

HERMANN STETTER und HERBERT STARK

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XX¹⁾

Notiz über die Bildungsweise des Trimorpholin-Ringsystems

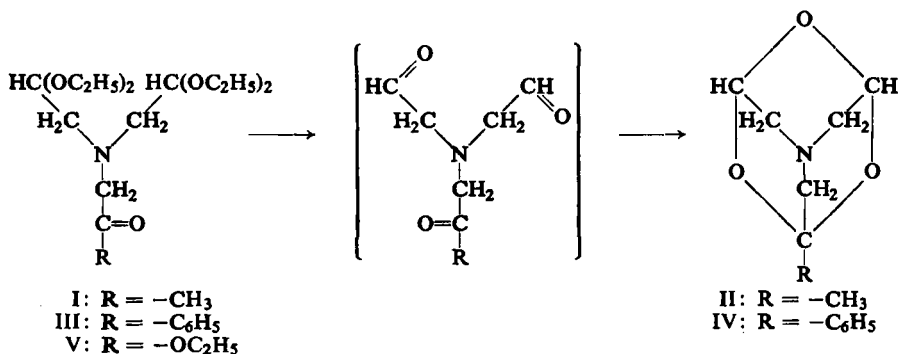
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München²⁾

(Eingegangen am 28. Juli 1961)

In früheren Veröffentlichungen dieser Reihe^{3,4)} wurden „intramolekulare Trimerisierungen“ von verzweigten Triketonen zum 2.4.9-Trioxa-adamantan-Ringsystem beschrieben. Durch die Arbeiten von R. CRIEGEE und Mitarbb.⁵⁾ wurde außerdem ein Beispiel für eine „intramolekulare Tetramerisierung“ eines Tetraketons bekannt.

Es zeigte sich, daß zur „intramolekularen Trimerisierung“ nur solche Carbonylgruppen befähigt sind, deren Reaktionsfähigkeit nicht durch Mesomerie mit benachbarten Gruppen (z. B. mit Phenyl-Resten) vermindert ist⁴⁾.

Es wurde nun untersucht, inwieweit solche Carbonylgruppen mit verminderter Reaktivität in eine „intramolekulare Trimerisierung“ mit reaktiveren Carbonylgruppen einbezogen werden können. Zur Klärung der Frage, ob eine solche „Mischtrimerisierung“ überhaupt möglich ist, wurde durch Kondensation von Diacetalylamin mit Bromaceton Diacetalyl-acetonylamin (I) hergestellt. Entsprechend der bekannten Verseifung von Triacetalylamin unter Bildung von 1-Aza-4.6.10-trioxa-adamantan (Trimorpholin)⁶⁾ wurde I ebenfalls der Acetal-



Verseifung unterworfen. Das hierbei erhaltene kristalline Material zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbande mehr. Da auch die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung eindeutige Werte lieferten, kann das Vorliegen von 3-Methyl-1-aza-4.6.10-trioxa-adamantan (II) als gesichert gelten.

1) XIX. Mittell.: H. STETTER und E. RAUSCHER, Chem. Ber. 93, 2054 [1960].

2) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen.

3) H. STETTER und M. DOHR, Chem. Ber. 86, 589 [1953].

4) H. STETTER und H. STARK, Chem. Ber. 92, 732 [1959].

5) R. CRIEGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. 93, 1553 [1960].

6) L. WOLFF und R. MARBURG, Liebigs Ann. Chem. 363, 184 [1908].

Durch Kondensation von Diacetylamin mit Phenacylbromid erhält man III, welches ebenfalls der Acetal-Verseifung unterworfen wird. Das einheitliche, kristalline Reaktionsprodukt IV der geforderten analytischen Zusammensetzung zeigt im IR-Spektrum keine Carbonyl-Bande.

Der aus Diacetylamin und Bromessigsäure-äthylester hergestellte *N,N*-Diacetyl-glycin-äthylester (V) ergab bei der Verseifung kein einheitliches Reaktionsprodukt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diacetyl-acetonyl-amin (I): In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und einem Hershberg-Rührer versehen ist, löst man 23 g frisch bereitetes *Bromaceton* in 150 ccm absol. Äther. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren suspendiert man nun 21 g feinst gepulvertes, trockenes Kaliumcarbonat und läßt zu dieser Suspension innerhalb einer Stde. eine Lösung von 33 g frisch dest. *Diacetylamin*⁷⁾ in 50 ccm Äther zutropfen. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 6 Stdn. bei Raumtemp. Nach dem erneuten Abkühlen auf 0° filtriert man die ausgeschiedenen Salze ab, wäscht mit wenig Äther nach und trocknet die äther. Lösung über Natriumsulfat. Nach dem Einengen i. Vak. (Badtemp. nicht über 50°) erhält man 38.7 g I als viskoses, gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung der Acetal-Verseifung unterworfen wird.

3-Methyl-1-aza-4.6.10-trioxa-adamantan (II): Man vermischt 15 g rohes I mit 10 ccm Äther und läßt unter Rühren innerhalb von 20 Min. zu 30 ccm 90-proz., eisgekühlter Schwefelsäure zutropfen. Die Temp. soll dabei nicht über 10° steigen. Nach 6stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. kühlt man wieder auf 0° und verdünnt durch langsames Eintropfen von Wasser auf ca. 150 ccm. Unter weiterer Kühlung auf 0° und Rühren läßt man 20-proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zutropfen. Das sich an der Oberfläche abscheidende Öl wird abgetrennt und die Lösung noch viermal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt wird mit dem Öl vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein rotbrauner, viskoser Sirup, der nach dem Anreiben kristallin erstarrt. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation i. Vak. (Badtemp. 70°). Ausb. 5.1 g (66% d. Th.). Zur Analyse wird noch zweimal aus Äther umkristallisiert und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Schmp. 75–76° (i. zugeschm. Röhrchen).

$C_7H_{11}NO_3$ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.04 N 8.91

Gef. C 53.58 H 7.01 N 8.78 Mol.-Gew. 169⁸⁾

Diacetyl-phenacyl-amin (III): 21 g frisch hergestelltes und kristallisiertes *ω*-*Brom-acetophenon* in 150 ccm Äther werden unter Zugabe von 15 g Kaliumcarbonat mit 25 g *Diacetylamin* in 50 ccm Äther, wie bei I beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält 35.2 g III als braunes, viskoses Öl, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

3-Phenyl-1-aza-4.6.10-trioxa-adamantan (IV): 18.5 g des rohen III in 10 ccm Äther werden, wie bei der Herstellung von II beschrieben, mit 40 ccm 90-proz. Schwefelsäure verseift. Zur Extraktion verwendet man an Stelle von Chloroform besser Äther. Der krist. Rückstand wird i. Vak. (Badtemp. 100–110°) sublimiert. Ausb. 5.7 g (52% d. Th.), Schmp. 117–119°.

$C_{12}H_{13}NO_3$ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39

Gef. C 65.85 H 6.29 N 6.57 Mol.-Gew. 215⁸⁾

⁷⁾ Präparat der Cilag-Chemie AG, Schaffhausen.

⁸⁾ Nach RAST in Campher.

N.N-Diacetyl-glycin-äthylester (V): 17 g frisch dest. *Bromessigsäure-äthylester* werden, wie bei der Herstellung von I beschrieben, in 150 ccm Äther gelöst und unter Zugabe von 15 g Kaliumcarbonat mit 25 g frisch dest. *Diacetylamin* in 50 ccm Äther umgesetzt. Der nach der Aufarbeitung erhaltene Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 27.9 g (83.5% d. Th.), Sdp.₂ 118°.

$C_{16}H_{33}NO_6$ (335.4) Ber. N 4.18 Gef. N 4.44

Trotz starker Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, bei der sauren Verseifung ein einheitliches Reaktionsprodukt zu erhalten.
