

## Über 1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptane\*

(Über Heterocyclen, 33. Mitt.)

Von

W. Wendelin

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Eingegangen am 19. März 1971)

*1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptanes*

2.5-Dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxaldehydes (**1 c** to **1 f**) are transformed by acetamide and acetic anhydride to 2.5-dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-methanediol diacetates (**2 c** to **2 f**), *N,N'*-[(2.5-dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methylene]bisacetamides (**3 c—3 f**) and to 1.4-dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptanes (**6 c—6 f**). 3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxaldehyde (**1 a**) is not converted to an oxabicycloheptane under the same conditions. With methylurea the pyranaldehydes mentioned react to pyranylmethylenbismethylureas **9 c—9 f**.

2.5-Dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyde (**1 c—1 f**) setzen sich mit Acetamid und Essigsäureanhydrid zu 2,5-Dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-methandioldiacetaten (**2 c—2 f**), *N,N'*-[(2.5-Dialkyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methylene]bisacetamiden (**3 c—3 f**) und zu 1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptanen (**6 c—6 f**) um. Aus dem 3.4-Dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyd (**1 a**) entsteht unter gleichen Bedingungen kein Oxabicycloheptan. Mit Methylharnstoff reagieren die genannten Pyranaldehyde zu Pyranylmethylenbismethylharnstoffen **9 c—9 f**.

Nach Zigeuner und Wendelin<sup>1</sup> bildet sich bei Behandlung des 2.5-Dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehydes (**1 b**) mit Acetamid und Essigsäureanhydrid das 1.4-Dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan (**6 b**). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese homologer 1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptane (**6**) aus den Pyranaldehyden **1 c—1 f** bzw. **1 a**.

\* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> G. Zigeuner und W. Wendelin, Mh. Chem. **99**, 2111 (1968).

Die Darstellung der 2.5-Dialkyl-pyranaldehyde **1 c—1 f** gelang analog zur Synthese von **1 a**<sup>2</sup> bzw. von **1 b**<sup>3</sup> durch Erhitzen von 2-Äthyl-<sup>4</sup>, 2-Propyl-<sup>4</sup>, 2-Butyl-<sup>4</sup> bzw. 2-Pentylacrolein<sup>5</sup> im Autoklaven<sup>6</sup>. 2-Pentylacrolein setzt sich auch beim Erhitzen unter Normaldruck zum Dimeren **1 f** um. Die Charakterisierung von **1 c—1 f** erfolgte durch Überführung in die Semicarbazone bzw. 2.4-Dinitrophenylhydrazone.

Zur Synthese der Oxabicycloheptane **6 c—6 f** wurden die Pyranaldehyde **1 c—1 f** jeweils kurze Zeit mit Acetamid und anschließend längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Pyridin erhitzt<sup>1</sup>. Bei der Aufarbeitung konnten aus jedem der vier Ansätze je drei Produkte, die 2.5-Dialkyl-2*H*-pyran-2-methandioldiacetate (**2 c—2 f**), die *N,N'*-[(2.5-Dialkyl-2*H*-pyran-2-yl)-methylen]bisacetamide (**3 c—3 f**) und die 1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptane (**6 c—6 f**) isoliert bzw. (**3 f**) nachgewiesen werden.

Die Diacetamidomethylpyrane **3 c** und **3 f** sowie das Diacetat **2 c** wurden zu Vergleichszwecken auch direkt aus den entsprechenden Pyranaldehyden **1 c** bzw. **1 f** und Acetamid bzw. Essigsäureanhydrid synthetisiert.

Die Bildung des Oxabicycloheptans **6 b** erfolgt nach *Zigeuner* und *Wendelin*<sup>1</sup> aus **1 b**, Acetamid bzw. Methylharnstoff und Essigsäureanhydrid über das Aminal **3 b**, das Immonium-Carbenium-Ion **4** und das Carbenium-Ion **5**. Das Auftreten der Methylenbisacetamide **3 c—3 f** bei der Synthese der Oxabicycloheptane **6 c—6 f** macht wahrscheinlich, daß auch **6 c—6 f** zumindest teilweise in gleicher Weise entstehen; allerdings dürften **6 b—6 f** auch über die entsprechenden Hydroxymethylverbindungen **7** bzw. **8** gebildet werden.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß bei steigender Substitution der Pyranaldehyde **1 c—1 f** die Ausbeute an Oxabicycloheptan (**6 c—6 f**) (etwa 20%) gleichbleibt, während die Menge der gebildeten Bisacetamidomethylpyrane **3 c—3 f** absinkt. Die Eliminierungs-Additionsreaktion, die von **7** über **4** und **5** zu **6 c—6 f** führt, tritt also bei zunehmender Substitution von **1 c—1 f** gegenüber der Aminalbildung, die die größeren sterischen Anforderungen stellt, immer mehr in den Vordergrund. Hierfür spricht auch, daß die Ausbeuten bei der

<sup>2</sup> *K. Alder, H. Offermann* und *E. Rüden*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 905 (1941).

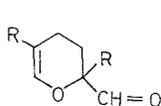
<sup>3</sup> *G. G. Stoner* und *J. S. McNulty*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1531 (1950).

<sup>4</sup> *M. B. Green* und *W. J. Hickinbottom*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 3262.

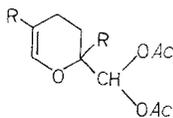
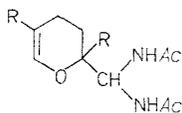
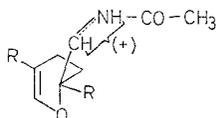
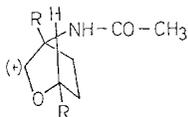
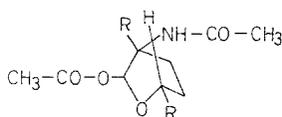
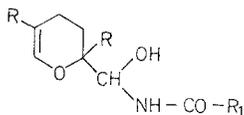
<sup>5</sup> *C. S. Marvel, R. L. Myers* und *J. H. Saunders*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1694 (1948).

<sup>6</sup> *H. Schulz* und *H. Wagner*, Angew. Chem. **62**, 105 (1950) haben **1 c** bei der Destillation von (einige Monate gelagertem) 2-Äthylacrolein aufgefunden.

Synthese der Aminale **9 c—9 f** aus **1 c—1 f** und Methylharnstoff mit steigender Substitution von **1 c—1 f** absinken.



- 1 a:** R=H  
**b:** R=CH<sub>3</sub>  
**c:** R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**d:** R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
**e:** R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
**f:** R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

**2 c—f****3 a—f****4****5****6 a—f**

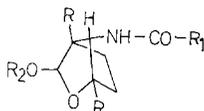
- 7 b—f:** R<sub>1</sub>=H  
**8 b—f:** R<sub>1</sub>=NH—CH<sub>3</sub>

Versuche, das Oxabicycloheptan **6 a** aus **1 a** und Acetamid bzw. **3 a** durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, NaOAc und Pyridin darzustellen, führten nicht zum gewünschten Erfolg; das Entstehen eines harzartigen Kondensationsproduktes deutet darauf hin, daß hier intermolekulare Aldolreaktionen bevorzugt vor dem intramolekularen Ringschluß zum Bicyclus **6 a** eintreten.

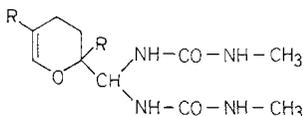
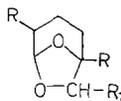
Frühere Untersuchungen<sup>1</sup> zeigten, daß die Pyranaldehyde **1 a** bzw. **1 b** mit Harnstoffen in der Schmelze bzw. bei Säurekatalyse leicht zu Aminen wie **9 a** bzw. **9 b** reagieren. Versuche zur Darstellung homologer Aminen (**9 c—9 f**) ergaben folgendes Bild: **1 c** setzt sich mit Methylharnstoff beim Erhitzen viel langsamer als **1 a** bzw. **1 b** zum entsprechenden Aminal (**9 c**) um; **1 d** reagiert bei 110° (in 30 Min.) kaum zu **9 d**, während **1 f** nicht zu **9 f** umgesetzt werden kann. Ebenso scheiterten

Versuche, **1 c** bzw. **1 f** mit Benzylharnstoff bei 180° zu kondensieren: die Bildung von Dibenzylharnstoff wird hier zur Hauptreaktion.

Führt man dagegen die Kondensation der Aldehyde **1 c—1 f** mit Methylharnstoff unter Säurezusatz bei Zimmertemperatur durch, so entstehen in guten Ausbeuten die Pyranylmethylenbismethylharnstoffderivate **9 c—9 f** als Hauptprodukte; die Reaktionsgeschwindigkeit fällt allerdings mit steigender Substitution von **1 c—1 f** stark ab.



- 10 f**:  $R_1 = \text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$   
**11 b**:  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$   
**12 b**:  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$

**9 a—f**

- 13 f**:  $R_1 = \text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$   
**14 b**:  $R_1 = \text{OCH}_3$

Setzt man **1 f** und Methylharnstoff im sauren Medium bei 50° um, so entsteht als Hauptprodukt nicht mehr **9 f**, sondern das dem Hydroxymethylharnstoff **8 f** isomere Acetal **13 f**. Für die Struktur **13 f** und gegen die Struktur **8 f** (sowie die auch mögliche Halbacetalform **10 f**) spricht die Beständigkeit gegenüber  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{KMnO}_4$ <sup>7</sup> sowie das Fehlen einer OH-Bande im IR-Spektrum. Demnach ist **13 f** das 1.4-Dipentyl-7-(3-methylureido)-6.8-dioxabicyclo[3.2.1]octan.

Eine ähnliche Verbindung, das 7-Methoxy-1.4-dimethyl-6.8-dioxabicyclo[3.2.1]octan (**14 b**) wurde bereits von *Stoner* und *McNulty*<sup>3</sup> aus Methanol und dem Pyranaldehyd **1 b** dargestellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Tendenz zur Bildung von Aminalen aus Pyranaldehyden (**1 a—1 f**) und Säureamiden bei steigender Substitution der Aldehyde (**1 a—1 f**) abnimmt, während die Tendenz zur intramolekularen Absättigung unter Ausbildung von Oxabicycloheptanen (**6 b—6 f**) unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen von der Größe der Alkylreste in den Positionen 2 und 5 nicht beeinflußt wird.

<sup>7</sup> Wie **13 f** ist z. B. das ähnlich gebaute Acetal **12 b** gegen  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{KMnO}_4$  stabil<sup>1</sup>; dagegen entfärben analog **8 f** bzw. **10 f** gebaute Enoläther und Halbacetale, z. B. **9 b** bzw. **11 b**,  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{KMnO}_4$ <sup>1</sup>.

Für die Unterstützung der Arbeit und die Erlaubnis, in dieser Reihe veröffentlichen zu dürfen, möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dr. G. Zigeuner, dem Vorstand des Institutes, herzlich danken.

### Experimenteller Teil

#### 1. Darstellung der 2-Alkylacroleine

Neben der Bildung des 2-Äthyl-<sup>4</sup>, 2-Propyl-<sup>4</sup>, 2-Butyl-<sup>4</sup> und 2-Pentylacroleins<sup>5</sup> aus Formaldehyd und Butyraldehyd usw. tritt, wie ich feststellen konnte, auch (dimerisierende) Aldolreaktion der langkettigen Aldehyde ein: Die entstehenden ungesättigten Aldehyde wurden teils rein erhalten, teils durch die 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

a) Aus Butyraldehyd und  $\text{CH}_2\text{O}^4$  entsteht neben 2-Äthylacrolein in 15proz. Ausbeute das 2-Äthyl-2-hexenal<sup>8</sup>, Sdp.<sub>12</sub> 60—64°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4392; 2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>8</sup>: Schmp. 125°.

b) Pentanal und  $\text{CH}_2\text{O}^4$  geben neben  $\alpha$ -Propylacrolein in 2proz. Ausb. 2-Propyl-2-heptenal<sup>9</sup>, Sdp.<sub>1,8</sub> 53—58°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4515; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 129°, Mischschmp. mit authent. Produkt<sup>9</sup> 129°; außerdem wurde **1 d** in 7.5proz. Ausb. erhalten; **1 d** ist mit dem sub 2 a) erhaltenen Produkt **1 d** identisch.

c) Neben 2-Butylacrolein<sup>4</sup> entsteht 2-Butyl-2-octenal<sup>10</sup> (gefunden in einer Fraktion von Sdp.<sub>12</sub> 110—123°). Identifizierung durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 132°<sup>11</sup>.

d) Analog wurde bei der Umsetzung von Oenanthol mit  $\text{CH}_2\text{O}^5$  in einer Fraktion vom Sdp.<sub>14,5</sub> 110—120° 2-Pentyl-2-nonenal<sup>12</sup> durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 130°<sup>12</sup> nachgewiesen.

#### 2. 2,5-Dialkyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-aldehyde (**1 c**—**1 f**)

a) In einem 750 ml Stahlautoklaven wurden 250 g 2-Äthylacrolein bzw. 136 g 2-Butylacrolein bzw. 164 g 2-Pentylacrolein 44 Stdn. bzw. 226 g 2-Propylacrolein 144 Stdn. auf 150° erhitzt<sup>2, 3</sup>. Die Vakuumdestillation gab die farblosen Dimeren **1 c**—**1 f** (Tab. 1).

b) 2,5-Dipentylpyranaldehyd **1 f**. Man erhitzt 160 g 2-Pentylacrolein 72 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 125 g **1 f** vom Sdp.<sub>1,5</sub> 123°.

c) Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone von **1 c**—**1 f**. Farblose bzw. hellgelbe Verbindungen (Tab. 2).

d) 2,5-Diäthyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-methandioldiacetat (**2 c**). 33.6 g **1 c**, 50 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 5 g wasserfr. NaOAc und 2 ml Pyridin geben nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abfiltrieren des NaOAc bei der Destillation<sup>1</sup> 13 g **2 c**, Sdp.<sub>10</sub> 152—154°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4577,  $d_4^{20}$  1.0823.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Ber. C 62.20, H 8.20. Gef. C 61.97, H 8.22.

<sup>8</sup> S. G. Powell und W. J. Wassermann, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1934 (1957).

<sup>9</sup> F. Piacenti und P. P. Neggiani, Atti soc. toscana sci. nat. Pisa, Mem. A **67**, 27 (1960).

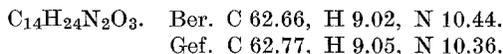
<sup>10</sup> M. J. Astle und J. A. Zaslowsky, Ind. Engng. Chem. **44**, 2867 (1952).

<sup>11</sup> F. V. Brutcher, Jr., und H. J. Cenci, Chem. & Ind. **1957**, 1625.

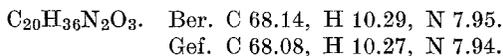
<sup>12</sup> M. Häusermann, Helv. chim. Acta **34**, 1482 (1951).

3. *N,N'*-[ (2.5-Diäthyl-3.4-dihydro-2H-pyran-2-yl)-methylen]bisacetamid (**3c**)

8.4 g **1c** und 11.8 g Acetamid werden 2.5 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt und nach dem Abkühlen mit Aceton angerieben, wobei **3c** ausfällt: Nadeln aus Aceton; Schmp. 234°. Sublimation ab 190°; Ausb. 1 g.

4. *N,N'*-[ (2.5-Dipentyl-3.4-dihydro-2H-pyran-2-yl)-methylen]bisacetamid (**3f**)

Man erhitzt 10.4 g **1f**, 4.8 g Acetamid, 3.3 g wasserfr. NaOAc und 0.4 ml Pyridin 3.5 Stdn. unter Rückfluß, entfernt Pyridin und H<sub>2</sub>O im Vak., verreibt den Rückstand mit Benzol und filtriert; der Niederschlag wird mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Stäbchen von **3f**, Schmp. 188°, Sublimation ab 165°, Ausb. 0.35 g.

5. 2.5-Dialkyl-3.4-dihydro-2H-pyran-2-methandioldiacetate (**2c—2f**), *N,N'*-[ (2.5-Dialkyl-3.4-dihydro-2H-pyran-2-yl)methylen]bisacetamide (**3c—3f**) und 1.4-Dialkyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2.2.1]heptane (**6c—6f**)

0.2 Mol Pyranaldehyd (**1c—1f**), 0.4 Mol (24 g) Acetamid und 0.2 Mol (16.4 g) wasserfr. NaOAc werden zunächst 45 Min. und nach Zugabe von 100 ml Ac<sub>2</sub>O und 4 ml Pyridin weitere 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man engt bei 3 Torr ein, trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reibt den Rückstand mit 30 ml Benzol durch, saugt die Kristalle ab und wäscht mit 30 ml Benzol.

Aus dem Filtrat werden die Diacetate **2c—2f** durch Vakuumdestillation erhalten (Tab. 1). Bei Fortsetzung der Destillation gehen nach **2d** neben

Tabelle 1

Pyranaldehyd bzw. Diacetat	Summen- formel *	Sdp., °C/Druck	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_4^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Ausb., % d. Th.
<b>1c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	83/10	1.4596	0.9678	98
<b>1d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	111/10	1.4590	0.9402	48**
<b>1e</b>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	100/1.5	1.4620	0.9269	90
<b>1f</b>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	123/1.5	1.4633	0.9157	74
<b>2c***</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	154/10	1.4577	1.0823	30
<b>2d</b>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	101/0.5	1.4559	1.0509	31
<b>2e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	127/0.5	1.4565†	1.0222	30
<b>2f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	130/0.5	1.4568††	0.9988††	32

\* Alle Summenformeln sind durch sehr gut mit den ber. übereinstimmende CH-Werte gesichert.

\*\* Die niedrige Ausbeute ist auf die vergleichsweise lange Reaktionszeit zurückzuführen, vgl. sub 2 a).

\*\*\* Identisch mit dem nach 2 d) erhaltenen **2c**.

† Bei 24° C.

†† Bei 25° C.

anderen Reaktionsprodukten auch das Oxabicycloheptan **6 d** sowie das Aminoal **3 d** (Sdp.<sub>2</sub> > 135°) über, nach **2 e**, **6 e** und **3 e** (Sdp.<sub>2</sub> > 155°) und nach **2 f** das Oxobicycloheptan **6 f** (Sdp.<sub>2,2</sub> > 163°); die Identifizierung erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie.

Die oben erhaltenen Kristalle werden 3mal mit je 150 ml heißem CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die Lösung im Vak. zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 150 ml heißem Aceton digeriert:

Dabei bleibt das Aminoal **3 c** ungelöst, aus der Mutterlauge von **3 c** kristallisiert nach dem Einengen das Oxabicycloheptan **6 c** aus.

Im Gegensatz hierzu lösen sich **3 d** und **6 d** bzw. **3 e** und **6 e** völlig im heißen Aceton. Die Trennung der aus wenig Aminoal (**3 d** bzw. **3 e**) und viel Oxabicycloheptan **6 d** bzw. **6 e** bestehenden Gemische erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester bzw. Aceton (Kontrolle durch DC, Laufmittel: Benzol—Äther—Methanol 80 : 20 : 15; Anfärbung mit Molybdätdiäthylphosphorsäure/Äthanol; *R<sub>f</sub>*-Werte von **3 d**: 0.2; **3 e**: 0.29; **6 d**: 0.46; **6 e**: 0.5).

Das Aminoal **3 f** konnte neben dem als Hauptprodukt anfallenden Oxabicycloheptan **6 f** nur mittels DC nachgewiesen werden, vgl. Tab. 2.

Bei Behandlung des Pyranaldehydes **1 a** mit Acetamid, NaOAc, Ac<sub>2</sub>O und Pyridin bildet sich ein schwarzes, harziges Öl. Versuche, daraus ein definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten, mißlingen. Ebensowenig gelang es, das Aminoal **3 a** zu **6 a** umzusetzen, vgl.<sup>1</sup>.

6. *1,1'-[(2,5-Dialkyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-yl)methylen]bis-(3-methyl)-harnstoffe 9 c—9 f*

0.02 Mol Pyranaldehyd **1 c** bzw. **1 d**, **1 e**, **1 f**, 0.04 Mol Methylharnstoff und 0.2 ml konz. HCl bzw. (bei **1 f**) 0.4 ml konz. HCl werden verrieben, kurz auf etwa 35° erwärmt und dann bei Zimmertemp. gerührt, wobei **9 c** nach 5 Min., **9 d** nach 30 Min., **9 e** nach einem Tag bzw. **9 f** nach 3 Tagen kristallin anfallen.

Kocht man die Reaktionsprodukte mit Äthanol—H<sub>2</sub>O (1 : 1) und etwas NaHCO<sub>3</sub> auf, so bleibt **9 c** ungelöst, während sich **9 d** sowie **9 e** in der Wärme lösen und beim Erkalten (stark verunreinigt) ausfallen. **9 f** wurde mit heißem Äthanol und NaHCO<sub>3</sub> digeriert, vom NaCl abfiltriert und aus dem Filtrat durch Eindampfen erhalten (Tab. 2).

7. *Umsetzung von 1 c, 1 d bzw. 1 f mit Methylharnstoff bzw. Benzylharnstoff in der Schmelze*

a) 15 Min. Erhitzen von 3.36 g Pyranaldehyd **1 c** und 3 g Methylharnstoff auf 110° und Umkristallisation aus Äthanol<sup>1</sup> gibt 2.5 g Bismethylureid **9 c**, Schmp. 221°.

b) Versuche, **9 d** bzw. **9 f** auf analoge Weise aus **1 d** bzw. **1 f** und Methylharnstoff darzustellen, scheiterten.

c) Erhitzt man 0.01 Mol **1 c** bzw. **1 f** mit 0.02 Mol Benzylharnstoff 30 Min. auf 160—170°, so erhält man nach Anreiben und Umkristallisieren aus Äthanol Stäbchen vom Schmp. 171°, die als Dibenzylharnstoff<sup>13</sup> identifiziert wurden.

<sup>13</sup> E. Letts, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 92 (1872).

Tabelle 2

Verbindung	Summenformel <sup>a</sup>	Ber.	N Gef.	Umkrist. aus:	Schmp., °C	Kristall-habitus	Ausb., % d. Th.
<b>1 c-Semicarbazon<sup>b</sup></b>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	18.65	18.69	Äthanol—H <sub>2</sub> O	117.5	Balken	
<b>1 d-Semicarbazon<sup>b</sup></b>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	16.59	16.48	Äthanol—H <sub>2</sub> O	127	Stäbchen	
<b>1 e-Semicarbazon<sup>b</sup></b>	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14.93	14.83	Äthanol—H <sub>2</sub> O	89	Stäbchen	
<b>1 f-Semicarbazon<sup>b</sup></b>	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13.59	13.52	Äthanol—H <sub>2</sub> O	86	Stäbchen	
<b>1 c-2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>c</sup></b>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	16.08	16.26	Äthanol	138	rhomb. Plättchen	
<b>1 d-2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>c</sup></b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	14.89	14.77	Äthanol	99.5	rhomb. Plättchen	
<b>3 c<sup>d</sup></b>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	Äthanol	234	Nadeln	3
<b>3 d</b>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.45	9.44	Essigester	201	Nadeln	1
<b>3 e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.63	8.61	Essigester	190	Nadeln	0.5
<b>3 f e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.95	7.94	Essigester	188	Nadeln	2.5
<b>6 c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub>	5.30	5.17	Essigester	196	Stäbchen	21
<b>6 d</b>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	4.71	4.82	Essigester	189	Stäbchen	16
<b>6 e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub>	4.30	4.54	Essigester	198	Nadeln <sup>f</sup>	18.5
<b>6 f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>4</sub>	3.96	4.22	Essigester	189	Nadeln <sup>f</sup>	19.5
<b>9 c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	18.78	18.84	Äthanol	221 <sup>g</sup>	Nadeln	12.5
<b>9 d</b>	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	17.16	17.28	Äthanol	192 <sup>h</sup>	Nadeln	10
<b>9 e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	15.81	15.93	Äthanol-Essigester	178	Nadeln	10
<b>9 f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	14.65	14.86	Essigester	185	Nadeln	20

<sup>a</sup> Alle Summenformeln sind durch genaue CH-Bestimmungen gestützt.

<sup>b</sup> Darstellung nach *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Band II, Stuttgart 1953, 450. **1 e** und **1 f** mußten mit dem Semicarbazidacetat 12 Stdn. auf 60° erwärmt werden; die Semicarbazone kristallisierten erst nach mehrtäg. Stehen bei —10° in geringer Menge aus.

<sup>c</sup> Darstellung in Äthanol und Schwefelsäure nach *Weygand-Häfeltag*, Org.-chem. Experimentierkunst, 3. Aufl., Leipzig (1964), 577. **1 e** bzw. **1 f** reagieren nach der genannten Vorschrift zu keinem definierten Produkt.

<sup>d</sup> Identisch mit dem sub 3) erhaltenen Produkt **3 c**.

<sup>e</sup> **3 f** wurde sub 5) nur chromatographisch festgestellt; die Werte beziehen sich auf die sub 4) erhaltene Verbindung **3 f**.

<sup>f</sup> Ab 170° wandeln sich die Nadeln in grobe Stäbchen um.

<sup>g</sup> Sublimation ab 212°.

<sup>h</sup> Sublimation ab 185°.

8. *1.4-Dipentyl-7-(3-methylureido)-6.8-dioxabicyclo[2.2.1]octan (13 f)*

2.5 g **1 f**, 1.5 g Methylharnstoff und 0.08 ml konz. HCl geben nach 2stdg. Stehen bei 50°, Auskochen mit wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Umkristallisieren des ungelösten Anteiles aus Essigester—Äthanol (10 : 1) bzw. Essigester 1 g Stäbchen, Schmp. 166°. Sodaalkalische KMnO<sub>4</sub>-Lösung bzw. Br<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> werden nicht entfärbt.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.24, H 10.50, N 8.58.  
Gef. C 66.32, H 10.49, N 8.43.