

**Arylsulfonylureido- und Arylsulfonylamidoacyl-Derivate  
von Hydroxy- und Oxo-cycloalkanen als potentielle  
Antidiabetica, 5. Mitt.:**

(1*R*)-, (1*S*)-, (1*RS*)-3-*endo*-Tosylureido-borneol und  
(1*R*)-3-*endo*-Tosylureido-isoborneol

Von

**H. Bretschneider, K. Hohenlohe-Oehringen und K. Graßmayr**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 18. Oktober 1971)

*Arylsulfonylureido- and Arylsulfonylamidoacyl Derivatives of  
Hydroxy Cycloalkanes as Potential Antidiabetica (V): (1*R*)-,  
(1*S*)-, and (1*RS*)-3-*endo*-Tosylureido Borneol and (1*R*)-3-*endo*-  
Tosylureido Isoborneol*

Für unsere 5. vorläufige Mitt.<sup>1</sup> sind wir den experimentellen Teil schuldig geblieben, den wir hiermit nachliefern.

Inzwischen wurde von anderen Autoren<sup>2</sup> die Reduktion des 3-Oximinocampfers (II)\* zu 2-Hydroxy-3-aminobornanen neu bearbeitet und als bis dahin noch unbekanntes Isomeres das 3-*exo*-Aminoisoborneol (XV) gefunden. Zum pharmakologischen Vergleich mit XI und XII haben wir auch aus XV das zu XI und XII stereoisomere 3-*exo*-Tosylureidoisoborneol (XVI) hergestellt.

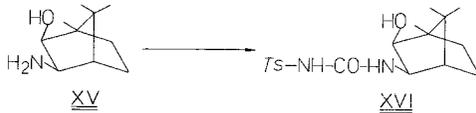
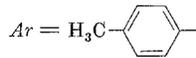
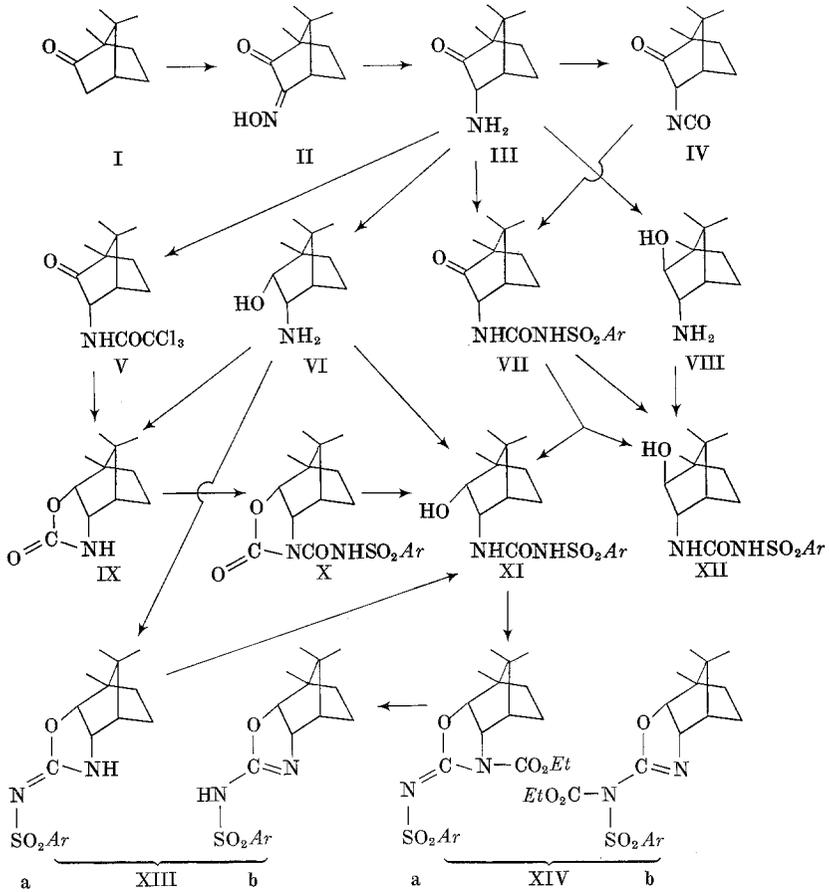
Die Schmelzpunkte wurden mit dem *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer Infracord 137 aufgenommen. Die Banden werden in Wellenzahlen angeführt. Die NMR-Spektren wurden in der NMR-spektroskopischen Abteilung der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, auf einem Varian HR 60 bzw. 100 aufgenommen. Wir danken Herrn Dr. *W. Arnold* herzlich für Aufnahme und Interpretation der Spektren. Die  $\delta$ -Werte für die chemische Verschiebung sind in ppm (*TMS*) angegeben.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir der

---

\* Die Formelnummern entsprechen denen der Formelübersicht in <sup>1</sup>. Die dort verwendeten, z. T. regelwidrigen Namen sind leider in das Referat in Chemical Abstracts (72, 66566 g) übernommen worden.



elementaranalytischen Abteilung der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, Leitung Dr. O. Dirscherl.

Der Firma Hoffmann-La Roche, Wien und Basel, sei auch an dieser Stelle verbindlich für ihr förderndes Interesse gedankt.

Vers. 1: (—)-*N*-[(1*R*)-2-Oxo-3-endo-bornyl]-*N'*-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff, VII

a) Aus einer Lösung von 23 g (1*R*)-3-endo-Aminocampher-HCl in 100 ml Wasser wird durch überschüss. 5*n*-NaOH die Base freigesetzt und mit Äther extrahiert. Der Vakuumeindampferest der Ätherphase wird in 100 ml absol. Äther gelöst. Unter Rühren werden bei äußerer Eiskühlung 23 g techn. Tosylisocyanat in 100 ml Äther innerhalb 30 Min. zugetropft. Nach 1stdg. Stehen im Eisbad wird das Kristallisat abfiltriert und mit Äther gewaschen: 37,5 g, VII, Schmp. 190° (u. Zers.).

Zur Analyse wird aus Aceton—Petroläther (*P*Ä) umkristallisiert.

$C_{18}H_{24}N_2O_4S$ . Ber. C 59,32, H 6,64, S 8,80.  
Gef. C 59,30, H 6,65, S 8,85.

$[\alpha]_D^{21} = -17,7$  ( $c = 3$ ,  $CHCl_3$ ).

IR (KBr): 3390, 3145, 1751, 1681.

NMR ( $CDCl_3$  + 10% *DMSO*): H-4 2,26 (m), H-3 4,2 (t), R—NH—CO— 6,51 (d), —CO—NH—SO<sub>2</sub>— 10,1 (br) bei DR auf R—NH—CO— gibt H-3 ein Doublett mit  $J = 4,5$  Hz (*exo*-H).

b) 1,06 g Tosylamid-Na werden in 30 ml absol. *DMF* suspendiert und mit 0,97 g 3-endo-Isocyanatocampher (IV)<sup>3</sup> bei 20° unter Rühren versetzt. Die klare Lösung wird nach 2 Stdn. bei Raumtemp. im Vak. eingengt und der ölige Rückstand in *n*/2-NaOH gelöst; durch Ansäuern mit verd. HCl wird farbloses VII gefällt. 1,6 g (aus Methanol—Wasser), Schmp. 190° (u. Zers.).

c) VII durch Oxidation des nach Vers. 2 a erhaltenen Stereoisomeren-gemisches von XI und XII. 1 g des rohen, nach Vers. 2 a nach Fällung mit Essigsäure erhaltenen Stereoisomeren-gemisches von XI und XII mit  $[\alpha]_D^{20} = +53$  ( $c = 3$ , *MeOH*), enthaltend somit etwa 60% XI und 40% XII, wird in 10 ml Aceton gelöst und unter Rühren mit CrO<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, bis das Reagens nicht mehr verbraucht wird. Hierauf wird mit 80 ml Wasser verdünnt, die Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol—Wasser umkristallisiert: 0,83 g, Schmp. 190° (u. Zers.); ident mit der in Vers. 1 a und 1 b gewonnenen Verbindung VII.

Vers. 2: 1-[ (1*R*)-2-endo-Hydroxy-3-endo-bornyl ]-3-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff, XI

a) 10 g VII (Vers. 1 a) werden in 100 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von 30 ml 1*n*-NaOH in Lösung gebracht. Dann werden 3 g NaBH<sub>4</sub> eingetragen. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wird mit verd. Essigsäure angesäuert, das ausgefällte Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol—Wasser und dann 2mal aus Aceton—*P*Ä umkristallisiert: 4,4 g XI, Schmp. 187—189° (u. Zers.).

$C_{18}H_{26}N_2O_4S$ . Ber. C 59,01, H 7,15, N 7,64, S 8,75.  
Gef. C 59,16, H 7,15, N 7,82, S 8,75.

$[\alpha]_D^{25} = +65$  ( $c = 2$ , *MeOH*).

$[\alpha]_{365}^{25} = +224$  (*MeOH*).

UV (*EtOH*, 0,1*n*-HCl):  $\lambda_{max}$  229 nm ( $\epsilon = 13$  670).

IR (KBr): 3450 (sh), 3370 (s), 3250 (w), 1680 (s) mit sh bei 1700.

NMR (*DMSO*): H-2 + H-3 3,77, OH 5,30, CO—NH 6,60,  
—CO—NH—SO<sub>2</sub>— 10,6.

b) 13,6 g 3-*endo*-Aminoborneol<sup>4</sup> und 19,6 g Tosylurethan werden gemischt und mit 4 ml trockenem Pyridin 5 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Aus dem in 250 ml 1*n*-NaOH gelösten Reaktionsgemisch wird nach dreimaliger Ätherextraktion XI mit HCl (1 : 1) freigesetzt. Es wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol—Wasser kristallisiert: 11,5 g Schmp. 187—189 (u. Zers.), ident mit Produkt von Vers. 2 a.

c) Zu 16,7 g 3-*endo*-Aminoborneol in 200 ml absol. Äther werden unter Rühren und äußerer Eiskühlung 20 g Tosylisocyanat in 200 ml Äther innerhalb 30 Min. getropft. Die Kristallisation wird durch 1stdg. Rühren bei 0° vervollständig, XI filtriert, mit Äther gewaschen und aus Aceton—Wasser kristallisiert: 29,2 g, Schmp. 187—189° (u. Zers.), ident mit dem nach a) und b) erhaltenen Produkt.

d) XI aus dem Amid X (vgl. Vers. 5, 6 und 7). 1 g 7,8,8-Trimethyl-2-oxoperhydro-4,7-methanobenzoxazol-3-*endo*-carbonsäure-*p*-tosylamid (X) wird in 10 ml 1*n*-NaOH 3 Stdn. gekocht; dann wird mit Wasser verdünnt und XI durch verd. HCl gefällt. XI wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol—Wasser umkristallisiert: 0,5 g, identifiziert mit XI aus a) bzw. b) durch Schmp., Mischschmp. [187—189° (u. Zers.)] und IR-Spektrum.

e) XI aus dem Tosyliminooxazolidin XIII a bzw. XIII b (dieses nach Vers. 3 a oder 3 b). 0,3 g 7,8,8-Trimethyl-2-tosylimino-perhydro-4,7-methanobenzoxazol (XIII) werden mit 10 ml 2*n*-NaOH 90 Min. gekocht (Drahtnetz). Mit Wasser (80 ml) wird bis zur klaren Lösung verdünnt, dann mit verd. HCl gefällt; Kristalle mit Wasser gewaschen und aus Alkohol—Wasser umkristallisiert: 0,17 g Schmp. 187—189° (u. Zers.), ident mit dem nach a) bis c) erhaltenen XI.

Vers. 3: 7,8,8-Trimethyl-2-*p*-tosylimino-perhydro-4,7-methano-benzoxazol (XIII a) bzw. 7,8,8-Trimethyl-2-*endo*-tosylamino-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methanobenzoxazol (XIII b)

a) Aus 3-*endo*-Aminoborneol, VI. 2,3 g 3-*endo*-Aminoborneol werden mit 3,8 g Tosylimino-dithiokohlensäuredimethylester<sup>5</sup> in 20 ml Xylol 6 Stdn. im Ölbad gekocht. Der Vakuumeindampfdruckstand wird aus Äther kristallisiert: 3,1 g XIII. Zur Analyse wird aus Aceton—*P*Ä umkristallisiert, Schmp. 177° (u. Zers.).

$C_{18}H_{24}N_2O_3S$ . Ber. C 62,04, H 6,94, N 8,04, S 9,20.

Gef. C 61,84, H 6,79, N 8,03, S 9,13.

$[\alpha]_D^{21} = +76$  ( $c = 10$ ,  $CHCl_3$ ).

IR (KBr): 3333, 1639 mit sh bei 1626.

NMR (DMSO): H-2 4,75 (d,  $J = 10$ ), H-3 4,22 (q,  $J_{2,3} = 10$ ,  $J_{3,4} = 5$ ), H-4 1,8 (t,  $J = 4-5$ , DR auf H-3 gibt Doublett mit  $J = 4$ ), NH 8,8 (s) auch in  $CDCl_3$  wurde keine Kopplung des NH mit H-3 beobachtet.

b) XIII aus dem Äthoxycarbonylderivat XIV (dieses nach Vers. 4). 1 g XIV wird in einer Lösung von 70 mg Na in 50 ml Methanol 5 Stdn. bei 20° stehengelassen. Das Methanol wird im Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Äthanol—Wasser umkristallisiert: 0,7 g, Schmp. 176° (u. Zers.), Mischschmp. mit Produkt unter a) 176°, idente IR-Spektren.

## Vers. 4: 7,8,8-Trimethyl-2-p-tosylimino-perhydro-4,7-methano-benzoxazol-3-endo-carbonsäureäthylester (XIV)

In eine bei äußerer Eiskühlung gerührte Lösung von 3,6 g XI in 15 ml DMF werden 2,5 ml Chlorameisensäureäthylester eingetragen. Anschließend werden 0,9 g 50proz. NaH-Suspension innerhalb 15 Min. portionsweise zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wird das Eisbad entfernt. Am nächsten Morgen wird zwischen Wasser und Äther verteilt, die Ätherphase mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und der Eindampfrückstand der Ätherphase aus Äthanol—Wasser kristallisiert: 2,6 g, XIV. Zur Analyse wird aus Aceton—PÄ umkristallisiert (Schmp. 162°).

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 59,98, H 6,71, N 6,66, S 7,62.  
Gef. C 59,94, H 6,86, N 6,92, S 7,64.

IR (KBr): 1770, 1613.

## Vers. 5: (1R)-3-endo-Trichloracetylaminocampher (V)

15 g 3-endo-Aminocampher · HCl und 26 g Trichloressigsäureanhydrid werden unter Eiskühlung in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> miteinander vermischt. 16 g Triäthylamin in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren und weiterer Eiskühlung innerhalb von 10 Min. zugetropft; dann wird zwischen Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verteilt, die Methylenchloridphase mit Wasser gewaschen und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus PÄ kristallisiert: 17 g; zur Analyse wird aus Äther umkristallisiert (Schmp. 131°).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. Cl 34,02. Gef. Cl 34,27.

IR (KBr): 3320, 1750, 1710.

## Vers. 6: 7,8,8-Trimethyl-perhydro-4,7-methano-benzoxazol-2-on (IX)

a) 5 g V und 1 g NaBH<sub>4</sub> werden in 50 ml Äthanol 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Verdünnen mit 200 ml Wasser wird mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wird aus Äther—PÄ kristallisiert: 2,2 g. Zur Analyse wird aus Aceton—PÄ umkristallisiert (Schmp. 168°).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 67,65, H 8,78, N 7,17.  
Gef. C 67,86, H 8,92, N 7,22.

$[\alpha]_D^{25} = + 88,1$  (c = 3, EtOH).

IR (KBr): 3300, 1755, 1710 (s).

b) Zur gerührten Suspension von 7 g 3-endo-Aminoborneol (VI) und 14 g Bleicarbonat in 20 ml Toluol werden 28 ml einer 20proz. Lösung von Phosgen in Toluol langsam zugetropft. Nach Beendigung der Phosgenzugabe wird noch 1 Stde. gerührt. Es wird filtriert und mit heißem Toluol gewaschen. Der Vakuumeindampfstoff des Filtrates wird aus Aceton—PÄ kristallisiert: 4,5 g, Schmp. und Mischschmp. 168°.

## Vers. 7: 7,8,8-Trimethyl-2-oxo-perhydro-4,7-methanobenzoxazol-3-endo-carbonsäure-p-tosylamid (X)

20 g IX und 30 g Tosylisocyanat werden in 100 ml Xylol 3 Stdn. gekocht. Der Vakuumeindampfstoff wird in Äther suspendiert, filtriert, mit Äther

gewaschen und schließlich aus Aceton—*P*Ä umkristallisiert: 25 g, Schmp. 155° (u. Zers.).

$C_{19}H_{24}N_2O_5S$ . Ber. C 58,14, H 6,17, N 7,14, S 8,17.  
Gef. C 58,33, H 6,19, N 7,19, S 8,31.

$[\alpha]_D^{25} = + 155,3$  ( $c = 3$ ,  $CHCl_3$ ).

IR (KBr): 1755 mit Schulter bei 1730.

Vers. 8: *N*-[(1*R*)-2-*exo*-Hydroxy-3-*endo*-bornyl]-*N'*-(*p*-toluol-sulfonyl)-harnstoff, XII

a) Zu 20 g 3-*endo*-Aminoisoborneol<sup>4a</sup> in 500 ml absol. Äther werden 20 ml Tosylisocyanat in 100 ml Äther unter Rühren bei äußerer Eiskühlung eingetropft. Das sich gegen Ende der Zugabe ausscheidende Kristallisat wird nach weiteren 15 Min. bei 0° abfiltriert und mit Äther gewaschen: 29,5 g, Schmp. 156—158°. Zur Analyse wird aus Aceton—*P*Ä umkristallisiert (Schmp. 158°).

$C_{18}H_{26}N_2O_4S$ . Ber. C 59,01, H 7,15, N 7,64, S 8,75.  
Gef. C 58,89, H 6,94, N 7,75, S 8,88.

Aus Äthanol—Wasser kristallisiert entweder eine bei 115—125° u. Zers. schmelzende Modifikation mit  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser:

$C_{18}H_{26}N_2O_4S \cdot \frac{1}{2} H_2O$ . Ber. C 57,57, H 7,25,  $H_2O$  2,08.  
Gef. C 57,71, H 7,55,  $H_2O$  2,29

oder eine wasserfreie bei 170° schmelzende Modifikation, welche den gleichen Drehwert und das gleiche NMR sowie IR-Spektrum (in Lösung) wie obige bei 158° schmelzende Modifikation zeigt.

$[\alpha]_D^{25} = + 22,5$  ( $c = 10$ ,  $CHCl_3$ ),  $+ 34,4$  ( $c = 3$ ,  $MeOH$ ).

IR (KBr): 3500, 3380, 3320, 1700 (sh), 1670.

NMR ( $CDCl_3 + D_2O + CF_3CO_2D$ ): H-2 3,17 (d,  $J_{2,3} = 4-5$  Hz), H-3 3,94 (m), (*DMSO*): OH 4,9, R—NH—CO 6,42 (d).

b) 3,6 g 3-*endo*-Tosylureidocampher (VII, Vers. 1 a) werden innerhalb 15 Min. unter äußerer Eiskühlung in die gerührte Mischung von 10 ml  $NaH_2Al(OCH_2CH_2OCH_3)_2$  in Benzol und 10 ml *Diglyme* eingetragen. Nach 1 Stde. bei 0° wird 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann wird mit Eiswasser zersetzt, mit eiskalter verd. HCl angesäuert und mit Essigester extrahiert. Der Rückstand der mit Wasser gewaschenen Essigesterphase wird aus Aceton—*P*Ä kristallisiert: 1,7 g, Schmp. und Mischschmp. 169—170°. IR-Spektrum ident mit dem des gleich hoch schmelzenden Produktes aus a).

Vers. 9: *N*-[(1*R*)-2-*exo*-Hydroxy-3-*exo*-bornyl]-*N'*-(*p*-toluol-sulfonyl)-harnstoff (XVI)

6,2 g rohes isomerenhaltiges 3-*exo*-Aminoisoborneol XV (aus 13 g Isotrisocampher mit  $H_2/PtO_2$  nach *Chittenden*<sup>3</sup>) in 100 ml Äther werden mit 7,5 g Tosylisocyanat analog Vers. 8 a behandelt: 2,7 g, Schmp. 180—182° (u. Zers.) (Kristallisat *A*). Die äther. Mutterlauge wird bei Raumtemp. mit *P*Ä zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt und aus Aceton—*P*Ä umkristallisiert: 3,0 g Kristallisat *B*, Schmp. 176—178° (u. Zers.).

Die Kristallisate *A* und *B* geben miteinander keine Schmelzpunktsdepression, haben idente NMR- und IR-Spektren in Lösung und die gleiche spezif. Drehung. Die Infrarotspektren der Festkörper in KBr sind jedoch im XH- und C=O-Bereich verschieden.

IR (KBr): *A*: 3450 (br), 3360 (s), 3240 (w), 1700, 1670 (ss), ferner 1072 und 1092. *B*: 3540, 3360, 3220, 1720 (sh), 1765 (s), ferner 1022 und 1035. In Gemischen mit anderen Isomeren sind *A* und *B* an zwei gleich intensiven symmetrischen Doppelbanden bei 1072 und 1092 bzw. 1022 und 1035 leicht zu erkennen.

NMR (CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O + MeOH): H-2 3,72 (d,  $J_{2,3} = 7,5$  Hz), H-3 3,65 (d,  $J_{3,2} = 7,5$  Hz), H-4 1,75 (d,  $J_{4,5} = 7,5$  Hz).

(DMSO): OH 5,45 (d), R—CO—NH— 6,7 (d).

Zur Analyse wurde *A* aus Aceton—P $\ddot{A}$  umkristallisiert; Schmp. 180 bis 182° (u. Zers.).

Ber. C 59,01, H 7,15, N 7,64, S 8,75.

Gef. C 59,07, H 7,01, N 7,65, S 8,71.

$[\alpha]_D^{25} = + 4,5^\circ$  ( $c = 5$ , Aceton),  $- 5,0^\circ$  ( $c = 0,1$ , MeOH).

$[\alpha]_{365}^{25} = + 4,0^\circ$  ( $c = 0,1$ , MeOH).

Vers. 10: *N*-[(1*RS*)-2-Oxo-3-endo-bornyl]-*N'*-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff (RS-VII)

Der rac. 3-endo-Tosylureidocampher (RS-VII) wird analog Vers. 1 a aus rac. 3-endo-Aminocampher hergestellt: Schmp. 164° (u. Zers.) aus Aceton—P $\ddot{A}$

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 59,32, H 6,64, N 7,69, S 8,80.

Gef. C 59,46, H 6,57, N 7,68, S 8,95.

Vers. 11: *N*-[(1*RS*)-2-endo-Hydroxy-3-endo-bornyl]-*N'*-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff (RS-XI)

RS-VII wird analog Vers. 2 a mit NaBH<sub>4</sub> in wäbr. NaOH reduziert. Das rohe Reduktionsprodukt wird erst aus Äthanol—Wasser und dann aus Aceton—P $\ddot{A}$  bis zu konst. Schmp. (189° u. Zers.) umkristallisiert.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 59,01, H 7,15, N 7,74, S 8,75.

Gef. C 59,37, H 7,15, N 7,78, S 8,80.

NMR und IR (in Lösung) ident mit R-XI.

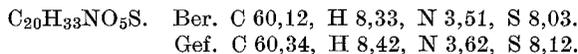
Vers. 12: *N*-[(1*S*)-2-Oxo-3-endo-bornyl]-*N'*-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff (S-VII)

Roher 1*S*-3-endo-Aminocampher (verunreinigt mit dem 1*R*-Antipoden) wird aus käufli. L-Borneol ( $[\alpha]_D^{25} = - 18,7^\circ$  ( $c = 8$ , Äthanol; der Wert für reines L-Borneol ist  $- 37,74^\circ$ ) über L-Campher und L-3-Isonitrosocampher hergestellt.

Zur optischen Reinigung wird eine Lösung von 29 g rohem (1*S*)-3-endo-Aminocampher in 400 ml Äther mit einer Lösung von 42 g (+)-Campher-10-sulfonsäure in 400 ml Methanol vermischt. Nach 1 Stde. bei Raumtemp.

wird filtriert, mit Äther gewaschen und zweimal aus Methanol—Aceton (3 : 7) umkristallisiert: 23,7 g, Schmp. 199° (u. Zers.).

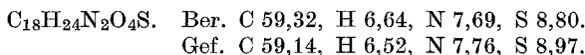
$$[\alpha]_D^{20} = + 14,8^\circ (c = 6, \text{MeOH}).$$



Zu einer Lösung von 15 g dieses Salzes in 80 ml absol. DMF werden nacheinander unter Rühren 8,1 g Tosylisocyanat und 5,2 ml Triäthylamin zugetropft. Nach 12 Std. wird am Rotavapor eingengt und der ölige Rückstand in 200 ml 0,5*n*-NaOH gelöst. Nach Entfernung von Neutralstoffen durch Ausschütteln mit Äther wird mit verd. HCl angesäuert, die Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol—Wasser umkristallisiert: 10,4 g, Schmp. 190° (u. Zers.).

$$[\alpha]_D^{20} = + 17,5^\circ (c = 3, \text{CHCl}_3).$$

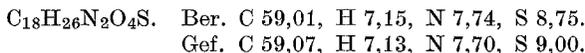
Zur Analyse wird aus Aceton—PÄ umkristallisiert.



Vers. 13: *N*-[(1*S*)-2-*endo*-Hydroxy-3-*endo*-bornyl]-*N'*-(*p*-toluolsulfonyl)-harnstoff (S·XI)

2 g S·VII werden analog Vers. 2 a reduziert. Das rohe Reduktionsprodukt wird aus Alkohol—Wasser, dann aus Aceton—PÄ bis zur Schmelzpunktskonstanz (187—189° u. Zers.) umkristallisiert.

$$[\alpha]_D^{20} = - 62,5^\circ (c = 4, \text{Äthanol}).$$



### Literatur

<sup>1</sup> H. Bretschneider, K. Hohenlohe-Oehringen und K. Graßmayr, Mh. Chem. **100**, 2133 (1969).

<sup>2</sup> R. A. Chittenden und G. H. Cooper, J. Chem. Soc. **C 1970**, 49; A. H. Beckett, Ngiam Tong Lan und G. R. McDonough, Tetrahedron **25**, 5689 (1969).

<sup>3</sup> Torizo Takahashi, H. Fujimura und Y. Hamashima, Yakugaku Zasshi **84**, 579 (1964); Chem. Abstr. **61**, 9531 (1964).

<sup>4</sup> a) P. Duden und A. E. MacIntyre, Ann. Chem. **313**, 66 (1900); b) E. E. van Tamelen und C. I. Judd, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6305 (1958).

<sup>5</sup> R. Gompper, R. Wegler, K. Dickore und W. Hägele, Dtsch. Pat. 1 163 802 vom 7. Februar 1964; Chem. Abstr. **60**, 11956 (1964).