

Wolfgang Sucrow und Georg Chondromatidis

Enhydrazine, I

Symmetrische *N*-Methyl-pyrrole über Enhydrazine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Januar 1970)



Einige cyclische Ketone werden mit *N,N'*-Dimethyl-hydrazin in einer *Fischer*-analogen Reaktion unter milder Säurekatalyse zu symmetrischen *N*-Methyl-pyrrolen umgesetzt. Die als Zwischenstufen postulierten Bis-en-hydrazine können im Fall des β -Tetralons und des Phenylacetaldehyds beobachtet werden.

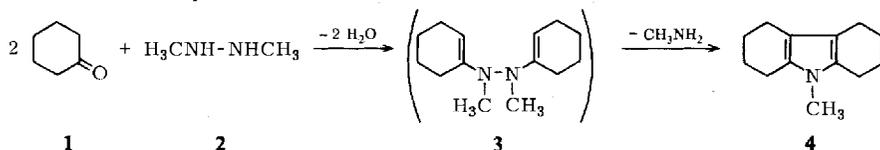
Enhydrazines, I

Symmetrical *N*-Methylpyrroles via Enhydrazines

A number of cyclic ketones were converted to symmetrical *N*-methylpyrroles in a *Fischer*-type reaction by treatment with *N,N'*-dimethylhydrazine in the presence of a weak acid catalyst. The bis-en-hydrazines postulated as intermediates could be observed in the case of β -tetralone and phenylacetaldehyde.



In einer vorläufigen Mitteilung haben wir beschrieben¹⁾, daß der Versuch, das Enhydrazin **3** aus Cyclohexanon und *N,N'*-Dimethyl-hydrazin darzustellen, in guter Ausbeute zum *N*-Methyl-octahydrocarbazol **4**²⁾ führt. Dabei schlagen wir **3** als instabile Zwischenstufe vor, aus der sich **4** in einem *Fischer*-analogen Ringschluß unter Austritt von Methylamin bildet:



Inzwischen haben Baldwin und Basson³⁾ ein interessantes Beispiel einer solchen Reaktion beschrieben, während Schiess und Grieder⁴⁾ Enhydrazine isolierten, die sich von *N,N'*-Dimethyl-phenylhydrazin ableiten und bei der *Fischer*-Reaktion Indole ergeben. Jacquier und Mitarbb.⁵⁾ konnten bei der von uns beschriebenen Reaktion nur etwa 40% **4** isolieren. Dies hat uns veranlaßt, die Reaktion nochmals zu untersuchen. Dabei fanden wir mit dem bisher von uns verwendeten rohen Cyclohexanon reproduzierbar gute Ausbeuten, mit einem durch Destillation gereinigten Cyclohexa-

¹⁾ W. Sucrow, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **23**, 36 (1969).

²⁾ S. G. P. Plant, *J. chem. Soc.* [London] **1930**, 1595.

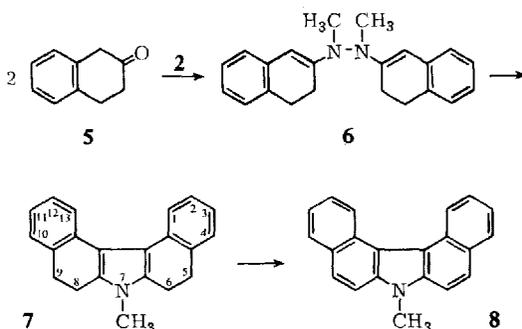
³⁾ J. E. Baldwin und H. H. Basson, *Chem. Commun.* **1969**, 795.

⁴⁾ P. Schiess und A. Grieder, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2097.

⁵⁾ R. Jacquier, J. P. Chapelle, J. Elguero und G. Tarrago, *Chem. Commun.* **1969**, 752.

non erhielten wir jedoch ebenfalls wenig mehr als 30% **4**. Eine genauere Untersuchung des rohen Cyclohexanons zeigte, daß es außer einigen Neutralstoffen auch ca. 2.5% Adipinsäure enthält. Zusatz von Adipinsäure zu destilliertem Cyclohexanon führt zu entsprechend guten Resultaten. Die Reaktion ist demnach – entgegen dem bisherigen Augenschein – säurekatalysiert. Da Adipinsäure sich jedoch in Benzol nicht glatt löst, wurden die im folgenden beschriebenen Umsetzungen mit gleichem Erfolg durch kleine Mengen Essigsäure katalysiert.

Für das Auftreten von **3** oder anderen Zwischenstufen bei der Darstellung von **4** fehlt es bisher an klaren Beweisen. Beim β -Tetralon gelingt es aber, besonders wenn auf den Säurezusatz verzichtet wird, das Enhydrazin **6** auf Grund seiner besonderen Schwerlöslichkeit und der Stabilisierung der Enhydrazin-Doppelbindung durch den



Phenylrest zusammen mit etwas schon gebildetem Pyrrol **7** zu isolieren. Die Kristalle wandeln sich beim Schmelzpunkt (ca. 140°) augenblicklich in **7** um und schmelzen bei weiterem Erhitzen wie dieses bei 213°. In kristalliner Form oder in alkoholischer Lösung von Raumtemperatur geht **6** langsam, in warmem Eisessig oder siedendem Äthanol schnell in **7** über. Das ist leicht am UV-Spektrum zu verfolgen: **6** hat ein breites Maximum bei 306 nm, während **7** zwei schmalere Banden etwa gleicher Intensität bei 296 und 253 nm aufweist. Am klarsten werden die Gemische aber im NMR-Spektrum aufgeschlüsselt: **6** zeigt die olefinischen Protonen als Singulett bei $\delta = 5.42$ ppm (nach Simon⁶⁾ berechnet: 5.3 ppm) und die *N*-Methylsignale als Singulett bei 2.78 ppm, während für **7** das *N*-Methylsingulett bei 3.44 und das aufgesplante Dublett der beiden inneren aromatischen Protonen bei 7.73 ppm charakteristisch sind.

Bei der Dehydrierung mit Chloranil⁷⁾ ergibt **4** das bekannte *N*-Methyl-carbazol⁸⁾ und **7** das *N*-Methyl-dibenzocarbazol **8**, das ohne nähere Charakterisierung schon auf anderem Wege dargestellt worden ist⁹⁾.

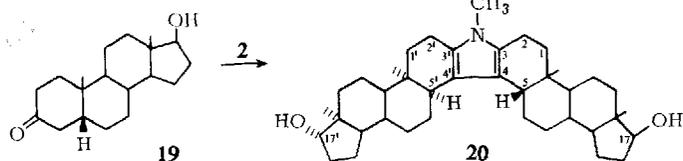
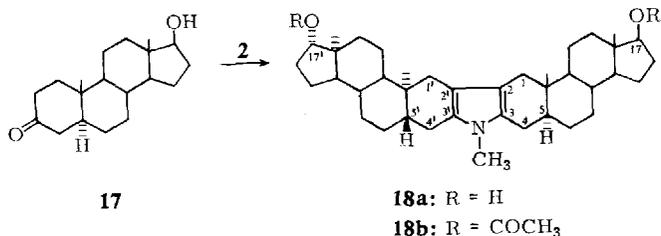
Während das Enhydrazin **6** auch bei der durch Essigsäure katalysierten Darstellung von **7** mit Benzol am Wasserabscheider erkennbar als Zwischenprodukt erscheint, bildet Phenylacetaldehyd in siedendem Benzol auch ohne Gegenwart von Säure sofort

⁶⁾ U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron [London] **25**, 691 (1969).

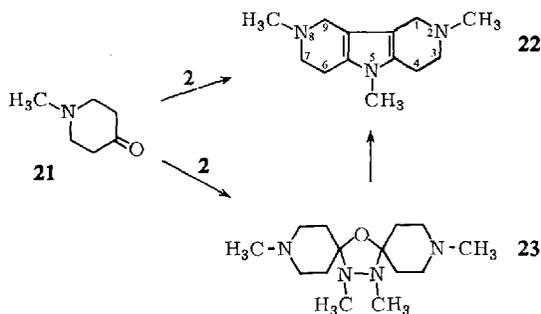
⁷⁾ B. M. Barclay und N. Campbell, J. chem. Soc. [London] **1945**, 530.

⁸⁾ C. Graebe und B. v. Adlerskron, Liebigs Ann. Chem. **202**, 23 (1880).

⁹⁾ A. H. M. Kirby und P. R. Peacock, Brit. J. exp. Pathol. **27**, 179 (1946); C. A. **40**, 7359 (1946).



Abschließend sei der besondere Fall des 1-Methyl-piperidons-(4) (**21**) besprochen, bei dem die mit Essigsäure katalysierte Wasserauskreisung direkt zu **22** führt. Kocht man jedoch in Benzol ohne Zusatz von Säure im Wasserabscheider, so erhält man ein Gemisch von **22** und **23**, aus dem **23** in Dimethylformamid bevorzugt auskristallisiert. Beide Verbindungen besitzen die Piperidin-*N*-methylsingulett um 2.35 ppm, **22** hat



zusätzlich ein Singulett von halber Intensität bei 3.29 ppm, **23** von gleicher Intensität bei 2.17 ppm. Auch die anderen spektralen Daten sowie die Elementaranalysen sind mit den vorgeschlagenen Strukturen vereinbar. Die 1.3.4-Oxadiazolidinverbindung **23** stellt einen Typ dar, der bei der Umsetzung von Aldehyden mit *N,N'*-Dialkylhydrazinen beobachtet wird¹¹⁾. Bei thermischer Belastung oder Protonenkatalyse bildet **23** offenbar das Bis-en-hydrazin, das zu **22** cyclisiert. Präparativ können wir diese Umwandlung in siedendem Xylol beobachten.

Wir danken dem *ERP-Sondervermögen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit und der *Schering AG*, Berlin, für die Überlassung und Darstellung von Ausgangsmaterialien.

¹¹⁾ L. Ebersson und K. Persson, *Acta chem. scand.* **18**, 721 (1964); G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter und H. Böhlke, *Chem. Ber.* **99**, 1678 (1966); s. a. R. Grashey und K. Adelsberger, *Angew. Chem.* **74**, 292 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 267 (1962).

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 8 oder IR 9, die NMR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 oder A 60 und die optischen Drehungen mit dem Zeiss LEP A 1 gemessen. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind extrapoliert auf die Wellenlänge des Meßstrahls (von Hg-Linien auf die D-Linie). Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel G nach E. Stahl, die Flecke wurden durch Erwärmen auf 120° sichtbar gemacht.

Wir danken Frau Dr. U. Faass für die Mikroanalysen und Fräulein M. Slopianka für geschickte Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

9-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-carbazol (4)

a) Die Lösung von 2.0 g frisch dest. Cyclohexanon (1), 0.75 g *N,N'*-Dimethyl-hydrazin (2)¹²⁾ und 60 mg Eisessig in 15 ccm Benzol wurde bis zur Beendigung der Wasserbildung (2 Stdn.) am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol, 1.33 g (71%) fast farblose Blättchen vom Schmp. 96° (Lit.²⁾: 94–95°).

NMR (CDCl₃): –CH₂-2,3,6,7 m δ = 1.79; –CH₂-1,4,5,8 m δ = 2.42; H₃C–N s 3.31 ppm.

b) Die Umsetzung wie a), aber ohne Eisessig, ergab 0.63 g (33%) 4, Schmp. 96°.

9-Methyl-carbazol: 330 mg 4 wurden mit 2.0 g Chloranil 30 Min. in 20 ccm Xylol gekocht. Man arbeitete mit Äther und verd. Natronlauge auf, chromatographierte den Ätherrückstand mit Petroläther an 10 g Kieselgel und erhielt 164 mg (51%) *N*-Methyl-carbazol. Aus Methanol Schmp. 86° (Lit.⁸⁾: 87°).

7-Methyl-5.6.8.9-tetrahydro-7H-dibenzo[*c,g*]carbazol (7): Die Lösung von 2.92 g frisch dest. Tetralon-(2) (5), 0.75 g 2 und 60 mg Eisessig in 15 ccm Benzol wurde 2 Stdn. unter Stickstoff am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und löste den kristallinen Rückstand (s. unten) durch längeres Kochen in 500 ccm Äthanol; beim Abkühlen 893 mg (31%) farblose Blättchen von 7, Schmp. 213–214°.

UV: 296.5, 253, 210 nm (ε = 12700, 13100, 34800).

NMR (CDCl₃): A₂B₂-System für –CH₂-6,8 δ = 2.65 und –CH₂-5,9 2.99; H₃C–N s 3.44; aromatische H m 6.9–7.3 (6H) und dd 7.73 ppm (2H, J = 7.5 und 1.5 Hz).

C₂₁H₁₉N (285.4) Ber. C 88.38 H 6.71 N 4.91 Gef. C 88.43 H 6.73 N 4.93

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-[3.4-dihydro-naphthyl-(2)]-hydrazin (6)

a) Die Lösung von 1.46 g 5 und 0.42 g 2 in 10 ccm Benzol wurde 75 Min. unter Stickstoff am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, nahm mit 10 ccm Äther auf, saugte die farblosen Kristalle scharf ab, trocknete kurz i. Hochvak. (440 mg) und erkannte im NMR-Spektrum (CDCl₃) neben ca. 30% 7 die Signale des Bis-en-hydrazins 6: A₂B₂-System für –CH₂-3 δ = 2.43 und –CH₂-4 2.82; H₃C–N s 2.78; >C=CH– s 5.42; arom. H um 7.0 ppm.

IR (CHCl₃): starke Bande bei 1620/cm.

UV: 306 (breite Bande), 208 nm (ε korrigiert für 30% 7 ca. 35000, 29200).

Die Meßlösung wandelte sich bei Raumtemp. mit einer Halbwertszeit von ca. 5 Stdn. in 7 um. Der Schmp. der Kristalle (Kofferbank) betrug ca. 140°, die Schmelze erstarrte sofort

¹²⁾ H. H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 208 (1950).

wieder und schmolz dann bei 213°. Im Tiefkühlschrank konnte das Rohprodukt einige Tage aufbewahrt werden; es wandelte sich sehr langsam in **7** um. Rasche Kristallisation aus Äthanol ergab ein Produkt mit noch 42% **6** und 58% **7**. 70 mg des Rohprodukts wurden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst. Man kühlte ab und erhielt 37 mg kristallines **7**, Schmp. 213°.

b) Wie unter a), aber mit 9 ccm Benzol und 1 ccm *Triäthylamin*. Man erhielt nur 49 mg **6** mit denselben Eigenschaften wie bei a).

c) Man verfuhr wie unter a), jedoch in Gegenwart von 30 mg *Eisessig*. Die rohen Kristalle (310 mg) besaßen anfangs die Zusammensetzung wie unter a), wandelten sich jedoch selbst im Tiefkühlschrank innerhalb weniger Stdn. in **7** um. Das Filtrat wurde eingedampft, in 5 ccm *Eisessig* gelöst und 5 Min. im siedenden Wasserbad gehalten. Ungeachtet der Abscheidung von kristallinem **7** wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert. Man erhielt 265 mg **7**, Schmp. 213°. Aus diesem Versuch geht hervor, daß auch das langsame Auflösen des Rohprodukts bei der voraufgehenden Darstellung von **7** die Umwandlung von **6** in **7** einschließt.

7-Methyl-7H-dibenzo[c,g]carbazol (8): 285 mg **7** wurden mit 500 mg *Chloranil* 1 Stde. in 10 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Äther und verd. Natronlauge kristallisierte man aus Äthanol und erhielt 234 mg (83%) **8**, Schmp. 149° (Lit.⁹⁾: 148°).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s $\delta = 3.76$; arom. H m 7.3–7.9 (10H), d 9.08 ppm (2H, $J = 8$ Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$ (281.3) Ber. C 89.65 H 5.37 N 4.98 Gef. C 89.88 H 5.40 N 4.98

1-Methyl-3,4-diphenyl-pyrrol (11): Die Lösung von 2.4 g frisch dest. *Phenylacetaldehyd (9)*, 0.75 g **2** und 60 mg *Eisessig* in 15 ccm Benzol wurde 2 Stdn. unter Stickstoff am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand mit Petroläther/1% Äther an 120 g Kieselgel. Das Rohprodukt (1.73 g) wurde aus Petroläther kristallisiert und ergab 1.20 g (51%) **11**, Schmp. 124–126°.

UV: 264 (Sch.), 242, 206 nm ($\epsilon = 12600, 20200, 29000$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s $\delta = 3.55$; Pyrrol-H s 6.48; Phenyl-H m 7.07 ppm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$ (233.3) Ber. C 87.52 H 6.48 N 6.00 Gef. C 87.46 H 6.45 N 5.95

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(trans-styryl)-hydrazin (10): Die Lösung von 2.4 g frisch dest. **9** in 5 ccm Benzol wurde unter Rühren in Stickstoffatmosphäre bei 0° zur Suspension von 550 mg Kaliumcarbonat in 0.35 g **2** getropft. Man rührte 30 Min. bei 0° und 1 Stde. bei Raumtemp., setzte 5 ccm Äther zu, filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und trocknete den Rückstand i. Hochvak. Das NMR-Spektrum zeigte dann einen Anteil von ca. 30% *Bis-en-hydrazin 10* mit $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s $\delta = 2.80$; Ph -CH= d 5.28 ($J = 13.5$ Hz); =CH -N d 6.66 ($J = 13.5$ Hz); arom. H 6.9–7.3 ppm, jedoch noch kein **11**.

UV: breite Bande bei 291 nm.

IR (CCl_4): starke Bande bei 1639/cm.

Die Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 0.2 Torr und 140° Badtemp. gelang meistens ohne Veränderung, gelegentlich trat jedoch Umwandlung in das kristalline **11** ein, das bei der Destillation Badtemp. bis 200° benötigte. Präparativ gelang die Umwandlung von 340 mg rohem **10** in **11** durch Chromatographie mit Petroläther/1% Äther an 20 g Kieselgel. Man eluierte 292 mg rohes **11**, aus Petroläther 62 mg Kristalle, Schmp. 117°.

6-Methyl-1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-decahydro-6H-dicyclohepta[b,d]pyrrol (13): Die Lösung von 2.24 g *Cycloheptanon (12)*, 0.75 g **2** und 60 mg *Eisessig* in 15 ccm Benzol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte aus dem Rückstand bei 0.2 Torr bis 95° Badtemp. unumgesetztes **12** ab und chromatographierte den Rückstand mit

Petroläther an 20 g basischem Al_2O_3 der Akt.-St. III. Der ölige Rückstand des Eluats schied aus Äthanol 323 mg (15%) kristallines **13** ab, das aus Methanol kristallisiert wurde, Schmp. 60°.

NMR: $-\text{CH}_2$ -2,3,4,8,9,10 m $\delta = 1.69$; $-\text{CH}_2$ -5,7 m 2.35; $-\text{CH}_2$ -1,11 m 2.56; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.30 ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$ (217.4) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.44 Gef. C 83.09 H 10.60 N 6.42

6-Methyl-1.2.3.4.4a.5.7.7a.8.9.10.11.11a.12.13.13a-hexadecahydro-6H-dibenzo[b,h]carbazol (**15**): Die Lösung von 3.04 g *trans-Decalon*-(2) (**14**), 0.75 g **2** und 70 mg *Eisessig* in 25 ccm Benzol kochte man 3 Stdn. am Wasserabscheider. Das Rohprodukt zeigte im DC im System Petroläther/5% Äther einen einheitlichen Fleck mit $R_F = 0.63$. Dennoch kristallisierten nach Eindampfen i. Vak. mit Essigester nur 1.40 g (47%) **15** aus. Nach zwei weiteren Kristallisationen Schmp. 168°.

NMR: breites m $\delta = 0.8-2.8$; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.31 ppm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}$ (297.5) Ber. C 84.79 H 10.50 N 4.71 Gef. C 84.69 H 10.53 N 4.71

6-Methyl-1.2.3.4.8.9.10.11-octahydro-6H-dibenzo[b,h]carbazol (**16**): 100 mg **15** wurden mit 332 mg *Chloranil* in 15 ccm Xylol 1 Stde. gekocht. Man arbeitete mit Äther und verd. Natronlauge auf, chromatographierte mit Petroläther an 10 g basischem Al_2O_3 , Akt.-St. III, und erhielt 81 mg gelbliche Kristalle, die im DC mit Petroläther/2.5% Äther (zweimal) drei Flecke mit den R_F -Werten 0.57, 0.64 und 0.70 zeigten. Davon kristallisierten aus Äther bei -20° 15 mg ($R_F = 0.70$) aus, die zur Analyse weiter aus Äther kristallisiert wurden, Schmp. 191–193°.

NMR (CDCl_3): $-\text{CH}_2$ -2,3,9,10 m $\delta = 1.86$; $-\text{CH}_2$ -1,4,8,11 m 2.96; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.68; 5-H, 7-H s 6.96; 12-H, 13-H s 7.65 ppm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}$ (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 N 4.84 Gef. C 86.92 H 8.29 N 4.91

„*N*-Methyl-17 β ,17' β -dihydroxy-di-5 α -androsteno[3.2-b:2.3'-d]pyrrol“ (**18a**): Die Lösung von 2.9 g 17 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(3) (**17**), 0.42 g **2** und 40 mg *Eisessig* in 25 ccm Benzol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Das in den üblichen Lösungsmitteln schwerlösliche **18a** wurde abgesaugt (2.1 g, 73%) und aus DMF kristallisiert, Schmp. 258–263° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: 69.7° ($c = 0.89$ in THF).

$\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NO}_2$ (573.9) Ber. C 81.62 H 10.36 N 2.44 Gef. C 81.41 H 10.29 N 2.46

Diacetat 18b: 120 mg **18a** wurden in 2 ccm Pyridin, 2 ccm Triäthylamin und 4 ccm *Acetanhydrid* gelöst. Nach 6 Stdn. bei Raumtemp. arbeitete man mit Äther und Wasser auf, kristallisierte aus Methanol und erhielt 39 mg **18b**, Schmp. 189–194°.

NMR (CDCl_3): H_3C -18,19,18',19' 2 s $\delta = 0.76, 0.81$; $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$ s 2.04; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.28; 17 α -H, 17' α -H breites t 4.61 ppm.

$\text{C}_{43}\text{H}_{63}\text{NO}_4$ (658.0) Ber. C 78.49 H 9.65 N 2.13 Gef. C 78.24 H 9.95 N 2.03

„*N*-Methyl-17 β ,17' β -dihydroxy-di-5 β -androsteno[3.4-b:4.3'-d]pyrrol“ (**20**): Die Lösung von 2.0 g 17 β -Hydroxy-5 β -androstanon-(3) (**19**), 0.42 g **2** und 80 mg *Eisessig* in 35 ccm Benzol wurde 2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 1.45 g (73%) **20**, Schmp. 209–213°, $[\alpha]_D^{25}$: 60.5° ($c = 1.00$ in CHCl_3).

NMR: H_3C -18,19,18',19' 2 s $\delta = 0.76, 1.03$; $-\text{CH}_2$ -2,2' und >CH -5,5' m 2.3–2.5 (6H); $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.28; 17 α -H, 17' α -H breites t 3.60 ppm.

$\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NO}_2$ (573.9) Ber. C 81.62 H 10.36 N 2.44 Gef. C 81.41 H 10.39 N 2.42

2.5.8-Trimethyl-1.2.3.4.6.7.8.9-octahydro-5H-pyrrolo[3.2-c:4.5-c']dipyridin (**22**): Die Lösung von 1.13 g 1-Methyl-piperidon-(4) (**21**), 375 mg **2** und 45 mg *Eisessig* in 20 ccm Benzol wurde

2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte aus dem Rückstand bei 0.2 Torr einen Vorlauf und anschließend bei 100–130° 710 mg (65%) nach NMR reines **22** in ein Kugelrohr. Zur Analyse wurde (verlustreich) aus DMF bei –20° kristallisiert, Schmp. 107–109°.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ -2,8 s $\delta = 2.33$; $-\text{CH}_2$ -3,4,6,7 m 2.58; $-\text{CH}_2$ -1,9 s 3.17; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ -5 s 3.29 ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (219.3) Ber. C 71.19 H 9.65 N 19.16 Gef. C 70.90 H 9.36 N 19.17

1.3'.4'.1''-Tetramethyl-piperidin-4-spiro-2'-[1.3.4]oxadiazolidin-5'-spiro-4''-piperidin(23): Die Lösung von 2.26 g *1-Methyl-piperidon-(4)* (**21**) und 0.75 g **2** in 15 ccm Benzol wurde 2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, zog unumgesetztes Ausgangsmaterial bei 0.2 Torr bis 120° Badtemp. in ein Kugelrohr und kristallisierte aus dem Rückstand mit 2.0 ccm DMF bei –20° 153 mg (6%) **23**, Schmp. 85–86°.

NMR: $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ m $\delta = 1.54$; $-\text{CH}_2-\text{N}$ m 2.0–2.7; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ (Oxadiazolidin) s 2.17; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ (Piperidin) s 2.37 ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$ (268.4) Ber. C 62.65 H 10.52 N 20.87 Gef. C 62.64 H 10.38 N 20.71

In einem genau gleichen Versuch wurde nach Abtrennen des Vorlaufs bei 120° Badtemp. ein Teil des Rückstandes bei 150° Badtemp. in ein Kugelrohr destilliert. Nach NMR bestand das Destillat aus etwa gleichen Teilen **22** und **23**. Man fügte alles wieder zusammen und löste in 50 ccm Xylof, von denen man 35 ccm unter Normaldruck abdestillierte. Man dampfte den Rest i. Vak. ein und kristallisierte aus dem Rückstand mit DMF bei –20° 750 mg (34%) reines **22**.

[6/70]