

b) Natriumjodid-Reduktion: 1 g des Ozonids wurde mit Natriumjodid in Eisessig behandelt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat entfernt. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nachdem die Ätherlösung gewaschen und der Äther abdestilliert worden war, konnten aus dem Rückstand 0.6 g (66% Ausb.) des Benzoyldesoxybenzoins (Schmp. 64–67° aus Äthanol) gewonnen werden. Dieses Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit den bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Kristallen.

Phenylhydrazon des *o*-Benzoyl-desoxybenzoins: Eine Lösung von 0.7 g Ozonid, 1 ccm Phenylhydrazin und 3–4 Tropfen Eisessig in 20 ccm Äthanol wurde 1 Stde. gekocht. Nach Abkühlung der Reaktionslösung schieden sich 0.4 g blaßgelbe Kristalle (Schmp. 138–142°) ab. Umkristallisation aus Äthanol, Schmp. 141–143°. Diese Verbindung zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem aus *o*-Benzoyl-desoxybenzoin auf gleiche Weise dargestellten Phenylhydrazon. Banus und Calvet¹⁾ fanden für diese Verbindung den Schmp. 143–145°.

$C_{27}H_{22}ON_2$ (390.5) Ber. C 83.05 H 5.68 O 4.10 N 7.18

Gef. C 83.16 H 5.87 O 4.0 N 7.03

o-Benzoyl-benzil(IV): 0.5 g *o*-Benzoyl-desoxybenzoin(V) und 0.4 g sublimiertes Selendioxyd wurden in 15 ccm Acetanhydrid 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Die vom Selen abfiltrierte Lösung wurde in Wasser gegossen. Dann nahm man in Äther auf, schüttelte die Ätherlösung mit Wasser, dann mit Sodalösung und verdampfte schließlich das Lösungsmittel. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von Alkohol: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 92–94°, Ausb. 0.2 g (40%). Keine Schmelzpunktdepression mit einem Vergleichspräparat⁶⁾.

Versuche, die Oxydation mit Kaliumpermanganat an Stelle von Selendioxyd durchzuführen, ergaben nur ölige Produkte

156. Siegfried Beckmann, Roland Schaber und Roland Bamberger: Über die diastereomeren 2-Methyl-norborneole

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

(Eingegangen am 4. Mai 1954)

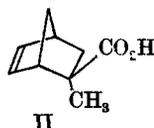
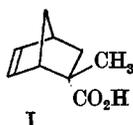
Durch Diensynthese von Cyclopentadien und α -Methyl-acrylsäure entstehen 2 diastereomere 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2), die durch Hydrierung und anschließenden Curtiuschen Abbau in 2 diastereomere Amine übergeführt werden. Letztere liefern beim Behandeln mit Salpetriger Säure ohne Umlagerung, aber in einem Falle unter Waldenscher Umkehrung, denselben tertiären Alkohol, 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (= 2-Methyl-norborneol). Dessen Diastereomeres wird durch Grignard-Umsetzung des Norcamphers erhalten.

Die Umsetzung von primären Aminen der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, bei denen die Aminogruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, mit Salpetriger Säure führt, teilweise unter Umlagerungen, zu mehr oder weniger komplizierten Gemischen von Alkoholen und Terpenkohlenwasserstoffen¹⁾. Über das Verhalten von Aminen, deren Aminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, liegen bislang keinerlei Erfahrungen vor.

¹⁾ G. u. O. Kompfa, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2606 [1936]; W. Hückel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 [1937]; W. Hückel u. H. Wolowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 39 [1947]; S. Beckmann u. R. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 574, 65 [1951].

Ein derartiges Amin (V) wurde nun in zwei stereoisomeren Formen, ausgehend von zwei stereoisomeren 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) (I und II), hergestellt und untersucht.

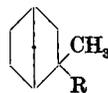
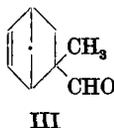
Die von A. A. Petrow und N. P. Sopow²⁾ durch Diensynthese aus Cyclopentadien und Methacrylsäure erhaltene, bei 65° schmelzende 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) erwies sich als nicht einheitlich. Durch fraktionierte Kristallisation konnten daraus die zwei theoretisch möglichen diastereomeren Säuren (I und II) isoliert werden: die eine, die reichlich 80% des Addukts ausmacht, schmilzt bei 83°; die andere, in geringerer Menge entstehende, die wir durch die Vorsilbe „Iso-“ von der ersten unterscheiden wollen, schmilzt bei 109°.



Orientierende Versuche zur Konfigurationsbestimmung der ungesättigten Säuren ergaben, daß beide bei der Behandlung mit kalter 50-proz. Schwefelsäure sowohl ein Lacton, als auch eine Oxsäure geben, die in beiden Fällen verschieden sind. Vorausgesetzt, daß die Hydratisierung mit Schwefelsäure ohne Umlagerung verläuft, sollte die Säure mit der Carboxygruppe in *endo*-Stellung (I) dabei ein Lacton geben, die mit der Carboxygruppe in *exo*-Stellung (II) dagegen nicht. Da aus beiden Säuren Lactone erhalten werden, muß die Hydratisierung, mindestens zum Teil, unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts verlaufen sein. Daher lassen sich aus den Ergebnissen keinerlei Rückschlüsse über die sterische Zuordnung der beiden Säuren treffen. Nach den Orientierungsregeln der Diensynthese von K. Alder und G. Stein³⁾ sollte der als Hauptprodukt entstehenden Säure vom Schmp. 83° die *endo*-Konfiguration (I) bezüglich der Carboxygruppe zukommen. Da die Frage der Konfiguration dieser beiden Säuren schon von anderer Seite bearbeitet wird⁴⁾, haben wir von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Interessanterweise verläuft die Addition von Methacrylsäure-Ester an Cyclopentadien selektiver: man erhält dabei ein Addukt, das bei der Verseifung praktisch nur die bei 83° schmelzende Säure liefert. Auch bei der Addition des α -Methyl-acroleins an Cyclopentadien wird, wie früher gezeigt worden ist⁵⁾, ein sterisch praktisch einheitliches Additionsprodukt erhalten. Oxydiert man das so erhaltene 2-Methyl-2-formyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (III), so erhält man ebenfalls die bei 83° schmelzende Form der 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2).

Die beiden ungesättigten stereoisomeren Säuren (I und II) wurden hydriert und die so erhaltenen 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäuren-(2) (IV) einem modifizierten Curtiusschen Abbau unterworfen. Es wurden so zwei stereoisomere 2-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptane (V) erhalten.



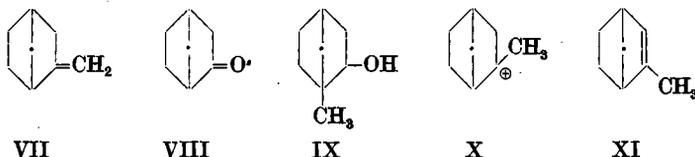
IV: R = CO₂H V: R = NH₂ VI: R = OH

²⁾ J. allg. Chem. (russ.) 18, 1781 [1948]. ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 514, 1, 197 [1934].

⁴⁾ K. Alder, Privat-Mitteil.

⁵⁾ S. Beckmann u. R. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 580, 198 [1953].

Die Umsetzung der beiden diastereomeren Amine V mit Salpetriger Säure führte wider Erwarten zu demselben, völlig einheitlichen Reaktionsprodukt. In der Annahme, daß bei der Umsetzung ein Gemisch von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen entstehen würde, setzten wir das Reaktionsprodukt mit Phthalsäureanhydrid in Pyridinlösung um, um so etwa entstandene sekundäre Alkohole als saure Phthalate von tertiären Alkoholen und Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Es bildete sich aber nur eine verschwindend geringe Menge eines sauren Phthalsäureesters, der größte Teil des krist. Reaktionsproduktes blieb unverändert. Mit Phenylisocyanat wurde ein krist. Phenylurethan erhalten, Chromsäure gab einen in Petroläther mit roter Farbe löslichen Ester. Das ganze Verhalten des Reaktionsproduktes deutet demnach auf einen tertiären Alkohol hin. Bei der Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid entsteht Norcamphen (VII), das durch seine physikalischen Konstanten sowie durch Ozonabbau zu Norcampher (VIII) identifiziert wurde. Bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure erfolgt Umlagerung unter Bildung eines sekundären Alkohols, der über seinen sauren Phthalsäureester mit dem Iso-1-methyl-norborneol (IX) identifiziert werden konnte, demselben Alkohol, der auch bei der Hydratisierung des Norcamphens⁶⁾ entsteht. Für die Struktur des aus dem Amin V mit Salpetriger Säure erhaltenen tertiären Alkohols kommt somit nur die eines 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2) (VI) in Frage.



Die sehr geringe Menge an saurem Phthalat, die neben dem tertiären Alkohol aus dem Diazotierungsprodukt erhalten wurde, erwies sich als Phthalat desselben tertiären Alkohols: durch Verseifung und Umsetzung mit Phenylisocyanat wurde das Phenylurethan des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2) (VI) erhalten.

Die Umsetzung der beiden stereoisomeren 2-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptane (V) ist somit ohne jegliche Umlagerung verlaufen. Da die aus den beiden Aminen erhaltenen Alkohole identisch sind, muß in einem Fall Waldensche Umkehrung eingetreten sein.

Die andere diastereomere Form des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2) konnte durch Umsetzung des Norcamphers (VIII) mit Methylmagnesiumjodid erhalten werden.

Die bei der Umsetzung von Aminen mit Salpetriger Säure häufig auftretenden Umlagerungen haben zweifellos eine gewisse Ähnlichkeit mit den Umlagerungen von Estern i. Ggw. starker Säuren. Man nimmt auch hier das intermediäre Auftreten von Kationen an, die sich durch Zerfall von Diazoniumsalzen bilden sollen⁷⁾. Bei der Umsetzung von

⁶⁾ S. Beckmann u. R. Schaber, Liebigs Ann. Chem. 585, 154 [1954].

⁷⁾ W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 7. Aufl., Bd. 1, S. 366, Leipzig 1952.

2-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V) mit Salpetriger Säure wäre dementsprechend das Auftreten des Kations X anzunehmen, das aber in diesem Fall eine bemerkenswerte Stabilität aufweist und sich nicht umlagert.

Dasselbe Kation X sollte aber auch bei verschiedenen anderen, von uns durchgeführten Umsetzungen auftreten: bei der Säureanlagerung an Norcamphen (VII) und an 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (XI)⁶) sowie bei der oben erwähnten Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf 2-Methyl-norborneol (VI). In allen diesen Fällen tritt aber leicht und vollständig Umlagerung zu Iso-1-methyl-norborneol (IX) ein. Diese Unterschiede in den Reaktionsabläufen deuten darauf hin, daß bei der Umsetzung primärer Amine mit Salpetriger Säure ein andersartiger Mechanismus angenommen werden muß, als bei der Säureanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder der säurekatalysierten Umlagerung von Alkoholen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, der Röhm und Haas G.m.b.H., Darmstadt, für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

Beschreibung der Versuche

Addition von α -Methyl-acrylsäure an Cyclopentadien. Die diastereomeren 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) (I u. II): Die Addition von Methacrylsäure an Cyclopentadien wurde von A. A. Petrow und N. P. Sopow²) in Toluollösung bei 150° im Einschmelzrohr durchgeführt. Man erhält praktisch dieselbe Ausbeute, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. 258 g Methacrylsäure und 231 g frisch destilliertes Cyclopentadien werden i. Ggw. von etwas Kupferoleat als Stabilisator 3½ Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt und anschließend i. Vak. fraktioniert.

Frakt. 1: Sdp.₁₅ 60–130°, 159 g unveränderte Methacrylsäure und Dicyclopentadien.

Frakt. 2: Sdp.₁₅ 130–135°, 296 g Addukt (65% d. Th.).

Frakt. 2 wird nochmals destilliert und geht dann vollständig bei 130–131°/12 Torr über. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen Kristallmasse.

Durch Umkristallisieren aus Petroläther, Acetonitril oder wasserhaltigem Aceton erhält man die reine 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) (I u. II) in harten, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 83°.

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.94 Gef. C 71.10 H 7.84 Äquiv.-Gew. 152.4

Das Säurechlorid erhält man durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid; Sdp.₁₂ 95°.

Das Säureamid, aus dem Säurechlorid und konz. Ammoniak, hat nach Umkristallisation aus wäbr. Alkohol den Schmp. 158–159°.

C₉H₁₃ON (151.2) Ber. N 9.26 Gef. N 9.15

Aus den vereinigten Mutterlaugen der 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) wird durch langwieriges Umkristallisieren aus Petroläther die Iso-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) isoliert. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 109°.

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.94, 152.2 Gef. C 70.81 H 8.10, 152.6

Addition von α -Methyl-acrylsäure-äthylester an Cyclopentadien: 1 Mol Methacrylsäure-äthylester und 1.5 Mol frisch destilliertes Cyclopentadien werden unter Rückfluß auf dem Wasserbade 3–4 Stdn. erwärmt. Anschließend wird i. Vak. fraktioniert; Sdp.₁₂ 88–91°.

Der Ester wird mit methanol. Kalilauge verseift und die erhaltene feste Säure aus Petroläther umkristallisiert. Sie besteht praktisch nur aus 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmp. 83°.

Oxydation von 2-Methyl-2-formyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (III): 6.2 g 2-Methyl-2-formyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)⁵) (Schmp. 67–68°) werden in 200 ccm 70-proz. Alkohol gelöst, mit 24 g fein gepulvertem Silbernitrat versetzt und unter Eiskühlung und Rühren im Verlauf von 2 Stdn. die ber. Menge Natriumhydroxyd, gelöst in 300 ccm 50-proz. Alkohol, zugegeben. Der Alkohol wird mit Wasserdampf ab-

geblasen, die alkalische Lösung auf dem Wasserbade eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die nach dem Vertreiben des Äthers hinterbleibende Kristallmasse wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2): 83°. Ausb. 5.5 g.

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (IV): 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) (Schmp. 83°) wird in 5-proz. Sodalösung gelöst und nach Zusatz von Palladiumkolloid in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff wird rasch aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbade eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrt nach einiger Zeit. Er hat, aus Acetonitril umkristallisiert, den Schmp. 52–53°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.13 H 9.09 Äquiv.-Gew. 154.2
Gef. C 70.22 H 9.10 „ „ 153.8

Säurechlorid: Sdp.₁₂ 84–85°.

Säureamid: Aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert, Schmp. 158–159°.

$C_9H_{15}ON$ (153.2) Ber. N 9.14 Gef. N 8.92

Iso-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-2-carbonsäure (IV): Iso-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) wird in Sodalösung gelöst und i. Ggw. von Palladiumkolloid hydriert. Die Säure wird aus Acetonitril umkristallisiert; Schmp. 92–93°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.13 H 9.09 Äquiv.-Gew. 154.2
Gef. C 70.31 H 9.20 „ „ 153.6

Säurechlorid: Sdp.₁₁ 88°.

Säureamid: Aus wäßr. Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 127°.

$C_9H_{15}ON$ (153.2) Ber. N 9.14 Gef. N 9.31

Hydratisierung der 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2): 20 g 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2) (Schmp. 83°) werden mit 150 ccm einer Mischung von 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser 16 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die klare Lösung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und 12mal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird durch wiederholtes Ausschütteln mit eiskalter, 8-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung von sauren Anteilen befreit. Der Äther-Rückstand erstarrt zu einer Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 122–123° bildet. Ausb. 1.7 g.

$C_9H_{12}O_2$ (152.8) Ber. C 71.03 H 7.94 Gef. C 71.00 H 7.88

Die Natriumhydrogencarbonatlösung wird auf dem Wasserbade eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Die Oxyssäure wird aus Aceton-Benzin umkristallisiert. Sie bildet kleine, farblose Prismen vom Schmp. 177–178°. Ausb. 14.2 g.

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Äquiv.-Gew. 170.2
Gef. C 63.57 H 8.13 „ „ 170.0

Hydratisierung der Iso-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2): Die Hydratisierung wurde ausgeführt wie bei der isomeren Säure beschrieben.

Das Lacton bildet eine wachsartige Masse und wird durch mehrmalige Destillation i. Vak. (Sdp.₂₅ 142°) gereinigt. Es schmilzt bei 64–65°.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.94 Gef. C 70.83 H 8.20

Oxyssäure: Aus Aceton-Benzin farblose Prismen vom Schmp. 206°.

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Äquiv.-Gew. Ber. 170.2 Gef. 170.5

2-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V): 11.5 g 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)-chlorid werden wie bei der Darstellung des β -Norbornylamins beschrieben⁸⁾ mit Natriumazid umgesetzt. Das entstehende Isoeyanat wird direkt mit konz. Salzsäure verkocht. Das Hydrochlorid des Amins V wird aus Methanol-Essigester umkristallisiert. Es bildet feine farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen oberhalb von 300° zersetzen. Ausb. 8.5 g.

$C_9H_{15}N \cdot HCl$ (161.7) Ber. Cl 21.93 Gef. Cl 22.20

⁸⁾ G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 178 [1934].

Das Harnstoff-Derivat wird aus dem Aminhydrochlorid und Natriumcyanat erhalten und bildet nach dem Umkristallisieren aus wäŕr. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 202–203°.

$C_8H_{16}ON_2$ (168.2) Ber. N 16.65 Gef. N 16.38

Iso-2-amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V): Das Iso-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)-chlorid wird in derselben Weise mit Natriumazid umgesetzt. Das Hydrochlorid des isomerenamins V bildet farblose Nadeln, die sich bei 280° zu zersetzen beginnen.

$C_8H_{15}N \cdot HCl$ (161.7) Ber. Cl 21.93 Gef. Cl 22.17

Der Harnstoff bildet farblose Nadeln vom Schmp. 202–203°. Eine Mischung mit dem diastereomeren Harnstoff vom gleichen Schmelzpunkt zeigt eine deutliche Erniedrigung.

$C_8H_{16}ON_2$ (168.2) Ber. N 16.65 Gef. N 16.41

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (VI); (2-Methyl-norborneol). a) Aus 2-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-hydrochlorid: 60 g Aminhydrochlorid, gelöst in 180 ccm Wasser, werden mit 30 ccm Eisessig und einer Lösung von 30 g Natriumnitrit in 80 ccm Wasser versetzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Das wäŕr. Destillat wird mit Kaliumhydroxyd versetzt, kurz erwärmt und nochmals einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wäŕr. Destillat wird ausgeäthert. Nach der Destillation i. Vak. (Sdp.₁₈ 79°) erstarrt das Reaktionsprodukt. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet der tertiäre Alkohol lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 86°.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.13 H 11.18 Gef. C 75.88 H 11.08

Das Phenylurethan kristallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 78°.

$C_{15}H_{19}O_2N$ (245.3) Ber. N 5.71 Gef. N 5.78

Der saure Phthalsäureester wird in sehr geringer Menge beim Erwärmen des tertiären Alkohols mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade erhalten. Aus Benzol-Ligroin bildet es dicke, farblose Prismen vom Schmp. 115–116°.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Äquiv.-Gew. Ber. 274.3 Gef. 274.0

b) Aus Iso-2-amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-hydrochlorid erhält man bei der Umsetzung mit Salpetriger Säure ebenfalls 2-Methyl-norborneol vom Schmp. und Misch-Schmp. 86°.

Phenylurethan: Schmp. und Misch-Schmp. 78°.

Norcamphen (VII): 5 g 2-Methyl-norborneol werden mit 5 g Phthalsäureanhydrid im Sandbade auf 200–250° erhitzt. Der überdestillierende Kohlenwasserstoff wird über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp. 123°.

Das Norcamphen wird in Eisessiglösung ozonisiert. Das erhaltene Keton wird in das Semicarbazon übergeführt. Der Schmp. und Misch-Schmp. mit Norcampher-Semicarbazon beträgt 198°.

Umlagerung von 2-Methyl-norborneol in Iso-1-methyl-norborneol (IX): 6 g 2-Methyl-norborneol werden mit 12 g Eisessig und 8 Tropfen konz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 50–60° erwärmt. Dann wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die äther. Lösung mit Sodälösung und Wasser gewaschen. Das Acetat siedet bei 90°/13 Torr.

Das Acetat wird mit alkohol. Kalilauge verseift. Anschließend wird mit Wasserdampf destilliert und das Destilat ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers Sdp.₂₀ 95°. Der Alkohol erstarrt in der Vorlage.

Er wird mit Phthalsäureanhydrid in Pyridinlösung umgesetzt. Der saure Phthalsäureester wird aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem sauren Phthalat des Iso-1-methyl-norborneols 118°.

Iso-2-methyl-norborneol (VI): 2.43 g Magnesium-Späne werden i. Ggw. von absol. Äther in 14.1 g Methyljodid gelöst. Zu dieser Grignard-Lösung gibt man tropfenweise unter Umschütteln und Wasserkühlung eine Lösung von 11 g Norcampher in etwas Äther. Man läßt über Nacht stehen, gießt dann die Reaktionsflüssigkeit in Eis-

wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Dann wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit verdünnter Bisulfidlauge gewaschen und getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wird zur Befreiung von unverändertem Norcampher in wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßr. Lösung von Semicarbazidacetat umgesetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird filtriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Das wäßr. Destillat wird ausgeäthert. Sdp.₂₀ 83°.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.13 H 11.18 Gef. C 76.48 H 11.10

Das Phenylurethan bildet nach dem Umkristallisieren aus Petroläther farblose, lange Nadeln vom Schmp. 108°.

$C_{15}H_{19}O_2N$ (245.3) Ber. N 5.79 Gef. N 6.04

157. Walter Hückel und Hans Dieter Sauerland: *cis*- und *trans*-1-Methyl-cyclopentanol-(2)

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 4. Mai 1954)

Die früher für verschiedene Derivate des *cis*- und *trans*-1-Methylcyclopentanol-(2), dessen Darstellungsverfahren verbessert wurde, angegebenen Schmelzpunkte werden z.Tl. korrigiert; die Einheitlichkeit der erhaltenen *p*-Nitrobenzoate wurde durch Chromatographie erwiesen. Die *p*-Toluolsulfonate wurden erstmalig kristallin erhalten; die *cis*-Form ist zersetzlicher als die *trans*-Form und wandelt sich bei der Alkohololyse teilweise in letztere um.

Die Untersuchungen über die Stabilität der *p*-Toluolsulfonsäureester¹⁾ sekundärer alicyclischer Alkohole mußten wegen der Zeitumstände vor 9 Jahren mit dem *cis*- und *trans*-1-Methyl-cyclopentanol-(2), das als Beispiel für einen einfach gebauten alicyclischen Alkohol gedacht war, abgebrochen werden²⁾.

Es war damals lediglich möglich gewesen, einen rohen Vergleich der Zersetzlichkeit der beiden *cis-trans*-isomeren Ester anzustellen, überdies konnte die Arbeit nur unter größten Schwierigkeiten durchgeführt werden³⁾. Inzwischen hat R. B. Turner⁴⁾ die beiden Alkohole nochmals dargestellt, wobei sich Differenzen in den Schmelzpunkten der Derivate mit den seinerzeit gemachten Angaben herausstellten. Bei der Wiederaufnahme der Untersuchungen über die Stabilität der Toluolsulfonsäureester, worüber demnächst an anderer Stelle berichtet werden wird, war die Aufklärung dieser Differenzen eine vordringliche Aufgabe. Dabei wurden die Angaben von Turner über die Schmelzpunkte der 3,5-Dinitrobenzoate bestätigt; darüber hinaus erwies sich eine Korrektur des Schmelzpunktes für das *trans-p*-Nitrobenzoat von Kindler, das Turner nicht dargestellt hat, als erforderlich, während der Schmelzpunkt für das *cis*-Nitrobenzoat stimmt. Das seinerzeit als *cis*-3,5-Dinitrobenzoat bezeichnete Präparat ist das 3,5-Dinitrobenzoat des Cyclo-

¹⁾ Letzte Zusammenstellung Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 805 [1944].

²⁾ W. Hückel u. H. Kindler, Chem. Ber. 80, 202 [1947].

³⁾ Herr Kindler hat im Jahre 1945 unter großen Gefahren aus dem besetzten Breslau und dem bereits polnisch verwalteten Institut die Präparate seiner Doktorarbeit herausgeholt. Dabei werden ihm bei der Etikettierung Verwechslungen unterlaufen sein, durch die die im folgenden aufgeklärten Irrtümer zu erklären sind.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 878 [1950].