

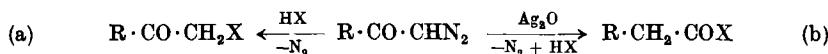
135. Leopold Horner und Ernst Spietschka: Über Lichtreaktionen IV¹⁾: Bicyclo-[1.1.2]-hexan-Derivate als Ergebnis der Umlagerung des Diazocamphers im Licht
unter Mitarbeit von Erich Becker

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]
 (Eingegangen am 15. März 1955)

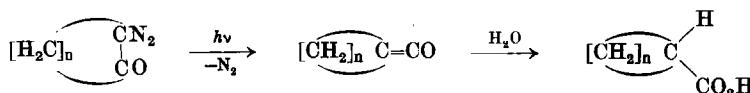
Herrn Prof. Dr. F. Arndt zum 70. Geburtstag gewidmet

Verbindungen, welche als Bauelement die Diazocarbonylfunktion enthalten, werden unabhängig von ihrer individuellen Verknüpfung (ob in offener Kette, in gesättigten oder ungesättigten Ringsystemen) photolytisch völlig gleichartig verändert. Unter Abspaltung von Stickstoff lagern sie sich (evtl. unter Ringverengung) in Ketene um. Diazocampher wird auf diesem Wege in ein Derivat des Bicyclo-[1.1.2]-hexans übergeführt.

Nach F. Arndt und B. Eistert lassen sich Diazoketone leicht und mit guter Ausbeute aus Säurechloriden und Diazomethan gewinnen. Sie konnten zeigen, daß bei Einwirkung von Säuren bzw. Halogenen substituierte Ketone entstehen (a), daß aber mit Silberoxyd in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium eine Umlagerung zur homologen Säure (bzw. deren Derivaten) stattfindet (b) (Arndt-Eistert-Reaktion²⁾).



Vor 4 Jahren haben wir gefunden³⁾, daß sich Diazoketone unter schonenden Bedingungen mit z. Tl. recht guten Ausbeuten photolytisch über Ketene in die Carbonsäuren umlagern lassen. Vor kurzem wurde die besondere Eignung des photolytischen Verfahrens von A. Roedig⁴⁾ erneut bestätigt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß auch cyclische Diazoketone photolytisch unter Umlagerung und Ringverengung in Carbonsäuren übergeführt werden können.



Damit liegt ein recht einfacher Sachverhalt vor: organische Verbindungen, welche die Diazocarbonylstruktur $-CO-CN_2-$ enthalten, gleichgültig, ob in

¹⁾ I. u. II. Mitteil. 1 c.³⁾; III. Mitteil. L. Horner u. H. Stöhr, Chem. Ber. 85, 993 [1952].

²⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Pastale, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1364 [1927]; F. Arndt u. J. Amende, ebenda 61, 1122 [1928]; F. Arndt u. J. Amende, ebenda 61, 1949 [1928].

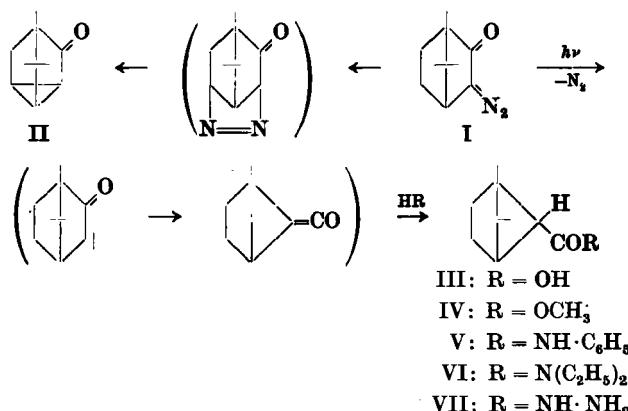
³⁾ L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 578, 17 [1951]; L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 [1952].

⁴⁾ Chem. Ber. 87, 971 [1954]; vergl. jedoch F. Arndt, L. Exner u. O. Kufla, Chem. Ber. 86, 957 [1953].

offener Kette, in einem gesättigten oder ungesättigten (*o*-Chinondiazide⁵⁾) Ring, gehorchen dem gleichen Chemismus; es bilden sich die zugehörigen gesättigten, ringverengten gesättigten oder ringverengten ungesättigten Carbonsäuren. Die konstitutionelle Gleichartigkeit dieser Systeme findet demnach bei der photolytischen Anregung auch im gleichen Reaktionsergebnis ihren Ausdruck. Die offenkettigen Diazoketone verlieren also bei Anwendung dieser Arbeitsweise ihre Sonderstellung, welche ihnen bei der thermisch ausgelösten und katalytisch gesteuerten Zersetzung eingeräumt werden muß.

Der Beweis für die Gültigkeit dieses Reaktionsverlaufs für cyclische Diazocarbonylsysteme soll am Beispiel des Diazocamphers erbracht werden, also einem bicyclischen System, welches auf Grund seiner inneren Spannung einer weiteren Ringverengung zu einem Derivat des Bicyclo-[1.1.2]-hexans sicher einen erhöhten Widerstand entgegengesetzt.

Die Wahl des Diazocamphers (I) vermittelt aber noch einen tieferen Einblick: Thermolyse und Photolyse führen hier zu verschiedenen Endprodukten; thermisch (allerdings ohne Katalysator) erhält man Pericyclocamphanon (II)⁶⁾, während photolytisch die Carbonsäure III entsteht.



Offenbar hängt die Natur der Endprodukte von der Verschiedenheit der primären Reaktionsschritte ab, die wir (für die Thermolyse mit Vorbehalt) durch die eingeklammerten Strukturformeln zum Ausdruck bringen. Das intermediäre Auftreten von Keten wird durch die Abhängigkeit der Carboxylfunktion des Endproduktes vom Reaktionsmedium nahegelegt: in Wasser entsteht die Säure III, in Alkohol der Ester IV, in Gegenwart von Anilin bzw. Diäthylamin oder Hydrazin das Anilid V bzw. Diäthylamid VI oder Hydrazid VII.

Die von uns gefundene, ringverengte Carbonsäure III entspricht einer Verbindung, um welche sich bereits J. Bredt und L. Ingelk⁷⁾ vergeblich be-

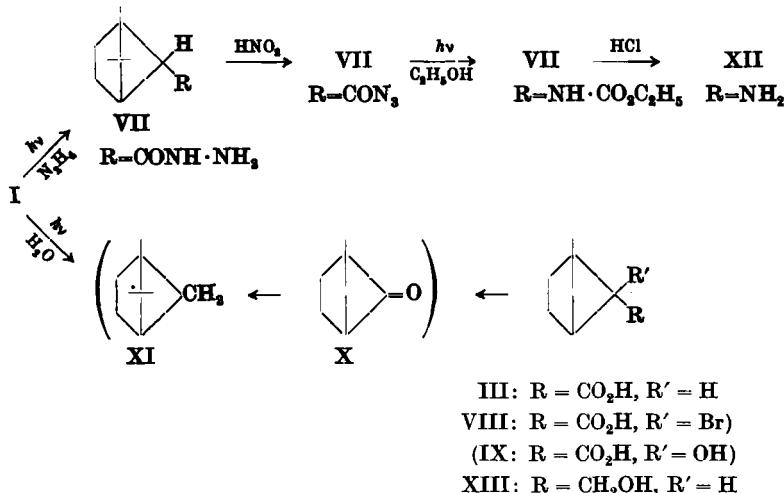
⁵⁾ O. Süs, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 85 [1944]; 579, 133 [1953].

⁶⁾ Aus Diazocamphan entsteht völlig analog Tricyclen.

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 310, 131 [1900].

müht hatten. Wie Bredt später⁸⁾ zeigen konnte, besitzt die von ihm durch Oxydation von Camphen mit Chromylchlorid erhaltene Carbonsäure eine andere Struktur.

Unseren Bemühungen, auf dem Wege I→III→VIII→IX→X zum Grundkörper XI vorzustoßen, war vorläufig noch kein Erfolg beschieden. Dagegen ließ sich die Carbonsäure III nach Curtius photolytisch⁹⁾ – in schlechter Ausbeute auch in der Variation nach K. F. Schmidt⁹⁾ – zum Amin XII abbauen.



Ein weiterer Abbau war jedoch von hier aus wegen der Schwerzugänglichkeit des Amins nicht mehr möglich.

Auch die zuerst erörterte Reaktionsfolge (III→XI) scheiterte bereits bei der 1. Stufe. Brom greift auch bei mehrstündiger Einwirkung bei 100° die Carbonsäure nicht an. Zusatz von rotem Phosphor überführt die Carbonsäure III lediglich zu etwa 60 % in eine isomere Säure (A oder B), bei welcher sich wahrscheinlich die Carboxygruppe von *endo* nach *exo* oder umgekehrt verlagert hat.



Ein weiterer Abbau war jedoch von hier aus wegen der Schwerzugänglichkeit des Amins nicht mehr möglich.

Schließlich wurde die Carbonsäure III über ihren Methylester mit Lithiumaluminiumhydrid zum Carbinol XIII reduziert. Die Umwandlung der Carbinolgruppe in die Methylgruppe auf dem von K. Alder¹⁰⁾ gewiesenen Weg gelang jedoch vorläufig noch nicht.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 366, 57 [1909].

⁹⁾ Organic Reactions, Bd. III, S. 307 [1947]; M. Österlin, Angew. Chem. 45, 536 [1932].

¹⁰⁾ K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 87, 161 [1954].

Durch Übertragung der beschriebenen Reaktionen auf den *d*-(+)-Campher erhält man die in der nachstehenden Tafel aufgeführten Verbindungen.

Vergleich analoger Abbauprodukte des *racem.* Camphers (*racem.*) mit denen des *d*-(+)-Camphers (*aktiv*)

	<i>racem.</i> Schmp.	Schmp.	<i>aktiv</i> $[\alpha]_D$
Säure III	111°	101°	+13.8°
Umgelagerte Säure	125°	82°	-28.7°
Methylester von III	—	Sdp. ₁₈ 100°	+29.5°
Carbinol XIII	75°	75°	+ 3.5°

Die niedrigen Drehwerte hängen wohl mit der geringen, nur durch eine Methylgruppe verursachten Asymmetrie zusammen. Auf eine Diskussion der stereochemischen Beziehungen¹¹⁾ soll vorläufig verzichtet werden, da die vorliegenden Befunde noch keine eindeutige Zuordnung erlauben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst danken wir für die gewährte Hilfe.

Beschreibung der Versuche

1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2) (III): 1.8 g (10 mMol) Diazocampher (dargestellt nach J. Bredt und W. Holz¹²⁾ aus Campherchinon¹³⁾) werden in einem Gemisch von 70 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser in üblicher Weise¹⁴⁾ belichtet. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Natriumcarbonatlösung aufgenommen und von geringen Mengen gelben Harzes abfiltriert. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure aus. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure farblose Nadelchen, die bei 111° schmelzen. Ausb. 1.3 g.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.43 H 9.53 Gef. C 71.33 H 9.55
Mol.-Gew. 166 (ebullioskop.)¹⁵⁾, 164 ($n/_{10}$ NaOH, Phenolphthalein).

Methylester IV (mit Diazomethan in Äther): Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.₁₈ 93°. Ausbeute quantitativ.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.53 H 9.89 Gef. C 72.39 H 10.03

Äthylester, dargestellt durch Belichten von 1.1 g Diazocampher in 80 ccm Äthanol. Farbloses Öl, Sdp.₁₈ 105–108°; Ausb. 1.6 g.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.47 H 10.20 Gef. C 73.45 H 9.86

Anilid V: 1.8 g Diazocampher werden in Benzol-Lösung in Gegenwart von 1 g Anilin belichtet. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 131°. Ausb. 1.6 g.

$C_{16}H_{21}ON$ (243.3) Ber. N 5.76 Gef. N 5.83

Diäthylamid von III: Eine Lösung von 1.8 g Diazocampher und 1 g Diäthylamin in 80 ccm Dioxan wird belichtet und durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet. Sdp.₁₈ 144–146°. Ausb. 1.5 g.

$C_{14}H_{25}ON$ (223.4) Ber. N 6.28 Gef. N 6.67

Hydrazid VII: Zu einer Lösung von 1.8 g Diazocampher in 70 ccm Dioxan und 10 ccm Hydrazinhydrat wird die zur Erreichung der Homogenität eben notwendige Menge an absol. Äthanol zugesetzt und dann belichtet. Nach beendetem Stickstoffentwick-

¹¹⁾ Siehe hierzu K. Freudenberg u. W. Lowski, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 [1954].

¹²⁾ J. prakt. Chem. 95, 133 [1917].

¹³⁾ H. Rupe u. A. Tomasi di Vignano, C. 1937 II, 4041.

¹⁴⁾ Zur Versuchsanordnung s. I. c.³⁾.

¹⁵⁾ Die Mol.-Gew.-Bestimmung wurde freundlicherweise von Hrn. W. Bayer ausgeführt.

lung wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Hydrazid in Äther aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches sich durch Zugabe von Petroläther zur Kristallisation bringen lässt. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 99°; Ausb. 1.2 g.

$C_{10}H_{18}ON_2$ (182.3) Ber. C 65.93 H 9.89 N 15.38 Gef. C 66.05 H 9.97 N 15.70

Amin XII: Zu einer Lösung von 4 g Hydrazid VII in 12 ccm 2 n HCl und 10 ccm Wasser, welche mit 25 ccm Äther überschichtet ist, wird bei 0° unter Röhren eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugetropft. Durch Abdampfen der Ätherlösung erhält man das Azid, welches ohne weitere Reinigung durch Belichten in Äthanol in das Urethan übergeführt wird. Sdp.₁₆ 150–160°; Ausb. 3 g. Das rohe Urethan wird in 20 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach der Entfernung schwarzer Harze wird die salzaure Lösung zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Äther überschichtet und vorsichtig Lauge zugesetzt. Nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers bleibt ein Öl zurück, das bei etwa 75°/16 Torr destilliert. Ausb. 0.5 g. Aus äther. Lösung lässt sich mit äther. Salzsäure das Hydrochlorid zur Abscheidung bringen.

$C_9H_{17}N \cdot HCl$ (175.5) Ber. C 61.54 H 10.26 N 7.97 Gef. C 61.56 H 10.22 N 7.92

Das Amin entwickelt mit Salpetriger Säure Stickstoff und gibt eine kräftige Isocyanurireaktion.

Isomere 1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2): 8.5 g der Säure III werden mit 0.5 g rotem Phosphor innig gemischt; dann lässt man vorsichtig 16.5 g Brom zutropfen. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend i. Vak. destilliert. Das Destillat liefert nach der Zersetzung mit Wasser eine Verbindung, die sich gut aus verd. Essigsäure umkristallisieren lässt. Farblose, in Hydrogencarbonat lösliche Kristalle, welche bei 125° schmelzen; Ausb. etwa 4 g.

$C_{10}H_{18}O_2$ (168.2) Ber. C 71.43 H 9.53 Gef. C 71.35 H 9.59 Äquiv.-Gew. 170

Abbaureaktionen am d-(+)-Campher

1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2): Aus 2.7 g d-Diazo-campher in 120 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser lassen sich, wie bereits beschrieben, 1.5 g (60% d.Th.) einer Carbonsäure vom Schmp. 101° gewinnen.

$[\alpha]_D$: +13.8° (1-dm-Rohr, c = 10, in Chloroform)

$C_{10}H_{18}O_3$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.61 H 9.64

Methylester (mit Diazomethan), Sdp.₁₈ 100°.

$[\alpha]_D$: +29.05° (2-dm-Rohr, c = 1, in Chloroform)

$C_{11}H_{20}O_2$ (182.0) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 73.04 H 10.06

Anilid: Aus 1.7 g aktivem Diazocampher und 1 g Anilin in Benzol-Lösung lassen sich 0.9 g des Anilids vom Schmp. 126° gewinnen.

$C_{16}H_{21}ON$ (243.3) Ber. N 5.76 Gef. N 5.85

1.6.6-Trimethyl-2-oxy-methyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan (XIII): Eine Lösung von 9 g Methylester (50 mMol) in 30 ccm absol. Äther wird unter Röhren und guter Kühlung einer Suspension von 4 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Nach 1 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wird vorsichtig mit 5 ccm Wasser versetzt und schließlich mit 50 ccm 30-proz. Schwefelsäure angesäuert. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die wässr. Phase erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Entsaubern und Trocknen der äther. Lösung wird das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das Carbinol geht bei 108–110°/18 Torr über. Wachsartige farblose Nadeln mit angenehm fruchtartigem Geruch, die sich durch Sublimation reinigen lassen. Schmp. 76°; Ausb. 5 g (65% d.Th.).

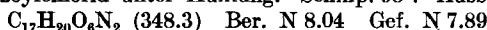
$[\alpha]_D$: +3.5° (1-dm-Rohr, c = 2, in Chloroform)

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 akt. H 0.653 Gef. C 78.34 H 11.99 akt. H 0.627

In analoger Weise lässt sich der Methylester der *racem.* Säure III in das Carbinol umwandeln. Schmp. 75–76°.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.34 H 11.60

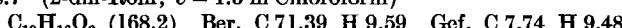
3.5-Dinitro-benzoat des *racem.* Carbinols: Die Umsetzung erfolgt in Pyridin mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid unter Kühlung. Schmp. 98°. Ausb. 50% d. Theorie.



Isomere, aktive 1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2): Bei dem Versuch, die optisch aktive Säure nach Curtius abzubauen, bildet sich \leftarrow neben einer geringen Menge eines primären Amins – die isomere Säure.

1.7 g d-1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2) werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 20 ccm Chloroform überschichtet. Bei 45° werden unter kräftigem Rühren anteilweise insgesamt 0.8 g Natriumazid zugesetzt; vor Zugabe einer weiteren Menge wird jeweils die kräftige Gasentwicklung abgewartet. Das Reaktionsgemisch wird hierauf auf Eis gegossen und das Chloroform mit Wasserdampf abgetrieben. Der währ. Lösung, die alkalisch gestellt worden war, werden mit Äther die basischen Anteile entzogen. Säuert man dann die währ. Phase kräftig an, so scheidet sich eine farblose Säure ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure bei 82° schmilzt. Die Mischprobe mit der Ausgangssäure liegt bei 68°.

$[\alpha]_D: -28.7^\circ$ (2-dm-Rohr, c = 1.3 in Chloroform)



Aus dem Ätherextrakt mit den basischen Anteilen lassen sich 65 mg einer piperidinartig riechenden Verbindung herausarbeiten, die eine positive Isonitrilreaktion gibt.

136. Bernd Eistert, Friedrich Arnemann¹⁾ und Fritz Haupter²⁾: Versuche mit Triose-Redukton

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 13. April 1955)

*Meinem verehrten Lehrer und Freund, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Arndt,
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Das Triose-Redukton OCH–C(OH)=CH(OH) verhält sich gegen aromatische primäre und sekundäre Amine als α -Oxy-malondialdehyd, indem es je nach den Reaktionsbedingungen Monoanile, Dianilbasen oder Dianilsalze bildet. Die Konstitution und die wechselseitigen Umwandlungen dieser „Anile“ werden besprochen. In den „Anilen“ läßt sich die noch vorhandene Oxygruppe acylieren und methylieren, wobei man die entsprechenden „Anile“ der Acyloxy-malondialdehyde bzw. des Methoxy-malondialdehyds erhält.

Durch Umsetzen des Methyläthers bzw. der Acyl-Derivate des Triose-Reduktions mit aromatischen Aminen und Mineralsäure zu Dianilsalzen wurde erwiesen, daß der mit Diazomethan erhaltene Mono-methyläther ein Oxymethylenäther OCH–C(OH)=CH–OCH₃ ist, während die aus Redukton-natrium und Carbonsäurechloriden erhaltenen Acyl-Derivate Acyloxy-malondialdehyde sind.

Die Farbreaktionen der untersuchten Verbindungen mit Eisen(III)-chlorid bestätigen die Konstitutionen.

Die Versuche, über die wir im folgenden berichten, bilden die Fortsetzung von Arbeiten, die der eine von uns³⁾ in den Jahren 1949 und 1951 in Stockholm als Gast von Hrn. Prof. Dr. Hans von Euler in dessen Institut begonnen

¹⁾ Aus der Dissertation. Darmstadt, 1955.

²⁾ Diplomarb. Darmstadt, 1955.

³⁾ a): B. Eistert, Ark. Kem. 2, No. 6, 130 [1950]; b): B. Eistert u. H. Hasselquist, ebenda 4, No. 12, 233 [1952].