

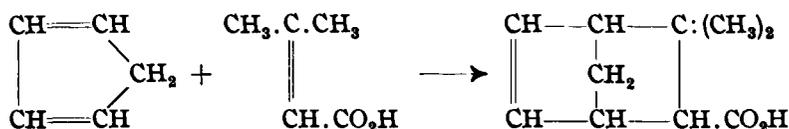
### 463. Gust. Komppa und Olavi Komppa: Eine neue Totalsynthese des Camphenilons sowie des $\alpha$ - und $\beta$ -Fenchocamphorons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1936.)

Während der Abbau der unsubstituierten Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) über das um ein C-Atom ärmere Amin zu einem Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgerüst, dem  $\beta$ -Norborneol, führt<sup>1)</sup>, verläuft schon der Abbau der in *o*-Stellung zur funktionellen Gruppe monomethylierten Säure bzw. des aus ihr erhaltenenamins zum größten Teil unter Umlagerung<sup>2)</sup>. Es war deswegen von Interesse das Verhalten der entsprechenden Dimethyl-Säure (I) kennenzulernen, insbesondere da letztere das Gerüst des so umwandlungsfähigen Camphenilons (III) enthält.

Die 3.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (I) ist in 2 stereoisomeren Formen, Camphenilansäure und Isocamphenilansäure, bekannt, die beide ausgehend vom Camphen dargestellt werden können<sup>3)</sup>. Nach den bei der Synthese der 3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) gemachten Erfahrungen<sup>4)</sup> ergab sich die Möglichkeit auch die 3.3-Dimethyl-Säure auf analoge Weise, durch Erhitzen von Dimethyl-acrylsäure mit Dicyclopentadien zu synthetisieren: das durch Depolymerisation entstandene Cyclopentadien sollte sich in statu nascendi nach dem Schema der Dien-Synthese an die  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure zu einer ungesättigten Säure addieren, die dann durch Hydrierung in die gewünschte ge-



sättigte (I) überzuführen wäre. Wie vorauszusehen, verlief die Addition wegen der bedeutenden sterischen Hinderung durch die geminale Dimethylgruppe nur ziemlich schwierig. Die Additionsfähigkeit in der Reihe Acrylsäure<sup>5)</sup>,  $\beta$ -Methyl-acrylsäure (Crotonsäure)<sup>6)</sup> und  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure erfährt offensichtlich mit zunehmender Substitution eine beträchtliche stufenweise Herabsetzung. Das Additionsprodukt von Cyclopentadien und Dimethyl-acrylsäure wurde hydriert und erwies sich als identisch mit Isocamphenilansäure.

Zum Abbau benutzten wir nur die Isocamphenilansäure (I), die teils nach Meerwein (a. a. O.) und Bredt und Jagelki (a. a. O.) aus Camphen, teils aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure und Dicyclopentadien dargestellt war. Die Behandlung des Säurechlorids mit Natriumazid, sowie die Umsetzung des so erhaltenenamins (II) mit salpetriger Säure erfolgte in früher beschriebener

<sup>1)</sup> G. Komppa u. S. Beckmann, A. **512**, 172 [1934].

<sup>2)</sup> G. Komppa u. S. Beckmann, A. **523**, 68 [1936].

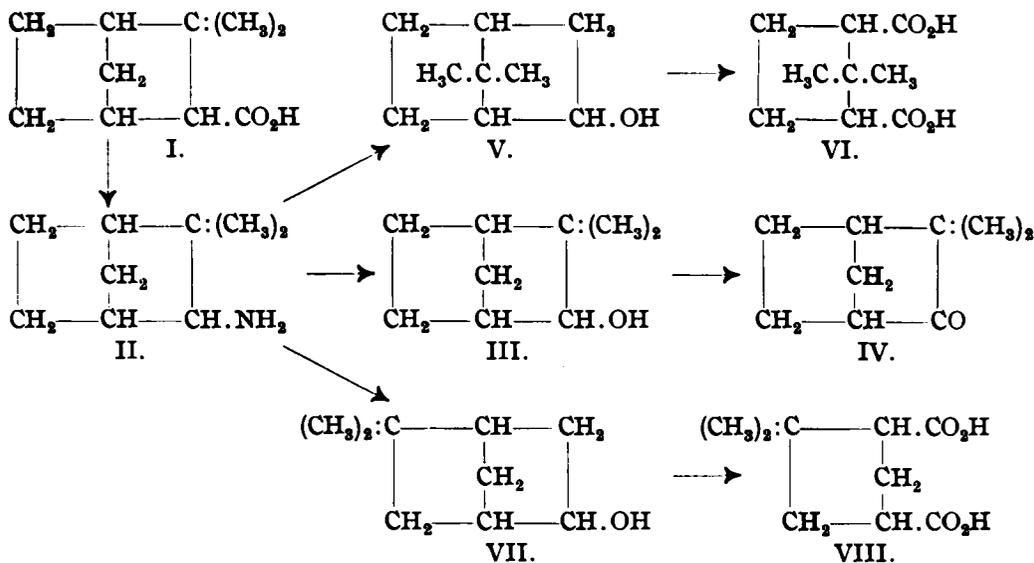
<sup>3)</sup> J. Bredt u. Jagelki, A. **310**, 127 [1900]; Slawinsky, C. **1906** I, 137; Henderson, Heilbron u. Howie, Journ. chem. Soc. London **105**, 1368 [1914]; Meerwein, Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 9, 19 [1926].

<sup>4)</sup> A. **523**, 69, 78 [1936].

<sup>5)</sup> Diels u. Alder, A. **460**, 98 [1928].

<sup>6)</sup> Alder u. Stein, A. **514**, 203 [1934]; G. Komppa u. S. Beckmann, A. **523**, 69 [1936].

Weise<sup>1) 2)</sup>. Das erhaltene Amin (II) war, mindestens zum ganz überwiegenden Teil, mit Camphenilylamin identisch. Der aus dem Amin gewonnene Alkohol erwies sich dagegen als ein Gemisch, dessen Zusammensetzung durch Oxydation mit Permanganat ermittelt wurde. Dabei wurde ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton erhalten, das über das Semicarbazon mit Camphenilon (IV) identifiziert wurde. Die sauren Oxydationsprodukte wurden durch Behandlung mit Acetylchlorid in der Kälte und Ausschütteln mit Bicarbonat-Lösung in

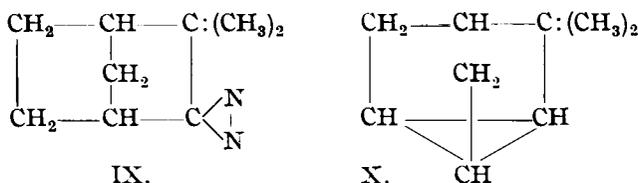


zwei Anteile getrennt: eine leicht anhydridbildende Säure, die sich als *cis*-Apocamphersäure (VI) erwies und in weitaus größter Menge entstanden war, und eine Säure, die in der Kälte nicht mit Acetylchlorid reagierte und mit *cis*-Apofenchocamphersäure (VIII) identisch war. Aus dem Ergebnis der Oxydation zu schließen, hatte das Alkoholgemisch folgende Zusammensetzung: 75—80%  $\alpha$ -Fenchocamphorol (V), etwa 10%  $\beta$ -Fenchocamphorol (VII) und 10—15% Camphenilol (III). Über die sterische Konfiguration der Alkohole kann, da sie nicht in reinem Zustande isoliert werden konnten, bislang nichts ausgesagt werden. Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung des Camphenilylamins mit salpetriger Säure steht in auffallender Übereinstimmung mit dem Verhalten des Camphenilons gegen Phosphorpentachlorid<sup>7)</sup>; man erhält da ein Chloridgemisch, das sich durch vorsichtige Verseifung ebenfalls in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorol und Camphenilol überführen läßt, und zwar bildet auch in diesem Fall ein  $\alpha$ -Fenchocamphorol das Hauptprodukt. Als Zwischenprodukt bei der letztgenannten Reaktion nehmen Komppa und Nyman (a. a. O.) das Apocyclen (X) an. Berücksichtigt man nun, daß das Apocyclen sich aus Camphenilon-hydrazon höchstwahrscheinlich über das 2-Diazo-camphenilan (IX) bildet<sup>8)</sup>, und daß letzteres

<sup>7)</sup> G. Komppa u. G. A. Nyman, B. **69**, 1813 [1936].

<sup>8)</sup> vergl. J. Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 133 [1917].

sehr wohl als nicht faßbare Zwischenstufe bei der Umsetzung des Camphenilylamins mit salpetriger Säure angenommen werden kann, so dürfte auch in unserem Falle die Annahme einer intermediären Bildung von Apocyclen (X) naheliegen. Die sowohl qualitative als quantitative Übereinstimmung der



Reaktionsprodukte, die man aus Camphenylchlorid einerseits und Camphenylamin andererseits erhält, würde dadurch eine befriedigende Erklärung finden.

Die Darstellung von Camphenilol und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorol aus Cyclopentadien und  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure ist zugleich eine Totalsynthese dieser Alkohole. Da die Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorol zu den Fenchocamphoronen und die Überführung der letzteren in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und wahrscheinlich auch Cyclo-Fenchon schon beschrieben ist<sup>9)</sup>, wäre hiermit auch eine Totalsynthese dieser Fenchene durchgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-( $\Delta^5$ )-carbonsäure-(2).

Gleiche Gewichtsmengen  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure und rohes Dicyclopentadien (etwa 50-proz. Überschuß) wurden 12—18 Stdn. unter Rückfluß auf dem Luftbade zum Sieden erhitzt. Bei der Destillation im Vak. ging zuerst eine beträchtliche Menge unveränderten Ausgangsmaterials über. Die bei 120—160°/10.5 mm siedenden Anteile enthielten das Additionsprodukt und wurden durch Schütteln mit Sodalösung von neutralen Beimengungen befreit. Die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene ölige Rohsäure wurde 2-mal im Vak. destilliert und erstarrte dann zu farblosen Krystallen. Sdp.<sub>12</sub> 141—141.5°.

Die ungesättigte Säure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, entfärbt alkalische Permanganat-Lösung in der Kälte augenblicklich und addiert Brom unter Bildung eines festen Bromids. Aus Acetonitril sowie wäbr. Essigsäure umkrystallisiert, schmilzt sie bei 93—94° und bildet lange, glänzende Nadeln.

29.26 mg Stbst.: 78.25 mg CO<sub>2</sub>, 22.19 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 8.4. Gef. C 72.9, H 8.5.

#### Isocamphenilansäure (I)

#### (Iso-3.3-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)).

Die oben beschriebene ungesättigte Säure (20 g) wurde in der gerade ausreichenden Menge Sodalösung gelöst, mit 18 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-proz. Palladiumchlorid-Lösung und einigen Tropfen Gummi-arabicum-Lösung versetzt und

<sup>9)</sup> G. Komppa u. Roschier, C. 1917 I, 751; 1918 I, 622; G. Komppa u. Beckmann, A. 508, 205 [1934].

unter 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb die gesättigte Säure als allmählich erstarrendes Öl. Sie wurde aus niedrigsiedendem Ligroin und wäßr. Methanol umkrystallisiert, wobei sie in schiefwinkligen, triklinen Tafeln vom Schmp. 115—116° erhalten wurde. Mit einer durch Oxydation des Camphens erhaltenen Isocamphenilansäure (Schmp. 118°) wurde keine Depression beobachtet.

21.12 mg Subst. verbraucht. 1.22 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{10}H_{18}O_2$ . Ber. 1.25 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

#### Camphenilylamin (II).

Isocamphenilansäure wurde mit Phosphortrichlorid in das Säurechlorid übergeführt. Sdp.<sub>24</sub> 117°.

4.5 g Säurechlorid wurden in 20 ccm absol. Xylol gelöst und mit 2.3 g aktiviertem Natriumazid umgesetzt. Es wurde dabei nach der beim Norbornylamin gegebenen Vorschrift<sup>10)</sup> verfahren. Zur Reinigung wurde das erhaltene Camphenilylamin-Hydrochlorid in wenig heißem absol. Alkohol gelöst und mit trockenem Äther gefällt. Die ältere Angabe von G. Komppa<sup>11)</sup>, daß das Amin-Hydrochlorid in Äther löslich ist, dürfte auf die Anwesenheit von etwas Alkohol oder Feuchtigkeit im Äther zurückzuführen sein, denn in Wasser und in Alkohol ist das Amin-Hydrochlorid spielend leicht löslich<sup>12)</sup>. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt es sich gegen 300° dunkel zu färben, ohne zu schmelzen. Ausbeute 90% d. Th.

0.0995 g Subst. verbraucht. 5.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_9H_{18}NCl$ . Ber. Cl 20.3. Gef. Cl 20.2.

Der Camphenilyl-harnstoff wurde aus dem Amin-Hydrochlorid und Kaliumcyanat hergestellt und bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßr. Methanol lange Nadeln vom Schmp. 165—166°. Mit einem Camphenilyl-harnstoff anderen Ursprungs (Schmp. 167—168°) gemischt, gab er keine Depression.

#### Camphenilol, $\alpha$ - und $\beta$ -Fenchocamphorol (III, V, VII).

Eine Lösung von 9.6 g Camphenilylamin-Hydrochlorid in 35 ccm Wasser, eine konz. wäßr. Lösung von 5 g Natriumnitrit und 5 ccm Eisessig wurden in einem geräumigen Rundkolben zusammengegeben und sofort Wasserdampf durchgeleitet. Die Wasserdampfdestillation des erhaltenen grünlichen, halbfesten Alkohols wurde 2-mal wiederholt, erst unter Zugabe von Oxalsäure, danach unter Zugabe von Natronlauge. Der nunmehr farblose Alkohol wird ausgeäthert. Er siedet zum größten Teil bei 198—200°. Ausbeute 60%.

Der unscharfe und unkonstante Schmelzpunkt des Alkohols und des daraus hergestellten Phenylurethans deutete darauf hin, daß er nicht einheitlich war. Er wurde deswegen oxydiert.

4 g des Alkohols wurden in etwas Ligroin gelöst, in 100 ccm einer 2-proz. Kalilauge suspendiert und allmählich mit einer Lösung von 10 g Kalium-

<sup>10)</sup> G. Komppa u. Beckmann, A. 512, 179 [1934].

<sup>11)</sup> A. 366, 71 [1909].

<sup>12)</sup> Dasselbe gilt für die Angabe Wallachs (A. 269, 358 [1892]) über die Löslichkeit des Fenchylamin-Hydrochlorids in Äther.

permanganat in 300 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß wurde auf 60° erwärmt, bis die Lösung entfärbt war, und Wasserdampf durchgeleitet. Das wäbr. Destillat wurde ausgeäthert. Der Äther-Rückstand lieferte ein Semicarbazon (0.3 g), das bei 222° schmolz und durch Mischschmelzpunkt mit Camphenilon-semicarbazon identifiziert wurde.

2.098 mg Sbst.: 0.396 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ . Ber. N 21.5. Gef. N 21.4.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde filtriert und angesäuert. Es schied sich Apocamphersäure (1.5 g) in langen Nadeln vom Schmp. 203—204° ab; ihr Anhydrid wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid gewonnen und schmolz, übereinstimmend mit den Literaturangaben<sup>13)</sup>, bei 175—176°. Die Mutterlauge der Apocamphersäure wurde ausgeäthert und die so gewonnene Säure mit Acetylchlorid in der Kälte behandelt. Das überschüss. Acetylchlorid wurde verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung wurde eine weitere Menge Apocamphersäure-anhydrid erhalten (0.3 g).

Die Bicarbonat-Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende ölige Säure erstarrte allmählich; sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich als *cis*-Apofenchocamphersäure (0.2 g). Sie schmolz bei 142—143°. Zur Identifizierung wurde sie durch Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin und Essigsäureanhydrid bildete es große Prismen vom Schmp. 136.5—137°<sup>14)</sup> und gab mit Apofenchocamphersäure-anhydrid keine Depression. Aus dem Ergebnis der Oxydation folgt, daß das Alkoholgemisch aus Camphenilol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorol bestand.

#### 464. Heinz Hillemann: Zur Kenntnis des „Sterinkohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ “ und über zwei Isomere desselben (zugleich eine Erweiterung an die HHrn. Diels und Rickert<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

Die Frage nach der Konstitution des 1927 von O. Diels<sup>2)</sup> durch Selen-Dehydrierung von Cholesterylchlorid gewonnenen Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  hat durch synthetische Arbeiten ihre Klärung gefunden und zwar im Sinne der von Rosenheim und King<sup>3)</sup> ausgesprochenen Vermutung, daß die Verbindung „ $\gamma$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren“ sei. Die von E. Bergmann und mir<sup>4)</sup> ausgeführte Synthese des genannten Kohlenwasserstoffs erledigte das Konstitutionsproblem allerdings nicht ohne weiteres, weil unser synthetisches Produkt trotz gleichen Schmelzpunkts und fast

<sup>13)</sup> Komppa, B. **34**, 2474 [1901].

<sup>14)</sup> Nametkin u. Chuchrikowa, A. **438**, 200 [1924].

<sup>1)</sup> B. **68**, 325 [1935]; vergl. auch E. Bergmann, Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 666 [1935]. <sup>2)</sup> Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 [1927].

<sup>3)</sup> Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**, 299 [1933].

<sup>4)</sup> B. **66**, 1302 [1933].