

Eine Tricyclisierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Ammoniak

Heinz Peter Fritz*, Helmut Gebauer, Gottfried Huttner, Albin Frank und Hans Lorenz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 26. Juni 1975

Durch Umsetzung von Acrolein mit schwefelsauren wäßrigen Ammoniumsulfat-Lösungen entsteht 2,6,10-Trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecan (1). Bei Verwendung von Crotonaldehyd statt Acrolein erhält man das methylierte Produkt 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecan (2). Die Struktur der Verbindungen wurde an Hand ihrer IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren geklärt. Von einer isomeren Form des Grundkörpers wurde außerdem eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen. Einige Reaktionen sollen die Eigenschaften des kondensierten Ringsystems näher beleuchten.

A Tricyclization of α,β -Unsaturated Aldehydes with Ammonia

The reaction of acrolein with solutions of ammonium sulfate in aqueous sulfuric acid yields 2,6,10-trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecane (1). When using crotonaldehyde instead of acrolein, 3,7,11-trimethyl-2,6,10-trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecane (2) is formed. The structure of these compounds was determined by their i.r., ¹H-n.m.r., ¹³C-n.m.r., and mass spectra. Furthermore an X-ray analysis of an isomer form of the base molecule was made. A reaction mechanism is proposed. Some reactions illustrate the properties of the condensed ring system.

Im Rahmen von Vorarbeiten zur elektrochemischen Oxidation von Acrolein in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Ammoniumsulfat isolierten wir ein Produkt, das, wie sich später zeigte, auf rein chemischem Wege entstand: 2,6,10-Trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecan (1).

Das Ringsystem, welches sich formal als ein Gebilde von drei symmetrisch in Phenalenform kondensierten Perhydro-1,3-oxazinringen auffassen läßt, wurde bisher nur in Form eines sechsfach methylierten Derivates, des 4,4,8,8,12,12-Hexamethyl-2,6,10-trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecans, beschrieben¹⁻³⁾. Dieses erhält man durch säurekatalysierte cyclisierende Dehydratisierung einer Additionsverbindung aus drei Molekülen 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropionaldehyd und einem Molekül Ammoniak. Die Reaktion verläuft unter Rückflußkochen in Methanol¹⁾ oder Benzol²⁾ als Lösungsmittel.

¹⁾ J. W. Lynn, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6067 (1955).

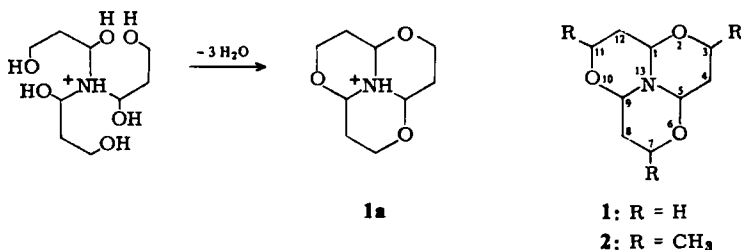
²⁾ J. F. Cavalla, J. Chem. Soc. 1956, 4672.

³⁾ R. H. Hasek und J. C. Martin, J. Org. Chem. 26, 4134 (1961).

Im Gegensatz dazu bildet sich **1** schon in schwach saurer wäßriger Ammoniumsulfat-Lösung. Wir gehen dabei von Acrolein aus, das in einer Gleichgewichtsreaktion Wasser an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung anlagert. Der entstandene 3-Hydroxypropionaldehyd dürfte nun unter schwach sauren Bedingungen das Nucleophil Ammoniak an der Aldehydfunktion zu $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ addieren.

Es ist sinnvoll, für die Addition Säurestärken einzuhalten, bei denen noch nicht zuviel Ammoniak protoniert vorliegt, andererseits die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe durch Protonenkatalyse möglichst gesteigert ist. Größter Umsatz ist daher zu erwarten, wenn das Produkt der Konzentrationen $[\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}][\text{NH}_3]$ ein Maximum erreicht. Nimmt man für K_B der Carbonylfunktion einen plausiblen Wert von 10^{-14} an, so errechnet sich bei 1 M Lösungen ein optimaler pH-Wert von 2.3. In gleicher Weise, wie hier dargelegt, sollten die beiden anderen Wasserstoffatome des Ammoniaks durch 3-Hydroxypropionaldehyd substituiert werden.

Das nicht sehr stabile Aldehydammoniak cyclisiert nach unserer Vorstellung unter Wasserabspaltung zu **1a**. Offengelassen sei dabei die Reihenfolge von Addition und Cyclisierung der drei Aldehydkomponenten. Bei der Aufarbeitung wird durch Neutralisieren schließlich die Base **1** freigesetzt.



Eine während der Reaktion mit zunehmendem pH-Wert der Lösung verstärkt auftretende Gelbfärbung zeigt die Bildung von Polymerisaten auf. Während in 2 N H_2SO_4 diese Konkurrenzreaktion weitgehend zurückgedrängt wird, erhält man in reiner Ammoniumsulfat-Lösung 80% (bezogen auf eingesetztes Acrolein) eines gelbbraunen, oberhalb 200°C zersetzliches Polymeren.

Das Lösungsverhalten dieser Substanz (löslich in verdünnten Säuren, kaum löslich in Alkalien und organischen Lösungsmitteln) läßt das Vorhandensein von Aminogruppen im Molekül vermuten.

Als weiteres Nebenprodukt wird zusammen mit der tricyclischen Base in geringer Menge wahrscheinlich uncyclisiertes, labiles Aldehydammoniak ausgeäthert, das eine schnelle Braunfärbung der anfangs farblosen Base bewirkt. Die Sublimation im Hochvakuum stellt jedoch eine wirksame Reinigungsmethode dar.

Tab. 1. Variation der Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **1**. Acroleinkonzentration: 1 M; $t = 20^\circ\text{C}$

Ansatz-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Säurestärke (N)	2	2	2	0.2	0.2	0.1	0.05	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. (M)	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Reaktionsdauer (h)	68	68	88	24	48	68	18	18
Ausb. (%)	15	52	56	55	67	71	54.5	12

Die Ausbeute an Reaktionsprodukt erweist sich als Funktion mehrerer Variabler, in erster Linie der Ammoniumsulfat-Konzentration. Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, werden bei sechsfachem Überschuß 15% **1** gebildet, während das Neunfache der erforderlichen Menge an Ammoniumsalz bei gleichen Reaktionsbedingungen Produktausbeuten von 52% (bezogen auf eingesetztes Acrolein) ermöglicht.

Zum zweiten spielt, wie schon erwähnt, die Säurestärke eine entscheidende Rolle. Die oben durchgeführte Abschätzung wird durch die experimentellen Befunde voll bestätigt. Nach Tab. 1 nimmt das Ausbeute-Reaktionszeit-Verhältnis in 0,05 N H_2SO_4 -Lösung (0,05 N H_2SO_4 wird durch 1 M Ammoniumsulfat-Lösung auf $\text{pH} \approx 2.3$ abgepuffert) den größten Wert an, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht hier ein Maximum. Andererseits reicht die katalytische Wirkung der Säure noch aus, um die Hydratisierung des Acroleins mit genügend großer Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Diese Hydratisierung gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung^{4, 5}). Die Wasseranlagerung an Crotonaldehyd verläuft ebenfalls nach diesem Gesetz, bezogen auf Aldehyd- und Säurekonzentration⁶). Unter vergleichbaren Bedingungen weist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion jedoch einen um eine Zehnerpotenz niedrigeren Wert auf. So ist es nicht verwunderlich, daß man hier bei annähernd $\text{pH} = 2.3$, also der optimalen Säurekonzentration der Ammoniak-Addition, nur 2,9% in 3,7,11-Stellung methylierte tricyclische Base **2** erhält, Tab. 2. In 2 N H_2SO_4 hingegen verläuft die Hydratisierung schnell genug, um die Ammoniak-Addition zum langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden zu lassen. Die Produktausbeute erreicht hier sogar einen höheren Wert als beim entsprechenden Acroleinansatz (Vergleich der Versuche Nr. 1 in den Tabellen 1 und 2). Die Regel jedoch ist ein umgekehrtes Ausbeuteverhältnis. Der Grund hierfür liegt unserer Meinung nach darin, daß die Gleichgewichtsreaktion der Hydratisierung von Crotonaldehyd zu Acetaldo mit nur 47proz. Umsatz verläuft, während bei der Wasseranlagerung an Acrolein etwa 95% 3-Hydroxypropionaldehyd im Gleichgewicht vorhanden sind^{5, 6}).

Tab. 2. Variation der Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **2**. Crotonaldehyd-Konzentration: 1 M; $t = 20^\circ\text{C}$

Ansatz-Nr.	1	2	3	4
Säurestärke (N)	2	2	1	0.05
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. (M)	1	1.5	1	1
Reaktionsdauer (h)	68	68	68	68
Ausb. (%)	28	32	20	2.9

Eine durch funktionelle Gruppen substituierte Verbindung könnte von vielseitigem Interesse vor allem in der Komplexchemie sein. Es liegen bereits jetzt vielversprechende Hinweise dafür vor, daß die Reaktion auch mit anderen α, β -ungesättigten Aldehyden oder 3-Hydroxyaldehyden durchführbar und somit der Weg für die Einführung von Substituenten geebnet ist.

⁴) C. W. Smith, Acrolein, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1975.

⁵) R. M. Hall und E. S. Stern, J. Chem. Soc. 1950, 490.

⁶) S. Winstein und H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1461 (1937).

Eigenschaften und Reaktionen

1 ist leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton und Benzol, mäßig in Äther und kaum löslich in Pentan. Die methylierte Form 2 löst sich gut in allen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger gut in Wasser. Während 1 sehr leicht kristallisiert, ist es erst nach längerem Bemühen gelungen, das zunächst als zähes Öl isolierte 2 aus Pentan auszukristallisieren. Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei $62-64^\circ\text{C}$ liegt, destilliert im Hochvakuum bei 87°C als Öl über. 1 sublimiert hier bei $90-100^\circ\text{C}$ in zentimeterlangen, glänzenden trigonalen Nadeln. Der relativ hohe Schmelzpunkt von $140-142^\circ\text{C}$ ist typisch für symmetrische kondensierte Ringsysteme. In sehr geringer Menge ($\approx 0.2\%$) wurde durch fraktionierte Sublimation von 1 ein Produkt gleicher Zusammensetzung und mit sehr ähnlichem $^1\text{H-NMR}$ -Lösungsspektrum beobachtet, das schon bei etwa 70°C schmilzt. Der niedrige Schmelzpunkt und die größere Zahl von Absorptionsbanden im Fingerringbereich des IR-Spektrums ließen ein unsymmetrisches Konformerer vermuten.

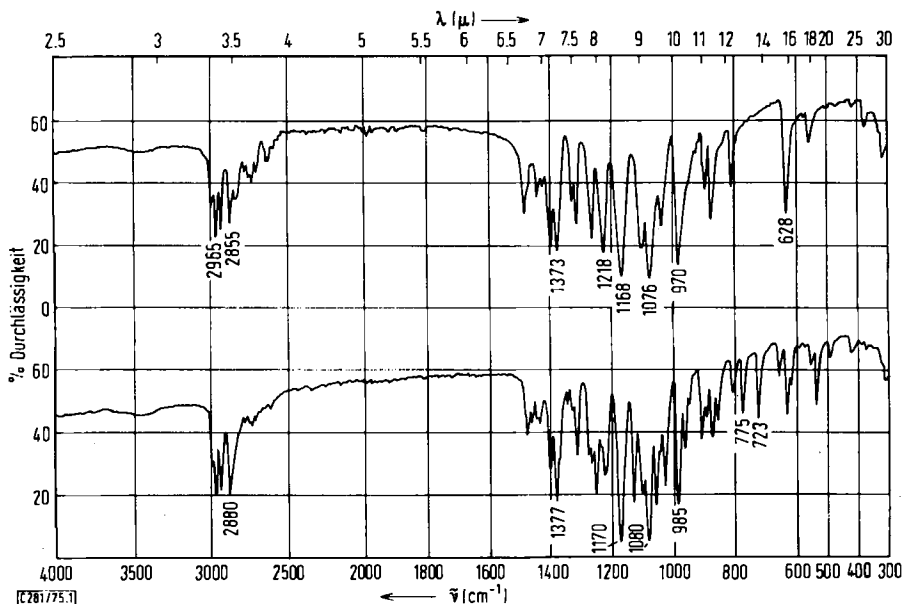


Abb. 1. IR-Spektrum der symmetrischen (oben) und unsymmetrischen (unten) Form von 1

Wie dann die nachstehend beschriebene Röntgenstrukturanalyse ergab, ist hier im Gegensatz zur *all-trans*-Verknüpfung der Oxazinringe in 1 ein Sechsring in *cis*-Stellung ancondensiert. Wie viele Amine sind 2 und die unsymmetrische Form von 1 empfindlich gegen Luftsauerstoff. Dies zeigt sich durch bald einsetzende Gelbfärbung. Dagegen kann 1 in der hochschmelzenden, kristallinen Form ohne Verfärbung an der Luft aufbewahrt werden und zersetzt sich erst oberhalb des Schmelzpunktes langsam. Auch ein analysenreines, luftstabiles Perchlorat von 1 ist leicht zugänglich, während das Perchlorat der methylierten Spezies schnell oxidiert wird.

Folgende Umsetzungen wurden ausschließlich mit **1** durchgeführt:

1. Das tertiäre Amin läßt sich mit Methyljodid in quantitativer Reaktion quartärisieren. Es resultiert ein farbloses, kristallines, luftstabiles Salz.

2. Beim Kochen in 1 N HCl spaltet die Base in Umkehrung der Bildungsreaktion unter Freisetzen von 3-Hydroxypropionaldehyd auf. Dieser dehydratisiert teilweise zu Acrolein.

3. In 1 N NaOH wird das Ringsystem bei Siedehitze in langsamer Reaktion in nicht näher untersuchte Stickstoffhaltige Produkte zerlegt.

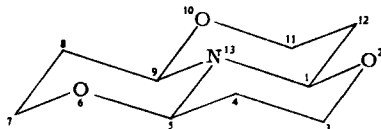
4. Die Säure-Dissoziationskonstante des Perchlorats in Wasser wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Das Salz hat bei 20°C einen pK_s -Wert von 3.77 ± 0.05 .

1 und **2** verfügen auf Grund der 4 Heteroatome mit freien Elektronenpaaren über gute Komplexbildungseigenschaften. So entfärben sie Eisen(III)-rhodanid oder wird im Nickelkomplex der Ligand nur langsam von Dimethylglyoxim verdrängt. Wasserfreies Eisen(III)-chlorid bindet **1** im Verhältnis 1:1. Im Hochvakuum wird die hier als dreizähliger Ligand fungierende Base bei 160°C wieder freigesetzt. Versuche, auch Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen zu komplexieren, schlugen bisher fehl.

Spektren

Ein erster Hinweis auf das vorliegende Ringsystem war das Fehlen von OH-, NH-, C=C- und C=O-Schwingungsbanden im IR-Spektrum bei einer elementaranalytisch bestätigten Summenformel $C_9H_{15}NO_3$ (**1**). Dagegen zeigen sich bei 1168, 1100, 1076 und 1040 cm^{-1} starke Ätherschwingungsbanden. Die Absorptionen bei 2930 und 2855 cm^{-1} lassen sich zwanglos den CH-Streckschwingungen der CH_2 -Gruppen zuordnen. Im Gebiet von 2800–2500 cm^{-1} treten mehrere schwache Banden auf. Diese sind typisch für cyclische Äther⁷⁾. Die Bande mittlerer Intensität bei 1467 cm^{-1} stammt von der CH-Deformationsschwingung der Methylengruppe. Weitere Absorptionsmaxima lassen sich nicht eindeutig zuordnen, sie sind jedoch vermutlich C–C- und C–H- sowie Gerüstschwingungen des Moleküls zuzuschreiben.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der hochschmelzenden Form von **1** zeigt drei Signale, die nach der chemischen Verschiebung und den Kopplungskonstanten den drei verschiedenen Kohlenstoffatomen in den Ringen entsprechen. Da somit die äquivalenten Kohlenstoffatome der drei Ringe die gleiche chemische Umgebung besitzen, liegt hier der Beweis für die symmetrische *trans*-Verknüpfung aller Ringe in der gelösten, hochschmelzenden Form vor. Diese Form weist die für ein Molekül äußerst seltene C_3 -Symmetrie auf. Die neun Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der niedrigschmelzenden Form – es liegen drei Gruppen von jeweils drei Signalen vor, deren Zuordnung versuchsweise im experimentellen Teil gegeben wird – sind für den unsymmetrischen Bau des Moleküls zu erwarten. Dabei sei der Ring mit den Atomen C-5, O-6, C-7, C-8 und C-9 nach „unten“ geklappt.



⁷⁾ L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Second Edition, Methuen u. Co. Ltd., London 1958.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten bei $\delta = 1.50\text{--}1.92$ und $3.30\text{--}4.10$ zwei komplizierte Multipletts mit dem Integralverhältnis von 2:3 auf. Das Multiplett bei höherem Feld zeigt vermutlich die Resonanzen der Methylenprotonen an C-4, während die Protonen an C-1 und C-3 wegen der benachbarten Heteroatome mehr entschirmt und somit dem Multiplett bei niedrigerem Feld zuzuordnen sind.

Aus den Massenspektren von **1** und **2** schließlich sind die Molekülpeaks mit den Massenzahlen 185 bzw. 227 zu entnehmen. Beide Spektren weisen ein für dieses Ringsystem augenscheinlich charakteristisches Fragmentierungsschema auf: In Verbindung **1** spalten nacheinander drei Äthylenfragmente ab. **2** fragmentiert in derselben Weise zu Bruchstücken der Massenzahl 42, also Propylen. Anschließend treten an beiden Molekülrümpfen CO-Abspaltungen auf. Die zugehörigen metastabilen Peaks bestätigen dieses Schema.

Um die vorgeschlagene *cis*-Verknüpfung eines Sechsrings in der bei 70°C schmelzenden Modifikation von **1** zu beweisen, wurde eine Strukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$, Mol.-Masse 185.2, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$.
 $a = 843.7(8)$, $b = 773.1(8)$, $c = 1410.5(12)$ pm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.79(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 909(3) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.353(5)$ g cm $^{-3}$.

Tab. 3. Strukturparameter von **1**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁ (\AA^2)	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
N(1)	0.8353(3)	0.4724(3)	0.2271(1)	3.2(1)	3.2(1)	2.3(1)	0.0(1)	0.3(1)	0.0(1)
O(1)	0.8146(4)	0.4086(4)	0.1258(2)	3.3(2)	3.6(1)	3.0(1)	-0.2(2)	0.5(1)	-0.3(1)
O(2)	0.7671(4)	0.5570(4)	0.0601(2)	5.0(3)	4.5(2)	2.5(1)	-0.5(2)	0.6(1)	0.1(1)
O(3)	0.6275(4)	0.6564(4)	0.0682(2)	6.1(3)	3.7(1)	3.1(1)	0.5(2)	0.3(1)	0.5(1)
C(1)	0.6661(3)	0.7124(2)	0.1876(1)	6.4(2)	2.8(1)	3.3(1)	0.3(1)	0.3(1)	0.1(1)
C(5)	0.6935(4)	0.5661(3)	0.2493(2)	3.5(2)	2.7(1)	2.5(1)	0.1(1)	0.6(1)	0.2(1)
C(6)	0.7293(4)	0.6306(4)	0.3516(2)	4.1(2)	3.7(1)	3.0(1)	-0.1(2)	0.5(1)	-0.6(1)
C(7)	0.7775(4)	0.4798(4)	0.4184(2)	5.6(3)	5.2(2)	2.8(1)	0.4(2)	0.6(1)	-0.4(1)
O(2)	0.9096(3)	0.3854(3)	0.3699(1)	5.2(2)	5.5(1)	2.9(1)	0.6(1)	-0.2(1)	0.2(1)
O(9)	0.0807(4)	0.3260(4)	0.2936(2)	4.1(2)	4.0(2)	2.6(1)	0.5(1)	0.2(1)	0.2(1)
O(10)	0.7591(4)	0.1777(4)	0.2765(2)	5.3(2)	2.9(1)	4.3(2)	0.2(1)	0.0(2)	0.5(1)
C(11)	0.7360(4)	0.1297(3)	0.1706(2)	5.6(3)	2.7(1)	4.9(2)	0.1(2)	0.0(2)	-0.1(1)
O(3)	0.6923(3)	0.2786(2)	0.1111(1)	4.8(2)	3.0(1)	3.5(1)	-0.1(2)	0.1(1)	-0.6(1)
H(1)	0.930(3)	0.350(3)	0.116(1)	4.2(6)					
H(21)	0.736(3)	0.507(3)	-0.007(2)	3.9(6)					
H(22)	0.869(3)	0.635(3)	0.059(2)	6.2(7)					
H(31)	0.519(3)	0.583(3)	0.082(2)	5.9(7)					
H(32)	0.611(3)	0.763(3)	0.052(2)	5.4(7)					
H(5)	0.509(3)	0.489(3)	0.236(1)	3.1(6)					
H(61)	0.632(3)	0.687(3)	0.366(2)	4.1(6)					
H(62)	0.898(3)	0.715(3)	0.358(2)	4.7(6)					
H(71)	0.680(3)	0.399(3)	0.417(2)	4.9(7)					
H(72)	0.023(3)	0.525(3)	0.404(2)	5.2(7)					
H(9)	0.999(3)	0.279(3)	0.281(2)	5.2(7)					
H(101)	0.648(3)	0.217(3)	0.296(2)	4.3(6)					
H(102)	0.798(3)	0.080(3)	0.316(2)	5.4(7)					
H(111)	0.647(3)	0.046(3)	0.156(2)	5.2(7)					
H(112)	0.848(3)	0.080(3)	0.15(2)	6.2(7)					
Abstände [pm], Winkel [°]									
				N-C	146.5(4)	-	147.8(4)		
				C-C	151.2(4)	-	153.3(4)		
				C-C	141.9(4)	-	144.3(4)		
				C-H	97(3)	-	106(3)		
				C-N-C	108.8(2)	-	112.8(2)		
				C-C-C	108.4(3)	-	110.5(3)		
				C-C-O	108.1(2)	-	111.2(2)		
				C-N-O	109.0(2)	-	112.4(2)		
				C-C-N	108.1(2)	-	111.3(2)		
				C-C-C	111.0(2)	-	113.0(2)		
				H-C-H	106(2)	-	115(2)		

[C281/75 Tab.3]

^{a)} In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*b*} + 2B_{13}hla^{*c*} + 2B_{23}klb^{*c*})]$; B_{ij} in 10^4 pm 2
 Die Bezifferung der Atome entspricht Abb. 2.

Lösung der Struktur: Ein Kristall ($0.3 \times 0.4 \times 0.4$ mm) wurde unter N_2 in eine Glaskapillare eingeschmolzen; seine Zellkonstanten wurden auf einem Syntex-P21-Diffraktometer bestimmt und durch Anpassung an 15 gemessenen 2θ -Werte verfeinert.

Im Bereich von $0 < 2\theta \leq 45^\circ$ ($Mo_{K\alpha} = 71.069$ pm) wurden 679 unabhängige signifikante Reflexe (Betrag $\geq 3.9\sigma$) gemessen. Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst werden. Die Verfeinerung (sämtliche Ortskoordinaten, anisotrope Temperaturparameter für C, O und N, isotrope Temperaturparameter für H) des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Quadrate erbrachte einen endgültigen Übereinstimmungswert von $R_1 = 0.032$.

Alle Rechnungen wurden mit dem Strukturlösungssystem Syntex-XTL durchgeführt; die Zeichnungen wurden mit dem Programm TUMGR an einem Telefunken-Rechner TR 440 erstellt. Tab. 3 enthält die Strukturparameter; Abb. 2 gibt eine Ansicht des Moleküls.

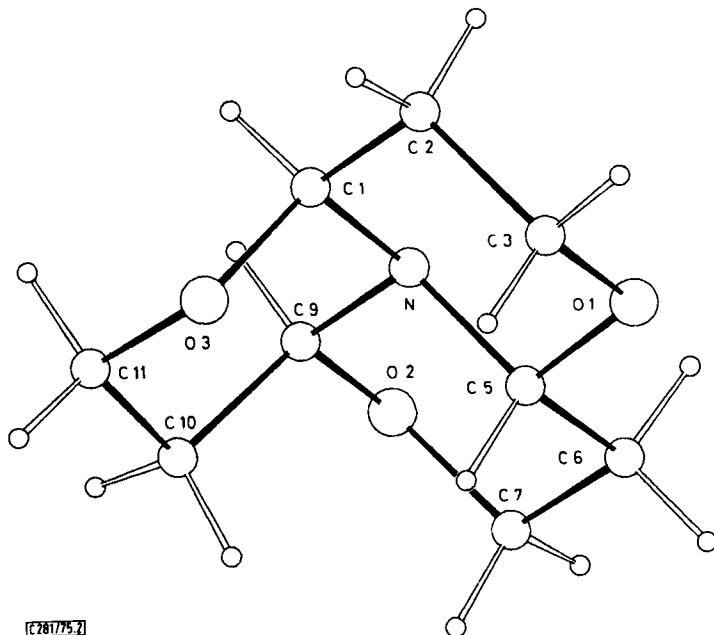


Abb. 2. Die Struktur von 1

Strukturbeschreibung: Die *cis*-Verknüpfung eines Ringes in der niedrig-schmelzenden Modifikation von 1, die aus spektroskopischen Beobachtungen gefolgert worden war, konnte durch die Strukturanalyse bestätigt werden (Abb. 2).

Bindungslängen und Bindungswinkel haben die für einfach gebundene sp^3 -hybridisierte Atome erwarteten Werte (Tab. 3); sie zeigen damit, daß die für 1 gefundene Geometrie einer spannungsarmen Konformation entspricht.

Wir danken Herrn Dr. F. Köhler für die Aufnahme und Interpretation von ^{13}C -NMR-Spektren sowie Herrn Dr. O. von Stetten für die Bestimmung der Säure-Dissoziationskonstanten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Crotonaldehyd „zur Synthese“ und Acrolein „für Elektronenmikroskopie“ der Fa. Merck, stabilisiert mit 0,2% Hydrochinon, wurden ohne weitere Reinigung verwendet. — IR-Spektren: Beckman IR 10. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 360. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90/15, digitale Genauigkeit ± 1.5 Hz, Aufnahme im „gated-decoupling“-Verfahren. — Massenspektren: Atlas CH-4.

1. *2,6,10-Trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecan* (1): Eine Lösung von 99 g (0,75 mol) Ammoniumsulfat und 28 g (0,5 mol) Acrolein in 450 ml 0,05 N H_2SO_4 wird verschlossen stehengelassen, wobei die Reaktion unter langsamer Gelbfärbung und Volumenverminderung abläuft. Nach 18 h engt man i. Wasserstrahlvak. auf 200 ml ein und extrahiert zweimal mit Äther, um noch vorhandenes Acrolein sowie 3-Hydroxypropionaldehyd zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird nun unter Wasserkühlung mit festem Kaliumhydroxid bis pH 8 neutralisiert, dann achtmal mit je 200 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen des Extraktes mit Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. hinterbleiben 16,8 g (54%, bezogen auf Acrolein) anfangs farblose, kristalline Substanz. Sublimieren i. Hochvak. bei 90–100°C Ölbadtemp. erbringt 14,6 g farbloses, analysenreines Produkt. Schmp. 140–142°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS): $\delta = 1.50\text{--}1.92$ (m), 3.30–4.10 ppm (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS, 310 K): C-1 $\delta = 88.3$ ppm (d, $^1J(\text{CH}) = 144.9$ Hz), C-3 65.4 (t, $^1J(\text{CH}) = 143.8$ Hz), C-4 32.0 (t, $^1J(\text{CH}) = 130.2$ Hz). — MS: $m/e = 185$ (40%, M^+), 184 (40), 157 (52), 156 (100), 129 (32), 101 (48), 73 (52), 45 (16); $m^* = 133$ (157 + C_2H_4), 106 (129 + C_2H_4), 79.2 (101 + C_2H_4), 52.8 (73 + CO).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (185.2) Ber. C 58.33 H 8.17 N 7.56

Gef. C 58.33 H 8.19 N 7.27 Mol.-Masse 185 (massenspektrometr.)

Zur Gewinnung der niedrigschmelzenden Form werden 15 g der Base i. Hochvak. an eine etwa 20°C warme Glaswand fraktioniert sublimiert. Man erhält etwa 40 mg (0,2%) kleine, tafelige, glänzende Kristalle, Schmp. 70–71°C.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS, 260 K): C-1 $\delta = 86.4$ ppm, C-3 63.0, C-4 30.9, C-5 79.9, C-7 60.1, C-8 23.3, C-9 84.4, C-11 66.1, C-12 32.3.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (185.2) Ber. C 58.33 H 8.17 Gef. C 58.14 H 8.18

Perchlorat von 1: Zu einer Lösung von 1,85 g (10 mmol) der Base in 100 ml Äther gibt man unter Rühren 100 ml einer verdünnten Äther-Lösung von Perchlorsäure. Es fällt sofort eine farblose Substanz aus, die abfiltriert und aus Äther/Äthanol umkristallisiert wird. Schmp. >300°C (ab 250°C Zers.).

$[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_3]\text{ClO}_4$ (285.7) Ber. C 37.84 H 5.65 N 4.90 Gef. C 38.01 H 5.64 N 4.92

N-Methyl-ammoniumjodid von 1: 2,4 g Substanz werden in einer Mischung aus 40 ml Methyljodid und 10 ml Acetonitril 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen bleiben 3,2 g eines gelben Produkts zurück. Ausb. $\approx 100\%$. Zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester/Äthanol ergibt farblose, glänzende Kristalle. Schmp. >270°C (ab 200°C Zers.).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3]\text{J}$ (327.15) Ber. C 36.70 H 5.55 N 4.28 Gef. C 36.33 H 5.64 N 4.19

2. *3,7,11-Trimethyl-2,6,10-trioxa-13-azatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]tridecan* (2): Wie bei 1 mit 450 ml 2 N H_2SO_4 , 99 g (0,75 mol) Ammoniumsulfat und 35 g (0,50 mol) Crotonaldehyd. Während der Reaktion ist gelegentliches Umschütteln erforderlich, da der Crotonaldehyd sich erst mit zunehmender Hydratisierung langsam auflöst. Nach 68 h wird wie oben aufgearbeitet. Viermaliges Ausäthern erbringt 10 g eines schwach gelben viskosen Öls. Ausb. 32%, bezogen auf Crotonaldehyd. Man destilliert das Öl i. Hochvak. und erhält beim langsamen Eindunsten der Pentanlösung des nunmehr farblosen Produkts unter Luftausschluß farblose Kristalle vom Schmp. 62–64°C.

IR (KBr): 2973 (s), 2935 (s), 2855 (m), 2605 (m), 1440 (m), 1402 (s), 1378 (s), 1319 (m), 1268 (m), 1240 (m), 1125 (s), 1185 (s), 1155 (s), 1118 (s), 1084 (s), 1060 (s), 1043 (s), 948 (m), 937 (m), 835 (m), 805 (m), 703 (m), 650 (m) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS): $\delta = 1.00\text{--}2.30$ (m), 3.35 bis 5.05 ppm (m). — MS: $m/e = 227$ (30%, M^+), 226 (39), 185 (60), 184 (100), 143 (20), 142 (17), 102 (70, $\text{N}(\text{CHO})_3 + \text{H}^+$), 99 (60), 98 (80), 74 (100), 71 (65), $m^* = 150.5$ (185 + C_3H_6), 110.5 (143 + C_3H_6), 71 (101 + C_3H_6), 53 (73 + CO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (227.3) Ber. C 63.41 H 9.31 N 6.16 Gef. C 63.21 H 9.31 N 6.51

[281/75]