

Über 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan.

Von

B. Oreščanin-Majhofer und R. Seiwert.

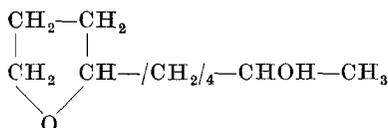
Aus dem Forschungsinstitut der „Pliva“ Arznei-Fabrik, Zagreb, Jugoslawien.

(Eingelangt am 12. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

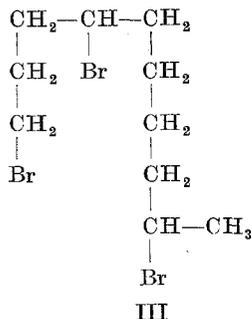
Es wird die Synthese des 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decans, vom leicht zugänglichen 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol ausgehend, beschrieben.

Nachdem wir die Synthesen einiger bicyclischer Amine aus Tetrahydro-2-furyl-alkoholen¹ als Ausgangsmaterial durchgeführt haben, versuchten wir auf analoge Weise eine einfache Darstellung der noch unbekannt Base 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I).

Unsere Synthese ging von dem leicht zugänglichen 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol (II) aus, der mit trockenem Bromwasserstoffgas in Eisessig bei Siedetemperatur das bisher nicht beschriebene 1,4,9-Tribromdecan (III) ergab. Dieses lieferte durch Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak² bei 140° 49% der theoretisch möglichen Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, tertiären Base von der Zu-



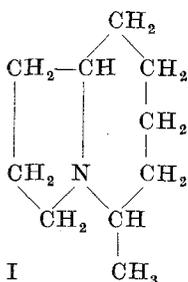
II



III

¹ R. Seiwert, Arh. kem. **23**, 77 (1951); **24**, 21 (1952). — R. Seiwert und B. Oreščanin-Majhofer, *ibid.* **24**, 53 (1952); Mh. Chem. **83**, 1298 (1952).

² Nach V. Prelog und Mitarbeiter, Ann. Chem. **532**, 69 (1937).



sammensetzung $C_{10}H_{19}N$, welche zweifellos das von uns gesuchte 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I) ist. Die neue Base wurde zur weiteren Charakterisierung in das gut kristallisierende Pikrat und Pikrolonat verwandelt.

Experimenteller Teil.

1,4,9-Tribromdecan (III).

Die Lösung von 15 g 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol (II) in 150 ccm Eisessig wurde mit HBr gesättigt und in die siedende Lösung anschließend durch 3 Stdn. trockenes HBr-Gas langsam eingeleitet. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Fast das ganze Produkt destillierte zwischen 129 bis 130° bei 0,25 mm. Farbloses Öl, nicht löslich im Wasser und Alkohol. Ausbeute 33 g, das sind 100% d. Th.

$C_{10}H_{19}Br_3$. Ber. C 31,70, H 5,05. Gef. C 31,77, H 5,02.

2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I).

33 g des Tribromderivats wurden im Autoklav mit 250 ccm 20%igem methylalkohol. Ammoniak 4 Stdn. hindurch auf 140° erhitzt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann durch Destillation von methylalkohol. Ammoniak befreit, der Rückstand stark alkalisch gemacht und die wasserdampfflüchtige Base mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde, wie schon früher beschrieben¹, mit Benzolsulfochlorid bearbeitet. Die wasserdampfflüchtige tertiäre Base verbrauchte 102 ccm 0,5 n HCl. Die Lösung des Hydrochlorids wurde im Vak. eingedampft, wobei ein kristallinisches Hydrochlorid zurückblieb. Die freie Base wurde mit konz. NaOH ausgeschieden, in Äther aufgenommen, mit NaOH und Na-Metall getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. bei 82° und 12 mm überdestilliert. Ausbeute 6,5 g, das sind 49% d. Th.

$C_{10}H_{19}N$. Ber. C 78,37, H 12,49. Gef. C 78,20, H 12,63.

Das Pikrat schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 196°. Für die Analyse wurde es bei 100° im Vak. getrocknet.

$C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 50,25, H 5,80. Gef. C 50,24, H 5,66.

Das Pikrolonat wurde aus wenig Methanol umkristallisiert; derbe Prismen vom Schmp. 157°. Für Analyse wurde bei 100° im Hochvak. getrocknet.

$C_{10}H_{19}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. C 57,54, H 6,52, N 16,78.
Gef. C 57,01, H 6,37, N 16,97.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität (Dr. L. Filipović) und in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Ing. N. Manger) ausgeführt.