

säure-nitril-Konzentration für die Messungen bei 82° betrug $3.285 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, für die Messungen bei 72° $c = 1.642 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Zum Nachweis der Cyanisopropyl-Radikale diente die gleiche Lösung wie beim Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils beschrieben. Als Maß für den Zerfall wurde die Extinktion bei 6200 Å genommen und die Rechnung unter Zugrundelegen des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10200$ des Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin-perchlorats durchgeführt.

Darstellung von Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin-perchlorat: 500 mg Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin werden in 30 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine frisch bereitete Lösung von Chlortetroxyd, dargestellt aus 500 mg Silberperchlorat und 280 mg Jod in 100 ccm Äther. Die Lösung färbt sich momentan blau. Beim Abkühlen auf -78° scheidet sich das Perchlorat in unreiner Form aus. Zum Umkristallisieren wird es in 20 ccm absol. Äthanol aufgenommen, vom Rückstand abfiltriert und mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Durch langsames Abkühlen erhält man das Perchlorat in tiefblau-schwarzen Nadeln, die sich beim Erwärmen über 80° zersetzen.

$[C_{14}H_{24}N_2]ClO_4$ (319.9) Ber. C 52.57 H 7.58 N 8.76 Gef. C 52.36 H 7.36 N 8.50

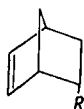
242. Siegfried Beckmann und Roland Schaber: Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, V. Mitteil.¹⁾: Die Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5)

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim]

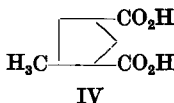
(Eingegangen am 5. August 1955)

Bei der Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) mit Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure entsteht ein Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgerüst, 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5 oder 6), sowie 2 Alkohole, die beide durch 2.6-Verschiebung mit anschließender Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildet werden, *iso*-1-Methyl-norborneol und *iso*-7-Methyl-norborneol (Isoaposenenol).

Das 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I) ist von N. D. Zelinsky, B. A. Kazansky und A. F. Plate²⁾ durch Reduktion des Dien-Addukts (II) von Cyclopentadien und Acrolein über das Hydrazon erhalten worden. I läßt sich einfacher und in besserer Ausbeute herstellen durch Behandlung des Addukts (III) von Cyclopentadien und Allylbromid³⁾ mit Zinkstaub und wäßrigem Alkohol. Die konfigurative Identität der auf verschiedenem Wege hergestellten Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus dem Vergleich ihrer gut kristallisierenden Nitrosochloride. Nach früheren Erfahrungen ist anzunehmen, daß die Methylgruppe des Kohlenwasserstoffs I, ebenso wie die Aldehydgruppe in II und die B.ommethylgruppe im Bromid III, im Einklang mit den Orientierungsregeln der Dien-Synthese in *endo*-Stellung stehen.



I: R = CH₃
II: R = CHO
III: R = CH₂Br

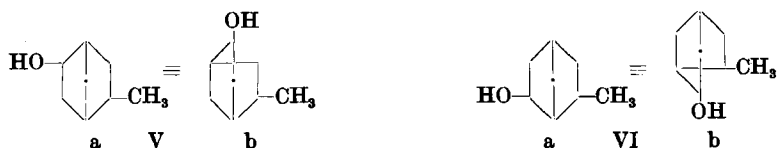


¹⁾ IV. Mitteil.: S. Beckmann u. R. Schaber, Liebigs Ann. Chem. 585, 154 [1954].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1415 [1933].

³⁾ K. Alder u. E. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1949 [1938].

Das bei der Hydratisierung von I durch Ameisensäure und anschließende Verseifung erhaltene Alkoholgemisch wurde mit Phthalsäure verestert. Durch fraktionierte Kristallisation der Phthalestersäuren ließ sich als Hauptprodukt das saure Phthalat eines bisher unbekannten Alkohols herausarbeiten. Der freie Alkohol gab beim oxydativen Abbau mit Salpetersäure eine Dicarbonsäure mit gleicher Kohlenstoffzahl, die sich als identisch erwies mit der bei der Oxydation des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) (I) erhaltenen 4-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (IV). Demnach liegt dem neuen Alkohol das Kohlenstoffgerüst des Kohlenwasserstoffs I zu Grunde. Für die Stellung der Oxygruppe bleiben zwei Möglichkeiten offen; dem Alkohol kommt demnach die Struktur eines 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(5 oder 6) zu. Er ist aus dem Kohlenwasserstoff I entweder ohne Umlagerung oder aber durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung entstanden, die in diesem Falle zu einem Alkohol gleicher Struktur führen muß (Va = Vb oder VIa = VIb). Nach früheren Erfahrungen ist es sehr wahrscheinlich, daß hier eine „unsichtbare“ Umlagerung eintritt; der Beweis dafür ließe sich durch Einbau von markierten Kohlenstoffatomen führen.



Aus den Mutterlaugen des sauren Phthalats des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(5 oder 6) wurde in wesentlich geringerer Menge ein zweites, höher schmelzendes Phthalat isoliert, das als das saure Phthalat des *iso*-1-Methyl-norborneols⁴⁾ (IX) identifiziert werden konnte. In noch geringerer Menge wurde schließlich ein Phthalat erhalten, das sich nach Eigenschaften und Misch-Schmelzpunkt als Phthalat des Isoaposantenols (7-Methyl-norborneols)⁵⁾ (XII) erwies.

Die Entstehung dieser beiden Alkohole läßt sich nur durch eine sog. 2.6-Verschiebung und anschließende Wagner-Meerwein-Umlagerung erklären. Das aus dem Kohlenwasserstoff I durch Addition eines Protons entstehende Kation VII geht unter 2.6-Verschiebung in VIII über, das sich, wie kürzlich gezeigt werden konnte⁶⁾, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit größter Leichtigkeit in das dem *iso*-1-Methyl-norborneol (IX) zugehörige Kation umlagert.

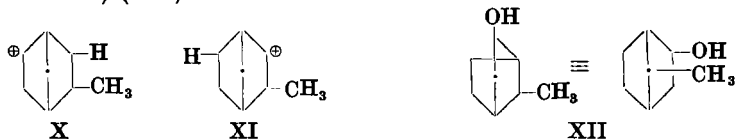


⁴⁾ S. Beckmann u. R. Schaber, Liebigs Ann. Chem. **585**, 158 [1954].

⁵⁾ G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **523**, 81 [1936].

⁶⁾ S. Beckmann, R. Schaber u. R. Bamberger, Chem. Ber. **87**, 997 [1954].

In analoger Weise geht das Kation X unter 2.6-Verschiebung in XI und dieses durch Wagner-Meerwein-Umlagerung in das Isoaposantenol (XII) über. Der Übergang $XI \rightarrow XII$ ist ebenfalls bekannt, wenn auch aus einer andersartigen Reaktion: aus dem 3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptylamin-(2) entsteht bei der Behandlung mit Salpetriger Säure unter Austritt von Stickstoff Isoaposantenol⁵⁾ (XII).



Eine quantitative Trennung des ziemlich schlecht kristallisierenden Phthalatgemisches war nicht durchführbar; es ist daher durchaus möglich, daß darin noch ein weiteres Phthalat enthalten ist, dessen Abtrennung aus den schmierigen Mutterlaugen nicht gelang. Das Auftreten der beiden Umlagerungsprodukte IX und XII weist darauf hin, daß die Anlagerung der Säure an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs I in beiden theoretisch möglichen Richtungen vor sich geht, so daß die beiden Alkohole mit unverändertem Kohlenstoffgerüst V und VI unter den Reaktionsprodukten zu erwarten wären.

Das primäre Eintreten einer 2.6-Verschiebung bei der Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) (I) steht im Einklang mit früheren Befunden¹⁾, nach denen 2.6-Verschiebung bei der Hydratisierung solcher endocyclisch ungesättigter Bicyclo-[1.2.2]-heptene eintritt, bei denen die Doppelbindung zwischen unsubstituierten Kohlenstoffatomen liegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I): 112 g 2.5-Endomethylen- Δ^3 -tetrahydro-benzylbromid³⁾ (III) werden mit 300 g 80-proz. Äthanol und 100 g Zinkstaub 3 Tage auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Dann wird Wasserdampf durchgeleitet, das Destillat ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wird der Rückstand mehrmals über Natrium destilliert. Sdp. 115–116°; Ausb. 65% d. Theorie.

Ein Addukt des Kohlenwasserstoffs mit Phenylazid bildet sich bereits einige Stunden nach dem Zusammengeben der Komponenten. Aus Essigester große Prismen. Schmp. 135°. – Da sich die Substanz beim Aufbewahren zersetzt, wurde keine Analyse ausgeführt.

Nitrosochlorid: 1 g des Kohlenwasserstoffs wird mit 1.75 g Amylnitrit und unter Eiskühlung mit 1 cm konz. Salzsäure versetzt. Nach 15 Min. werden die Kristalle abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Farblose glänzende Blättchen. Schmp. 167°.

$C_8H_{11}ONCl$ (173.6) Ber. Cl 20.42 Gef. Cl 20.47

Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5): 34 g Kohlenwasserstoff I werden mit 70 g 99-proz. Ameisensäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ameisensäureester wird mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen, mit kalter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, vom Äther befreit und mit alkohol. Kalilauge verseift. Das Alkoholgemisch wird mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und destilliert. Es wird durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin in die sauren Phthalate übergeführt.

Durch mehrfach wiederholte Kristallisation aus Benzol-Ligroin werden 15–20 g an saurem Phthalat des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(5 oder 6) abgetrennt. Es kristallisiert in verfilzten Nadelchen. Schmp. 96–97°.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Äquiv.-Gew. Ber. 274.3 Gef. 274.6

Durch Verseifen mit wäßriger Natronlauge und anschließende Wasserdampfdestillation erhält man das freie 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5 oder 6) als farbloses Öl von angenehmem Geruch. Sdp.₁₄ 90°.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.13 H 11.18 Gef. C 75.80 H 11.05

Aus den eingeengten Phthalatmutterlaugen erhält man 0.5–1 g eines bei 117–118° schmelzenden sauren Phthalats, das durch Misch-Schmp. mit dem des *iso*-1-Methyl-norborneols vom gleichen Schmp. identifiziert wird.

Aus den Restmutterlaugen gelingt es, durch langwieriges Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin etwa 0.3 g eines relativ schwer löslichen sauren Phthalats zu gewinnen, das bei 164–165° schmilzt und durch Kristallform, Löslichkeit und Misch-Schmp. mit dem sauren Phthalat des Isoaposenanols (Schmp. 165–166°) identifiziert wurde.

4-Methyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) (IV)

Aus 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I): 3 g des Kohlenwasserstoffs werden mit 3 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt Entwicklung von Stickoxyden ein, und innerhalb von 2 Stdn. ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird schwach alkalisch gemacht, mit Äther gewaschen, angesäuert und 10mal ausgeäthert. Die nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibende Säure kristallisiert beim Anreiben mit Acetonitril in farblosen verzweigten Nadelchen. Aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 94°.

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.00 Äquiv.-Gew. 86.1
Gef. C 55.48 H 6.72 Äquiv.-Gew. 85.7

Aus 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5 oder 6): Der Alkohol wurde in derselben Weise oxydiert wie der Kohlenwasserstoff. Schmp. und Misch-Schmp. der erhaltenen Säure 94°.

243. Werner Wöhlbier, Siegfried Beckmann und Hans Kern: Zur Kenntnis des Schachtelhalm-Alkaloids Equisetin (Palustrin)

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule
Stuttgart-Hohenheim]
(Eingegangen am 5. August 1955)

Es werden einige neue Befunde über das Schachtelhalm-Alkaloid Equisetin (Palustrin) mitgeteilt: die Bildung eines Mononitrosamins, die Entstehung von Pyrrol bei der Zinkstaubdestillation, einige Oxydationsversuche und vorläufige Ergebnisse von Abbauprobeversuchen mit starkem Alkali.

Durch energischen oxydativen Abbau des Equisetins (Palustrins) mit Chromsäure konnten C. H. Eugster, R. Griot und P. Karrer¹⁾ das Vorliegen eines alkylierten Piperidinringes nachweisen. Bei der Zinkstaubdestillation des Equisetin-dihydrochlorids haben wir Pyrrol erhalten und durch Farbreaktionen sowie als 1.3.5-Trinitro-benzolat identifizieren können. Es ist daher anzunehmen, daß im Equisetin auch ein Pyrrolring oder wahrscheinlicher ein hydrierter Pyrrolring vorliegt. Dagegen fiel die Bromcyanreaktion auf den Pyridinring negativ aus.

¹⁾ Helv. chim. Acta 36, 1387 [1953].