

ÜBER TRICYCLONSÄURE

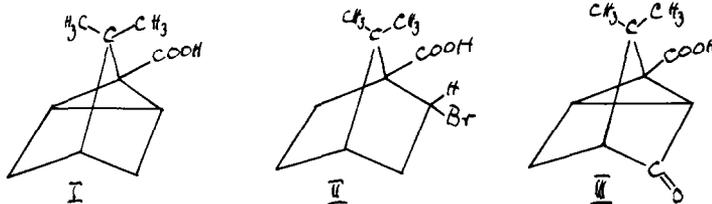
Adelheid Gebhardt-Schmitz, Hans Mennicken, Friedrich Schmitz

Peter Lipp¹ und Maria Lipp

Institut für Organische Chemie der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen

(Received 15 February 1962)

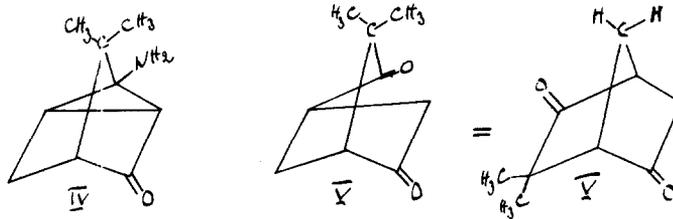
DIE Tricyclensäure (I)¹ ist gegen Alkalien recht beständig, während sie von Bromwasserstoffsäure unter Aufspaltung des Dreiringes in Bromapocamphancarbonsäure (II) verwandelt wird. Wenn man sie unter geeigneten Bedingungen in schwach saurer Lösung mit KMnO_4 behandelt, gelingt es in über 40% Ausbeute eine Ketosäure Schmp. 169°C zu gewinnen, die noch das Ringsystem der Tricyclensäure besitzt: sie lässt sich nämlich nach Kishner-Wolff leicht wieder in Tricyclensäure zurückverwandeln. Die Carbonylgruppe kann sich nur in 3-Stellung (der die 5-Stellung gleichwertig ist) befinden.



Die Struktur der Tricyclonsäure als einer 3-Ketotricyclensäure (III) ist in folgender Weise bewiesen worden: Durch Curtius-Abbau des Tricyclonsäurechlorids mit NaN_3 lässt sich das Isocyanat ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ statt der Carboxylgruppe in III) gewinnen, das bei der Zersetzung 5-Oxocamphenilon (V)

¹ P. Lipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 769 (1920); Liebigs Ann. **402**, 344 (1914).

Schmp. 56° C; Monosemicarbazon Schmp. $203-204^{\circ}$ u. Zers. liefert.²



Es gelingt auch unter schonenden Bedingungen das Ketotricyclamin IV zu fassen; es ist durch die Benzoylverbindung, Schmp. 106.5° , das Pikrat Schmp. $190-193^{\circ}$ u. Zers. und das Platinchlorid-Doppelsalz charakterisiert worden. Bei der Reduktion der Tricyclonsäure mit KBH_4 erhält man Tricyclolsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Schmp. 212° , deren Acetylderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ bei 184° schmilzt. Eine isomere Hydroxysäure, Isotricyclolsäure, haben wir aus der Säure vom Schmp. 212° darstellen können, indem wir mit PCl_5 in Benzol umgesetzt und dann mit verdünnter KOH gekocht haben. Diese Hydroxysäure schmilzt bei $180.5-181^{\circ}$ und zeigt eine starke Schmelzpunktsdepression beim Mischen mit der Tricyclolsäure Schmp. 212° .

Eine ausführliche Darstellung der Versuche wird an anderer Stelle veröffentlicht.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

² J. Bredt und P. Pinten, J. Prakt. Chem. 119, 91 (1928).