

*Alexius Kiskéri Bocz*

## Synthese von 2.3'-Diaza-bis-cycloalkylen und -bis-cycloalkylidenen<sup>1)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 18. Dezember 1965)

2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkylidene (**2**, **5**) werden katalytisch zu 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkylen (**3**, **6**) hydriert, die mit Lithiumalanat 2.3'-Diaza-bis-cycloalkyle (**4**, **7**) liefern. Naszierender Wasserstoff reduziert die 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkylidene zu 2.3'-Diaza-bis-cycloalkylen; mittels Lithiumalanat-Reduktion gelangt man in die 2.3'-Diaza-bis-cycloalkyliden-Reihe (**1**, **8**). Eine sterische Hinderung bei der Lithiumalanat-Reduktion wird beschrieben.

### 2.3'-Diaza-bis-cycloalkyle **3**, **4**, **6** und **7**

Oxo-diaza-bis-cycloalkylidene, vornehmlich 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cyclopentylidene (**2**) und -hexylidene (**5**), lassen sich in flüssiger Phase durch katalytisch angeregten Wasserstoff relativ leicht zur Verbindungsreihe der 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkyle (2'-Oxo-bipyrrolidinylen-(2.3') (**3**) und 2'-Oxo-bipiperidyle-(2.3') (**6**)) hydrieren. Diese Verbindungen stellen  $\alpha$ -Pyrrolidinyl- bzw.  $\alpha$ -Piperidyl- $\gamma$  (und  $-\delta$ )-lactame dar. **3** und **6** sind so präparativ einfach zugänglich.

Die Hydrierung mit Platin(IV)-oxid bei Raumtemperatur und geringem Wasserstoff-Überdruck verläuft sowohl in wäßr. Salzsäure und Essigsäure als auch in neutralem Medium (alkoholische Lösung) praktisch quantitativ. Raney-Nickel als Katalysator erfordert etwa 50° und 100–150 atü Wasserstoffdruck.

Die Variierung der *N*-Substituenten hat keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Dies gilt in der **2**-Reihe für Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- und Aryl-Substituenten. Aus **2a**–**g** erhält man die Oxo-diaza-bis-cyclopentyle **3a**–**g**.

Aus der Reihe **5** wurde die 2.3'-Dimethyl-Verbindung **5a** in die Dihydroverbindung **6a** übergeführt.

Die Darstellung von **3** und **6** aus **2** und **5** gelingt auch durch naszierenden Wasserstoff; z. B. bekommt man bei der Clemmensen-Reduktion unter milderer Bedingungen aus 2'-Oxo-2.3'-dihexyl-2.3'-diaza-bis-cyclopentyliden (**2c**) überwiegend das 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkyl **3c**.

Die Verbindungen **3** und **6** sind gegenüber Säuren und Alkalien relativ stabil. Sie absorbieren im UV-Licht zwischen 200 und 220  $m\mu$ .

Die Reaktivität der Carbonylfunktion ist, verglichen mit der der einkernigen Analoga, geringer. **3a** reagiert z. B. nicht mit Grignard-Verbindungen.

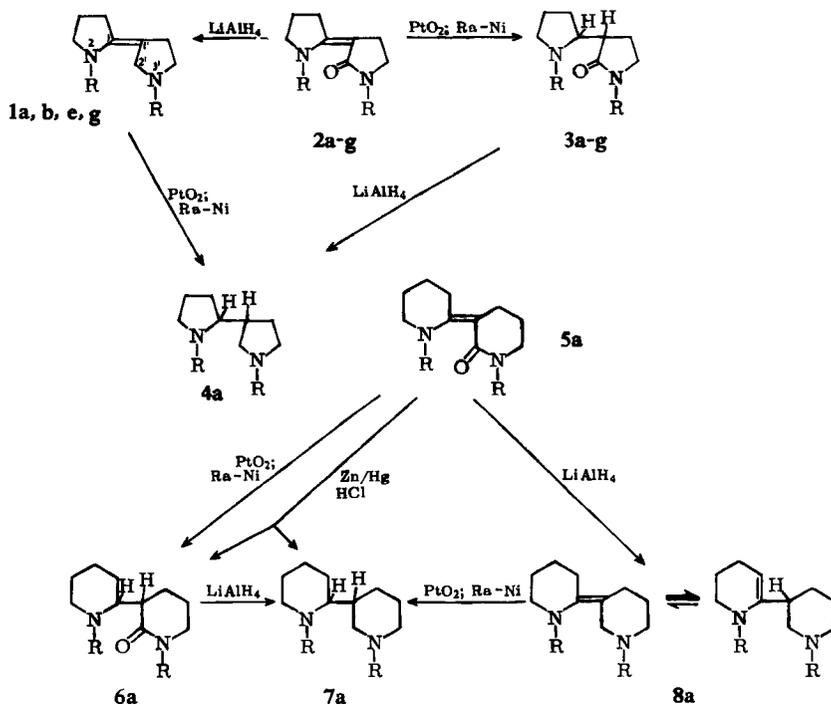
Durch Lithiumalanat kann die Carbonylfunktion von **3** und **6** reduziert werden. Man erhält 2.3'-Diaza-bis-cycloalkyle (z. B. zu 83% das Bipyrrolidinyl-(2.3') **4a** und

<sup>1)</sup> *A. Kiskéri Bocz*, Dissertat., Univ. Bonn 1965 (Teil).

zu 91% das Bipiperidyl-(2.3') **7a**). Die Konstitutionen werden durch Analyse, Analyse der Dipikrate und IR-Spektren bewiesen. **4a** und **7a** wurden auch durch Umlagerung von  $\alpha$ -Hydroxymethylen-lactamen dargestellt<sup>2)</sup>. Der eindeutige Reaktionsverlauf ist bemerkenswert, weil hier die durch Galinovsky und Weiser<sup>3)</sup> an ähnlichen, einfacheren Lactamen beobachtete Reaktionsvariante nicht auftritt. Eine Ringöffnung konnte nicht beobachtet werden.

Bei der energischen Clemmensen-Reduktion von 2'-Oxo-2.3'-dimethyl-2.3'-diazabicyclohexylen (**5a**) wurden zwei verschiedene Verbindungen isoliert. Die niedriger siedende Substanz konnte als **7a** identifiziert werden, die höher siedende erwies sich mit **6a** identisch (IR- und UV-Spektren sowie Analyse).

Der Angriff des naszierenden Wasserstoffes auf das konjugierte Doppelbindungssystem in **5** geht wahrscheinlich in zwei Stufen vor sich; zuerst wird die C=C-Doppelbindung hydriert, erst dann wird die Carbonylgruppe der reduktiven Wirkung zugänglich. Für diese Annahme spricht auch die erwähnte Clemmensen-Reduktion von **2c** zu **3c**.



- |  |   |
|--|---|
| <b>a:</b> R = CH <sub>3</sub>                  | <b>e:</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> |
| <b>b:</b> R = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | <b>f:</b> R = n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>              |
| <b>c:</b> R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | <b>g:</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 |
| <b>d:</b> R = n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> |   |

2) K. H. Büchel und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2465 (1962).

3) F. Galinovsky und R. Weiser, Experientia [Basel] **6**, 377 (1950).

## 2.3'-Diaza-bis-cycloalkylidene 1 und 8

Die selektive Reduktion der Verbindungen **2** und **5** mit Lithiumalanat ermöglichte die Synthese der Verbindungsklasse der 2.3'-Diaza-bis-cycloalkylidene (**1** und **8**). So liefert **2a** das leicht oxydierbare 2.3'-Dimethyl-2.3'-diaza-bis-cyclopentyliden (**1a**), wie durch Analyse, UV-, IR- und NMR-Spektren bewiesen wurde. 2.3'-Alkyl-, -Aralkyl- oder -Aryl-Substitution beeinflusst den Ablauf der Reaktion nicht, denn es konnten auch die 2.3'-Dipropyl- (**1b**), 2.3'-Dibenzyl- (**1e**) und die 2.3'-Diphenyl-Verbindungen (**1g**) erhalten werden.

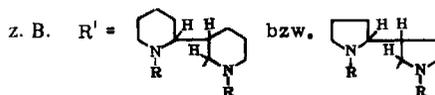
Die IR-Frequenz  $\nu_{C=C}$  der Verbindungen **1** liegt einheitlich bei  $1690 \pm 5/\text{cm}$ .

Die Reduktionen verliefen (in Äther oder THF) eindeutig. Bei der Übertragung der Reaktion auf ähnliche sechsgliedrige Systeme trat jedoch eine Anomalie auf. 2'-Oxo-2.3'-dimethyl-2.3'-diaza-bis-cyclohexyliden (**5a**) wurde zu 1-Methyl-2-[1-methyl-piperidyl-(3)]- $\Delta^2$ -piperidein (**8a**) reduziert, wie durch Analyse, UV-, IR- und NMR-Spektren (olefinisches Proton) bewiesen wurde (2.3'-Dimethyl-2.3'-diaza-bis-cyclohexyliden entsteht als Zwischenprodukt). Eine leichte Oxydierbarkeit (schon durch Luftsauerstoff) wurde auch bei dieser Verbindung festgestellt.  $\nu_{C=C}$  1640/cm.

Die Doppelbindung der Verbindungen **1** wird katalytisch schwerer hydriert als in den durch CO aktivierten Verbindungen **2**. **1b** konnte unter denselben Bedingungen, wie bei **3b** (mit  $\text{PtO}_2$  als Katalysator) beschrieben, nur partiell in **4b** übergeführt werden.

### Reaktionsmechanismus

Bei der Lithiumalanat-Reduktion der 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkylidene und -alkyle addieren sich wahrscheinlich die Carbonylgruppen stufenweise an das  $[\text{AlH}_4]^-$ -Ion, bis alle vier koordinativ gleichwertigen Stellen des komplexen Ions besetzt sind. Ähnliche Mechanismen haben bei der Reduktion von Carbonylverbindungen zuerst *Trevoy* und *Brown*<sup>4)</sup>, ferner *Kenner* und *Murray*<sup>5)</sup> diskutiert. Bei der Zersetzung des Komplexes wird hier eine gleichzeitige reduktive Spaltung durch den naszierenden Wasserstoff, der bei der Hydrolyse des überschüssigen Hydrides in Freiheit gesetzt wird, angenommen (bei einfacher Hydrolyse würde  $\text{R}'\text{OH}$  resultieren):



2'-Oxo-2.3'-diisopropyl-2.3'-diaza-bis-cyclopentyliden (**2**,  $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) reagiert nicht mit Lithiumalanat, was durch sterische Hinderung erklärbar ist.

Herrn Prof. Dr. *F. Korte* bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet für seine wertvollen Ratschläge und für die großzügige Unterstützung, wodurch diese Arbeit ermöglicht wurde. Herrn Dr. *K. H. Büchel* danke ich für interessante Diskussionen, Herrn Dr. *H. Weitkamp*, Shell Grundlagenforschungs-GmbH, Schloss Birlinghoven, für die Aufnahme und Diskussionen der NMR-Spektren.

<sup>4)</sup> *L. W. Trevoy* und *W. G. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1675 (1949).

<sup>5)</sup> *G. W. Kenner* und *M. A. Murray*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 406.

## 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 Modell 221 gemessen. Die Siedepunkte und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1) *Allgemeine Vorschrift für die Reduktion der 2'-Oxo-2.3'-diazabis-cycloalkylidene (-pentylidene 2 und -hexylidene 5) mit Platin(IV)-oxid zu den Dihydroverbindungen 3 und 6*

a) *In saurem Medium:* Man löst die Substanz in kleinen Anteilen in der 3- bis 6-fachen Menge verd. Salzsäure (1:1), fügt nach Abkühlen etwa 1–4% (in Ausnahmefällen bis zu 10%) der eingesetzten Substanzmenge an Platin(IV)-oxid zu und hydriert unter mäßigem Wasserstoff-Überdruck bei Raumtemperatur unter intensivem Schütteln, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Nach Filtrieren wird mit starker Kali- oder Natronlauge alkalisiert und mit Chloroform oder Methylenchlorid mehrmals extrahiert (gegebenenfalls auch perkoliert). Die Extrakte trocknet man über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. und rektifiziert i. Vak. Kristalline Rückstände werden mehrmals umkristallisiert.

Auch Essigsäure eignet sich als Reaktionsmedium.

b) *In neutralem Medium:* Die Substanz wird in der 3- bis 5-fachen Menge Äthanol (oder Methanol, evtl. höhere Alkohole) gelöst, mit 1–3% der eingesetzten Menge Platin(IV)-oxid versetzt und bei intensivem Schütteln unter mäßigem Wasserstoff-Überdruck bei Raumtemperatur hydriert. Das Filtrat wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand i. Vak. destilliert bzw. aus einem geeigneten Lösungsmittel mehrmals umkristallisiert.

Die Hydrierung verläuft nach a) und b) praktisch quantitativ. Eine Vergiftung des Katalysators wurde nicht beobachtet.

2) *Allgemeine Vorschrift für die Reduktion der 2'-Oxo-2.3'-diazabis-cycloalkylidene (-pentylidene 2 und -hexylidene 5) mit Raney-Nickel zu den Dihydroverbindungen 3 und 6*

Die Substanz wird in der 2- bis 3-fachen Menge Äthanol (Methanol, evtl. höhere Alkohole) gelöst, etwa 5–15% der Substanzmenge an frischem (alkoholfeuchtem) Raney-Nickel werden zugesetzt und im Rührautoklaven bei 50° und 100–150 atü Wasserstoff-Druck bis zur Druckkonstanz hydriert. Man trocknet das Filtrat über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), filtriert nochmals und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Kristalline Rückstände werden mehrmals umkristallisiert.

Die Hydrierung erfolgt in den meisten Fällen glatt und ist bereits nach etwa einer Stde. beendet. Zur Resthydrierung wird in der Regel länger gerührt. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ. (Katalysatorvergiftung wurde nicht beobachtet.)

In einigen Fällen (längere *N*-Alkyle) bedarf es längerer Hydrierungsdauer, es sei denn, man arbeitet in verdünnter Lösung mit mehr Katalysator.

3) *Allgemeine Vorschrift für die Reduktion der 2'-Oxo-2.3'-diazabis-cycloalkylidene (-pentylidene 2 und -hexylidene 5) mit Lithiumalanat zu den Verbindungen 1 und 8*

Man löst die Substanz je nach Löslichkeit in der 5- bis 20-fachen Menge absol. Äther oder Tetrahydrofuran und fügt diese Lösung tropfenweise unter intensivem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß so zu einer Lösung (bzw. Aufschlämmung) von Lithiumalanat in der 50–100-fachen Menge absol. Äther, daß der Äther gelinde siedet (etwa 1.5–2.5 Mol  $\text{LiAlH}_4$  auf 1 Mol Substanz). Bei schwerreduzierbaren Verbindungen wird nach Beendigung des Eintropfens noch  $\frac{1}{2}$ –4 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur zersetzt man tropfenweise mit etwa der berechneten Menge Wasser, wobei unter Rückfluß intensiv gerührt wird (heftige Reaktion!). Man läßt unter Rühren erkalten, filtriert und trocknet das Filtrat über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Statt jetzt den Hydroxidniederschlag in Lösung zu bringen, ist es oft zweckmäßig, ihn mit Chloroform oder Methylchlorid bei Siedehitze zu extrahieren und die Extrakte über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu trocknen. Von den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Vak. rektifiziert. Feste Substanzen werden mehrmals umkristallisiert.

Anmerkung: Will man einen Wasserüberschuß bei der Hydrolyse des Komplexes vermeiden, so kann das Reaktionsgemisch nach dem Gilman-Test in beliebigen Phasen der Zersetzung auf unverbrauchtes Hydrid (Purpur- oder Blaufärbung!) geprüft werden<sup>6)</sup>.

*2'-Oxo-1,1'-dimethyl-bipyrrolidinyl-(2,3')* (3a)

a) Mit  $\text{PtO}_2$  nach 1a): 18 g (0.1 Mol) *2'-Oxo-2,3'-dimethyl-2,3'-diaza-bis-cyclopentyliden* (2a) („Dimethyl-dibutolactam“) werden in 100 ccm verd. Salzsäure (1:1) mit 0.5 g  $\text{PtO}_2$  hydriert (10 Stdn.). Farb- und geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.1}$  70–80°. Ausb. 16.1 g (88%).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  218  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.3$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (182.3) Ber. C 65.89 H 9.96 N 15.37

a) Gef. C 65.58 H 9.98 N 15.49

b) Gef. C 65.95 H 9.91 N 15.62

c) Gef. C 65.90 H 10.12 N 15.07

b) Mit  $\text{PtO}_2$  nach 1b): Aus 36 g (0.2 Mol) 2a in 100 ccm absol. Äthanol mit 0.2 g  $\text{PtO}_2$ . Die Wasserstoff-Aufnahme beginnt sofort und ist in etwa 2 Stdn. beendet. Farb- und geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.05}$  69–71°. Ausb. 33.7 g (92%).

IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1680 (5)/cm.

c) Mit Raney-Nickel nach 2): 36 g (0.2 Mol) 2a werden in 70 ccm Äthanol über 5 g Raney-Nickel etwa 10 Stdn. hydriert. Farb- und geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.05-0.1}$  70–80°. Ausb. 30.1 g (83%).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  218  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.3$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

3a kann ohne Veränderung mit konz. Salzsäure 24 Stdn. gekocht oder mit Kali- oder Natronlauge kürzere Zeit zum Sieden erhitzt werden.

*2'-Oxo-1,1'-dipropyl-bipyrrolidinyl-(2,3')* (3b)

a) Mit Raney-Nickel nach 2): 24 g (0.1 Mol) *2'-Oxo-2,3'-dipropyl-2,3'-diaza-bis-cyclopentyliden* (2b) („Dipropyl-dibutolactam“) in 50 ccm Äthanol werden mit 2 g Raney-Nickel bei 140 atü Wasserstoffdruck bis zur Druckkonstanz (2–3 Stdn.) hydriert. Farb- und geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.1}$  87–90°. Ausb. 21.9 g (90%).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  204  $\text{m}\mu$ . IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$  (238.4) Ber. C 70.54 H 10.99 N 11.75

a) Gef. C 70.37 H 10.87 N 11.86

b) Gef. C 71.61 H 10.79 N 12.02

Gef. C (69.18) H 10.76 N 11.42

b) Mit  $\text{PtO}_2$  nach 1b): Aus 12 g (50 mMol) 2b in 50 ccm absol. Äthanol mit 0.2 g  $\text{PtO}_2$ . Die Wasserstoff-Aufnahme beginnt sofort und ist nach etwa einer Stde. beendet. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.2}$  91–98°. Ausb. 10.6 g (88%).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  207  $\text{m}\mu$ . IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1680 (5)/cm.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 (1948).

*2'-Oxo-1.1'-dihexyl-bipyrrolidinyl-(2.3')* (3c)

a) 14 g (44 mMol) *2'-Oxo-2.3'-dihexyl-2.3'-diazabis-cyclopentyliden* (2c) („Dihexyl-dibutolactam“) in 40 ccm Äthanol werden nach 2) mit 2 g Raney-Nickel bei 130 atü *Wasserstoff*-Druck bis zur Druckkonstanz hydriert (6 Stdn.). Farb- und geruchlose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.2</sub> 145–150°. Ausb. 11.2 g (79%). Sdp.<sub>0.1</sub> 125–135°.

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.9). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$  (322.5) Ber. C 74.48 H 11.88 N 8.69

a) Gef. C 74.03 H 11.71 N 8.84

b) Gef. C 74.73 H (12.64) N 8.92

b) *Durch Clemmensen-Reduktion*: 14.5 g (50 mMol) 2c werden mit 33 g *amalgamiertem Zink* und 180 ccm verd. *Salzsäure* (1:2) unter Rückfluß 3 Stdn. erhitzt. Nach Zugabe weiterer 50 ccm konz. *Salzsäure* wird noch 2 Stdn. erhitzt. Man nimmt das abgeschiedene hellgelbe, dickflüssige Öl in Methylenchlorid auf, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, alkalisiert mit verd. *Natronlauge*, nimmt in Methylenchlorid auf, trocknet über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , filtriert, destilliert das Lösungsmittel bei 12 Torr ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.1</sub> 125–135°. Ausb. 8.2 g (56%).

UV:  $\lambda_{\max}$  218 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.4) (mit DK-2). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

(Durch Perkolieren der wäßr. Phase wird die Ausbeute erhöht.)

*2'-Oxo-1.1'-dioctyl-bipyrrolidinyl-(2.3')* (3d): 20 g (50 mMol) *2'-Oxo-2.3'-dioctyl-2.3'-diazabis-cyclopentyliden* (2d) („Dioctyl-dibutolactam“) in 40 ccm Äthanol werden mit 2 g Raney-Nickel nach 2) bei 130 atü *Wasserstoff*-Druck bis zur Druckkonstanz (7 Stdn.) hydriert. Hellgelbe, geruchlose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.1</sub> 170°, Ausb. 17.8 g (88%), die allmählich zu farblosen Kristallen erstarrt. In Methanol, Äther und Methylenchlorid mäßig bis gut löslich. In Ligroin (60–95°) schwerlöslich. Aus Ligroin (60–95°) farblose, gelartige Flocken.

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$ . IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1690/cm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}$  (378.6) Ber. N 7.40 Gef. N 7.11

*2'-Oxo-1.1'-dibenzyl-bipyrrolidinyl-(2.3')* (3e): Aus 33.2 g (0.1 Mol) *2'-Oxo-2.3'-dibenzyl-2.3'-diazabis-cyclopentyliden* (2e) („Dibenzyl-dibutolactam“) in 110 ccm Äthanol mit 0.3 g  $\text{PtO}_2$  nach 1b). Nach etwa einer Stde. ist die Hydrierung beendet. Hellgelbe, viskose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.1</sub> 180–185°. Ausb. 31.3 g (94%).

UV:  $\lambda_{\max}$  219 m $\mu$  (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 240 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.1) (in  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1660/cm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$  (334.4) Ber. C 79.00 H 7.84 Gef. C (78.09) H 7.63

*2'-Oxo-1.1'-dicyclohexyl-bipyrrolidinyl-(2.3')* (3f): Aus 45 g (0.15 Mol) *2'-Oxo-2.3'-dicyclohexyl-2.3'-diazabis-cyclopentyliden* (2f) („Dicyclohexyl-dibutolactam“) in 80 ccm Äthanol mit 10 g Raney-Nickel nach 2) bei 150 atü *Wasserstoff*-Druck. Die Hydrierung ist nach einer Stde. beendet. Farblose (hellgelbe), viskose Flüssigkeit, die bald glasig erstarrt. Sdp.<sub>0.05</sub> 170–175°. Ausb. 39.7 g (88%).

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$  ( $\lambda_{\max 2}$  300 m $\mu$ ; nur in größerer Konzentration). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1670/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$  (318.5) Ber. C 75.42 H 10.76 N 8.80 Gef. C 74.98 H 10.72 N 9.19

*2'-Oxo-1.1'-diphenyl-bipyrrolidinyl-(2.3')* (3g): 30.6 g (0.1 Mol) *2'-Oxo-2.3'-diphenyl-2.3'-diazabis-cyclopentyliden* (2g) („Diphenyl-dibutolactam“) wurden in 100 ccm verd. *Salzsäure* (1:1) mit 1 g  $\text{PtO}_2$  nach 1a) hydriert. Die *Wasserstoff*-Aufnahme beginnt sofort und ist nach

3 Stdn. beendet. Farb- und geruchlose, viskose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 160°. Ausb. 23.4 g (76%). Nach längerem Stehenlassen kristallisiert das farblose Destillat. Aus Ligroin (80–110°) 2mal umkristallisiert, farblose, feine Nadeln. Schmp. 111°.

UV:  $\lambda_{\max}$  206 m $\mu$ , 250 (245 und 255). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1685/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (306.4) Ber. C 78.39 N 9.15 Gef. C 78.92 N 9.00

2'-Oxo-1,1'-dimethyl-bipiperidyl-(2,3') (6a): Aus 21 g (0.1 Mol) 2'-Oxo-2,3'-dimethyl-2,3'-diazabicyclohexyliden (5a) in 50 ccm Äthanol mit 3 g Raney-Nickel nach 2) bei 150 atü Wasserstoff-Druck (2 Stdn.). Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,05</sub> 85–90°. Ausb. 16.6 g (78%).

UV:  $\lambda_{\max}$  204 m $\mu$  (mit DK-2:  $\lambda_{\max} = 217/8$  m $\mu$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1640/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (210.3) Ber. C 68.53 H 10.54 N 13.32 Gef. C 68.45 H 10.33 N 13.39

1-Phenyl-pyrrolidin: 5.3 g (30 mMol) 1-Phenyl-pyrrolidon-(2) in 50 ccm Tetrahydrofuran werden nach Vorschrift 3) mit 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 160 ccm THF reduziert (4 Stdn. Erhitzen zum Sieden). Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit schwachem, eigenartigem Geruch. Sdp.<sub>10</sub> 110–115°. Sdp.<sub>0,1</sub> 55–60°. Ausb. 3.6 g (74%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$  (147.2) Ber. C 81.58 H 8.90 Gef. C 81.80 H 8.88

1,1'-Dimethyl-bipyrrolidinyll-(2,3') (4a): Aus 5.2 g (30 mMol) 3a in 50 ccm absol. Äther und 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 90 ccm absol. Äther nach 3) (1 Stde. Sieden). Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 37–38°. Ausb. 4.0 g (83%).

IR (Film):  $\delta_{-\text{CH}_2-}$  1450,  $\delta_{\text{s, CH}_3}$  1375,  $\nu_{\text{C-N}}$  1235,  $\nu_{\text{C-C}}$  1160/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 70.93 H 11.80 N 16.83

Dipikrat: In wenig Äthanol mit überschüss., gesätt., wäbr. Pikrinsäure-Lösung dargestellt. Aus Äthanol (70-proz.) zitronengelbe Kristalle. Schmp. 215–216°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$ ]  $2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$  (625.5) Ber. C 42.17 H 4.18 N 17.89  
Gef. C 42.09 42.68 H 4.18 4.03 N (16.61) (16.81)

1,1'-Dimethyl-bipiperidyl-(2,3') (7a)

a) 4.1 g (20 mMol) 6a werden in 40 ccm absol. Äther mit 1.2 g (30 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 70 ccm absol. Äther nach 3) reduziert (die Reaktion wird durch gelindes Sieden angezeigt, danach wird noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt). Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit (geruchlos), Sdp.<sub>0,1</sub> 50–51°. Ausb. 3.5 g (91%).

UV:  $\lambda_{\max}$  218 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.2$ ). IR (Film):  $\delta_{-\text{CH}_2-}$  1450,  $\delta_{\text{s, CH}_3}$  1375,  $\nu_{\text{C-N}}$  1275,  $\nu_{\text{C-C}}$  1145,  $\nu_{\text{C-N}}$  1045/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (196.3) Ber. C 73.41 H 12.32 N 14.27 Gef. C (70.13) H 12.53 N 14.90

Dipikrat: In wenig Äthanol mit gesätt., wäbr. Pikrinsäure-Lösung im Überschuß dargestellt. Zweimal aus Äthanol (70-proz.) zitronengelbe, zarte Plättchen. Schmp. 220–221°.  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$ ]  $2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$  (654.5) Ber. C 44.04 H 4.62 N 17.12 Gef. C 43.97 H 4.85 N 17.20

b) Durch Reduktion nach Clemmensen<sup>7)</sup>: 10.5 g (50 mMol) 5a werden mit 31 g amalgamierter Zink und 150 ccm verd. Salzsäure (1:2) unter Rückfluß 4 Stdn. erhitzt. Mit weiteren 70 ccm konz. Salzsäure wird noch 3 Stdn. erhitzt, dann mit 30 ccm konz. Salzsäure weitere 3 Stdn. Man alkalisiert die klare Flüssigkeit unter Eiskühlung mit starker Natronlauge, filtriert die Salze ab, extrahiert das Filtrat mit Methylenchlorid, trocknet über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. Org. Reactions, Vol. I, (1942). (Zusammenfassende Übersicht.)

destilliert das Lösungsmittel bei 12 Torr ab und fraktioniert den orangefarbenen Rückstand i. Vak. Nach Redestillation i. Vak. erhält man zwei verschiedene Fraktionen:

1. Farb- und geruchlose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 48–50°. Ausb. 2.2 g (22%) **7a**.

UV:  $\lambda_{\max}$  218 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.2$ ). IR (Film):  $\delta_{-\text{CH}_2-}$  1450,  $\delta_{\text{s,CH}_3}$  1375,  $\nu_{\text{C-N}}$  1275,  $\nu_{\text{C-N}}$  1045/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (196.3) Ber. C 73.41 H 12.32 N 14.27 Gef. C (70.0) H 12.20 N (13.70)

2. Farb- und geruchlose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 85–88°. Ausb. 1.8 g (17%) **6a**.

Gesamtausb. 39%. Die Ausb. läßt sich durch Perkolation der wäßr. Phase wesentlich erhöhen.

UV:  $\lambda_{\max}$  217–218 m $\mu$  (Die Meßgenauigkeit der beiden UV-Spektrometer ist in diesem Bereich – 200–220 m $\mu$  – unterschiedlich).

IR (Film):  $\nu_{\text{CO}}$  1640/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (210.3) Ber. C 68.53 H 10.54 N 13.32 Gef. C 68.24 H 10.74 N 13.74

2.3'-Dimethyl-2.3'-diazabicyclo[5.1.0]octan-2-yliden (**1a**): 5 g (30 mMol) **2a** werden in 70 ccm absol. Äther nach Vorschrift 3) mit 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ccm absol. Äther umgesetzt. Nach 1½ Stdn. wird 1 Stde. zum gelinden Sieden erhitzt. Farblose Flüssigkeit, die an der Luft nach kurzer Zeit gelb wird. Sdp.<sub>0,1</sub> 39–42°. Ausb. 3.3 g (71%).

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.1$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{C=C}}$  1690/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85 Gef. C 71.82 H 10.78 N 16.90

2.3'-Dipropyl-2.3'-diazabicyclo[5.1.0]octan-2-yliden (**1b**): Mit 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 220 ccm absol. Äther nach 3) aus 7 g (30 mMol) **2b** in 70 ccm absol. Äther. Nach einstdg. Turbulieren erhitzt man 1 Stde. zum gelinden Sieden. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft nach kurzer Zeit gelb färbt. Sdp.<sub>0,1</sub> 70–75°. Ausb. 3.8 g (58%).

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.0$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{C=C}}$  1685 (1690)/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (222.4) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60 Gef. C 75.56 H 11.83 N 12.55

2.3'-Dibenzyl-2.3'-diazabicyclo[5.1.0]octan-2-yliden (**1c**): Aus 8 g (24 mMol) **2c**, in 220 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, und 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm absol. Äther nach 3). Nach Eintragen der Substanz wird noch 1 Stde. zum gelinden Sieden erhitzt. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 95–97°. Ausb. 3.1 g (40%).

IR (Film):  $\nu_{\text{C=C}}$  1685/cm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (318.4) Ber. C 82.97 H 8.23 Gef. C (81.25) H 8.18

2.3'-Diphenyl-2.3'-diazabicyclo[5.1.0]octan-2-yliden (**1d**): 6.1 g (20 mMol) **2d** in 50 ccm Tetrahydrofuran werden nach 3) mit 2 g (50 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 170 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Man erhitzt noch 4 Stdn. zum gelinden Sieden. Gelbe, viskose Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallisiert. Sdp.<sub>0,1</sub> 190°. Ausb. 4.7 g (81%) gelbe, kristalline Masse.

IR (Film):  $\nu_{\text{C=C}}$  1685/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (290.4) Ber. C 82.71 H 7.64 Gef. C (80.07) H 7.99

1-Methyl-2-[1-methylpiperidyl-(3)]- $\Delta^2$ -piperidein (**8a**): Aus 4.2 g (20 mMol) **5a** in 50 ccm absol. Äther nach 3) mit 1.6 g (40 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 80 ccm absol. Äther (1 Stde. Sieden). Farblose (gelbliche) Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,1</sub> 50–51°, die bei längerem Stehenlassen orangefarben wird. Ausb. 3.1 g (79%).

UV:  $\lambda_{\max}$  207 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.7$ ). IR (Film):  $\nu_{\text{C=C}}$  1640/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 Gef. C (72.23) H 11.69

In Tetrahydrofuran: 2.2 g (10 mMol) **5a** werden in 40 ccm THF wie oben mit 0.8 g (20 mMol)  $LiAlH_4$  in 90 ccm THF umgesetzt (30 Min. Sieden). Farblose (gelbliche) Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.1</sub> 54°. Ausb. 1.3 g (63%).

IR (Film):  $\nu_{C=C}$  1640/cm.

Reduktionsversuch von 2'-Oxo-2.3'-diisopropyl-2.3'-diaza-bis-cyclopentyliden (**2**,  $R = (CH_3)_2CH$ ) mit Lithiumalanat: 7.1 g (30 mMol) **2**,  $R = (CH_3)_2CH$ , werden in 50 ccm absol. Äther nach 3) mit 2 g (50 mMol)  $LiAlH_4$  in 100 ccm absol. Äther behandelt (1 Stde. Sieden). Hellgelbe Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.1</sub> 109–112°. Ausb. 6.1 g (86%).

IR (Film):  $\nu_{CO}$  1660,  $\nu_{C=C}$  1605/cm.

$C_{14}H_{24}N_2O$  (236.3) Ber. N 11.85 Gef. N 11.57

Die 2'-Oxo-2.3'-diaza-bis-cycloalkylidene **2** und **5** wurden nach l. c.<sup>8)</sup> dargestellt.

<sup>8)</sup> *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *M. Seefelder*), D. A. S. 1 089 760 (1958), ausg. 29. 9. 1960 und 23. 3. 1961, C. 1961, 5620–5621; Vgl. *H. Eilingsfeld, M. Seefelder* und *H. Weidinger*, *Angew. Chem.* **72**, 841 (1960); *K. H. Büchel, A. Kiskéri Bocz* und *F. Korte*, *Chem. Ber.* **99**, 724 (1966); *F. Korte* und *A. Kiskéri Bocz*, ebenda **99**, 1918 (1966), vorstehend.