

23. Kurt Alder, Hans Krieger und Herbert Weiß: Darstellung und Verhalten von Bicyclo-[1.2.3]-octen und Bicyclo-[2.2.3]-nonen Beiträge zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung und der Phenylazid-Reaktion

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

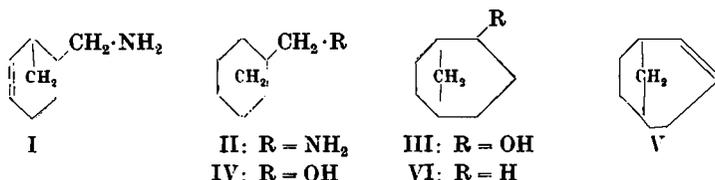
(Eingegangen am 1. November 1954)

Durch vereinfachte Darstellungsmethoden werden das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) und das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) zu leicht zugänglichen Verbindungen. Die Verfahren sind auch geeignet, die Reihe des Bicyclo-[2.2.3]-nonans zu erschließen. Bei der Hydratisierung nach Bertram-Walbaum erleidet das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) eine Wagnersche Umlagerung und liefert das Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2).

Sowohl das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) als auch das Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) zeigen bei der Phenylazid-Reaktion nicht das Verhalten von Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Derivaten, sondern gleichen einfachen monocyclischen Olefinen.

I. Bicyclo-[1.2.3]-octan-Reihe

Vertreter der Bicyclo-[1.2.3]-octan-Reihe (VI) sind in präparativem Maßstab zugängliche Verbindungen geworden, seitdem K. Alder und E. Windemuth¹⁾ beobachteten, daß ein Additionsprodukt (I) von Allylamin an Cyclopentadien nach seiner Hydrierung zu dem gesättigten Amin II sehr glatt mit Salpetriger Säure nach der Methode von Demjanow in das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III) übergeführt werden kann:



Inzwischen konnte das damals eingeschlagene Verfahren noch wesentlich vereinfacht werden dadurch, daß man das Amin II in bequemster Weise auch durch Anlagerung von Acrylsäurenitril an Cyclopentadien und totale Hydrierung des Adduktes gewinnt.

Die Tendenz von Kohlenstoff-Systemen, wie sie dem Amin II zugrunde liegen, in Derivate des Bicyclo-[1.2.3]-octan-Rings überzugehen, ist offenbar stark ausgebildet, denn auch der II analoge Alkohol IV ergibt, wie wir inzwischen gefunden haben²⁾, bei der Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosphorsäure sehr glatt das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V).

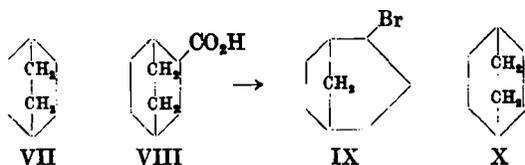
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2404 [1938].

²⁾ Diese Dehydratisierung des Alkohols IV hat erstmalig F. Derichs (s. ²⁴⁾) durchgeführt.

Die Konstitution des Bicyclo-[1.2.3]-octanols-(2) (III) wurde seinerzeit festgelegt durch seine Oxydation zum Keton, dessen Überführung in die *cis*-Cyclopentan-carbon-(1)-essigsäure-(3) und deren Cyclisierung zum Norcampher. Überdies konnte das cyclische Keton (entspr. III) als Semicarbazon nach Wolff-Kishner in den Grundkohlenwasserstoff, das Bicyclo-[1.2.3]-octan (VI), umgewandelt werden, das in seinen Eigenschaften mit einem Kohlenwasserstoff übereinstimmte, den Komppa und Mitarbb.^{3, 4)} schon früher beschrieben hatten. Ihr Weg dahin war durch die Etappen: Destillation des Casalzes der Hexahydro-homoisophtalsäure, Reduktion des dabei entstehenden Ketons zu einem (mit III stellungsisomeren) Alkohol und Überführung von dessen Chlorid in das Bicyclo-[1.2.3]-octan (VI) gekennzeichnet.

An diese Zusammenhänge zu erinnern, erscheint nicht überflüssig, da J. v. Braun und J. Reitz⁵⁾ einen dritten, von den beiden ersten unabhängigen Weg zum Bicyclo-[1.2.3]-octan (VI) aufgezeigt haben. Sie beschreiben den Kohlenwasserstoff als eine farblose Flüssigkeit, während sowohl Komppa und Mitarbb. als auch Alder und Windemuth ihn als farblose, campherartig-plastische Masse (vom Schmp. 133–134° bzw. 141°) erhalten haben. Diese Untersuchungen sind der Aufmerksamkeit von v. Braun und Reitz offenbar entgangen⁶⁾, und der nach ihrem Verfahren dargestellte Kohlenwasserstoff bedarf einer kritischen Bearbeitung⁷⁾. Jedenfalls ist an der Richtigkeit der älteren Angaben sowohl von Komppa und Mitarbb. als auch von Alder und Windemuth kein Zweifel möglich.

Seitdem der Übergang von geeigneten Abkömmlingen des Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Systems in das Bicyclo-[1.2.3]-octan-Gerüst zum ersten Mal im Fall des Amins II gefunden war, sind in neuester Zeit auch andere Beobachtungen bekannt geworden, aus denen die Neigung des Bicyclo-[2.2.2]-octan-Systems (VII) hervorgeht, in das Bicyclo-[1.2.3]-octan-System (VI) überzugehen. So erhielten W. v. E. Doering und M. Farber⁸⁾ beim „Silbersalzabbau“ der Carbonsäure VIII das 2-Brom-bicyclo-[1.2.3]-octan (IX) und M. S. Newman und Yuehling Tien Yu⁹⁾ konnten die IX analoge 2-Oxy-Verbindung III gewinnen, als sie das Bicyclo-[2.2.2]-octen (X) mit Hilfe von 80-proz. Schwefelsäure hydratisierten:



³⁾ G. Komppa u. T. Hirn, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3610 [1903].

⁴⁾ G. Komppa, T. Hirn, W. Rohrman u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **521**, 242 [1936].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 273 [1941].

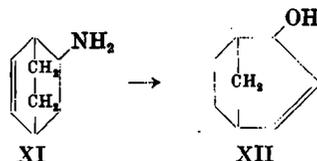
⁶⁾ Die ältere Arbeit: G. Komppa u. T. Hirn³⁾, in der eine Vorstufe der Synthese des Kohlenwasserstoffes (VI) beschrieben ist, wird bei J. v. Braun u. J. Reitz (Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1750 [1937]) zitiert.

⁷⁾ Das gleiche gilt wohl auch für das ebenfalls von J. v. Braun u. J. Reitz als Flüssigkeit beschriebene Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V), das, wie inzwischen gefunden wurde (s. den Versuchsteil dieser Arbeit), eine feste, campherartige Masse vom Schmp. 47° bildet.

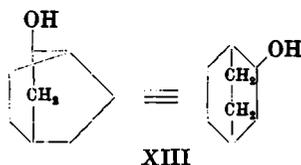
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 1514 [1949].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 507 [1952].

Die Einwirkung von Salpetriger Säure auf das Amin XI ergibt nach W. C. Wildman und D. R. Saunders¹⁰⁾ den ungesättigten Alkohol XII.



Der Übergang des Bicyclo-[1.2.2]-heptan- in das Bicyclo-[1.2.3]-octan-System (z. B. II → III) bedeutet in jedem Falle eine Herabsetzung der modellmäßigen Spannung. Die zuletzt genannten Fälle sind dadurch bemerkenswert, daß bei ihnen kein solcher Abfall der Ringspannung eintritt, vielmehr spannungsfreie Systeme ineinander übergehen (z. B. VIII → IX). Es erscheint daher für die Kenntnis der Ringisomerisationen, insbesondere für die Wagnersche Umlagerung, aufschlußreich, daß wir inzwischen die Umkehrbarkeit des zuletzt genannten Vorganges feststellten und das Bicyclo-[1.2.3]-octan- in das Bicyclo-[2.2.2]-octan-Gerüst umwandeln konnten. Wir fanden bei dem Versuch, das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) nach der Methode von Bertram-Walbaum zu hydratisieren, das Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (XIII) als Hauptprodukt neben einer kleinen Menge Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III):



Die Konstitution des Alkohols XIII ist gesichert. Man erhält ihn durch Dien-Synthese von Vinylacetat mit Cyclohexadien-(1.3) und anschließende Hydrierung und Verseifung des Adduktes. Er entsteht auch bei der Reduktion des zugehörigen Ketons¹¹⁾, des Bicyclo-[2.2.2]-octanons, das seinerseits zweckmäßig aus dem (hydrierten) Addukt von Acrolein an Cyclohexadien-(1.3) durch Abbau von dessen Eno!acetat¹²⁾ gewonnen wird.

Präparativ ist die Umlagerung V → XIII von Interesse, weil sie den Übergang eines Adduktes der Cyclopentadien-Reihe in einen Verbindungstypus (VII) bedeutet, der bisher nur vom Cyclohexadien-(1.3) aus zugänglich war.

II. Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Reihe

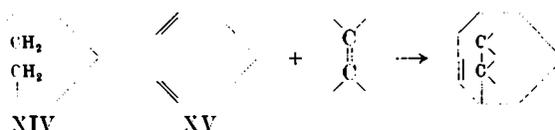
Diese Ergebnisse haben dazu angeregt, auch die Frage zu prüfen, ob man durch analoge Maßnahmen, wie sie den Übergang des Bicyclo-[1.2.2]-heptan- in das Bicyclo-[2.2.2]-octan-System bewirkten, auch die Darstellung des Bi-

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 946 [1954].

¹¹⁾ G. Komppa, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1267 [1935].

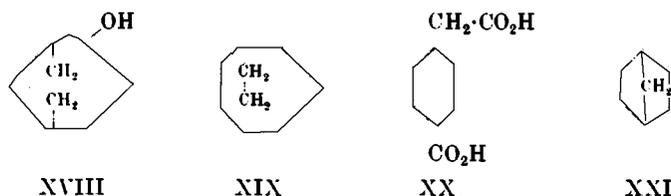
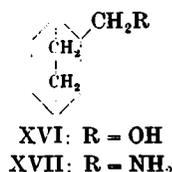
¹²⁾ O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 478, 137 [1930].

cyclo-[2.2.3]-nonan-Systeme (XIV) erreichen kann. Ein Bicyclus dieser Art kann zwar durch Dien-Synthese mit Cycloheptadien-(1.3) (XV) als Dien-Komponente erzielt werden; der Weg ist jedoch umständlich, solange das Cycloheptadien-(1.3) verhältnismäßig schwer zugänglich ist. Überdies geben in dieser Reihe nur die reaktionsfähigsten Philodiene befriedigende Ausbeuten.



Präparativ ist es daher ein Fortschritt, daß durch die Übertragung der oben dargestellten Methoden auf Verbindungen wie den Alkohol XVI oder das Amin XVII, die beide leicht durch Dien-Synthesen des Cyclohexadiens mit Acrolein oder mit Acrylsäure-nitril und nachfolgende energische katalytische Hydrierung zu erhalten sind, tatsächlich die Ringerweiterung zum Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Typus (XIV) zu bewirken ist.

Die Umsetzungen, sowohl des Amins XVII mit Salpetersäure als auch die Einwirkung von Phosphorsäure auf den Alkohol XVI, nehmen den erwünschten Verlauf und führen in bemerkenswert glatter Weise zum Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(2) (XVIII) bzw. zum Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX). Ihre Konstitution folgt aus dem Ergebnis der Oxydation, die in beiden Fällen die bekannte¹³⁾ *cis*-Hexahydrohomoterephthalsäure (XX) ergibt.



Den Grundkohlenwasserstoff dieses Ringtypus, das Bicyclo-[2.2.3]-nonan (XIV), erhält man aus XIX durch katalytische Hydrierung. Er bildet gleich seinen niederen Ringhomologen, dem Bicyclo-[1.2.2]-heptan („Norborylan“) (XXI), dem Bicyclo-[2.2.2]-octan (VII) und dem Bicyclo-[1.2.3]-octan (VI) eine farblose, campherartige plastische Masse von großer Flüchtigkeit.

Das Studium der Isomerisation bicyclischer Brückenring-Systeme, insbesondere auch das Phänomen der Umlagerung nach Wagner, ist bislang fast ausschließlich¹⁴⁾ an Verbindungen natürlicher Provenienz durchgeführt worden. Der Kreis dieser Objekte konnte

¹³⁾ Aus unserer Darstellung der Säure XX folgt notwendig ihre *cis*-Konfiguration. G. Komppa¹¹⁾ erhielt bei der katalytischen Reduktion von Homoterephthalsäure die beiden möglichen Stereoisomeren von XX. Seine als *trans*-Säure angesprochene Form entspricht in ihren Eigenschaften unserer Säure, schmilzt jedoch einige Grade tiefer.

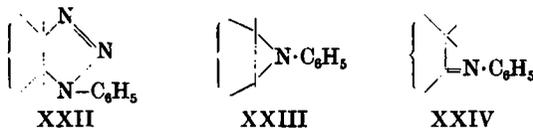
¹⁴⁾ Ein Übergang des Bicyclo-[1.2.2]-heptan- in das Bicyclo-[1.2.3]-octan-System in der Reihe natürlicher Bicyclen beschreiben P. Lipp, H. Dessauer u. E. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 525, 271 [1936], und W. Hüchel, Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 41 [1947].

durch Anwendung von neueren Arbeitsmethoden wesentlich erweitert und die Morphologie der Brückenringe durch neuartige Formen bereichert werden. Es war unschwer vorauszusehen, daß diese Entwicklung auch der Behandlung alter Probleme aus der Chemie der Terpene und Campherarten neue Perspektiven eröffnen werde. Neben der Ermittlung der räumlichen Stellung funktioneller Gruppen, insbesondere der Oxygruppen, sind es vor allem Fragen nach der Abhängigkeit ihres Reaktionsvermögens von der Ringstruktur, für deren Behandlung sich neue erfolgversprechende Wege abzeichnen.

Für die Kenntnis eines solchen Zusammenhanges stellen die oben mitgeteilten Beobachtungen erste Beiträge vor. Andere liegen in ihren Anfängen schon eine Zeitlang zurück und betreffen die Frage nach dem Einfluß der Ringspannung auf das Additionsvermögen von Doppelbindungen in bicyclischen Ringsystemen.

III. Beiträge zur Phenylazid-Reaktion

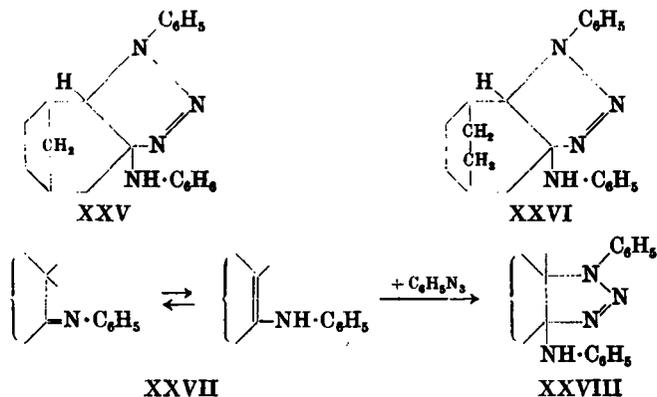
Es ist seinerzeit gefunden worden, daß die Doppelbindung im Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System, verglichen mit derjenigen im Bicyclo-[2.2.2]-octen-Ring und auch mit den Doppelbindungen in acyclischen Verbindungen, durch ein gesteigertes Additionsvermögen auffällt. Besonders eindrucksvoll ist dieser Unterschied bei der Verwendung von Diazomethan, von Diazo-Fettsäureestern und von Aziden, insbesondere von Phenylazid. Wir beschränken uns im folgenden auf einen Vergleich der Additionen des Phenylazids, das bei der Anlagerung an Olefin-Bindungen primär zu Derivaten des Hydro-triazols (XXII) führt. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge sowie die Beständigkeit der Addukte und die Leichtigkeit ihres Zerfalls unter dem Einfluß von Wärme und chemischen Agenzien sind, wie schon früher gezeigt wurde¹⁵⁾, stark von der Natur des verwendeten Olefins abhängig:



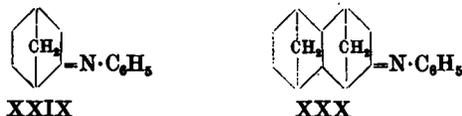
Es darf hier daran erinnert werden, daß die schon in den ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand gesammelten Erfahrungen es zweckmäßig und berechtigt erscheinen ließen, zwei Grenz-Typen von Olefinen zu unterscheiden: Den einen (A) repräsentiert das Bicyclo-[1.2.2]-hepten. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß er Phenylazid viel schneller addiert als andere Olefine, und daß die von ihm abgeleiteten Hydro-triazole (XXII) relativ wärmebeständig sind. Erst bei höherer Temperatur werfen sie elementaren Stickstoff ab und gehen in Abkömmlinge des Phenylimins XXIII über. Die zweite Kategorie (B) von Olefinen addiert Phenylazid vergleichsweise viel langsamer, und die dabei entstehenden Hydro-triazole (XXII) zeichnen sich durch eine ausgesprochene Thermolabilität aus. Die Stabilisierung geht hier einen anderen Weg. Auch hier wird elementarer Stickstoff abgespalten, aber als Endprodukt erscheint ein Ketonanil (XXIV). Die monocyclischen Olefine, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, sind typische Vertreter dieser Art.

¹⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* 501, 1 [1933]. Die dort mitgeteilten Ergebnisse konnten inzwischen durch zahlreiche neue Beobachtungen erweitert und ergänzt werden, über die in Kürze berichtet werden soll.

Eine Mittelstellung nimmt, wie schon früher hervorgehoben wurde, das Bicyclo-[2.2.2]-octen ein. Die Geschwindigkeit, mit der es Phenylazid addiert, ist zwar weit davon entfernt, diejenige des Bicyclo-[1.2.2]-heptens zu erreichen, die Wärmebeständigkeit der Addukte aber ist in beiden Fällen etwa gleich. Die konstitutiven Faktoren, die das Additionsvermögen der Doppelbindung einerseits und die Stabilität der Hydro-triazole andererseits beeinflussen, stimmen offenbar nicht ganz überein. Um einer Ergründung ihrer Natur näher zu kommen, lag es nahe, die beiden in dieser Untersuchung beschriebenen bicyclischen Olefine: das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) und das Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX) auf ihr Verhalten gegenüber Phenylazid zu untersuchen. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß sie dem Typus B der monocyclischen Olefine zweifellos erheblich näherstehen als das Bicyclo-[2.2.2]-octen (X). Auch sie sind nicht durch ein gesteigertes Additionsvermögen für Phenylazid ausgezeichnet, aber bei Bedingungen, unter denen die Abkömmlinge des Bicyclo-[2.2.2]-octens (X) stabile Hydro-triazole liefern, geben die Reaktionsprodukte die für den Typus B charakteristischen sog. „N₄-Körper“. Die Voraussetzung hierfür ist, wie früher gezeigt wurde, der schon bei der Anlagerung eintretende Zerfall des Primäradduktes XXII in ein Anil XXIV.



Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises, daß nicht die Existenz der „N₄-Körper“, sondern die Art ihrer Entstehung charakteristisch für den Typus B ist. Setzt man die Anile von Ketonen, die sich wie XXIX („Norcampheranil“) und XXX vom Bicyclo-[1.2.2]-heptan ableiten, mit Phenylazid in der Wärme um, so erhält man auch hier die „N₄-Körper“ (entspr. XXV).

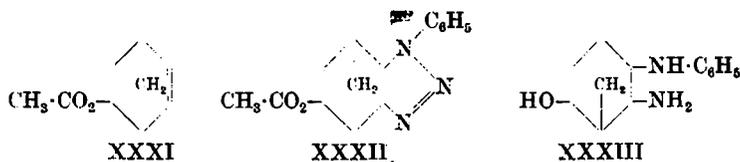


In der Zeit, die seit den ersten Beobachtungen „Über das abgestufte Additionsvermögen von ungesättigten Ringsystemen“¹⁶⁾ verfloßen ist, hat das dort beschriebene Versuchsmaterial ungezählte Erweiterungen erfahren. Die Er-

¹⁶⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 1 [1931].

gebnisse sind zum Teil unveröffentlicht¹⁷⁾, zum Teil sind sie in anderem Zusammenhang¹⁸⁾ mitgeteilt worden. Ihre vollständige Diskussion wird bei späterer Gelegenheit erfolgen. Hier sei allein auf einige der erzielten Fortschritte hingewiesen, die im Zusammenhang mit den in dieser Untersuchung dargestellten Beobachtungen stehen.

Zu dem oben beschriebenen thermischen Zerfall der Hydro-triazole und ihrer (im Rahmen dieser Untersuchung nicht berücksichtigten) Spaltung unter der Einwirkung von Säuren hat sich ein neuer Abbau hinzugesellt¹⁹⁾. Unter den Bedingungen einer energischen katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator wird das mittelständige Stickstoffatom des Hydrotriazol-Rings als Ammoniak abgespalten unter Bildung eines Diamins mit benachbarten Aminogruppen. Am Beispiel eines Hydro-triazols (XXXII) aus Phenylazid und dem Addukt XXXI aus Vinylacetat und Cyclopentadien²⁰⁾ formuliert, ist der Diamino-Alkohol XXXIII – nach Verseifung der Acetoxygruppe – das Endprodukt der Reaktionsfolge.



Der leitende Gesichtspunkt bei unseren Untersuchungen aber war neben der Verfolgung von präparativen und stereochemischen²¹⁾ Fragestellungen ein allgemeiner: die Abhängigkeit der Additions-geschwindigkeit von der Konstitution des Olefins. Es lag nahe, das beobachtete, nicht zu übersehende Reaktionsoptimum des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems aus der darin herrschenden Spannung zu erklären. Die ausgezeichnete Stellung gerade dieser Doppelbindung ist immer wieder in ungezählten Fällen neu bestätigt worden, und gerade die Phenylazid-Addition hat sich als untrügliches diagnostisches Hilfsmittel für die Untersuchung von natürlichen und künstlichen Vertretern dieser Gattung, unter letzteren vor allem der durch Dien-Synthese des Cyclopentadiens und seiner Substitutionsprodukte erhaltenen Addukte, immer wieder bewährt²²⁾. Die verschwindend wenigen Ausnahmen mit in der „Brücke“ substituierten Formen (Bornylentyp) haben im Vergleich zu den zahlreichen Bestätigungen der Sonderstellung des Bicyclo-[1.2.2]-heptens allem Anschein nach gesetzmäßigen Charakter^{15, 21)}.

¹⁷⁾ Viele von ihnen sind in Diplomarbeiten und Dissertationen deponiert, so u.a. F. K. Brochhagen, Diplomarbeit Köln, 1950, D. Henninger, Dissertat. Köln, 1952, R. Reeber, Dissertat. Köln, 1951, P. Schmitz, Diplomarbeit Köln, 1952.

¹⁸⁾ Vergl. u.a. K. Alder u. H. F. Rickert, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 379 [1938]; 72, 1983 [1939]; Liebigs Ann. Chem. 543, 1 [1939]; K. Alder u. E. Windemuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1939 [1938]. ¹⁹⁾ W. Scholl, Dissertat. Köln, 1953.

²⁰⁾ K. Alder u. H. F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. 543, 1 [1939].

²¹⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 515, 185 [1935].

²²⁾ S. 17) u. 18), ferner K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 515, 167 [1935]; S. Beckmann u. R. Bamberger, ebenda 574, 76 [1951]; 580, 198 [1953]; S. Beckmann u. R. Schaber, ebenda 585, 154 [1954].

Es bleibt die über den Fall der Brückensysteme hinausgehende Frage zu behandeln, ob ein Zusammenhang zwischen der Steigerung des Additionsvermögens einer (cyclischen) Olefinbindung und der im Ring herrschenden Spannung auch an monocyclischen Systemen festgestellt werden kann.

Der nächstliegende Weg, diese Frage zu prüfen, lag in einem Vergleich des Additionsvermögens der ringhomologen Reihe: Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen usw. Hierüber enthalten bereits die älteren Untersuchungen¹⁵⁾ einige Angaben, die für den Übergang vom Cyclopenten zu den höheren Ringhomologen einen Einfluß der Ringspannung auf die Additions geschwindigkeit für Phenylazid im Sinne der oben geäußerten Annahme erkennen ließen. Freilich steht die Prüfung des markantesten Falles, des Cyclobutens, noch aus.

Dagegen hat das Problem inzwischen eine unerwartete Förderung erfahren durch den Nachweis der Existenz von ringständigen Doppelbindungen mit *trans*-Konfiguration bei höheren monocyclischen Olefinen. K. Ziegler und seine Mitarbeiter²³⁾ haben gefunden, daß auch in diesen Fällen offenbar ein Zusammenhang zwischen dem Additionsvermögen der Doppelbindung für Phenylazid und der in dem Ringsystem herrschenden Spannung besteht. So addiert *trans*-Cycloocten schneller als das *cis*-Isomere. Bemerkenswerterweise sinkt die Additions geschwindigkeit von Phenylazid in der Reihe *trans*-Cyclononen, *trans*-Cyclodecen und *trans*-Cycloundecen mit der modellmäßigen Spannung rasch ab.

Die Vorstellung über die Steigerung der Aktivität von olefinischen¹⁵⁾ Bindungen durch ihren Einbau in gespannte Ringsysteme, die sich lange Zeit nur allein auf Beobachtungen am Bicyclo-[1.2.2]-hepten berufen konnte, hat durch diese neuen Beobachtungen eine eindrucksvolle Stütze erfahren. Auch die oben mitgeteilten Feststellungen, daß der Übergang vom Bicyclo-[1.2.2]-hepten zum Bicyclo-[1.2.3]-octen und zum Bicyclo-[2.2.3]-nonen eine Abnahme der Additions geschwindigkeit für Phenylazid mit sich bringt, und daß die Addukte, was ihre Beständigkeit anbetrifft, denjenigen einfacher Cycloolefine gleichen, fügt sich zwanglos in das Bild ein, das die Phenylazid-Reaktion heute bietet.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Spannung von Cycloolefinen und ihrer Aktivität führen zwangsläufig zu der Frage, ob ein gesteigertes Additionsvermögen „gespannter Doppelbindungen“ ein Reservat von Addenden ist, die sich vom Diazomethan oder von der Stickstoffwasserstoffsäure ableiten, oder ob es auch bei anderen Anlagerungsreaktionen zum Ausdruck kommt. Es wurde seinerzeit gefunden, daß die Doppelbindung im Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System philodienen Charakter hat und Diene wie Butadien, Cyclopentadien usw. nach dem Schema der Dien-Synthese unter Bedingungen addiert, bei denen weder die Doppelbindung des Bicyclo-[2.2.2]-octens noch diejenige des Cyclohexens Diene aufnimmt²⁴⁾. Auf dieser Eigentümlichkeit beruht bekanntlich die thermische Polymerisation des Cyclopentadiens, jedenfalls die Bildung der höheren Polymeren, vom Trimeren an aufwärts.

Schließlich hat auch das Studium der katalytischen Reduktion die Aktivität der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung, die sie vor ungespannten Doppelbindungen auszeichnet, erkennen lassen. Obwohl quantitative Unterlagen für einen Vergleich der Hydrier geschwindigkeit verschieden gespannter Doppelbindungen noch nicht vorliegen, so ist doch das in zahlreichen Fällen beobachtete Geschwindigkeitsmaximum der Hydrierung gerade von Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindungen nicht zu übersehen. Quantitative Messungen liegen vor über die Hydrierwärmern von Verbindungen mit Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindungen, aus denen ihre Ausnahmestellung mit Sicherheit hervorgeht²⁵⁾.

²³⁾ K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 [1950]; K. Ziegler, H. Sauer u. L. Bruns, Angew. Chem. 64, 591 [1952].

²⁴⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 496, 204 [1932]; K. Alder u. E. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2409 [1938]; F. Derichs, Diplomarbeit Köln, 1953: „Über die Addition von Dienen an das Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System“.

²⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 613 [1934]; G. Becker u. W. A. Roth, ebenda 67, 627 [1934].

Es ist beabsichtigt, das Bicyclo-[1.2.3]-octen und das Bicyclo-[2.2.3]-nonen auch in ihrem Verhalten Dienen und katalytisch erregtem Wasserstoff gegenüber zu untersuchen und mit dem Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Typus zu vergleichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Bicyclo-[1.2.3]-octan-Reihe

2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5): 66 g frisch destilliertes Cyclopentadien und 53 g Acrylsäure-nitril reagieren unter starker Erwärmung. Bei der fraktionierten Destillation siedet nach einem geringen Vorlauf von Dicyclopentadien das 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) bei 84–89°/13 Torr. Ausb. 95% d.Theorie.

2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-heptan: 15 g 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-hepten, in 50 ccm Methanol gelöst, werden mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge wird in kurzer Zeit aufgenommen. Das 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-heptan siedet bei 97°/19 Torr und erstarrt in der Vorlage. Schmp. 36–37°.

$C_8H_{11}N$ (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56
Gef. C 79.24, 79.12 H 9.22, 9.22 N 11.33, 11.31

2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (II): 50 g 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) werden in 300 ccm bei 0° mit Ammoniak gesätt. Methanol gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator bei 60°/100 atü hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 3–4 Stdn. beendet. Das 2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (II) siedet bei 68°/13 Torr. Ausb. quantitativ.

Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III): Das 2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (II) wird nach K. Alder und E. Windemuth¹⁾ mit Salpetriger Säure umgesetzt. Das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III) zeigt den angegebenen Schmp. von 183°.

Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V): 12 g Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III) werden mit 2 g frisch geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat im Ölbad auf 180° erhitzt. Den abdestillierten Kohlenwasserstoff nimmt man in Äther auf, entsäuert die Ätherlösung, trocknet sie und dampft den Äther ab. Das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) zeigt den Sdp. von 133°. Es erstarrt in der Vorlage zu einer campherähnlichen Masse von großer Flüchtigkeit. Schmp. 47°. Ausb. 60% d.Theorie.

2-Oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (IV)²⁾: 350 g des nach O. Diels u. K. Alder^{2a)} aus Cyclopentadien und Acrolein gewonnenen 2-Formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) werden mit 12 g Kupferchromoxyd bei 150°/150–160 atü hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 4 Stdn. beendet. Das 2-Oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (IV) siedet bei 95–96°/13 Torr. Ausb. 90% d.Theorie.

Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V)²⁾: 250 g 2-Oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (IV) werden mit 65 g 85-proz. Orthophosphorsäure auf 160° erhitzt. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff wird über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation über Natrium mit Hilfe einer Normag-Kolonnen geht das Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) bei 133° über. Ausb. 70% d.Theorie.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.77 H 10.93

Cyclopentan-carbon-(1)-essigsäure-(3)²⁾: Die Ozonisation des Bicyclo-[1.2.3]-octens-(2) (V) und die oxydative Spaltung des Ozonids ergibt die Cyclopentan-carbon-(1)-essigsäure-(3)¹⁾ vom Schmp. 139° (aus Essigester-Cyclohexan).

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.85, 55.69 H 6.96, 7.02

Wagnersche Umlagerung bei der Behandlung des Bicyclo-[1.2.3]-octens-(2) (V) nach Bertram-Walbaum: Man erhitzt 120 g Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) mit 600 ccm Eisessig und 6 ccm 50-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß. Das erkal-

^{2a)} Liebigs Ann. Chem. 460, 119 [1928].

tete Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung entsäuert und der Äther abdestilliert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) geht das Acetat des Bicyclo-[2.2.2]-octanols im Gemisch mit einer kleinen Menge des Acetates des Bicyclo-[1.2.3]-octanols-(2) bei 98–100°/13 Torr über. Ausb. 69% d.Theorie.

Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (XIII): Die Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge ergibt fast quantitativ das Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (XIII) vom Schmp. 217 bis 218° (nach wiederholtem Sublimieren). Aus den flüchtigsten Anteilen der Sublimation läßt sich ein Alkohol vom Schmp. 182–183° isolieren, der sich durch die Mischprobe mit dem Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III)¹⁾ als identisch erweist.

Das nach K. Alder und H. F. Rickert²⁰⁾ aus Cyclohexadien-(1.3) und Vinylacetat gewonnene 2-Acetoxy-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) siedet bei 92–94°/13 Torr. Die Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator ergibt das 2-Acetoxy-bicyclo-[2.2.2]-octan vom Sdp. 98–100°/13 Torr, dessen Verseifung zum Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (XIII) vom Schmp. 217–218° führt. Es zeigt im Gemisch mit dem aus dem Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) durch Hydratisierung nach Bertram-Walbaum dargestellten Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (XIII) keine Schmelzpunkt-Erniedrigung.

II. Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Reihe

2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5): 140 g Cyclohexadien-(1.3) und 100 g Acrylsäure-nitril werden im Autoklaven 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Das 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) siedet bei 104–106°/12 Torr und erstarrt in der Vorlage. Schmp. 58°. Ausb. 80% d.Theorie.

$C_9H_{11}N$ (133.2) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.52
Gef. C 81.14, 81.19 H 8.54, 8.31 N 10.03, 10.02

2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octan: Man löst 25 g 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) in 50 ccm Methanol und hydriert mit Raney-Nickel als Katalysator. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird in kurzer Zeit aufgenommen. Das 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octan siedet bei 108°/15 Torr und erstarrt in der Vorlage. Schmp. 98°.

$C_9H_{13}N$ (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36
Gef. C 80.12, 80.09 H 9.65, 9.69 N 10.26, 10.21

2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XVII): Die Hydrierung des 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octens-(5) erfolgt wie beim 2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (II) beschrieben. Das 2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XVII) siedet bei 96°/17 Torr. Ausb. quantitativ.

Das Amin wird in das Hydrochlorid übergeführt.

$C_9H_{17}N \cdot HCl$ (175.7) Ber. C 61.52 H 10.32 N 7.92
Gef. C 61.68, 61.66 H 10.17, 10.17 N 8.03, 8.08

Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(2) (XVIII): Zu einer Lösung von 120 g des Hydrochlorids von 2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XVII) in 500 ccm Wasser werden unter Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes eine wäßr. Lösung von 45 g Natriumnitrit und die zur Zersetzung notwendige Menge Eisessig zugegeben. Das Bicyclo-[2.2.3]-nonanol (XVIII) scheidet sich während der Destillation im Kühler als feste, campherartige Masse ab.

Zur Vervollständigung setzt man noch 20 g Natriumnitrit und die entspr. Menge Eisessig zu und wiederholt die Operation. Die vereinigten Filtrate werden ausgeäthert. Zur Abtrennung von etwas mitgerissenem Amin XVII wird die Ätherlösung mehrmals mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende, ölige Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt und einer erneuten Wasserdampf-Destillation unterworfen. Man saugt das Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(2) (XVIII) ab, trocknet es auf Ton und reinigt es durch Sublimieren. Schmp. 162° (in geschlossenem Röhrchen). Ausb. 70% d.Theorie.

$C_9H_{16}O$ (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.06 H 11.44

Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX): 80 g Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(2) (XVIII) werden mit 15 g konz. Phosphorsäure und je einer Spatelspitze Hydrochinon und Kupferpulver auf 160–180° erhitzt. Gegen Ende der Reaktion steigert man die Temperatur auf 200–220°. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung entsäuert und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers siedet das Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX), über Natrium destilliert, bei 158–160°. Schmp. 93°. Ausb. 50–60% d.Theorie.

cis-Hexahydro-homoterephthalsäure (XX): Die Ozonisation des Bicyclo-[2.2.3]-nonens-(2) (XIX) in Eisessig und die oxydative Spaltung des gebildeten Ozonids mit Wasserstoffperoxyd führt zur *cis*-Hexahydro-homoterephthalsäure (XX) vom Schmp. 151–152° (aus Essigester)¹¹⁾.

$C_9H_{14}O_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.22, 58.28 H 7.48, 7.44

Bicyclo-[2.2.3]-nonan (XIV): 8 g Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX) werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit Pt-Dioxyd hydriert. Nach 4 Stdn. ist die ber. Wasserstoffmenge aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Hydrierungsprodukt in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Bicyclo-[2.2.3]-nonan (XIV) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Es ist eine stark flüchtige Substanz von campherartiger Beschaffenheit, die nach mehrmaliger Sublimation über Natrium bei 124° schmilzt und bei 168° siedet.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.00, 86.89 H 13.20, 13.12

2-Oxymethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XVI): 80 g des nach O. Diels und K. Alder¹²⁾ aus Cyclohexadien-(1.3) und Acrolein erhaltenen 2-Formyl-bicyclo-[2.2.2]-octens-(5) werden in 200 ccm Dioxan mit 8 g Kupferchromoxyd bei 150°/160 atü hydriert. Nach 3 Stdn. ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Das Dioxan wird abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Das 2-Oxymethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XVI) ist ein farbloses, sehr viscoses Öl vom Sdp. 116 bis 117°/16 Torr. Schmp. 25–26°. Ausb. 90% d.Theorie.

Das 3.5-Dinitrobenzozat schmilzt bei 108–109° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{18}O_6N_2$ (334.3) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38
Gef. C 57.47, 57.65 H 5.53, 5.49 N 8.32, 8.39

Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX): 70 g des Alkohols XVI werden mit 30 g 85-proz. Orthophosphorsäure im Ölbad auf 160° erhitzt. Gegen Ende der Reaktion steigert man die Temperatur auf 220°. Ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch destilliert über und erstarrt teilweise in der Vorlage. Der Kohlenwasserstoff wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung entsäuert, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2) (XIX) siedet, über Natrium destilliert, bei 158–160°. Aus Methanol umkristallisiert und anschließend sublimiert, schmilzt es bei 93°. Ausb. 67% d.Theorie. Der Kohlenwasserstoff ist eine sehr flüchtige Substanz.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.58, 88.61 H 11.35, 11.34

Die Identität des auf dem hier beschriebenen Wege gewonnenen Kohlenwasserstoffes mit dem oben beschriebenen Präparat vom gleichen Schmp. folgt aus dem Ergebnis des Abbaus mit Ozon, der auch *cis*-Hexahydro-homoterephthalsäure vom Schmp. 151–152° ergibt.

$C_9H_{14}O_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.17, 58.19 H 7.62, 7.63

III. Beiträge zur Phenylazid-Reaktion

Hydro-triazol des 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5): 15 g Phenylazid werden in äther. Lösung mit 15 g 2-Cyano-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) versetzt. Das Hydro-triazol scheidet sich im Verlauf von 3 Tagen ab und schmilzt bei 158° (aus Methanol).

$C_{14}H_{14}N_4$ (238.3) Ber. C 70.56 H 5.92 N 23.51
Gef. C 70.80, 70.91 H 6.23, 6.22 N 23.41, 23.52

„N₄-Körper“ des Bicyclo-[1.2.3]-octens-(2) (XXV): 5 g Bicyclo-[1.2.3]-octen-(2) (V) werden mit 10 g Phenylazid 4 Tage im Rohr auf 85° erhitzt. Man saugt das kristalline Reaktionsprodukt ab. Der „N₄-Körper“ (XXV) schmilzt, aus Essigester-Ligroin umkristallisiert, bei 202° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_4$ (318.4) Ber. C 75.44 H 6.96 N 17.60
Gef. C 75.53, 75.37 H 7.14, 7.09 N 17.59, 17.70

Hydro-triazol des 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octens-(5): 5 g Phenylazid und 5 g 2-Cyano-bicyclo-[2.2.2]-octen-(6) werden 2 Tage im Rohr auf 70° erhitzt. Das zähflüssige Öl wird in Methanol aufgenommen. Das nach kurzer Zeit auskristallisierende Hydro-triazol schmilzt bei 184° (aus Essigester-Ligroin).

$C_{15}H_{16}N_4$ (252.3) Ber. C 71.40 H 6.39 Gef. C 71.53, 71.77 H 6.63, 6.72

„ N_4 -Körper“ des Bicyclo-[2.2.3]-nonens-(2) (XXVI): 5 g Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(2)(XIX) werden mit 10 g Phenylazid 6 Tage im Rohr auf 70–80° erhitzt. Beim Anreiben des öligen Reaktionsproduktes mit Ligroin kristallisiert der „ N_4 -Körper“ (XXVI) aus und schmilzt, aus Essigester umkristallisiert, bei 184° (Zers.).

$C_{21}H_{24}N_4$ (332.4) Ber. C 75.87 H 7.28 N 16.86 Gef. C 75.65 H 7.45 N 16.64

„ N_4 -Körper“ des Norcampher-anils: Das Norcampher-anil (XXIX) (l. c.¹⁵), S. 45) kristallisiert nach achttägigem Stehenlassen. Schmp. 165° (Zers.) (aus Methylacetat).

$C_{13}H_{15}N$ (185.3) Ber. C 84.28 H 8.16 N 7.56
Gef. C 84.01, 83.99 H 8.25, 8.15 N 7.73, 7.70

Der aus diesem Anil mit Phenylazid entstehende „ N_4 -Körper“ ist bereits beschrieben (l. c.¹⁵), S. 45).

Katalyt. Hydrierung: 0.5 g des „ N_4 -Körpers“ aus Norcampheranil werden in Essigester mit Pt-Dioxyd hydriert. Die dabei entstehende Dihydro-Verbindung schmilzt, aus Essigester umkristallisiert, bei 240° (Zers.).

$C_{16}H_{22}N_4$ (306.4) Ber. C 74.84 H 7.24 Gef. C 74.37 H 7.05

„ N_4 -Körper“ des Anils XXX: 25 g 2-Oxo-1.4-5.8-bis-endomethylen-dekahydro-naphthalin werden mit 25 g Anilin und 0.5 g Anilin-hydrochlorid 3 Stdn. auf 175–180° erhitzt. Das Anilin-hydrochlorid wird mit Äther ausgefällt, die Ätherlösung entsäuert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Anil XXX siedet bei 147°/0.2 Torr.

5 g Anil XXX werden im Rohr 10 Tage auf 100–105° erhitzt. Beim Verreiben mit Essigester kristallisiert der „ N_4 -Körper“ aus und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 233° (Zers.). Ausb. 50% d. Theorie.

$C_{24}H_{28}N_4$ (370.5) Ber. C 77.80 H 7.07 N 15.12
Gef. C 77.87, 77.84 H 7.07, 7.04 N 14.74

Aminoketon: 1.5 g des eben beschriebenen „ N_4 -Körpers“ werden in 20 ccm Essigester aufgeschlämmt und mit der gleichen Menge Oxalsäure versetzt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung erhitzt man kurze Zeit zum Sieden und filtriert das ausgefallene Anilin-oxalat ab. Zur Entfernung der Oxalsäure wird die Lösung zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und der Essigester nach dem Trocknen i. Vak. verdampft. Das 2-Oxo-3-phenylamino-1.4-5.8-bis-endomethylen-dekahydro-naphthalin schmilzt bei 127° (aus Methanol).

$C_{18}H_{21}ON$ (267.4) Ber. C 80.86 H 7.92 Gef. C 80.60, 80.66 H 7.62, 7.54

Abbau des Hydro-triazols XXXII zum Diaminoalkohol XXXIII: Addition von Phenylazid an die Acetoxy-Verbindung XXXI: 2 g 2-Acetoxy-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (XXXI) werden mit 2 g Phenylazid versetzt. Das Hydro-triazol des 2-Acetoxy-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) (XXXI) kristallisiert nach wenigen Stdn. aus und schmilzt bei 135–136° (aus Essigester).

$C_{15}H_{17}O_2N_3$ (271.3) Ber. C 66.40 H 6.32 N 15.49
Gef. C 66.25, 66.45 H 6.51, 6.60 N 15.51, 15.61

2-Oxy-5-phenylamino-6-amino-bicyclo-[1.2.2]-heptan(XXXIII): 1.8 g Hydro-triazol XXXII werden in Essigester mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Dabei wird die für drei Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt, das deutlich nach Ammoniak riecht, wird i. Vak. eingedampft. Beim Verreiben des öligen Rückstandes mit methylalkohol. Kalilauge erhält man das 2-Oxy-5-phenylamino-6-amino-bicyclo-[1.2.2]-heptan (XXXIII) als krist. Masse, die bei 145° schmilzt (aus Essigester-Ligroin).

$C_{13}H_{18}ON_2$ (218.3) Ber. C 71.52 H 8.31 Gef. C 71.58, 71.52 H 8.34, 8.33