

Günther Drefahl, Manfred Hartmann und Axel Skurk

Aminoalkohole, XXIV¹⁾

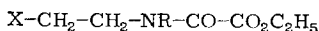
Notiz über 4-Methyl- und 4-Cyclohexyl-morpholin-dion-(2.3)

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 23. Februar 1966)

Bei der Einwirkung von Oxalsäure-diäthylester auf Amino-äthanol soll nach *Harrington*²⁾ Morpholin-dion-(2.3) vom Schmp. 150—154° entstehen. Eine cyclische Struktur dieses Produktes erscheint jedoch zweifelhaft, da im IR-Spektrum neben zwei Carbonylbanden auch eine Amid-II-Bande bei 1540/cm auftritt. Diese Amidbande konnte bei keinem der bisher untersuchten Morpholin-dione-(2.3), dagegen stets bei den offenkettigen Oxamidsäureestern beobachtet werden^{1,3)}.

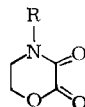
Bringt man Amino-äthanol mit einem großen Überschuß an Oxalester zur Reaktion, so entsteht der Oxamidsäureester **1** als viskoses Öl, der beim anschließenden Erhitzen mit Natrium nicht zum Morpholin-dion-(2.3) cyclisiert, sondern amorphe Produkte liefert. Das Auftreten der Amid-II-Bande im IR-Spektrum schließt auch hier eine Ringstruktur der Reaktionsprodukte aus und macht eine intermolekulare Umesterung zu polymeren Oxamidsäureestern wahrscheinlich. Bei dem Versuch, den aus 2-Brom-äthylamin und Oxalsäure-diäthylester dargestellten Oxamidsäureester **2** durch Einwirkung von Kaliumhydroxid zu cyclisieren, wird ebenfalls kein Morpholindion erhalten.



1: R = H; X = OH

2: R = H; X = Br

3: R = CH₃; X = OH



4: R = CH₃

5: R = c-C₆H₁₁

Der bereits früher beobachtete günstige Einfluß einer *N*-Alkylierung von acyclischen und alicyclischen 1.2-Aminoalkoholen auf die Ringschlußstendenz zu Morpholin-dionen-(2.3)^{1,3)} zeigt sich auch im Verhalten des Methylamino-äthanol. Bei der Umsetzung mit Oxalsäure-diäthylester in Äthanol bildet sich neben dem Oxamidsäureester **3** in 37-proz. Ausbeute das Morpholindion **4**, dessen Struktur durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert wird. Entgegen den Angaben von *Harrington*²⁾ bildet es Kristalle vom Schmp. 98—99°, während der Oxamidsäureester **3** ein farbloses Öl darstellt.

Analog läßt sich aus Cyclohexylamino-äthanol glatt das Morpholindion **5** darstellen, wobei eine gleichzeitige Bildung eines Oxamidsäureesters nicht zu beobachten ist.

In Übereinstimmung mit früheren Befunden erfolgt bei der Einwirkung von methanolischer Diazomethanlösung auf die *N*-substituierten Morpholindione **4** und **5** keine Ringöffnung zu Oxamidsäureestern.

¹⁾ XXIII. Mittel.: G. Drefahl, M. Hartmann und A. Skurk, Chem. Ber. **99**, 1174 (1966).

²⁾ Eastman Kodak Co. (R. C. Harrington jr.), Amer. Pat. 2 723 247 (1955), C. A. **50**, 3011 (1956).

³⁾ G. Drefahl, M. Hartmann und A. Skurk, Chem. Ber. **99**, 1168 (1966).

Beschreibung der Versuche

N-[2-Hydroxy-äthyl]-oxamidsäure-äthylester (1): 30.5 g (0.5 Mol) *Amino-äthanol* werden bei 0° unter Rühren langsam zu einer Lösung von 270 ccm (2.0 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* in 50 ccm Äthanol getropft. Nach dem Abdampfen von Äthanol und überschüss. Oxalester wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Farbl. Öl vom Sdp._{0.001} 155–160°, *n*₂₀ 1.4724, Ausb. 42%.

IR (ohne Lösungsmittel): $\tilde{\nu}_{\text{NH}-\text{CO}}$ 1547, 1700/cm, $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{CO}}$ 1755/cm.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (161.2) Ber. C 44.71 H 6.88 Gef. C 44.53 H 6.60

Der Destillationsrückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Amorpher, polymerer Oxamidsäureester vom Schmp. 155–160°.

N-[2-Brom-äthyl]-oxamidsäure-äthylester (2): 41.0 g (0.2 Mol) 2-Brom-äthylamin-hydrobromid in 100 ccm absol. Äthanol werden bei 0° mit 50 ccm 4*n* äthanol. KOH versetzt, filtriert und langsam zu einer Lösung von 135 ccm (1.0 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* in 50 ccm Äthanol getropft. Man dampft das Lösungsmittel und überschüss. Oxalester ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Schmp. 56°, Ausb. 44%.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{NH}-\text{CO}}$ 1550, 1680/cm, $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{CO}}$ 1748/cm.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ (224.1) Ber. C 32.16 H 4.50 Br 35.66 N 6.25
Gef. C 32.90 H 4.52 Br 35.32 N 6.54

4-Methyl-morpholin-dion-(2.3) (4): 40.0 g (0.53 Mol) *Methylamino-äthanol* in 100 ccm Äthanol werden bei 0–5° langsam zu einer Lösung von 100 ccm (0.75 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* in 20 ccm Äthanol getropft. Man erhitzt 10 Min. zum Sieden, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther und bewahrt im Eisschrank auf. Farbl. Nadeln vom Schmp. 98–99° (Benzol). Ausb. 37%.

IR (Chlf.): $\tilde{\nu}_{\text{N}-\text{CO}}$ 1700/cm, $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{CO}}$ 1778/cm.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3$ (129.1) Ber. C 46.52 H 5.46 N 10.85 Gef. C 46.59 H 5.34 N 10.60

N-Methyl-*N*-[2-hydroxy-äthyl]-oxamidsäure-äthylester (3): Das Filtrat der vorstehenden Umsetzung wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand destilliert. Farbl. Öl, Sdp._{0.18} 102–106°, *n*₂₀ 1.7458, Ausb. 30%.

IR (Chlf.): $\tilde{\nu}_{\text{N}-\text{CO}}$ 1672/cm, $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{CO}}$ 1763/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (175.2) Ber. C 47.99 H 7.48 N 7.99 Gef. C 47.71 H 7.77 N 8.36

4-Cyclohexyl-morpholin-dion-(2.3) (5): 3.6 g (25 mMol) 2-Cyclohexylamino-äthanol⁴⁾ in 10 ccm Äthanol werden mit 5 ccm *Oxalsäure-diäthylester* versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Zugeben von Petroläther fallen farbl. Kristalle aus. Schmp. 123–123.5° (Toluol). Ausb. 84%.

IR (Chlf.): $\tilde{\nu}_{\text{N}-\text{CO}}$ 1695/cm, $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{CO}}$ 1780/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (281.3) Ber. C 60.90 H 7.67 N 7.10 Gef. C 60.84 H 7.72 N 7.30

⁴⁾ IG-Farbenindustrie AG, Engl. Pat. 297 484 (1928), C. 1929 I, 1963.