

O jednostavnoj sintezi 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana

RATIVOJ SEIWERTH

U prijašnjoj radnji¹⁾ pokazao sam, da α -supstituirani tetrahidrofuranski karbinoli predstavljaju pogodan ishodni materijal za pripravu nekih bicikličkih amina, s dušikom na mjestu razgranjenja.

U ovoj radnji izvedena je sinteza 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana, koji je do sada pripravljen na razne načine. Clemo i Ramage²⁾ dobili su ga redukcijom 1-keto-norlupinana po Clemmensenu i nazvali ga norlupinan B za razliku od norlupinana, kojeg su dobili iz istog ishodnog materijala redukcijom po Wolff-Kishneru, misleći da se ovdje radi o cis-trans izomeriji, slično kao kod dekalina. Kasnije su V. Prelog i R. Seiwerth³⁾ izveli jednoznačnu sintezu 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana dvostrukim intramolekularnim alkiliranjem 1,9-dibrom-4-amino-nonan-hidrobromida. Svojstva tako priređenog bicikličkog amina i tališta njegovih derivata potpuno su se slagali s vrijednostima, koje su naveli engleski autori za norlupinan B i time dokazali, da ne postoje stereoizomerni norlupinani, nego da se redukcijom 1-keto-norlupinana po Clemmensenu sistem dvaju šesteročlanih prstena pregradio u sistem s jednim peteročlanim i jednim sedmeročlanim prstenom. Nekoliko godina kasnije su N. J. Leonard i suradnici izveli nekoliko sinteza 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana; najprije nešto modificiranom općenitom metodom⁴⁾, koju su V. Prelog i suradnici⁵⁾ upotrebljavali za pripravu 1-aza-biciklo spojeva, nakon toga redukcijom 6-keto-1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana po Wolff-Kishneru⁶⁾, a u posljednje vrijeme reduktivnom ciklizacijom dietilnog estera δ -oksiiminoaceleinske kiseline⁷⁾.

Kao polazni materijal za ovdje izvedenu jednostavnu sintezu 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekana upotrebljen je 5-(trahidro-2-furil)-pentanol (I), koji je djelovanjem dimljive bromovodične kiseline preveden u još nepoznati 1,4,9-tribrom-nonan (II). Taj je dao s metilalkoholnim amonijakom kod 130—140° 1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekan (III) u 28^o/_o-tnom iskorištenju. Talište pikrata dobivene baze podudara se s onim vrijednostima označenim u literaturi, a i smjesa s pikratom, koji su dobili V. Prelog i R. Seiwerth³⁾, nije dala sniženje tališta.

¹⁾ Nova sinteza pirolicidina, Arhiv za kem., 23 (1951) 77.

²⁾ Clemo i Ramage, Journ. Chem. Soc. London, 1931, 437.

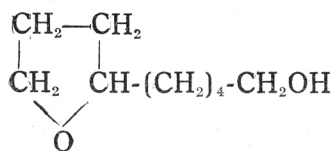
³⁾ V. Prelog i R. Seiwerth, Ber., 72 (1939) 1638.

⁴⁾ N. J. Leonard i W. C. Wildman, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 3089.

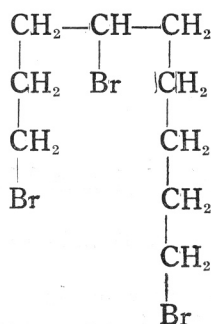
⁵⁾ V. Prelog, E. Cerkovnikov i G. Ustricev, Ann., 535 (1938) 37.

⁶⁾ N. J. Leonard i W. C. Wildman, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 3100.

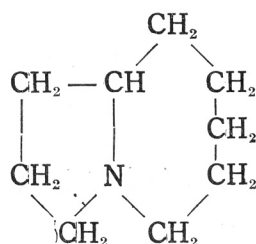
⁷⁾ N. J. Leonard i W. E. Goode, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 5404.



I



II



III

EKSPERIMENTALNI DIO

1,4,9 - tribrom-nonan (II). 6 g 5-(tetrahidro-2-furil)-pentanola grijalo se s 70 ccm 69% -tne bromovodične kiseline 6 sati u zatvorenoj staklenoj cijevi kod 100°. Gusti smeđe obojeni uljasti sloj otopljen je u benzenu i benzenska otopina nakon pranja s vodom, otopinom sode i vodom, sušena nad kalcijevim kloridom. Iz benzenske otopine dobiveno je nakon destilacije u vakuumu 13,15 g bezbojnog ulja s vrelištem 120—121° kod 0,1 mm. Iskorištenje 94% teorije.

109,2 mg tvari: 169,2 mg AgBr
 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}_3$ (364,97) Rač. Br 71,73%
 Nađ. Br 72,00%

1-aza-biciklo-[5,3,0]-dekan (III). 11,7 g tribromida grijalo se s 180 ccm metilalkoholnog amonijaka 5 sati kod 130—140°. Hlapive baze predestilirane s vodenom parom obrađene su, kako je prije opisano¹⁾, s benzensulfokloridom. Hlapiva tercijska baza, predestilirana vodenom parom, potrošila je 17,96 ccm n/2 solne kiseline što je 28% teorije. Otopina hidroklorida isparena je u vakuumu, a iz zaostalog kristaliničnog higroskopskog hidroklorida oslobođena je baza koncentriranom otopinom kalijeve lužine i izmučkana s eterom. Eterska otopina sušena je nad krutim natrijevim hidroksidom i metalnim natrijem. Destilacijom u vakuumu dobiveno je 1,1 g bezbojne baze, s vrelištem kod 79—80° i 17 mm Hg.

Pikrat kristalizira iz etilnog alkohola u obliku dugih žutih ploča s talištem kod 214,8—215° (kor.). Za analizu je sušen 2 sata u visokom vakuumu nad fosfornim pentoksidom kod 100°.

4,590 mg tvari: 0,620 ccm N₂ (21°, 755 mm)
 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$ (368,16) Rač. N 15,22%
 Nađ. N 15,28%

Mikroanalizu pikrata izveo je u Kemijskom institutu Prirodoslovno-matematskog fakulteta u Zagrebu prof. L. Filipović, kojemu se zahvaljujem na susretljivosti.

LABORATORIJ ZA ORGANSKU SINTEZU
 INSTITUT ZA INDUSTRIJSKA ISTRAŽIVANJA
 ZAGREB

Primljeno 21. veljače 1952.

ZUSAMMENFASSUNG

Über eine einfache Synthese des 1-Aza-bicyclo-[5,3,0]-dekans

RATIVOJ SEIWERTH

Es wurde eine einfache Synthese des 1-Aza-bicyclo-[5, 3, 0]-dekans durchgeführt. Aus 6 g 5-(Tetrahydro-2-furyl)-pentanol (I) mit 70 ccm 69-proc. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, wurde das bisher unbekannte 1, 4, 9-Tribromnonan (II) erhalten (94 Proc. d. Th., Siedep. 120—121° bei 0,1 mm Hg). Dieses gab mit methylalkoholischem Ammoniak bei 130—140° 28 Proc. der theoretisch möglichen Menge 1-Aza-bicyclo-[5,3,0]-dekan (III). Das Pikrat schmilzt bei 214,8—215° und ist mit dem von V. Prelog und R. Seiwert³⁾ erhaltenem identisch.

LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE SYNTHESE
INSTITUT FÜR INDUSTRIELLE FORSCHUNGEN
ZAGREB (KROATIEN)

Eingegangen am 21. Februar 1952.