

211. Anwendungsbreite der reduktiven Kupplung aromatischer Aldimin-Derivate mit niedervalenten Titan-Reagenzien zu 1,2-Diarylethylendiaminen

von Claudia Betschart¹⁾, Beat Schmidt²⁾ und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

Herrn Prof. Duilio Arigoni zum 60. Geburtstag gewidmet

(19. X. 88)

Scope and Limitations of the Reductive Coupling of Aromatic Aldimine Derivatives with Formation of 1,2-Diarylethylenediamine Units, Using Low-Valent Titanium Reagents

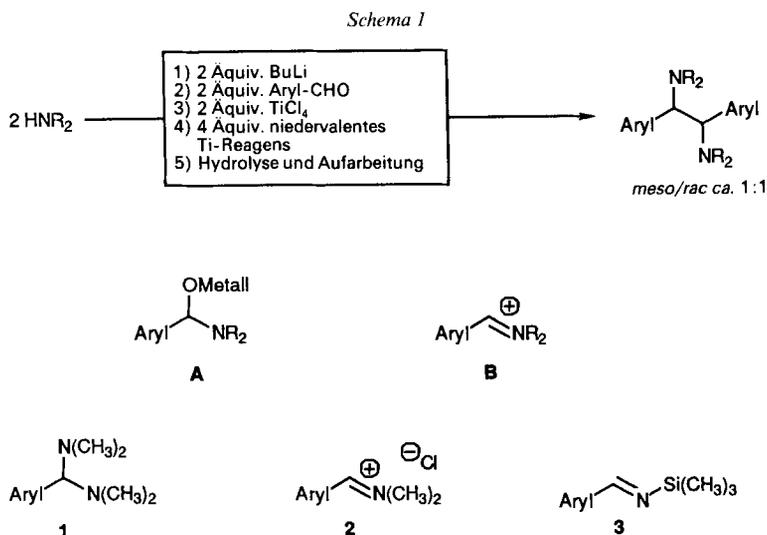
Besides the adducts from lithium amides to aromatic aldehydes, iminium salts, amins, and *N*-silylimines of aromatic aldehydes are coupled by the black suspension obtained from TiCl_4 and Mg turnings in tetrahydrofuran (THF). The 1,2-diarylethylenediamines with tertiary and primary amino groups thus obtained are formed with no or only moderate diastereoselectivity (products **4a–d** (Scheme 2) and **5a–e** (Scheme 3), respectively); the amine component may contain a strained ring or additional heteroatoms as in azetidin, bis(2-methoxyethyl)amine, piperazine, morpholine, and thiomorpholine (products **6a–e**; Table 1). By an *in-situ* procedure, ethylenediamines and propane-1,3-diamines with two secondary amino groups are cyclized with aromatic aldehydes to give exclusively *trans*-diaryl-substituted piperazine and perhydro-1,4-diazepine derivatives (products **7a–f**; Table 2). Enantiomerically pure monocyclic *trans,cis*-5-alkyl-2,3-diaryl-piperazines and diazabicyclo[4.3.0]nonanes and -[4.4.0]decans are obtained by employing suitable diamines prepared from the amino acids (*S*)-alanine, (*S*)-phenylalanine, (*S*)-proline, and from (*S,S*)- or (*R,R*)-cyclohexane-1,2-diamine, respectively (products **11a–i**, **7e**; Table 4). The configurations of all products are derived from the high-field NMR spectra, some of which are discussed in detail (Figs. 1 and 2, Tables 3 and 5); all new compounds are fully characterized by their physical data. Depending upon the structure of the components employed, the yields of purified products range from as low as 7% to essentially quantitative.

Bis vor kurzem wurde angenommen, dass die Kupplung von Iminen zu Ethylendiaminen mit den für die Pinakolisierung und die direkte Olefinierung von Carbonylverbindungen so erfolgreich anwendbaren niedervalenten Ti-Reagenzien nicht möglich sei [1]. Wir fanden dann, dass die *in-situ*-erzeugten Addukte von Lithium-dialkylamiden an aromatische Aldehyde mit niedervalenten Ti-Reagenzien zu *meso/rac*-Gemischen (1:1) von Diarylethylendiaminen gekuppelt werden können, wofür wir zahlreiche Beispiele beschrieben [2]. Es wird nun in der vorliegenden Arbeit über weitere Versuche berichtet, durch die die Anwendungsbreite der Methode abgesteckt wurde, vor allem auch im Hinblick auf den Einsatz von sekundären Aminen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen und von Diaminen. Dabei entstanden als Hilfsstoffe für die enantioselektive Synthese und zur Komplexierung von Metallen besonders interessante Ethylendiamin-Derivate. Auch wurden andere Vorläufer als bisher, nämlich Aldimine, Aminale und Aldiminium-chloride in die Reaktion eingesetzt.

¹⁾ Teil der Dissertation von C.B., Diss. ETH Zürich, Nr. 8681, 1988.

²⁾ Teil der Diplomarbeit von B. Sch., Diplomarbeit ETH Zürich, 1988.

A) **Aminale, Iminium-chloride und *N*-Silylimine.** – In *Schema 1* ist das Verfahren zur reduktiven aminierenden Kupplung aromatischer Aldehyde dargestellt [2]. Der vorgeschlagene Mechanismus verläuft über metallierte *N,O*-Acetale **A** und/oder Iminium-Ionen **B**. Wir testeten daher zunächst die Aminale **1** und die Iminium-chloride **2** sowie das *N*-Silylimin **3** als Edukte³⁾.



N,N,N',N'-Tetramethylaminale aromatischer Aldehyde können auf einfache Weise aus den Aldehyden und Dimethylamin erhalten werden. Die im *Schema 2* gezeigten Aminale **1a–d** wurden mit dem durch Reduktion von TiCl₄ mit Mg erzeugten niedervalenten Ti-Reagens umgesetzt. Man erhielt in sehr guten Ausbeuten die Kupplungsprodukte **4** als (1:1)-Gemische der Diastereoisomeren⁴⁾.

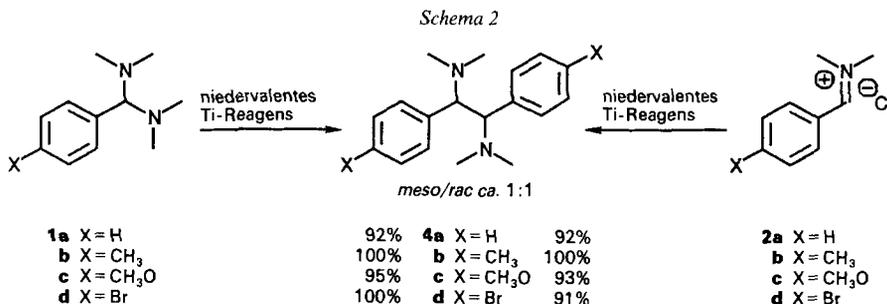
Auch die durch Behandeln der Aminale mit Acetylchlorid erhältlichen Iminiumchloride **2** liessen sich mit niedervalenten Ti-Reagenzien leicht kuppeln (*Schema 2*)⁵⁾. In beiden Fällen waren die erreichten Ausbeuten deutlich besser als nach dem direkt von Aldehyden ausgehenden Verfahren, zudem ist die Herstellung der Edukte für grosse Ansätze besser geeignet. Andererseits ist die Reaktion aber ebensowenig diastereoselektiv, wie wenn sie nach der ursprünglichen Methode durchgeführt wird.

Während es zahlreiche Beispiele für die Kupplung *N*-substituierter aromatischer Aldimine zu den entsprechenden Diaminen mit sekundären Amino-Gruppen gibt, ist erst

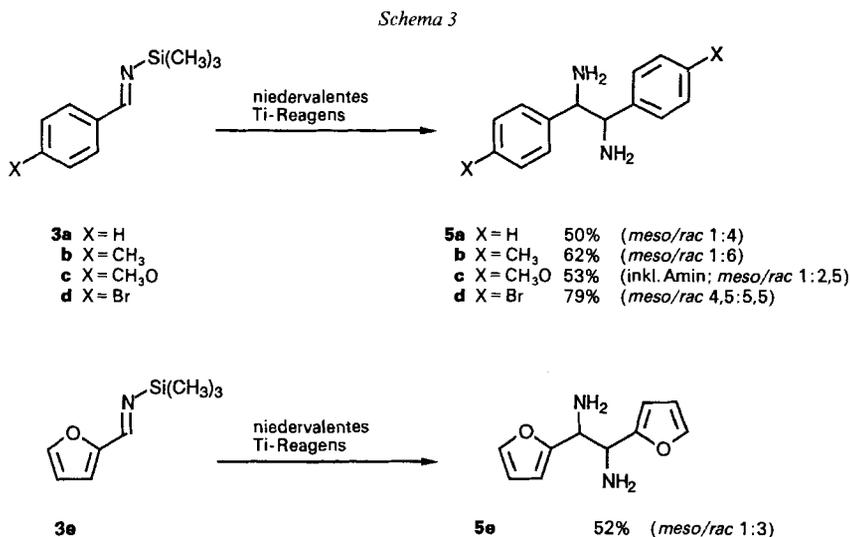
³⁾ Je ein Beispiel (*p*-Toluyaldehyd-Derivate) wurde schon früher beschrieben [2].

⁴⁾ Bei Zugabe von 1 Äquiv. TiCl₄ zur Lösung des Aminals in Hexan erhielt man eine hellgelbe Suspension, die ein Iminium-Salz enthalten könnte. Die anschliessende Kupplungsreaktion mit dem niedervalenten Ti-Reagens lieferte die Diamine jedoch nicht in besserer Ausbeute als die direkte Umsetzung des Aminals.

⁵⁾ Nach [3] lässt sich das Iminium-chlorid **2b** auch durch mehrstündiges Rühren mit Mg in THF bei 40° kuppeln. Die Autoren beschreiben als Produkt nur das *meso*-Diamin (Schmp. und ¹H-NMR-Spektrum), ohne das zweite Diastereoisomere zu erwähnen. Eine Wiederholung dieses Experiments lieferte jedoch ebenfalls ein nahezu (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren.

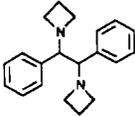
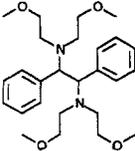
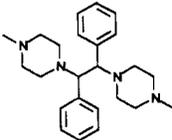
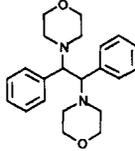
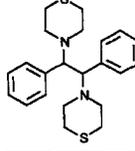


vor kurzem eine praktikable Methode zur Herstellung der Diamine mit primären Amino-Gruppen bekannt geworden: NbCl₅ als Kupplungsreagens für *N*-Silylimine **3** [4]. Es zeigt sich, dass diese leicht zugänglichen Silyl-Derivate auch mit dem niedervalenten Ti-Reagens zu Diaminen **5** gekuppelt werden können (Schema 3). Neben den bevorzugt in der *rac*-Form auftretenden Produkten **5** (*rac/meso* bis 6:1) bilden sich bis zu 20% einfache Reduktionsprodukte die Benzylamine (vgl. *Exper. Teil*).



B) Zusätzlich funktionalisierte Amine für die reduktive aminierende Kupplung aromatischer Aldehyde. – Um zu zeigen, dass auch zusätzlich funktionalisierte sekundäre Amine in die reduktive aminierende Kupplung aromatischer Aldehyde eingesetzt werden können, haben wir die in *Tab. 1* zusammengestellten Produkte **6** hergestellt. Die Reaktion von Benzaldehyd mit Bis(2-methoxyethyl)amin, *N*-Methylpiperazin, Morpholin und Thiomorpholin lieferte die Produkte in guten Ausbeuten. Die geringe Ausbeute im Fall des Azetidins beruht vielleicht darauf, dass der kleine Ring reaktiv gespalten wird.

Tab. 1. *Offenkettige Produkte der aminierenden reduktiven Kupplung aromatischer Aldehyde mit sekundären Aminen nach der in Schema 1 angegebenen Gleichung*

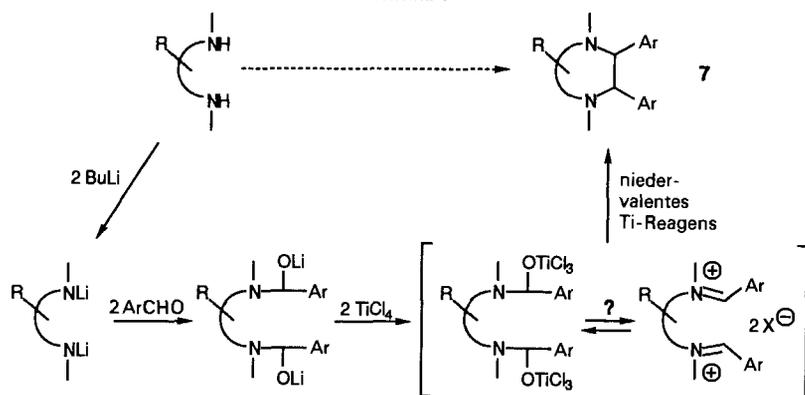
Produkt	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%] ^{a)}	Schmp. [°] (Lsgm. zur Umkristallisation)		
			<i>meso</i>	<i>rac</i>	
	6a	15 h, RT.	17	140–141,5 (Hexan)	121,5–123 (Hexan)
	6b	15 h, RT.	90	86–87 (Hexan)	flüssig
	6c	15 h, RT.	68	197,5–199 (Hexan)	158–159 (Hexan)
	6d	1,5 h, RT.	58	> 210 (MeOH/CH ₂ Cl ₂)	193–195 (Hexan)
	6e	2 h, RT.	60	> 210 (MeOH/CHCl ₃)	> 210 (MeOH/CH ₂ Cl ₂)

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf das vor der Diastereoisomerentrennung anfallende (1:1)-Gemisch der *meso*- und *rac*-Form.

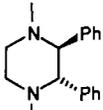
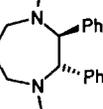
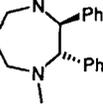
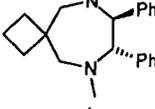
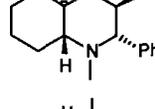
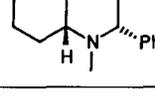
C) Achirale oder racemische cyclische Kupplungsprodukte. – Die Umsetzung von Diaminen mit aromatischen Aldehyden führte zu cyclischen Kupplungsprodukten **7** (Schema 4). In Tab. 2 sind die Resultate derartiger Umsetzungen einiger achiraler oder racemischer sekundärer Diamine mit Benzaldehyd zusammengestellt. Während man die offenkettigen Produkte stets als etwa (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren erhielt (s. oben), isolierte man in diesen Fällen immer nur eines der möglichen cyclischen Kupplungsprodukte. Im ¹H-NMR-Spektrum der Rohprodukte wurden keine Hinweise auf das andere Isomere gefunden.

Wegen der 'hohen Symmetrie' der Verbindungen **7** konnte nicht direkt aus den ¹H-NMR-Signalen abgeleitet werden, um welches der diastereoisomeren Diamine es sich handelte. Deshalb wurden die cyclischen Diamine **7a–d** in MeCN mit genau 1 Äquiv. MeI zu den Ammonium-Salzen **8a–d** umgesetzt. Aufgrund der Kopplungskonstanten (Tab. 3) wurde nun bestimmt, dass der dihedrale Winkel der benzyliischen Protonen nahe bei 0°

Schema 4



Tab. 2. Cyclische Produkte 7 der aminierenden reduktiven Kupplung von Benzaldehyd mit achiralen oder racemischen sekundären Diaminen

Produkt (racemisch)	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°] (Lsgm. zur Umkristallisation)
 7a	15 h, RT.	42	83–84,5 (Hexan)
 7b	2 h, –70° bis RT.	27 (roh)	44–47
 7c	15 h, RT.	38	85–88 (MeOH)
 7d	15 h, RT.	27	99–100,5° (MeOH)
 7e	15 h, RT.	18	115,5–118 (MeOH)
 7f	15 h, RT.	19	86–87,5 (MeOH)

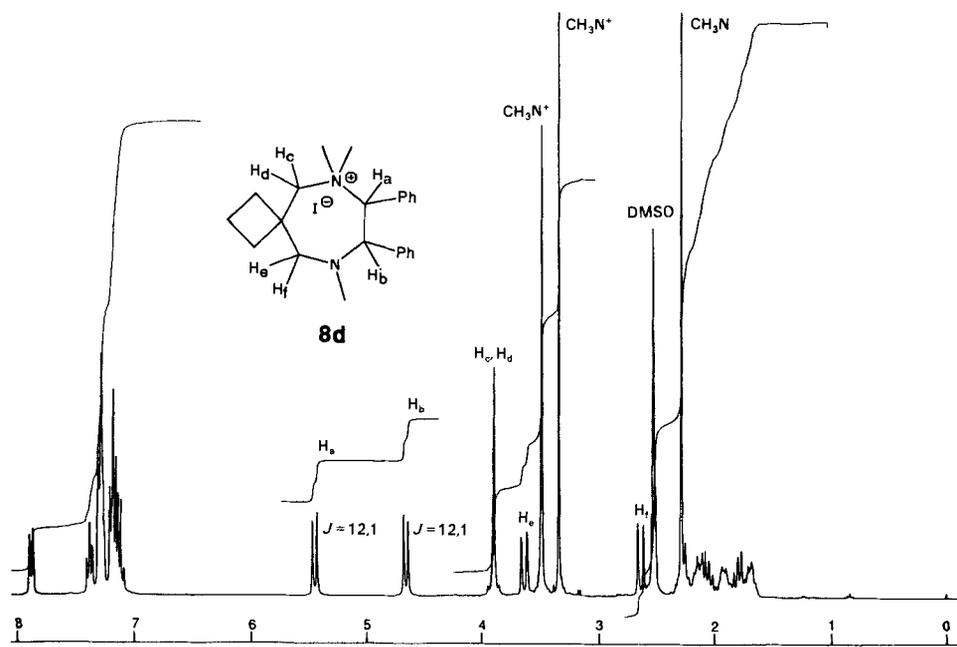
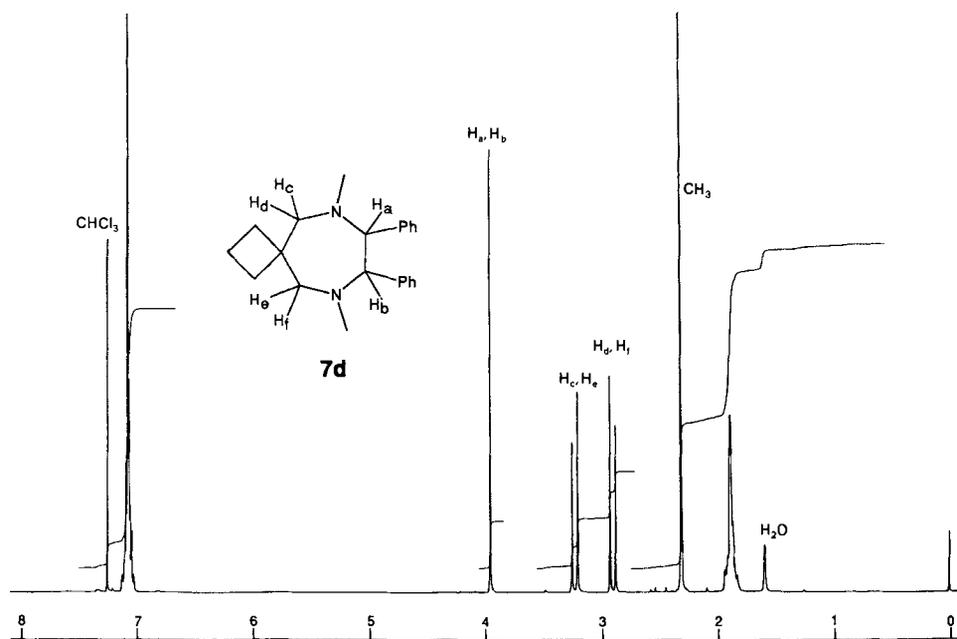
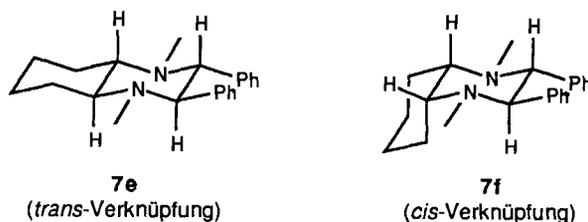


Fig. 1. Bestimmung der relativen Konfiguration der cyclischen Diamine **7** durch Methylierung, gezeigt am Beispiel **7d** \rightarrow **8d**

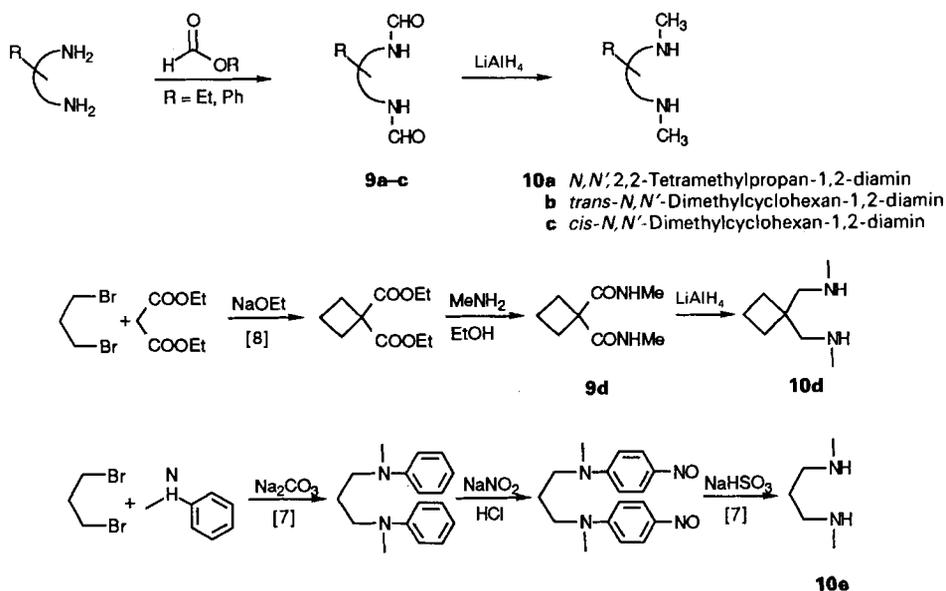

 Tab. 3. Kopplungskonstanten J zwischen den benzyliischen Protonen in den Ammonium-Salzen **8a–d**^{a)}

J [Hz]	11,1	11,9	12,0	12,1

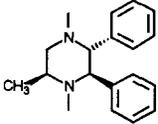
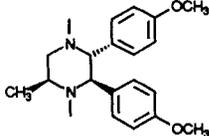
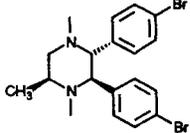
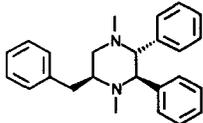
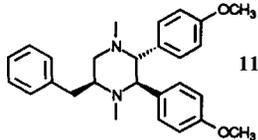
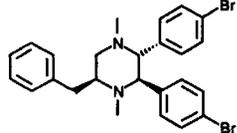
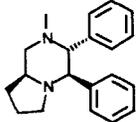
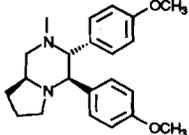
^{a)} Ein Gutachter wies darauf hin, dass die starke Tieffeldverschiebung eines *ortho*-H-Atoms in **8d** und zweier *ortho*-H-Atome in **8b** und **8c**, sowie die grosse Verschiebungsdifferenz der zwei 'Azonia'-Me-Gruppen interessant und bemerkenswert sind.

oder bei 180° liegen muss (Fig. 1) [5] [6]. Dies ist hier wohl nur möglich, wenn die beiden Protonen nahezu antiperiplanar zueinander stehen, d.h. wenn es sich um die racemischen Formen der Diamine handelt (ein Winkel nahe bei 0° wäre nur in einer sehr unwahrscheinlichen, durch sterische Hinderung energetisch ungünstigen Wannenform möglich). Die Verbindungen **7e** und **7f** liessen sich nicht so einfach methylieren. Betrachtet man die sterische Hinderung, scheint es hier jedoch ebenfalls vernünftig, eine nahezu antiperiplanare Anordnung der benzyliischen Protonen anzunehmen.

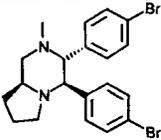
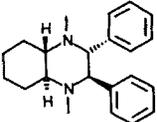
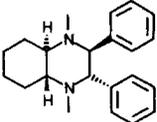
Schema 5



Tab. 4. *Optisch aktive cyclische Produkte 11 der aminierenden reduktiven Kupplung aromatischer Aldehyde mit enantiomerenreinen chiralen Diaminen. Das niedervalente Ti-Reagens wurde durch Reduktion von TiCl₄ mit Mg erzeugt.*

Produkt	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°] (Lsgm. zur Umkristallisation)	$[\alpha]_D^{25}$ in CH ₂ Cl ₂ (c [g/100 ml])	
	11a	16 h, RT.	30	60–63 (Hexan)	+40 (0,87)
	11b	60 h, RT.	25	89,5–90 (Hexan)	+84 (0,72)
	11c	1 h, –70°	15	> 220 (Dipikrat; EtOH)	+105 (2,38)
	11d	16 h, RT.	30	159–160 (Hexan)	+93 (0,95)
	11e	35 h, RT.	24	157–157,5 (Hexan)	+116 (1,15)
	11f	1,5 h, –70°	7	176,5–177 (Hexan)	+135 (0,77)
	11g	85 h, RT.	31	126–127 (Hexan)	+10 (1,04)
	11h	16 h, RT.	21	102–102,5 (Hexan/Et ₂ O)	+46 (0,80)

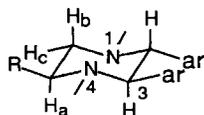
Tab. 4 (Forts.)

Produkt	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°] (Lsgm. zur Umkristallisation)	$[\alpha]_D^{RT}$ in CH_2Cl_2 (c [g/100 ml])	
	11i	1,5 h, -70°	11	113,5–114,5 (Hexan)	+85 (1,55)
	(-)-(3R,4R)-7e	16 h, RT.	16	135–136 (MeOH)	-87 (0,98)
	(+)-(3S,4S)-7e	17 h, RT.	8	136–136,5 (MeOH)	+90 (1,00)

In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen achiraler cyclischer Kupplungsprodukte kann man vermuten, dass sich auch in diesen Fällen das thermodynamisch günstigste Produkt gebildet hat, in dem alle Substituenten am Ring äquatorial stehen. Diese Annahme wird durch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestätigt. Man findet für alle Verbindungen **11a–i** relativ grosse Kopplungskonstanten der benzylichen Protonen, was zeigt, dass beide Aryl-Gruppen äquatorial stehen. Ausserdem koppelt das Proton am tertiären C(5) (Chiralitätszentrum des eingesetzten Diamins) mit jeweils je einer grossen und einer kleinen Kopplungskonstanten mit den beiden Protonen am benachbarten C(6) (Tab. 5, Fig. 2), was auf die äquatoriale Position des Substituenten am C(5) hinweist.

Tab. 5. Kopplungskonstanten J (in Hz) der Protonen in den cyclischen Kupplungsprodukten **11a–i**

	11a	11b	11c	11d	11e	11f	11g	11h	11i
J_{benz}	9,1	9,3	9,2	9,3	9,4	9,3	8,9	9,0	8,8
J_{ab}	11,1	11,1	11,1	9,3	9,4	9,4	10,4	10,5	10,5
J_{ac}	2,5	2,6	2,7	3,4	3,4	3,5	2,4	2,4	2,2
J_{bc}	11,1	11,1	11,1	13,4	13,4	13,4	10,4	10,5	10,5



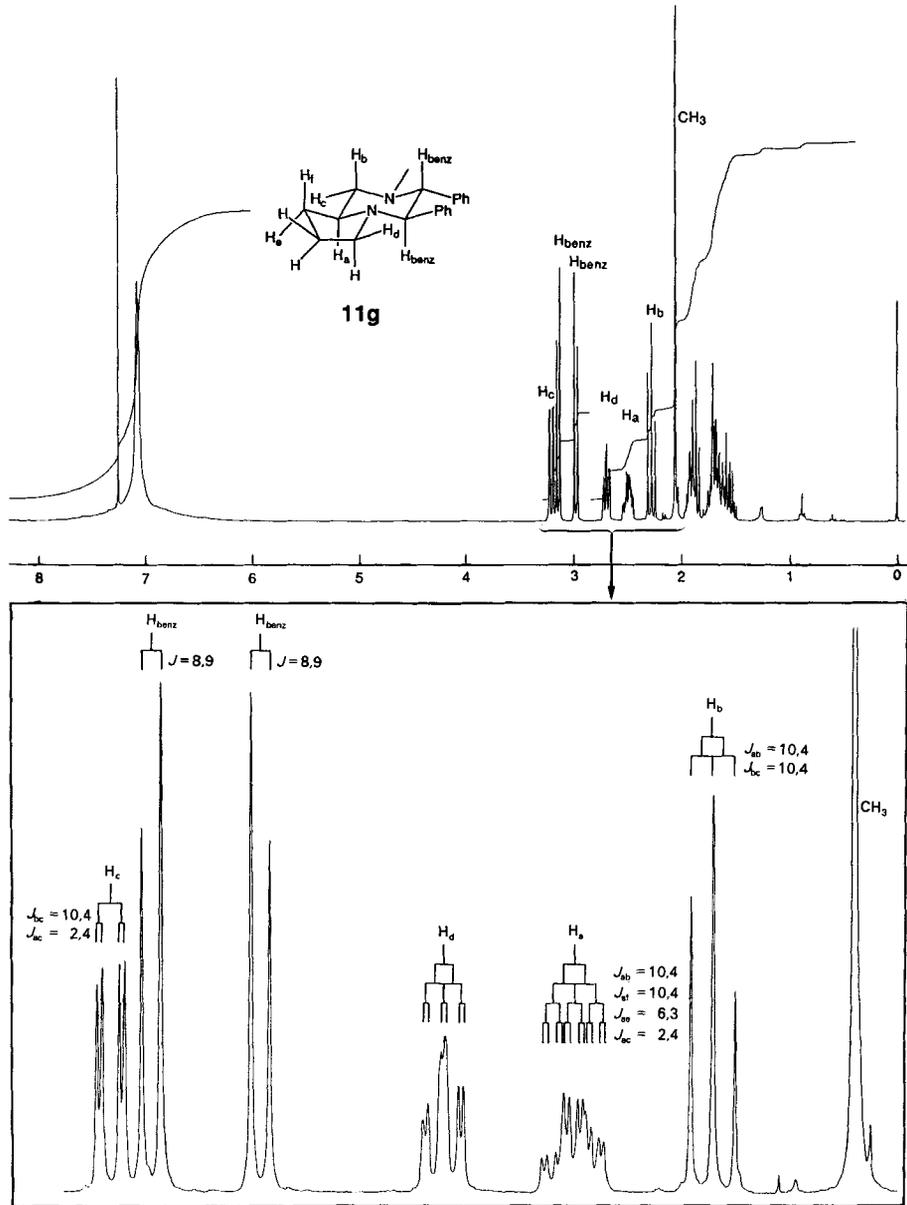


Fig. 2. Konfigurationszuordnung der cyclischen Diamine **11** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, gezeigt am Beispiel der Verbindung **11g**

Experimenteller Teil

Allgemeines. Tetrahydrofuran (THF) wurde unter Ar über LiAlH_4 in eine Vorlage destilliert und von dort mit Spritzen entnommen. TiCl_4 (*Fluka pract.*) wurde ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Kommerziell erhältliche Mg-Späne wurden nicht zusätzlich aktiviert. BuLi (ca. 1,6M in Hexan) wurde nach der Diphenyllessigsäure- oder nach der (Biphenyl-4-methanol)-Methode titriert [13] [14]. *N,N,N',N'*-4-Pentamethylbenzolmethandiamin (**1b**) und Dimethyl(4-methylbenzyliden)ammonium-chlorid (**2b**) wurden nach [3] hergestellt. *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin wurde nach [7] und Cyclobutan-1,1-dicarbonensäure-diethylester nach [8] erhalten. (*S*)-*N*¹-Methylalaninamid, (*S*)-*N*¹-Methylphenylalaninamid und (*S*)-Prolin-methylester-hydrochlorid wurden aus den freien Aminosäuren nach *Schema 6* analog zu beschriebenen Methoden hergestellt [9] [10]. Die übrigen Edukte sind kommerziell erhältlich. Diethylamin und *N,N'*-Dimethylethylendiamin wurden in käuflicher Qualität (Ampulle) eingesetzt, ebenso die festen Aldehyde. Alle übrigen flüssigen Amine und Aldehyde wurden vor der Umsetzung über CaH_2 destilliert. Die Kupplungsreaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Metallierungskolben unter Ar durchgeführt. DC: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F-254 (*Merck*) oder Aluminiumoxid F-254 Typ E (*Merck*); sichtbarmachen durch UV-Licht (254 nm) oder I_2 -Dampf. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 Korngrösse 0,040–0,063 mm (*Fluka*) oder *Alumina Woelm B* (Akt. 1, *Woelm Pharma*). Schmp.: offene Glaskapillare, *Büchi*-Schmelzpunktbestimmungsapparatur mit 50°-Bereich-Anschütz-Thermometer; nicht korrigiert. $[\alpha]_D^{25}$: *Perkin-Elmer-241*-Polarimeter, 1-dm-Zelle. IR-Spektren: in KBr auf *Perkin-Elmer-283*-Spektrometer, in CHCl_3 oder als Film auf *Perkin-Elmer-297*-Spektrometer. ¹H-NMR-Spektren: falls nicht anders angegeben in CDCl_3 auf *Varian-EM-390*-Spektrometer, 300-MHz-Spektren auf *Varian-XL-300* oder *Bruker-WM-300*-Spektrometer; chemische Verschiebungen in δ -Werten relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: *Hitachi-Perkin-Elmer-RMU-6M*; Angaben von *m/z* (% bzgl. Basispeak).

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1): Aromatische (Trimethylsilyl)imine. Unter Ar wird das Hexamethyldisilazan in 50 ml THF bei 0° mit 1 Equiv. BuLi versetzt. Man lässt 40 min rühren und gibt dann 1 Equiv. aromatischen Aldehyd zu. Nach 40 min Rühren bei RT. versetzt man mit 1 Equiv. Me_3SiCl und lässt erneut 2 h rühren. Der weisse Niederschlag wird über *Celite* abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Um noch vorhandenes LiCl auszufällen, gibt man 50–60 ml Hexan zu. Erneutes Filtrieren und Eindampfen liefert das Rohprodukt, welches über eine *Vigreux*-Kolonne destilliert wird.

AAV 2: Niedervalentes Ti-Reagens. Unter Ar werden 1,0 g (40 mmol) Mg-Späne in 40 ml THF vorgelegt. Man kühlt mit Trockeneis und gibt 2,2 ml (20 mmol) TiCl_4 zu, wobei ein gelber Komplex ausfällt. Man entfernt das Kühlbad und lässt aufwärmen. Etwas unterhalb RT. setzt eine exotherme Reaktion ein, die Suspension verfärbt sich von gelb über grün zu schwarz. Die schwarze Suspension lässt man vor der weiteren Umsetzung noch 1–2 h bei RT. rühren.

AAV 3: Aufarbeitung des Kupplungsgemischs. Zur schwarzen Reaktionsmischung gibt man (eventuell unter Eiskühlung) vorsichtig EtOH. Nach Abklingen der Reaktion gibt man MeOH und danach 2N KOH zu. Man lässt etwa 30 min rühren, zentrifugiert (20 min, 6000 U/min) und filtriert durch eine mit *Celite* belegte Glasfilter-Nutsche. Der Rückstand wird mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, bis praktisch alle org. Lsgm. abgezogen sind. Danach extrahiert man mehrmals mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten org. Phasen werden mit 7% HCl-Lsg. extrahiert. Man stellt mit 10N KOH basisch, extrahiert erneut mit CH_2Cl_2 , trocknet (MgSO_4) und dampft ein.

AAV 4: Kupplung aromatischer (Trimethylsilyl)imine zu 1,2-Diarylethan-1,2-diaminen. Zum nach AAV 2 erhaltenen niedervalenten Ti-Reagens werden 10 mmol (Trimethylsilyl)imin in 10–30 ml THF gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV 3.

AAV 5: Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Dialkylaminen. Kupplung bei RT. Das Dialkylamin (10 mmol) wird unter Ar in 45 ml Hexan vorgelegt. Man kühlt auf etwa –30° und versetzt mit BuLi (10 mmol). Nach kurzem Rühren bei RT. kühlt man auf –70° und gibt den Aldehyd (10 mmol) zu (flüssige Aldehyde mit der Spritze, feste Aldehyde als Feststoffe). Man rührt 1 h, wobei man aufwärmen lässt. Unter erneutem Kühlen auf ca. –50° gibt man das TiCl_4 (10 mmol) zu. Die farbige Suspension lässt man bis zur weiteren Umsetzung bei RT. rühren (mind. 1 h). Über einen *Teflon*-Schlauch presst man die schwarze Suspension des niedervalenten Ti-Reagens (hergestellt nach AAV 2) zu und spült mit 40 ml THF nach.

AAV 6: Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Dialkylaminen. Kupplung bei –70°. Wie AAV 5, vor der Zugabe des niedervalenten Ti-Reagens werden jedoch beide Suspensionen auf –70° gekühlt.

AAV 7: Reduktion von *N,N'*-Diformyldiaminen zu *N,N'*-Dimethyldiaminen. Zu 5 g LiAlH_4 (70–80%) in 100 ml Et_2O gibt man unter Eiskühlung 5 g *N,N'*-Diformyldiamin zu und kocht unter Rückfluss. Hydrolyse mit nassem Et_2O und H_2O , Filtration über *Celite*, Extraktion mit CH_2Cl_2 und saure Extraktion (5% HCl-Lsg., 10N KOH, CH_2Cl_2) liefern nach dem Trocknen (MgSO_4) das Rohprodukt, das destilliert wird.

AAV 8: Reduktion von N¹-Methylaminosäure-amiden zu Diaminen. Zur Suspension von 44 mmol LiAlH₄ in 30 ml THF gibt man unter Eiskühlung spätweise 10 mmol N²-Formyl-N¹-methylaminosäure-amid (flüssige Amide werden in 20 ml THF gelöst und zugetropft). Nach beendeter Zugabe lässt man auf RT. aufwärmen und kocht die graue Suspension über Nacht (ca. 20 h) unter Rückfluss. Im Eisbad wird mit 1,7 ml H₂O, 1,7 ml 15% NaOH-Lsg. und 5 ml H₂O nacheinander hydrolysiert. Danach lässt man 1 h bei RT. rühren. Die org. Phase wird durch eine mit *Celite* belegte Glasfilternutsche filtriert und der Rückstand 3mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft und das so erhaltene Rohprodukt destilliert.

N,N,N',N'-Tetramethylbenzoldiamin (**1a**). Zu 60 ml 40% wässr. Me₂NH-Lsg. wurden 30 g (283 mmol) Benzaldehyd gegeben. Man rührte 3 h bei 70° (Bad). Danach gab man Et₂O zu, trennte die Phasen, trocknete die org. Phase (MgSO₄; besser Na₂CO₃) und dampfte ein. Fraktionierte Destillation des Rückstands ergab Benzaldehyd und bei 45–48°/0,1 Torr 29,1 g (113 mmol, 40%) **1a** als farblose Flüssigkeit. $n_D^{20} = 1,5098$. IR (Film): 3080w, 3060w, 3020m, 2980m, 2940s, 2930s, 2850s, 2810s, 2785s, 1705m, 1485m, 1470m, 1450s, 1435s, 1400w, 1340m, 1300m, 1280m, 1270m, 1255s, 1225s, 1200w, 1170m, 1155m, 1095m, 1075m, 1030s, 1010m, 920m, 890m, 860m, 840w, 755s, 700s, 645m. ¹H-NMR: 7,3–7,1 (m, 5 arom. H); 3,36 (s, 1 benz. H); 2,13 (s, 4 CH₃). MS: 135 (9), 134 (100), 132 (10), 118 (11), 91 (18), 77 (9), 65 (4), 63 (2), 58 (3), 51 (4), 44 (5), 42 (14), 39 (2), 28 (5).

4-Methoxy-N,N,N',N'-tetramethylbenzoldiamin (**1c**). Zu 75 ml 40% wässr. Me₂NH-Lsg. wurden 30 g (0,22 mol) Anisaldehyd gegeben. Man liess 4 h bei 70° rühren und gab danach Et₂O zu. Nach dem Trocknen (MgSO₄) der Et₂O-Phase wurde eingedampft und der Rückstand bei 72–75°/0,25 Torr destilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche laut ¹H-NMR aus einem Gemisch von Aldehyd und **1c** bestand. Destillation über eine Spaltrohrkolonne (Rücklaufverhältnis 0,1) lieferte bei 42°/0,075 Torr zuerst den Aldehyd und danach bei 46,5°/0,07 Torr 15 g (72 mmol, 33%) **1c** als farblose Flüssigkeit. Sdp. 46,5°/0,075 Torr. $n_D^{20} = 1,5173$. IR (Film): 2950m, 2940m, 2930m, 2900m, 2850m, 2810m, 2770m, 1610m, 1580w, 1510s, 1465m, 1450m, 1440m, 1340m, 1300m, 1285m, 1240s, 1170m, 1105w, 1095w, 1035s, 1015m, 1005m, 895m, 865m, 855w, 820w, 775w. ¹H-NMR: 7,10 (d, J = 9, 2 arom. H m zu CH₃O); 6,82 (d, J = 9, 2 arom. H o zu CH₃O); 3,77 (s, CH₃O); 3,36 (s, CH); 2,10 (s, 2 (CH₃)₂N). MS: 205 (37), 164 (39), 163 (14), 162 (31), 150 (11), 148 (17), 136 (21), 135 (32), 121 (58), 77 (17), 58 (20), 45 (52), 44 (100), 43 (15), 42 (30), 28 (35), 18 (10).

4-Bromo-N,N,N',N'-tetramethylbenzoldiamin (**1d**). In 65 ml 40% wässr. Me₂NH-Lsg. wurden 27,4 g (148 mmol) 4-Bromo-benzaldehyd suspendiert. Schon nach kurzer Zeit erhielt man ein klares Zweiphasensystem, welches man über Nacht bei RT. rühren liess. Nach Zugabe von Et₂O wurden die Phasen getrennt, die org. Phase wurde getrocknet (Na₂CO₃) und eingedampft. Destillation des Rückstandes bei 77–82°/0,07 Torr lieferte 32,3 g (126 mmol, 85%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 77–82°/0,07 Torr. $n_D^{20} = 1,5478$. IR (Film): 2980m, 2940m, 2900m, 2850m, 2810s, 2770s, 1585w, 1475s, 1450m, 1435m, 1400m, 1350w, 1330m, 1290m, 1255m, 1225m, 1165m, 1155w, 1095m, 1065s, 1035s, 1005s, 890m, 865m, 850m, 810s, 720w. ¹H-NMR: 7,42 (d, J = 8, 2 arom. H o zu Br); 7,04 (d, J = 8, 2 arom. H m zu Br); 3,36 (s, 2 (CH₃)₂N). MS: 214, 212 (6, 8), 213 (3), 199 (3), 198 (5), 196 (4), 186, 184 (6, 7), 185, 183 (9, 9), 171, 169 (10, 11), 157, 155 (5, 6), 120 (3), 91 (4), 90 (10), 89 (10), 77 (9), 76 (10), 75 (9), 74 (7), 63 (7), 58 (44), 51 (9), 50 (14), 45 (50), 44 (100), 43 (17), 42 (39), 41 (8), 40 (6), 39 (6), 38 (5), 32 (6), 30 (10), 29 (5), 28 (68), 27 (6), 18 (16), 15 (15), 14 (4).

N-Benzylidendimethylammonium-chlorid (2a). In 180 ml Et₂O wurden 12,27 g (69 mmol) **1a** vorgelegt. Dazu liess man 4,9 ml (69 mmol) AcCl in 20 ml Et₂O tropfen (→ weisser Niederschlag). Nach 1 h Rühren filtrierte man den Feststoff rasch ab, wusch mit Et₂O und trocknete i. HV.: 9,4 g (80%) **2a** als weisser hygroskopischer Feststoff. ¹H-NMR: 10,50 (s, CH=N); 8,13–7,96 (m, 2 arom. H); 7,70–7,43 (m, 3 arom. H); 4,20 (s, CH₃N); 3,96 (s, CH₃N). MS: 107 (7), 106 (100), 105 (93), 78 (18), 77 (96), 74 (8), 63 (3), 52 (10), 51 (40), 50 (21), 39 (7), 38 (5), 37 (5), 29 (4), 27 (4), 18 (4).

N-(4-Methoxybenzyliden)dimethylammonium-chlorid (2c). In 150 ml Et₂O wurden 10,0 g (48 mmol) **1c** vorgelegt. Dazu liess man 3,4 ml (48 mmol) AcCl in 50 ml Et₂O tropfen. Es bildete sich ein zäher, weisser Niederschlag, der mit der Zeit hart wurde. Nach 30 min Rühren filtrierte man den Feststoff rasch ab, wusch mit Et₂O und trocknete i. HV.: 8,5 g (88%) **2c** als weisser hygroskopischer Feststoff. ¹H-NMR: 10,25 (s, CH=N); 8,12 (d, J = 9, 2 arom. H m zu CH₃O); 7,03 (d, J = 9, 2 arom. H o zu CH₃O); 4,10 (s, CH₃N); 3,93 (s, CH₃N, CH₃O).

N-(4-Bromobenzyliden)dimethylammonium-chlorid (2d). In 250 ml Et₂O wurden 27,13 g (105 mmol) **1d** vorgelegt. Dazu liess man 7,5 ml (105 mmol) AcCl in 50 ml Et₂O tropfen (→ weisser Niederschlag). Nach 20 min Rühren filtrierte man den Feststoff rasch ab, wusch mit Et₂O und trocknete i. HV.: 13,2 g (53%) **2d** als weisser hygroskopischer Feststoff. ¹H-NMR: 10,10 (s, CH=N); 7,97 (d, J = 9, 2 arom. H o zu Br); 7,75 (d, J = 9, 2 arom. H m zu Br); 4,03 (s, CH₃N); 3,87 (s, CH₃N). MS: 186, 184 (6, 7), 185, 183 (9, 8), 157, 155 (5, 5), 149 (2), 77 (6), 76 (6), 75 (6), 74 (5), 58 (3), 51 (5), 50 (9), 45 (54), 44 (100), 43 (13), 42 (16), 41 (4), 40 (4), 38 (17), 36 (50), 35 (8), 30 (6), 29 (3), 28 (34), 27 (5), 18 (12), 15 (6).

N-Benzyliden(trimethylsilyl)amin (**3a**). Nach *AAV 1* wurden 15 ml (148 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Destillation lieferte bei 60–61°/0,1 Torr 6,6 g (25%) leicht gelbe Flüssigkeit. $n_D^{23} = 1,5078$. IR (CHCl₃): 2950s, 2895m, 1675s, 1580m, 1490w, 1450m, 1400m, 1310m, 1245s, 1100m, 1070m, 975w, 900s. ¹H-NMR: 8,90 (s, CH=N); 7,8–7,65 (m, 2 arom. H); 7,36–7,2 (m, 3 arom. H); 0,23 (s, (CH₃)₃Si). MS: 179 (14), 178 (14), 177 (41, M⁺), 176 (23), 163 (16), 162 (100), 135 (28), 105 (43), 104 (53), 91 (10), 78 (17), 77 (25), 75 (22), 73 (54), 59 (49), 51 (19), 50 (10), 45 (12), 43 (13), 28 (5).

N-(4-Methylbenzyliden)(trimethylsilyl)amin (**3b**). Nach *AAV 1* wurden 18 g (0,15 mol) *p*-Toluyaldehyd umgesetzt. Destillation lieferte bei 50–51°/0,02 Torr 20,7 g (72%) gelbe Flüssigkeit. $n_D^{21} = 1,5207$. IR (Film): 3020w, 2960m, 1660s, 1640s, 1610m, 1575m, 1415w, 1305w, 1250s, 1220w, 1210w, 1170m, 1105w, 865s, 835s, 810m, 790m, 755m, 740w. ¹H-NMR: 8,90 (s, CHN); 7,65 (*d*, *J* = 9, 2 arom. H *o* zu CH₃); 7,17 (*d*, *J* = 9, 2 arom. H *m* zu CH₃); 2,36 (s, CH₃); 0,25 (s, (CH₃)₃Si). MS: 193 (20), 192 (55), 191 (38, M⁺), 190 (30), 177 (14), 176 (87), 163 (11), 150 (12), 149 (79), 133 (12), 119 (41), 118 (69), 105 (14), 91 (94), 89 (35), 77 (12), 76 (10), 75 (78), 73 (100), 65 (49), 59 (80), 51 (16), 45 (33), 43 (35), 39 (24), 28 (16).

N-(4-Methoxybenzyliden)(trimethylsilyl)amin (**3c**). Nach *AAV 1* wurden 18,2 ml (0,15 mol) Anisaldehyd umgesetzt. Destillation lieferte bei 95°/0,37 Torr 22,5 g (73%) gelbliche Flüssigkeit. $n_D^{25} = 1,510$. IR (Film): 3000w, 2950m, 2900w, 2830w, 1655m, 1640m, 1600s, 1575m, 1510s, 1460w, 1440w, 1420m, 1300m, 1245s, 1180m, 1160m, 1100w, 1030m, 865s, 835s, 750m. ¹H-NMR: 8,86 (s, CH=N); 7,71 (*d*, *J* = 9, 2 arom. H *m* zu CH₃O); 6,88 (*d*, *J* = 9, 2 arom. H *o* zu CH₃O); 3,77 (s, CH₃O); 0,21 (s, (CH₃)₃Si). MS: 209 (29), 208 (25), 207 (50, M⁺), 206 (40), 193 (13), 192 (76), 166 (15), 165 (100), 147 (25), 135 (68), 134 (77), 121 (12), 119 (8), 92 (9), 91 (10), 77 (14), 75 (73), 73 (68), 65 (12), 59 (33), 45 (14), 43 (11), 28 (14).

N-(4-Bromobenzyliden)(trimethylsilyl)amin (**3d**). Nach *AAV 1* wurden 22,2 ml (0,12 mol) 4-Bromobenzaldehyd umgesetzt. Destillation lieferte bei 83°/0,2 Torr 19,3 g (63%) gelbliche Flüssigkeit. $n_D^{25} = 1,552$. IR (Film): 2950m, 2890w, 2820w, 1650s, 1585m, 1570m, 1480m, 1400m, 1365w, 1290w, 1245s, 1160w, 1090m, 1065m, 1010m, 860s, 840s, 750m. ¹H-NMR: 8,86 (s, CH=N); 7,66–7,43 (m, 4 arom. H); 0,26 (s, (CH₃)₃Si). MS: 257, 255 (36, 36, M⁺), 256, 254 (24, 17), 243, 241 (17, 15), 242, 240 (99, 98), 215, 213 (25, 24), 185, 183 (77, 85), 184, 182 (84, 80), 158, 156 (9, 10), 157, 155 (13, 13), 147 (7), 103 (16), 102 (12), 77 (37), 76 (33), 75 (49), 74 (24), 73 (100), 59 (96), 51 (22), 50 (33), 45 (17), 43 (21), 28 (25).

N-f(2-Furyl)methyliden(trimethylsilyl)amin (**3e**). Nach *AAV 1* wurden 9,9 ml (0,12 mol) Furan-2-carboxaldehyd umgesetzt. Destillation lieferte bei 74°/16 Torr 8,4 g (42%) gelbliche Flüssigkeit. $n_D^{25} = 1,502$. IR (CHCl₃): 2960s, 2950w, 2910w, 1640s, 1565w, 1485m, 1400m, 1360w, 1250s, 1160m, 1085w, 1020s, 940m. ¹H-NMR: 8,66 (s, CH=N); 7,48 (*d*, *J* = 2, H-C(5)); 6,80 (*d*, *J* = 3, H-C(3)); 6,45 (*dd*, *J* = 2, 3, H-C(4)); 0,24 (s, (CH₃)₃Si).

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (**4a**). 1) Zum nach *AAV 2* erhaltenen niedervalenten Ti-Reagens wurden 10 mmol **1a** in 5 ml THF gegeben. Man liess 1 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 3* (ohne saure Extraktion) lieferte 1,24 g (92%) weissen Feststoff, laut ¹H-NMR ein (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren (vgl. [2]).

2) Das nach *AAV 2* erhaltene niedervalente Ti-Reagens wurde mit 20 ml THF verdünnt. Man gab im Ar-Gegenstrom rasch 1,70 g (10 mmol) **2a** zu und liess 2 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 5* (ohne saure Extraktion) lieferte 1,23 g (92%) **4a** als (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren.

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-bis(4'-methylphenyl)ethan-1,2-diamin (**4b**). 1) Das nach *AAV 2* erhaltene niedervalente Ti-Reagens wurde mit 20 ml THF verdünnt. In 10 ml THF wurden 10 mmol **1b** zugegeben. Man liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 3* (ohne saure Extraktion) lieferte 1,48 g (100%) (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren (vgl. [2]).

2) Zum nach *AAV 2* erhaltenen niedervalenten Ti-Reagens gab man im Ar-Gegenstrom rasch 1,83 g (10 mmol) **2b** und liess 4 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 3* (ohne saure Extraktion) lieferte quantitativ das (1:1)-Gemisch.

1,2-Bis(4'-methoxyphenyl)-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin (**4c**). 1) Zum nach *AAV 2* erhaltenen niedervalenten Ti-Reagens gab man insgesamt 20 ml THF 10 mmol **1c** und liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 3* (ohne saure Extraktion) lieferte 1,56 g (95%) **4c** als (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox (Et₂O/Pentan 1:1, Et₂O und dann Et₂O/MeOH 19:1).

2) Das nach *AAV 2* erhaltene niedervalente Ti-Reagens wurde mit 20 ml THF verdünnt. Im Ar-Gegenstrom gab man rasch 2,0 g (10 mmol) **2c** zu und liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 5* (ohne saure Extraktion) lieferte 1,52 g (93%) **4c** als (1:1)-Gemisch der Diastereoisomeren.

meso-**4c**: farblose Kristalle. Schmp. 161,5–163,5° (Hexan/CH₂Cl₂). IR (KBr): 3020w, 2955m, 2925m, 2850m, 2830m, 2810s, 2770s, 1610s, 1580m, 1510s, 1475w, 1450m, 1440m, 1320m, 1300m, 1250s, 1215m, 1175s, 1160m, 1150m, 1100w, 1095m, 1050m, 1025s, 850m, 840m, 830m, 805s, 770m, 710w, 650w, 580m, 515m, 485w, 440w.

¹H-NMR: 7,12 (*d*, *J* = 9, 4 arom. H *m* zu CH₃O); 6,85 (*d*, *J* = 9, 4 arom. H *o* zu CH₃O); 4,00 (*s*, 2 benz. H); 3,80 (*s*, 2 CH₃O); 1,93 (*s*, 2 (CH₃)₂N). MS: 166 (1), 165 (12), 164 (100), 149 (4), 148 (2), 121 (4), 120 (2), 94 (1), 91 (1), 77 (1), 57 (1), 42 (2), 18 (1). Anal. ber. für C₂₀H₂₈N₂O₂ (328,46): C 73,14, H 8,59, N 8,53; gef.: C 73,01, H 8,81, N 8,62.

rac-**4c**: farblose Kristalle. Schmp. 119–120,5° (Hexan). IR (KBr): 3000w, 2930m, 2910m, 2850m, 2830m, 2810m, 2765s, 1610s, 1585m, 1510s, 1460m, 1440m, 1320m, 1305m, 1285m, 1255s, 1240s, 1185m, 1180s, 1165m, 1150m, 1100w, 1090w, 1075m, 1035s, 1015m, 1005m, 890m, 865w, 850w, 830m, 805s, 770m, 600m, 580m, 545m.

¹H-NMR: 6,85 (*d*, *J* = 9, 4 arom. H *m* zu CH₃O); 6,60 (*d*, *J* = 9, 4 arom. H *o* zu CH₃O); 4,11 (*s*, 2 benz. H); 3,66 (*s*, 2 CH₃O); 2,22 (*s*, 2 (CH₃)₂N). MS: 166 (1), 165 (2), 164 (100), 149 (4), 148 (2), 121 (5), 120 (2), 94 (2), 91 (1), 79 (1), 78 (1), 77 (1), 42 (4), 15 (1). Anal. ber. für C₂₀H₂₈N₂O₂ (328,46): C 73,14, H 8,59, N 8,53; gef.: C 72,83, H 8,83, N 8,70.

1,2-Bis(4'-bromophenyl)-N,N,N',N'-tetramethylethan-1,2-diamin (4d). 1) Zum nach *AAV* 2 erhaltenen niedervalenten Ti-Reagens wurden bei –70° 2,57 g (10 mmol) **1d** gegeben. Man liess 4 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV* 3 (ohne saure Extraktion) lieferte quantitativ **4d** als (1:1)-Gemisch. Die Trennung erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox (CH₂Cl₂, danach Et₂O/MeOH 20:1).

2) Das nach *AAV* 2 erhaltene niedervalente Ti-Reagens wurde mit 20 ml THF verdünnt und auf –70° gekühlt. Dazu gab man im Ar-Gegenstrom rasch 2,45 g (10 mmol) **2d** und liess 2,2 h bei –70° rühren. Aufarbeitung nach *AAV* 3 (ohne saure Extraktion) lieferte 1,94 g (91 %) **4d** als (1:1)-Gemisch.

meso-**4d**: farblose Kristalle. Schmp. 179–180,5° (Hexan/CH₂Cl₂). IR (KBr): 3050w, 2980m, 2940m, 2850m, 2820s, 2780s, 1580w, 1485m, 1475s, 1450m, 1435m, 1255m, 1150m, 1090m, 1070s, 1040m, 1015s, 1010s, 860s, 835m, 820s, 795s, 720w, 640w, 590m, 460m, 415m. ¹H-NMR: 7,45 (*d*, *J* = 8, 4 arom. H *o* zu Br); 7,05 (*d*, *J* = 8, 4 arom. H *m* zu Br); 4,01 (*s*, 2 benz. H); 1,93 (*s*, 2(CH₃)₂N). MS: 215, 213 (9, 10), 214, 212 (95, 100), 198, 196 (3, 3), 178 (5), 171, 169 (3, 2), 133 (24), 132 (7), 117 (3), 102 (2), 91 (6), 90 (5), 89 (5), 77 (3), 76 (3), 75 (2), 63 (3), 51 (3), 42 (25). Anal. ber. für C₁₈H₂₂N₂Br₂ (426,19): C 50,73, H 5,20, N 6,57; gef.: C 50,72, H 5,28, N 6,54.

rac-**4d**: farblose Kristalle. Schmp. 144,5–146,5° (Hexan). IR (KBr): 3040w, 2980m, 2940m, 2920s, 2850m, 2820s, 2770s, 1585m, 1485m, 1450s, 1440m, 1400m, 1350w, 1265m, 1235w, 1185w, 1165m, 1150m, 1090m, 1070m, 1050m, 1035s, 1005s, 890s, 865m, 820m, 785s, 720m, 660w, 555m, 480m, 460w, 415m. ¹H-NMR: 7,25 (*d*, *J* = 8, 4 arom. H *o* zu Br); 6,72 (*d*, *J* = 8, 4 arom. H *m* zu Br); 4,11 (*s*, 2 benz. H); 2,22 (*s*, (CH₃)₂N). MS: 215, 213 (9, 9), 214, 212 (95, 100), 198, 196 (2, 3), 178 (5), 171, 169 (2, 2), 133 (18), 132 (5), 117 (2), 102 (1), 91 (4), 90 (3), 89 (3), 77 (2), 76 (2), 75 (2), 63 (2), 44 (2), 42 (14). Anal. ber. für C₁₈H₂₂Br₂N₂ (426,19): C 50,73, H 5,20, N 6,57; gef.: C 50,75, H 5,25, N 6,58.

1,2-Diphenylethan-1,2-diamin (5a). Nach *AAV* 4 wurden 10 mmol **3a** umgesetzt, wobei man über Nacht bei RT. rühren liess: 50 % **5a** (*meso/rac* 1:4) und 10 % Amin (vgl. [11]).

1,2-Bis(4'-methylphenyl)ethan-1,2-diamin (5b). Nach *AAV* 4 wurden 10 mmol **3b** umgesetzt, wobei man 3,5 h bei RT. rühren liess: 62 % **5b** (*meso/rac* 1:6) und 13 % Amin (vgl. [11]).

1,2-Bis(4'-methoxyphenyl)ethan-1,2-diamin (5c). Nach *AAV* 4 wurden 10 mmol **3c** umgesetzt, wobei man über Nacht bei RT. rühren liess: 53 % (inkl. Amin) Produkt, *meso/rac* 1:2,5 (vgl. [11]).

1,2-Bis(4'-bromophenyl)ethan-1,2-diamin (5d). Nach *AAV* 4 wurden 10 mmol **3d** bei –70° umgesetzt, wobei man 2,75 h bei –70° rühren liess: 79 % **5d** (*meso/rac* 4,5:5,5) und 8 % Amin (vgl. [11]).

1,2-Di(2'-furyl)ethan-1,2-diamin (5e). Nach *AAV* 4 wurden 10 mmol **3e** umgesetzt, wobei man 2 h bei RT. rühren liess: 52 % **5e** (*meso/rac* 1:3; vgl. [4] [11]).

1,1'-(1,2-Diphenylethylen)bis[azetidin] (6a). Azetidin und Benzaldehyd wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Chromatographie des Rohproduktes an basischem Alox mit CH₂Cl₂/Pentan 1:1 lieferte 17 % **6a**. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O.

meso-**6a**: farblose Kristalle. Schmp. 140–141,5° (Hexan). IR (KBr): 3080w, 3055w, 3025w, 2995m, 2960m, 2900m, 2840m, 2820s, 1600w, 1495w, 1485w, 1450m, 1365m, 1325w, 1300w, 1235m, 1200s, 1175m, 1110m, 1070m, 1045m, 1025m, 935w, 930w, 925w, 920w, 775m, 750w, 700s, 675m, 580m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,15–7,0 (*m*, 6 arom. H); 6,73 (*d*, *J* = 7, 4 arom. H); 3,42 (*s*, 2 benz. H); 3,24 (*dt*, *J* = 7, 7, CH₂N); 3,15 (*dt*, *J* = 7, 7, CH₂N); 2,04 (*quint.*, *J* = 7, 2 CH₂). MS: 202 (1), 147 (11), 146 (100), 118 (4), 117 (3), 104 (2), 103 (2), 92 (1), 91 (18), 90 (2), 77 (2), 65 (2), 51 (1), 42 (1), 41 (4), 39 (1), 28 (1). Anal. ber. für C₂₀H₂₄N₂ (292,43): C 82,15, H 8,27, N 9,58; gef.: C 82,12, H 8,11, N 9,64.

rac-**6a**: farblose Kristalle. Schmp. 121,5–123° (Hexan). IR (KBr): 3060w, 3025m, 2990m, 2950s, 2920m, 2850m, 2820s, 1600w, 1595w, 1490m, 1480m, 1455m, 1450m, 1440m, 1310m, 1270w, 1255w, 1235m, 1200m, 1190m, 1170s, 1115m, 1075m, 1045m, 1030m, 985m, 920w, 905w, 785m, 750m, 700s, 675m, 600w, 550m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,27–7,22 (*m*, 10 arom. H); 3,44 (*s*, 2 benz. H); 2,73 (*dt*, *J* = 7, 7, CH₂N); 2,65 (*dt*, *J* = 7, 7, CH₂N); 1,75 (*quint.*, *J* = 7, 2 CH₂). MS: 147 (11), 146 (100), 118 (4), 117 (3), 104 (2), 103 (2), 91 (18), 90 (2), 89 (2), 77 (2), 65 (2),

51 (1), 42 (1), 41 (4), 39 (1), 28 (1). Anal. ber. für $C_{20}H_{24}N_2$ (292,43): C 82,15, H 8,27, N 9,58; gef.: C 82,03, H 8,21, N 9,60.

N,N,N',N'-Tetrakis(2-methoxyethyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (**6b**). Bis(2-methoxyethyl)amin und Benzaldehyd wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV* 3 aufgearbeitet: 2,00 g (90% noch leicht verunreinigt) gelbe Flüssigkeit. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Et_2O und darauf MeOH.

meso-**6b**: farblose Kristallprismen. Schmp. 87–88° (Hexan). IR (KBr): 3080w, 3060w, 2980m, 2970m, 2920m, 2880s, 2830s, 2810s, 1600w, 1495m, 1470m, 1455m, 1390w, 1380w, 1360w, 1340w, 1300w, 1245m, 1195m, 1120s, 1075s, 1065s, 1050m, 1015s, 970m, 950m, 920m, 845m, 790w, 750m, 705s, 620s, 600w, 540w. 1H -NMR: 7,4–7,2 (m, 10 arom. H); 4,33 (s, 2 benz. H); 3,18 (s, 4 CH_3O); 3,2–2,7 (m, 4 CH_2O); 2,7–2,2 (m, 2 $(CH_2)_2N$). MS: 223 (15), 222 (100), 180 (2), 179 (3), 178 (2), 177 (2), 118 (2), 105 (2), 91 (7), 59 (14), 45 (3), 42 (2), 31 (2), 29 (3). Anal. ber. für $C_{26}H_{40}N_2O_4$ (444,62): C 70,24, H 9,07, N 6,30; gef.: C 70,34, H 8,98, N 6,33.

rac-**6b**: flüssig. IR (Film): 3080w, 3075w, 3020m, 2970m, 2920m, 2870s, 2820m, 1600w, 1490m, 1450m, 1365w, 1330w, 1300w, 1235m, 1195m, 1115s, 1075m, 1010m, 950m, 920w, 870w, 840w, 755m, 700s, 625m. 1H -NMR: 7,1–7,0 (m, 10 arom. H); 4,42 (s, 2 benz. H); 3,7–3,3 (m, 4 CH_2O); 3,36 (s, 4 CH_3O); 3,2–2,75 (m, 4 H, CH_2N); 2,75–2,35 (m, 4 H, CH_2N). MS: 234 (4), 223 (15), 222 (100), 180 (4), 179 (3), 178 (4), 164 (2), 132 (28), 118 (2), 105 (4), 100 (2), 91 (15), 88 (4), 77 (2), 59 (15), 45 (10), 43 (2), 42 (2), 41 (2), 31 (3), 29 (4), 28 (7).

1,1'-(1,2-Diphenylethylen)bis[4-methylpiperazin] (**6c**). *N*-Methylpiperazin und Benzaldehyd wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV* 3 aufgearbeitet: 1,28 g (68%) leicht gelblicher Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox (Et_2O /Hexan 1:1).

meso-**6c**: farblose Kristalle. Schmp. 197,5–199° (Hexan/ CH_2Cl_2). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020w, 2980m, 2940s, 2870m, 2820m, 2805s, 2795s, 2760m, 2740m, 2965w, 2680w, 1600w, 1580w, 1495m, 1450s, 1380w, 1365m, 1350w, 1335w, 1325w, 1310w, 1280s, 1190m, 1165m, 1140s, 1120m, 1075m, 1050w, 1030w, 1010s, 930m, 830m, 810m, 745m, 700s, 665m, 580m, 505w. 1H -NMR: 7,35–7,05 (m, 10 arom. H); 4,10 (s, 2 benz. H); 2,55–2,2 (m, 2 CH_2CH_2); 2,2–1,9 (m, 2 CH_2CH_2); 2,03 (s, 2 CH_3N). MS: 190 (14), 189 (100), 179 (3), 165 (2), 146 (3), 132 (1), 117 (2), 105 (3), 99 (3), 91 (17), 77 (1), 70 (12), 56 (8), 43 (6), 42 (10), 28 (1). Anal. ber. für $C_{24}H_{34}N_4$ (378,57): C 76,15, H 9,05, N 14,80; gef.: C 76,10, H 9,18, N 14,88.

rac-**6c**: farblose Kristalle. Schmp. 158–159° (Hexan). IR (KBr): 3020m, 2970m, 2940m, 2930m, 2900m, 2830m, 2780s, 1600w, 1580w, 1490m, 1450s, 1370m, 1320w, 1285s, 1185m, 1170m, 1145s, 1120m, 1070m, 1015s, 940w, 870m, 810w, 760m, 750w, 700s, 685w, 670w, 625w, 610w, 540w, 525w. 1H -NMR: 7,1–6,9 (m, 10 arom. H); 4,20 (s, 2 benz. H); 2,8–2,25 (m, 4 CH_2CH_2); 2,25 (s, 2 CH_3N). MS: 190 (23), 189 (100), 179 (3), 178 (3), 165 (2), 146 (5), 132 (2), 130 (2), 117 (3), 105 (4), 104 (3), 103 (2), 99 (4), 98 (5), 91 (27), 77 (2), 71 (4), 70 (20), 65 (1), 58 (6), 56 (10), 43 (9), 42 (15), 28 (2). Anal. ber. für $C_{24}H_{34}N_4$ (378,57): C 76,15, H 9,05, N 14,80; gef.: C 76,10, H 9,09, N 15,02.

4,4'-(1,2-Diphenylethylen)bis[morpholin] (**6d**). Morpholin und Benzaldehyd wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 1,5 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf: 1,02 g (58%) **6d**. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte an Kieselgel (Et_2O / CH_2Cl_2 1:9 und danach Et_2O).

meso-**6d**: farblose, feine Kristallplättchen. Schmp. > 210° (MeOH/ CH_2Cl_2). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020w, 3000w, 2950s, 2930m, 2910m, 2890m, 2850m, 2810s, 1495m, 1450m, 1390w, 1350w, 1325w, 1290m, 1255m, 1210w, 1190w, 1155w, 1135m, 1110s, 1065m, 1035m, 1005s, 920m, 865s, 830m, 785m, 745m, 710s, 660m, 585m, 510m. 1H -NMR: 7,4–7,06 (m, 10 arom. H); 4,06 (s, 2 benz. H); 3,5–3,1 (m, 4 CH_2O); 2,5–2,1 (m, 4 CH_2N). MS: 266 (1), 179 (1), 178 (2), 177 (13), 176 (100), 165 (1), 117 (2), 105 (5), 104 (1), 103 (1), 91 (7), 79 (1), 77 (2), 56 (1), 28 (1). Anal. ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_2$ (352,48): C 74,97, H 8,01, N 7,95; gef.: C 74,69, H 7,83, N 7,94.

rac-**6d**: farblose, feine Kristallplättchen. Schmp. 193–195° (Hexan). IR (KBr): 3080w, 3030w, 2960s, 2915m, 2890m, 2850s, 2800s, 1495m, 1450m, 1370w, 1355w, 1320m, 1290m, 1260m, 1240m, 1205w, 1190w, 1140m, 1115s, 1070m, 1030w, 1010m, 1000m, 925m, 875s, 860m, 765m, 745w, 705s, 685w, 665m, 625w, 615m, 545m, 525w. 1H -NMR: 7,2–6,9 (m, 10 arom. H); 4,16 (s, 2 benz. H); 3,70 (t, $J = 4$, 4 CH_2O); 2,8–2,33 (m, 4 CH_2N). MS: 266 (1), 180 (2), 179 (2), 178 (3), 177 (15), 176 (100), 165 (1), 130 (1), 117 (2), 105 (5), 104 (1), 103 (1), 91 (7), 79 (1), 77 (2), 65 (1), 56 (1), 54 (1), 42 (1), 28 (1). Anal. ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_2$ (352,48): C 74,97, H 8,01, N 7,95; gef.: C 74,71, H 8,19, N 7,91.

4,4'-(1,2-Diphenylethylen)bis[1,4-thiazan] (**6e**). Nach *AAV* 5 und *AAV* 2 wurden 1,4-Thiazan (Thiomorpholin) und Benzaldehyd umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf: 1,15 g (60%) leicht hellbrauner Feststoff. Durch Waschen mit CH_2Cl_2 erhielt man reines *meso*-**6e**. Die Waschflüssigkeit wurde eingedampft und an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2), um das reine *rac*-**6e** zu erhalten.

meso-**6e**: farblose Kristalle. Schmp. > 210° ($CHCl_3$ /MeOH). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 3000w, 2950m, 2920s, 2910s, 2820s, 1630w, 1600w, 1580w, 1495m, 1450m, 1415m, 1385m, 1360m, 1315m, 1280s, 1190w, 1160w, 1125m, 1110s, 1070w, 1030w, 990m, 960s, 910w, 825m, 780m, 740m, 700s, 665m, 640s, 550m, 490m, 425m.

¹H-NMR: 7,4–7,05 (*m*, 10 arom. H); 4,06 (*s*, 2 benz. H); 2,9–2,1 (*m*, 8 CH₂). MS: 282 (1), 194 (5), 193 (13), 192 (100), 179 (1), 178 (1), 165 (1), 164 (4), 136 (3), 130 (1), 118 (1), 117 (1), 105 (1), 104 (1), 103 (1), 91 (5), 87 (1), 77 (1), 61 (1), 59 (1), 45 (1), 42 (1), 28 (1). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂S₂ (384,61): C 68,70, H 7,34, N 7,28; gef.: C 68,46, H 7,31, N 7,20.

rac-**6e**: farblose Kristalle. Schmp. > 210° (CHCl₃/MeOH). IR (KBr): 3060w, 3020m, 2940m, 2900s, 2810s, 1630w, 1490m, 1450m, 1415m, 1380m, 1325m, 1315m, 1280s, 1210w, 1185w, 1125m, 1110m, 1075w, 1030w, 990w, 960s, 950m, 910w, 860m, 755m, 735m, 700s, 665w, 645m, 625m, 610w. ¹H-NMR: 7,3–6,9 (*m*, 10 arom. H); 4,13 (*s*, 2 benz. H); 3,1–2,6 (*m*, 8 CH₂). MS: 282 (1), 194 (9), 193 (22), 192 (100), 180 (5), 179 (4), 178 (3), 166 (1), 165 (3), 164 (8), 136 (5), 130 (2), 118 (2), 117 (2), 105 (3), 104 (3), 103 (2), 102 (1), 91 (9), 87 (2), 77 (3), 65 (1), 61 (1), 59 (2), 56 (1), 54 (1), 46 (2), 45 (2), 42 (3), 28 (2). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂S₂ (384, 61): C 68,70, H 7,34, N 7,28; gef.: C 68,41, H 7,34, N 7,17.

1-*J*,4-Dimethyl-2,3-diphenylpiperazin (**7a**). *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf: 0,910 g gelbes Öl, das beim Stehenlassen fest wurde. Chromatographische Reinigung an basischem Alox (Et₂O) lieferte **7a** in 42% Ausbeute. Schmp. 83,0–84,5° (Hexan). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3030w, 2980w, 2950m, 2840m, 2780s, 2710w, 1600w, 1490m, 1455m, 1450m, 1440m, 1355m, 1310m, 1270m, 1220w, 1140s, 1120m, 1095m, 1065m, 1030w, 995w, 975m, 915w, 860m, 830w, 755s, 700s, 690w, 675w, 585w, 565m, 520w. ¹H-NMR: 7,00 (br. s, 10 arom. H); 3,02 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 CH₂N); 2,94 (*s*, 2 benz. H); 2,58 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 CH₂N); 2,00 (*s*, 2 CH₃). MS: 267 (13), 266 (62, *M*⁺), 251 (18), 210 (4), 180 (6), 179 (6), 178 (9), 175 (3), 165 (4), 152 (3), 147 (35), 146 (83), 133 (9), 132 (38), 119 (46), 118 (100), 105 (5), 104 (8), 103 (5), 91 (30), 78 (8), 77 (14), 65 (6), 63 (4), 51 (9), 42 (35), 39 (5), 28 (3), 27 (3), 15 (4). Anal. ber. für C₁₈H₂₂N₂ (266,39): C 81,16, H 8,32, N 10,52; gef.: C 81,15, H 8,36, N 10,51.

1-*J*,4-Dimethyl-2,3-diphenylperhydro-1,4-diazepin (**7b**). *N,N'*-Dimethylpropan-1,3-diamin (5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) wurden nach *AAV* 6 und *AAV* 2 umgesetzt. Man liess innerhalb von 2 h bis RT. aufwärmen. Aufarbeitung nach *AAV* 3 und Filtration mit Et₂O über basisches Alox lieferten 0,38 g (27%) Produkt. Schmp. 44–47° (roh) (Dipikrat: > 220° (Zers.)). IR (Film): 3080w, 3060m, 3030m, 2930s, 2840s, 2780m, 1600w, 1490m, 1465m, 1450s, 1380w, 1340w, 1290w, 1250m, 1145m, 1130m, 1115m, 1070m, 1055s, 1020w, 980w, 955w, 920w, 870w, 845w, 755m, 735s, 695s, 625m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,1–7,0 (*m*, 10 arom. H); 3,92 (*s*, 2 benz. H); 3,25 (*dt*, *J* = 14, 6, CH₂N); 2,92 (*dt*, *J* = 14,6, CH₂N); 2,28 (*s*, 2 CH₃); 1,93 (*quint*, *J* = 6, CH₂). MS: 281 (5), 280 (22, *M*⁺), 265 (10), 180 (6), 179 (8), 178 (8), 165 (6), 160 (40), 146 (30), 140 (9), 135 (18), 134 (100), 133 (32), 132 (99), 129 (8), 119 (11), 118 (44), 117 (6), 104 (5), 91 (82), 84 (98), 77 (12), 65 (4), 51 (6), 44 (6), 42 (67), 41 (8). Anal. ber. für Dipikrat C₃₁H₃₀N₈O₁₄ (738,62): C 50,41, H 4,09, N 15,17; gef.: C 50,15, H 3,97, N 15,10.

1-*J*,4,6,6-Tetramethyl-2,3-diphenylperhydro-1,4-diazepin (**7c**). Nach *AAV* 5 und *AAV* 2 wurden 2,2-*N,N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (**10a**; 5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Filtration mit Et₂O über Kieselgel ergab 0,59 g (38%) hellgelbes Öl, das nach etwas Kratzen auskristallisierte. Farblose Kristallnadelchen. Schmp. 88–89,5° (MeOH), sublimiert bei 80°/0,006 Torr. IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 3000m, 2950s, 2920m, 2840s, 2800s, 2780m, 1600w, 1490m, 1465m, 1450s, 1390m, 1365m, 1350m, 1320w, 1305m, 1270m, 1220w, 1200m, 1120m, 1100s, 1070m, 1005s, 1025m, 960m, 920m, 905w, 890m, 850w, 830w, 755s, 700s, 650w, 635w, 580m, 520w. ¹H-NMR: 7,15–6,85 (*m*, 10 arom. H); 3,43 (*s*, 2 benz. H); 2,77 (*d*, *J* = 13,5, CH₂N); 2,42 (*d*, *J* = 13,5, CH₂N); 2,05 (*s*, 2 CH₃N); 0,97 (*s*, 2 CH₃). MS: 309 (3), 308 (13, *M*⁺), 294 (3), 293 (12), 217 (4), 188 (106), 180 (5), 179 (5), 178 (5), 175 (14), 174 (100), 165 (3), 135 (4), 134 (45), 133 (33), 132 (83), 131 (7), 128 (7), 119 (6), 118 (30), 117 (6), 112 (32), 98 (5), 91 (46), 85 (9), 77 (7), 65 (4), 55 (8), 44 (5), 42 (26), 41 (8), 39 (4), 29 (4). Anal. ber. für C₂₁H₂₈N₂ (308,47): C 81,77, H 9,15, N 9,08; gef.: C 81,78, H 9,28, N 8,91.

1-6,9-Dimethyl-7,8-diphenyl-6,9-diazaspiro[3.6]decan (**7d**). *N,N'*-Dimethylcyclobutan-1,1-bis(methylamin) (**10d**; 5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) wurden nach *AAV* 5 und *AAV* 2 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Das Rohprodukt (gelbliches Öl, das beim Stehenlassen fest wurde) wurde mit Et₂O an Kieselgel filtriert: 0,44 g (27%) weisser Feststoff. Aus MeOH in der Kälte farblose Kristallnadeln. Schmp. 99–100,5°. IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 2960m, 2940m, 2920m, 2900s, 2860m, 2830m, 2780m, 1600w, 1490w, 1465m, 1445m, 1420m, 1335m, 1325m, 1300m, 1255m, 1180w, 1145m, 1120m, 1070m, 1050m, 1015m, 900w, 870w, 750s, 695s, 635m, 585w, 500m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,13–7,02 (*m*, 10 arom. H); 3,95 (*d*, *J* = 14,2, 2 H, 2 CH₂N); 2,90 (*d*, *J* = 14,2, 2 H, 2 CH₂N); 2,31 (*s*, 2 CH₃N); 1,93–1,82 (*m*, CH₂CH₂CH₂). MS: 321 (2), 320 (10, *M*⁺), 305 (6), 200 (8), 187 (14), 186 (100), 180 (3), 179 (3), 178 (4), 173 (6), 172 (27), 140 (4), 134 (40), 133 (5), 132 (23), 124 (9), 120 (8), 119 (7), 118 (37), 106 (5), 96 (15), 91 (36), 81 (6), 77 (6), 44 (4), 42 (26), 41 (6), 39 (3). Anal. ber. für C₂₇H₂₈N₂ (320,48): C 82,45, H 8,81, N 8,74; gef.: C 82,40, H 8,61, N 8,66.

u,1,u-2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-diazabicyclo[4.4.0]decan (**7e**). *rac-trans-N,N'*-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (**10b**, 5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) wurden nach *AAV 5* und *AAV 2* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV 3* auf. Filtration an Kieselgel mit Et₂O und Chromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂/Et₂O 3:1) ergaben 0,29 g (18%) **7e**. Farblose Kristalle. Schmp. 115,5–118° (MeOH). IR (KBr): 3060w, 3020w, 3000w, 2980w, 2950m, 2850m, 2800m, 2775s, 1630w, 1600w, 1485m, 1465w, 1445s, 1420m, 1380w, 1365w, 1350w, 1315w, 1300w, 1270w, 1250w, 1230w, 1215m, 1160m, 1150m, 1120m, 1105m, 1085m, 1010s, 915m, 845m, 760s, 700s, 640m, 605m, 580w, 535w. ¹H-NMR (300 MHz): 7,12–6,83 (m, 10 arom. H); 3,17 (s, 2 benz. H); 2,25–2,02 (m, 4 H, Cyclohexan-Teil); 1,98 (s, 2 CH₃); 1,88–1,75 (m, 2 H, Cyclohexan-Teil); 1,39–1,23 (m, 4 H, Cyclohexan-Teil). MS: 321 (12), 320 (59, M⁺), 305 (10), 229 (2), 210 (3), 202 (6), 201 (46), 200 (18), 186 (2), 180 (3), 179 (3), 160 (4), 159 (2), 158 (8), 120 (67), 119 (100), 118 (95), 91 (8), 81 (1), 78 (2), 77 (1), 42 (25). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂ (320,48): C 82,45, H 8,81, N 8,74; gef.: C 82,09, H 8,76, N 8,66.

Analog wurden die Verbindungen (–)-(1*R*,2*R*)-**10b** und (+)-(1*S*,2*S*)-**10b** mit Benzaldehyd zu den enantiomerenreinen Produkten (–)-**7e** (Schmp. 136° (MeOH), [α]_D²⁰ = –87 (c = 0,98, CH₂Cl₂)) und (+)-**7e** (Schmp. 136° (MeOH), [α]_D²⁰ = +20° (c = 1,00, CH₂Cl₂)) umgesetzt.

l,1,u-2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-diazabicyclo[4.4.0]decan (**7f**). *cis-N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin (**10c**; 5 mmol) und Benzaldehyd (10 mmol) wurden nach *AAV 5* und *AAV 2* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV 3* auf. Filtration an Kieselgel mit Et₂O und Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O/CH₂Cl₂ 1:3 ergaben 0,30 g (19%) hellgelbes Öl, das nach etwas Kratzen auskristallisierte. Aus MeOH farblose Kristallnadeln. Schmp. 86–87,5°. IR (KBr): 3060w, 3020m, 2970m, 2930s, 2850s, 2790s, 1600w, 1490m, 1450m, 1445m, 1440m, 1420m, 1370m, 1275w, 1220m, 1165w, 1150m, 1115m, 1030w, 995m, 945w, 915w, 885w, 835m, 815w, 755s, 700s, 665w, 590w, 565m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,3–6,8 (sehr br. m, 10 arom. H); 3,55 (d, J = 9,5, 1 benz. H); 3,08 (d, J = 9,5, 1 benz. H); 2,90 (d, J = 11,3, 1 H); 2,71–2,69 (m, 1 H); 2,31 (m, 1 H); 2,22–2,16 (m, 1 H); 2,03 (s, CH₃); 1,99–1,92 (m, 1 H); 1,91 (s, CH₃); 1,78–1,60 (m, 2 H); 1,48–1,25 (m, 3 H). MS: 321 (24), 320 (100, M⁺), 305 (11), 277 (2), 243 (4), 229 (4), 210 (2), 201 (19), 200 (12), 186 (5), 180 (24), 179 (8), 178 (9), 165 (5), 160 (5), 158 (7), 144 (6), 120 (39), 119 (53), 118 (69), 117 (7), 104 (8), 91 (22), 83 (5), 81 (7), 77 (11), 42 (44), 41 (8), 39 (4), 28 (3). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂ (320,48): C 82,45, H 8,81, N 8,74; gef.: C 82,24, H 8,99, N 8,70.

rac-1,1,4-Trimethyl-2,3-diphenyl-4-aza-1-azoniacyclohexan-Iodid (**8a**). In 2 ml MeCN wurden 0,099 g (0,37 mmol) **7a** mit 1 Äquiv. MeI versetzt. Man liess über das Wochenende bei RT. rühren. Danach dampfte man ein. Schmp. ab 150° (Zers., aus Et₂O/MeOH). IR (KBr): 3030m, 3000m, 2960m, 2935m, 2850m, 2805m, 1630m (br.), 1495m, 1485m, 1465s, 1455s, 1365w, 1280w, 1255m, 1235w, 1210w, 1170w, 1145m, 1115m, 1080m, 1060m, 1020m, 970m, 935m, 895m, 865w, 835w, 815w, 785m, 765m, 730s, 700s, 565w. ¹H-NMR (300 MHz): 7,63 (d, J = 8, 1 arom. H); 7,37–7,00 (m, 9 arom. H); 5,12 (d, J = 11, 1 benz. H neben N⁺); 4,5–4,3 (m, CH₂); 4,37 (d, J = 11, 1 benz. H neben N); 3,50 (s, CH₃N⁺); 3,48 (s, CH₃N⁺); 3,32–3,25 (m, CH₂); 2,18 (s, CH₃N). MS: 267 (11), 266 (56), 251 (11), 180 (5), 179 (4), 178 (5), 147 (37), 146 (86), 142 (46), 132 (22), 127 (14), 119 (39), 118 (100), 105 (4), 104 (5), 91 (23), 77 (8), 65 (4), 51 (4), 42 (30), 15 (7).

rac-1,1,4-Trimethyl-2,3-diphenyl-4-aza-1-azoniacycloheptan-Iodid (**8b**). In 1 ml MeCN wurden 35 mg (0,13 mmol) **7b** mit 7,8 µl (0,13 mmol) MeI versetzt. Man liess übers Wochenende bei RT. rühren. Eindampfen ergab ein weisses Pulver. Schmp. ab 120° (Zers.). IR (KBr): 3030m, 3000m, 2930m, 2860m, 2785m, 1630m (br.), 1600w, 1585w, 1495m, 1475s, 1450s, 1395w, 1320w, 1225w, 1200w, 1160m, 1115w, 1110w, 1070m, 1025m, 990m, 950m, 885w, 870w, 840m, 825m, 810w, 770m, 750m, 730s, 700s, 625m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,93 (d, J = 7,3, 1 arom. H); 7,60 (d, J = 7,9, 1 arom. H); 7,35–7,07 (m, arom. H); 5,88 (d, J = 11,9, 1 benz. H neben N⁺); 4,85 (ddd, J = 3, 10, 13, H–C(5)); 4,48 (d, J = 11,9, 1 benz. H neben N); 4,15 (ddd, J = 4, 6, 13, H–C(5)); 3,64 (s, CH₃N⁺); 3,60 (ddd, J = 4, 8, 14, H–C(7)); 3,08 (s, CH₃N⁺); 2,71–2,63 (m, H–C(6)); 2,57 (ddd, J = 6, 6, 14, H–C(7)); 2,41–2,22 (s, CH₃N).

rac-1,1,4,6,6-Pentamethyl-2,3-diphenyl-4-aza-1-azoniacycloheptan-Iodid (**8c**). In 1 ml MeCN wurden 52,3 mg (0,17 mmol) **7c** unter leichtem Erwärmen gelöst und mit 10,6 µl (0,17 mmol) MeI versetzt. Man liess über Nacht bei RT. rühren. Eindampfen ergab ein weisses Pulver. Schmp. > 210° (MeCN). IR (KBr): 3040w, 3000w, 2960m, 2930m, 2865m, 2790w, 1625m, 1490m, 1465s, 1455s, 1415m, 1395m, 1365w, 1320w, 1250w, 1205m, 1150w, 1120m, 1095m, 1075m, 1025m, 1015m, 990m, 965m, 940w, 910w, 895m, 840m, 830m, 800w, 760m, 730s, 700s, 655m, 625m. ¹H-NMR (300 MHz): 8,14 (d, J = 7,8, 1 arom. H); 7,57 (d, J = 7,8, 1 arom. H); 7,44 (d, J = 7,1, 2 arom. H); 7,35–7,1 (m, 6 arom. H); 6,19 (d, J = 12,0, H–C(2)); 5,10 (d, J = 13,5, H–C(7)); 4,41 (d, J = 12,0, H–C(3)); 3,91 (d, J = 15,1, H–C(5)); 3,71 (s, CH₃N⁺); 3,55 (d, J = 13,5, H–C(7)); 2,94 (s, CH₃N⁺); 2,32 (s, CH₃N); 2,05 (d, J = 15,1, H–C(5)); 1,44 (s, CH₃–C(6)); 1,19 (s, CH₃–C(6)).

6,6,9-Trimethyl-7,8-diphenyl-9-aza-6-azoniaspiro[3.6]decan-Iodid (**8d**). In 1 ml MeCN wurden 24,1 mg (7,5 · 10^{–5} mol) **7d** mit 4,68 µl (7,5 · 10^{–5} mol) MeI versetzt und über Nacht rühren gelassen. Nach dem Eindampfen erhielt man einen weissen Feststoff. Schmp. > 210°. IR (KBr): 3030m, 2960m, 2930s, 2855m, 2780m, 1600w,

1495m, 1485m, 1465s, 1450s, 1440m, 1395m, 1325w, 1280m, 1245w, 1230w, 1190m, 1160w, 1115w, 1105m, 1090m, 1070m, 1020m, 1000m, 980m, 910m, 890w, 855m, 840m, 825m, 795w, 760m, 730s, 700s, 640m, 630m, 565w. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 7,87 (*d*, *J* = 8, 1 arom. H); 7,40–7,09 (*m*, 9 arom. H); 5,45 (*d*, *J* = 12,1, H–C(8)); 4,66 (*d*, *J* = 12,1, H–C(9)); 3,94–3,85 (*m*, CH_2N^+); 3,63 (*d*, *J* = 14,7, 1 H, CH_2N); 3,49 (*s*, CH_3N^+); 3,34 (*s*, CH_3N^+); 2,63 (*d*, *J* = 14,7, 1 H, CH_2N); 2,28 (*s*, CH_3N); 2,25–1,65 (*m*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

N,N'-Diformyl-2,2-dimethylpropan-1,3-diamin (**9a**). In 76 ml frisch destilliertem HCOOEt wurden 18 ml (0,15 mol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin 6 h unter Rückfluss gekocht. Eindampfen und Trocknen i. HV. ergab ein leicht gelbes Öl, das nach etwas Kratzen mit Hexan auskristallisierte. Umkristallisation aus Hexan/Aceton lieferte 21,3 g (90%) **9a**. Farblose Kristallplättchen. Schmp. 81–82° (Hexan/Aceton). $^1\text{H-NMR}$: 8,16 (*d*, *J* = 2, 2 CHO); 7,6 (br., 2 NH); 3,05 (*d*, *J* = 6, 2 CH_2); 0,92 (*s*, 2 CH_3).

trans-N,N'-Diformyl-1,2-cyclohexandiamin (**9b**). In 44,4 g (0,60 mol) frisch destilliertem HCOOEt wurden 11,4 g (0,10 mol) *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diamin 6 h unter Rückfluss gekocht. Die ausgefallenen farblosen Nadeln wurden abfiltriert und i. HV. getrocknet: 13,4 g (78%) **9b**, das ohne Reinigung weiterverwendet wurde. Farblose Kristallnadeln. Schmp. 170–172° (roh). IR (KBr): 3270s, 3070m, 2940m, 2920m, 2890m, 2860m, 2780w, 1640s, 1550s, 1445w, 1390s, 1300w, 1255m, 1230m, 1085w, 1085w, 785w, 725m, 500w, 395w. $^1\text{H-NMR}$: 7,94–7,9 (*m*, 2 CHO); 7,9–7,7 (*m*, 2 NH); 3,7–3,2 (*m*, 2 CHN); 1,9–1,1 (*m*, 4 CH_2).

Analog wurden die enantiomerenreinen (+)-(1*R*,2*R*)-**9b** (Schmp. 187–188° (EtOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +121$ (*c* = 0,63, DMSO)) und (–)-(1*S*,2*S*)-**9b** (Schmp. 186–187° (EtOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -130$ (*c* = 0,94, DMSO)) aus den entsprechenden enantiomerenreinen (–)-(1*R*,2*R*)- und (+)-(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diaminen erhalten.

cis-N,N'-Diformyl-1,2-cyclohexandiamin (**9c**). In 5,5 g frisch destilliertem HCOOEt wurden 1,42 g (12,4 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin⁶ 6 h unter Rückfluss gekocht. Die ausgefallenen farblosen Nadeln wurden abfiltriert und i. HV. getrocknet: 1,53 g (72%) **9c**, das ohne Reinigung weiterverwendet wurde. Farblose Kristallnadeln. Schmp. 143–145° (roh). IR (KBr): 3250s, 3050m, 2930m, 2900m, 2870w, 2850m, 1670s, 1645s, 1550m, 1530m, 1465w, 1440w, 1385s, 1250m, 1185m, 1140w, 1030w, 930w, 765w, 725w, 630w, 430w, 410w. $^1\text{H-NMR}$: 7,99–7,97 (*m*, 2 CHO); 7,75 (br. *s*, 2 NH); 4,2–3,9 (*m*, 2 CHN); 1,75–1,3 (*m*, 4 CH_2). MS: 170 (5, *M*⁺), 152 (2), 141 (2), 126 (10), 125 (100), 112 (5), 107 (5), 98 (20), 97 (23), 96 (20), 84 (24), 81 (15), 80 (21), 73 (10), 71 (12), 70 (11), 96 (14), 56 (62), 54 (11), 44 (11), 43 (29), 42 (22), 41 (20), 39 (15), 30 (23), 29 (27), 28 (33), 27 (12).

N,N'-Dimethylcyclobutan-1,1-dicarboxamid (**9d**). Unter Eiskühlung wurden 18 g (90 mmol) Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diethylester zu 60 ml 40% $\text{MeNH}_2/\text{EtOH}$ gegossen. Über das Wochenende liess man bei RT. rühren. Die ausgefallenen farblosen Kristallnadeln wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Hexan gewaschen: 9,0 g (97%) **9d**. Schmp. 201,5–202° (Et₂O/MeOH). IR (KBr): 3300s, 3060w, 2980m, 2945m, 2870w, 1645s, 1535s, 1445w, 1405s, 1285m, 1255w, 1235w, 1220w, 1165m, 1155m, 1010w, 890w, 870w, 830w, 760w, 710m, 655m, 600w, 425w. $^1\text{H-NMR}$: 6,5 (br. *s*, 2 NH); 2,80 (*d*, *J* = 5, 2 CH_3); 2,52 (*t*, *J* = 8, $\text{CH}_2(2)$, $\text{CH}_2(4)$); 2,1–1,65 (*m*, $\text{CH}_2(3)$). MS: 171 (4), 170 (41, *M*⁺), 141 (7), 140 (10), 139 (15), 113 (92), 112 (74), 98 (65), 85 (28), 84 (59), 83 (47), 82 (14), 58 (100), 55 (32), 54 (15), 53 (16), 44 (8), 42 (5), 41 (6), 39 (9), 30 (12), 28 (14), 27 (14), 15 (13).

(*S*)-*N*²-Formyl-*N*¹-methylalanin-amid (**9f**). In 15 ml frisch destilliertem HCOOEt wurden 8,8 g (86 mmol) (*S*)-*N*¹-Methylalanin-amid 30 h unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Et₂O gewaschen: 9,0 g (81%) weisse Nadeln. Schmp. 128°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -74,0$ (*c* = 1,25, MeOH). IR (KBr): 3290s, 3110m, 2980w, 2960w, 1665s, 1635s, 1580m, 1530m, 1450m, 1410m, 1390m, 1250m, 1210m, 1160w, 1140w, 790w, 730m, 705m, 505w, 415m. $^1\text{H-NMR}$ ((D₆)DMSO): 8,3–8,0 (*m*, *NHCHO*); 7,97 (*s*, CHO); 7,9–7,7 (*m*, *NHCH*); 4,30 (*quint.*, *J* = 7, CH); 2,60 (*d*, *J* = 5, CH_3N); 1,20 (*d*, *J* = 7, CH_3).

(*S*)-*N*²-Formyl-*N*¹-methylphenylalanin-amid (**9g**). In 14 ml frisch destilliertem HCOOEt wurden 9,45 g (53 mmol) (*S*)-*N*¹-Methylphenylalanin-amid über das Wochenende (ca. 65 h) unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde aus EtOH/Et₂O umkristallisiert: 8,9 g (82%) weisse Nadeln. Schmp. 141–141,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +26,3$ (*c* = 1,46, MeOH). IR (KBr): 3320s, 3295s, 3030w, 2875w, 1650s, 1550m, 1530m, 1495w, 1450w, 1440w, 1410m, 1385m, 1370w, 1250m, 1230m, 1155w, 780m, 750w, 700m. $^1\text{H-NMR}$: 8,10 (*s*, CHO); 7,3–7,1 (*m*, 5 arom. H); 6,9–6,7 (*m*, *NHCHO*); 6,2–6,0 (*m*, *NHCH*); 4,72 (*q*, *J* = 7, CH); 3,06 (*d*, *J* = 7, CH_2); 2,70 (*d*, *J* = 5, CH_3).

(*S*)-*N*¹-Methylprolin-amid (**9h**). Die Lsg. von 21,9 g (130 mmol) Prolin-methylester-hydrochlorid in 260 ml abs. EtOH wurde unter Eiskühlung langsam zu 106 ml 8*M* $\text{MeNH}_2/\text{EtOH}$ getropft. Innerhalb von 4 h liess man auf RT. aufwärmen und danach 1 Woche rühren. Nach der Zugabe von 600 ml Et₂O kühlte man auf –20° ab,

⁶ Zur Trennung von *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,2-diamin s. [12].

filtrierte das ausgefallene $\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$ ab und dampfte ein. Der Rückstand wurde in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, erneut auf -20° gekühlt und durch eine Glasfilternutsche filtriert. Das nach dem Eindampfen erhaltene Öl wurde im Kugelrohr bei 135° (Luftbad)/0,035 Torr destilliert: 10,5 g (63%) farblose, viskose Flüssigkeit. $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = -65,6$ ($c = 0,79$, CH_2Cl_2). IR (CHCl₃): 3350m, 2990s, 2940s, 2870m, 1660s, 1530s, 1410m, 1300w, 1165w, 1100m. ¹H-NMR: 7,7–7,3 (m, CONH); 3,70 (dd, $J = 5, 9$, CH); 3,1–2,8 (m, CH_2N); 2,80 (d, $J = 4$, CH_3); 2,7–1,5 (m, 2 CH_2); 2,02 (s, austauschbar, NH).

N,N',2,2-Tetramethylpropan-1,3-diamin (10a). In 320 ml Et_2O wurden 20 g (126 mmol) **9a** mit 14,4 g LiAlH_4 (98%) nach *AAV 7* umgesetzt, wobei man 20 h bei RT. rühren liess. Destillation ergab bei $40\text{--}41^\circ/14$ Torr 10,9 g (56%) **10a**. Farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3310m (br.), 2940s, 2860s, 2840s, 2780s, 1675m, 1470s, 1445m, 1390m, 1360m, 1310w, 1285w, 1275w, 1240w, 1145m, 1105s, 1025w, 970w, 940w, 910w, 750m. ¹H-NMR: 2,41 (s, 2 CH_3N); 2,40 (s, 2 CH_2N); 1,10 (s, austauschbar, 2 NH); 0,92 (s, 2 CH_3). MS: 99 (22), 87 (7), 86 (7), 84 (33), 71 (7), 70 (9), 56 (15), 55 (7), 44 (100), 42 (18), 41 (11), 32 (11), 30 (17), 28 (13).

rac-trans-N,N'-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (10b). In 150 ml Et_2O wurden 11,9 g (70 mmol) **9b** mit 8,0 g LiAlH_4 (98%) nach *AAV 7* umgesetzt, wobei man 8 h unter Rückfluss kochen liess. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonnen lieferte bei $74^\circ/24$ mbar 3,5 g (35%) **10b**. Farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3320w, 2940s, 2860s, 2790m, 1475m, 1450m, 1360w, 1250w, 1180w, 1150m, 1110w, 1085w, 820w, 730w. ¹H-NMR: 2,40 (s, 2 CH_3); 2,2–0,8 (m, 5 CH_2); 1,47 (s, 2 NH). MS: 142 (50, M^+), 112 (25), 111 (8), 99 (5), 96 (3), 84 (12), 83 (8), 71 (5), 70 (80), 57 (37), 44 (36), 42 (4), 32 (12), 28 (100), 18 (6).

Analog wurden (+)-(1*R*,2*R*)-**9b** und (–)-(1*S*,2*S*)-**9b** zu den enantiomerenreinen (–)-(1*R*,2*R*)-**10b** ($[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = -149$ ($c = 1,55$, CH_2Cl_2)) und (+)-(1*S*,2*S*)-**10b** ($[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +149$ ($c = 1,77$, CH_2Cl_2)) umgesetzt.

cis-N,N'-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (10c). In 25 ml Et_2O wurden 1,70 g (10 mmol) **9c** mit 1,14 g LiAlH_4 (98%) nach *AAV 7* umgesetzt. Destillation im Kugelrohr bei 12 Torr lieferte 1,00 g (70%) **10c**. Farblose Flüssigkeit. $n_{\text{D}}^{23} = 1,472$. IR (Film): 3320m, 2930s, 2850s, 2790s, 1470m, 1445m, 1370m, 1340w, 1300w, 1190w, 1160m, 1130m, 1100m, 1090m, 1045w, 1020w, 970w, 905w, 880w, 855w, 790m, 770m, 730m. ¹H-NMR: 2,65–2,55 (m, 2 CHN); 2,38 (s, 2 CH_3N); 1,85–1,2 (m, 10 H, CH_2 , NH).

N,N'-Dimethylcyclobutan-1,1-bis(methylamin) (10d). Zu einer Suspension von 5 g LiAlH_4 (70%) in 100 ml Et_2O gab man spatelweise 8,75 g (51,4 mmol) **9d** und liess 5 h unter Rückfluss kochen und über Nacht bei RT. rühren. Hydrolyse mit 10 ml H_2O . Filtration über eine mit *Celite* belegte Glasfilternutsche, Trocknen (MgSO_4) und Eindampfen ergaben einen klebrigen, weissen Feststoff. Destillation bei ca. $25^\circ/0,005$ Torr lieferte eine farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3300m (br.), 2985s, 2930s, 2865m, 2845m, 2785s, 1470m, 1445m, 1365w, 1300w, 1285w, 1235w, 1135m, 1100m, 1030w, 970w, 920w. ¹H-NMR: 2,65 (s, 2 CH_2N); 2,43 (s, 2 CH_3); 2,0–1,7 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,5 (s, austauschbar, 2 NH). MS: 111 (32), 110 (12), 98 (4), 96 (6), 84 (5), 83 (33), 82 (12), 71 (11), 70 (11), 68 (12), 67 (7), 57 (3), 56 (3), 55 (2), 54 (2), 53 (3), 44 (100), 42 (16), 39 (5), 32 (10), 30 (8), 28 (8).

(*S*)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-propandiamin (**10f**). Nach *AAV 8* wurden 5 g (38 mmol) **9f** umgesetzt, wobei man 22 h unter Rückfluss kochen liess. Fraktionierte Destillation lieferte bei $23^\circ/13$ Torr 2,2 g (56%) **10f** als farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +48,0$ ($c = 1,93$, CH_2Cl_2). IR (Film): 3300s, 2960s, 2925s, 2880s, 2840s, 2780s, 1470m, 1445m, 1370m, 1340m, 1150m, 1105m, 1075m, 1065m, 970w. ¹H-NMR (300 MHz): 2,59–2,39 (m, CH_2CH); 2,37 (s, CH_3N); 2,36 (s, CH_3N); 1,50 (s, austauschbar, 2 NH); 0,98 (d, $J = 6,2$, CH_3). MS: 59 (4), 58 (100, $M^+ - 44$), 57 (4), 56 (7), 44 (22), 43 (5), 42 (8), 30 (12), 28 (8), 15 (3).

(*S*)-*N,N'*-Dimethyl-3-phenylpropan-1,2-diamin (**10g**). Nach *AAV 8* wurden 7,8 g (38 mmol) **9g** umgesetzt. Dabei liess man über das Wochenende (ca. 66 h) unter Rückfluss kochen. Fraktionierte Destillation lieferte bei $82^\circ/0,1$ Torr 5,4 g (80%) **10g** als farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +37,6$ ($c = 1,26$, CH_2Cl_2). IR (Film): 3320m, 3080w, 3060w, 3012m, 2935s, 2885m, 2845s, 2790s, 1495m, 1475m, 1452s, 1350m, 1140m, 1105m, 745s, 700s. ¹H-NMR: 7,3–7,1 (m, 5 arom. H); 2,85–2,45 (m, CH_2CHCH_2); 2,40 (s, CH_3); 2,37 (s, CH_3); 1,7 (s, austauschbar, 2 NH). MS: 135 (11), 134 (100, $M^+ - 44$), 119 (15), 91 (19), 87 (9), 77 (6), 65 (9), 57 (6), 56 (10), 44 (41), 42 (22), 39 (6), 28 (11).

(*S*)-2-[*N*-Methyl(aminomethyl)]pyrrolidin (**10h**). Nach *AAV 8* wurden 1,3 g (10 mmol) **9h** umgesetzt, wobei man 15 h unter Rückfluss kochen liess. Destillation ergab bei $54\text{--}55^\circ/8$ Torr 0,71 g **10g** als farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +15,5$ ($c = 3,06$, CH_2Cl_2). IR (Film): 3300m, 2960s, 2870s, 2795m, 1450m, 1240m, 1095m. ¹H-NMR (300 MHz): 3,22–3,10 (m, CH); 2,90–2,82 (m, CH_2N); 2,54–2,40 (m, CH_2N); 2,40 (s, CH_3); 1,90–1,60 (m, 2 CH_2); 1,55 (s, austauschbar, 2 NH). MS: 83 (10), 71 (5), 70 (100, $M^+ - 44$), 68 (11), 57 (13), 55 (17), 54 (6), 44 (37), 43 (23), 42 (31), 41 (24), 39 (13), 30 (10), 29 (5), 28 (38), 27 (11), 15 (5).

(2*R*,3*R*,5*S*)-*N,N',5'-Trimethyl-2,3-diphenylpiperazin (11a)*. Nach *AAV 5* und *AAV 2* wurden 5 mmol **10f** und 10 mmol Benzaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV 3* auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/ Et_2O 48:52) lieferte 30% **11a**. Schmp. $60\text{--}63^\circ$ (Hexan). $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +39,4$ ($c = 0,86$, CH_2Cl_2). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 2980m, 2950m, 2930m, 2840m, 2780s, 1600w, 1490m, 1450s, 1445s, 1435m, 1370m, 1355m, 1330s, 1310m, 1300w, 1270m, 1260m, 1220m, 1185m, 1140s, 1115s, 1065m, 1055m, 1010s, 930w, 910w,

860w, 835m, 755s, 700s, 580m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,2–7,0 (*m*, 10 arom. H); 3,11 (*d*, *J* = 9,1, 1 benz. H); 2,98 (*d*, *J* = 9,1, 1 benz. H); 2,94 (*dd*, *J* = 2,5, 11,1, H_{eq}-C(6)); 2,64–2,54 (*m*, H-C(5)); 2,29 (*dd*, *J* = 11,1, 11,1, H_{ax}-C(6)); 1,99 (*s*, CH₃N); 1,98 (*s*, CH₃N); 1,19 (*d*, *J* = 6,2, CH₃). MS: 280 (18, M⁺), 265 (6), 180 (12), 179 (10), 178 (12), 165 (7), 161 (17), 160 (30), 146 (21), 132 (35), 119 (46), 118 (100), 105 (8), 104 (7), 91 (37), 78 (10), 77 (20), 65 (7), 56 (9), 51 (10), 42 (44), 41 (9), 39 (6). Anal. ber. für C₁₉H₂₄N₂ (280,42): C 81,38, H 8,63, N 9,99; gef.: C 81,55, H 8,84, N 9,72.

(2R,3R,5S)-2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-5-trimethylpiperazin (**11b**). Nach AAV 5 und AAV 2 wurden 5 mmol **10f** und 10 mmol Anisaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach AAV 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Et₂O/EtOH 97:3) lieferte 25% **11b**. Schmp. 89,5–90° (Hexan). [α]_D²⁵ = +84,5 (*c* = 0,71, CH₂Cl₂). IR (KBr): 2985m, 2950m, 2905m, 2835m, 2780s, 1615s, 1585m, 1510s, 1450m, 1440m, 1325m, 1300m, 1270m, 1250s, 1220m, 1180m, 1170m, 1140m, 1120m, 1100m, 1035s, 1005m, 905w, 865w, 850m, 840m, 825m, 800s, 570m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,1–6,5 (*m*, 8 arom. H); 3,713 (*s*, CH₃O); 3,710 (*s*, CH₃O); 3,01 (*d*, *J* = 9,3, 1 benz. H); 2,91 (*dd*, *J* = 2,6, 11,1, H_{eq}-C(6)); 2,88 (*d*, *J* = 9,3, 1 benz. H); 2,56–2,50 (*m*, H-C(5)); 2,25 (*dd*, *J* = 11,1, 11,1, H_{ax}-C(6)); 1,97 (*s*, CH₃N); 1,96 (*s*, CH₃N); 1,17 (*d*, *J* = 6,2, CH₃). MS: 341 (6), 340 (25, M⁺), 325 (11), 240 (8), 191 (26), 190 (36), 176 (18), 163 (6), 162 (32), 150 (11), 149 (100), 148 (100), 135 (6), 134 (8), 133 (8), 121 (26), 105 (7), 91 (9), 78 (7), 77 (9), 65 (6), 56 (6), 42 (26). Anal. ber. für C₂₁H₂₈N₂O₂ (340,47): C 74,08, H 8,29, N 8,23; gef.: C 73,90, H 8,05, N 8,05.

(2R,3R,5S)-2,3-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-5-trimethylpiperazin (**11c**). Nach AAV 6 und AAV 2 wurden 5 mmol **10f** und 10 mmol 4-Bromobenzaldehyd umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei –70° arbeitete man nach AAV 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Et₂O 55:45) lieferte 15% **11c** als hochviskosen, farblosen Honig (Schmp. des Dipikrats > 220° (EtOH)). [α]_D²⁵ = +105 (*c* = 2,37, CH₂Cl₂). IR (CHCl₃): 2990m, 2970m, 2950s, 2880m, 2845m, 2795s, 1595m, 1485s, 1450m, 1405m, 1380w, 1340w, 1325w, 1260m, 1190m, 1140m, 1120m, 1070s, 1055m, 1010s, 910m, 860m, 850m, 810m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,3–6,8 (br. *m*, 8 arom. H); 3,01 (*d*, *J* = 9,2, 1 benz. H); 2,90 (*dd*, *J* = 2,7, 11,1, H_{eq}-C(6)); 2,87 (*d*, *J* = 9,2, 1 benz. H); 2,56–2,49 (*m*, H-C(5)); 2,24 (*dd*, *J* = 11,1, 11,1, H_{ax}-C(6)); 1,95 (*s*, CH₃N); 1,94 (*s*, CH₃N); 1,16 (*d*, *J* = 6,2, CH₃). MS: 440, 438, 436 (19, 39, 20, M⁺), 425, 423, 421 (5, 10, 5), 340, 338, 336 (6, 12, 6), 241, 239 (41, 46), 240, 238 (53, 50), 226, 224 (23, 25), 212, 210 (27, 25), 199, 197 (85, 90), 198, 196 (100, 95), 178 (33), 171, 169 (22, 23), 160 (25), 131 (17), 118 (27), 117 (27), 107 (34), 90 (27), 89 (31), 79 (38), 77 (48), 63 (14), 56 (19), 51 (19), 50 (17), 42 (86), 41 (19). Anal. ber. für Dipikrat C₃₁H₂₈Br₂N₈O₄ (896,42): C 41,54, H 3,15, N 12,50; gef.: C 41,30, H 3,14, N 12,27.

(2R,3R,5S)-5-Benzyl-N,N'-dimethyl-2,3-diphenylpiperazin (**11d**). Nach AAV 5 und AAV 2 wurden 5 mmol **10g** und 10 mmol Benzaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach AAV 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Et₂O 82:18) lieferte 30% **11d**. Schmp. 159–160° (Hexan). [α]_D²⁵ = +92,6 (*c* = 0,95, CH₂Cl₂). IR (KBr): 3080w, 3055w, 3020m, 3000w, 2980m, 2960w, 2940w, 2920w, 2840w, 2780s, 1600w, 1490s, 1450s, 1420w, 1360m, 1335m, 1310w, 1270m, 1220m, 1150w, 1140m, 1120w, 1100m, 1070m, 1045w, 1030w, 1020w, 1000m, 930m, 910w, 870w, 860w, 845w, 760s, 750m, 700s, 650w, 640w, 600w, 575w, 560w, 540w. ¹H-NMR (300 MHz): 7,3–6,9 (*m*, 15 arom. H); 3,27 (*dd*, *J* = 3,4, 13,4, H_{eq}-C(6)); 3,17 (*d*, *J* = 9,3, 1 benz. H); 2,83–2,72 (*m*, 1 benz. H, H-C(5)); 2,57 (*dd*, *J* = 13,4, 9,3, H_{ax}-C(6)); 2,23–2,16 (*m*, 1 benz. H); 2,16 (*s*, CH₃N); 1,87 (*s*, CH₃N). MS: 266 (20), 265 (97, M⁺ – 91), 236 (9), 180 (16), 179 (18), 178 (18), 165 (12), 147 (10), 146 (91), 132 (21), 119 (31), 118 (97), 117 (23), 104 (11), 91 (88), 77 (22), 65 (19), 42 (100), 41 (8), 39 (8). Anal. ber. für C₂₅H₂₈N₂ (356,51): C 84,23, H 7,92, N 7,86; gef.: C 84,49, H 8,14, N 7,71.

(2R,3R,5S)-5-Benzyl-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-dimethylpiperazin (**11e**). Nach AAV 5 und AAV 2 wurden 5 mmol **10g** und 10 mmol Anisaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach AAV 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Et₂O 1:1) lieferte 24% **11e**. Schmp. 157–157,5° (Hexan). [α]_D²⁵ = +116 (*c* = 1,15, CH₂Cl₂). IR (KBr): 2955m, 2905w, 2855m, 2800m, 2780s, 1610s, 1580m, 1510s, 1465m, 1450m, 1330w, 1300s, 1270m, 1250s, 1175m, 1140m, 1120m, 1100m, 1095m, 1060m, 1035s, 1010w, 995m, 875w, 865w, 855w, 835s, 805m, 750s, 700s, 615m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,3–7,2 (*m*, 5 arom. H); 7,1–6,5 (*m*, 8 arom. H); 3,72 (*s*, CH₃O); 3,70 (*s*, CH₃O); 3,27 (*dd*, *J* = 3,4, 13,4, H_{eq}-C(6)); 3,07 (*d*, *J* = 9,4, 1 benz. H); 2,85 (*d*, *J* = 9,4, 1 benz. H); 2,80–2,70 (*m*, 1 benz. H, H-C(5)); 2,55 (*dd*, *J* = 9,4, 13,4, H_{ax}-C(6)); 2,20–2,13 (*m*, 1 benz. H); 2,15 (*s*, CH₃N); 1,86 (*s*, CH₃N). MS: 326 (15), 325 (68, M⁺ – 91), 266 (9), 240 (8), 225 (8), 176 (48), 162 (26), 150 (69), 148 (100), 135 (7), 134 (7), 133 (10), 132 (6), 121 (40), 117 (13), 115 (6), 105 (8), 91 (46), 77 (12), 65 (12), 42 (60). Anal. ber. für C₂₇H₃₂N₂ (416,57): C 77,85, H 7,74, N 6,72; gef.: C 78,19, H 7,84, N 6,67.

(2R,3R,5S)-5-Benzyl-2,3-bis(4-bromophenyl)-N,N'-dimethylpiperazin (**11f**). Nach AAV 6 und AAV 2 wurden 5 mmol **10g** und 10 mmol 4-Bromobenzaldehyd umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei –70° arbeitete man nach AAV 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Et₂O 4:1) lieferte 7% **11f**. Schmp. 176,5–177° (Hexan). [α]_D²⁵ = +134,8 (*c* = 0,77, CH₂Cl₂). IR (KBr): 3040w, 3020m, 2985m, 2970w, 2955s, 2850m, 2830m, 2790s, 1590m, 1485s, 1450s, 1400m, 1360w, 1340w, 1330m, 1280w, 1270m, 1260m, 1220m, 1140s, 1130w, 1095s, 1070s, 1060s,

1010s, 995s, 940w, 930w, 910w, 875m, 860m, 850m, 830m, 815s, 805s, 750s, 720m, 700s, 610m, 555m, 520m, 480m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,3–7,2 (*m*, 10 arom. H); 7,0–6,7 (*m*, 3 arom. H); 3,26 (*dd*, *J* = 3,5, 13,4, H_{eq}-C(6)); 3,07 (*d*, *J* = 9,3, 1 benz. H); 2,83 (*d*, *J* = 9,3, 1 benz. H); 2,79–2,69 (*m*, 1 benz. H, H-C(5)); 2,54 (*dd*, *J* = 9,4, 13,4, H_{ax}-C(6)); 2,19–2,11 (*m*, 1 benz. H); 2,13 (*s*, CH₃N); 1,84 (*s*, CH₃N). MS: 426, 424, 422 (6, 13, 7), 425, 423, 421 (34, 68, 34, *M*⁺ - 91), 226, 224 (45, 49), 212, 210 (8, 8), 199, 197 (18, 20), 198, 196 (42, 39), 178 (32), 171, 169 (14, 14), 144 (8), 131 (11), 118 (26), 117 (37), 104 (11), 91 (77), 90 (15), 89 (18), 77 (13), 65 (15), 42 (100).

(2*R*,3*R*,6*S*)-4-Methyl-2,3-diphenyl-1,4-diazabicyclo[4.3.0]nonan (**11g**). Nach *AAV* 5 und *AAV* 2 wurden 5 mmol **10h** und 10 mmol Benzaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Et₂O 1:1) lieferte 31% **11g**. Schmp. 126–127° (Hexan). [α]_D^{RT} = +9,93 (*c* = 1,04, CH₂Cl₂). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 2970m, 2940s, 2920m, 2875w, 2860w, 2840w, 2790s, 1600w, 1490m, 1450s, 1445s, 1365m, 1335m, 1320m, 1300m, 1290w, 1260m, 1210m, 1170s, 1135s, 1100m, 1050m, 935m, 860w, 840w, 760s, 700s, 610m, 575m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,2–6,6 (*m*, 10 arom. H); 3,21 (*dd*, *J* = 2,4, 10,4, H_{eq}-C(5)); 3,14 (*d*, *J* = 8,9, 1 benz. H); 2,98 (*d*, *J* = 8,9, 1 benz. H); 2,69 (*ddd*, *J* = 2,2, 8,4, 8,4, H-C(9)); 2,48 (*dddd*, *J* = 2,4, 6,3, 10,4, 10,4, H-C(6)); 2,27 (*dd*, *J* = 10,4, 10,4, H_{ax}-C(5)); 2,05 (*s*, CH₃N); 1,95–1,83 (*m*, 2 H); 1,76–1,52 (*m*, 3 H). MS: 293 (8), 292 (37), 277 (12), 215 (7), 201 (17), 180 (28), 179 (19), 178 (22), 173 (32), 172 (100), 165 (12), 160 (10), 159 (16), 158 (18), 144 (41), 132 (55), 131 (24), 130 (32), 118 (67), 104 (68), 91 (92), 78 (15), 77 (31), 65 (14), 51 (15), 42 (37), 42 (30), 39 (15), 28 (8), 27 (9). Anal. ber. für C₂₀H₂₂N₂ (292,47): C 82,15, H 8,27, N 9,58; gef.: C 82,14, H 8,38, N 9,35.

(2*R*,3*R*,6*S*)-4-Methyl-2,3-diphenyl-1,4-diazabicyclo[4.3.0]nonan (**11h**). Nach *AAV* 5 und *AAV* 2 wurden 5 mmol **10h** und 10 mmol Anisaldehyd umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Et₂O) lieferte 21% **11h**. Schmp. 102–102,5° (Hexan/Et₂O). [α]_D^{RT} = +45,9 (*c* = 0,80, CH₂Cl₂). IR (KBr): 2950m, 2920m, 2870w, 2830m, 2790s, 1610s, 1585w, 1510s, 1455m, 1365w, 1320w, 1300m, 1280m, 1250s, 1210w, 1170s, 1130m, 1100m, 1050m, 1035s, 855m, 820s, 815s, 585m, 570m. ¹H-NMR (300 MHz): 6,8–6,5 (*m*, 8 arom. H); 3,72 (*s*, CH₃O); 3,71 (*s*, CH₃O); 3,18 (*dd*, *J* = 2,4, 10,5, H_{eq}-C(5)); 3,06 (*d*, *J* = 9,0, 1 benz. H); 2,88 (*d*, *J* = 9,0, 1 benz. H); 2,68 (*ddd*, *J* = 2,4, 8,3, 8,3, H-C(9)); 2,46–2,43 (*m*, H-C(6)); 2,24 (*dd*, *J* = 10,5, 10,5, H_{ax}-C(5)); 2,04 (*s*, CH₃N); 1,91–1,81 (*m*, 2 H); 1,71–1,52 (*m*, 3 H). MS: 353 (10), 352 (40), 337 (18), 245 (7), 240 (15), 231 (18), 225 (7), 203 (37), 202 (100), 190 (10), 189 (17), 188 (18), 175 (10), 174 (49), 172 (13), 162 (52), 161 (15), 160 (18), 153 (8), 149 (24), 148 (70), 135 (10), 134 (77), 133 (16), 121 (72), 118 (10), 105 (11), 91 (27), 78 (15), 77 (22), 65 (10), 42 (22), 41 (16). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂O₂ (352,48): C 74,97, H 8,01, N 7,95; gef.: C 75,17, H 8,18, N 8,11.

(2*R*,3*R*,6*S*)-4-Methyl-2,3-diphenyl-1,4-diazabicyclo[4.3.0]nonan (**11i**). Nach *AAV* 5 und *AAV* 2 wurden 5 mmol **10h** und 10 mmol 4-Bromobenzaldehyd umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei -70° arbeitete man nach *AAV* 3 auf. Chromatographie an Kieselgel (Et₂O/Pentan 3:2) lieferte 11% **11i**. Schmp. 113,5–114,5° (Hexan). [α]_D^{RT} = +85,3 (*c* = 1,55, CH₂Cl₂). IR (KBr): 2970m, 2950m, 2930m, 2880m, 2840m, 2790s, 1590m, 1485s, 1450m, 1400m, 1365m, 1340w, 1320m, 1260m, 1210m, 1185w, 1170m, 1135m, 1100m, 1095m, 1075m, 1050m, 1010s, 970w, 960w, 895w, 865m, 850m, 830w, 815s, 720w, 575m, 480m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,5–6,5 (*m*, 8 arom. H); 3,17 (*dd*, *J* = 2,2, 10,5, H_{eq}-C(5)); 3,04 (*d*, *J* = 8,8, 1 benz. H); 2,87 (*d*, *J* = 8,8, 1 benz. H); 2,65 (*ddd*, *J* = 2,2, 8,2, 8,2, H-C(9)); 2,50–2,41 (*m*, H-C(6)); 2,24 (*dd*, *J* = 10,5, 10,5, H_{ax}-C(5)); 2,02 (*s*, CH₃N); 1,95–1,80 (*m*, 2 H); 1,75–1,47 (*m*, 3 H). MS: 452, 450, 448 (15, 29, 15), 437, 435, 433 (4, 8, 4), 340, 338, 336 (7, 15, 7), 295, 293, (5, 5), 281, 279 (19, 19), 253, 251 (27, 29), 252, 250 (79, 76), 238 (22), 237 (26), 224, 222 (34, 32), 212 (51), 211 (30), 210 (67), 209 (23), 198, 196 (52, 52), 184, 182 (51, 54), 178 (56), 172 (43), 171, 169 (65, 69), 132 (28), 131 (45), 130 (100), 129 (25), 118 (29), 117 (45), 116 (20), 103 (29), 102 (28), 91 (24), 90 (65), 89 (92), 77 (37), 63 (27), 54 (17), 51 (18), 42 (78), 41 (65), 39 (33), 27 (26).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.
- [2] C. Betschart, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 2215.
- [3] H. Böhme, M. Haake, G. Auterhoff, *Arch. Pharm.* **1972**, *305*, 10.
- [4] E. J. Roskamp, St. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3152.
- [5] E. Pretsch, M. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden', Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1986, 3. Aufl., S. H25.
- [6] L. M. Jackman, S. Sternhell, 'Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 1969, S.281.
- [7] W. R. Boon, *J. Chem. Soc.* **1947**, 307.
- [8] L. F. Tietze, Th. Eicher, 'Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum', Georg Thieme Verlag, Stuttgart–New York, 1981, S.218.
- [9] M. A. Brook, T. H. Chan, *Synthesis* **1983**, 201.
- [10] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 301.
- [11] F. Vögtle, E. Goldschmitt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1.
- [12] R. Saito, Y. Kidani, *Chem. Lett.* **1976**, *123*, 126.
- [13] W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1879.
- [14] E. Juaristi, A. Martínez-Richa, A. García-Rivera, J. S. Cruz-Sánchez, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2603.