

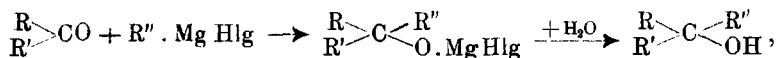
**75. Maria Bredt-Savelsberg: Über *tert.* Phenyl-camphenilol, seine Umwandlung in Phenyl- $\alpha$ -*peri*-cyclo-apocamphan und dessen Überführung in Phenyl-apocampher <sup>1)</sup>.**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1922.)

Seit dem Jahre 1914 ist im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, die das Studium der Wasser-Abspaltungs-Produkte aus tertiären Alkoholen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilan-Reihe bezwecken. Weiterhin sollten diese Untersuchungen Beiträge liefern zum Verhalten von semicyclischen und tricyclischen Kohlenwasserstoffen der eben genannten Reihen bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion. In einer kurzen Mitteilung wurde vor einiger Zeit<sup>2)</sup> von J. Bredt über die damals vorliegenden Ergebnisse berichtet und in einer Fußnote<sup>3)</sup> das Arbeitsgebiet abgegrenzt, um es uns zu sichern. Ein Referat in einer ausländischen Zeitschrift<sup>4)</sup> zwingt mich jedoch zur Veröffentlichung des Teiles unserer Versuche, der die Anwendung der oben skizzierten Reaktion auf Camphenilol betrifft.

Die Darstellung tertiärer Alkohole aus Camphenilol gelingt in einfacher Weise mit Hilfe der Grignardschen Reaktion nach folgender allgemeiner Gleichung für Ketone:



in der R, R', R'' beliebige Radikale der aliphatischen, aromatischen und hydro-aromatischen Reihe darstellen. Tschugaeff<sup>5)</sup> hat zuerst auf Camphenilol (I) die Grignardsche Reaktion angewendet, indem er es der Einwirkung von CH<sub>3</sub>.MgJ unterwarf in der Hoffnung, zum Isoborneol zu gelangen, und so die hierfür von Wagner angenommene Konstitution eines tertiären Alkohols zu beweisen. Das erhaltene Produkt, das Methyl-camphenilol, war jedoch, wie weitere Untersuchungen von Moycho und Zienkowski<sup>6)</sup> zeigten, gänzlich verschieden vom Isoborneol, wodurch die Wagnersche Auffassung widerlegt wurde. Später<sup>7)</sup> hat Aschan die Angaben von Moycho und Zienkowski einer Prüfung unterzogen und eingehend über die Isomerie des Methyl-camphenilols und des Camphenhydrats berichtet. Spaltet man aus dem Methyl-camphenilol Wasser ab, so bildet sich ohne Umlagerung des Systems das Camphan.

Um eine Änderung des Kohlenstoffskeletts bei der Wasser-Abspaltung zu erzwingen, führten wir in das Camphenilol einen Substituenten ein, der kein H-Atom zur Wasserbildung abgeben kann, nämlich den Phenylrest. Wir ließen auf Camphenilol Phenyl-magnesiumbromid einwirken und erhielten nach der üblichen Aufarbeitung eine zähflüssige Substanz der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O, das *tert.* Phenyl-camphenilol (II),

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur vergl. J. pr. [2] 97, 1 [1918].

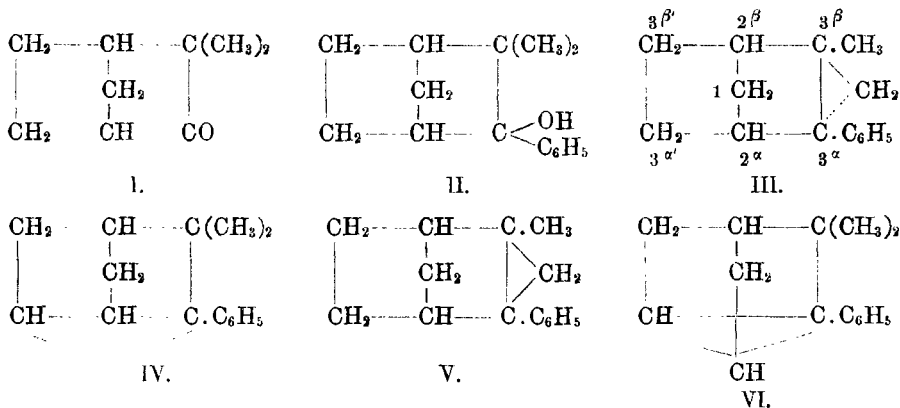
<sup>2)</sup> J. pr. [2] 98, 96 [1918]. <sup>3)</sup> l. c., S. 97.

<sup>4)</sup> Bl. [4] 32, 1758 [1922]. <sup>5)</sup> B. 37, 1037 [1904].

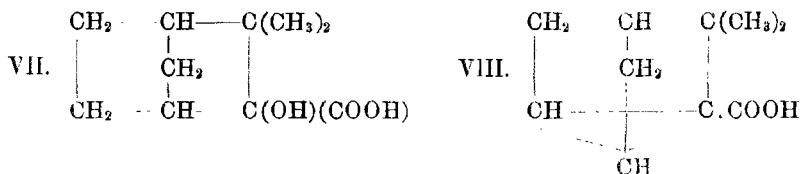
<sup>6)</sup> A. 340, 58 [1905]; B. 38, 2461 [1905]; vergl. auch Bouveault und Blanc, C. 1905, I 525.

<sup>7)</sup> A. 410, 222 [1915].

das auch bei starkem Abkühlen nicht krystallisierte. Die gefundene Molekularrefraktion stimmt mit der berechneten gut überein, die Verbindung verhält sich also optisch normal. Ein festes Phenylurethan konnte noch nicht erhalten werden. Die Wasser-Abspaltung aus *tert.* Phenyl-camphenilol gelingt nur sehr schwer. Erst das Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Druck bei höherer Temperatur führte zum Ziel und ergab einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}$ . Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes muß so vor sich gehen, daß durch Austritt der *tert.* OH-Gruppe mit einem H-Atom an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen freie Valenzen auftreten, die sich dann gegenseitig so absättigen, daß ein Dreiring entsteht; eine Doppelbindung kann in dem neuen Molekül infolge der ganzen Atomgruppierung ohne tiefgreifende Bindungsänderungen nicht entstehen. Die Beständigkeit des Kohlenwasserstoffes gegen  $KMnO_4$  deutet auf einen gesättigten Körper hin. Es kann sich nur in zweierlei Weise ein gesättigter und zwar tricyclischer Kohlenwasserstoff aus dem *tert.* Phenyl-camphenilol bilden, je nachdem, ob das Wasserstoffatom dem Ringkohlenstoffatom  $3^{\alpha'}$  oder der Methylgruppe in  $3^{\beta}$  entzogen wird<sup>1)</sup>, wie dies durch Formel III und IV resp. V und VI veranschaulicht wird:



Zieht man das Verhalten der Oxy-camphenilansäure VII in Betracht<sup>2)</sup>, die bei Wasserverlust in Tricyclen-carbonsäure übergeht, deren Konstitution VIII geklärt ist, so gewinnt die Formel VI für den neuen Kohlenwasserstoff sehr an Wahrscheinlichkeit.



<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur vergl. J. pr. [2] 97, 12 [1918]. Eine Doppelbindung zwischen C-Atom  $3^{\alpha'}$  und  $2^{\alpha}$  kann sich infolge der Spannungsverhältnisse in dem bicycl. System nicht bilden: »Bredtsche Regel«; vergl. hierzu P. Lipp und C. Padberg, B. 54, 1317 [1921] Fußnote; daselbst Angabe weiterer Literatur.

<sup>2)</sup> Wagner und Majewski, C. 1897, I 1056, vergl. Lipp, B. 53, 770 [1920] daselbst weitere Angabe von Literatur.

Die Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß wir in der Verbindung  $C_{15}H_{18}$  einen gesättigten, also tricyclischen Körper vor uns haben.

Es wurde gefunden für  $C_{15}H_{18}$  . . .  $M R_D = 62.49$

berechnet für  $C_{15}H_{18} \left| \frac{3}{3} \right| \Delta$  . . .  $M R_D = 61.97$  Ber. für  $C_{15}H_{18} \left| \frac{4}{4} \right|$  63.00.

$EM_D = +0.52$

$ES_D = +0.26$

Da das *tert.* Phenyl-camphenilol sich in bezug auf die Molekularrefraktion normal verhält, so wird durch die Verknüpfung von Camphenylrest und Phenylrest keine optische Sonderwirkung erzielt. Die für den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$  gefundene Exaltation  $ES_D = +0.26$  dürfte vielleicht durch die Konjugation von Dreiring und Phenylrest bedingt werden<sup>1)</sup>.

Die einfachste Verbindung, die Dreiring und Phenylrest in konjugierter Stellung enthält, ist das Phenyl-cyclopropan von Kishner<sup>2)</sup>. Aus seinen Angaben errechnet sich:

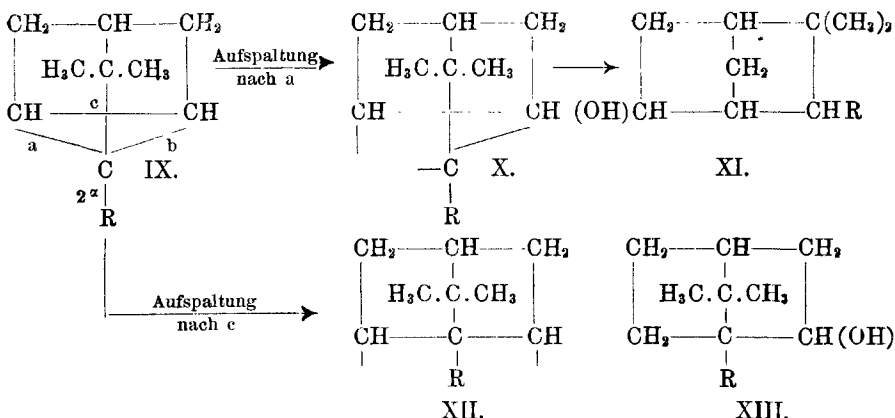
$M R_D$  gefunden zu 38.86

$M R_D$  berechnet für  $C_9H_{10} \left| \frac{3}{3} \right| \Delta$  38.66

$EM_D = +0.2$

$ES_D = +0.17$

Wenn dieser Wert auch nahe an der von Roth und Eisenlohr<sup>3)</sup> angegebenen Fehlergrenze liegt, so kommt in ihm doch die Neigung zu einer Exaltation zum Ausdruck, jedenfalls steht er nicht mit der für  $C_{15}H_{18}$  gefundenen Zahl im Widerspruch.



Die Entscheidung zwischen Formel V und VI wird jedoch durch diesen Befund nicht herbeigeführt; denn in beiden Fällen ist der Dreiring mit dem Phenylrest konjugiert. Eine Stütze für Formel VI ist das Verschwinden der optischen Aktivität, wenn man vom opt.-akt. Phenyl-camphenilol zum Kohlenwasserstoff übergeht. Ein Produkt der Formel V ist asymmetrisch und müßte optisch aktiv sein. Auch die weiter unten beschriebenen Umwandlungsprodukte des Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_{18}$ , nämlich der sekundäre

<sup>1)</sup> Die Konjugation von Dreiring und Doppelbindung bewirkt schwache Exaltation ( $ES_D = +0.2$ , Eisenlohr, *Spektrochemie organ. Verb.*, S. 141), vergl. weiter Bredt und Holz, *J. pr. [2]* 95, 158 [1917].

<sup>2)</sup> C. 1913, II 2129.

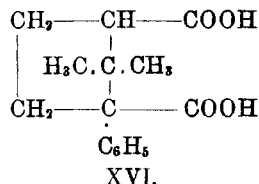
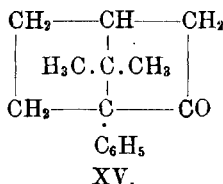
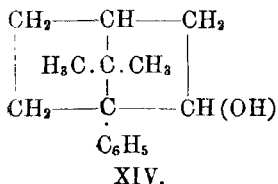
<sup>3)</sup> *Refraktometr. Hilfsbuch*, S. 87.

Alkohol  $C_{15}H_{20}O$  und das Keton  $C_{15}H_{18}O$ , haben uns dazu bestimmt, ihn als das Phenyl-Substitutionsprodukt des von Komppa und Roschier<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -pericyclo-Apocamphans (Apocyclens), als Phenyl- $\alpha$ -pericyclo-apocamphan, zu formulieren.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Phenyl- $\alpha$ -pericyclo-apocamphans gegen Eisessig und Schwefelsäure. Der Dreiring kann bei dieser Reaktion in verschiedener Weise gesprengt werden, wie aus vorstehendem Schema hervorgeht<sup>2)</sup>.

Es sind bis jetzt zwei Fälle der Aufspaltung eines solchen symmetrischen Systems in bezug auf die Endprodukte völlig geklärt, nämlich die Hydratisierung des  $\alpha$ -pericyclo-Apocamphans (Apocyclens)<sup>3)</sup> ( $R=H$ ) und des  $\alpha$ -pericyclo-Camphans (Tricyclens)<sup>4)</sup> ( $R=CH_3$ )<sup>5)</sup>. Aus dem ersteren bildet sich  $\beta$ -Fenchocamphorol (Formel XI,  $R=H$ ), das zweite spaltet sich symmetrisch auf zum Isoborneol XIII ( $R=CH_3$ ). Ein Substituent am Kohlenstoffatom  $2^a$  scheint also die Bildung des Campher-Systems zu begünstigen. Das Phenyl- $\alpha$ -pericyclo-apocamphan läßt sich nur schwer nach Bertram-Walbaum hydratisieren. Erst nach längerer Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure oder von Ameisensäure gelang es uns, ein Acetat bzw. Formiat zu erhalten. Dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs erinnert an die Trägheit der Tricyclen-carbonsäure, bei der uns eine Aufspaltung nach Bertram-Walbaum bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Durch Verseifen des Acetates, dessen Molekularrefraktion normal ist, erhielten wir einen flüssigen sekundären Alkohol  $C_{15}H_{20}O$ , für den wir die Formel eines Phenyl-apoisoborneols XIV als wahrscheinlich an-



nehmen. Oxydation des Alkohols mit Chromsäure und Eisessig führte zum flüssigen Keton XV, dem Phenyl-apocampher; mit Permanganat gewannen wir die krystallisierte Phenyl-apocamphersäure (XVI), die durch Destillation in ihr Anhydrid übergeführt werden konnte.

Wenn auch mancherlei Anzeichen für die Richtigkeit der Formeln XIV, XV, XVI sprechen, so steht doch der endgültige Beweis noch aus; durch weitere Untersuchungen hoffen wir, Beiträge zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindungen zu liefern.

<sup>1)</sup> A. 429, 175 [1922].

<sup>2)</sup> Aufspaltung nach b gibt die gleichen Produkte wie Aufspaltung nach a.

<sup>3)</sup> l. c., S. 180.

<sup>4)</sup> Moycho und Zienkowskis Cyclen A. 340, 25 [1905]; zur Konstitution des Tricyclens vergl. Lipp, B. 53, 773 [1920].

<sup>5)</sup> Über die Hydratisierung eines unsymmetrischen Systems vergl. Qvist, A. 417, 308 [1918]. Auch beim Cyclofenchon wird letzten Endes die Bindung zwischen den zwei C-Atomen gelöst, an denen sich noch je ein H-Atom befindet. Es sind jedoch infolge der Asymmetrie des Moleküls zwei sek. Alkohole möglich: Fenchyl- und Isofenchylalkohol. Letzterer entsteht in der Hauptmenge; er könnte aber etwas Fenchylalkohol enthalten. Vergl. Aschan, A. 387, 24 [1912].

## Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Franz Toussaint.)

### *tert.* Phenyl-camphenilol (II).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des *tert.* Phenyl-camphenilols verwendeten wir sowohl aktives wie inaktives Camphenilon, das nach der Methode von Bredt und May<sup>1)</sup> aus technischem<sup>2)</sup> (aktivem) Camphen bzw. aus Camphen aus Isoborneol durch Anlagerung von Stickstofftrioxyd und nachfolgendes Kochen mit Kalilauge erhalten worden war. Das Produkt zeigte folgende Konstanten: Schmp. 40—40.5°, Sdp.<sub>14</sub> 77—78°, unter gewöhnlichem Druck bei 188°, Drehung des aktiven Ketons:  $[\alpha]_D^{10.2} = +12.43^\circ$  in Äther (78.59 g Camphenilon in 100 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O).

33 g Camphenilon wurden in 55 ccm absol. Äther gelöst und tropfenweise zu einer Grignard-Lösung gegeben, die aus 6.2 g gut gereinigtem Magnesium-Band und 41 g Brom-benzol in der üblichen Weise hergestellt worden war.

Unter Erwärmen ging die Bildung der Additionsverbindung vor sich, und nach einiger Zeit schied sie sich in kleinen Krystallen ab. Zur Beendigung der Reaktion wurde erwärmt und dann mit Eis zersetzt. Das sich abscheidende Mg(OH)<sub>2</sub>, sowie etwas unangegriffenes Mg brachten wir durch Zufügen von eisgekühlter verd. Schwefelsäure in Lösung. Infolgedessen konnte die ätherische Schicht bequem im Scheidetrichter abgehoben werden. Wir behandelten sie mit Natronlauge, zum Entfernen der Schwefelsäure und etwa gebildeten Phenols<sup>3)</sup> und trockneten sie mit frisch geglühtem Magnesiumsulfat. Nach dem Absieden des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei 12.5 mm fingen wir bis 152° den Vorlauf auf, der neben etwas unangegriffenem Camphenilon Diphenyl enthielt, das sich stets bei der Herstellung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.MgBr bildet<sup>4)</sup>. Seine Trennung vom tertiären Alkohol konnte nur durch sorgfältige fraktionierte Destillation erreicht werden; eine Wasserdampf-Destillation führte aus dem Grunde nicht zum Ziel, weil die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen bei Diphenyl und *tert.* Phenyl-camphenilol gleich gering ist. Das reine *tert.* Phenyl-camphenilol hat die Sdpp.: bei 13 mm = 160—166°, bei 4 mm = 122°.

Es ist eine zähflüssige, farblose Substanz von ganz schwachem Geruch.

$n_D^{11.4} = 1.0717$ ;  $n_D^{11.4} = 1.55518$ ;  $MR_D = 64.78$ ;  $MR_D$  ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O  $[\bar{\gamma}] = 64.99$ .

Hieraus ergibt sich  $EM_D = -0.214$  und  $E\sum_D = -0.098$ .

Das tertiäre Phenyl-camphenilol verhält sich also optisch normal. Für das aktive Produkt ergab sich  $[\alpha]_D = 11.2^\circ$ .

0.1554 g und 0.0896 g Stbst. gaben 0.476 g und 0.2735 g CO<sub>2</sub>, sowie 0.1326 g und 0.0744 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O. Mol.-Gew. 216.24.

Gef. für C (83.28)  $\pm 0.28$ ,  $\pm 0\%$ , für H (9.32)  $\pm 0.23$ ,  $\pm 0.03\%$ .

Das *tert.* Phenyl-camphenilol ist sehr beständig, es läßt sich unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillieren, der Sdp. liegt bei ca. 276°

1) Chem.-Ztg. 1909, 1225; vergl. über den Mechanismus dieser Reaktion Lipp. A. 399, 241 [1913].

2) Das technische Camphen ist uns in liebenswürdiger Weise von der Rheinischen Campher-Fabrik zur Verfügung gestellt worden, der wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

3) vergl. Boudroux, C. r. 136, 158 [1903]; C. 1903, I 508.

4) Schröter, B. 36, 3007 [1903], 40, 1585 [1907]; Paal und Weidenkaff, B. 38, 1687 [1905].

Natrium wirkt nur sehr langsam auf den tertiären Alkohol ein. Ein krystallisiertes Phenylurethan konnte noch nicht erhalten werden.

Die Einwirkung von Thionylchlorid und von Phosphorpentachlorid führte zu einem Gemisch von Chlorid und durch Salzsäure-Abspaltung schon gebildetem Kohlenwasserstoff, das nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. Es wurde daher durch Behandlung mit Na-Phenolat in den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$  übergeführt.

#### Phenyl- $\alpha$ -pericyclo-apocamphan (VI).

Durch die eben angedeutete Salzsäure-Abspaltung aus dem nicht isolierten Chlorid des Phenyl-camphenilols erhielten wir den gleichen Kohlenwasserstoff wie durch Wasser-Abspaltung aus dem *tert.* Alkohol. Bei dieser letzten Reaktion zeigte sich vor allem die Beständigkeit des Phenyl-camphenilols. Um einigermaßen gute Ausbeuten an Kohlenwasserstoff zu erhalten, mußten wir mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 25 Stdn. im Rohr auf  $170-180^\circ$  erhitzen. Das Anhydrid und die gebildete Essigsäure wurden an der Wasserstrahlpumpe aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert, der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, gründlich mit Kalihydrat geschüttelt und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der Kohlenwasserstoff hatte den Sdp.<sub>5</sub>  $96-97^\circ$ . Behandlung des Phenyl-camphenilols mit Kaliumbisulfat ergab das gleiche Produkt.

0.1453 g Sbst.: 0.4830 g  $CO_2$ , 0.1203 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{18}$  (198.22). Gef. für C (90.84)  $-0.16\%$ , für H (9.15)  $+0.12\%$ .

$$d_4^{10.25} = 1.00609, n_D^{10.25} = 1.54710, \text{ daraus } M R_D = 62.49$$

$$M R_D \text{ berechnet für } C_{15}H_{18} \left| \frac{1}{3} \right| = 61.97$$

$$EM_D = +0.52$$

$$E\Sigma_D = +0.26$$

Der Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$  ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl, das einen angenehmen schwachen Geruch besitzt. Das aus aktivem Alkohol hergestellte Material war fast inaktiv. Gegen alkalisches Permanganat ist das Phenyl- $\alpha$ -pericyclo-apocamphan sehr beständig. Nach 24-stündigem Behandeln mit  $KMnO_4$  wurden 3 g Kohlenwasserstoff quantitativ wiedergewonnen, Sdp.<sub>4</sub>  $= 93^\circ$ .  $n_D^{10.25} = 1.54667$  gegen 1.54710 vor dem Versuch. Differenz 0.00043.

#### Phenyl-apoisoborneol (XIV).

Infolge des Einflusses der Phenylgruppe ist der Dreiring sehr beständig; er läßt sich nur schwer mit Eisessig und Schwefelsäure aufspalten. Wir behandelten den Kohlenwasserstoff mit der 8-fachen Menge Eisessig und einigen Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. 1.4) 48 Stdn. im Rohr bei  $60-65^\circ$  und erhielten nach der üblichen Aufarbeitung (Behandeln mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung, Aufnehmen in Äther) ein Produkt vom Sdp.  $142-143^\circ$ .

0.1458 g Sbst.: 0.4232 g  $CO_2$ , 0.1156 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{22}O_2$  (258.27). Gef. für C (79.02)  $+0.17\%$ , für H (8.59)  $+0.28\%$ .

Das Acetat des Phenyl-apoisoborneols ist eine farblose, sehr dickflüssige und fast geruchlose Substanz; optisch inaktiv:

$$n_D^{20} = 1.53003; d_4^{20} = 1.06888; M R_D = 74.64$$

$$\text{Ber. für } C_{17}H_{22}O \cdot O \cdot \left| \frac{1}{3} \right| = 74.357$$

$$EM_D = +0.283$$

$$E\Sigma_D = +0.109$$

Das Acetat verhält sich optisch normal und ist durch Sprengung des Trimethylenringes entstanden.

Erhitzt man den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$  mit der 10-fachen Menge reiner Ameisensäure 50 Stdn. im Rohr auf  $75^{\circ}$ , so erhält man nach der gleichen Aufarbeitung wie beim Acetat den Ameisensäureester des Phenyl-apoisoborneols vom Sdp.<sub>2</sub>  $127-128^{\circ}$ .

Sowohl bei der Acetylierung wie bei der Formylierung erhält man stets ca.  $\frac{1}{3}$  des angewandten Kohlenwasserstoffs unverändert zurück; durch erneutes Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure oder Ameisensäure kann dies Rest in Ester übergeführt werden. Die Verseifung der Ester mußte ebenfalls unter Druck vorgenommen werden, da sie sich als recht beständig erwiesen.

Wir verfahren z. B. in folgender Weise: 1 g KOH wurde im Einschmelzrohr in wenig Wasser gelöst, 3 g Acetat und soviel Methylalkohol zugefügt, bis die Lösung klar war, und das zugeschmolzene Rohr im Schießofen 70 Stdn. auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Den Methylalkohol entfernten wir durch Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch, versetzten mit Wasser und nahmen mit Äther auf. Der Äther-Rückstand ergab bei der Destillation eine Hauptfraktion vom Sdp.  $145^{\circ}$  und einen Rückstand von unangegriffenem Acetat, das erneuter Verseifung unterworfen wurde. Da die Siedepunkte von Phenyl-apoisobornylacetat und Phenyl-apoisoborneol nicht sehr weit auseinander liegen, ist langsames Destillieren zur guten Trennung nötig.

0.1633 g Sbst.: 0.5018 g  $CO_2$ , 0.1418 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{20}O$  (216.24). Gef. für C (83.28)  $+0.55\%$ , für H (9.32)  $+0.4\%$ .

Der sekundäre Alkohol  $C_{15}H_{20}O$  ist flüssig; sein spez. Gew.  $d_4^{21.2} = 1.0666$ ;  
 $n_D^{21.2} = 1.55518$ ,  $M R_D$  gef. 65.092  
 $M R_D$  ber. für  $C_{15}H_{20}O$   $\overline{\overline{3}} = 64.994$   
 $= +0.098$

Der Alkohol verhält sich demnach optisch normal.

#### Phenyl-apocampher (XV).

Phenyl-apoisoborneol wird von Chromsäure-Eisessig-Mischung nur schwer angegriffen, so daß das Oxydationsprodukt mit Semicarbazid-Chlorhydrat behandelt werden mußte, um das Keton  $C_{15}H_{16}O$  vom sekundären Alkohol zu trennen. Das aus Äthylalkohol umkrystallisierte Semicarbazon besaß den Zers.-Pkt.  $199^{\circ}$ .

0.1611 g Sbst.: 21.4 ccm N ( $25^{\circ}$ , 750.5 mm Hg).

$C_{16}H_{21}ON_3$  (271.28). Gef. für N (15.49)  $-0.46\%$ .

Das umkrystallisierte Semicarbazon wurde mit Salzsäure im siedenden Wasserbad unter Rückfluß solange erhitzt, bis sich die Krystalle in Öltropfen verwandelt hatten. Nach dem Erkalten wurde das Keton ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Rückstand nach Abscheiden des Äthers im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>55</sub>  $143^{\circ}$ .

#### Phenyl-apocamphersäure (XVI).

In vielen Fällen hat sich die Darstellung der zugehörigen Säure bei *bicycl.* Terpenalkoholen sehr gut aus dem *sek.* Alkohol bewerkstelligen lassen<sup>1)</sup>. Auch in diesem Fall gelang die Oxydation des Phenyl-apoisoborneols zur Phenyl-apocamphersäure in besserer Ausbeute als die zum Keton.

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Isufencho-camphersäure aus Isufenchol, A. 362, 197 [1908], 396, 285 [1913], 387, 50 [1912].

Es wurden z. B. 5 g sek. Alkohol vom Sdp.<sub>6</sub> 145° unter Rühren bei 80° Wasserbad-Temperatur mit 4 g KOH, sowie nach und nach mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Die alkalische Lösung wurde durch Ausäthern in einem Standzylinder von unangegriffenem Alkohol befreit, durch Filtration vom Mangan-Schlamm getrennt und eingedampft. Bei vorsichtigem Ansäuern fiel ein harziger Körper aus, der in Äther aufgenommen wurde. Er ließ sich aus Äther umkrystallisieren (auch Benzol kam als Krystallisationsmittel in Anwendung) und spaltete im Thieleschen Apparat erhitzt bei 206° Wasser ab.

0.1525 g und 0.1440 g Subst. verbrauchten (11.5)—0.1 und (10.9)—0.1 ccm einer Lauge, die 0.004027 g NaOH in 1 ccm enthielt. Die zweibasische Säure  $C_{15}H_{18}O_4$  (262.22) verlangt die eingeklammerten Werte.

Zur Darstellung des Anhydrids der Phenyl-apocampfersäure unterwarfen wir sie der trocknen Destillation. Oberhalb 200° findet Wasserabspaltung statt, bei ca. 360° ging ein Produkt über, das in Natriumcarbonat unlöslich war und beim Anreiben mit Äther erstarrte, es ließ sich aus Äther umkrystallisieren und schmolz bei 208—209°.

## 76. Otto Diels und Georg Behnen: Über die Azo-ester-Reaktion des $\beta$ -Amino-pyridins.

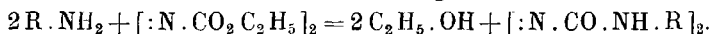
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

Es hat sich herausgestellt, daß der Azodicarbonsäure-ester (I) mit Vertretern der verschiedensten Körperklassen: Aminen, Enolen, Phenolen<sup>1)</sup> und Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> meist glatt zu reagieren vermag.

- I.  $C_2H_5O_2C.N:N.CO_2C_2H_5$ ,
- II.  $C_5H_4N.NH.CO.N:N.CO.NH.C_5H_4N^3)$ ,
- III.  $C_5H_4N.NH.CO.N:N.CO_2C_2H_5$ .

Bei Aminen geschieht dies in zweifacher Weise: Ein Teil von ihnen — in erster Linie die starken, aliphatischen Stickstoffbasen — wird dabei in substituierte Azodicarbonamide übergeführt:



Die Mehrzahl von ihnen — vor allem die aromatischen Amine,  $\beta$ -Amino-crotonsäure-ester usw. — bildet dagegen mit Azo-ester gut krystallisierte, beständige Additionsprodukte. Diese gehören, wie früher gezeigt worden ist<sup>4)</sup>, je nach dem Charakter des ihnen zugrunde liegenden Amins ganz verschiedenen Typen an, die, um sie zu charakterisieren und um eine bequeme Einteilung und Übersicht zu schaffen, als Naphthylamin-, Anilin- und Dimethylanilin-Typus bezeichnet worden sind.

<sup>1)</sup> O. Diels und P. Fritzsche, B. 44, 3018 [1911]. — O. Diels und M. Paquin, B. 46, 2008 [1913]. — O. Diels und Ernst Fischer, B. 47, 2043 [1914]. — O. Diels, B. 54, 213 [1921]; A. 429, 1 [1922]; B. 55, 1524 [1922].

<sup>2)</sup> Über die »Azo-ester-Reaktion der Kohlenwasserstoffe«, über die in einem kurzem Vortrage in der Sitzung des »Verbands südwestdeutscher Dozenten für Chemie« in Frankfurt a. M. am 9. Dezember 1922 berichtet worden ist, wird alsbald Näheres in einer ausführlichen Mitteilung an anderer Stelle mitgeteilt werden.

<sup>3)</sup>  $C_5H_4N$  ist hier und im folgenden stets  $\beta$ -Pyridyl, also:



<sup>4)</sup> A. 429, 10 [1922].