

## Umsetzung von Camphen mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid

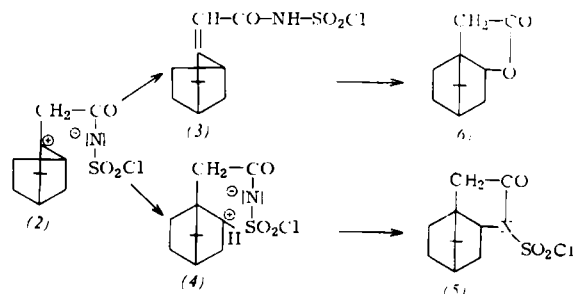
Von Dr. habil. R. Graf und Dr. H. Biener

Farbwerke Hoechst AG. vormalis Meister Lucius & Brüning  
Frankfurt/M.-Höchst

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h.c. Dr. rer. nat. h.c.  
Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Camphen in Äther oder flüssigem  $\text{SO}_2$  mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (1) ergibt ein Gemisch zweier isomerer kristalliner Verbindungen  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NSCl}$  (Ausbeute 70 %), deren Konstitution aufgeklärt wurde. Das hypothetische Primäraddukt (2) [1] stabilisiert sich einerseits nach Wanderung eines Protons der  $\text{CH}_2$ -Gruppe an den Stickstoff unter Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureamid-N-sulfochlorids (3), andererseits durch Wagner-Meerwein-Umlagerung über (4) zu einem  $\gamma$ -Lactam-N-sulfochlorid (5).

(3), aus dem Rohgemisch als schwerer lösliche Komponente isolierbar, bildet verwachsene Prismen vom Fp = 137 °C (Zers.). Bei langem Kochen mit Methanol entsteht aus (3) nahezu quantitativ Camphen- $\omega$ -carbonsäuremethylester,  $\text{Kp}_{0,2} = 70\text{--}72^\circ\text{C}$ , terpenartig riechendes Öl. Die daraus durch Verseifen mit KOH in Methanol erhaltene freie Carbonsäure vom Fp = 126–127 °C (nach [2] 124–125 °C) wurde über das Säurechlorid in das Amid vom Fp = 195 °C (nach [2] 192 °C) übergeführt. (3) liefert nach Verseifen (NaOH) beim Erhitzen mit Salzsäure (6),  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Fp um 200 °C,



sehr leicht sublimierend, campherartig, isotrop. (6) ist nach Reaktionen und Kernresonanzspektrum als  $\gamma$ -Lacton aufzufassen, entstanden über eine  $\beta$ -Oxycarbonsäure durch Wagner-Meerwein-Umlagerung.

(5), farblose Nadeln vom Fp = 126 °C, ist aus Methanol auch bei langem Kochen unverändert kristallisierbar und so von (3) leicht abzutrennen. Mit Cyclohexylamin wird ein Bisamin-Derivat  $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ , aus Methanol farblose Nadeln vom Fp = 224 °C, erhalten. Bei der Redox-Hydrolyse [1] von (5) in Methanol/Wasser entsteht nahezu quantitativ ein  $\gamma$ -Lactam  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$  (7), aus heißem Wasser umkristallisierbar, leicht verwitternde, kristallwasserhaltige Blättchen vom Fp = 190 °C (isotrop). Es ist erst durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure zum Hydrochlorid einer Aminosäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (Fp = 210–220 °C, Zers.) hydrolysierbar, deren Äthylester mit Na-Äthylat beim Erhitzen (7) zurückbildet. Das durch Hydrolyse des Umsetzungsproduktes von (7) mit (1) erhaltene N-Carbamyl-lactam (feine Nadeln aus Methanol, Fp = 185 °C, anisotrop) läßt sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht in ein Dihydro-uracil-Derivat umlagern, wodurch u.a. die alternative Struktur eines  $\beta$ -Lactams ausgeschlossen ist. Auch die Kernresonanzspektren von (5) und (7) sprechen eindeutig zugunsten der Fünfringstruktur.

Eingegangen am 4. Juni 1963 [Z 521]

[1] R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).

[2] M. G. Langlois, Ann. Chimie (9) 12, 193 (1919).

## Versuche mit Chloramin T in der Toluolsulfonylharnstoff-Reihe

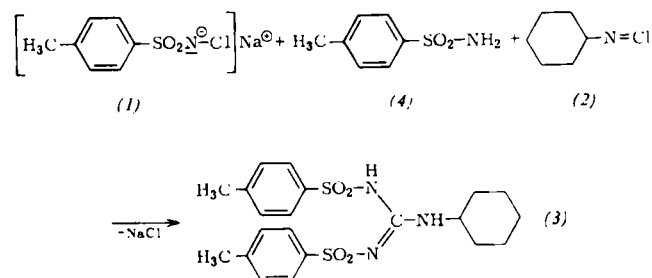
### Umsetzungen von Chloramin T mit Alkylisonitrilen

Von Dr. W. Aumüller

Farbwerke Hoechst AG., vormalis Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/Main

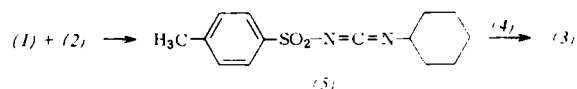
Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h.c. Dr. rer. nat. h.c.  
Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Mischt man Chloramin T (1) mit einem Isonitril, z. B. Cyclohexylisocyanid (2), und erwärmt das Gemisch in Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$  auf dem Dampfbad, so verpufft es nach kurzer Zeit. Als bemerkenswertes Produkt entsteht 1.2-Bis-(toluolsulfonyl)-3-cyclohexylguanidin (3). In wäßrigem Aceton als Lösungsmittel erhielten wir aus äquivalenten Mengen Chloramin T, p-Toluolsulfonamid (4) und Cyclohexylisocyanid in 61-proz. Ausbeute (3), (Fp 122–124 °C).



Dieser Reaktionsablauf ließ sich nach Nef's Versuchen mit Alkylisonitrilen nicht erwarten [1]. Man kann ihn so erklären, daß zunächst äquivalente Mengen Chloramin T und Cyclohexylisocyanid zu (5) reagieren, das dann ein Mol p-Toluolsulfonamid anlagert.

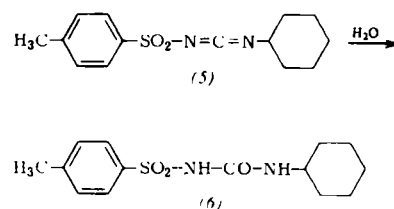
Die Reaktionsfreudigkeit des N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-alkylcarbodiimids [2] wird verständlich, wenn man Vergleiche zu den Isocyanaten zieht: Toluolsulfonylisocyanat ist wesentlich reaktionsfreudiger als beispielsweise Cyclohexylisocyanat.



Es gelang zwar, aus N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-cyclohexylchlorameisensäureamidin durch Erhitzen im Vakuum HCl abzuspalten, das dabei primär entstehende (5) ließ sich aber nicht isolieren, da es sofort polymerisierte.

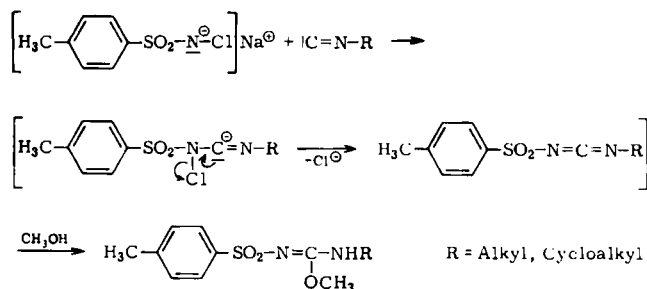
Es lag nahe zu versuchen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Umsetzung äquivalenter Mengen Chloramin T mit Alkylisonitrilen so zu leiten, daß das als Zwischenprodukt anzunehmende N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-alkylcarbodiimid nicht mit dem offenbar als Nebenprodukt anfallenden Toluolsulfonamid reagiert.

In starker Verdünnung gelang in wäßrigem Aceton eine – wenn auch nur teilweise – Anlagerung von Wasser an (5). Die Ausbeuten an (6) waren jedoch sehr gering und konnten trotz Variation der Versuchsbedingungen nicht erhöht werden.



Die Umsetzung von Chloramin T mit Isonitrilen läßt sich glatt und übersichtlich leiten, wenn man in Methanol oder Äthanol arbeitet. Der Alkohol lagert sich bevorzugt an das vermutete Zwischenprodukt an. Unter Abspaltung von NaCl erhält man bei Verwendung von Cycloalkylisonitrilen bis zu 65 % N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-cyclo-alkylisoharnstoff-äther, die sich durch Hydrolyse annähernd quantitativ in N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-cycloalkylharnstoffe überführen lassen. Aliphatische Isonitrile geben geringere Ausbeuten an Isoharnstoff-äthern.

Wir stellen zur Bildung der N-(p-Toluolsulfonyl)-isoharnstoff-äther folgenden Reaktionsverlauf zur Diskussion:



Eingegangen am 4. Juni 1963 [Z 549]

[1] I. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892); 280, 291 (1894).

[2] Unseres Wissens ist ein Vertreter dieser Körperklasse noch nicht isoliert worden.

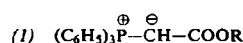
## Säurekatalyse einer Wittig-Reaktion

Von Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt, S. Eichler und  
cand. chem. P. Panse

Institut für Organische Chemie der Universität München

Zwei kinetische Untersuchungen der Reaktion von Triphenylphosphin-alkoxycarbonylmethylenen (1) mit substituierten Benzaldehyden [1,2] veranlassen uns, über eigene Ergebnisse zu berichten.

Bei der UV-spektroskopischen Reaktionsgeschwindigkeits-Messung der Umsetzung von (1), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, [3] mit Benzaldehyd in Benzol war die 2. Ordnung bis 60–80 % Umsatz



erfüllt, aber erst Extremreinigung des Aldehyds und Arbeiten unter nachgereinigtem Lampenstickstoff gab reproduzierbare Werte der RG-Konstanten ( $k_2 = 2,6 \times 10^{-3}$  l/Mol sec bei 20°C). Spuren Benzoesäure beschleunigen die Reaktion erheblich. Diese allgemeine Säurekatalyse ermöglichte auch die Umsetzung von (1), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit Ketonen, die sonst nicht [4] oder nur unter extremen Bedingungen gelingt [5]. Tabelle 1 gibt Beispiele an. Sämtliche substituierten Acrylester wurden auch präparativ dargestellt. Unsymmetrische Ketone lieferten

Tab. 1. Ausbeuten an β,β-Dialkyl-acrylestern aus 1,3 Mol/l (1), R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und 6,3 Mol/l Keton in Benzol ohne und mit 0,27 Mol/l Benzoesäure

Keton	Zeit [a] [h]	Ausb. [%]	
		ohne Säure	mit Säure
Aceton	7	6	80
Methyl-äthyl-keton	22	5	89
Methyl-n-propyl-keton	25	12	83
Cyclopentanon	21	9	66
Cyclohexanon	4	95	95
Diäthylketon	22	2	26

[a] Zu den angegebenen Zeiten war laut gaschromatographischer Analyse die maximale Ausbeute erreicht.

cis- und trans-Ester, deren Mengen-Verhältnis von der Säurekatalyse weitgehend unabhängig war. Nur cyclische Ketone und Methylketone geben hohe Ausbeuten, wofür ein sterischer Effekt verantwortlich sein dürfte.

Bei der Umsetzung von (1), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit Aceton war die katalytische Aktivität von p-Nitro- und p-Methoxybenzoesäure sowie von Essigsäure und Trichloressigsäure geringer als die von Benzoesäure.

Protonierung der Carbonylgruppe scheint die einfachste Deutung der Säurekatalyse zu sein. Eine verwandte Säurekatalyse haben Wittig und Haag [3] bei der Öffnung von Epoxydringen mit Triphenylphosphin festgestellt.

Eingegangen am 18. Juli 1963

[Z 546]

[1] A. J. Speziale u. D. E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 1888 (1963).

[2] S. Fliszár u. R. F. Hudson, Helv. chim. Acta, im Druck; R. F. Hudson, persönliche Mitteilung.

[3] G. Wittig u. R. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955); O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957).

[4] S. Trippett u. M. D. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266; Chem. and Ind. 1961, 990; S. Sagasawa u. H. Matsuo, Chem. and Pharm. Bull. (Japan) 8, 819 (1960); Chem. Abstr. 55, 20901a (1961).

[5] G. Fodor u. I. Tömösközi, Tetrahedron Letters (London) 1961, 579; H. T. Openshaw u. N. Whittaker, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 454.

## Neue stereospezifische Katalysatoren für die Butadien-Polymerisation

Von S. Otsuka und M. Kawakami

Research Laboratory of Japan Synthetic Rubber Co.,  
Yokkaichi, Japan

Wir fanden neue stereospezifische Katalysatoren für die Butadienpolymerisation, die keine metallorganischen Verbindungen von Metallen der 1. bis 3. Gruppe benötigen. Durch ein Katalysatormischung von Molybdän(V)-chlorid und Kobaltcarbonyl wird Butadien zu einem völlig amorphen Polymeren polymerisiert, dessen 1,2-Anteil (bestimmt durch IR-Analyse nach Morero [1]), ohne Fraktionierung 99 % erreicht. Alle Arbeiten führten wir unter Stickstoff aus. Bei einem typischen Ansatz wurde zu einer MoCl<sub>5</sub>-Suspension (0,5 mMol) in Benzol eine Lösung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0,25 mMol, 0,5 mAtom Co) gegeben. Die entstehende Benzolsuspension, die einen schwarzen Niederschlag enthielt, wurde 1 h auf 50°C erwärmt. Dabei wurden etwa 19 Mol-% CO entwickelt. Mit dieser gealterten Katalysatorsuspension wurde Butadien 18 h bei 40°C polymerisiert (Ausbeute 60%). Die spezifische Viscosität [η] des Polymeren lag in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei 2 bis 3. Das Polymer mit [η] > 2 ist ein gummiartiger Stoff, löslich in Aceton, Äther und sehr löslich in Benzol. Die benzolische Lösung ist hochviscos.

Die Röntgenbeugungsaufnahme des Polymeren zeigte keinerlei Anzeichen von Kristallinität. Die katalytische Hydrierung des Polymeren [η = 2,5] mit Pd-CaCO<sub>3</sub> [2] in Benzol bei Raumtemperatur führte nur zur Aufnahme von 65 % d.Th. an Wasserstoff. 85 % der Vinylgruppen reagierten bei der Bestimmung der Doppelbindungen mit Hilfe der Jodchlor-Addition [3]. Mit MoCl<sub>5</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> erhielten wir völlig unerwartet mehr als 85 % 1,4-cis-Polybutadien.

Eingegangen am 15. Juli 1963

[Z 550]

[1] D. Morero, S. Santambrogio, L. Porri u. F. Clampelli, Chim. e Ind. 41, 756 (1959).

[2] A. I. Yakubchik u. G. N. Gromova, Rubber Chem. Technol. 31, 156 (1958).

[3] T. S. Lee, I. M. Koltoff u. M. A. Mairs, J. Polymer Sci. 3, 66 (1948).