

0.0868 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 9.9. Gef. N 10.3.

»Semicarbazon« oder 5-Methyl-2-amino-4-[4-methyl-6-oxy-anilino]-benzol-azo-carbonamid-1 (XIII).

Als man 1.5 g Oxydationsprodukt und 1.3 g salzsaures Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Rückfluß kochte, begann die Lösung nach 15 Min. Krystalle abzusecheiden, deren Menge beim Erkalten stark zunahm. Aus dem Filtrat wurde beim Eindampfen noch eine zweite Krystallisation gewonnen.

Aus der wäßrigen Lösung dieses salzsauren Salzes fällte man durch Ammoniak das freie »Semicarbazon« und krystallisierte es aus Alkohol um. Goldgelbe, glänzende Nadelchen, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0.1007 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N_5$ . Ber. N 23.4. Gef. N 23.0.

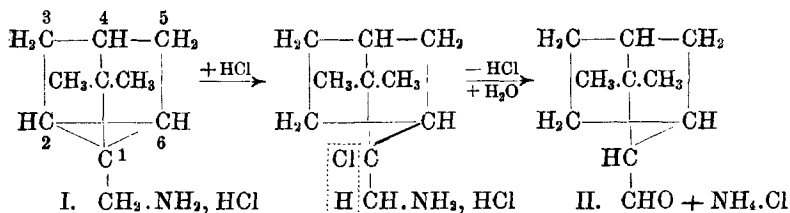
Marburg, Chemisches Institut.

### 153. P. Lipp und C. Padberg: Das Apo-tricyclol, ein Abkömmling des Cyclopropanols und seine Ketisierung.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Vor Jahresfrist teilte der eine von uns mit, daß salzsaures  $\omega$ -Amino-tricyclen (I.) beim kurzen Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Camphenilanaldehyd (II.) und Ammoniak gespalten wird<sup>2)</sup>. Zur Erklärung dieses Vorgangs wurde damals eine Sprengung des Trimethylenringes unter Chlorwasserstoff-Addition an C-Atom 2 und 6 angenommen. Nach den Erfahrungen, die H. Meerwein und K. van Emster in der Zwischenzeit am Tricyclen gemacht haben<sup>3)</sup>, ist es wahrscheinlicher, daß die Ringspaltung nicht zwischen C-Atom 2 und 6, sondern zwischen 1 und 2 bzw. 6 erfolgt:

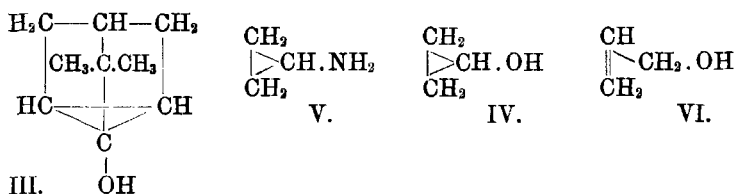


<sup>1)</sup> Der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung, welche Mittel zur Ausführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte, sei auch hier aufrichtig gedankt.

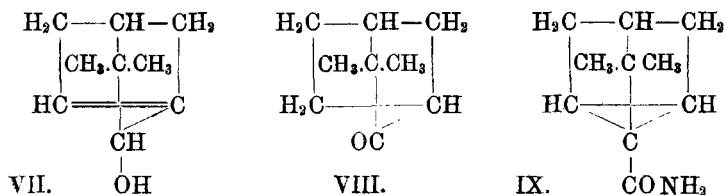
<sup>2)</sup> B. 53, 771 [1920].

<sup>3)</sup> B. 53, 1819 [1920].

Jedenfalls war durch diese leicht zu bewirkende Ringspaltung gezeigt, daß der Trimethylenring auch im Tricyclensystem seinen Spannungszustand noch besitzt. Man durfte daher erwarten, daß der dem Apotricyclen entsprechende tertiäre Alkohol, das Apo-tricyclol (III.), ein Abkömmling des Cyclopropanols, nicht nur besonders zu Ringspaltungsreaktionen befähigt sein, sondern auch Umlagerungsbestrebungen zeigen müsse, wenn er überhaupt zu fassen war. Diese Frage gewinnt ein besonderes Interesse im Hinblick auf die vergeblichen Bemühungen N. Kishners<sup>1)</sup>, das einfache Cyclopropanol (IV.) aus dem Cyclopropylamin (V.) durch Diazotierung mit Natrium- oder Silbernitrit zu gewinnen.



Als einziges faßbares Reaktionsprodukt trat dabei Allylalkohol (VI.) auf, offenbar durch Umlagerung des intermediär entstehenden Cyclopropan- in das stabilere Propenyl-Derivat gebildet<sup>2)</sup>. Eine analoge Umlagerung ist beim Apotricyclol schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil dabei eine Verbindung auftreten müßte (VII.), deren Formel der Bredtschen Regel<sup>3)</sup> widerspricht.



Wohl aber besteht für das Apotricyclol die Möglichkeit, sich in anderer Art und Weise seinem Spannungszustand zu entziehen, indem

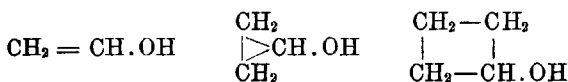
<sup>1)</sup> C. 1905, I 1704.

<sup>2)</sup> Vergl. die Umlagerung Trimethylen  $\rightarrow$  Propylen, die allerdings erst bei Rotglut erfolgt (Tanatar, B. 29, 1297 [1896]; 32, 702 [1899]; Menschutkin und Wolkow, B. 31, 3067 [1898]).

<sup>3)</sup> Als solche möchten wir den Satz bezeichnen, der ursprünglich für das Campher-Molekül aufgestellt wurde (J. pr. [2] 95, 144 [1917]) und der besagt, daß in einem Cyclohexenring mit eingliedriger Brücke, wenn diese zwei Kohlenstoffatome in *para*-Stellung verbindet, eine Kohlenstoff-Doppelbindung von der Verzweigungsstelle am »Brückenkopf« nicht ausgehen kann (vergl. auch E. Mohr, J. pr. [2] 98, 326 [1918]; Bredt, Houben und Levy, B. 35, 1286 [1902]; Bredt, A. 395, 26 [1913]).

nämlich das Wasserstoff-Atom des Hydroxyls wandert unter Lösung der Ringbindung zwischen C-Atom 1 und 2 oder 6 und eine Kettisierung zum entsprechenden Keton, dem Camphenilon (VIII.) herbeiführt. Damit würde sich das Apotricyclool der Erlenmeyerschen Regel unterordnen. Eine ähnliche Reaktion ist zwar von N. Kishner bei seinen Versuchen zur Gewinnung von Cyclopropanol nicht beobachtet worden; sie hätte zum Propionaldehyd führen müssen. Wir möchten uns aber vorbehalten, die erwähnten Versuche von diesem Gesichtspunkte aus zu wiederholen.

Noch eine zweite Überlegung ließ das Studium des Apotricyclools wünschenswert erscheinen. In der Reihe Vinylalkohol-Cyclopropanol-Cyclobutanol:



sollte das Trimethylenderivat in seiner Beständigkeit eigentlich die Mitte einnehmen zwischen dem überhaupt nicht faßbaren Vinylalkohol und dem selbst unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierenden Cyclobutanol<sup>1)</sup>. Merkwürdigerweise ist aber das Cyclopropanol, das auch in anderer Hinsicht von Interesse ist<sup>2)</sup>, bis heute noch unbekannt. Durch geeignete Substitution konnte es gelingen, gerade denjenigen Stabilitätsgrad zu erreichen, der eine experimentelle Handhabung des Alkohols gestattet.

Ein geeignetes Objekt für solche Untersuchungen versprach nun das Apotricyclool zu sein. Es war natürlich von vornherein damit zu rechnen, daß dieses Molekül nicht die gleichen Spannungsverhältnisse aufweisen würde, wie der isolierte Trimethylenring, daß sich hier vielmehr eine Reihe von Faktoren in ihrer Wirkung übereinander lagern würden und daß die hier zu machenden Beobachtungen nicht ohne weiteres auf das einfache Cyclopropanol zu übertragen seien.

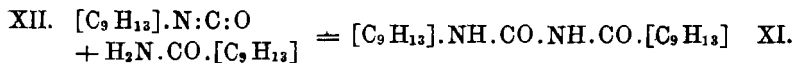
Ausgangspunkt für die Darstellung des Apotricyclools war das Tricyclensäure-amid (IX.)<sup>3)</sup>, das wir wegen der Empfindlichkeit des Trimethylenringes nach Hofmann-Jeffreys<sup>4)</sup> zum Apotricyclyl-methyl-urethan (X.) abgebaut haben. Die Versuchsbedingungen für die Reaktionsfolge: Tricyclensäure  $\rightarrow$  -chlorid  $\rightarrow$  -amid  $\rightarrow$  Urethan konnten so ausgearbeitet werden, daß Tricyclensäure ungefähr die gleiche Gewichtsmenge an Urethan liefert. Ein beim Abbau nach Hofmann-Jeffreys auftretendes Nebenprodukt konnte als der Harnstoff XI. identifiziert werden. Seine Bildung ist so zu

<sup>1)</sup> Perkin jun., Soc. 65, 950 [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. Staudinger und Reber, Helv. chim. act. 4, 3 [1921].

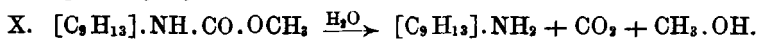
<sup>3)</sup> B. 41, 2750 [1908] und 53, 774 [1920]. <sup>4)</sup> B. 30, 898 [1897].

erklären, daß bereits entstandenes Isocyanat (XII.) auf noch unverändertes Amid einwirkt. Analog zusammengesetzte Harnstoffe sind



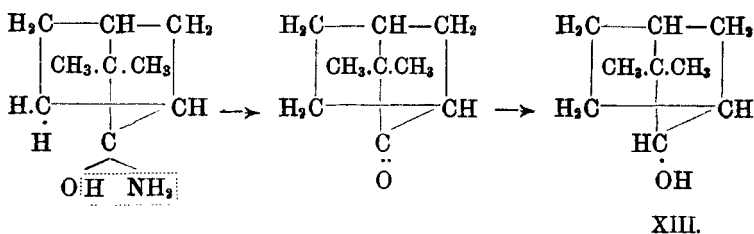
schon von Lengfeld und Stieglitz bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf Bromyl-bernsteinsäure-imid<sup>1)</sup>, ferner von Bredt und Hof aus Chlor- bzw. Bromyl-phthalimid<sup>2)</sup> gewonnen worden.

Die Verseifung des Apotricycyl-methyl-urethans machte einige Schwierigkeiten; gegen wäßrige und alkoholische Kalilauge erwies es sich nämlich als sehr widerstandsfähig, weshalb wir seine Verseifung durch Verschmelzen mit festem Ätzkali erzwingen. Unter Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln gewannen wir so mit guter Ausbeute das Apotricycyl-amin:



Schon eine geringe Steigerung der Reaktionstemperatur über das Optimum führt teilweise über das Amin hinaus.

Der Trimethylenring wird durch Addition von Wasser gelöst und Ammoniak abgespalten. Aber auch beim Camphenilon bleibt die Reaktion nur teilweise stehen. Der intermediär auftretende Methyl-alkohol reduziert als Kaliummethylat das Keton zum Alkohol, dem Camphenilol (XIII.):



und wird dabei selbst zu Ameisensäure oxydiert. Diese Erklärungsweise für das Auftreten von Camphenilon und Camphenilol als Nebenprodukte der alkalischen Verseifung stützt sich auf den analytischen Nachweis von Ammoniak und Ameisensäure unter den Reaktionsprodukten.

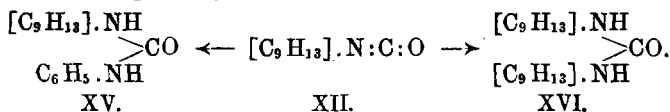
Zum Hauptprodukt der Verseifung wird das Camphenilon, wenn man Apotricycyl-methyl-urethan mit verd. Schwefelsäure kocht, eine Reaktion, die der ersten Phase der obigen Umwandlung entspricht.

Freies Apotricycylamin ist wenig beständig; es zerfällt schon nach wenigen Tagen in Ammoniak und ein nicht näher untersuchtes Öl. Zur Charakterisierung der Base haben wir eine Reihe von Deri-

<sup>1)</sup> Am. 15, 215 und 504 [1893].

<sup>2)</sup> B. 33, 24 [1900].

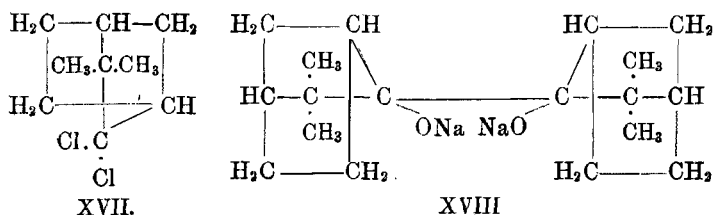
vaten derselben hergestellt, die im Versuchsteil näher beschrieben werden. Hier sei nur die Einwirkung von Phosgen auf Apotricyclylamin erwähnt. Als primäres Reaktionsprodukt haben wir dabei eine flüssige Verbindung beobachtet, die wir vorbehaltlich weiterer Versuche als Apotricyclyl-isocyanat (XII.) ansprechen möchten<sup>1)</sup>. Wir konnten es einerseits durch Anilin in den Apotricyclylphenyl-harnstoff (XV.), andererseits durch partielle Verseifung in den *symm.* Di-apotricyclyl-harnstoff (XVI.) umwandeln:



Die Diazotierung des salzsauren Apotricyclylamins mit Natriumnitrit führte schließlich in ziemlich glatter Reaktion zu dem gesuchten Apotricyclol (III.), wobei ein verhältnismäßig beständiges salpetrigsaures Salz in krystallinem Zustand als Zwischenprodukt beobachtet werden konnte. Das Apotricyclol entsprach in seinen Eigenschaften ganz den gehegten Erwartungen. Es erwies sich als eine zwar wohl krystallisierende, aber recht vergängliche Verbindung, die nur unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß längere Zeit haltbar ist, beim Liegen an der Luft dagegen schon nach wenigen Stunden zu einem zähen Öl zerfließt. Kochen mit verd. Mineralsäure führt genau so wie die saure Verseifung des Apotricyclyl-methyl-urethans zum Camphenilon. Schließt man die Mitwirkung von Wasser, wie sie bei diesen beiden Ringspaltungs-Reaktionen angenommen werden muß, aus, indem man Apotricyclol im trocknen Wasserstoffstrom erwärmt, so wird gleichfalls quantitativ Camphenilon gebildet, diesmal aber durch die eingangs bereits auseinandergesetzte, wahre intramolekulare Umlagerung. Diese bringt das Apotricyclol in Analogie zu den Enolen vom Typus  $\text{>C}=\text{C}<\text{OH}$ . Trotzdem darf es nicht als solches angesprochen werden, da es weder die für diese Körperklasse typische Eisenchlorid-Reaktion liefert, noch aus Camphenilon durch Enolisierung sich gewinnen läßt. Verschiedene dahinzielende Versuche mit Essigsäureanhydrid selbst unter Anwendung energischer Reaktionsbedingungen verliefen ergebnislos, was seinen Grund darin hat, daß das Apotricyclyl-acetat eine zu geringe Bildungsgeschwindigkeit besitzt. Acetylierungsversuche mit Apotricyclol selbst lieferten uns nämlich nur Spuren des gesuchten Acetats, in der Hauptsache aber wiederum Camphenilon. Als einziges direktes Derivat des Alkohols konnten wir sein Phenylurethan darstellen.

<sup>1)</sup> Vergl. Hentschel, B. 17, 1284 [1884]; Gattermann, A. 244, 29 [1888].

Alle weiteren Versuche, das Apotricyclol näher zu charakterisieren, führten zu sekundären Reaktionsprodukten, die ihre Entstehung der großen Labilität des Trimethylen-Ringes verdanken. Gemeinsam ist ihnen allen die Ringspaltung zwischen C-Atom 1 und 2 bzw. 6. So bewirkt Phosphor-(V)-chlorid zwar primär einen Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Chlor; der intermediär auftretende Chlorwasserstoff addiert sich aber sofort an C-Atom 1 und 2, so daß als Reaktionsprodukt nur Camphenilon-dichlorid (XVII.) gefaßt werden konnte.



In der Absicht, ein für refraktometrische Untersuchungen geeignetes Derivat des Apotricyclols zu gewinnen, ließen wir zunächst Diazomethan darauf einwirken, aber ohne Erfolg. Die weiteren Methylierungsversuche führten zwar auch nicht zu größeren Mengen des gewünschten Äthers, hatten aber ein in anderer Hinsicht merkwürdiges Resultat. Metallisches Natrium wirkt auf ätherische Apotricyclol-Lösungen unter Bildung einer Natrium-Verbindung ein, jedoch ohne Wasserstoff-Entwicklung. Dieser wird fast vollständig an C-Atom 2 addiert, während C-Atom 1 sich durch Zusammentritt zweier Moleküle absättigt, so daß als Reaktionsprodukt die Na-Verbindung des Camphenilon-Pinakons (XVIII.) auftritt, die wir dann durch Dimethylsulfat vollständig, durch Jodmethyl nur partiell in den entsprechenden Äther verwandeln konnten.

Bemerkenswert scheint uns noch die Tatsache, daß alle bisher untersuchten Abkömmlinge des Tricyclens und Apotricyclens ein ungewöhnliches Krystallisations-Vermögen aufweisen. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Eigenschaft in Zusammenhang bringt mit ihrem starren, gedrungenen Molekülbau.

### Versuche.

#### Apotricyclol-methyl-urethan (X.).

Zur Darstellung des Tricyclensäure-chlorids<sup>1)</sup> sei ergänzend bemerkt, daß man die Chlorierung größerer Mengen Tricyclensäure zweckmäßig in Petroläther als Verdünnungsmittel vornimmt. Die

<sup>1)</sup> P. Lipp, B. 53, 774 [1920].

Amidierung haben wir in der früher beschriebenen Weise durchgeführt.

Zum Abbau nach Hofmann-Jeffreys wird 1 Mol. Säureamid (1 g), gelöst in der doppelten Gew.-Menge absol. Methylalkohols in der Kälte mit einer Natriummethylat-Lösung aus 2 Atomen Natrium (0.28 g) in Methylalkohol (6–7 g) versetzt und dazu 2 Atome Brom (0.93 g = geringer Unterschub) zutropfen gelassen. Die Reaktion geht unter starker Selbsterwärmung vor sich; sie wird durch 1-stündiges Kochen unter Rückfluß vervollständigt. Man treibt dann aus der schwach gelblich gefärbten Lösung den Methylalkohol ab und nimmt den Rückstand mit Wasser und Äther auf. In der Regel bleiben dabei geringe Mengen eines weißen Krystallmehles ungelöst zwischen beiden Schichten (s. u.). Die wäßrige, schwach alkalisch reagierende Lösung enthält kleine, durch Verseifen des Amids entstandene Mengen Tricyclensäure; die ätherische hinterläßt rohes, krystallin erstarrendes Apotricycyl-methyl-urethan. Sdp.<sub>15.5</sub> 128–142°; bei ca. 160° geben geringe Mengen einer 2. Fraktion über, die wir nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch Schmp. 114–116° und Aussehen als unverändertes Tricyclensäure-amid identifizieren konnten. Ausbeute an rohem Urethan 75% (Mittel aus 4 Versuchen).

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Petroläther, aus dem es sich, besonders unter Zusatz von wenig Benzol, in schönen Prismen gewinnen läßt. Schmp. 85.5–86°, korr. (nach 2-maligem Umkrystallisieren, halogenfrei).

0.1421 g Sbst.: 0.3523 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O. — 0.1388 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 739.5 mm red.).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (195.21). Ber. C 67.65, H 8.78, N 7.18.

Gef. » 67.64, » 8.71, » 7.08.

#### Tricycloyl-apotricycyl-harnstoff (XI).

Das oben erwähnte, in Äther unlösliche Nebenprodukt krystallisierten wir mehrmals aus Xylol um. Es bildet dann farblose Nadelchen mit dem Zers.-Pkt. 238–239°, korr. (langsam erhitzt) und war in den meisten organischen Solvenzien schwer löslich, einigermassen nur in heißem Xylol.

0.0908 g Sbst.: 0.2435 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 7.5 ccm N (9°, 748 mm red.).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (328.3). Ber. C 73.13, H 8.59, N 8.53.

Gef. » 73.16, 73.11, » 8.85, 8.80, » 8.45.

#### Verseifung des Apotricycyl-methyl-urethans.

a) mit Mineralsäure: Camphenilon (VIII.): 4 g rohes Urethan

kochten wir 1 Stde. mit 20 ccm einer 40-proz. Schwefelsäure<sup>1)</sup> unter Rückfluß; dabei wurde Kohlendioxyd entbunden. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich mit Wasserdampf ein farbloses Öl in die Eiskühlte Vorlage abtreiben, das nach dem Waschen mit Sodalösung isoliert und der Vakuum-Destillation unterworfen wurde. Sdp.<sub>15</sub> 74–77°. Das Destillat erstarrte größtenteils in der Vorlage paraffinartig. Ausbeute 2 g.

Zur Identifizierung des Camphenilons verwandelten wir es in der üblichen Art und Weise in sein Semicarbazon. Ausbeute 3.8 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 223° unter Zersetzung, übereinstimmend mit den Angaben der Literatur.

0.1845 g Sbst.: 0.4149 g CO<sub>2</sub>, 0.1438 g H<sub>2</sub>O. — 0.0899 g Sbst.: 17.0 ccm N (17.5°, 738.5 mm red.).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub> (195.22). Ber. C 61.50, H 8.78, N 21.55.

Gef. » 61.35, » 8.72, » 21.66.

Der saure Verseifungs-Rückstand enthielt reichliche Mengen Ammoniumsulfat, jedenfalls mehr als der Verunreinigung des rohen Urethans mit Tricyclensäure-amid entsprach.

b) mit Alkali: Apotricyclyl-amin, [C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>].NH<sub>2</sub>; Kochen mit konz. wäßriger oder methylalkoholischer Kalilauge ließ das Urethan so gut wie unverändert. Eine glatte Verseifung konnte jedoch nach folgendem Verfahren bewirkt werden:

5 g rohes Urethan werden mit 10 g pulverisiertem Ätzkali in einem Paraffinbade verschmolzen und 5 Min. bei 160° digeriert, wobei eine homogene, hellbraune, breiige Masse entsteht. Man löst sie in wenig Wasser und bläst mit Wasserdampf das sehr flüchtige Amin samt Nebenprodukten in eine mit verd. Salzsäure beschickte Vorlage ab. Dampft man die salzsaure Lösung bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum zur Trockne, so bleibt salzsaures Apotricyclylamin in fast farblosen Krystallschuppen zurück. Von geringen Mengen Chlorammonium kann es durch Aufnehmen in absolutem Methylalkohol befreit werden. Ausbeute: 4.1 g. Das salzsaure Amin ist in Wasser und Methylalkohol spielend löslich, etwas weniger in starker Salzsäure, unlöslich in Äther, nicht hygroskopisch.

Die freie Base sublimiert im Vakuum; sie läßt sich dagegen unter gewöhnlichem Druck in Wasserstoff-Atmosphäre ohne Zersetzung destillieren. Sdp. 176.8–177°, korr. Das Apotricyclylamin erstarrt in der Vorlage leicht zu einer paraffinartigen Masse vom unscharfen Schmp. 104° und dem typischen, penetrauten Amingeruch. Beim Liegen an der Luft spaltet es nach einigen Tagen Ammoniak ab und zerläuft allmählich zu einem zähen, gelblichen Öl.

<sup>1)</sup> Zweckmäßig wird eine verdünntere Säure angewandt, da bei unserem Versuch schwache Verkohlungen eintrat.



## Nebenprodukte der alkalischen Verseifung.

Bei Einhaltung der gegebenen Versuchsbedingungen beobachtet man beim Einengen der salzsauren Apotricyclylamin-Lösung nur geringe Mengen eines festen, stickstoff-freien Nebenproduktes von Camphenilon-ähnlichem Aussehen und Geruch, aber höherem Schmp., nämlich 64—66°. Durch Temperatursteigerung bei der Kalischmelze auf 180—200° während etwa 15 Min. ließ sich seine Menge wesentlich vermehren. Wir konnten es auf folgende Weise in seine Bestandteile, Camphenilon und Camphenilol, zerlegen. Wir kochten es 3 Stdn. mit einem Überschuß an Semicarbazid und bliesen dann mit Wasserdampf ab.

1. Destillationsrückstand: farblos, fest, bildete nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol die typischen Krystalle des Camphenilon-semicarbazons, durch Misch-Schmp. (226—227°, korr. unter Zers.) identifiziert.

2. Destillat: farblose, Campher-artige Masse; aus verd. Alkohol Nadelchen. Schmp. 78—79°; Sdp.<sub>758</sub> 199—200°; sublimiert in langen Nadeln.

0.1355 g Sbst.: 0.3828 g CO<sub>2</sub>, 0.1380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O (140.18). Ber. C 77.08, H 11.51.

Gef. » 77.07, » 11.40.

Um zu entscheiden, ob Camphenilol oder ein ihm isomerer Alkohol vorlag, stellten wir sein Phenyl-urethan her, das in genügender Übereinstimmung mit Komppas Angabe<sup>1)</sup> bei 100—102° schmolz, und oxydierten andererseits eine Probe mit Chromtrioxyd in 50-proz. Essigsäure zum Keton. Dieses wurde nach dem Herausarbeiten ins Semicarbazon verwandelt, das sich durch seinen Schmp. 226—227°, korr. unter Zers., und durch sein Aussehen als Camphenilon-semicarbazon zu erkennen gab.

Die aus dem Methylalkohol entstandene Ameisensäure (s. S. 1319) endlich befand sich als Kaliumsalz in der alkalischen Verseifungslauge; nachgewiesen wurde sie nach dem Ansäuern und Abdestillieren durch ihre Reaktion mit Quecksilberchlorid.

## Derivate des Apotricyclyl-amins.

1. Das Sulfat der Base ist in Wasser und verd. Schwefelsäure etwas weniger löslich als das Chlorid; gut krystallinisch.

2. Platin-Doppelsalz, wie üblich dargestellt, krystallisiert aus der heißen wäßrigen Lösung in prismatischen, orange-gelben Krystallen.

0.1473 g Sbst.: 0.0419 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (684.29). Ber. Pt 28.52. Gef. Pt 28.44.

<sup>1)</sup> A. 366, 74 [1909].

3. Pikrat des Apotricyclylamins. Konzentrierte alkohol. Lösungen der beiden Komponenten liefern nach dem Mischen beim Erkalten gedrun- gen, prismatische, gelbe Krystalle. Schmp. ca. 200° (Thiele) unter stürmischer Zersetzung.

4. Apotricyclyl-phenyl-harnstoff (XV.) aus freiem Amin und Phenyl-isocyanat in absolut-ätherischer Lösung; fast unlöslich in Äther, schwer in Benzol, leichter in heißem Xylol und Alkohol; farblose Nadeln; Schmp. 222°, korr.

0.1695 g Sbst.: 0.4668 g CO<sub>2</sub>, 0.1257 g H<sub>2</sub>O. — 0.1160 g Sbst.: 10.4 ccm N (9°, 749 mm red.).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> (256.26). Ber. C 74.96, H 7.87, N 10.98.

Gef. » 75.13, » 8.29, » 10.67.

5. *symm.* Di-apotricyclyl-harnstoff (XVI.).

Beim Mischen ätherischer Lösungen von Phosgen und Apotri- cyclylamin scheidet sich unter Erwärmung momentan salzsaures Amin ab. Der Äther hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser ein schwach gefärbtes, stechend riechendes Öl, das wir mit Vorbehalt als das Apotricyclyl-isocyanat (XII.) ansprechen. Erwärmt man es gelinde mit verd. Natronlauge, so scheidet sich der Harnstoff kry- stallin ab; er läßt sich durch Umkrystallisieren aus Toluol als Asbest- ähnlicher Nadelfilz gewinnen. Zers.-Pkt. 243°, korr. (langsam erhitzt).

0.0716 g Sbst.: 0.2005 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub> (300.34). Ber. C 75.95, H 9.40.

Gef. » 76.39, » 9.58.

Bringt man Apotricyclyl-isocyanat mit Anilin zusammen, so tritt schon in der Kälte leicht Reaktion ein. Die erstarrte Masse wird mit verd. Säure und Wasser gewaschen. Aus Toluol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 222—223°, korr., die mit Apotri- cyclyl-phenyl-harnstoff gemischt keine Schmp.-Depression zeigen, also damit identisch sind.

6. Mono-apotricyclyl-harnstoff, [C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>].NH.CO.NH<sub>2</sub>.

Bringt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem Apotri- cyclylamin (1 g) mit einer eben solchen von Kaliumcyanat (0.48 g) kalt zu- sammen, so entsteht zunächst ein Niederschlag, der beim Erwärmen leicht wieder in Lösung geht. Kurzes Aufkochen bewirkt eine zuerst ölige, beim Erkalten erstarrende Abscheidung des Harnstoffs. Spuren freienamins, die dabei auftreten, wäscht man mit Säure weg und krystallisiert das Rohpro- dukt aus Essigester-Petroläther um: Kleine, oft zu Garben verwachsene Nadelchen, etwas löslich in heißem Wasser, spielend in Alkohol und Essig- ester; Schmp. 173—174°, korr.

0.0544 g Sbst.: 7.1 ccm N (10°, 739 mm red.).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (180.2). Ber. N 15.55. Gef. N 15.53.

7. Benzoyl-apotriacyclylamin,  $[C_9H_{13}].NH.CO.C_6H_5$ ,  
aus wäßrigem Alkohol wohl ausgebildete, prismatische Krystalle; Schmp.  
173°, korr.

0.1438 g Sbst.: 7 ccm N (7°, 748 mm red.). — 0.1562 g Sbst.: 7.5 ccm  
N (7°, 748 mm red.).

$C_{16}H_{19}ON$  (241.24). Ber. N 5.81. Gef. N 5.84, 5.76.

8. Acetyl-apotriacyclylamin,  $[C_9H_{13}].NH.CO.CH_3$ .

Aus Apotriacyclylamin und Essigsäure-anhydrid in absol. Äther; aus  
verd. Alkohol umkrystallisiert, flache Prismen vom Schmp. 177°, korr., be-  
sitzt ein ungewöhnliches Sublimationsvermögen.

0.1468 g Sbst.: 0.3945 g  $CO_2$ , 0.1240 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}ON$  (179.21) Ber. C 73.69, H 9.56.

Gef. » 73.31, » 9.45.

### Apo-tricyclol (III.).

Gibt man konzentrierte, gut gekühlte Lösungen von salzsaurem  
Apotriacyclylamin und Natriumnitrit (1.5 Mol.) in Wasser zusammen,  
so scheidet sich zunächst das Nitrit desamins in Form eines sand-  
digen Niederschlags ab, der bei schwachem Erwärmen leicht wieder  
in Lösung geht. Wir haben dieses Nitrit nicht isoliert, sondern die  
Diazotierung durch Behandeln der verdünnten wäßrigen Lösung  
mit Wasserdampf bewirkt. Das Apotriacyclol geht dabei als leicht  
flüchtiges, wachsartiges Produkt über. Im Rückstand bleiben nur  
Spuren eines Harzes. Die ätherische Lösung des Destillats muß  
durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Säure und Wasser von  
freiem Amin, das stets neben dem Alkohol entsteht, gereinigt werden;  
sie hinterläßt den Alkohol als schwach gelbliche Krystallmasse, die  
sich in trockner Wasserstoff-Atmosphäre im Vakuum destillieren läßt,  
wobei allerdings stets ein kleiner Anteil verharzt. Sdp.<sub>12.5</sub> 82—86°;  
Ausbeute: 50—55 % der Theorie. Der Alkohol löst sich spielend in  
den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Aus Petroläther läßt er  
sich in Form großer, spießiger Nadeln ausfrieren, die einen ange-  
nehmen, von dem des Camphenilons deutlich verschiedenen Geruch  
besitzen. Schmp. unscharf 75—80°; mit Eisenchlorid zeigt das Apo-  
tricyclol keine Farbreaktion.

An der Luft verwandelt es sich innerhalb weniger Stunden in  
ein zähes, gelbliches Öl; länger haltbar ist es in Wasserstoff-Atmo-  
sphäre eingeschmolzen.

Apotriacyclyl-phenyl-urethan,  $[C_9H_{13}].O.CO.NH.C_6H_5$ .

Eine ätherische Lösung des Apotriacyclols blieb mit überschüssigem  
Phenyl-isocyanat eine Nacht stehen. Lösungsmittel und nicht in Re-

aktion getretenes Isocyanat wurden dann im Vakuum möglichst vollständig entfernt und der feste Rückstand wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisiert: lange Nadeln; Schmp. 121.6—122°, korr.

0.1359 g Sbst.: 0.3714 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1070 g Sbst.: 5 ccm N (10°, 740 mm red.).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N (257.24). Ber. C 74.67, H 7.44, N 5.45.

Gef. » 74.55, » 7.33, » 5.49.

#### Umlagerung des Apo-tricyclogs in Camphenilon.

a) durch Einwirkung von Mineralsäure: 2 g Apotricyclog wurden mit 5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht; durch Wasserdampf-Destillation und Ausäthern des Destillats ließ sich daraus ein Produkt gewinnen, das im Vakuum den Sdp.<sub>11</sub> 71° zeigte und durch Überführen in das Semicarbazon, Zers.-Pkt. 224°, als Camphenilon identifiziert wurde.

0.1845 g Sbst.: 0.4149 g CO<sub>2</sub>, 0.1438 g H<sub>2</sub>O. — 0.0951 g Sbst.: 17.5 ccm N (10°, 738 mm red.).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub> (195.22). Ber. C 61.50, H 8.78, N 21.55.

Gef. » 61.35, » 8.72, » 21.55.

b) durch Ketisierung: Wir wärmten reines Apotricyclog mit eingetauchtem Thermometer in trockner Wasserstoff-Atmosphäre im Paraffinbad allmählich an, bis die Innentemperatur bei 193°, dem Sdp. des Camphenilons, konstant blieb. Nach ca. 1 Stde. destillierten wir den Kolbeninhalt bis auf einen geringen harzigen Rückstand ab. Das Destillat, schon am typischen Geruch als Camphenilon erkenntlich, lieferte das charakteristische Semicarbazon<sup>1)</sup>, das nach einmaligem Umkrystallisieren den Zers.-Pkt. 226—227°, korr., zeigte.

0.0542 g Sbst.: 9.9 ccm N (10°, 740 mm red.).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub> (195.22). Ber. N 21.55. Gef. N 21.46.

#### Enolisierungs-Versuche mit Camphenilon.

Aus einer Serie diesbezüglicher Versuche sei nur der folgende als Beispiel herausgegriffen: 3 g Camphenilon (Sdp.<sub>14</sub> 74.2°), 10 g Essigsäure-anhydrid (2-mal über entwässertem Natriumacetat frisch destilliert) und 3 g geschmolzenes Natriumacetat wurden im Druckrohr 8 Stdn. auf 160° erhitzt<sup>2)</sup>. Der

<sup>1)</sup> Außer diesem wurde aus der Reaktionslösung nach mehrtägigem Stehen auch das bereits von Auwers und Keil in Semicarbazid-Lösungen (B. 35, 4215 [1902]) beobachtete Hydrazo-dicarbon-amid isoliert. Merkwürdigerweise ist diese Beobachtung in die einschlägigen Kapitel der bekannten Handbücher von Weyl und von H. Meyer nicht aufgenommen worden.

<sup>2)</sup> Vergl. Semmler, B. 42, 584, 1161 [1909], sowie Mannich und Hâncu, B. 41, 564 [1908].

braun gefärbte Rohrinhalt lieferte, auf Eis gegossen, mit Soda entsäuert, ausgeäthert, getrocknet und destilliert, eine Hauptfraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 73—74°, bestand also restlos aus unverändertem Ausgangsmaterial.

#### Die Acetylierung des Apo-tricyclogs

wurde sowohl mit Essigsäure-anhydrid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, als mit Acetylchlorid bei Anwesenheit von Pyridin versucht mit dem Resultat, daß im ersten Falle zwar Spuren eines im Geruch an Isobornyl-acetat erinnernden Öles gewonnen wurden, als Hauptprodukt aber beide Male Camphenilon.

#### Camphenilon-dichlorid (XVII.) aus Apotricyclo.

Phosphor-(V)-chlorid wirkt in pulverisiertem Zustand auf Apotricyclo in absol. Äther oder in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur nur träge ein, etwas lebhafter beim Erwärmen. Beim Aufarbeiten konnten als einziges Reaktionsprodukt geringe Mengen eines farblosen, krystallinischen, chlorhaltigen Produktes gewonnen werden. Es war ziemlich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisierte aus verd. Alkohol in knetbaren, dendritischen Krystallen; Schmp. 168—169°. Ein Vergleichspräparat aus reinem, inaktivem Camphenilon<sup>1)</sup> schmolz bei derselben Temperatur und deprimierte den Schmp. beim Mischen nicht.

#### Methylierungs-Versuche mit Apotricyclo.

#### Camphenilon-pinakon, (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>):C(OH).C(OH):(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) und sein Dimethyläther.

Diazomethan in ätherischer Lösung ließ den Alkohol auch beim 2-tägigen Stehen und gelegentlichen Erwärmen vollkommen unangegriffen. Wir suchten daher, über die Natriumverbindung des Apotricyclogs zum Ziele zu gelangen.

1.8 g Apotricyclo wurden in 20 ccm absol. Äthers mit 0.9 g Natrium-Draht (= dem Dreifachen der Theorie) zusammengebracht. Schon nach kurzem Stehen beginnt die Abscheidung der farblosen Metall-Verbindung (XVIII.) ohne jede Wasserstoff-Entwicklung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 12 Stdn. in gelindem Sieden erhalten, unangegriffenes Natrium entfernt und mit einem Überschuß an Jodmethyl 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Wasserzusatz, wiederholtem Waschen und Trocknen ergab der Ätherrückstand bei der Vakuum-Destillation im wesentlichen 2 Fraktionen: 1. Sdp.<sub>10</sub> 60—70°; 2. Sdp.<sub>3</sub> ca. 160°.

<sup>1)</sup> Moycho und Zienkowski, A. 340, 56 [1905].

Fraktion 1 bestand aus wenigen Tropfen eines nicht unangenehm riechenden Öles, vermutlich des gesuchten Apotricyclylmethyläthers. Eine Reinigung und nähere Charakterisierung war wegen Materialmangels ausgeschlossen.

Fraktion 2, ein sehr viscoses, schwach gelbliches Öl, bildete die Hauptmenge; sie setzte nach längerem Stehen reichlich Krystalle ab. Diese wurden herausgearbeitet, wobei ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther zustatten kam, und zweimal aus Essigester umkrystallisiert: wohl ausgebildete Tafeln vom Schmp. 146—166°.

0.0896 g Subst.: 0.2565 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (278.3). Ber. C 77.65, H 10.87.

Gef. » 78.10, » 11.10.

Zusammensetzung und Eigenschaften wiesen auf Camphenilon-pinakon hin. Ein aus inaktivem Camphenilon nach Jagelki<sup>1)</sup> gewonnenes Vergleichspräparat zeigte die gleichen Krystallformen, Löslichkeitsverhältnisse und ein konstantes Schmp.-Intervall von 146—156°. Es handelt sich also offenbar in beiden Fällen um ein Gemisch von Stereoisomeren des Camphenilon-pinakons<sup>2)</sup>.

Der ölige Anteil von Fraktion 2 wurde einer erneuten Fraktionierung bei 2.5 mm unterzogen und entsprach dann in seiner Zusammensetzung dem Dimethyläther des Camphenilon-pinakons:

0.1323 g Subst.: 0.3799 g CO<sub>2</sub>, 0.1373 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (306.4). Ber. C 78.36, H 11.20.

Gef. » 78.34, » 11.61.

Wendet man Dimethylsulfat als Methylierungsmittel an, so tritt das Camphenilon-pinakon überhaupt nicht auf, sondern nur sein Dimethyläther.

<sup>1)</sup> B. 32, 1499 [1899].

<sup>2)</sup> Moycho und Zienkowski, A. 340, 55 [1905]. Beide Literaturangaben über Camphenilon-pinakon sind ungenau und lückenhaft; vergl. auch Hintikka und Komppa, A. 387, 299 [1912].