

## Umsetzung von Camphen mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid

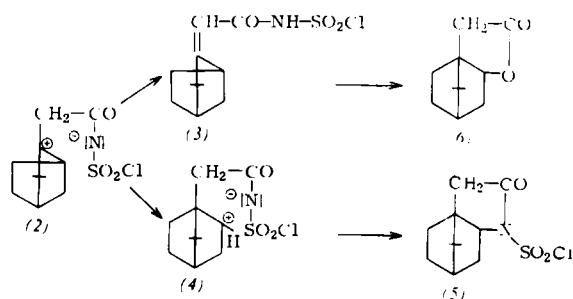
Von Dr. habil. R. Graf und Dr. H. Biener

Farbwerke Hoechst AG. vormals 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 SO<sub>2</sub> mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (1) ergibt ein Gemisch zweier isomerer kristalliner Verbindungen C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NSCl (Ausbeute 70 %), deren Konstitution aufgeklärt wurde. Das hypothetische Primärraddukt (2) [1] stabilisiert sich einerseits nach Wanderung eines Protons der CH<sub>2</sub>-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- $\omega$ -carbonsäremethylester, K<sub>p0,2</sub> = 70–72 °C, terpenartig riechendes Öl. Die daraus durch Verseifen mit KOH in Methanol erhältliche 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), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, 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 Bis-amin-Derivat C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Methanol farblose Nadeln vom Fp = 224 °C, erhalten. Bei der Redox-Hydrolyse [1] von (5) in Methanol/Wasser entsteht nahezu quantitativ ein  $\gamma$ -LactamC<sub>11</sub>H<sub>17</sub>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 C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>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) erhältliche 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

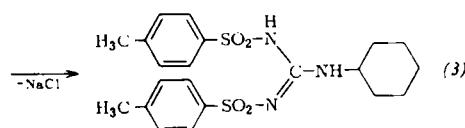
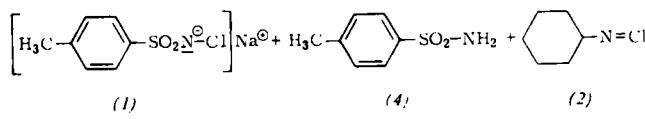
### Umsetzungen von Chloramin T mit Alkylisonitrilen

Von Dr. W. Aumüller

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

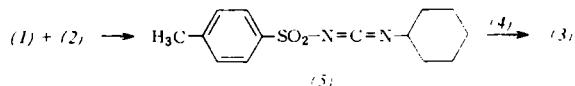
Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Dr. rer. nat. h. c.  
Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Mischt man Chloramin T (1) mit einem Isonitril, z. B. Cyclohexylisocyanid (2), und erwärmt das Gemisch in Gegenwart von CaCO<sub>3</sub> 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 Nefs 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.

