

Wolfgang Kirmse und Günter Arend

Desaminierungsreaktionen, 15<sup>1)</sup>

## Umlagerungen 1-substituierter Apobornyldiazonium-Ionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 27. März 1972)

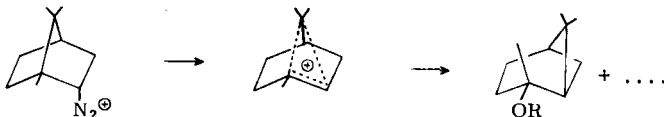
Apocampher-tosylhydrazone, die in 1-Stellung Stickstoff- und Sauerstoff-Funktionen tragen (**10–14**), ergaben bei Belichtung in wäßriger Natronlauge Nopinon (**21**) und Camphenilon (**22**) in wechselnden Mengenverhältnissen. Nahezu vollständige Umlagerung in die Bicyclo[3.1.1]heptan-Reihe wurde bei **10** (1-NH<sub>2</sub>) erzielt; mit 1-Acylamino-Gruppen (**11**, **12**) war das Produktverhältnis von der Basenkonzentration abhängig. Aus **11** erhaltenes **21** und **22** zeigte keine Racemisierung durch 6.2-Wasserstoffverschiebung. Die Produktverhältnisse werden durch Synchronreaktionen der *endo*- und *exo*-Apobornyldiazonium-Ionen (**16** und **18**) erklärt.

Deamination Reactions, 15<sup>1)</sup>

### Rearrangements of 1-Substituted Apobornyldiazonium Ions

Apocamphor tosylhydrazones carrying nitrogen and oxygen functions in position 1 (**10–14**) afforded nopinone (**21**) and camphenilone (**22**) in variable yields when photolyzed in aqueous sodium hydroxide. Almost complete rearrangement to the bicyclo[3.1.1]heptane series has been achieved with **10** (1-NH<sub>2</sub>). Product ratios depending on the concentration of base were observed with 1-acylamino groups (**11**, **12**). Products **21** and **22** were obtained from **11** without racemization which might be caused by 6.2 hydride shifts. The product ratios are explained in terms of concerted reactions of *endo*- and *exo*-apobornyldiazonium ions (**16** and **18**).

Unter den Produkten des Zerfalls von Bornyldiazonium-Ionen in alkalischer Lösung konnten wir Derivate des Bicyclo[3.1.1]heptans nachweisen, die durch Umlagerung von C-7 von C-1 nach C-2 entstehen<sup>1)</sup>. Unter den gleichen Bedingungen erzeugte Norbornyldiazonium-Ionen zeigen diese Umlagerung nicht<sup>3)</sup>. Offenbar stabilisieren die elektronendrückenden Methylgruppen den Übergangszustand der Umlagerung bzw. ein intermediär auftretendes Pinyll-Kation.



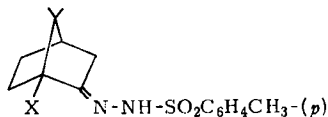
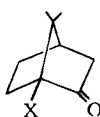
<sup>1)</sup> 14. Mittel.: W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. 105, 2738 (1972), vorstehend.

<sup>2)</sup> Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

<sup>3)</sup> W. Kirmse und R. Siegfried, Chem. Ber. 105, 2754 (1972), nachstehend.

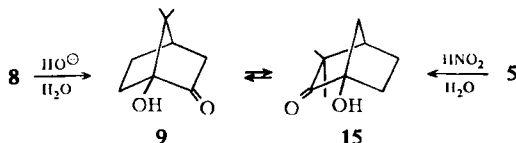
Wir haben daher den Einfluß stärkerer Elektronendonatoren in der 1-Stellung des Bornylsystems untersucht und fanden, daß die Ausbeute an Bicyclo[3.1.1]heptan-derivaten erheblich gesteigert werden kann.

Die Synthese der 1-substituierten Apocampher-tosylhydrazone (7.7-Dimethylnorbomanon-(2)-tosylhydrazone) **10**–**14** ging von Campher-sulfonsäure-(10) (**1**) aus, deren Chlorid **2** bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Ketopinsäure (**3**) liefert<sup>4</sup>). Durch Curtius-Abbau von **3** ist 1-Amino-apocampher (**5**) und hieraus durch Desaminierung in Eisessig 1-Acetoxy-apocampher (**8**) zugänglich<sup>5</sup>). Schwierigkeiten bereitet die Darstellung von 1-Hydroxy-apocampher (**9**), da sowohl die alkalische Hydrolyse von **8** wie auch die Desaminierung von **5** in saurer wäßriger Lösung Gemische von **9** und 1-Hydroxy-camphenil (**15**) gaben. Die Acetate von **9** und **15** ließen sich gaschromatographisch trennen; authentisches **15**-Acetat wurde durch Ozonolyse von 1-Acetoxy-camphen erhalten<sup>6</sup>). Über die leicht verlaufende Ketol-Umlagerung  $9 \rightleftharpoons 15$  wurde kürzlich auch von Nickon und Mitarbb.<sup>7</sup>) berichtet. Das Tosylhydrazon **14** wurde daher nicht aus **9**, sondern durch alkalische Verseifung von **13** dargestellt.



	X
<b>1</b>	CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
<b>2</b>	CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl
<b>3</b>	CO <sub>2</sub> H
<b>4</b>	N=C=O
<b>5</b>	NH <sub>2</sub>
<b>6</b>	NH-COCH <sub>3</sub>
<b>7</b>	NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>8</b>	OCOCH <sub>3</sub>
<b>9</b>	OH

	X
<b>10</b>	NH <sub>2</sub>
<b>11</b>	NH-COCH <sub>3</sub>
<b>12</b>	NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>13</b>	OCOCH <sub>3</sub>
<b>14</b>	OH



Während die Tosylhydrazone **11**–**13** glatt aus den entsprechenden Ketonen erhalten wurden, reagierte **5** nicht mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid. Daher stellten wir das Trifluoracetyl-Derivat von **5** her, setzten es mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid um und entfernten anschließend die Trifluoracetylgruppe mit verdünnter Natronlauge.

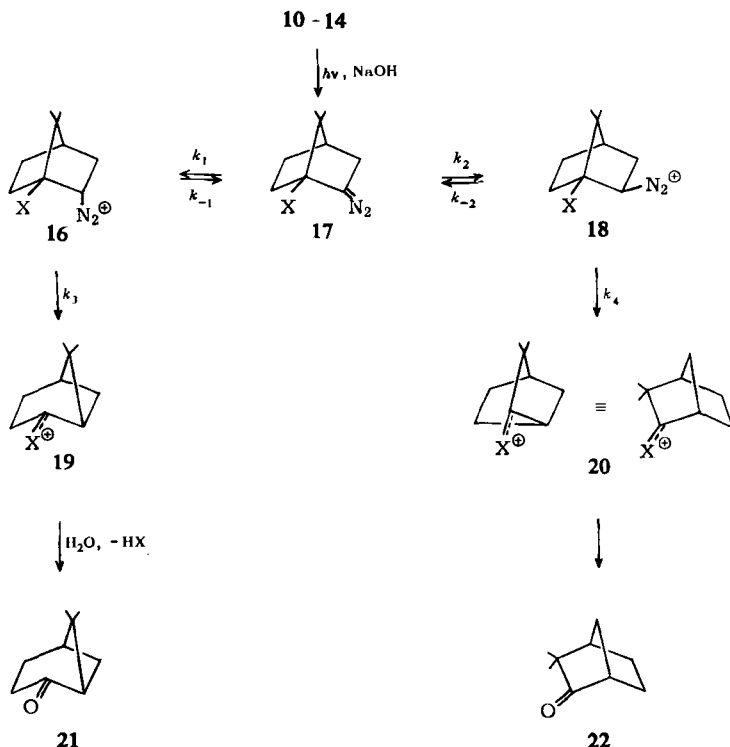
<sup>4</sup>) E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 633 (1923); P. D. Bartlett und L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3184 (1939).

<sup>5</sup>) M. Ishidate und A. Kawada, Pharmac. Bull. [Tokyo] **4**, 483 (1956), C. A. **51**, 14625 (1957).

<sup>6</sup>) J. Libman, M. Sprecher und Y. Mazur, Tetrahedron [London] **25**, 1679 (1969).

<sup>7</sup>) A. Nickon, T. Nishida, J. Frank und R. Muneyuki, J. org. Chemistry **36**, 1075 (1971).

Belichtung der Tosylhydrazone **10**–**14** in alkalischer, wäßriger Lösung lieferte als Hauptprodukte Nopinon = 6.6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(2) (**21**) und Camphenilon = 3.3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptanon-(2) (**22**). Die beiden Ketone entstehen bei der Hydrolyse der durch Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildeten Carbimonium- bzw. Carboxonium-Ionen **19** und **20**. In kleiner Menge anfallende Nebenprodukte entstammen der Photolyse von **21** und **22**.



Wie die Tab. zeigt, ist das Verhältnis **21/22** stark vom Substituenten X und teilweise auch von der Basenkonzentration abhängig. Bei **11** ändert sich das Verhältnis **21/22** von 1 : 5 in 0.02*n* NaOH bis 6 : 1 in 0.2*n* NaOH. Ein ähnlicher Umschlag findet bei **12** statt, jedoch bei höherer Alkalikonzentration (zwischen 0.1*n* und 1.0*n* NaOH). Der Substituenteneffekt der Acylaminogruppen dürfte sich durch zunehmende Ablösung des Amid-Wasserstoffs bei steigender Basenkonzentration ändern. Bei **10**, **13** und **14** sind die Produktverhältnisse von der Basenkonzentration unabhängig. Während jedoch **10** nahezu vollständig in **21** übergeht, entstehen aus **13** nur ca. 9% und aus **14** nur ca. 14% **21**.

Wir erklären unsere Ergebnisse mit vorwiegender *exo*-Protonierung der aus **10**–**14** primär gebildeten Diazoverbindungen. Brown und Kawakami<sup>8)</sup> haben darauf hingewiesen, daß Additionen an einer „Ecke“ des Bornansystems bevorzugt *exo* er-

<sup>8)</sup> H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. chem. Soc. **92**, 201 (1970).

folgen, z. B. der H-D-Austausch bei Campher<sup>9)</sup> und die Oxymyrcurierung von Apobornen<sup>10)</sup>. Ferner sind *endo*-Bornyl-(2)-Derivate stabiler als die 2-*exo*-Isomeren: Isobornylchlorid lagert sich unter der Einwirkung von Zinntetrachlorid in Bornylchlorid um<sup>11)</sup>, Isoborneol unter dem Einfluß von Säuren in Borneol<sup>12)</sup>. Die Bildung des *endo*-Diazonium-Ions **16** aus **17** dürfte daher kinetisch und thermodynamisch begünstigt sein.

Tab. Photolyse von **10**–**14** in Natronlauge (20°)

	Gesamt- ausb. (%)	Produktverteilung (%) <sup>a)</sup>		
		<b>21</b>	<b>22</b>	
<b>10</b> , 0.02 <i>n</i> NaOH	49	86.7	2.7	
	0.03 <i>n</i> NaOH	55	89.8	3.2
	0.1 <i>n</i> NaOH	53	89.8	2.5
	0.2 <i>n</i> NaOH	49	91.0	2.2
<b>11</b> , 0.02 <i>n</i> NaOH	82	16.7	81.2	
	0.03 <i>n</i> NaOH	76	25.0	72.1
	0.04 <i>n</i> NaOH	39	33.7	59.3
	0.07 <i>n</i> NaOH	25	49.0	42.3
	0.1 <i>n</i> NaOH	20	65.6	20.9
	0.2 <i>n</i> NaOH	17	75.0	12.7
<b>12</b> , 0.02 <i>n</i> NaOH	61	20.2	79.8	
	0.07 <i>n</i> NaOH	64	24.2	75.8
	0.1 <i>n</i> NaOH	51	29.4	70.6
	0.2 <i>n</i> NaOH	33	39.8	60.2
	0.4 <i>n</i> NaOH	38	48.0	52.0
	0.8 <i>n</i> NaOH	32	61.8	38.2
	1.0 <i>n</i> NaOH	22	84.0	16.0
	2.0 <i>n</i> NaOH	21	85.4	14.6
<b>13</b> , 0.05 <i>n</i> NaOH	51 <sup>b)</sup>	8.8	91.2	
	0.1 <i>n</i> NaOH	85	6.0	94.0
	0.5 <i>n</i> NaOH	90	9.5	90.5
<b>14</b> , 0.05 <i>n</i> NaOH		14.7	85.3	
	0.1 <i>n</i> NaOH	68	14.3	85.7
	0.5 <i>n</i> NaOH	73	13.2	86.8

a) Differenz gegen 100: nicht identifizierte Nebenprodukte. Bei **12**–**14** wurde durch kürzere Belichtungszeit die Bildung solcher Produkte weitgehend vermieden.

b) Unvollständige Umsetzung.

Die kinetische Analyse des Reaktionsschemas ergibt für das Produktverhältnis

$$\frac{[\mathbf{21}]}{[\mathbf{22}]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{(k_{-2}/k_4 + 1)}{(k_{-1}/k_3 + 1)}$$

Falls  $k_3 \gg k_{-1}$  und  $k_4 \gg k_{-2}$  (irreversible Protonierung), wird  $[\mathbf{21}]/[\mathbf{22}] = k_1/k_2$ . Falls  $k_3 \ll k_{-1}$  und  $k_4 \ll k_{-2}$  (vollständige Äquilibrierung zwischen **16** und **18**), wird  $[\mathbf{21}]/[\mathbf{22}] = k_1 k_{-2} k_3 / k_{-1} k_2 k_4$ . Der Substituent X sollte vornehmlich  $k_3$  und  $k_4$

<sup>9)</sup> A. F. Thomas, R. A. Schneider und J. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. **89**, 68 (1967).

<sup>10)</sup> H. C. Brown, J. H. Kawakami und S. Ikegami, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1525 (1967).

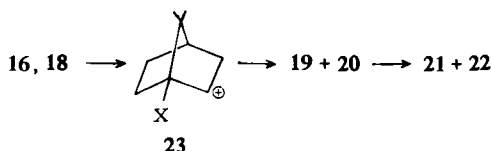
<sup>11)</sup> H. Meerwein und K. van Emster, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1815 (1920).

<sup>12)</sup> P. Beltramé, C. A. Bunton und D. Whittaker, Chem. and Ind. **1960**, 557; P. Beltramé, C. A. Bunton, A. Dunlop und D. Whittaker, J. chem. Soc. [London] **1964**, 658.

beeinflussen. Bei Solvolysen 1-substituierter *exo*-Norbornyl-(2)-bromide<sup>13)</sup> und -tosylate<sup>14)</sup> hat sich gezeigt, daß 1-Acetoxy- und 1-Methoxygruppen die Reaktionsgeschwindigkeit *herabsetzen* (im Übergangszustand überwiegt der  $-I$ -Effekt gegenüber dem  $+M$ -Effekt). Nur die Aminogruppe bewirkt eine *Erhöhung* der Solvolysengeschwindigkeit<sup>13)</sup>. Wir nehmen daher an, daß sich **10** dem ersten Grenzfall nähert, bei dem  $k_1/k_2$  produktbestimmend wird. Bei **13** und **14** ist wegen der geringeren Zerfallsgeschwindigkeit der Diazonium-Ionen mit einer Äquilibrierung von **16** und **18** zu rechnen. Selbst wenn **16** im Gleichgewicht überwiegt, sollte ein hohes Verhältnis  $k_4/k_3$  bevorzugt **22** entstehen lassen (für 1-Methoxy-norbornyl-(2)-tosylat ist  $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}} = 6200$ <sup>14)</sup>). Bei **11** und **12** läßt sich der Substituenteneinfluß mit Hilfe der Basenkonzentration zwischen den geschilderten Grenzfällen variieren.

Unsere Deutung setzt Analogien im Verhalten von bicyclischen Diazonium-Ionen, Halogeniden und Tosylaten voraus. Wir stützen uns hierbei auf frühere Arbeiten dieser Reihe, in denen gezeigt wurde, daß aliphatische Diazonium-Ionen das Verhalten schlechterer Abgangsgruppen in abgeschwächter Form „nachahmen“<sup>15)</sup>. Die Solvolysengeschwindigkeiten von 1-Acetoxy-2-brom-norbornan und 1-Amino-2-brom-norbornan unterscheiden sich um den Faktor 20000<sup>13)</sup>. Schon ein Bruchteil dieses Effekts reicht aus, um die unterschiedliche Produktverteilung bei **10** und **13** zu erklären. Daß Zerfall und Deprotonierung aliphatischer Diazonium-Ionen in schwach alkalischer Lösung mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen, haben wir mehrfach durch H-D-Austausch nachgewiesen<sup>16)</sup>.

Ein klassisches Carbonium-Ion **23** als Zwischenstufe des Diazonium-Zerfalls kann die Produktverhältnisse unserer Reaktionen nicht verständlich machen. Die beiden konkurrierenden Umlagerungen zu **19** und **20** sollten von der Stabilisierung durch X profitieren. **20** ist weniger gespannt als **19**, denn Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate lagern sich quantitativ in Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivate um<sup>17,18)</sup>. Die nahezu vollständige Bildung von **21** aus **10** ist daher nur mit einem Synchronprozeß zu vereinbaren.



Wir haben ferner geprüft, ob die Reaktionen von **16** bzw. **18** von 6.2-Wasserstoffverschiebung begleitet sind, wie sie *Winstein* und Mitarbb.<sup>19)</sup> bei der Solvolyse von

<sup>13)</sup> J. W. Wilt und W. J. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6135 (1968).

<sup>14)</sup> P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4725 (1970).

<sup>15)</sup> W. Kirmse, D. Hasselmann und U. Seipp, Chem. Ber. **105**, 850 (1972).

<sup>16)</sup> W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. **707**, 44 (1967); W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).

<sup>17)</sup> W. D. Burrows und R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **81**, 245 (1959).

<sup>18)</sup> E. C. Friedrich und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2720 (1964); P. v. R. Schleyer, W. E. Watts und C. Cupas, ebenda **86**, 2722 (1964).

<sup>19)</sup> A. Colter, E. C. Friedrich, N. J. Holness und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **87**, 378 (1965).

Apobornylbrosylaten beobachtet haben. Da eine solche Reaktion **23** in sein Enantiomeres umwandelt, müßte sie zu racemischem **21** bzw. **22** führen. Aus der Photolyse von **11** in 0.03*n* NaOH isoliertes **21** zeigte 98.5% der maximalen Drehung; bei **22** blieb die Konfiguration zu 97% erhalten. Das Fehlen einer 6.2-Wasserstoffverschiebung steht im Einklang mit einem Synchronprozeß; mit **23** als Zwischenstufe ist es nur unter der Voraussetzung vereinbar, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch gegenüber der 6.2-Wasserstoffverschiebung verläuft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*1-Isocyanato-apocampher* [*1-Isocyanato-7.7-dimethyl-norbornanon-(2)*] (**4**): Zu 40 g (0.22 Mol) *Ketopinsäure* (**3**)<sup>4</sup> und 24 g (0.24 Mol) *Triäthylamin* in 440 ccm Aceton tropfte man bei 0° 30 g (0.27 Mol) *Chlorameisensäure-äthylester* in 110 ccm Aceton. Nach 30 Min. Rühren wurden 22 g (0.34 Mol) *Natriumazid* in 80 ccm Wasser bei 0° zugetropft, 1 Stde. gerührt, in 1.5 l Eiswasser gegossen und dreimal mit 220 ccm Toluol ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat ließ man die Toluollösung in einen auf 90–100° erwärmten Kolben tropfen, wobei die Zersetzung des Azids eintrat und Aceton abdestillierte. Das restliche Toluol wurde am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Destillation oder Sublimation gereinigt. Ausb. 29 g (74%) **4**, Sdp.<sub>15</sub> 134°, Schmp. 105° (nach Sublimation).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 66.79 H 7.47 N 7.83

*1-Amino-apocampher* (**5**): 24 g (0.13 Mol) **4**, 350 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 50 ccm Äthanol wurden 15–20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther (Sdp. 40–60°) um. Ausb. 12 g (59%) **5**, Schmp. 210–215° (Lit.<sup>5</sup>): 194°.

*1-Trifluoracetamino-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon*: 6.0 g (39 mMol) **5** und 12.3 g 80proz. *Trifluoressigsäureanhydrid* wurden 1 Stde. bei 40° gerührt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und dreimal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. 8.3 g (86%) farbloses Öl kristallisierten beim Stehenlassen im Kühlschrank, Schmp. 44–47°. 7.8 g (31 mMol) des rohen *1-Trifluoracetamino-apocamphers*, 5.9 g (31 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*, 50 ccm Methanol und 0.5 ccm gesättigte methanolische *Salzsäure* wurden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Methanol wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 50 ccm Äthanol und 30 ccm Wasser aufgeköcht und heiß filtriert. Bei langsamem Abkühlen und Anreiben kristallisierten 6.6 g (51%) des *Tosylhydrazons* aus, Schmp. 139°.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (417.5) Ber. C 51.79 H 5.31 N 10.07 Gef. C 51.65 H 5.29 N 10.09

*1-Amino-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon* (**10**): 6.6 g (16 mMol) *1-Trifluoracetamino-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon* und 70 ccm 1*n* NaOH wurden 8 Stdn. auf 40° erwärmt. Darauf wurde mit Eisessig bis zur beginnenden Trübung neutralisiert, dreimal mit je 20 ccm Essigester und zweimal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden ohne Trocknen i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol/Wasser (1 : 2) umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (75%), Schmp. 158–160°. Wie IR-Spektrum und Analyse zeigen, liegt **10** mit 1 Mol Kristallwasser vor.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S · H<sub>2</sub>O (339.4) Ber. C 56.62 H 7.43 N 12.38 Gef. C 56.65 H 7.41 N 12.31

Durch langes Trocknen über *Phosphorpentoxid* i. Vak. erhielt man ein wasserfreies Produkt.

$C_{16}H_{23}N_3O_2S$  (321.4) Ber. C 59.78 H 7.21 N 13.07 Gef. C 59.77 H 7.12 N 12.69

*Belichtung von 10*: 170 mg (0.5 mMol) **10** in 25 ccm der in Tab. 1 angegebenen *Natronlauge* wurden in einem Ringgefäß aus Quarzglas mit einer wassergekühlten Quecksilberdampf-Lampe (TQ 150) ca. 15 Min. bestrahlt ( $N_2$ -Entwicklung in nahezu ber. Menge). Die leicht trübe Lösung verdünnte man mit 50 ccm Wasser, säuerte mit 2*n*  $H_2SO_4$  leicht an, rührte 20–30 Min. und schüttelte dreimal mit je 10 ccm Pentan aus. Nach Waschen mit  $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der größte Teil des Pentans über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 110°, 0.95 ccm  $N_2$ /Min.; Retentionszeiten: *Camphenilon* (**22**)<sup>20</sup> 15.3, *Campher* (Standard) 20.5, *Nopinon* (**21**)<sup>21</sup> 22.1, unbekannte Produkte (<1%) 23.7, 25.6, 26.6, 28.7, 35.9 und 40.3 Min. — Fraktometer F 7, 2-m-A-Säule (15% Didecylphthalat auf Chromosorb R), 150°, 80 ccm  $H_2$ /Min. Retentionszeiten: **22** 15.7, **21** 23.2 Min. Zur Ausbeutebestimmung wurde vor der Aufarbeitung eine bekannte Menge *Campher* in Pentan zugegeben. Zur quantitativen Auswertung waren die Flächen der Peaks von **21** und **22** mit 1.12 zu multiplizieren (Flammenionisationsdetektor).

*1-Acetamino-apocampher* (**6**): 4.0 g (26 mMol) **5**, 5.4 g (52 mMol) *Acetanhydrid* und 2.1 g (30 mMol) *Pyridin* wurden 6 Stdn. auf 90–100° erwärmt. Dann wurden in 50 ccm Wasser gegossen, mit Kochsalz gesättigt und sechsmal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wusch man mit 2*n*  $Na_2CO_3$ , trocknete über Calciumchlorid, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther (Sdp. 60–70°) um. Ausb. 2.8 g (55%) **6**, Schmp. 93°.

$C_{11}H_{17}NO_2$  (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17 Gef. C 67.52 H 8.93 N 7.11

*1-Acetamino-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon* (**11**): 1.95 g (10 mMol) **6**, 1.87 g (10 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*, 25 ccm Methanol und 10 Tropfen konz. methanol. *Salzsäure* wurden 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren kristallisierten im Kühlschrank 2.0 g (55%) **11** aus, Schmp. 214–215°.

$C_{18}H_{25}N_3O_3S$  (363.4) Ber. C 59.49 H 6.93 N 11.56 Gef. C 59.20 H 7.02 N 11.58

Die *Belichtung von 11* folgte den Angaben für **10**; Ergebnisse in Tab. 1. Zur Bestimmung der optischen Reinheit von **21** und **22** wurden 2.5 g (7 mMol) **11** in 350 ccm 0.03*n* *NaOH* in einer Umwälzapparatur belichtet. Nach Aufarbeitung wie oben wurden die Ketone am Varian Aerograph 90-P 3 auf einer Säule 1 × 300 cm, 15% Carbowax W auf Teflon, 160°, 110–120 ccm  $H_2$ /Min., abgetrennt. **22** (Ret.-Zeit 28 Min.) wurde durch Sublimation weiter gereinigt und zeigte  $[\alpha]_D^{20}$ : 68.0°,  $[\alpha]_{546}^{20}$ : 82.3° ( $c = 8.16$  in Äthanol). (Lit.<sup>20</sup>):  $[\alpha]_D^{20}$ : 70.4°,  $[\alpha]_{546}^{20}$ : 85.0°. **21** enthielt nach GC-Analyse (50 m 1 G 3) noch 4.5% **22** und zeigte  $[\alpha]_D^{20}$ : –37.9° ( $c = 6.00$  in Methanol) (Lit.<sup>22</sup>):  $[\alpha]_D^{20}$ : 38.3°.

*1-Methoxycarbonylamino-apocampher* (**7**): 5.0 g (28 mMol) **4** in 30 ccm *Methanol* wurden 8–10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Methanol wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 5.0 g (85%) **7**, Sdp.<sub>0.1</sub> 73°, Schmp. 53–54°.

$C_{11}H_{17}NO_3$  (211.3) Ber. C 62.54 H 8.11 N 6.63 Gef. C 62.10 H 8.06 N 6.92

<sup>20</sup> W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **549**, 186 (1941).

<sup>21</sup> J. Meinwald und P. G. Gassman, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5445 (1960).

<sup>22</sup> L. Tschugaeff und A. Kirpitschew, Bull. Soc. chim. France **13**, 796 (1913).

*1-Methoxycarbonylamino-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon (12)*: Ansatz wie bei **11**, jedoch 2 Tage bei Raumtemp. Nach Abziehen des Methanols verblieb ein Öl, das bei Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser nach mehrtägigem Stehenlassen **12** vom Schmp. 137° lieferte.

$C_{18}H_{25}N_3O_4S$  (379.4) Ber. C 56.98 H 6.64 N 11.08 Gef. C 56.92 H 6.64 N 11.19

Belichtung, Aufarbeitung und Analyse wie bei **10**; Ergebnisse in Tab. 1.

*1-Acetoxy-apocampher (8)*: Ein Gemisch von 9 g (0.13 Mol) Natriumnitrit und 10 g wasserfreiem Natriumacetat wurde langsam zu einer Lösung von 20 g (0.13 Mol) **5** und 5 g wasserfreiem Natriumacetat in 200 ccm *Eisessig* gegeben. Nach 2.5 Stdn. goß man in 4 l Eiswasser, schüttelte dreimal mit je 400 ccm Äther aus, wusch die Ätherauszüge zweimal mit Wasser, 2n NaOH und wieder mit Wasser, trocknete über Calciumchlorid und entfernte den Äther i. Vak. Das zurückbleibende Öl wurde in Petroläther (Sdp. 40–60°) aufgenommen; die Lösung schied beim Stehenlassen im Kühlschrank 5.5 g (22%) **8** in großen Kristallen ab, Schmp. 68° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{16}O_3$  (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.44 H 8.02

Gaschromatographische Analyse [Fraktometer F 6, 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 130°, 0.95 ccm  $N_2$ /Min.] zeigte, daß **8** (Retentionszeit 66 Min.) frei von 1-Acetoxy-camphenilol (15-OAc, Ret.-Zeit 46 Min.) war. Durch Desaminierung von **5** in verd. *Schwefelsäure*<sup>5)</sup> und anschließende Acetylierung erhielten wir dagegen Gemische von **8** und 1-Acetoxy-camphenilol, die durch präparative Gaschromatographie [Varian-Aerograph, 4.5-m-SE-30-Säule (Silicongummi), 190°, 180 ccm  $H_2$ /Min.] getrennt und durch Vergleich mit den reinen Komponenten identifiziert wurden. Durch alkalische Verseifung von **8** (784 mg = 4 mMol) mit 10proz. *Kalilauge* (20 ccm) wurde ein Gemisch von **9** und **15** erhalten, das bei Acetylierung mit *Acetanhydrid*/Pyridin 92% 1-Acetoxy-camphenilol und 8% **8** ergab.

*1-Acetoxy-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon (13)*: 392 mg (2 mMol) **8**, 372 mg (2 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid* und 4 ccm *Eisessig* wurden 3.5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt. Nach kurzem Stehenlassen schieden sich Kristalle ab, die man aus Äthanol/Wasser umkristallisierte. Sie enthielten Kristallwasser, das bei 80–100° entwich, Schmp. 158°. Ausb. 0.50 g (66%).

$C_{18}H_{24}N_2O_4S \cdot H_2O$  (382.5) Ber. C 56.53 H 6.85 N 7.33 Gef. C 56.21 H 6.94 N 7.37

$C_{18}H_{24}N_2O_4S$  (364.5) Ber. C 59.33 H 6.64 N 7.69 Gef. C 58.84 H 6.73 N 7.52

Die kristallwasser-haltige Substanz zeigte im IR-Spektrum (KBr) OH-Banden bei 3620 und 3540/cm, die bei der wasserfreien Verbindung fehlten.

Belichtung, Aufarbeitung und Analyse wie bei **10**; Ergebnisse in Tab. 1.

*1-Hydroxy-apocampher-p-toluolsulfonylhydrazon (14)*: 0.5 g (1.34 mMol) **13** in 20 ccm 0.5n NaOH wurden bei Raumtemp. 12 Stdn. gerührt. Dann wurde mit 2n  $H_2SO_4$  neutralisiert und dreimal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. kristallisierte man den Rückstand aus Äthanol/Wasser um. Ausb. 0.2 g (46%) **14**, Schmp. 130–131°.

IR (KBr): 3545 (OH), 3190 (NH), 1675/cm (C=N).

$C_{16}H_{22}N_2O_3S$  (322.4) Ber. C 59.61 H 6.88 N 8.69 Gef. C 59.40 H 7.05 N 8.87

Belichtung, Aufarbeitung und Analyse wie bei **10**; Ergebnisse in Tab. 1.