

*Substanz XIV*

SC: Ae Eluat 100 ml

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  283.5, 267.4, 252.8, 239.4, 229.4, 213.1 nm; Wellenzahldifferenz  $\Delta\nu$ : 2124, 2149, 2225, 1820, 3335/cm. IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3530 (–OH); 2238 (–C≡C–); 1720 (–C=O); 3040, 1655, 955/cm (–CH<sub>2</sub>CH–).

Prof. Dr. Dr. h. c. K. E. Schulte, 44 Münster/Westf., Hittorfstr. 58 – 62

[Ph 177]

H. Möhrle und S. Mayer

**Nachbargruppeneffekte aliphatischer Amine\***

Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universität Tübingen und der Freien Universität Berlin (Eingegangen am 24. April 1972)

Bei der Quecksilber (II)-ÄDTA-Dehydrierung von cyclischen tertiären Aminen mit aliphatischen Amin-Nachbargruppen, die im Verlauf der Umsetzung durch eine intramolekulare Mannichreaktion 5- oder 6-Ringe bilden können, werden folgende Ergebnisse erhalten: Sekundär/tertiäre und ditertiäre Diamine ergeben die entsprechenden Aminolactame. Primär/tertiäre Diamine liefern cyclische Amidine.

Bei der Quecksilber (II)-acetat-Dehydrierung gelingt es in zwei Fällen, die Hexahydropyrimidin-Derivate zu isolieren.

**Neighbouring Effects of Aliphatic Amines**

The mercuric-EDTA-dehydrogenation of cyclic tertiary amines with aliphatic amine neighbour groups, which are able to cyclize in the course of reaction in an intramolecular Mannich reaction to 5- or 6-membered rings, gives the following results: Secondary/tertiary and ditertiary diamines yield the corresponding aminolactams. Primary/tertiary diamines give cyclic amidines.

The mercuric-acetate-dehydrogenation in two cases produces the hexahydropyrimidine derivatives.

Die Untersuchung von Nachbargruppeneffekten bei Dehydrierungen von cyclischen tertiären Aminen mit Quecksilber (II)-ÄDTA haben wir auf aliphatische Amin-Nachbarfunktionen ausgedehnt<sup>1,2,3</sup>.

\* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. Böhme zum 65. Geburtstag gewidmet.

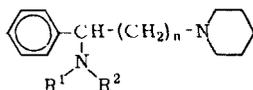
1 H. Möhrle und S. Mayer, Tetrahedron Letters (London) 1967, 5173.

2 H. Möhrle und S. Mayer, Tetrahedron Letters (London) 1968, 889.

3 H. Möhrle und S. Mayer, Tetrahedron Letters (London) 1968, 1471.

### Darstellung der Modellsubstanzen

Um bessere Vergleiche mit anderen Nachbargruppen<sup>4)</sup> durchführen zu können, wurden folgende Verbindungen als Modelle gewählt.



n	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H		R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>
			R <sup>2</sup> = H
		R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	
1	I	IV	VII
2	II	V	VIII
3	III	VI	IX

Die Darstellung der Diamine erfolgte über die entsprechenden Aminoketone<sup>5,6,7)</sup>, welche über die Oxime mit nachfolgender Natrium/Äthanol-Reduktion die primär/tertiären Amine I – III lieferten. Hieraus erhielt man durch Eschweiler-Methylierung die ditertiären Diamine VII – IX.

Die sekundär/tertiären Diamine IV – VI wurden aus den primär/tertiären Diaminen durch Umsatz mit Ameisensäureester zu den Formamiden und anschließender Reduktion mit Lithiumalanat gewonnen.

Versuche, die Oxim-, Amin- und Formamid-Stufen bei der Darstellung der sekundär/tertiären Diamine durch reduktive Aminierung der entsprechenden Aminoketone zu umgehen, scheiterten in fast allen Fällen. Lediglich beim  $\omega$ -Piperidino-propiofenon konnte das erwartete Produkt zwar nachgewiesen, aber nicht rein gewonnen werden<sup>8)</sup>.

Eine Vereinfachung der Darstellung von III durch direkte Oximierung des in einer Friedel-Crafts-Reaktion gewonnenen  $\beta$ -Benzoylpropionsäurepiperidinamids mit anschließender gemeinsamer Reduktion der Amid- und Oximgruppe mit Lithiumalanat, erwies sich als nicht günstig, da die Oximbildung in diesem Fall nur mit mäßiger Ausbeute verläuft und die Alanat-Reduktion ein Gemisch mehrerer Produkte, darunter das Hydrogenolyseprodukt 1-Piperidino-4-phenyl-butan, liefert.

### Quecksilber (II)-ÄDTA-Dehydrierungen der primär/tertiären Diamine

Die Dehydrierungen wurden unter Standard-Bedingungen durchgeführt. Mit acht Oxidations-Äquivalenten konnte praktisch eine quantitative Umsetzung von I und II erreicht werden.

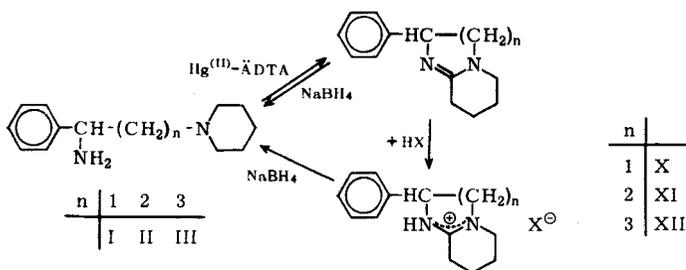
4 H. Möhrle, Arch. Pharmaz. 299, 122 (1966).

5 H. Möhrle u. H.J. Roth, Arch. Pharmaz. 296, 811 (1963).

6 C. Mannich u. D. Lammering, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3512 (1922).

7 H. Möhrle, Arch. Pharmaz. 298, 612 (1965).

8 Dissertation Siegfried Mayer, Tübingen 1968.



Die Reaktionsprodukte sind destillierbare, farblose Öle, die in den IR-Spektren in Lösung im Carbonylbereich eine breite Bande bei etwa 1610 – 1630/cm zeigen, so daß zunächst in Analogie zu den Aminoalkoholen Lactamstrukturen angenommen werden konnten.

Dieses konnte aber ausgeschlossen werden, da durch Natriumborant-Behandlung oder katalytische Hydrierung mit Platindioxid die entsprechenden Banden verschwanden und die Ausgangsdiamine zurückerhalten wurden.

Im NMR-Spektrum von X ist ein ABX-Spektraltyp zu erkennen, der offensichtlich aus den Protonen der ursprünglichen Aminoalkylseitenkette resultiert. Das Aufspaltungsmuster des Heterocyclus ist charakteristisch für ein stark negativ  $\alpha$ -disubstituiertes Piperidinderivat. Beide Faktoren wären noch mit einem Aminolactam zu vereinbaren; indessen sind keine austauschbaren Protonen vorhanden, und auch das X-Proton erscheint bei tieferem Feld, als es für eine solche Struktur zu erwarten wäre.

Aufgrund des spektralen Verhaltens und der Elementaranalyse kommen den Dehydrierungsprodukten daher cyclische Amidinstrukturen zu. Das erklärt auch die Bildung von Monosalzen, da im Kation eine Resonanzhybridisierung<sup>9,10</sup> vorliegt. Die vorliegenden Amidine sind im Gegensatz zu den meisten offenen Amidinen recht hydrolysestabil, weshalb sie direkt aus dem Ansatz gewonnen werden können. Damit ist es aber zum erstenmal gelungen, ringgeschlossene Derivate bei der Nachbargruppenwirkung einer Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierung zu isolieren und gleichzeitig den Beweis zu liefern, daß auch die Zwischenprodukte cyclisch vorliegen müssen.

Bei der Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierung des Butanolderivates III wurde nur ein geringer Umsatz festgestellt. In dem nach der Aufarbeitung erhaltenen Substanzgemisch konnte im IR-Spektrum eine C=N-Valenzschwingung nur noch andeutungsweise erkannt werden. Das zu erwartende Diaza-bicyclo-dodecen war präparativ nicht mehr zu isolieren. Lediglich das DC zeigte, daß sich in sehr geringem Ausmaß das Amidin XII gebildet hat, was durch die wenig begünstigte Cyclisierung bei der Ausbildung eines Siebenrings verständlich ist und mit der entsprechenden Beobachtung bei der analogen Hydroxyverbindung parallel geht.

9 R.L. Shriner u. F.W. Neumann, Chem. Reviews 35, 376 (1944).

10 C.G. Raison, J. chem. Soc. (London) 1949, 3319.

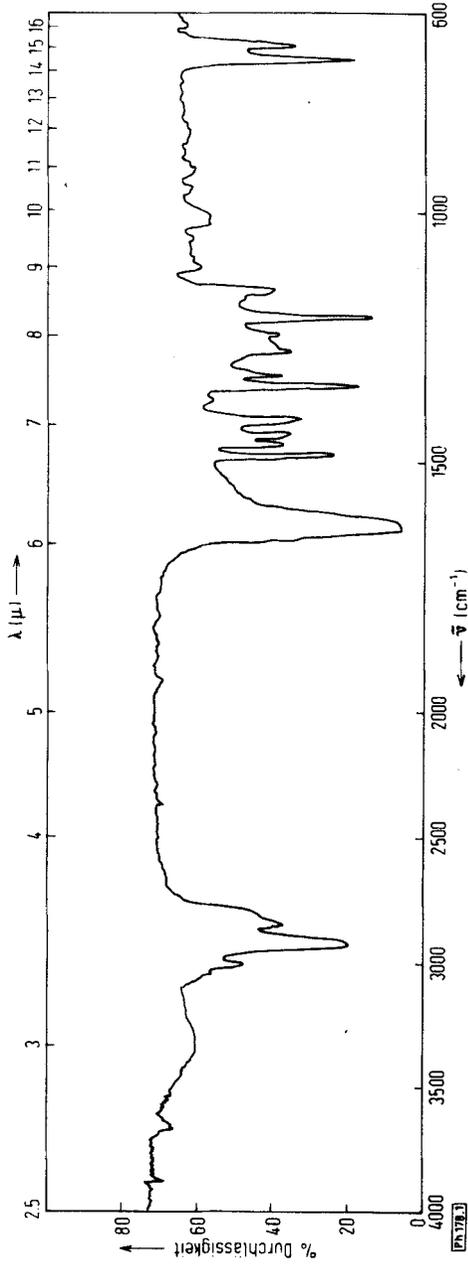


Abb. 1: IR-Spektrum von X in Tetrachlorkohlenstoff

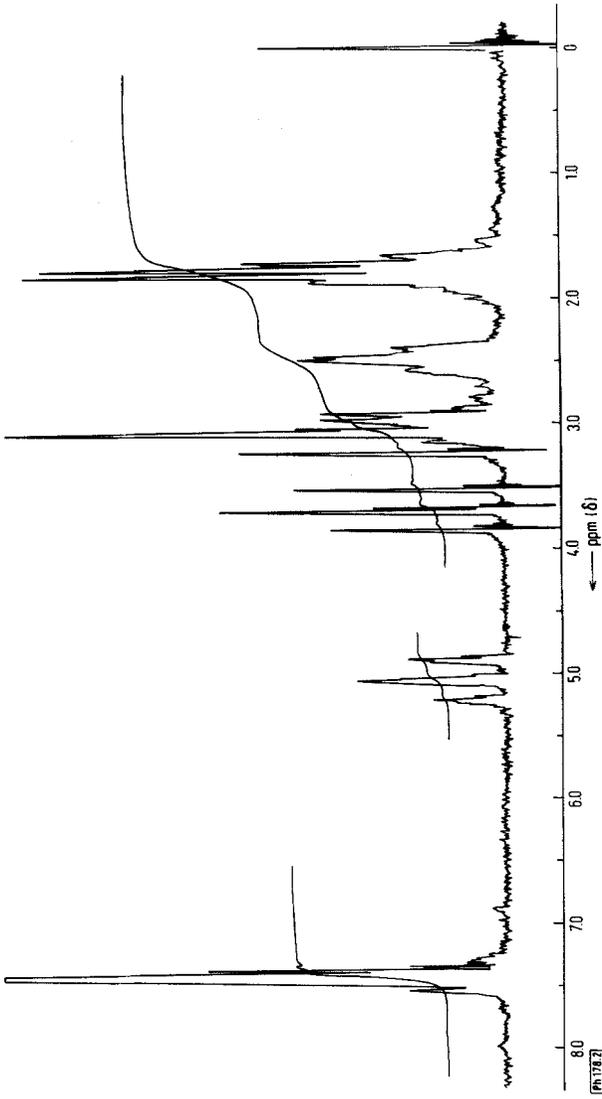
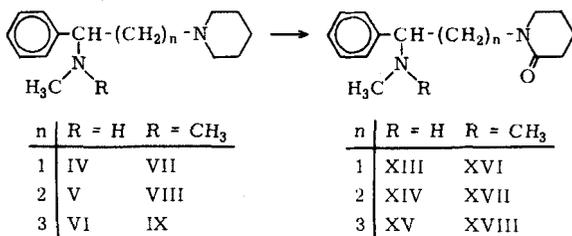


Abb. 2: NMR-Spektrum von X in  $\text{CDCl}_3$  (60 MHz;  $37^\circ$ )

### Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierungen der sekundär/tertiären und ditertiären Diamine

Die Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierungen der sekundär/tertiären Diamine IV und V ergaben bei überschüssigem Dehydrierungsreagens in praktisch quantitativer Ausbeute die Aminolactame XIII und XIV. Auch hier kann beim Umsatz von VI das Oxoderivat XVII nur noch durch DC nachgewiesen werden.



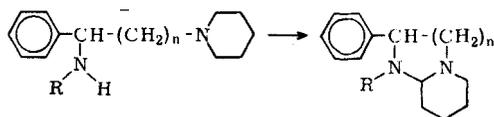
Bei den ditertiären Diaminen ist ganz allgemein ein starker Rückgang der Ausbeute auf etwa die Hälfte festzustellen. Es kann angenommen werden, daß der Abfall dadurch zustande kommt, daß die Dehydrierung nicht ausschließlich in den Ring, sondern auch in die Seitenkette verläuft. Die Ausgangssubstanzen können nämlich keine Wasserstoffbrücken ausbilden wie die anderen Verbindungen mit primären und sekundären Amin-Nachbargruppen, was sich entsprechend auf die Konformation auswirkt.

Die Strukturen der Aminolactame sind durch ihr spektrales Verhalten sowie durch die Elementaranalysen gesichert. Es gelang auch, die N-sekundären Aminolactame XIII und XIV durch Eschweiler-Methylierung in die N-tertiären XVI und XVII zu überführen.

### Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierungen der primär/tertiären und sekundär/tertiären $\beta$ - und $\gamma$ -Diamine

Leonard und Musker<sup>11)</sup> konnten bei der Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung aus  $\beta$ -Hydroxyaminen hauptsächlich Oxazolidine neben unbedeutenden Mengen Lactamen erhalten. Mit dem Komplexbildner ÄDTA erhielten Möhrle und Mitarb.<sup>4)</sup> ausschließlich Lactame.

Bei Übertragung dieser Ergebnisse auf die Diamine sollten bei der Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung ohne ÄDTA aus primär/tertiären und sekundär/tertiären Derivaten Imidazolidin- bzw. Hexahydropyrimidin-Abkömmlinge resultieren.



11 N.J. Leonard u. W.K. Musker, J. Amer. chem. Soc. 82, 5148 (1960).

n	R = H	R = CH <sub>3</sub>	n	R = H	R = CH <sub>3</sub>
1	I	IV	1	XIX	XXI
2	II	V	2	XX	XXII

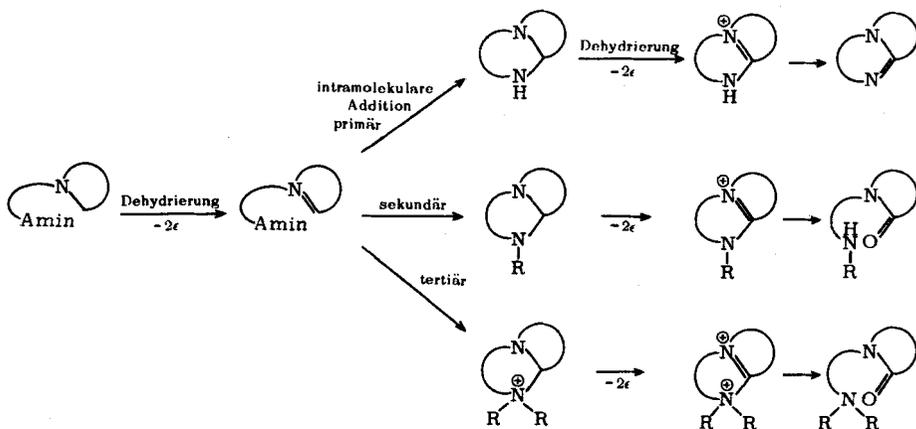
Bei der praktischen Durchführung konnten aus dem Ansatz mit I nach der Reaktionszeit in der Hauptsache Ausgangssubstanz und Amidin und lediglich dc in minimalen Mengen eine dritte Substanz nachgewiesen werden, die evtl. das Imidazolidinderivat XIX darstellen könnte.

Das entsprechende Bild bot sich bei Einsatz von IV, wo Ausgangssubstanz, Aminolactam und dc eine weitere Substanz, die aber nicht rein isoliert werden konnte, zu erkennen waren.

Dagegen gelang es bei den Dehydrierungen von II und V mit sechsfachem Überschuß an Quecksilberacetat, nach der Aufarbeitung aus dem Substanzgemisch, das -- neben Ausgangsdiamin und einer geringen Menge des Amidins XI bzw. des Aminolactams XIV -- hauptsächlich einen dritten Stoff enthielt, letzteren nach SC rein zu gewinnen. Die Vermutung, daß es sich hier um Hexahydropyrimidinderivate handelte, konnte durch Elementaranalysen, Mol.-Gew.-Bestimmungen, IR- und NMR-Spektren bestätigt werden.

Eine anschließende Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierung von XX und XXII ergab danach erwartungsgemäß das Amidin XI und das Aminolactam XIV, deren Identität mit authentischem Material gesichert werden konnte.

Damit ist aber klar, daß der Reaktionsverlauf bei den cyclischen tertiären Aminen mit primärer, sekundärer und tertiärer Amin-Nachbargruppe im Prinzip gleich verläuft: Dehydrierung zur Imoniumverbindung, nucleophile intramolekulare Addition der Nachbargruppe und erneute Dehydrierung.



Die Stabilität dieser doppelt dehydrierten Verbindung bestimmt nun das Endprodukt. Bei sekundärer und tertiärer Nachbargruppe kommt es zu einer Stabilisierung unter Hydrolyse, während das Amidin als solches erhalten bleibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### DC

Sorbens: Kieselgel G „Merck“ (1 Std. bei 110° aktiviert) Fließmittel:

I : Aethanol 99proz./Chloroform/Ammoniak 25proz. 6 + 4 + 0.2

II : Isopropanol/Aceton/Ammoniak 25proz. 4 + 6 + 0.2

III : Aethanol 99proz./Chloroform/Ammoniak 25proz. 8 + 2 + 0.5

IV : Aethanol 99proz./Chloroform/Ammoniak 25proz. 9 + 1 + 0.2

V : Aethanol 99proz./Chloroform/Ammoniak 25proz. 9 + 1 + 1

$\omega$ -Piperidinoacetophenon nach<sup>5)</sup>,  $\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim nach<sup>12)</sup>.

1-[2-Phenyl-2-amino-aethyl]-piperidin (I)

25 g (114.5 mMol) Z- $\omega$ -Piperidinoacetophenonoxim wurden analog<sup>13)</sup> mit Natrium/Äthanol reduziert. Rohausbeute: 18.7 g (80.1% d. Th.) gelbes Öl, das i.Vak. destilliert wurde. Sdp.<sub>11</sub> 152 – 154° (Lit.<sup>14)</sup> Sdp.<sub>3</sub> 128°). Ausbeute: 13.8 g (58.8% d.Th.)

Das Destillat war dc einheitlich (Rf = 0.85; Fließmittel I)

$C_{13}H_{20}N_2$  Ber.: C 76.42 H 9.87 N 13.71 Mol.-Gew. 204.3  
Gef.: C 76.05 H 9.80 N 13.76 Mol.-Gew. 200.0

Oxalat: Umkristallisation aus 85proz. Äthanol. Nadelförmige Kristalle, Schmp. 179 – 181°.

Ber.: C 56.63 H 6.83 N 8.26  
Gef.: C 56.80 H 6.78 N 8.36

Dipikrat: Umkristallisation aus Äthanol. Schmp. 161 – 163°.

$C_{13}H_{22}N_2 \cdot C_{12}H_4N_6O_{14}$  (634.5) Ber.: C 45.32 H 3.96 N 16.91  
Gef.: C 45.55 H 4.03 N 16.42

1-[2-Phenyl-2-acetylamino-aethyl]-piperidin

Aus I mit Pyridin/Acetanhydrid. Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert (Luftbadtemperatur 170°/1 Torr) und mehrmals aus Äther umkristallisiert. Schmp. 68 – 69°. Ausbeute: 66% d.Th.

$C_{15}H_{22}NO$  (246.4) Ber.: C 73.13 H 9.00 N 11.37  
Gef.: C 73.20 H 8.96 N 11.40

Oxalat: Im Durchlaufextraktor aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 191°.

$C_{15}H_{23}N_2O \cdot C_2HO_4$  (336.4) Ber.: C 60.70 H 7.19 N 8.33  
Gef.: C 60.73 H 7.12 N 8.51

12 H. Möhrle, B. Guşowski u. R. Feil, Tetrahedron (London) 27, 221 (1971).

13 V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 28, 178 (1945).

14 N.H. Cromwell u. H. Hoeksema, J. Amer. chem. Soc. 66, 870 (1944).

*I*-[*(2-Phenyl-2-formylamino)-äthyl*]-piperidin (XXIII)

Aus dem Oxalat von I wurde die Base freigesetzt und i.Vak. destilliert. 13 g (63.6 mMol) des klaren, farblosen Destillates wurden in Anlehnung an<sup>15)</sup> mit 11.8 g (159.1 mMol) Ameisensäure-äthylester 5 Std. bei 100 – 110° unter Rückfluß erhitzt. Über eine Vigreuxkolonne wurden das gebildete Äthanol und der überschüssige Ameisensäureäthylester abdestilliert. Der gelbe Rückstand von 14.6 g (Rohausbeute: 99% d.Th.) wurde ohne Reinigung zur nächsten Stufe eingesetzt. Der bei einem weiteren Ansatz erhaltene Rückstand wurde aus Äther kristallisiert. Schmp. 86 – 87°. Ausbeute: 60% d.Th.

$C_{14}H_{20}N_2O$  (232.3) Ber.: C 72.38 H 8.68 N 12.06  
Gef.: C 72.30 H 8.49 N 12.14

*I*-[*(2-Phenyl-2-monomethylamino)-äthyl*]-piperidin(IV)

14.6 g (63 mMol) XXIII wurden analog<sup>7)</sup> in 80 ml abs. Äther gelöst und im Laufe von 60 Min. unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 4.8 g (126.5 mMol) Lithiumalanat in 50 ml absol. Äther bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde 4 Std. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Das überschüssige Lithiumalanat wurde unter Eiskühlung mit Eis zersetzt. Das Aluminiumhydroxid wurde in 5 n HCl gelöst, die wässrige Phase mit Seignettesalz versetzt und unter Eiskühlung mit 3 n NaOH alkalisiert. Nach fünfmaliger Extraktion mit je 50 ml Äther und Trocknen der vereinigten Ätherphasen über Natriumsulfat lagen nach dem Einengen 12.8 g gelbbraunes Öl vor, das i. Vak. destilliert wurde.

1. Fraktion: Sdp.<sub>10</sub> 141 – 145°. Farbloses Öl. Ausbeute: 0.9 g  
2. Fraktion: Sdp.<sub>10</sub> 145 – 147°. Farbloses Öl. Ausbeute: 11.0 g (80.2 % d. Th.)

Das DC wies neben dem Hauptfleck des sek. Amins IV mit einem Rf von 0.82 (Fließmittel I) eine geringe Verunreinigung auf. Das Diamin IV wurde daher über ein Salz gereinigt.

*Dihydrochlorid*: Aus der 2. Fraktion; wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle vom Schmp. 231 – 233°. Ausbeute: 87.5% d.Th.

$C_{14}H_{24}N_2Cl_2$  (291.3) Ber.: C 57.73 H 8.31 N 9.62  
Gef.: C 57.90 H 8.06 N 9.59

Aus dem Dihydrochlorid wurde die dc einheitliche Base gewonnen. IR-Spektrum: 3295 (=NH), 1602 und 1584/cm (Aromat)

Mol.-Gew.: Ber.: 218.3 Gef.: 209.3

*Dihydrogenoxalat*: Aus der 2. Fraktion; mehrmals aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 160 – 162°. Die aus diesem Salz gewonnene Base war dc einheitlich.

$C_{14}H_{24}N_2 \cdot C_4H_2O_8$  (398.4) Ber.: C 54.26 H 6.58 N 7.03  
Gef.: C 54.38 H 6.71 N 6.83

*I*-[*(2-Phenyl-2-dimethylamino)-äthyl*]-piperidin(VII)

19.9 g (97.4 mMol) I wurden nach Eschweiler<sup>16,17)</sup> methyliert. Nach Entfernung der überschüssigen Ameisensäure und des Formaldehyds durch Destillation wurde der Rückstand unter Kühlung mit 3 n NaOH alkalisiert, sechsmal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Methylenchloridphasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe, ölige Rückstand wurde i.Vak. destilliert.

15 Houben-Weyl 8, 658 (1952).

16 Houben-Weyl 11/1, 650 (1957).

17 H.T. Clarke, H.B. Gillespie und S. Z. Weisshaus, J. Amer. chem. Soc. 55, 4571 (1933).

1. Fraktion: Sdp.<sub>10</sub> 144 – 146.5°. Schwach gelbliches Öl. Ausbeute: 0.4 g  
 2. Fraktion: Sdp.<sub>10</sub> 146.5 – 148°. Schwach gelbliches Öl. Ausbeute: 16.6 g (75.0% d.Th.)

$C_{15}H_{24}N_2$  Ber.: C 77.53 H 7.19 N 8.33 Mol.-Gew. 232.4  
 Gef.: C 77.22 H 7.12 N 8.51 Mol.-Gew. 227.8

*Dihydrochlorid*: Aus der 2. Fraktion; wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle vom Schmp. 221 – 222°.

$C_{15}H_{26}N_2Cl_2$  (305.3) Ber.: C 59.01 H 8.58 N 9.18  
 Gef.: C 58.98 H 8.69 N 9.32

*Perchlorat*: Aus der 2. Fraktion; wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schuppenförmige Plättchen vom Schmp. 194 – 196°.

$C_{15}H_{25}N_2ClO_4$  (284.8) Ber.: C 54.13 H 7.57 N 8.41  
 Gef.: C 53.92 H 7.56 N 8.31

Die aus den Salzen gewonnene Base war dc einheitlich (Rf = 0,57; Fließmittel IV).

#### $\omega$ -Piperidinopropiophenon-oxim

Über das Hydrochlorid gereinigtes  $\omega$ -Piperidinopropiophenon wurde mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt. Umkristallisation des Oxims aus 99proz. Äthanol. Schmp. 152.5 – 153.5° (Lit.<sup>6</sup>) Schmp. 143°); dc einheitlich (Rf = 0.24; Fließmittel: Aceton/Petroläther 3 + 7). Ausbeute: 83.4% d.Th.

$C_{14}H_{20}N_2O$  (332.3) Ber.: C 72.38 H 8.68 N 12.06  
 Gef.: C 72.35 H 8.49 N 12.18

#### 1-[(3-Phenyl-3-amino)-propyl]piperidin(II)

50 g (215.2 mMol) von  $\omega$ -Piperidinopropiophenon-oxim wurden wie oben reduziert. Nach der Aufarbeitung lagen 45.7 g eines gelben Öles vor, das i. Vak. destilliert wurde. Sdp.<sub>1</sub> 133 – 135.5°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 43.3 g (92.2% d.Th.). Das Destillat war dc einheitlich und wurde über ein Salz gereinigt.

*Oxalat*: Aus dem Destillat ausgefällt; wiederholt aus 85proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 191.5 – 194°. Ausbeute: 71.7 g (90.7% d.Th.)

$C_{14}H_{24}N_2 \cdot C_4H_2O_8$  (398.4) Ber.: C 54.26 H 6.58 N 7.03  
 Gef.: C 54.00 H 6.67 N 7.02

Die aus dem Dihydrogenoxalat gewonnene Base war dc einheitlich (Rf = 0.45; Fließmittel II). Mol.-Gew. Ber.: 218.3 Gef.: 218.6

#### 1-[(3-Phenyl-3-formylamino)-propyl]piperidin(XXIV)

Darstellung analog XXIII. Sdp.<sub>1</sub> 180 – 182°. Klares, gelbes, äußerst zähflüssiges Öl. Ausbeute: 92.0% d.Th. Das Destillat war dc einheitlich (Rf = 0.86; Fließmittel III)

#### 1-[(3-Phenyl-3-methylamino)-propyl]piperidin(V)

Darstellung durch Reduktion von XXIV analog IV. Sdp.<sub>1</sub> 118 – 121°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 87.7% d.Th. Das Destillat war dc einheitlich (Rf = 0.65; Fließmittel III)

$C_{15}H_{24}N_2$  Ber.: C 77.53 H 10.41 N 12.06 Mol.-Gew. 232.4  
 Gef.: C 77.07 H 10.61 N 12.18 Mol.-Gew. 223.8

V-Pikrat: Schmp. 195 – 196° (Äthanol).

$C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_{12}H_4N_6O_{14}$  (690.6) Ber.: C 46.96 H 4.38 N 16.22  
Gef.: C 46.71 H 4.38 N 16.34

*1-[3-Phenyl-3-dimethylamino-propyl]-piperidin(VIII)*

Darstellung analog VII. Sdp.<sub>0,5</sub> 110 – 112°. Leicht gelbliches Öl. Ausbeute: 18.1 g (68.2% d.Th.)  
Zur Mol.-Gew.-Bestimmung wurde nochmals im Kugelrohr destilliert:

Ber.: 246.4 Gef.: 240.0

*Dihydrochlorid*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle, Schmp. 246 – 248° (subl. ab 230°)

$C_{16}H_{28}N_2Cl_2$  (319.3) Ber.: C 60.19 H 8.84 N 8.77  
Gef.: C 59.50 H 8.56 N 9.07

Die aus dem Dihydrochlorid gewonnene Base war dc einheitlich (Rf = 0.45; Fließmittel I)

*Dipikrat*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 182 – 185°.

$C_{16}H_{28}N_2 \cdot C_{12}H_4N_6O_{14}$  (704.6) Ber.: C 47.73 H 4.58 N 15.90  
Gef.: C 47.52 H 4.60 N 15.72

*ω-Piperidinobutyrophenon*

Darstellung erfolgte durch Oxidation von 1-[4-Phenyl-4-hydroxy-butyl]-piperidin<sup>7)</sup> mit Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung analog<sup>18)</sup>. Sdp.<sub>1,5</sub> 152.5 – 155° (Lit.<sup>19)</sup> Sdp.<sub>12</sub> 185 – 187°. Klares, gelbes, viscoses, angenehm riechendes Öl. Ausbeute: 87.8% d.Th. Dc einheitlich (Rf = 0.81; Fließmittel II).

*Perchlorat*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schuppenförmige, glänzende Blättchen, Schmp. 192 – 194.5°.

$C_{15}H_{22}NOClO_4$  (331.8) Ber.: C 54.30 H 6.68 N 4.22  
Gef.: C 54.38 H 6.90 N 4.13

*ω-Piperidinobutyrophenon-oxim*

Schuppenförmige, glänzende Blättchen vom Schmp. 138 – 139° (aus 99proz. Äthanol). Ausbeute: 84.8% d. Th. Das Oxim war dc einheitlich (Rf = 0.90; Fließmittel II).

$C_{15}H_{22}N_2O$  (246.4) Ber.: C 73.13 H 9.00 N 11.37  
Gef.: C 73.29 H 9.24 N 11.42

*1-[4-Phenyl-4-amino-butyl]-piperidin(III)*

Darstellung durch Reduktion von ω-Piperidinobutyrophenon-oxim analog I. Nach der Aufarbeitung erhielt man bei der Vak.-Destillation ein klares, farbloses Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 153 – 155°; Ausbeute 91.1% d.Th.

Das Destillat zeigte im DC als Hauptanteil das primäre Diamin III (Rf = 0.35; Fließmittel II), z.T. mit dem Aminoketon verunreinigt. Aus der absol. ätherischen Lösung des Destillates wurde

18 A. S. Hussey u. R.H. Baker, J. org. Chemistry 25, 1434 (1960).

19 F. Petit, C. 98, 889 (1927).

ein Hydrochlorid gefällt und mehrmals aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle, Schmp. 270 – 272°. Ausbeute 79.1% d.Th.

$C_{15}H_{26}N_2Cl_2$  (305.3) Ber.: C 59.01 H 8.60 N 9.18  
Gef.: C 58.91 H 8.93 N 9.27

Die aus dem Dihydrochlorid freigesetzte Base war dc einheitlich und ergab das Mol.-Gew.:

Ber.: 232.4 Gef.: 223.5

*1-[4-Phenyl-4-formylamino-butyl]piperidin(XXV)*

Darstellung analog XXIII. Sdp.<sub>1</sub> 210 – 213°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 84.1% d.Th., dc einheitlich (Rf = 0.52; Fließmittel IV).

*1-[4-Phenyl-4-methylamino-butyl]piperidin(VI)*

Darstellung analog V. Sdp.<sub>1,5</sub> 157 – 159°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 82.5% d.Th., dc einheitlich (Rf = 0.58; Fließmittel V).

Zur Elementaranalyse wurde im Kugelrohr destilliert (Luftbadtemperatur 150 – 160°/1 Torr.).

$C_{16}H_{26}N_2$  Ber.: C 78.01 H 10.64 N 11.37 Mol.-Gew. 246.4  
Gef.: C 77.80 H 10.69 N 11.34 Mol.-Gew. 238.4

*Dipikrolonat*: Umkristallisation aus 99proz. Äthanol. Dunkelgelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 188 – 191°.

$C_{16}H_{28}N_2 \cdot C_{20}H_{14}N_8O_{10}$  (774.8) Ber.: C 55.81 H 5.46 N 18.08  
Gef.: C 55.02 H 5.48 N 17.57

*1-[4-Phenyl-4-dimethylamino-butyl]piperidin(IX)*

Darstellung analog VII. Sdp.<sub>1</sub> 140 – 142°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 59.8% d.Th., dc einheitlich (Rf = 0.58; Fließmittel V).

Mol.-Gew.: Ber.: 260.4 Gef.: 253.2

*Dipikrat*: Umkristallisation aus 99proz. Äthanol. Gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 198 – 200.5°.

$C_{17}H_{30}N_2 \cdot C_{12}H_{14}N_6O_{14}$  (718.6) Ber.: C 48.47 H 4.77 N 15.59  
Gef.: C 48.60 H 4.47 N 15.43

*β-Benzoylpropionsäurepiperidinamid-oxim*

Eine Lösung von 33.7 g (484.2 mMol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 19.4 g (484.2 mMol) NaOH in 150 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 79.2 g (322.8 mMol) β-Benzoylpropionsäurepiperidinamid in 400 ml 99proz. Äthanol versetzt und 60 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 3 Tagen Stehen bei Raumtemperatur wurde mit 1.3 l Wasser verdünnt, sechsmal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Ausschüttelungen über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der gelbbraune, ölige Rückstand kristallisierte bald durch. Ein DC zeigte 2 Isomere an (Rf = 0.43 und 0.60; Fließmittel: Aceton/Petroläther 3 + 7). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 99proz. Äthanol konnte das Oxim mit dem Rf 0.43 dc einheitlich erhalten werden. Schuppenförmige Plättchen, Schmp. 114 – 115.5°. Ausbeute: 41,5 g (48.3% d.Th.).

$C_{15}H_{20}N_2O_2$  (260.3) Ber.: C 69.21 H 7.74 N 10.76  
Gef.: C 69.31 H 7.78 N 10.80

*1-[4-Phenyl-4-amino-butyl]-piperidin(III)*

12.3 g (47.3 mMol)  $\beta$ -Benzoylpropionsäurepiperidinamid-oxim wurden in 120 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 5.4 g (142.3 mMol) Lithiumalanat in 80 ml absol. Äther im Verlauf von 2 Std. zutropft, anschließend 6 Std. unter weiterem Rühren unter Rückfluß erwärmt. Nach der Aufarbeitung: 8.7 g (79.3% d. Th.) klares, farbloses Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 153 – 155°.

DC: 4 Flecke mit Rf von 0.12, 0.40 (wenig), 0.59 und 0.77 (wenig) (Fließmittel IV). Die Substanz mit dem Rf von 0.77 entsprach 1-Piperidino-4-phenyl-butan (Vergleich mit authent. Material).

*Dihydrochlorid*: Umkristallisation aus 99proz. Äthanol. Nadelförmige Kristalle, Schmp. 270 – 272°. Misch-Schmp. mit III-Dihydrochlorid ohne Depression.

 *$\gamma$ -Phenylbuttersäurepiperidinamid*

Aus  $\gamma$ -Phenylbuttersäure wurde mit Thionylchlorid das Säurechlorid dargestellt und sofort mit Piperidin umgesetzt. Sdp.<sub>2</sub> 179 – 180°. Gelbes Öl. (Lit.<sup>20</sup>) Sdp.<sub>0,25</sub> 155°).

C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO (231.3)	Ber.: C 77.88	H 9.15	N 6.05
	Gef.: C 77.25	H 9.19	N 6.17

*1-Piperidino-4-phenyl-butan*

23.0 g (99.4 mMol)  $\gamma$ -Phenylbuttersäurepiperidinamid wurden in 200 ml absol. Äther in einer ätherischen Suspension von 5.0 g (131.7 mMol) Lithiumalanat reduziert. Der bei der Aufarbeitung anfallende Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>2</sub> 123°. Klares, farbloses Öl. Ausbeute: 17.6 g (81.4% d.Th.).

*Perchlorat*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schuppenförmige, glänzende Plättchen, Schmp. 126.5 – 127.5°. Die freigesetzte Base war dc einheitlich (Rf = 0.77; Fließmittel IV).

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NClO <sub>4</sub> (317.8)	Ber.: C 56.69	H 7.61	N 4.41
	Gef.: C 56.95	H 7.72	N 4.56

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierungen*

Erfolgt unter Standardbedingungen<sup>4</sup>).

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von I*

1 g I, 6.24 g Quecksilber(II)-acetat, 7.29 g ÄDTA (8 Oxid.-Äquiv.), 40 ml 1proz. Essigsäure. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 195.8 ml	Gef.: 192.7 ml 0.1 n NH <sub>4</sub> SCN
--------------------	----------------	--

Die übliche Aufarbeitung ergab 980 mg gelbbraunen, öligen Rückstand. Dc war neben einer geringen Verunreinigung beim Rf 0.07 nur noch das Dehydrierungsprodukt X (Rf = 0.21) nachzuweisen, (Fließmittel I).

Bei der Kugelrohrdestillation i. Vak. (Luftbadtemperatur 165 – 180°/1 Torr) resultierte ein klares, farbloses, dc einheitliches Öl. Ausbeute: 920 mg (93.9% d. Th.).

<sup>20</sup> H. Staudinger u. F. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 713 (1923).

*3-Phenyl-1,4-diaza-bicyclo-[4.3.0]-4-nonen(X)*

$C_{13}H_{16}N_2$	Ber.: C 77.96	H 8.05	N 13.99	Mol.-Gew. 200.3
	Gef.: C 77.44	H 8.04	N 13.99	Mol.-Gew. 200.8

*Perchlorat*: Umkristallisation aus 99proz. Äthanol. Schuppenförmige Kristalle, Schmp. 139.5 – 140.5°. IR-Spektrum: Banden bei 3300, 2770, 2005, 1642, 1572/cm.

$C_{13}H_{17}N_2ClO_4$ (300.7)	Ber.: C 51.92	H 5.70	N 9.32	
	Gef.: C 52.16	H 5.77	N 9.33	

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von II*

1 g II, 5.84 g Quecksilber(II)-acetat, 6.82 g ÄDTA (8 Oxid.-Äquiv.). Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 183.2 ml	Gef.: 178.6 ml	0.1 n $NH_4SCN$
--------------------	----------------	----------------	-----------------

Die übliche Aufarbeitung ergab 980 mg eines gelb gefärbten, öligen Rückstandes, der dc einheitlich war (Rf-Wert = 0.03; Fließmittel II). Bei der Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 165 – 180°/1 Torr) wurde ein klares, farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 910 mg (92.7% d.Th.). IR-Spektrum: 1605/cm breit (>C=N–)

*4-Phenyl-1,5-diaza-bicyclo-[4.4.0]-5-decen(XI)*

$C_{14}H_{18}N_2$	Ber.: C 78.46	H 8.47	N 13.07	Mol.-Gew. 214.3
	Gef.: C 77.85	H 8.51	N 12.83	Mol.-Gew. 217.8

*Perchlorat*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schuppenförmige Kristalle, Schmp. 156 – 157.5°.

$C_{14}H_{19}N_2ClO_4$ (314.8)	Ber.: C 53.42	H 6.08	N 8.90	
	Gef.: C 53.74	H 5.86	N 8.80	

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von III*

1 g III, 5.49 g Quecksilber(II)-acetat, 6.41 g ÄDTA (8 Oxid.-Äquiv.). Erst nach 15 Min. langsame Quecksilberabscheidung. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 172.1 ml	Gef.: 59.6 ml	0.1 n $NH_4SCN$
--------------------	----------------	---------------	-----------------

Die Aufarbeitung ergab 970 mg eines gelbbraunen, öligen Rückstandes, in dem dc neben der Ausgangssubstanz nur wenig eines weiteren Stoffes vom Rf 0.03 enthalten war (Fließmittel II). Im IR-Spektrum war bei 1625/cm nur die Andeutung einer Bande zu sehen.

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von IV*

1 g IV, 5.84 g Quecksilber(II)-acetat, 6.82 g ÄDTA (8 Oxid.-Äquiv.). Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 183.2 ml	Gef.: 181.4 ml	0.1 n $NH_4SCN$
--------------------	----------------	----------------	-----------------

Die Aufarbeitung ergab 1.06 g eines gelben, zähflüssigen Öles, das dc einheitlich war (Rf = 0.72; Fließmittel I).

Bei der Kugelrohrdestillation fielen 950 mg (89.3% d.Th.) eines klaren, gelben Öles an (Luftbadtemperatur 160 – 165°/12 Torr). IR-Spektrum: 1622/cm (>N–CO–)

*1-[(2-Phenyl-2-methylamino)-äthyl]piperidon-(2)(XIII)*

$C_{14}H_{20}N_2O$	Ber.: C 72.38	H 8.68	N 12.06	Mol.-Gew. 232.3
	Gef.: C 70.10	H 8.70	N 11.62	Mol.-Gew. 229.6

**Perchlorat:** Umkristallisation aus 99proz. Äthanol. Schuppenförmige Plättchen, Schmp. 220 – 223°. IR-Spektrum: 1622/cm ( $>N-CO-$ )

$C_{14}H_{21}N_2OClO_4$  (332.8) Ber.: C 50.53 H 6.36 N 8.42  
Gef.: C 50.62 H 6.37 N 8.30

**Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von V**

1 g V, 5.49 g Quecksilber(II)-acetat, 6.41 g ÄDTA (8 Oxid.-Äquiv.). Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv. Ber.: 172.1 ml Gef.: 170.7 ml 0.1 n  $NH_4SCN$

Bei der Aufarbeitung resultierten 1.04 g eines gelben Öles, das dc einheitlich war (Rf = 0.55; Fließmittel I). Das Öl wurde im Kugelrohr destilliert (Luftbadtemperatur 160 – 170°/1 Torr). Ausbeute: 910 mg (85.8% d.Th.). IR-Spektrum: 1620/cm ( $>N-CO-$ ).

Mol.-Gew.: Ber.: 246.4 Gef.: 242.2

**Pikrat:** Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 151 – 153°.

$C_{15}H_{23}N_2O \cdot C_6H_2N_3O_7$  (475.5) Ber.: C 53.05 H 5.30 N 14.73  
Gef.: C 52.68 H 5.11 N 14.51

**Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von VI**

1 g VI, 2.59 g Quecksilber(II)-acetat, 3.02 g ÄDTA (4 Oxid.-Äquiv.). Nach 5 Min. Hg-Abscheidung, zuletzt Lösung dunkelrotbraun gefärbt. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv. Ber.: 162.3 ml Gef.: 88.1 ml 0.1 n  $NH_4SCN$

Nach der Aufarbeitung lagen 980 mg eines dunkelrotbraunen, öligen Rückstandes vor, in dem dc neben der Ausgangssubstanz VI (Rf = 0.58; Fließmittel V) und Spuren von Zersetzungsprodukten nur wenig evtl. Lactams XV enthalten sein konnte. Eine Reingewinnung des Dehydrierungsproduktes gelang weder durch Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 175 – 190°/1 Torr) noch durch Salzbildung. Da im IR-Spektrum im Bereich der Lactamcarbonylbande bei 1622/cm eine sehr schwache Bande zu erkennen war, wurden eine SC und DC versucht, die aber lediglich zu angereicherten Produkten führten.

Bei Vorgabe von 8 Oxid.-Äquiv. wurde zwar mehr Hg abgeschieden (~105.7 ml 0.1 n  $NH_4SCN$ ), aber auch nur 320 mg Öl erhalten, aus dem kein Lactam zu isolieren war.

**Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von VII**

1 g VII, 2.74 g Quecksilber(II)-acetat, 3.20 g ÄDTA-Lösung nach Dehydrierung dunkelrotbraun. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv. Ber.: 172.1 ml Gef.: 169.2 ml 0.1 n  $NH_4SCN$

Bei der Aufarbeitung fielen 1.03 g eines dunkelrotbraunen, äußerst zähflüssigen Öles an, das dc neben dem Hauptprodukt XVI einige Zersetzungsprodukte und eine Spur Ausgangssubstanz enthielt. Durch eine Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 180 – 190°/1 Torr) konnte ein klares, farbloses Öl erhalten werden. Ausbeute: 0.5 g (47.2% d.Th.). Das Destillat war dc einheitlich, Rf = 0.73 (Fließmittel IV). IR-Spektrum: 1625/cm ( $>N-CO-$ )

Mol.-Gew.: Ber.: 246.4 Gef.: 245.0

Ein Vergleich des obigen Destillates mit dem Methylierungsprodukt von XIII ergab Übereinstimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften<sup>21</sup>).

21 H. Möhrle u. R. Kilian, Pharmazie 25, 296 (1970).

Hydrochlorid von XVI: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle, Schmp. 185 – 186.5°.

$C_{15}H_{23}N_2OCl$ (282.8)	Ber.: C 63.70	H 8.20	N 9.91
	Gef.: C 63.99	H 8.28	N 9.85

#### *Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von VIII*

1 g VIII, 5.17 g Quecksilber(II)-acetat, 6.04 g ÄDTA. Nach Dehydrierung war Lösung dunkelrot. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 162.3 ml	Gef.: 146.6 ml 0.1 n $NH_4SCN$
--------------------	----------------	--------------------------------

Die Aufarbeitung ergab 980 mg eines dunkelrotbraunen, zähflüssigen Öles, bei dem dc noch Ausgangssubstanz ( $R_f = 0.45$ ) in geringer Menge nachgewiesen werden konnte. Die Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 180 – 195°/1 Torr) lieferte kein völlig reines Lactam XVII ( $R_f = 0.80$ ; Fließmittel I). Ausbeute: 430 mg (40.7% d.Th.). Gelbliches Öl. IR-Spektrum: 1625/cm ( $-N-CO-$ ) Identität mit dem Methylierungsprodukt von XIV.

*Hydrochlorid*: Wiederholt aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 224 – 227°. IR-Spektrum: 1625/cm

$C_{16}H_{25}N_2OCl$ (296.8)	Ber.: C 64.74	H 8.49	N 9.44
	Gef.: C 64.70	H 8.61	N 9.57

Die aus dem Hydrochlorid freigesetzte Base XVII war dc einheitlich. Zur Mol.-Gew.-Bestimmung wurde nochmals im Kugelrohr destilliert<sup>22</sup>):

Ber.: 260.4	Gef.: 255.8
-------------	-------------

#### *Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von IX*

1 g IX, 2.45 g Quecksilber(II)-acetat, 2.86 g ÄDTA (= 4 Oxid.-Äquiv.). Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 4 Oxid.-Äquiv.	Ber.: 153.6 ml	Gef.: 93.5 ml 0.1 n $NH_4SCN$
--------------------	----------------	-------------------------------

Bei der Aufarbeitung wurden 1.05 g eines dunkelbraunen, öligen Rückstandes erhalten, der nach dem DC neben einigen Zersetzungsprodukten und Spuren evtl. Lactams ( $R_f = 0.85$ ; Fließmittel III) hauptsächlich aus der Ausgangssubstanz ( $R_f = 0.47$ ) bestand. Nach einer Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 170 – 190°/1 Torr) lag ein gelb gefärbtes Öl vor, das dc keine Veränderung zeigte. Ausbeute: 550 mg. IR-Spektrum: Bei 1623/cm schwache Lactamcarbonylvalenzschwingung.

#### *Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von I*

10.0 g I wurden zu einer Lösung von 187.2 g Quecksilber(II)-acetat (12 Oxid.-Äquiv.) in 600 ml 5proz. Essigsäure gegeben und nach 44 Tagen aufgearbeitet<sup>8</sup>). Abgeschiedene Quecksilber(I)-acetat-Menge (Entzug von 2 Elektronen):

Ber.: 25.41 g	Gef.: 26.48 g Quecksilber(I)-acetat
---------------	-------------------------------------

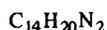
Nach der Aufarbeitung des schwach gelblichen Filtrates lagen 9.95 g dunkelbrauner, öliger Rückstand vor. Die DC zeigte, daß neben einem größeren Teil an Ausgangssubstanz sich in erster Linie X und nur in geringer Menge ein weiteres Produkt mit dem  $R_f$  0.96 (Fließmittel I) gebildet hatte. Nach den Ergebnissen der anderen Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierungen zu schließen, dürfte es sich dabei um das Imidazolidinderivat 3-Phenyl-1.4-diaza-bicyclo-[4.3.0]-nonan (XIX) handeln. Doch gelang es nicht, die Substanz rein zu isolieren.

*Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von II*

10.0 g II wurden zu einer Lösung von 175.1 g Quecksilber(II)-acetat (12 Oxid.-Äquiv.) in 550 ml 5proz. Essigsäure gegeben und nach 40 Tagen aufgearbeitet. Abgeschiedene Quecksilber(I)-acetat-Menge (Entzug von 2 Elektronen)

Ber.: 23.78 g                      Gef.: 15.18 g Quecksilber(I)-acetat

Die Aufarbeitung des gelben Filtrates ergab 9.97 g braunen, öligen Rückstand. Dc war neben Ausgangssubstanz wenig XI sowie ein größerer Teil einer Substanz mit einem Rf von 0.87 (Fließmittel II) enthalten. Das vermutete Tetrahydropyrimidino-Derivat XX sollte sc abgetrennt werden. Elutionsmittel: Äthanol 99proz./Chloroform/Ammoniak 25 proz. 6 + 4 + 0.1. Säule: Länge 30 cm,  $\phi$  30mm; Kieselgel 0.2 – 0.5 mm. Auf die Säule wurde eine Anreibung von 1 g des Rohproduktes mit wenig Kieselgel aufgegeben. Insgesamt wurden 20 Fraktionen mit je 25 ml abgenommen. Die Trennung wurde dc verfolgt. Die Fraktionen 3 – 8 gaben 340 mg eines gelben Öles, das im Kugelrohr i. Vak. destilliert wurde (Luftbadtemperatur 150 – 160°/1 Torr). Das Destillat war nahezu farblos und wog 270 mg (27.3% d.Th.). IR-Spektrum: NH-Valenzschwingung bei 3330/cm, C=C-Valenzschwingung (Aromat) bei 1604/cm. Zur Elementaranalyse wurde im Kugelrohr destilliert.

*4-Phenyl-1.5-diaza-bicyclo-[4.4.0]-decan (XX)*

Ber.: C 77.73 H 9.32 N 12.95 Mol.-Gew. 216.3

Gef.: C 77.13 H 9.56 N 13.27 Mol.-Gew. 214.0

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von XX*

250 mg XX, 736.6 mg Quecksilber(II)-acetat, 860.3 mg ÄDTA (4 Oxid.-Äquiv.), 15 ml 1proz. Essigsäure. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 2 Oxid.-Äquiv.                      Ber.: 23.1 ml                      Gef.: 21.3 ml 0.1 n NH<sub>4</sub>SCN

Nach der Aufarbeitung lagen 245 mg gelber Rückstand vor, der im Kugelrohr (Luftbadtemperatur 160 – 175°/1 Torr) destilliert wurde. Ausbeute: 170 mg (68.6% d.Th.). Schwach gelbliches Öl, dc einheitlich, es entsprach XI. Charakterisierung über das Perchlorat.

*Hg(II)-acetat-Dehydrierung von IV*

5.45 g IV wurden zu einer Lösung von 15.9 g Quecksilber(II)-acetat (2 Oxid.-Äquiv.) in 260 ml 5proz. Essigsäure gegeben und nach 39 Tagen das Quecksilber(I)-acetat abfiltriert. Anschließend wurde das Filtrat noch 5 Tage gerührt und weitere 14 Tage stehengelassen. Dabei schied sich jedoch praktisch kein Quecksilber(I)-acetat mehr ab. Abgeschiedene Quecksilber(I)-acetat-Menge (Entzug von 2 Elektronen):

Ber.: 12.96 g                      Gef.: 11.00 g Quecksilber(I)-acetat

Nach der Aufarbeitung lagen 5.78 g eines braunen z. T. festen Rückstandes vor. Bei einer Destillation i. Vak. wurden 3 Fraktionen abgenommen:

1. Fraktion: Sdp.<sub>12</sub> 120 – 121°                      2. Fraktion: Sdp.<sub>12</sub> 152 – 153°

3. Fraktion: Sdp.<sub>12</sub> 153 – 185°

In allen 3 Fraktionen war neben der Ausgangssubstanz und dem  $\beta$ -Aminolactam XIII noch eine weitere Substanz durch DC nachweisbar. Da die beiden bekannten Substanzen öligen Charakter hatten, wurde versucht, die 2. Fraktion, die weitgehend durchkristallisierte, rein zu erhalten. Jedoch führte weder Umkristallisation noch Sublimation oder Salzbildung zum dc einheitlichen Produkt, dem die Struktur des 3-Phenyl-4-N-methyl-1.4.-diaza-bicyclo-[4.3.0]-nonans (XXI) zukommen dürfte.

*Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von V*

10.0 g V wurden zu einer Lösung von 164.6 g Quecksilber(II)-acetat (12 Oxid.-Äquiv.) in 600 ml 5proz. Essigsäure gegeben. Der Ansatz wurde zunächst 18 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt, blieb weitere 18 Tage stehen und wurde dann aufgearbeitet. Abgeschiedene Quecksilber-(I)-acetat-Menge (Entzug von 2 Elektronen):

Ber.: 22.35 g                      Gef.: 18.12 g Quecksilber(I)-acetat

Die weitere Aufarbeitung des gelben Filtrates führte zu 8.81 g braunem, öligem Rückstand. Dc zeigte dieses Öl neben Ausgangssubstanz ( $R_f = 0.20$ ) und einer geringen Verunreinigung mit einem  $R_f$ -Wert von 0.83 ein weiteres Produkt mit einem  $R_f$  von 0.91 (Fließmittel I), bei dem es sich um das Hexahydropyrimidino-Derivat XXII handeln dürfte. SC: Bedingungen s. Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von II.

Die Fraktionen 1 – 3 waren bei 5 Trennungen jeweils dc einheitlich, während die Frakt. 4 – 12 noch das oben erwähnte Nebenprodukt enthielten. Von Frakt. 13 an war die Ausgangssubstanz nicht enthalten. Von den Frakt. 1 – 3 und 4 – 12 wurde das Elutionsmittel gesondert abgezogen und die beiden erhaltenen öligen Rückstände im Kugelrohr destilliert (Luftbadtemperatur 140 – 145°/1 Torr). Dabei konnten aus den Frakt. 1 – 3 aus 5 Trennungen, ausgehend von jeweils 1 g Substanz, 310 mg und aus den Frakt. 4 – 12 950 mg eines jeweils klaren, farblosen Öles, das bei den Frakt. 1 – 3 dc einheitlich und bei den Frakt. 4 – 12 schwach verunreinigt war, erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde das dc einheitliche Öl verwendet. Das IR-Spektrum wies lediglich die C=C-Valenzschwingung des Aromaten bei 1601 und 1582/cm auf. Zur Elementaranalyse wurde nochmals im Kugelrohr destilliert.

*4-Phenyl-5-N-methyl-1.5-diaza-bicyclo-[4.4.0]-decan (XXII)*

$C_{15}H_{22}N_2$

Ber.: C 78.21 H 9.63 N 12.16 Mol.-Gew. 230.4  
Gef.: C 77.40 H 9.72 N 10.83 Mol.-Gew. 227.8

*Hg(II)-ÄDTA-Dehydrierung von XII*

300 mg XII, 830 mg Quecksilber(II)-acetat, 970 mg ÄDTA (4 Oxid.-Äquiv.), 15 ml 1proz. Essigsäure. Abgeschiedene Quecksilbermenge:

Für 2 Oxid.-Äquiv.                      Ber.: 26.1 ml                      Gef.: 21.4 ml 0.1 n  $NH_4SCN$

Nach der Aufarbeitung lagen 295 mg gelber Rückstand vor, der im Kugelrohr destilliert wurde (Luftbadtemperatur 160 – 170°/1 Torr). Ausbeute: 230 mg (71.7% d.Th.). Klares, farbloses Öl, dc einheitlich, es entsprach XIV.