

Arylsulfonylureido- und Arylsulfonylamidoacylderivate von Hydroxy- und Oxo-cycloalkanen als potentielle Antidiabetica

7. kurze Mitt.: 1-Tosylureido-7,7-dimethylnorcampher

Von

K. Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 29. Juli 1969)

In die Untersuchungen über Tosylureidoketone und -alkohole der Campherreihe¹ wurden auch höhere und niedrigere Homologe einbezogen. Die Herstellung des 1-Tosylureido-7,7-dimethylnorcamphers durch Addition von Tosylamid-Na an den 1-Isocyanato-7,7-dimethylnorcampher² wird beschrieben.

Arylsulfonylureido and Arylsulfonylamido Derivatives of Hydroxy- and Oxocycloalkanes as Potential Antidiabetics, VII: 1-Tosylureido-7,7-dimethylnorcamphor

Higher and lower homologues have been included into a study of camphor tosylureidoketones and -alcohols described earlier¹. In the present communication, the preparation of 1-tosylureido-7,7-dimethylnorcamphor by addition of sodium tosylamide to 1-isocyanato-7,7-dimethylnorcamphor is described.

Aus 100 g *Reycklerscher Säure** wurden durch Oxydation des Sulfochlorides mit KMnO_4 in Na_2CO_3 -alkalischer Lösung in Anlehnung an die Vorschrift von *Bartlett* und *Knox*³ für die Oxydation der *dl*-Verbindung 15 g rechtsdrehende Ketopinsäure [Schmp. 274°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28^\circ$ ($c = 5$, Benzol)]⁴ gewonnen. Der bereits von *Ishidate*² beschriebene 1-Isocyanato-7,7-dimethylnorcampher wurde auf dem von diesen Autoren angegebenen Wege durch *Curtiusabbau* der Ketopinsäure hergestellt. Da

* d. h. *D*-Campher-10-sulfonsäure (I).

¹ 5. Mitt.: *H. Bretschneider, K. Hohenlohe-Oehringen* und *Kl. Graßmayr*, *Mh. Chem.* **100**, 2133 (1969).

² *M. Ishidate* und *A. Kawada*, *Pharm. Bull.* [Tokyo] **4**, 483 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 1425 f. (1956).

³ *P. D. Bartlett* und *L. Knox*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3184 (1939).

⁴ *E. Wedekind, D. Schenk* und *R. Stüsser*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 645 (1923).

genauere Angaben fehlen und einige Abweichungen in den physikalischen Daten gefunden wurden, seien unsere experimentellen Einzelheiten kurz wiedergegeben:

15 g Ketopinsäure wurden in 30 ml SOCl_2 2 Stdn. am Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Der kristalline Vakuum-eindampfrückstand (16 g) wurde in 12 ml *DMF* gelöst und unter äußerer Eiskühlung innerhalb von 20 Min. in eine gerührte Lösung von 12 g NaN_3 in 25 ml Wasser und 12 ml *DMF* eingetragen. Nach Zugabe von weiteren 5 ml *DMF* wurde noch 2 Stdn. bei 0° gerührt. Schließlich wurden 150 ml eiskaltes Wasser langsam eingerührt, das Kristallinat abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (14,3 g, Schmp. 75° u. Zers.). Das Säureazid wurde in 50 ml Toluol langsam erhitzt, bis bei etwa 80° heftige Gasentwicklung zu beobachten war. Durch äußere Kühlung wurde die stürmische Reaktion gebremst. Schließlich wurde noch 20 Min. am Ölbad (120°) erhitzt. Das Toluol wurde im Vak. entfernt und der Rückstand aus Petroläther kristallisiert: 11,6 g II, Schmp. $107\text{--}108^\circ$ (Lit. 105°); $(\alpha)_D^{20} = -41^\circ$ ($c = 5$, Äther) (Lit. $[\alpha] = -24^\circ$; *EtOH*).

10,5 g Isocyanat wurden innerhalb 15 Min. unter Rühren zur Suspension von 13,5 g Tosylamid-Na (20% Überschuß) in 50 ml *DMF* bei Raumtemp. gefügt, wobei geringe Erwärmung beobachtet wurde. Es wurde noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Schließlich wurde mit 400 ml Eiswasser verdünnt und mit eiskalter verd. HCl langsam unter Rühren gefällt. Das Kristallinat wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Aceton—Wasser umkristallisiert: 17 g Nadeln, nach Umkristallisation aus verd. Alkohol 14 g.

Zur Analyse wurde III aus verd. Alkohol umkristallisiert (Schmp. 166 bis 167°), $[\alpha]_D^{20} = +47,5^\circ$ ($c = 8$, Aceton).

