farblose, lange Nadeln. Schmp. 129°. Ausb. 223.7 g (74 %).

UV: $\lambda_{max} = 205-208, 262-264, 328-330$ m μ (log $\epsilon = 4.3, 4.0, 4.7$).

IR: $\nu_{CO} = 1670$; $\nu_{C=C} = 1615$ /cm.

¹⁶) A. Ch. J. Opfermann, Bergisch Gladbach, Dtsch. Bundes-Pat. 937 955, 19. 1. 1956, C. 1954, 3565; Österr. Pat. 176 554 (Prior. 28. 2. 1951), C. 1956, 13260.

2'-Oxo-2.3'-dibenzyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1g**): Man löst 526 g (~3 Mol) *1-Benzylpyrrolidon-(2)* in 400 ccm absol. Monochlorbenzol und läßt unter Feuchtigkeitsausschluß und bei intensivem Rühren 510 g (3.3 Mol) $POCl_3$ langsam eintropfen. Man verfährt dann nach A. V. 1. Aus Essigester (3mal) oder aus Petroläther (60–95°) farblose Kristalle. Schmp. 74–75°. Ausb. 380 g (76%).

UV: $\lambda_{max} = 216, 297 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.4, 4.7$).

IR: $\nu_{CO} = 1640$; $\nu_{C=C} = 1580/\text{cm}$.

$C_{22}H_{24}N_2O$ (332.4) Ber. C 79.48 H 7.28 N 8.43 Gef. (C 75.51) H 7.82 N 8.98

2'-Oxo-2.4.3'.5'-tetramethyl-2.3'-diazabicyclopentyliden (**1h**): 113 g (1.0 Mol) *1.4-Dimethylpyrrolidon-(2)* in 380 ccm absol. Monochlorbenzol werden bei 30–40° mit 154 g (1.0 Mol) $POCl_3$ nach A. V. 1 umgesetzt. Farblose Flüssigkeit. Sdp._{0.01} 98°. Ausb. 65%.

UV: $\lambda_{max} = 294, 218 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.4, 3.7$).

IR: $\nu_{CO} = 1655$; $\nu_{C=C} = 1600/\text{cm}$.

$C_{12}H_{20}N_2O$ (208.3) Ber. N 13.45 Gef. N 13.62

1.6-Dimethyl-1.6-diazaspiro[4.4]nonan (**3b**): 90 g (0.5 Mol) **1b** werden mit 270 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß 27 Stdn. erhitzt (Badtemp. 170–180°). Aus dem Reaktionsgemisch erhält man nach A. V. 2 eine farblose, aminartig riechende Flüssigkeit. Sdp.₁₂ 75–78°. Ausb. 46.0 g (60%).

UV: $\lambda_{max} = 204–206 \text{ m}\mu$. (Die Substanz färbt sich nach einiger Zeit orangerot bis dunkelbraun; das UV-Spektrum zeigt dann zusätzlich noch ein Maximum bei $\lambda_{max} = 312 \text{ m}\mu$.)

IR: $\nu_{as, CH_3}, \nu_{as, -CH_2-} = 2960$; $\nu_{s, C-H} = 2770$; $\delta_{-CH_2-} = 1445$; $\delta_{s, CH_3} = 1350$; $\nu_{-CH_2-N-C} \text{ (spiro)} = 1310$; $\nu_{C-N} = 1240, 1060$; $\nu_{-C-C} = 1185/\text{cm}$.

$C_9H_{18}N_2$ (154.2) Ber. C 70.07 H 11.76 N 18.16 Gef. C 69.69 H 11.54 N 17.90

Dipikrat: Die in wenig Methanol gelöste Substanz wird mit gesätt. Äthanol. Pikrinsäure-Lösung im Überschuß versetzt. Das ausgeschiedene zitronengelbe *Dipikrat* bildet aus 95-proz. Äthanol (3mal) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_9H_{20}N_2$] $2 C_6H_2N_3O_7$ (612.5) Ber. C 41.18 H 3.95 N 18.30 Gef. C 41.01 H 4.10 N 18.26

Dihydrochlorid: Man löst die *Base* in wenig Äthanol und leitet bei Eiskühlung Chlorwasserstoff durch. Das Äthanol wird i. Vak. abdestilliert (Salz in Äthanol gut löslich!). Farblose, kristalline, hygroskopische Masse vom Schmp. 155–160°.

1.3.6.8-Tetramethyl-1.6-diazaspiro[4.4]nonan (**3h**): 39 g **1h** werden mit 150 ccm konz. Salzsäure 32 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine farblose Flüssigkeit (Öl). Sdp.₁₀ 80–83°. Ausb. 51 g (90%).

IR: $\nu_{-CH_2-N-C} \text{ (spiro)} = 1310/\text{cm}$.

$C_{11}H_{22}N_2$ (182.3) Ber. C 72.47 H 12.16 N 15.37 Gef. C 72.43 H 11.96 N 15.38

1.6-Dipropyl-1.6-diazaspiro[4.4]nonan (**3c**): 71 g (0.3 Mol) **1c** werden mit 200 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 55–60°. Ausb. 47.6 g (75%).

UV: $\lambda_{max} = 207–209 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$).

IR: $\nu_{-CH_2-N-C} \text{ (spiro)} = 1310$; $\nu_{-C-C} = 1170/\text{cm}$.

$C_{13}H_{26}N_2$ (210.3) Ber. C 74.22 H 12.46 N 13.32 Gef. C 74.14 H 12.69 N 13.70

Dipikrat: Aus 70-proz. Äthanol (4mal): zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 148.5°.

UV: $\lambda_{max} = 212–214, 354 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 5.3, 5.3$).

$C_{13}H_{28}N_2$] $2 C_6H_2N_3O_7$ (668.6) Ber. C 44.91 H 4.82 N 16.76 Gef. C 45.10 H 4.88 N 16.69

1.6-Dihexyl-1.6-diaza-spiro[4.4]nonan (3d): 70 g (0.22 Mol) **1d** werden mit 200 ccm konz. Salzsäure 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 180–200°). Nach A. V. 2 resultiert eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0,1} 93–101°. Ausb. 35.7 g (55%).

UV: $\lambda_{\max} = 207-210 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.0$).

IR: $\nu_{\text{-CH}_2\text{-N-C (spiro)}} = 1310/\text{cm}$.

C₁₉H₃₈N₂ (294.5) Ber. C 77.48 H 13.01 N 9.51 Gef. C 77.37 H 12.58 N 9.54

1.6-Dioctyl-1.6-diaza-spiro[4.4]nonan (3e): 18 g (0.05 Mol) **1e** werden mit 120 ccm konz. Salzsäure etwa 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine blaßgelbe, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0,1} 145°. Ausb. 8.9 g (53%).

UV: $\lambda_{\max} = 204-206 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$).

IR: $\nu_{\text{-CH}_2\text{-N-C (spiro)}} = 1300/\text{cm}$.

C₂₃H₄₆N₂ (350.6) Ber. C 78.79 H 13.22 N 7.99 Gef. C 78.67 H 13.27 N 7.63

1.6-Diphenyl-1.6-diaza-spiro[4.4]nonan (3f): 61 g (0.2 Mol) **1f** werden mit 200 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß 26 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsgemisch liefert nach A. V. 2 eine braune, kristalline Masse. Aus Ligroin (110–140°) (3 mal) kommen farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°. Ausb. 51 g (91%).

UV: $\lambda_{\max} = 290-295, 250, 204-208 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.1, 4.8, 4.7$).

IR: Phenyl: 3035, 3020, 1590, 1490; 740, 680; $\nu_{\text{C-N}} = 1285/\text{cm}$.

C₁₉H₂₂N₂ (278.4) Ber. C 81.97 H 7.97 N 10.06 Gef. C 81.04 H 7.92 N 10.17

UV (in CHCl₃): $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.7$).

Dipikrat: Die Substanz wird in Äthanol (+ wenig Essigester) in der Siedehitze gelöst und das Pikrat heiß (50–60°) mit äthanol. Pikrinsäure-Lösung gefällt: zitronengelbe, feine Nadeln. Aus 95-proz. Äthanol (3 mal) kommen goldgelb-glänzende Nadeln vom Schmp. 159–160°.

C₁₉H₂₄N₂] 2 C₆H₂N₃O₇ (736.6) Ber. C 50.55 H 3.83 N 15.21 Gef. C 50.45 H 3.94 N 14.59

1.6-Dibenzyl-1.6-diaza-spiro[4.4]nonan (3g): 111 g (0.3 Mol) **1g** werden in 400 ccm konz. Salzsäure (in kleinen Anteilen!) gelöst und 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 180 bis 200°). Man erhält nach A. V. 2 eine gelbbraune, kristalline Masse (Rohausb. 93.6 g). Aus Methanol (oder Äthanol) (2 mal) farblose Kristalle vom Schmp. 67°. Ausb. 74.3 g (73%).

UV: $\lambda_{\max} = 219 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.0$).

IR: $\nu_{\text{-CH}_2\text{-N-C (spiro)}} = 1310/\text{cm}$.

C₂₁H₂₆N₂ (306.4) Ber. C 82.31 H 8.55 N 9.14 Gef. C 81.85 H 8.76 N 9.36

Dipikrat: Die Base wird in heißem Äthanol gelöst und mit äthanol. Pikrinsäure versetzt. Das gelbe bis orangegelbe Rohpikrat fällt zuerst ölig an, wird aber nach kurzer Zeit bei Raumtemp. fest. Aus 75-proz. Äthanol (4 mal) zitronengelbe, feine Nadeln vom Schmp. 111°. C₂₁H₂₈N₂] 2 C₆H₂N₃O₇ (764.6) Ber. C 51.83 H 4.22 N 14.66 Gef. C 52.07 H 4.40 (N 15.41)

1.6-Diaza-spiro[4.4]nonan (3a): 10 g (0.07 Mol) **1a** löst man in 100 ccm konz. Salzsäure (in kleineren Anteilen) und erhitzt die Lösung unter Rückfluß 21 Stdn. Das Reaktionsgemisch (eine gelbe, klare Lösung) wird in zwei Teile geteilt: Die erste Hälfte wird bei Eiskühlung mit starker Natronlauge alkalisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ sowie Abdestillieren des Lösungsmittels (12 Torr/Badtemp. 30°) bleibt kein Rückstand zurück (Substanz zu flüchtig).

Die zweite Hälfte des Reaktionsgemisches (sauer) wird destilliert (12 Torr/Badtemp. 30–65°). Nach dem Abdestillieren der wäßr. Säure hinterbleibt eine bräunliche, viskose

Masse, die beim Erkalten zu einer kristallinen Masse erstarrt (Schmelzbereich 90–97°). Im Vak. gelang es, das *Hydrochlorid* zu sublimieren (0.1 Torr/200°). Das Sublimat stellt eine farblose, kristalline und hygroskopische Masse dar.

$C_7H_{16}N_2 \cdot 2 Cl$ (199.1) Ber. C 42.22 H 8.10 N 14.07
Gef. C 41.02, 43.68 H 7.83, 7.96 N 12.23, 13.12

*1-Methyl-pyridon-(2)*¹⁷⁾: Aus 435 g (5.5 Mol) *Pyridin* (über KOH getrocknet und frisch dest.) wurden nach l. c.¹⁷⁾ 445.2 g (74%) *1-Methyl-pyridon-(2)* gewonnen. Hellgelbe Flüssigkeit (nach einiger Zeit orangefarben bis violett). Sdp._{10–11} 115–120°.

IR: $\nu_{CO} = 1655/cm$.

1-Methyl-piperidon-(2): 440 g (4.0 Mol) *1-Methyl-pyridon-(2)* werden in 700 ccm 99-proz. Äthanol nach Zugabe von 50 g Raney-Nickel in einem 2-l-Rührautoklav 4 Stdn. hydriert (50° und 150 at Wasserstoffdruck). Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand (orange-rote Flüssigkeit) wird i. Vak. rektifiziert. Farblose und geruchlose Flüssigkeit. Sdp.₁₂ 90–97°. Ausb. 427.2 g (96%).

UV: $\lambda_{max} = 204 m\mu$ ($\log \epsilon = 3.86$).

IR: $\nu_{CO} = 1635/cm$.

2'-Oxo-2.3'-dimethyl-2.3'-diazabicyclohexyliden (4a): 113 g (1.0 Mol) *1-Methyl-piperidon-(2)* in 350 ccm wasserfreiem Monochlorbenzol werden tropfenweise mit 155 g (1.0 Mol) $POCl_3$ versetzt. Nach A. V. 1 erhält man eine hellgelbe (etwas viskose) und geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 120–130°. Ausb. 55.3 g (53%).

UV: $\lambda_{max} = 204, 310–315 m\mu$ ($\log \epsilon = 3.9, 4.5$).

UV (DK 2): $\lambda_{max} = 217–218, 315 m\mu$ ($\log \epsilon = 3.8, 3.1$).

IR: $\nu_{CO} = 1635/cm$.

$C_{12}H_{20}N_2O$ (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45 Gef. (C 68.19) H 9.68 N 12.80

6-Methyl-1-phenyl-piperidon-(2) (1-Phenyl- δ -caprolactam): Man läßt ein Gemisch von 38 g (0.33 Mol) δ -Caprolacton und 31 g (0.33 Mol) frisch dest. Anilin in einem Rührautoklav bei 300° 24 Stdn. lang reagieren (der Druck steigt dabei auf 10–11 at). Aus dem Reaktionsgemisch (dunkle Flüssigkeit) wird nach Redestillation i. Vak. (10 und 0.1 Torr) eine hellgelbe (grünlich fluoreszierende) Flüssigkeit isoliert. Sdp._{0.1} 97–98°. Ausb. 37.6 g (60%).

UV: $\lambda_{max} = 204, 235 m\mu$ ($\log \epsilon = 4.2, 3.8$).

IR: $\nu_{CO} = 1650/cm$.

$C_{12}H_{15}NO$ (189.2) Ber. C 76.15 H 7.99 N 7.40 Gef. C 76.14 H 7.88 N 7.60

2'-Oxo-3.4'-dimethyl-2.3'-diphenyl-2.3'-diazabicyclohexyliden (4b): 48.8 g (0.26 Mol) *6-Methyl-1-phenyl-piperidon-(2)* in 200 ccm absol. Monochlorbenzol werden mit 51 g (0.3 Mol) $POCl_3$ tropfenweise versetzt. Nach A. V. 1 erhält man nach der Vakuumdest. eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die bald zu einer mikrokristallinen Masse erstarrt. Sdp._{0.05} 173–176°. Ausb. 44 g (97%).

UV: $\lambda_{max} = 300, 208–210 m\mu$ ($\log \epsilon = 4.6, 4.5$).

IR: $\nu_{CO} = 1610/cm$.

$C_{24}H_{28}N_2O$ (360.5) Ber. C 79.96 H 7.83 N 7.77 Gef. (C 80.76) H 7.71 N 7.83

¹⁷⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 419 (1950).

1.7-Dimethyl-1.7-diaza-spiro[5.5]undecan (5a): 51 g (0.25 Mol) **4a** werden mit 150 ccm konz. Salzsäure 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch. Sdp.₁₀₋₁₂ 110–114°. Ausb. 33 g (74%).

IR: $\nu_{\text{C}-\text{H}_2-\text{N}-\text{C}} = 1315$; $\nu_{\text{C}-\text{N}} = 1205/\text{cm}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (182.3) Ber. C 72.47 H 12.16 N 15.37 Gef. C 72.63 H 11.79 N 15.53

Dipikrat: Aus 90-proz. Äthanol (8mal) kommen zitronengelbe, feine Nadeln vom Schmp. 150°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (640.5) Ber. C 43.13 H 4.41 N 17.49 Gef. C 43.43 H 4.63 N 17.61

2.8-Dimethyl-1.7-diphenyl-1.7-diaza-spiro[5.5]undecan (5b): 14.6 g (0.04 Mol) **4b** werden mit 105 ccm konz. Salzsäure 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 180–200°). Die A. V. 2 ergibt eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer glasigen Masse (mikrokristallin) erstarrt. Sdp._{0.1} 140–145°. Ausb. 6.5 g (48%).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 208, 228 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.4, 3.9$).

IR: Phenyl 1585, 1485, 1395, 1320, 1295, 1250/cm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (334.5) Ber. C 82.58 H 9.04 Gef. (C 80.86) (H 7.62)

*N-Methyl- ϵ -caprolactam*¹⁸⁾: 283 g (2.5 Mol) ϵ -Caprolactam in 830 ccm absol. Benzol werden mit 420 g (3.3 Mol) Dimethylsulfat methyliert¹⁸⁾. Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₂ 96–102°, Sdp.₁₀₋₁₁ 88–93°. Ausb. 214 g (67%).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.85$).

2'-Oxo-2.3'-dimethyl-2.3'-diaza-bicycloheptyliden (6): 50 g (0.39 Mol) *N-Methyl-caprolactam* in 200 ccm wasserfreiem Monochlorbenzol werden mit 68 g (0.4 Mol) POCl_3 tropfenweise versetzt. A. V. I liefert nach Zugabe von 50 g Dimethylanilin und 1 stdg. Erwärmen auf 50–70° nach Redestillation i. Vak. eine hellgelbe, fast geruchlose (etwas viskose) Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 110–120°.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 206-208, 300 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.4, 3.7$). Mit DK 2 gemessen: $\lambda_{\text{max}} = 212, 300$ bis $303 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.4, 3.7$).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1660$ (1650); $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630$ (breit); $\delta_s, \text{CH}_3 = 1380/\text{cm}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (236.3) Ber. C 71.14 H 10.24 N 11.85 Gef. C 71.05 H 10.15 N 11.87

1.8-Dimethyl-1.8-diaza-spiro[6.6]tridecan (7) (neben **8** und **9**): 14.7 g (0.06 Mol) **6** werden mit 100 ccm konz. Salzsäure 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man erhält nach A. V. 2 eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 78–80°. Ausb. 7.4 g (57%).

IR (Gemisch): 2930, 2855, 1630, 1445, 1395, 1330/cm. Nach chromatographischer Trennung für **7**: 2920, 2850, 1450, 1375/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (210.3) Ber. C 74.22 H 12.46 N 13.32 Gef. C 72.65 H 12.19 N 12.50

Die Substanz ließ sich dünnschichtchromatographisch trennen. In Methanol/Methylenchlorid (1:2) als bewegliche Phase, auf Kieselgel-Schicht, wurde eine Komponente abgetrennt, deren IR-Spektrum (s. o.) keine $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Frequenzen mehr aufwies. Die andere Komponente erwies sich auf Grund des IR-Spektrums ($\nu_{\text{NH}} = 3290$; $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 3020$; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630/\text{cm}$) als das Enamin **8** (oder **9**). Die getrennten Komponenten wurden durch Anfärben mit Dragendorff-Reagens sichtbar gemacht. Das letztere bereiteten wir wie folgt^{19,20)}: Zu

¹⁸⁾ R. E. Benson und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2115 (1948); vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XI/2, S. 569, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

¹⁹⁾ J. H. Hais und K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, Bd. I, S. 758, Gustav Fischer Verlag, Jena 1958.

²⁰⁾ F. Korte und J. Vogel, J. Chromatogr. [Amsterdam] **9**, 381–385 (1962).

einer Lösung von 850 mg Wismutnitrat in 50 ccm 20-proz. Essigsäure gibt man 8 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser. Man verdünnt einen Teil dieser Stammlösung im Verhältnis 1:2:10 mit Essigsäure (2) und Wasser (10). Die Farbreaktion der Stickstoffbasen ist rot bis orangebraun (gelber Untergrund).

N-Methyl-laurinlactam: 100 g (0.05 Mol) *Laurinlactam* werden durch Erwärmen und Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß in 200 ccm absol. Monochlorbenzol gelöst. Zu der heißen Lösung (80–100°) gibt man tropfenweise 115 g (0.9 Mol) *Dimethylsulfat* (Feuchtigkeitsausschluß, Rückfluß, intensives Rühren!). Man erhitzt dann noch etwa 6 Stdn. bei intensivem Rühren auf 90–100°. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit 50-proz. K_2CO_3 -Lösung unter intensivem Rühren alkalisiert. Die organische Phase (obere Schicht) wird abgetrennt und über K_2CO_3 getrocknet, das Lösungsmittel (Chlorbenzol) bei 12 Torr/Badtemp. 60° abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe, klare Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer blaßgelben, kristallinen Masse (Roh-Schmp. 60–65°; Schmp. des Laurinlactams 152°). Durch wiederholte Fraktionierung i. Vak. erhält man eine farblose und geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 90–100°. Ausb. 28.3 g.

UV: $\lambda_{\max} = 210 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.82$).

IR: $\nu_{CO} = 1645$; $\delta_s, CH_3 = 1360$ (1355)/cm.

$C_{13}H_{25}NO$ (211.3) Ber. C 73.88 H 11.92 N 6.63 Gef. C 72.87 H 11.91 N 7.07

2'-Oxo-2,3'-dimethyl-2,3'-diazabicyclo[tridecyliden] (10): In die Lösung von 25 g (0.12 Mol) *N-Methyl-laurinlactam* in 70 ccm absol. Monochlorbenzol werden unter Feuchtigkeitsausschluß und intensivem Rühren 20 g (0.14 Mol) $POCl_3$ tropfenweise eingetragen. Die zuerst farblose Lösung wird allmählich gelb. Nach 30 Min. Rühren setzt man 18 g (0.15 Mol) *Dimethylanilin* tropfenweise zu. Anschließend wird 1 Stde. gelinde erwärmt (80°), wobei das Reaktionsgemisch allmählich orangerot wird. Man erhält nach A. V. 1 eine orangefarbene, viskose Masse (bei 0.1 Torr bis 250° Badtemp. nicht destillierbar). Ausb. 20 g.

UV: $\lambda_{\max} = 207-210, 303 \text{ m}\mu$.

IR: $\nu_{CO} = 1620$, $\nu_{C=C} = 1595$ /cm.

$C_{26}H_{48}N_2O$ (404.7) Ber. N 6.92 Gef. N 7.07

Umlagerungsversuche mit 10: 17 g (0.04 Mol) 10 werden mit 120 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß 26 Stdn. erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer gelben, durchsichtigen Masse erstarrt (Gemisch von 10 und 11). Sdp._{0.2} 185°.

UV: $\lambda_{\max} = 204-208, 294 \text{ m}\mu$.

IR (in $CHCl_3$): 1650, 1620, 1575, 1500, 1450, 1340/cm.

β -[1-Nitro-cyclohexyl]-propionsäure-äthylester^{21,22} (12): Zu einer Mischung von 100 g Äthanol, 10 g K_2CO_3 und 129 g Nitrocyclohexan (1.0 Mol) werden unter Rühren 200 g (2.0 Mol) Acrylsäure-äthylester getropft. Man erhält nach l. c.²¹) eine hellgrüne, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 104–108°. Ausb. 207.8 g (91%).

IR: $\nu_{CO, \text{ Ester}} = 1745$; $\nu_{as, NO_2} = 1545$; $\delta_{-CH_2-NO_2} = 1385$; $\nu_s, NO_2 = 1355$ /cm.

$C_{11}H_{19}NO_4$ (229.3) Ber. N 6.11 Gef. N 6.39

1-Aza-spiro[4.5]decanon-(2)²³ (13): 200 g (0.87 Mol) 12 in 250 ccm 99-proz. Äthanol werden unter Zusatz von 10–15 g alkoholfuchtem Raney-Nickel bei 40–50°/100 at Was-

²¹) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. H. Hopff, O. von Schickh, G. Wiest), Dtsch. Bundespat. 851 342 (1952), C. A. 52, 10168 d (1958).

²²) R. K. Hill, J. org. Chemistry 22, 830 (1957).

²³) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. O. von Schickh), Dtsch. Bundespat. 861 845, C. 1953, 2806.

serstoffdruck in einem Rührautoklav (1 l) reduziert. Aufarbeitung nach l. c.²³⁾ ergibt aus Petroläther (60–95°) farblose, lange Nadeln vom Schmp. 132.5°. Ausb. 121.8 g (91 %).

UV: $\lambda_{\max} = 207-208 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.8$).

IR: $\nu_{\text{N-H}} = 3205$; $\nu_{\text{CO (Lactam)}} = 1685$; $\nu_{\text{C=N}} = 1650$; $\nu_{\text{C-OH}} = 1155/\text{cm}$.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 71.17 H 10.08 N 9.13

1-Methyl-1-aza-spiro[4.5]decanon-(2) (**14**): In die siedende benzolische Lösung (200 ccm absol. Benzol) von 46 g (0.3 Mol) **13** werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 65 g (0.5 Mol) *Dimethylsulfat* langsam eingetropft. Man erhitzt dann noch 12–14 Stdn. unter Rückfluß und alkalisiert das Reaktionsgemisch unter Rühren mit 50-proz. wäßr. K_2CO_3 -Lösung. Die sich bildenden zwei Schichten werden getrennt. Die organische Phase (obere Schicht) wird über K_2CO_3 getrocknet, das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 67–71°. Ausb. 36.2 g (72 %).

UV: $\lambda_{\max} = 207-208 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1680$; $\delta_{\text{s, CH}_3} = 1395/\text{cm}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ (167.2) Ber. N 8.38 Gef. N 8.41

Dilactam 15 (mit H statt CH₃): 15 g (0.1 Mol) **13** werden in 80 ccm absol. Monochlorbenzol durch intensives Rühren suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 15 g (0.1 Mol) POCl_3 versetzt. Nach A. V. 1 erhält man eine hellgelbe, kristalline Masse. Aus 99-proz. Äthanol farblose, feine Nadeln und Prismen. Schmp. 114–115°. Ausb. 9.2 g (65 %).

UV: $\lambda_{\max} = 223-224 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.2$).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1730$; $\nu_{\text{C=C}} = 1630/\text{cm}$ (in Par.).

IR (in KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1700$; $\nu_{\text{C=C}} = 1620$; ($\nu_{\text{C-OH}} = 1160/\text{cm}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (288.4) Ber. C 74.95 H 9.79 N 9.71

Gef. C 74.14, 75.04 H 9.74, 10.25 N 9.53, 9.66

Dilactam 15: In die Lösung von 33 g (0.2 Mol) **14** in 50 ccm absol. Monochlorbenzol werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 31 g (0.2 Mol) POCl_3 eingetropft. Weiter verfährt man nach A. V. 1. Hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer mikrokristallinen Masse erstarrt. Sdp._{0.1} 175°. Ausb. 9.9 g (32 %).

UV: $\lambda_{\max} = 219, 297-298 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.8, 4.5$).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1640$; $\nu_{\text{C=C}} = 1585$; $\delta_{\text{s, CH}_3} = 1370/\text{cm}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (316.5) Ber. C 75.90 H 10.19 N 8.85 Gef. C 75.01 H 10.15 N 8.54

7.9-Dimethyl-7.9-diaza-trispiro[5.1.1.5.2.2]nonadecan (**16**): 4.2 g (13 mMol) **15** werden mit 40 ccm konz. Salzsäure 25 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach A. V. 2 erhält man eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit. Sdp._{0.1} 116–120°. Ausb. an **16**: 1.8 g (47 %). Im Nachlauf von **16** läßt sich IR-spektroskopisch ein Enamin nachweisen; zwischen 170 und 175° geht unveränderte Ausgangssubstanz über (orange gelbe, kristalline Masse).

UV: $\lambda_{\max} = 238-240 \text{ m}\mu$ (in CHCl_3) ($\log \epsilon = 3.6$); $\lambda_{\max} = 218-219 \text{ m}\mu$ (in CH_3OH) ($\log \epsilon = 3.6$).

IR: Keine C=C- und C=O-Absorptionen; $\nu_{\text{C-H}} = 2940, 2860, 2785$; $\delta_{\text{CH}_2} = 1455$; $\nu_{\text{CH}_2-\text{N}-\text{C (spiro)}} = 1335/\text{cm}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (290.5) Ber. C 78.56 H 11.80 N 9.64 Gef. C 77.76 H 11.59 N 10.56