

Urceolin kristallisiert aus Aceton in flachen Prismen vom Schmp. 189–190° [Kofler]; $[\alpha]_D^{25} : +180^\circ$ ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ (347.4) Ber. C 65.69 H 7.25 N 4.03 3 OCH_3 26.80 1 $N\text{-CH}_3$ 4.33
Gef. C 65.30 H 7.12 N 4.08 OCH_3 27.36 $N\text{-CH}_3$ 1.80

Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ. Das IR-Spektrum (in CHCl_3) zeigt eine OH-Bande bei 2.81μ und eine Doppelbande bei 6.25 und 6.30μ ; es ist dem Spektrum des Nerinins ähnlich, aber nicht mit ihm identisch. Urceolin gibt mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure intensiv gelbe Farbreaktion. Es ist in Methanol und in Chloroform leicht, in Aceton mäßig löslich.

Urceolin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 188° (Zers.) [Kofler].

Urminin kristallisiert aus wenig Aceton in domatischen Prismen vom Schmp. 177–179° [Kofler]; $[\alpha]_D^{25} : -40^\circ$ ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ (345.4) Ber. C 66.07 H 6.71 N 4.06 3 OCH_3 26.95 1 $N\text{-CH}_3$ 4.35
Gef. C 65.92 H 6.60 N 4.00 OCH_3 25.19 $N\text{-CH}_3$ 1.78

Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ. Das IR-Spektrum (in CHCl_3) zeigt eine CO-Bande bei 5.83μ und eine starke Bande bei 6.28μ . Urminin gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Es ist in Methanol und in Chloroform leicht, in Aceton ziemlich leicht löslich.

KURT ALDER und WOLFGANG ROTH

SYNTHESE UND KONFIGURATION DER CAMPHENILAN- UND DER ISOCAMPHENILANSÄURE SOWIE DER AUS IHNEN ABGELEITETEN ALKOHOLE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 29. Mai 1957)

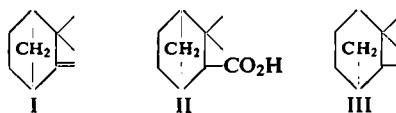
Das durch Dien-Synthese dargestellte Addukt aus Cyclopentadien und β,β -Dimethyl-acrylsäure besteht je zur Hälfte aus der *endo*- und der *exo*-Verbindung, die durch die Methode der Jodlactonisierung getrennt werden. Dadurch ist es möglich, die Konfiguration für die Camphenilan- und die Isocamphenilan-säure festzulegen. Das gleiche gilt für die Konfiguration der aus den Estern der beiden Säuren durch Reduktion mit LiAlH_4 hervorgehenden Alkohole (Isocamphanole).

Im Jahre 1893 isolierte A. ETARD¹⁾ aus den Oxydationsprodukten des Camphens (I) eine Monocarbonsäure, die er „Camphensäure“ nannte. J. BREDT²⁾ schlug später für diese Säure den Namen Camphenilansäure vor. In den folgenden Jahren untersuchten eine Reihe von Autoren das Problem der Oxydation von Camphen und dessen Hydrierungsprodukt Isocamphan (III), stellten die Konstitutionsformel II

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **116**, 434 [1893].

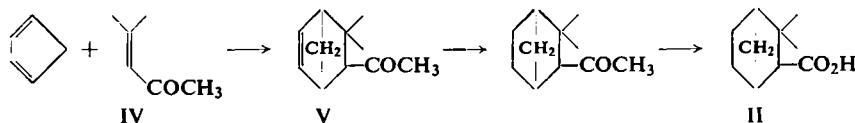
²⁾ Liebigs Ann. Chem. **310**, 112 [1900].

der Camphenilansäure auf und fanden die mit ihr diastereomere Isocamphenilansäure²⁻⁸⁾, die später G. und O. KOMPPA⁹⁾ durch Dien-Synthese darstellten.



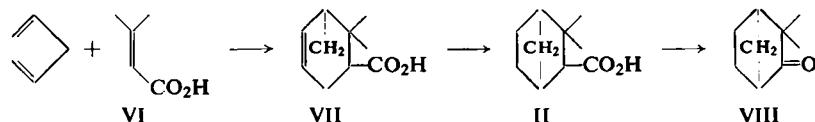
Während der Schmelzpunkt der Isocamphenilansäure stets mit 118° angegeben wurde, schwanken die Angaben für den der Camphenilansäure zwischen 60 und 72°. Wir werden auf diesen Umstand noch zurückkommen. Schon damals wurde erkannt, daß die beiden Säuren sich nur in der Konfiguration der Carboxylgruppe am C-Atom 2 ihres Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Gerüstes unterscheiden. Ihre Zuordnung zur *endo*- oder *exo*-Reihe konnte mit den damaligen Mitteln nicht getroffen werden.

Mit dieser Zuordnung beschäftigten sich kürzlich W.R. VAUGHAN und R. PERRY jr.¹⁰⁾. Sie unterwarfen Mesityloxyd (IV) der Dien-Synthese mit Cyclopentadien, hydrierten das Addukt V und erhielten bei der Haloform-Reaktion die Isocamphenilansäure (II), Schmp. 118°.



Aus dieser Reaktionsfolge schlossen die Autoren auf die *endo*-Stellung der Carboxylgruppe, ohne einen näheren Beweis anzutreten, offenbar gestützt auf die für Additionen nach Art der Dien-Synthese geltenden Regeln¹¹⁾. Die Bedingungen der Addition – 12 stdg. Erhitzen der Komponenten auf 160° – geben indessen keine Gewähr dafür, daß diese Regeln hier noch gültig sind.

Aus diesen Erwägungen haben wir das Problem erneut aufgegriffen und kommen zu anderen Ergebnissen. Unsere Untersuchungen knüpfen an die schon eingangs erwähnte Arbeit von G. und O. KOMPPA⁹⁾ an. Sie hatten seinerzeit bei der Dien-Synthese von β,β-Dimethyl-acrylsäure (VI) und Cyclopentadien eine ungesättigte Carbonsäure VII erhalten, die nach der katalytischen Hydrierung mit Isocamphenilansäure (II) identisch war. Die Konfiguration des Adduktes VII und der daraus hervorgehenden Isocamphenilansäure (II) war für die Autoren ohne Belang, da sie diese zum Cam-



³⁾ F. W. SEMMLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 962 [1909].

⁴⁾ P. LIPP, Liebigs Ann. Chem. **382**, 265 [1911].

⁵⁾ G. G. HENDERSON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **99**, 1887 [1911]; **105**, 1710 [1914]. ⁶⁾ K. SAWIŃSKI, C. 1906 I, 137.

⁷⁾ P. LIPP, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 769 [1920]; J. prakt. Chem. **105**, 62 [1922].

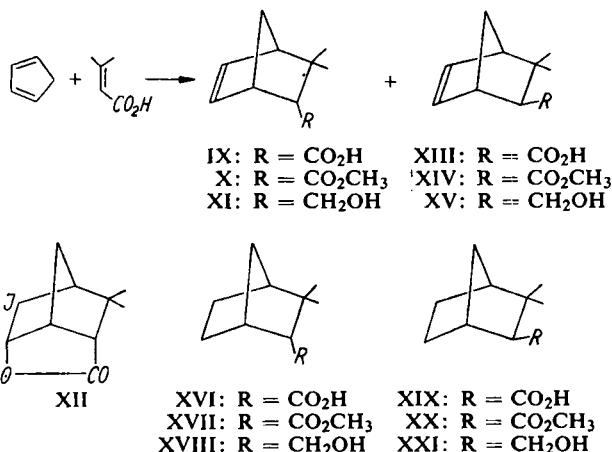
⁸⁾ W. TREIBS und H. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 459 [1928].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2606 [1936]. ¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 5355 [1952].

¹¹⁾ K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. **50**, 510 [1937]; K. ALDER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **566**, 1, 27 [1950].

phenilon (VIII) abbauten, wobei das Asymmetriezentrum am C-Atom 2 aufgehoben wird.

Wir haben festgestellt, daß das rohe Additionsprodukt aus VI und Cyclopentadien zu etwa gleichen Teilen aus den Säuren IX und XIII besteht. Durch Kristallisation läßt sich daraus stets nur die Säure XIII abtrennen. Sie ist mit dem von G. und O. KOMPPA⁹⁾ beschriebenen Addukt VII identisch. Die zweite Säure IX ist auch durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation nicht in reiner Form zu isolieren. Hier haben wir mit Erfolg das Verfahren der Jodlactonisierung¹²⁾ angewendet, eine Weiterentwicklung der für die Konfigurationsermittlung von Carboxylgruppen am Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System seinerzeit¹³⁾ vorgeschlagenen Methode der Anlagerung von unterchloriger bzw. unterbromiger Säure an die Doppelbindung dieses Systems.



Behandelt man das aus den beiden Säuren IX und XIII bestehende Addukt in schwach alkalischer Lösung mit Jod, so wird nur *eine* von ihnen — und zwar diejenige mit *endo*-ständigem Carboxyl (IX) — in das Jodlacton XII übergeführt. Die andere (XIII) bleibt dabei unverändert und kann in reiner Form isoliert werden. In ihr muß demnach die Carboxylgruppe die *exo*-Stellung einnehmen.

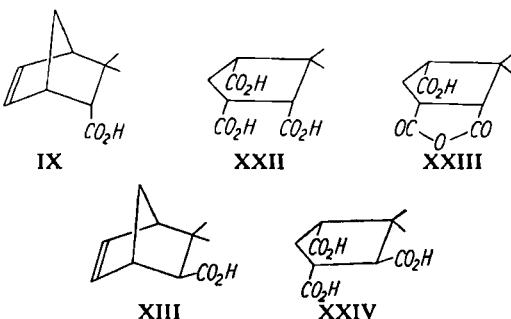
Das Jodlacton XII liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig die Säure IX mit der *endo*-ständigen CO₂H-Gruppe zurück, die nun ebenfalls sterisch einheitlich ist. Da die einwandfreie Feststellung der sterischen Einheitlichkeit für die weitere Arbeit von Wichtigkeit war und um insbesondere auch darzutun, daß die Rückverwandlung des Jodlactons XII in die Säure IX ohne Umlagerung vor sich gegangen ist, haben wir die beiden Säuren IX und XIII, nachdem sie in reiner Form vorlagen, noch einmal einzeln der Jodlactonisierung unterworfen. Dabei wurde die Säure IX quantitativ in das Jodlacton XII übergeführt, während die Säure XIII unverändert aus dieser Behandlung hervorging.

¹²⁾ E. E. v. TAMELEN und M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 [1954]; C. D. VER NOOY und C. S. RONDESTVEDT jr., J. Amer. chem. Soc. **77**, 3585 [1955].

¹³⁾ K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 1 [1934]; K. ALDER und F. BROCH-HAGEN, Chem. Ber. **87**, 167 [1954].

Die katalytische Hydrierung der Säure XIII liefert Isocamphenilansäure (XIX) vom Schmp. 118°, die gleiche, die G. und O. KOMPPA⁹⁾ und W. R. VAUGHAN und R. PERRY jr.¹⁰⁾ gefunden hatten. — Bei der katalytischen Hydrierung der Säure IX erhält man Camphenilansäure (XVI) vom Schmp. 92°. Der Misch-Schmelzpunkt der Camphenilan- und der Isocamphenilansäure liegt bei 60–75°. In dieses Intervall fallen die Schmelzpunkte, die bisher für die Camphenilansäure angegeben wurden. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß es sich bei den mit „Camphenilansäure“ bezeichneten Präparaten stets um Gemische aus den beiden Stereoisomeren gehandelt hat.

Wir sind in der Lage, diesem ersten noch zwei weitere Konfigurationsbeweise hinzuzufügen. Die Oxydation der beiden reinen Adduktsäuren X und XIII mit Kaliumpermanganat¹⁴⁾ führt zu zwei stereoisomeren Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäuren XXII und XXIV, die sich bei der Behandlung mit Acetylchlorid charakteristisch unterscheiden. Während die eine, die auf Grund ihrer Herkunft über zwei Carboxylgruppen in *ortho-cis*-Stellung verfügt (XXII), dabei das Anhydrid XXIII bildet, wird die andere mit zwei *ortho-trans*-Carboxylgruppen (XXIV) von dem Reagenz nicht angegriffen.



Beide Tricarbonsäuren besitzen zwei *cis*-ständige Carboxylgruppen in 1.3-Stellung. Diese werden aber bei der Behandlung mit Acetylchlorid nicht verändert¹⁵⁾, sondern erleiden erst bei der Einwirkung von Acetanhydrid¹⁴⁾ eine Anhydrisierung.

Auch die physikalischen Daten der Methylester X, XIV, XVII, XX bestätigen die getroffene Konfigurationszuordnung für die zugehörigen Säuren. Weist die CO_2CH_3 -Gruppe in die *endo*-Stellung (X, XVII), so sind Dichte und Brechung größer, als wenn diese Gruppe *exo*-ständig ist (XIV, XX). Diese für substituierte Bicyclo-[1.2.2]-heptane geltende Gesetzmäßigkeit, auf die H. BODE¹⁶⁾ erstmalig hinwies, wurde seitdem von K. ALDER und Mitarbeitern^{14,17)} wiederholt bestätigt.

Die vier Methylester X, XIV, XVII, XX wurden mit LiAlH_4 zu den primären Alkoholen XI, XV, XVIII, XXI reduziert. Es ist oft gezeigt worden, daß dabei keine Umlagerungen auftreten¹⁴⁾. Die beiden ungesättigten Alkohole XI und XV, deren

14) K. ALDER und W. ROTH, Chem. Ber. **88**, 407 [1955].

15) S. BECKMANN und R. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. **574**, 80 [1951].

16) Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1167 [1937].

17) K. ALDER und P. SCHMITZ, unveröffentlichte Beobachtungen.

Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung mit Phenylazid leicht nachzuweisen ist, sind bislang nicht beschrieben. Die gesättigten Alkohole, *endo*-Isocamphanol (XVIII) und *exo*-Isocamphanol (XXI)¹⁸⁾, sind seit langem bekannt, doch sind sie und einige ihrer Derivate erst vor einigen Jahren rein dargestellt worden¹⁹⁾. Es fehlte jedoch – ebenso wie bei den entsprechenden Säuren – die Konfigurationszuordnung zur *endo*- bzw. *exo*-Form.

Der ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR FORSCHUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

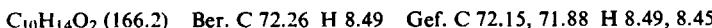
*Addition*⁹⁾: 200 g β,β -Dimethyl-acrylsäure (VI) werden in einem 1-/Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler im Ölbad auf 180° erwärmt. Durch den Rückflußkühler läßt man im Laufe von 24 Stdn. 500 g Cyclopentadien zutropfen. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von Dicyclopentadien (Sdp.₁₂ 60°) geht bei 90–110°/12 Torr die nicht umgesetzte β,β -Dimethyl-acrylsäure (150 g) über, die erneut zur Addition eingesetzt wird. Bei 140–160°/12 Torr geht ein Gemisch von Tricyclopentadien und dem Addukt (IX und XIII) über (50 g). Im Kolben verbleiben ca. 40–60 g eines dunklen Rückstandes. — 500 g der Fraktion, die das Addukt enthält (aus 10 Ansätzen), werden mit warmer Natriumcarbonatlösung behandelt. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Tricyclopentadien säuert man an, äthert aus, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand i. Vak., Sdp.₁₃ 135 bis 145°. Ausb. 180 g.

Camphenilansäure

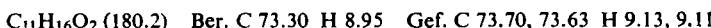
Jodlactonisierung des Adduktes: 50 g rohes Addukt IX und XIII löst man mit 75 g Natriumhydrogencarbonat in 1.5 l Wasser und gibt 500 ccm Jodlösung (100 g Jod + 300 g Kaliumjodid in 1 l Wasser) dazu. Dabei fällt sofort ein schwarzes Öl aus. Nach 2 stdg. Stehenlassen wird die Mischung mit 500 ccm Chloroform versetzt, mit Natriumthiosulfat entfärbt, die Chloroformschicht abgetrennt und die währ. Schicht noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Bei dem Abdestillieren des Chloroforms i. Vak. bleibt das *Jodlacton* XII als gelbes Öl zurück, das im Eisschrank fest wird. Ausbeute an Rohprodukt 42 g (47% d. Th.). XII kristallisiert aus Benzol/Petroläther in großen Blöcken, die bei 45° schmelzen.



Reduktion des Jodlactons XII: Man löst 10 g XII in 70 ccm Eisessig und versetzt die Lösung anteilweise mit 4 g Zinkstaub, wobei man durch Kühlung dafür sorgt, daß sich die Mischung nicht über 35° erwärmt. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, läßt man unter häufigem Umschütteln 1 Stde. stehen, fügt 300 ccm Wasser hinzu und äthert aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man eine Kristallmasse, die i. Vak. sublimiert und anschließend aus Petroläther umkristallisiert wird. Ausb. 4.6 g (81% d. Th.). Die *Dehydro-camphenilansäure* (IX) bildet Blöcke vom Schmp. 94°.



Den *Methylester X* stellt man in üblicher Weise mit Diazomethan dar. Sdp._{2,5} 68°; d_4^{20} 1.0230; n_D^{20} 1.4723; MR ber. 47.93, gef. 49.37.



¹⁸⁾ Die Vorsilbe Iso kennzeichnet bei den Isocamphanolen und beim Isocamphan ein Strukturmerkmal, bei der Isocamphenilansäure jedoch eine Konfiguration.

¹⁹⁾ W. HÜCKEL und H. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. 575, 32 [1952]; daselbst eine Literaturübersicht für die beiden Alkohole.

Jodlactonisierung des Reduktionsproduktes IX: 3 g *Dehydro-camphenilansäure (IX)* überführt man nach der oben gegebenen Vorschrift erneut in das *Jodlacton XII*. Ausb. 5.2 g (95% d.Th.). Die währ. Schicht wird angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt nichts zurück.

Oxydation: 2 g *Dehydro-camphenilansäure (IX)* werden in 100 ccm 2-proz. Natriumcarbonatlösung gelöst und mit 150 ccm 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert¹⁴⁾. Man filtriert vom Mangandioxydhydrat ab, säuert mit verd. Salzsäure an, engt die Lösung ein und äthert sie erschöpfend aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers kristallisiert man die *1,1-Dimethyl-cyclopantan-tricarbonsäure-(2^{cis}, 3^{cis}, 5^{cis}) (XXII)* aus Essigester/Benzol um. Blöcke vom Schmp. 131°.

$C_{10}H_{14}O_6$ (230.2) Ber. C 52.17 H 6.13 Gef. C 52.42, 52.54 H 6.39, 6.25

Anhydrisierung: Man versetzt 500 mg der *Tricarbonsäure XXII* mit 5 ccm Acetylchlorid und erwärmt 3 Stdn. im Wasserbad bei 50°. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Acetylchlorids i. Vak. erstarrt das *1,1-Dimethyl-cyclopantan-carbonsäure-(5^{cis})-dicarbonsäure-(2^{cis}, 3^{cis})-anhydrid (XXIII)* und wird aus Benzol umkristallisiert. Sternchen vom Schmp. 149°.

$C_{10}H_{12}O_5$ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70 Gef. C 56.85, 56.80 H 5.83, 5.78

Hydrierung: Zu der Lösung von 5 g *Dehydro-camphenilansäure (IX)* in 100 ccm Essigester fügt man eine Spatelspitze Pt-Dioxyd und schüttelt den Ansatz in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Man filtriert vom Katalysator ab, verdunstet das Lösungsmittel und kristallisiert die *Camphenilansäure (XVI)* aus Petroläther um. Platten vom Schmp. 92°.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.49, 71.50 H 9.67, 9.50

Methylester XVII (mit Diazomethan): Sdp._{1,5} 65 – 66°; d_4^{20} 1.0124; n_D^{20} 1.4676; MR ber. 49.13, gef. 50.01.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.41, 72.62 H 9.97, 10.09

Reduktion des Dehydro-camphenilansäure-methylesters (X): Man suspendiert 5 g LiAlH₄ in 150 ccm absol. Äther und läßt die Lösung von 10 g *Methylester X* in 50 ccm absol. Äther unter Rühren langsam dazutropfen. Dabei erwärmt sich die Mischung. Anschließend erhitzt man ½ Stde. unter Rückfluß, läßt erkalten, gibt zuerst 5 ccm Wasser und dann 100 ccm 30-proz. Schwefelsäure langsam dazu und äthert aus. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das *endo-Dehydro-isocamphanol (XI)* als halbfeste Kristallmasse zurück. Ausb. 6.9 g (81% d. Th.). Es sublimiert i. Vak. in weichen Nadeln vom Schmp. 89°.

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.78, 79.06 H 10.60, 10.59

p-Nitrobenzoat: Zu der Lösung von 1 g *endo-Dehydro-isocamphanol (XI)* und 2 g *p-Nitrobenzoylchlorid* in 30 ccm Benzol fügt man 5 ccm Pyridin und erwärmt 5 Stdn. auf 70°. Dann destilliert man i. Vak. das Lösungsmittel und das überschüss. Pyridin ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, wäscht mit verd. Schwefelsäure, verd. Natronlauge und mit Wasser und dampft den Äther ab. Das *p-Nitrobenzoat des endo-Dehydro-isocamphanols (XI)* schmilzt bei 84°. Blättchen aus Ligroin.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301.3) Ber. C 67.76 H 6.36 N 4.65
Gef. C 67.73, 67.65 H 6.55, 6.46 N 5.07, 5.07

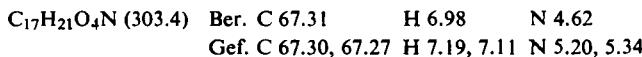
Dihydrotriazol: Man löst 1 g *XI* in 1 ccm *Phenylazid*. Nach einer Woche ist die Lösung kristallin erstarrt. Rhomben (aus Benzol/Ligroin) vom Schmp. 92° (Zers.).

$C_{16}H_{21}ON_3$ (271.4) Ber. C 70.82 H 7.80 N 15.49
Gef. C 71.30, 71.13 H 7.97, 8.03 N 15.50, 15.62

Reduktion des Camphenilansäure-methylesters (XVII): Auf die oben beschriebene Weise reduziert man 8 g *Methylester XVII* mit 4 g LiAlH₄. Das *endo-Isocamphanol (XVIII)* bildet bei der Sublimation i. Vak. weiche Nadeln, die bei 83°¹⁹⁾ schmelzen.

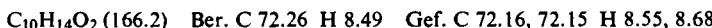


p-Nitrobenzoat: Schmp. 93°¹⁹⁾, Nadeln aus Ligroin.



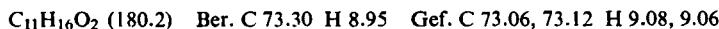
Isocamphenilansäure

Die durch Chloroform vom Jodlacton XII befreite wäßrige Lösung aus der Jodlactonisierung des rohen Adduktes (IX und XIII) aus Cyclopentadien und β,β-Dimethyl-acrylsäure (VI) wird angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man die *Dehydro-isocamphenilansäure (XIII)*. Ausbeute an Rohprodukt 24 g = 48 % d. Th., Schmp. 96°, Nadeln aus Petroläther.

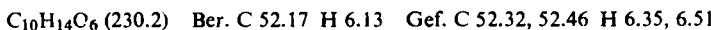


Versuch einer Jodlactonisierung der Dehydro-isocamphenilansäure (XIII): 5 g reine Säure XIII werden erneut der Jodlactonisierung unterworfen. Eine Entstehung von Jodlacton ist nicht zu beobachten und nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt nichts zurück. Die wäßr. Schicht wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Man erhält XIII quantitativ und unverändert wieder.

Methylester XIV (mit Diazomethan): Sdp.₁ 56 – 58°; d_4^{20} 1.0188; n_D^{20} 1.4713; *MR* bcr. 47.93, gef. 49.47.

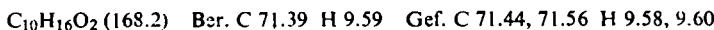


Oxydation: 2 g *Dehydro-isocamphenilansäure (XIII)* oxydiert man wie oben beschrieben. Man isoliert die *1,1-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(trans, cis, 5^{cls}) (XXIV)* als krist. Pulver (aus Essigester) vom Schmp. 221°.

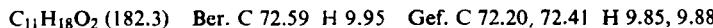


Behandelt man die Tricarbonsäure XXIV auf die beschriebene Weise mit Acetylchlorid, so erhält man sie unverändert zurück.

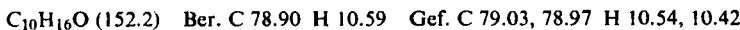
Hydrierung: Die Säure XIII wird katalytisch mit Pt-Dioxyd als Katalysator hydriert. Die *Isocamphenilansäure (XI)* schmilzt bei 118°. Blättchen aus Petroläther. Der Misch-Schmp. mit der Camphenilansäure vom Schmp. 92° liegt, je nach dem Mischungsverhältnis, zwischen 60 und 75°.



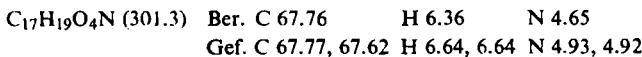
Methylester XX (mit Diazomethan): Sdp._{0.8} 56 – 57°; d_4^{20} 1.0072; n_D^{20} 1.4673; *MR* ber. 49.13, gef. 50.24.



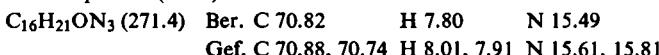
Durch *Reduktion des Dehydro-isocamphenilansäure-methylesters (XIV)* mit LiAlH₄ erhält man das *exo-Dehydro-isocamphanol (XV)* in weichen Nadeln vom Schmp. 43° (i. Vak. sublimiert).



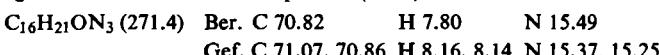
p-Nitrobenzoat: Schmp. 97°, glänzende platte Nadeln aus Ligroin.



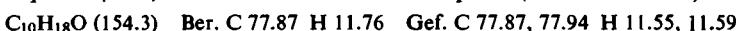
Dihydrotriazol: Eine Mischung von 4 g *exo-Dehydro-isocamphanol* (*XV*) und 4 ccm *Phenylazid* erstarrt nach einigen Tagen und wird aus Essigester umkristallisiert. Quadratische Plättchen vom Schmp. 199° (Zers.).



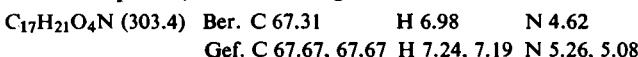
Aus den Mutterlaugen isoliert man ein weiteres Dihydrotriazol, das aus Benzol/Ligroin oder aus Essigester in Nadeln vom Schmp. 131° (Zers.) kristallisiert.



Durch *Reduktion des Isocamphenilansäure-methylesters* (*XX*) mit LiAlH_4 gewinnt man das *exo-Isocamphanol* (*XXI*) in weichen Nadeln vom Schmp. 63° (i. Vak. sublimiert).



p-Nitrobenzoat: Schmp. 103°, Nadeln aus Ligroin.



W. HÜCKEL und H. SCHULTZE¹⁹⁾ geben für ihr Isocamphanol II einen Schmp. von 68° an und für dessen *p*-Nitrobenzoat in Übereinstimmung mit uns den Schmp. von 103°.

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER und HERMANN SEIZ

Formamid-Reaktionen, IX¹⁾

UMSETZUNGEN DES THIOFORMAMIDS MIT HALOGENVERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der
Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 29. Mai 1957)

Herrn Kollegen F. Wessely, Wien, zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

Bei den Umsetzungen des Thioformamids mit Halogenverbindungen entstehen Thioformiminoester-hydrohalogenide, die bei der Hydrolyse in Mercaptane übergehen. Aus α -Halogen-carbonsäureestern lassen sich so α -Mercapto-carbonsäureester in guten Ausbeuten gewinnen. An Stelle des reinen Thioformamids kann ein Gemisch von Formamid und Diphosphorpentasulfid verwendet werden. Der Verlauf dieser Reaktionen stellt eine Parallele zu dem der entsprechenden Formamid-Reaktionen dar. Eine *N*-Substitution des Thioformamids wurde nicht beobachtet.

Die Umsetzungen des Formamids mit verschiedenartigen Halogenverbindungen hatten gezeigt²⁾, daß sich bei 150° entweder *N*-substituierte Formamide oder aber

1) VIII. Mitteil.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. MORLOCK, Chem. Ber. 90, 942 [1957].

2) H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. 87, 537 [1954].