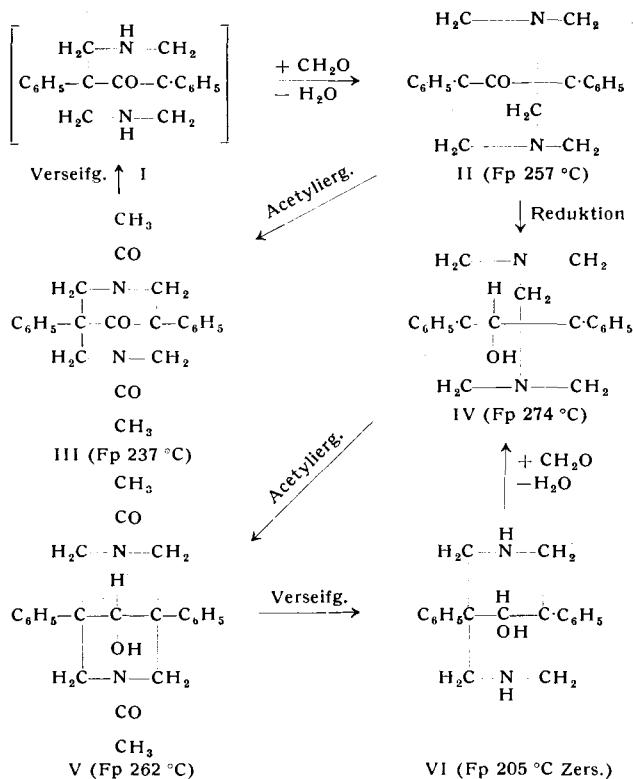


Zur Bildung des 1,3-Diaza-adamantan-Ringsystems durch Mannich-Kondensation

Von Prof. Dr. H. STETTER, Dipl.-Chem. J. SCHÄFER und Dipl.-Chem. K. DIEMINGER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München und dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zu-Yoong-Kyi und W. Wilson¹⁾ haben die Herstellung des 1,5-Diphenyl-bispidons-(9) (I) durch Mannich-Kondensation von Dibenzylketon mit Formaldehyd und Ammoniumacetat beschrieben. Die Entstehung dieses Bispidons in Gegenwart von freiem Formaldehyd erscheint merkwürdig, da Bispidin selbst mit Formaldehyd sehr glatt unter Bildung des 1,3-Diaza-adamantans reagiert²⁾. Die zum N,N'-Ditosyl-1,5-diphenyl-bispidon-(9) und N,N'-Diacyl-1,5-diphenyl-bispidon-(9) (III) führenden Umsetzungen von I mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Acetanhydrid können nicht als Beweis für die Bispidon-Struktur der Verbindung dienen, da 1,3-Diaza-adamantan unter den gleichen Bedingungen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid unter Eliminierung von Formaldehyd ebenfalls glatt N,N'-Ditosyl-bispidin ergibt³⁾.



Wir konnten nun beweisen, daß es sich bei der von Zu-Yoong-Kyi und W. Wilson erhaltenen Verbindung nicht um I, sondern um 1,5-Diphenyl-1,3-diaza-adamantanone-(9) (II) handelt. Für diese Struktur spricht: 1. Die Elementaranalyse. 2. Das Fehlen von aktivem Wasserstoff bei der Zerewitinoff-Bestimmung. 3. Das Fehlen der HN<-Absorption bei 3000–3400 $\mu\mu$ im IR. Gegen Struktur II schien zu sprechen, daß das durch Acetylierung von I erhaltenen III bei der Verseifung mit Salzsäure die ursprüngliche Verbindung zurückbildet. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei der Verseifung ein teilweiser Zerfall des primär gebildeten 1,5-Diphenyl-bispidons-(9) (I) unter Rückbildung von Formaldehyd eintritt, der dann mit I zum II abreagiert.

Die Befunde wurden durch die nähere Untersuchung der Reduktionsprodukte weiter gestützt. Durch Lithiumalanat-Reduktion von II wurde 9-Hydroxy-1,5-diphenyl-1,3-diaza-adamantan (IV) erhalten, eine Verbindung, die bereits von S. Chiavarelli, S. Settimi und H. Magalhaes Alves⁴⁾ erhalten und von ihnen als 9-Hydroxy-1,5-diphenyl-bispidin (VI) bezeichnet wurde. Die Zerewitinoff-Bestimmung von IV ergibt aber nur einen aktiven Wasserstoff. Im IR-Spektrum fehlt ebenfalls die HN<-Absorption. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid erhält man N,N'-Diacyl-1,5-diphenyl-bispidinol-(9) (V), das bei der Verseifung mit Salzsäure VI selbst ergibt. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt die HN<-Absorption. Durch Kondensation mit Formaldehyd erhält man IV zurück. Die Reduktion von II zu VI läßt sich auch fast quantitativ durch Erhitzen von II mit Alkalialkoholat in alkoholischer Lösung

auf 180 °C entsprechend einer Meerwein-Ponndorf-Reduktion erreichen. Wir werden über diese Arbeit an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 3. Dezember 1957 [Z 554]

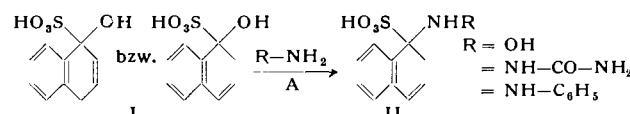
¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 1706. — ²⁾ H. Stetter u. H. Hennig, Chem. Ber. 88, 789 [1955]. — ³⁾ H. Stetter u. R. Merten, ebenda 90, 868 [1957]. — ⁴⁾ Gazz. chim. ital. 87, 109 [1957].

Zum Mechanismus der Bucherer-Reaktion

Von Prof. Dr. A. RIECHE und Dr. H. SEEBOTH

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Die Zwischenstufen der Bucherer-Reaktion¹⁾ werden bisher als Ketonhydrogensulfit-Additionsverbindungen I aufgefaßt.

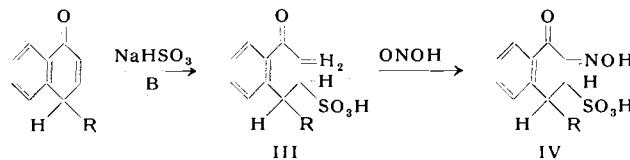


Von uns untersuchte Addukte von NaHSO₃ an Naphthole zeigen Abweichungen vom chemischen Verhalten der Ketonsulfit-Verbindungen. Sie werden z. B. durch Säuren selbst in der Wärme nicht gespalten. Ihre OH-Gruppe läßt sich nicht acylieren, und die Sulfo-Gruppe ist nicht austauschbar gegen $\text{C}\equiv\text{N}$. Versuche, das aromatische System durch Wasserabspaltung zurückzubilden, sind gescheitert, und die Hydrierung zu Tetralinen ist auch mit hochaktiven Katalysatoren nicht möglich.

Wir fanden ferner, daß Naphthol-hydrogensulfit-Produkte allgemein mit Keton-Reagentien, wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin, glatt unter Wasseraustritt reagieren. Analog den von Ufimzew²⁾ bereits dargestellten Phenylhydrazone nahmen wir zunächst Reaktionsverlauf A und somit Struktur II an.

Der Umsatz der Hydrogensulfit-Anlagerungsverbindung der 1-Oxynaphthalin-sulfosäure-(4) mit HNO₂ verläuft leicht unter Bildung eines Oxims, das durch Hydrierung in die Hydrogensulfit-Additionsverbindung der 2-Amino-1-oxy-naphthalinsulfosäure-(4) übergeht, womit gleichzeitig ein eindeutiger Beweis der Stellung der =NOH-Gruppe erbracht wird. Bemerkenswerterweise zeigt dieses Oxim mit Eisen(II)-Ionen die charakteristische grüne Faroreaktion von Nitrosophenolen, die als Tautomere der Monoxime von o-Diketonen aufzufassen sind.

Demnach ist Struktur I für die NaHSO₃-Addukte der Naphthole zweifelhaft. Die Reaktionen sprechen vielmehr für eine von Bogdanow³⁾ vorgeschlagene Formulierung als Tetralonsulfosäure III. Die Bildung der letzteren glauben wir allerdings nicht durch die übliche Anlagerung von NaHSO₃ an die C=C-Bindung α,β -ungeättigter Carbonyle, in diesem Fall an die Keto-Form der Naphthole nach B, erklären zu müssen, sondern auf Grund unserer Untersuchungen und vieler Hinweise muß die Anlagerung von NaHSO₃ direkt an das Naphthol als Primärorgang angesehen werden, während das Keton erst in zweiter Stufe gebildet wird. Für das angeführte Oxim gilt Formel IV (R = SO₃H).



Bogdanow⁴⁾ glaubt durch Darstellung eines Oxims und Semicarbazons der Hydrogensulfit-Verbindung des α -Naphthols dessen Struktur III (R = H) bewiesen zu haben, ohne Beweise gegen die Formulierung II zu bringen. Die IR-Spektren der von uns dargestellten Anlagerungsverbindungen von Naphtholen und NaHSO₃ zeigen wie α -Tetralon eine ausgeprägte Ketobande bei 1700 cm^{-1} . Die Spektren der Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin zeigen die für Phenylhydrazone, Semicarbazone bzw. Oxime charakteristischen C=N-Absorptionsbanden. Auf Grund dieser Ergebnisse ist die Konstitution von Naphtholhydrogensulfit-Additionsprodukten bis auf die eindeutige Stellung der Sulfo-Gruppe im Sinne von III als gesichert anzusehen.

Eingegangen am 29. November 1957 [Z 555]

¹⁾ Z. B. P. Karrer: Lehrb. d. organ. Chem., 12. Aufl., S. 426, Stuttgart 1954. — ²⁾ W. N. Ufimzew, J. allgem. Chem. USSR 16, 591 [1946]. — ³⁾ S. W. Bogdanow, ebenda 2, (64), 9 [1932]. — ⁴⁾ S. W. Bogdanow u. N. N. Karandaschewa, ebenda 26, 3365 [1956].