

260. Ferdinand Bohlmann und Norbert Ottawa: Zur Arbeit von H. Stetter und H. Hennig¹⁾ über die Synthese des 1.3-Diaza-adamantans

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 30. August 1955)

Die Darstellung des Bispidins (IV) nach Stetter und Hennig¹⁾ wird nachgearbeitet und gezeigt, daß unsere frühere Synthese²⁾ die richtige Base ergeben hatte. Eine weitere Darstellung der Base wird angegeben.

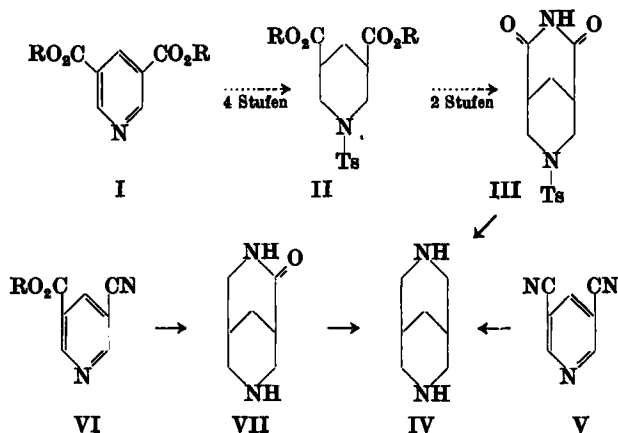
Vor kurzem haben H. Stetter und H. Hennig¹⁾ das 1.3-Diaza-adamantan über das auch von uns dargestellte Bispidin (IV)²⁾ synthetisiert. Die Autoren glauben an der Eindeutigkeit unserer Synthese zweifeln zu müssen, da das von ihnen erhaltene, ungereinigte Bispidin andere Eigenschaften zeigt als das von uns beschriebene: Unsere Base, die nach fraktionierter Destillation über das Dipikrat gereinigt wurde, stellt eine piperidinähnlich riechende destillierbare Flüssigkeit dar, während die von Stetter und Hennig erhaltene halbfeste Masse, die nicht destillierbar sein soll, nur als Ditosylat charakterisiert wurde; über Versuche, das von uns beschriebene Dipikrat oder Dipikrolonat zu erhalten, ist nichts angegeben. Wir sahen uns daher veranlaßt, die Arbeit von Stetter und Hennig nachzuarbeiten und so die entstehenden Verbindungen direkt vergleichen zu können. Um die Frage zu klären, ob bei der Druckhydrierung bei 150° die *trans*-Verbindung II entsteht, haben wir II sowohl über die Hydrierung mit Platin bei 20° als auch mit Raney-Nickel bei 150° dargestellt. Die erhaltenen Tosylate zeigten das gleiche Schmelzpunktsverhalten, so daß angenommen werden darf, daß in beiden Fällen das gleiche *cis-trans*-Gemisch entsteht. In der Endstufe erhielten wir, wie von den Autoren¹⁾ beschrieben, eine halbfeste Masse. Es gelingt jedoch leicht, hieraus die von uns beschriebenen Derivate zu erhalten, die keine Depression im Schmelzpunkt im Gemisch mit den früher erhaltenen zeigen. Wenn man die halbfeste Masse im Kugelrohr im Vakuum destilliert, geht zuerst ein Sublimat über, das auch die erwähnten Derivate gibt, und dann das flüssige von uns früher erhaltene Bispidin*). Zurück bleibt eine feste Masse, die keine Derivate gibt. Beide Synthesen geben demnach die gleiche Base; bei der Synthese von Stetter und Hennig wird lediglich durch das feste Nebenprodukt die Destillation erschwert. Wir haben schließlich auch aus dem früher dargestellten Bispidin das von den Autoren beschriebene Ditosylat und das Diaza-adamantan¹⁾ hergestellt; beide sind identisch mit nach Stetter und Hennig dargestellten Verbindungen. Zur Ausbeute ist zu sagen, daß wir in 3 Stufen eine 15-proz. und die Autoren¹⁾ in 7 Stufen nach ihren Angaben eine ca. 27-proz. Ausbeute an Bispidin erhalten. Wir glauben, daß damit der Einwand gegen die Eindeutigkeit unserer Synthese hinfällig ge-

¹⁾ Chem. Ber. 88, 789 [1955].

²⁾ F. Bohlmann, N. Ottawa u. R. Keller, Liebigs Ann. Chem. 587, 162 [1954].

*) Anm. b. d. Korr.: Das reine Bispidin ist kristallin, zieht aber sehr begierig Wasser an und destilliert dann als flüssiges Hydrat.

worden ist, zumal inzwischen von F. Galinovsky und H. Langer³⁾ ebenfalls Bispidin mit den von uns angegebenen Eigenschaften erhalten worden ist. Wir haben das Bispidin auch noch auf einem weiteren Weg durch Hydrierung des Esternitrils VI und anschließende Reduktion mit Lithiumalanat dargestellt.

Tafel. Schmelzpunkte der Derivate verschiedener Bispidinproben^{*)}

	Dipikrat Zersp.	Dipikrolonat Zersp.	Ditosylat	Diaza- adamantan
Bispidin aus V ^{*)}	227°	279°	240°	262°
nach H. Stetter ¹⁾	227°	278°	239–241°	260–262°
nach F. Galinovsky ³⁾ .	227°**)	—	—	264–265°
aus VI	227°	278°	241°	—

^{*)} Von allen Derivaten wurden Misch-Schmp.-Bestimmungen gemacht, in keinem Fall konnte eine Schmp.-Depression beobachtet werden.

^{**)} Im Vakuumröhrchen 237° (korr.).

Beschreibung der Versuche

α -Bispidon (VII): 5 g Esternitril VI²⁾ wurden in 200 ccm Dioxan mit 4 g Raney-Nickel bei 170 at bei 90–110° hydriert. Das Hydrierungsprodukt destillierte man i. Vak.; Sdp._{0.001} 150° (Badtemp., Kugelrohr), Ausb. 2.8 g. Im IR-Spektrum Lactambande bei 1630 cm⁻¹.

Bispidin (IV): 2.5 g Bispidon (VII) wurden mit 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 ccm Tetrahydrofuran durch 7stdg. Erwärmen reduziert. Man zersetzte mit Wasser, extrahierte die Hydroxyde mit Methanol und destillierte nach Verdampfen des Lösungsmittels im Kugelrohr. Sdp._{0.02} 70–80°, Ausb. 0.7 g. Es wurden Dipikrat, Dipikrolonat und Ditosylat dargestellt; in keinem Fall konnte eine Depression der Schmp. beim Mischen mit auf den anderen Wegen erhaltenen beobachtet werden. Außerdem wurde noch das sehr gut kristallisierende Monopikrat dargestellt. Derbe, gelb-orange Kristalle aus Methanol, Zersp. 265°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (355.3) Ber. C 43.94 H 4.82 Gef. C 43.97 H 4.92

³⁾ Mh. Chem. 86, 449 [1955].