

HERMANN STETTER und CLAUD WULFF

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XXIV¹⁾

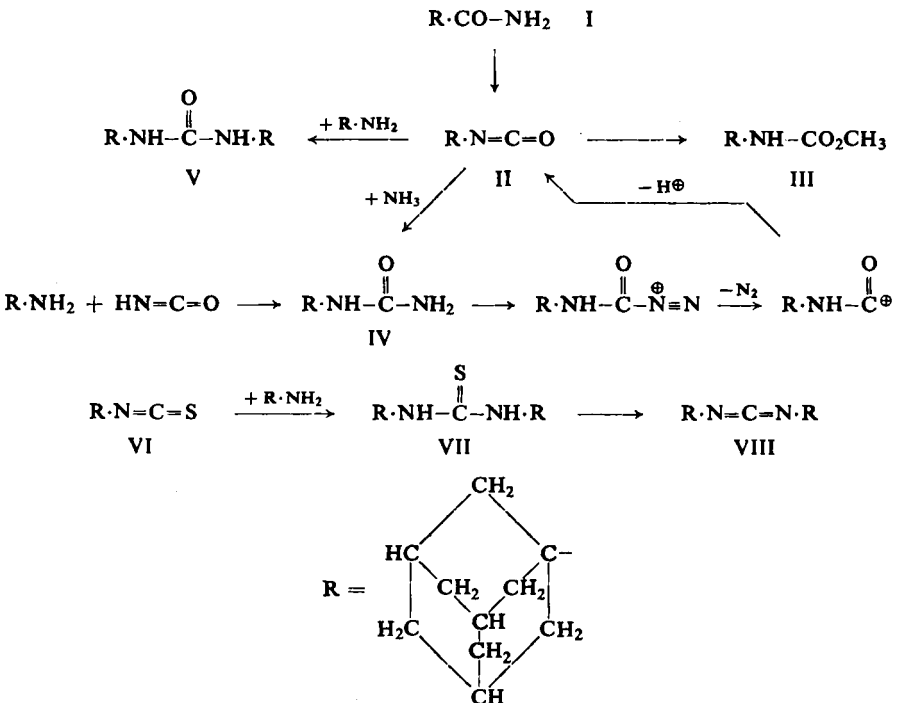
Derivate des 1-Amino-adamantans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 26. April 1962)

Die Herstellung von Adamantyl-(1)-isocyanat und *N,N'*-Di-[adamantyl-(1)]-carbodiimid wird beschrieben. Beide Verbindungen zeigen ein ungewöhnlich geringes Reaktionsvermögen.

In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe²⁾ wurde der Hofmann-Abbau von Adamantan-carbonsäure-(1)-amid (I) in Methanol unter Bildung von *N*-[Adamantyl-(1)]-methyleurethan (III) beschrieben. Wir fanden nun, daß bei Durchführung des Hofmann-Abbaus in wäßriger Lösung Adamantyl-(1)-isocyanat (II) selbst in 85-proz. Ausbeute erhalten werden kann. Dieses Isocyanat erweist sich als ungewöhnlich reaktionsträge. Es ist indifferent gegen Wasser und läßt sich aus Äthanol unverändert



¹⁾ XXIII. Mitteil.: H. STETTER, H. HELD und A. SCHULTE-OESTRICH, Chem. Ber. 95, 1687 [1962].

²⁾ H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

umkristallisieren. Erst bei Zusatz von Basen reagiert das Isocyanat zum Urethan III. Mit Ammoniak entsteht *N*-[Adamantyl-(1)]-harnstoff (IV), der auch aus 1-Amino-adamantan-hydrochlorid und Kaliumcyanat erhalten werden konnte. *N,N'*-Di-[adamantyl-(1)]-harnstoff (V) ist aus dem Isocyanat II mit 1-Amino-adamantan zugänglich.

Adamantyl-(1)-isocyanat (II) konnte auch in einem interessanten Reaktionsverlauf aus *N*-[Adamantyl-(1)]-harnstoff (IV) durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten werden. Eine Erklärung für diesen Reaktionsverlauf sehen wir im primären Angriff auf die NH_2 -Gruppe. Das nach Diazotierung und Stickstoffabspaltung resultierende Acylcarboniumion kann sich unter Abspaltung eines Protons zum Isocyanat II stabilisieren.

Als ungewöhnlich reaktionsträge erwies sich auch *N,N'*-Di-[adamantyl-(1)]-carbodiimid (VIII), das nach der Methode von E. SCHMIDT und Mitarbb.³⁾ aus *N,N'*-Di-[adamantyl-(1)]-thioharnstoff (VII) erhalten wurde. VII selbst ist aus Adamantyl-(1)-senföl (VI) und 1-Amino-adamantan zugänglich. VIII konnte weder mit Wasser noch mit Alkohol zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionsträgheit dieses Carbodiimids ähnelt der von H. BREDERECK und E. REIF⁴⁾ beobachteten Stabilität des entsprechenden Triphenylmethyl-Derivates.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Adamantyl-(1)-isocyanat (II) durch Hofmann-Abbau von I: 11 g I*²⁾ werden unter Rühren bei 0° zu einer Lösung von 16 g Brom und 18 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch darauf langsam auf Raumtemp. kommen und erwärmt unter dauerndem Rühren noch 10 Min. auf 70–75°. Dabei geht das dickflüssige gelbe Reaktionsgemisch in eine dünnflüssige, rotbraune Lösung über. Nach dem Abkühlen filtriert man die ausgefallene Substanz ab, wäscht gut mit Wasser und trocknet im Exsikkator über Calciumchlorid. Zur weiteren Reinigung wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und dann sublimiert. Ausb. 85% d. Th., Schmp. 144–145° (im zugeschr. Röhrchen).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.61 H 8.56 N 8.13

N-[Adamantyl-(1)]-methylurethan (III): 1 g II wird mit 5 ccm Methanol unter Zusatz von 3 Tropfen 2*n* NaOH 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man gießt darauf in Eiswasser und kristallisiert die ausgefallene Substanz aus Methanol/Wasser um. Ausb. 1.0 g. Schmp. 120° (im zugeschr. Röhrchen). Ohne Zusatz von Alkali konnte keine Reaktion beobachtet werden.

N-[Adamantyl-(1)]-harnstoff (IV)

a) 3.5 g 1-Amino-adamantan-hydrochlorid²⁾, gelöst in 20 ccm Wasser, werden mit einer Lösung von 1.3 g Kaliumcyanat in 20 ccm Wasser vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird mit dem ausgefallenen Niederschlag noch 5 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (48% d. Th.), Schmp. 268–272° (im zugeschr. Röhrchen unter Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (194.2) Ber. C 68.00 H 9.34 N 14.42 Gef. C 67.94 H 9.34 N 14.22

³⁾ E. SCHMIDT, D. ROSS, J. KITTL und H. H. VON DÜSEL, Liebigs Ann. Chem. 612, 11 [1958].

⁴⁾ Chem. Ber. 81, 426 [1948].

b) 1 g *II* wird in 5 ccm Dioxan gelöst und mit 5 ccm 25-proz. *Ammoniak* versetzt. Unter Rühren fällt nach wenigen Min. *IV* quantitativ aus. Reinigung und Schmp. wie oben.

Adamantyl-(1)-isocyanat (II) durch Diazotierung von IV: 2.5 g *IV* werden in 50 ccm Eisessig suspendiert. Nach Zugabe von 15 ccm Wasser kühlt man auf 0° ab und tropft langsam innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 5 g *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser zu. Anschließend wird noch 30 Min. gerührt und das Reaktionsgemisch darauf in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid im Exsikkator getrocknet und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz sublimiert. Ausb. 1.2 g (53% d. Th.), Schmp. 144–145°. Die Substanz erweist sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem durch Hofmann-Abbau erhaltenen Isocyanat.

N,N'-Di-[adamantyl-(1)]-harnstoff (V): 1.7 g *II* werden in 10 ccm Tetrahydrofuran gelöst. Eine zweite Lösung wird aus 1.5 g *1-Amino-adamantan* und 10 g Tetrahydrofuran hergestellt. Diese Lösungen tropft man aus zwei Tropftrichtern unter Rühren in 20 ccm Tetrahydrofuran und erwärmt darauf das Reaktionsgemisch noch 5 Min. auf 50°. Nach dem Erkalten trennt man das ausgefallene Reaktionsprodukt ab und kristallisiert aus Dimethylformamid um. Ausb. 2.5 g (78% d. Th.), Schmp. 312° (im zugeschm. Röhrchen unter Zers.).

$C_{21}H_{32}N_2O$ (328.5) Ber. C 76.78 H 9.82 N 8.53 Gef. C 76.66 H 9.64 N 8.55

*Adamantyl-(1)-senföl (VI)*⁵⁾: 2 g *1-Brom-adamantan* werden mit 5 g *Kaliumrhodanid* in 40 ccm Dimethylformamid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Kaliumbromid ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und der Ätherextrakt mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein kristalliner Rückstand, der bei 140° i. Vak. sublimiert wird. Zur weiteren Reinigung kann aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 1.5 g (83% d. Th.), Schmp. 168–169° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{11}H_{15}NS$ (193.3) Ber. C 68.34 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.27 H 7.90 N 6.86

Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Verseifung zu *1-Amino-adamantan*.

N,N'-Di-[adamantyl-(1)]-thioharnstoff (VII): Zu einer Lösung von 4.3 g *VI* in 30 ccm Benzol gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 3 g *1-Amino-adamantan* in 20 ccm Benzol. Nach der 30 Min. dauernden Zugabe erhitzt man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Dimethylformamid oder Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (74% d. Th.), Schmp. 157° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{21}H_{32}N_2S$ (344.5) Ber. N 8.13 Gef. N 8.40

N,N'-Di-[adamantyl-(1)]-carbodiimid (VIII): Zur Lösung von 3.5 g *VII* in 50 ccm Methylenchlorid gibt man bei 20° eine Lösung von 2.2 g *Natriumchlorid* und 1.5 g *Natriumcarbonat* in 10 ccm Wasser. Unter Rühren setzt man dann 80 mg *Kupfer(I)-chlorid* zu. Man läßt über Nacht stehen und trennt dann die Schichten. Die wäbr. Schicht wird mit 10 ccm Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Methylenchloridlösungen gut mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Dimethylformamid unter Tierkohlezusatz um. Ausb. 73% d. Th., Schmp. 340–343° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{21}H_{30}N_2$ (310.5) Ber. C 81.23 H 9.74 N 9.02 Gef. C 81.14 H 9.74 N 9.52

⁵⁾ Vorschrift aus der Diplomarb. P. GOEBEL, Univ. München 1960.