

KURT ALDER und ROLF MUDERS

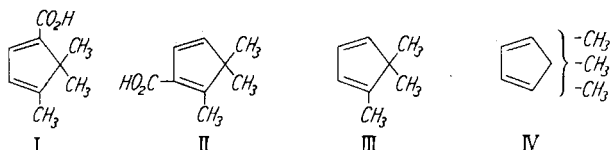
Über die Konstitution des Kohlenwasserstoffes von Damsky und seine Überführung in 1-Methyl-santen („ε-Fenchon“)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 1. März 1958)

Bei der Decarboxylierung von α - und β -Camphylsäure durch trockene Destillation ihrer Ca-Salze in Gegenwart von Natronkalk entsteht nach DAMSKY ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12} . Seine Konstitution eines 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadiens-(1.3) wird durch Analyse und Synthese bewiesen. Die Dien-Synthese mit Äthylen führt zum 1-Methyl-santen („ε-Fenchon“).

Die Decarboxylierung der α -(I) und der β -Camphylsäure (II) nach der Methode von ADKINS — Erhitzen der Säuren in Chinolin bei Gegenwart eines Cu-Chromit-Katalysators — verläuft, wie K. ALDER und E. WINDEMUTH¹⁾ fanden, unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts und führt zum 1.5.5-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (III):



Die schon viel früher von A. DAMSKY²⁾ durch trockene Destillation der Ca-Camphylate in Gegenwart von Natronkalk bewirkte Abspaltung von Kohlendioxyd aus den beiden Camphylsäuren führt zu einem mit III isomeren Kohlenwasserstoff C_8H_{12} , dessen Konstitution unbekannt ist. Da an der Konstitution III des Kohlenwasserstoffes von ALDER und WINDEMUTH ein Zweifel ebensowenig möglich ist wie an seiner Nichtidentität mit dem Kohlenwasserstoff von DAMSKY, muß unter den von Damsky eingehaltenen energischen Bedingungen eine Isomerisation erfolgt sein. Sie näher kennenzulernen, setzt die Kenntnis der Struktur IV voraus. Wir haben uns der Aufgabe unterzogen, sie abzuleiten, und legen im folgenden unsere Ergebnisse vor:

Als Resultat älterer orientierender Versuche³⁾ steht fest, daß der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} zu Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid und mit Vinyl-acetat befähigt ist. Schon die Eigenarten der wohldefinierten Addukte lassen vermuten, daß sie sich von einem Cyclopentadien-Abkömmling als Dien-Komponente ableiten. Eine Ringerweiterung bei der Decarboxylierung zum Cyclohexadien-(1.3)-System — a priori denkbar — ist unwahrscheinlich. Sie wird durch die Dien-Synthese des Kohlenwasserstoffes mit Acetylendicarbonsäure-ester, die normal verläuft und auch bei höheren Temperaturen von keinerlei Spaltung des Adduktes begleitet ist⁴⁾, mit

1) Liebigs Ann. Chem. **543**, 35 [1939]. 2) Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2966 [1887].

3) K. ALDER und E. WINDEMUTH, Liebigs Ann. Chem. **543**, 43, 63 [1939].

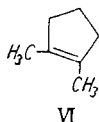
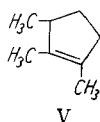
4) K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936].

Sicherheit ausgeschlossen. Der Kohlenwasserstoff von Damsky ist ein Trimethyl-cyclopentadien, und die Frage nach seiner Struktur ist zurückgeführt auf die Frage nach der relativen Stellung der drei Methylgruppen zueinander und zu dem System der beiden Doppelbindungen.

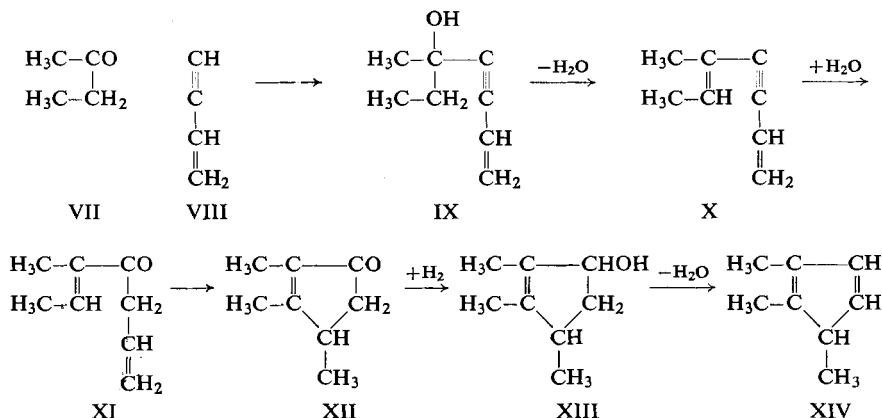
Insgesamt sind nicht weniger als acht Trimethyl-cyclopentadiene denkbar. Sie alle daraufhin zu untersuchen, welches von ihnen den wahrscheinlichsten Ausdruck für den Kohlenwasserstoff von Damsky vorstellt, erscheint müßig; denn schon einfache Beobachtungen gestatten es, zwei einschränkende allgemeine Aussagen über die *vicinale* Stellung der drei Methylgruppen und über die Symmetrie des Kohlenwasserstoffes zu machen und dadurch den Kreis der möglichen Formen auf zwei zu reduzieren.

Daß im Kohlenwasserstoff von Damsky die drei Methylgruppen benachbart zueinander sind, kann aus zwei voneinander unabhängigen Argumenten gefolgert werden:

Durch partielle katalytische Reduktion des Kohlenwasserstoffes gelingt es, zu einem einfach ungesättigten Trimethyl-cyclopenten C_8H_{14} zu gelangen. Es erwies sich durch sein IR-Spektrum als identisch mit dem 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1) („Laurolen“⁵⁾ (V).



Auch das chemische Verhalten des Hydrierungsproduktes V, insbesondere die verhältnismäßig große Stabilität seines Ozonides, die es mit dem Ozonid des 1.2-Dimethyl-cyclopentens-(1) (VI)⁵⁾ gemein hat, die nicht saure Natur des aus dem Ozonid hervorgehenden Spaltproduktes, dessen Vermögen, mit Hypojodit Jodoform zu geben, die Identität eines aus dem Spaltprodukt gewonnenen Semicarbazons mit einem auf gleichem Wege aus „Laurolen“ erhaltenen Präparat — diese Merkmale bestätigen den Ausdruck V für den partiell hydrierten Kohlenwasserstoff von Damsky und damit auch die *vicinale* Stellung der Methylgruppen in diesem selbst.



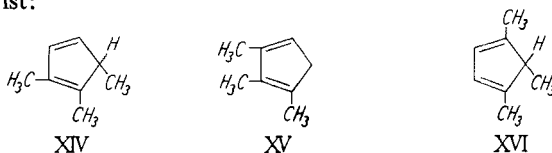
Zu der gleichen Aussage gelangt man auf synthetischem Wege. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} von Damsky kann aus Vinylacetylen (VIII) und Methyl-äthyl-keton (VII) über die folgenden Etappen erhalten werden. Das Verfahren ist für analoge Beispiele

⁵⁾ R. CRIGEE und G. LOHAUS, Chem. Ber. 86, 1 [1953].

von I. N. NASAROW und A. N. JELISAROWA⁶⁾ entwickelt und von uns auf den vorliegenden Fall übertragen worden.

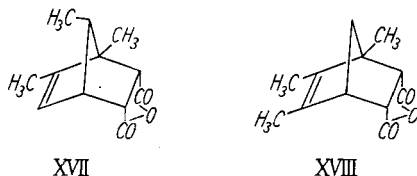
Das En-in-ol IX wird zum Dien-in X dehydratisiert und daraus das Dien-on XI durch Anlagerung von Wasser gewonnen. Anschließende Cyclisierung führt zum Cyclopenten-on-System XII, dessen Alkohol XIII unter Wasserverlust in ein Trimethyl-cyclopentadien XIV mit benachbarter Anordnung der drei CH₃-Gruppen übergeht. Das Addukt des so gewonnenen Kohlenwasserstoffes XIV an Maleinsäure-anhydrid erweist sich mit demjenigen des Kohlenwasserstoffes von Damsky als identisch.

Die Lage der Methylgruppen relativ zum System der Doppelbindungen ist durch diese Synthese noch nicht festgelegt, da hier das Prinzip der kleinsten Strukturänderung wegen der Beweglichkeit der Doppelbindungen im Cyclopentadien-System nicht als gültig vorausgesetzt werden kann. Drei Möglichkeiten XIV, XV, XVI stehen noch zur Diskussion, von denen eine — die dritte — aus Gründen der Symmetrie auszuschließen ist:



Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Addition von Fumarsäure-chlorid an den Kohlenwasserstoff C₈H₁₂ und diejenige von Maleinsäure-anhydrid mit nachfolgender Umlagerung der Carboxylgruppen zu zwei *trans*-Säuren führt, die nicht miteinander identisch sind. Mit diesem Verhalten ist die symmetrische Struktur XVI unvereinbar⁷⁾, und die Frage nach der Konstitution des Kohlenwasserstoffes ist auf die Entscheidung der Alternative XIV oder XV zurückgeführt.

Diesen letzten Schritt in der Beweisführung zu vollziehen, schien zunächst das wohldefinierte Addukt des Kohlenwasserstoffes an Maleinsäure-anhydrid besonders geeignet, das die Konstitution XVII in dem einen oder XVIII in dem anderen Falle besitzen mußte:



Die Erwartung, die Entscheidung zwischen XVII und XVIII durch chemische Argumente herbeizuführen, traf indessen nicht zu. Die Oxydation lieferte zwar den zu erwartenden „O₅-Körper“⁸⁾, der die „*endo*“-Konfiguration der Carboxylgruppen

⁶⁾ Nachr. Akad. Wiss. UdSSR (Abt. chem. Wiss.) **1951**, 295—310; **C. 1952**, 7002.

⁷⁾ Vorausgesetzt, daß die Dien-Synthese von Maleinsäure-anhydrid und Fumarsäure-chlorid, was die CH₃-Gruppe am C-5 anbelangt, sterisch den gleichen Verlauf nimmt und zu Addukten führt, die in der Brücke gleich konfiguriert sind. Diese Voraussetzung darf nach allgemeinen Erfahrungen gemacht werden. (Vgl. hierzu K. ALDER und G. JACOBS, Chem. Ber. **86**, 1528 [1953]; K. ALDER, H. JUNGEN und K. RUST, Liebigs Ann. Chem. **602**, 94 [1957].)

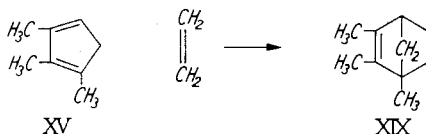
⁸⁾ K. ALDER und S. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **524**, 189 [1936].

festlegte, dessen Entstehung aber kein Charakteristikum für einen der beiden zur Diskussion stehenden Struktur ausdrücke vorstellt.

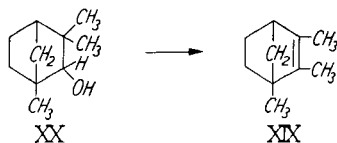
Die spektroskopische Analyse des Adduktes an Maleinsäure-anhydrid (s. Schlußabsatz) deutet auf eine vollständige Substitution seiner Doppelbindung entsprechend XVIII hin, jedoch genügt hier die Untersuchung an nur einem Addukt des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} nicht, um darauf allein eine entscheidende Aussage zu gründen.

Um die spektroskopische Bearbeitung unseres Problems zu erleichtern, haben wir im folgenden den Kohlenwasserstoff von Damsky statt an Maleinsäure-anhydrid als Philodien an Äthylen addiert. Die hierfür erforderliche Temperatur von etwa 180° bewirkt keine Umlagerung des Diens, das nachweislich bei 400° durch Umlagerung aus dem 1.5.5-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (III) entsteht und eine stabile Anordnung vorstellt. Seine Dien-Synthese mit Äthylen verläuft glatt und hat es ermöglicht, die letzten Lücken in der Beweisführung für seine Struktur zu schließen, und zwar sowohl auf spektroskopischem als auch auf chemischem Wege.

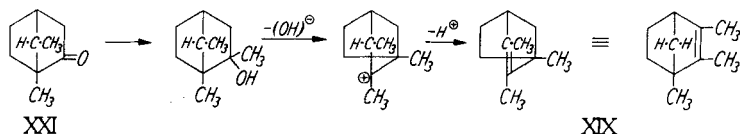
Nach dem Befund der IR-Spektroskopie (s. den folgenden Absatz) ist die Doppelbindung des einheitlichen Adduktes an Äthylen vollständig substituiert. Übereinstimmend damit führt die Ozonisation des Adduktes zu einem Diketon. Die Alternative XIV oder XV für den Kohlenwasserstoff von Damsky ist damit zugunsten eines 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadiens-(1.3) (XV) entschieden. Seine Dien-Synthese mit Äthylen führt zum 1-Methyl-santen (XIX).



Ein Kohlenwasserstoff dieser Struktur ist bekannt und auf zwei Wegen erhalten worden: Durch Wasserabspaltung aus Fenchylalkohol (XX) von N. J. TOIVONEN und



E. TIKKANEN⁹⁾ („ε-Fenchen“); und aus Santenon (XXI) durch Grignard-Synthese mit Methylmagnesiumbromid über das Methyl-santenol von G. KOMPPA und G. A. NYMAN¹⁰⁾:

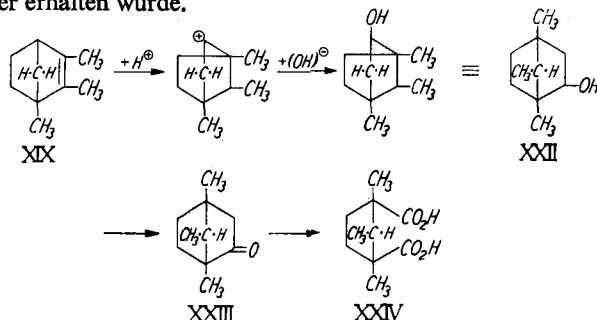


Wir haben uns auf folgendem Wege davon vergewissert, daß unser Addukt XIX mit dem 1-Methyl-santen der genannten Autoren identisch ist. Sein oxydativer Abbau

⁹⁾ Suomen Kemistilehti 2, 169 [1929]; C. 1931 II, 2150.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 517, 105 [1935].

führt über die Zwischenstufen XXII bis XXIII zur gleichen 1.2.3-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) („Mesantensäure“) (XXIV), wie sie auch aus Fenchylalkohol früher erhalten wurde.



SPEKTROSKOPISCHE BEMERKUNGEN

Die chemischen Beweise für den Substitutionsgrad der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung in den Addukten des Kohlenwasserstoffes von Damsky werden durch folgende IR-spektroskopische Befunde gestützt:

Die Frequenz der Valenzschwingung einer ringständigen $C=C$ -Bindung sinkt bekanntlich mit steigender Ringspannung¹¹⁾. Dementsprechend findet man für die Frequenz der $C=C$ -Valenzschwingungen im Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System sehr niedrige Werte. Außerdem beobachtet man eine Abhängigkeit der Frequenz der $C=C$ -Valenzschwingung vom Substitutionsgrad der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung. Vergleicht man die durch Dien-Synthese aus Maleinsäure-anhydrid und Cyclopentadien bzw. alkylsubstituierten Cyclopentadienen¹²⁾ erhaltenen Addukte untereinander (s. Tab.), so liegen die Frequenzen der $C=C$ -Schwingungen in den

	R'	$\nu_{>C=C<}$	
	$-C_2H_5$	1575 cm^{-1}	
	$-C(CH_3)_3$	1575 cm^{-1}	
	$-H$ $-H^{13)}$	1575 cm^{-1} 1575 cm^{-1}	
	R'	R''	$\nu_{>C=C<}$
	$-C(CH_3)_3$	$-H^{13)}$	1675 cm^{-1}
	$-C(CH_3)_3$	$-C(CH_3)_3$	1670 cm^{-1}
	$-C(CH_3)_3$	$-CH(CH_3)_2$	1675 cm^{-1}

Frequenzen der $C=C$ -Valenzschwingung im Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System

¹¹⁾ R. C. LORD und R. W. WALKER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2518 [1954].

¹²⁾ Herr Dr. ARNOLD HAUSWEILER (Dissertat. Univ. Köln 1956) hat eine größere Anzahl von substituierten Cyclopentadienen hergestellt und auch die „Ortsbestimmung“ der Substituenten durchgeführt. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist in Vorbereitung.

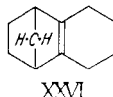
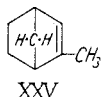
¹³⁾ Mit exoständiger Anhydridgruppe. Alle übrigen hier aufgeführten Fälle sind endo-Formen in Bezug auf die Carboxylgruppen.

Addukten mit unsubstituierter Ring-Doppelbindung in unmittelbarer Nähe von 1575 cm^{-1} . Ist jedoch die Ring-Doppelbindung durch *einen* Alkylrest substituiert, so erhöht sich die Frequenz um annähernd 40 cm^{-1} .

Die Frequenz der C=C-Valenzschwingung des Adduktes von Maleinsäure-anhydrid an den Kohlenwasserstoff von Damsky (XVIII) liegt bei 1665 cm^{-1} und damit um 90 cm^{-1} über den Werten der Addukte mit unsubstituierter und um 50 cm^{-1} über den Werten der Addukte mit monosubstituierter Ring-Doppelbindung.

Eine derartige starke Verschiebung läßt sich durch eine vollständige Substitution der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung im Addukt XVIII erklären. Zudem fehlen im IR-Spektrum von XVIII die Anzeichen für das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms an der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung, was mit der Annahme einer vollständigen Substitution der Doppelbindung in XVIII übereinstimmt.

Zur gleichen Aussage führt ein Vergleich des IR-Spektrums von dem Addukt aus Äthylen und dem Kohlenwasserstoff von Damsky mit dem IR-Spektrum des Aposantens (XXV) und dem des 2.3-Tetramethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(2) (XXVI), und zwar sind hier wegen der größeren Übersichtlichkeit der Spektren die deutbaren Unterschiede wesentlich augenfälliger.



Die Frequenz der C=C-Schwingung der monosubstituierten Ring-Doppelbindung des Aposantens (XXV) liegt bei 1620 cm^{-1} . Dagegen wird der entsprechende Wert für die disubstituierte Ring-Doppelbindung in XXVI bei 1665 cm^{-1} gemessen, wodurch die oben gemachte Annahme über die Frequenz der C=C-Schwingung in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsgrad bestätigt wird.

Die Frequenz von 1670 cm^{-1} für die C=C-Valenzschwingung im Äthylen-Addukt des Kohlenwasserstoffes von Damsky (XIX) läßt eindeutig die vollständige Substitution der Addukt-Doppelbindung erkennen. Darüber hinaus ist das Spektrum dieses Adduktes von dem des Aposantens im C-H-Valenz- und im Wagging-Bereich, also in den ebenfalls für den Substitutionsgrad der Doppelbindung charakteristischen Gebieten, grundsätzlich verschieden. Während das Aposantens eine deutliche =C-H-Valenzbande bei 3075 cm^{-1} und eine entsprechende starke Waggingschwingung bei 800 cm^{-1} besitzt, zeigt das Spektrum des Adduktes XIX keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms an einer Doppelbindung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen Herrn Dr. KARL HEIMBACH für die Aufnahme und die Diskussion der Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} von Damsky

Sulfocamphylsäure: Ihre Darstellung wird nach W. H. PERKIN JR. durchgeführt¹⁴). Bei der Reaktion von Camphersäure mit konz. Schwefelsäure soll die Temperatur des Wasserbades 95° nicht überschreiten.

α- und β-Camphylsäure (I und II); nach K. ALDER und E. WINDEMUTH¹).

Decarboxylierung zum Kohlenwasserstoff von Damsky: Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Decarboxylierung wie folgt abzuändern:

Zur Decarboxylierung werden jeweils 30 g Camphylsäure-Gemisch i. Vak. unter N_2 -Atmosphäre aus einem Kolben mit seitlichem Ansatz durch ein senkrecht angebrachtes, auf etwa 340° beheiztes Reaktionsrohr (60 cm lang) destilliert. Das Rohr ist mit mittelkörnigem Natronkalk und einer darüberliegenden kleinen Schicht von Raschig-Ringen gefüllt. Die Reaktion darf nur so schnell vorangetrieben werden, daß keine Verkohlung der dampfförmig in das Reaktionsrohr eintretenden Camphylsäuren erfolgt. Das Decarboxylierungsprodukt kondensiert in einer eisgekühlten Vorlage, der eine Kühlfalle mit Aceton/Trockeneis nachgeschaltet ist. Die erhaltenen vereinigten Kondensate werden im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und kurz über $CaCl_2$ getrocknet. Nach einem geringen Vorlauf destilliert der *Kohlenwasserstoff von Damsky* bei 133–135°/760 Torr. Farblose Flüssigkeit, die unter Trockeneiskühlung kristallinisch erstarrt. Ausb. über 50% d. Th.; n_D^{20} 1.4704; d_4^{20} 0.8305.

Aus dem polymeren Rückstand läßt sich durch Erhitzen unter Monomerisierung eine weitere Menge des Kohlenwasserstoffes gewinnen.

B. Partielle Hydrierung des Kohlenwasserstoffes von Damsky zum 1.2.3-Trimethylcyclopenten-(1) („Laurolet“) (V)

5 g reiner Kohlenwasserstoff werden in der Schüttelbirne mit PtO_2 als Katalysator in Äther hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge ist nach kurzer Zeit aufgenommen, wonach die Hydrierung fast zum Stillstand kommt. Man filtriert vom Katalysator, trocknet mit Natrium und destilliert den Äther ab (N_2 -Atmosphäre). Sdp. 121°; n_D^{20} 1.4402.

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.79, 87.03 H 13.14, 13.20

Der Kohlenwasserstoff wird durch Luftsauerstoff leicht oxydiert. Nach achttägigem Stehenlassen enthält er bereits 3.4% Sauerstoff. Sein IR-Spektrum ist mit dem des von W. A. NOYES und L. P. KYRIAKIDES¹⁵) dargestellten 1.2.3-Trimethyl-cyclopentens-(1) identisch.

Ozonisation: 2 g 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1) werden in Chloroform unter Eis/Kochsalz-Kühlung bis zum Verschwinden der weißen Nebel ozonisiert. Das Lösungsmittel wird vorsichtig i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 12 Stdn. lang mit Wasser auf dem Wasserbad zersetzt. Man nimmt das Zersetzungsprodukt in Äther auf, wäscht mit Natriumcarbonatlösung, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Farblose Flüssigkeit; Sdp.₄ 75° (Ausb. 0.3 g). Das Diketon reagiert mit Natriumhypojodit unter Abscheidung von Jodoform und bildet ein *Disemicarbazon* vom Schmp. 193° (aus Wasser). Im Gemisch mit dem nach W. A. NOYES und C. G. DERICK¹⁶) dargestellten Disemicarbazon des 3-Methyl-heptandions-(2.6) zeigt es keine Schmp.-Depression.

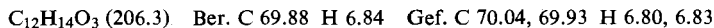
¹⁴) J. chem. Soc. [London] 73, 820 [1898].

¹⁵) J. Amer. chem. Soc. 32, 1064 [1910].

¹⁶) J. Amer. chem. Soc. 32, 1061 [1910].

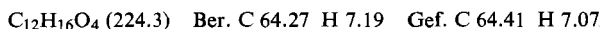
C. Dien-Synthese des Kohlenwasserstoffes von Damsky mit Maleinsäure-anhydrid

Nach K. ALDER und E. WINDEMUTH³⁾ addiert der Kohlenwasserstoff von Damsky in äther. Lösung unter starker Erwärmung Maleinsäure-anhydrid. Die Addition verläuft quantitativ und führt zu dem einheitlichen Addukt XVIII. Farblose Nadeln vom Schmp. 97–98° (aus Ligroin).

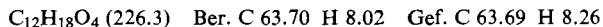


Die freie Säure schmilzt bei 158° (aus Acetonitril) und liefert mit Diazomethan den Dimethylester. Sdp.₁₅ 150°.

3 g dieses Dimethylesters werden zur Darstellung der XVIII entsprechenden *trans*-Dicarbonsäure zuerst mit methanol. Natriumalkoholat-Lösung allein und dann nach Zusatz der gleichen Menge Wasser mehrere Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert und die Lösung zur Fällung der Dicarbonsäure angesäuert. Nadeln vom Schmp. 181° (aus Essigester).

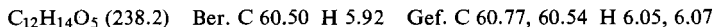


Bei der Hydrierung in Essigsäure mit PtO₂ als Katalysator nimmt die *trans*-Dicarbonsäure ein Mol. H₂ auf und liefert eine Dihydro-*trans*-dicarbonsäure vom Schmp. 223–224° (aus Acetonitril).



Zur gleichen Säure gelangt man durch Hydrierung des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes XVIII und nachfolgende Umlagerung.

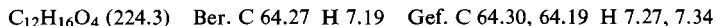
Bildung des „O₅-Körpers“: 3 g der aus dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt XVIII dargestellten freien Dicarbonsäure werden in Eisessig ozonisiert und die Lösung mit PtO₂ als Katalysator hydriert, wobei der „O₅-Körper“ auskristallisiert. Schmp. 235° (aus Eisessig), Ausb. 37% d. Th.



Beim Versetzen einer alkalischen Lösung des „O₅-Körpers“ mit Natriumhypoiodit scheidet sich Jodoform ab.

D. Dien-Synthese des Kohlenwasserstoffes von Damsky mit Fumarylchlorid

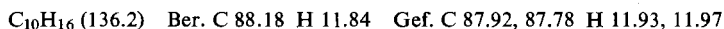
Zur Addition läßt man 9 g Fumarylchlorid zu einer Lösung von 6 g Kohlenwasserstoff von Damsky in Äther zutropfen. Die Addition erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Fumarylchlorids und Verseifen des Reaktionsproduktes zur freien Säure erhält man ein Rohprodukt, welches zur Reinigung in Essigester gelöst und mit A-Kohle aufgeköcht wird. Man isoliert nach mehrmaligem Umkristallisieren das reine *trans*-Säureaddukt vom Schmp. 161° (aus Essigester).



Die so gewonnene *trans*-Säure zeigt im Gemisch mit der durch Umlagerung aus dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt gewonnenen Säure vom Schmp. 181° (s. o.) eine starke Schmp.-Depression.

E. Dien-Synthese des Kohlenwasserstoffes von Damsky mit Äthylen

1-Methyl-santen („ε-Fenchene“) (XIX): Man bringt den Kohlenwasserstoff von Damsky in einen Rührautoklaven und preßt zur Sättigung wiederholt Äthylen auf, bis der Druck konstant ist. Nach kurzem Anheizen tritt die Reaktion ein, und der Druck steigt rasch an. Man läßt erkalten, preßt noch einmal Äthylen nach und heizt für 2 Stdn. auf 180°. Als Addukt erhält man das bei 78°/70 Torr siedende *1-Methyl-santen* (XIX). n_D^{20} 1.4643, d_4^{20} 0.8565.



3 g *l*-Methyl-santen werden mit *Phenylazid* versetzt und mehrere Tage stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phenylazids i. Hochvak. kristallisiert der Rückstand beim Anreiben. Das Addukt löst sich leicht in Ligroin, Benzol, Äther und Methanol. Aus wenig Essigester erhält man bei starker Kühlung Nadeln vom Schmp. 91–92°.

$C_{16}H_{21}N_3$ (255.3) Ber. C 75.26 H 8.29 N 16.46
Gef. C 75.13, 75.69 H 8.54, 8.53 N 17.03

Zur Ozonisation von *l*-Methyl-santen (XIX) werden 10 g von XIX bei 0° in Essigester ozonisiert und die Lösung anschließend direkt mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Zur vollständigen Zersetzung des Ozonides setzt man Eisessig zu, destilliert den Essigester i. Vak. ab und erhitzt den Rückstand 8 Stdn. lang bis zum Sieden. Nach Abdestillieren der Essigsäure siedet das Diketon als farblose Flüssigkeit bei 138.5°/25 Torr; n_D^{20} 1.4629, n_D^{25} 1.4631; d_4^{20} 1.0043.

$C_9H_{14}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.37, 71.32 H 9.65, 9.69

Das Diketon reagiert nur sehr schwach mit fuchsinschweflicher Säure und scheidet mit Natriumhypoiodit *Jodoform* ab. Die Reinheit des Diketons wird durch sein IR-Spektrum bewiesen, das wohl die Frequenzen der C=O-Schwingungen von Ketogruppen, nicht aber die von Aldehyd- bzw. Carboxyl-Gruppen enthält. Das erhaltene *Disemicarbazon* schmilzt bei 214° (aus Methanol/Wasser).

$C_{12}H_{22}N_6O_2$ (282.3) Ber. C 51.04 H 7.85 N 29.77
Gef. C 51.39, 51.39 H 8.17, 8.18 N 29.09, 29.24

F. Abbau von *l*-Methyl-santen zur 1.2.3-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) („Mesantensäure“) (XXIV)

Hydratation von l-Methyl-santen (XIX): Nach der Methode von BERTRAM-WAHLBAUM werden 7 g Addukt XIX in 20 ccm Essigsäure mit 0.7 g 50-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 50–55° erhitzt. Nach reichlicher Zugabe von Wasser extrahiert man mit Äther und schüttelt die äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Wasser. Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Acetat wird ohne besondere Reinigung direkt mit methanol. Alkali verseift. Die Aufarbeitung führt zum *4*-Methyl-santenol („Mesantol“) (XXII) vom Sdp.₁₂ 95°, dessen *Phenylurethan* beim Umkristallisieren aus Petroläther nadelförmige Kristalle vom Schmp. 83° (Lit.¹⁰⁾: 81–82°) bildet.

Oxydation von 4-Methyl-santenol (XXII): Zu einer Suspension von 3.5 g Alkohol in 50ccm 4-proz. Kalilauge läßt man unter kräftigem Rühren 8 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser zutropfen. Zum Schluß erwärmt man 2 Stdn. auf 60°, filtriert vom Mangandioxydhydrat und äthert die erkaltete alkalische Lösung mehrmals aus. Das im Äther gelöste *4*-Methyl-santenon (XXIII) läßt sich nach Aufarbeiten in sein bei 204–206° (aus verd. Alkohol) schmelzendes *Semicarbazon* (Lit.¹⁷⁾: 206–207°) überführen.

Beim Ansäuern der wäbrig-alkalischen Lösung fällt *Mesantensäure* (XXIV) aus, die mit Acetylchlorid leicht in ihr Anhydrid übergeht. Gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 93° (aus Benzol/Ligroin, subl. i. Vak.).

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.1) Ber. C 65.90 H 7.75 Gef. C 66.21, 66.31 H 7.78, 7.82

G. Vergleichs-Synthese des 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadiens-(1.3) (XV)

1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (XII): Das Keton XII wird nach I. N. NASAROW und I. I. SARETZKAJA¹⁸⁾, ausgehend vom Methyl-äthyl-vinyläthyl-carbinol IX, nach Wasser-

¹⁷⁾ N. J. TOIVONEN, Suomen Kemistilehti, B 8, Nr. 3, 10–12 [1935].

¹⁸⁾ Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1946, 529–540; C. 1947, 1840.

abspaltung zum Dien-in X und anschließender Wasseranlagerung zum 3-Methyl-heptadien-(2.6)-on-(4) (XI) und daraus schließlich durch Cyclisierung gewonnen.

Reduktion von XII mit Lithiumaluminiumhydrid: 27 g des Ketons XII werden wie üblich mit 2.3 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Zur Zersetzung wird der Ansatz mit der berechneten Menge Wasser versetzt, wobei das Aluminiumhydroxyd so ausflockt, daß die Ätherlösung abdekantiert werden kann. Man neutralisiert mit CO₂, trocknet über MgSO₄ und destilliert den Äther ab.

Das 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-ol-(5) (XIII) spaltet beim Destillieren bereits Wasser ab und bildet 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (XV), das vom Wasser getrennt und über CaCl₂ getrocknet wird. Sdp. 135°.

Das Addukt mit Maleinsäure-anhydrid zeigt im Gemisch mit dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt des Kohlenwasserstoffes von Damsky keine Schmp.-Depression.

H. Umlagerung von 1.5.5-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (III)¹⁾ in 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (XV)

5 g des Kohlenwasserstoffes III werden wiederholt bei 50 Torr unter Stickstoff durch ein auf 400° beheiztes Pyrex-Glasrohr (60 cm lang), welches in kurzen Abständen mit Glaswolle gefüllt ist, destilliert und das Reaktionsprodukt in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage kondensiert. Die Hauptmenge des Kondensates destilliert zwischen 133 und 135° und addiert Maleinsäure-anhydrid zu einem Addukt (Schmp. 97–98°), das sich mit dem beschriebenen Maleinsäure-anhydrid-Addukt XVIII des 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadiens-(1.3) (XV) durch Mischprobe als identisch erweist.

GÜNTHER DREFAHL, MANFRED HARTMANN und HANS-HEINRICH HÖRHOOLD

Aminoalkohole, VI¹⁾

Stereochemischer Verlauf von Ringschlußreaktionen der diastereomeren DL-1-Amino-1.2-diphenyl-propanole-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 5. März 1958)

Es werden Ringschlußreaktionen der diastereomeren DL-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanole-(2) zu den 5-Methyl-2.4.5-triphenyl- Δ^2 -oxazolinen beschrieben, deren Konfiguration durch stereospezifische Reaktionsfolgen bestimmt wird. Die Semipinakolin-Desaminierung des DL-threo-1-Amino-1.2-diphenyl-propanols-(2) wird untersucht.

Ogleich bisher zahlreiche Untersuchungen über das stereochemische Verhalten von 1.2-Aminoalkoholen vorliegen, sind acyclische Verbindungen, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine tertiär gebundene Hydroxygruppe tragen, nur in

¹⁾ V. Mitteil.: G. DREFAHL und H. ZIMMERMANN, Chem. Ber. 91, 283 [1958].