

Essigsäure-anhydrid. Man erhält es aus Essigester-Ligroin in Prismen vom Smp. 150°.

4,910 mg Subst. gaben 9,620 mg CO₂ und 3,000 mg H₂O
 3,766 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N₂ (23°, 753 mm)
 C₁₄H₂₁O₇N (314) Ber. C 53,4 H 6,7 N 4,45%
 Gef. „ 53,45 „ 6,8 „ 4,5%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-0,49 \times 5}{2 \times 0,1199} = -10,2^{\circ} \text{ in Methylalkohol}$$

und nach nochmaligem Umkrystallisieren:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{-0,53 \times 2}{1 \times 0,1067} = -9,9^{\circ} \text{ in Methylalkohol}$$

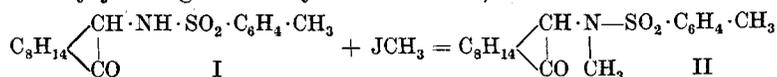
Basel, Anstalt für Organische Chemie und
 Pharmazeutische Anstalt.
 Berlin, Chemisches Institut der Universität.

135. Über die Einwirkung primärer Basen auf Campherchinon und die Bildung von Monomethyl-amido-epicampher

von Hans Rupe und Henri Martin.

(23. VIII. 34.)

Während der Fortführung unserer Arbeiten über Betaine und Aminosäuren der Campherreihe¹⁾ erwies es sich als wünschenswert, eine bequeme Darstellung des Monomethyl-aminocamphers zu finden. Der Körper ist zuerst von *Duden* durch direktes Methylieren von Aminocampher erhalten worden²⁾, die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren aber sehr gering und das Arbeiten ist sehr verlustreich. Die Methylierung mit Dimethylsulfat lieferte in sehr guter Ausbeute Dimethyl-aminocampher³⁾; Aminocampher-chlorhydrat und Formaldehyd gibt Campherchinon und Tetramethyl-äthylendiamin⁴⁾. Versuche mit Diazomethan oder trockene Destillation des salzsauren Salzes des Aminocamphers führten nicht zum Ziele. Erfolgreicher schien das Verfahren von *Hinsberg* zu sein. Denn Aminocampher gibt mit Toluolsulfochlorid (ebenso mit β -Naphthalinsulfosäure-chlorid) die zu erwartenden Verbindungen, welche sich mit Methyljodid gut methylieren liessen,



¹⁾ *Rupe und Flatt*, *Helv.* **14**, 1007 (1931).

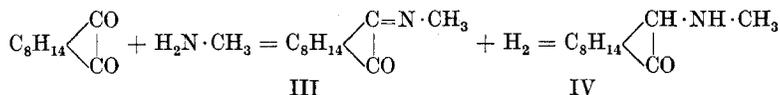
²⁾ *B.* **32**, 1540 (1899).

³⁾ *Rupe und Flatt*, loc. cit. 1016.

⁴⁾ *Rupe, Buxtorf und Flatt*, *Helv.* **13**, 1026 (1930).

Weiterzukommen gelang aber nicht, da es nicht möglich war, den Sulfosäurerest durch Verseifung abzutrennen; das einzig fassbare Produkt war hier Campherchinon.

Es blieb noch ein Weg übrig: Kondensation von Campherchinon mit Monomethylamin und Reduktion der auf solche Weise entstandenen ungesättigten Base:



Diese Arbeitsweise führte in der Tat zum Ziel, insofern als in guter Ausbeute ein Monomethyl-aminocampher erhalten wurde; aber ein genauer Vergleich mit dem nach *Duden* direkt aus Aminocampher dargestellten Produkte ergab eine weitgehende Verschiedenheit gegenüber jenem: grosser Unterschied im Schmelzpunkt des Perchlorates und auch in der spezifischen Drehung.

Hier war nur eine Erklärung möglich: die (2)-Carbonylgruppe des Camphers war in Reaktion getreten unter Bildung eines Derivates des Epicamphers¹⁾. Der Beweis für diese Annahme konnte durch die direkte Synthese des Körpers aus Epicampher erbracht werden.

Auf dem Wege: Epicampher²⁾, Isonitroso-amino-epicampher, Methylierung, Abtrennung des Monomethylderivates über das Nitrosamin usw. konnte reiner Monomethyl-amino-epicampher dargestellt werden, er erwies sich als vollkommen identisch mit dem von uns aus Campherchinon dargestellten neuen Körper, bei unserer Synthese entstand also ein Epicampher-Derivat.

Überblickt man die mit Campherchinon ausgeführten Arbeiten, so tritt deutlich hervor, dass die CO-Gruppe in der 3- oder β -Stellung die reaktionsfähigere ist, so dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin³⁾, Hydrazin⁴⁾, Semicarbazid⁵⁾ und Phenylhydrazin⁶⁾ Verbindungen entstehen, in denen wegen der Umsetzung mit dem β - oder 3-CO-Radikal normale Campherderivate vorliegen. Blausäure lagert sich ebenfalls an Carbonylgruppe 3 an⁷⁾, und nach den neuesten Untersuchungen von *Bredt-Savelsberg* ist⁸⁾ *Claisen's* Campherchinon-

¹⁾ Da bei der Reduktion der ungesättigten Base ein neues asym. Kohlenstoffatom entsteht, so wäre ein neues stereoisomeres Methylderivat möglich gewesen, aber die weitere Untersuchung bewies das Vorhandensein einer Epicampher-Verbindung.

²⁾ Wurde dargestellt unter Benützung der vorzüglichen Vorschrift von *Bredt*, J. pr. [2] **89**, 214 (1914), mit einigen unbedeutenden Abänderungen.

³⁾ J. pr. [2] **95**, 136 (1917).

⁴⁾ C. **1897**, II, 761; *Oddo*, G. **27**, II, 118 (1897).

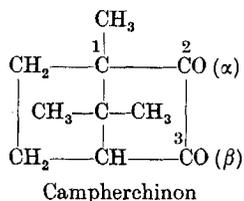
⁵⁾ C. **1903**, II, 939; *Lapworth*, Soc. **79**, 381 (1900); J. pr. [2] **95**, 136 (1917).

⁶⁾ *M. Betti*, B. **32**, 1995 (1899), vgl. *Cornubert*, Le Camphre et ses dérivés. 1933. S. 205.

⁷⁾ *Lapworth* und *Chapman*, Soc. **79**, 377 (1901); *Bredt*, J. pr. [2] **131**, 53 (1931)

⁸⁾ *Bredt-Savelsberg*, J. pr. [2] **131**, 36 (1931).

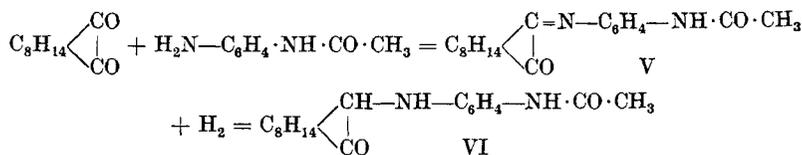
acetal eine Verbindung, welche sich durch Acetalisierung am 3- oder β -Carbonyl des Campherchinons gebildet hat.



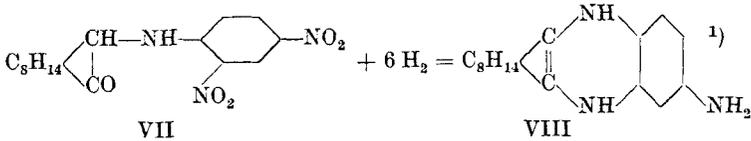
Man sieht also, dass die Reaktion des Campherchinons mit Methylamin eine Ausnahme bildet. Es frägt sich nun, ob bei den in der letzten Zeit sehr häufig ausgeführten Kondensationen von Campherchinon mit aromatischen Basen¹⁾ auch Derivate des Epicamphers entstanden sind; darüber ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden, offenbar wurde stets angenommen, es bilden sich bei diesen Synthesen Derivate des normalen (Japan-) Camphers. Zur Beantwortung dieser Frage wurden von uns einige Versuche ausgeführt, die aber vorläufig noch nicht zum Ziele führten.

Campherchinon wurde mit Acetyl-p-phenylendiamin kondensiert zum p-Acetyl-phenyl-iminocampher, Formel V. Dieser wurde reduziert, zum entsprechenden Acetyl-phenyl-aminocampher, Formel VI. Bei der Einwirkung von p-Bromnitrobenzol auf α -Aminocampher und nachfolgender Reduktion hätte ein Amin entstehen sollen, das entweder mit jenem Amin resp. seinem Verseifungsprodukte identisch gewesen wäre, wenn ein echtes Campherderivat vorgelegen hätte, oder aber es wäre ein Epicampherderivat entstanden. Die Arbeit konnte nicht durchgeführt werden, da eine Reaktion zwischen p-Bromnitrobenzol und Aminocampher nicht eintrat.

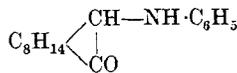
Des weiteren wurde α -Aminocampher mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in Reaktion gebracht und das Dinitroderivat, Formel VII, reduziert; dabei entstand aber nicht das gesuchte Diamin, sondern ein Körper, der vermutlich ein p-Diazin ist, Formel VIII, indem sich eine NH_2 -Gruppe mit einer CO-Gruppe des Camphers unter Wasseraustritt kondensierte. Unsere Absicht war, aus dem Diamin über die Diazoverbindung die NH_2 -Gruppen zu entfernen und festzustellen, ob die



¹⁾ C. 1930, II, 832 und frühere; C. 1931, I, 76; II, 2726; 1932, I, 2330; 1934, I, 3741; Soc. 95, 950 (1909).



so gewonnene Substanz identisch oder verschieden sei mit einem von Forster und Thornley²⁾ aus Campherchinon und Anilin und nachfolgender Reduktion dargestellten α -Phenyl-aminocampher.



Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung des Monomethyl-aminocamphers.

p-Toluol-sulfo-amino-campher.

Formel I.

Zu einer Lösung von 92 g Kaliumhydroxyd in 500 cm³ Wasser fügt man 18 g frisch destillierten Aminocampher und versetzt unter kräftigem Schütteln im Verlaufe von 4 Stunden mit 2 Mol. *p*-Toluol-sulfochlorid. Die Mischung erwärmt sich auf 35° und man erhält eine klare gelbe Lösung³⁾. Dann wird mit Eis gut gekühlt und mit Salzsäure sauer gemacht; hierbei fällt eine amorphe, gelbe, schleimige Masse aus. Sie wird in Benzol aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl. Es wird mit wenig verdünnter Kalilauge angerieben, wobei es sich erwärmt und fest wird. Dieses Kaliumsalz wird in Methylalkohol gelöst und wieder mit verdünnter Salzsäure versetzt, jetzt fällt die freie Sulfonamidverbindung als weisses mikrokristallines Pulver aus; sie löst sich in Alkohol. Aceton und Benzin, schwer in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 107°. Aus konzentrierten Lösungen fällt die Base beim Abkühlen häufig ölig aus, sie erstarrt aber nach kurzer Zeit.

0,2048 g Subst. gaben 0,1494 g BaSO₄
 C₁₇H₂₃O₃NS Ber. S 9,98; Gef. S 10,02%

β -Naphthalin-sulfo-amino-campher.

2 Mol β -Naphthalin-sulfosäure-chlorid werden in Äther gelöst, dazu gibt man eine Mischung von 1 Mol Aminocampher und der

¹⁾ Formel nicht sicher.

²⁾ Soc. 95, 949 (1909).

³⁾ Meyer bemerkt in seiner „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ (5. Aufl., S. 515): Eine Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode basiert auf dem Umstand, dass die Benzol-sulfonamide der primären fetten, sowie der hydrierten cyclischen Basen etwa von C₇ an in überschüssiger Lauge unlösliche, aber durch Wasser zerlegbare Alkalisalze bilden . . . und so leicht sekundäre Basen vortäuschen. Dies würde in unserm Falle nicht zutreffen.

berechneten Menge n. Natronlauge. Beim Schütteln erwärmt sich die Mischung so stark, dass gekühlt werden muss. Im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde noch dreimal je 1 Mol n. Natronlauge zugefügt. Die wässrige Flüssigkeit wird von der ätherischen Schicht abgetrennt, filtriert und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Dabei fällt ein amorpher, teigiger, weisser Klumpen aus; man nimmt ihn in Äther auf, trocknet die Lösung und verjagt den Äther, dann bleibt ein dicker Sirup zurück, der beim Reiben allmählich erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus 25-proz. Alkohol erhielten wir mikroskopisch kleine Blättchen vom Smp. 127° .

0,1734 g Subst. gaben $5,85\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (10° , 742 mm)

0,1464 g Subst. gaben 0,0986 g BaSO_4

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$ Ber. N 3,92 S 8,97%

Gef. „ 3,92 „ 9,25%

Methylierung des p-Toluol-sulfo-amino-camphers.

5 g p-Toluol-sulf-amino-campher wurden in 50 cm^3 n. Natronlauge gelöst, das Natriumsalz fällt in der Kälte bald aus, es wurde abfiltriert und dann in einer Druckflasche mit wenig Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid (4 g) versetzt. Nun wurde während 2 Stunden auf $65\text{--}70^{\circ}$ erwärmt, wobei sich ein gelbes Öl ausschied. Dann wurden noch einmal 3 g Methyljodid hinzugegeben und, nachdem noch 1 Stunde bei derselben Temperatur erwärmt worden war, wurde unter Zusatz von Wasser der Methylalkohol verdampft, das ausgeschiedene Öl nach dem Erkalten in Äther aufgenommen und der Äther nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat abdestilliert. Zurück blieb ein gelbes Öl, unlöslich in Alkalien und in Säuren, es erstarrte in der Kälte zu strahligen Nadeln, der Körper, *p-Toluolsulfo-methyl-aminocampher*, Formel II, liess sich aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser gut umkrystallisieren; Smp. 89° .

0,2463 g Subst. gaben $9,16\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (14° , 733 mm)

0,1516 g Subst. gaben 0,1071 g BaSO_4

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{NS}$ Ber. N 4,18 S 9,56%

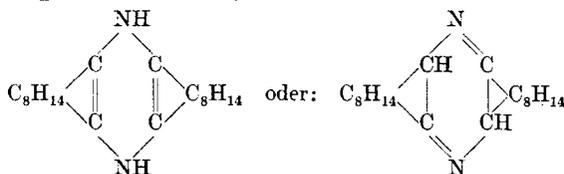
Gef. „ 4,19 „ 9,70%

Die Versuche, den p-Toluol-sulfo-methyl-aminocampher in Methylaminocampher und Toluol-sulfosäure zu spalten, verliefen alle erfolglos. Es wurde sowohl mit 80-proz. Schwefelsäure im Ölbad auf 140° erhitzt, als auch mit einer Mischung von Eisessig und konz. Schwefelsäure, allein aus dem alkalisch gemachten und mit Wasserdampf destillierten Reaktionsprodukte konnte nur etwas Campherchinon gewonnen werden, zurück blieben schwarze Schmierer. Dasselbe Resultat ergab ein Versuch, bei welchem das Methylderivat mit konz. Salzsäure im Rohr während 5 Stunden auf $150\text{--}160^{\circ}$ erhitzt wurde.

Es wurde nun noch versucht, die Methylierung des Amino-camphers mit Diazomethan durchzuführen. Zu einer Lösung von

5 g Aminocampher in absolutem Äther fügten wir eine ätherische Lösung von Diazomethan, die aus 10 cm³ Nitroso-methylurethan dargestellt worden war; es konnte nur eine ganz unbedeutende Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser versetzt und verdünnte Salzsäure zugefügt. Der salzsaure Teil wurde abgetrennt und zur Bildung eines Nitrosamins mit Natriumnitrit versetzt; neben viel, etwas verschmiertem, Diazocampher bildete sich ein goldgelbes Öl von angenehmem Geruch; da es aber die *Liebermann'sche* Reaktion nicht gab, während Nitroso-methylamino-campher diese sehr deutlich gibt, konnte der gesuchte Körper nicht vorliegen.

Rupe, Buxtorf und *Flatt*¹⁾ hatten bereits die Wirkung von Formaldehyd auf Aminocampher-chlorhydrat studiert; dabei entstand bis zu 87% Campherchinon und an basischen Produkten Tetramethyl-äthylendiamin. Wir wiederholten den Versuch mit freiem Aminocampher. 8,5 g der Base und 7 g Trioxymethylen wurden im Einschlussrohr während 4 Stunden auf 130° erwärmt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, sein braungefärbter, halbfester Inhalt wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert, dabei gingen 5,6 g Campherchinon über (Smp. 198°). Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und wiederum mit Wasserdampf destilliert, das Destillat in Salzsäure aufgefangen; 0,4 g Tetramethyl-äthylendiamin konnten als Pikrat isoliert werden. Der alkalische Kolbenrückstand wurde mit Äther ausgezogen; auf diese Weise konnte ein Öl erhalten werden, das bald in der Kälte erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigte die Verbindung den Smp. 116°. Analyse und Schmelzpunkt sprechen für Dihydro-dicamphenpyrazin (Anhydro-bis-aminocampher), eine Substanz, die leicht aus Aminocampher entsteht²⁾:



Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dieser Base erlitt keine Depression. Ausbeute 1,5 g.

0,1645 g Subst. gaben 0,4859 g CO₂ und 0,1498 g H₂O

0,2219 g Subst. gaben 17,96 cm³ N₂ (12°, 751 mm)

C₂₀H₃₀N₂ Ber. C 80,54 H 10,06 N 9,39%
 Gef. „ 80,66 „ 10,20 „ 9,45%

II. Darstellung von Monomethyl-amino-epicampher aus Campherchinon.

5 g über Phosphorperoxyd gut getrocknetes Campherchinon wurden mit 2 g reinem Monomethylamin und ein wenig absolutem

¹⁾ *Helv.* 13, 1026 (1930).

²⁾ *Duden*, A. 307, 207 (1899).

Methylalkohol im Einschmelzrohr während 8 Stunden im Schüttel-schiessofen auf 120—130° erwärmt. Ein zweiter Versuch wurde so durchgeführt, dass 5 g des Chinones mit 12 g einer 33-proz. alkoholischen Monomethylamin-Lösung und 2 g wasserfreiem Natriumacetat ebenso erwärmt wurden. Der Inhalt der beiden Röhren wurde vereinigt, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, doch konnten nur geringe Mengen Chinon zurückgewonnen werden. Die saure Lösung wurde alkalisch gemacht und ebenfalls mit Äther ausgezogen. Auf diese Weise konnten 9,4 g eines gelbbraunen Öles erhalten werden, welches beim Destillieren unter 13 mm Druck bei 126—130° überdestillierte. Ausbeute: 7,9 g hellgelb gefärbtes Öl. Von dieser Base, dem Methyl-imino-epicampher, Formel III, liess sich ein Perchlorat darstellen; sie wurde in ganz wenig Alkohol aufgenommen und mit 60-proz. Perchlorsäure verrieben, nach einiger Zeit begann dann die Krystallisation. Das rohe Perchlorat wurde auf Ton abgepresst und aus wenig Wasser umkrystallisiert, es bildet bis 1 cm lange derbe Prismen vom Smp. 264°.

0,3632 g Subst. gaben 16,12 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

0,2545 g Subst. gaben 11,22 cm³ N₂ (13°, 740 mm)

C₁₁H₁₈O₉NCl Ber. N 5,01; Gef. N 5,04; 5,04%

Reduktion des Methyl-imino-epicamphers. Die Reduktion wurde zuerst mit Zinkstaub und Eisessig versucht, aber ohne Erfolg, deswegen wurde katalytisch mit Nickelkatalysator hydriert. Dazu wurden 14,7 g Methylimino-epicampher, gelöst in 60-proz. Alkohol, mit 30 g Nickelkatalysator versetzt und bei 60° hydriert. In 16 Stunden wurden 1,63 Liter Wasserstoff aufgenommen; die Hydrierung wurde dann unterbrochen, man gab 20 g frischen Katalysator dazu, nach 10-stündiger weiterer Hydrierung wurden noch 660 cm³ Wasserstoff aufgenommen, im ganzen also 2,29 Liter; berechnet waren 1,97 Liter.

Nun wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in verdünnter Überschlorsäure aufgefangen, die Lösung wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Auf solche Weise konnten schöne, bis 2 cm lange, dünne Prismen eines Perchlorates erhalten werden; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser besaßen sie den Schmelzpunkt von 254—255°.

8,154 mg Subst. gaben 0,345 cm³ N₂ (17,5°, 749 mm)

C₁₁H₂₀O₅NCl Ber. N 4,97; Gef. N 4,90%

Wie nachher gezeigt werden wird, ist dieses Perchlorat vollkommen identisch mit dem Perchlorat eines Monomethyl-epicamphers, der direkt aus Epicampher selbst dargestellt wurde (vgl. S. 1216).

Monomethyl-amino-epicampher aus Epicampher.

Camphocarbonsäure. Die Säure wurde nach der von *Rupe* und *Iselin*¹⁾ und *Rupe* und *Kopp*²⁾ abgeänderten *Brühl'schen* Methode³⁾ dargestellt unter Verwendung von Natriumamid. 150 g Campher lieferten 150—160 g Camphocarbonsäure.

Borneolcarbonsäure. Diese Säure wurde nach dem von *Rupe* und *Brin*⁴⁾ und *Rupe* und *Kopp*⁵⁾ abgeänderten *Bredt'schen* Verfahren⁶⁾ dargestellt.

Darstellung der Bornylencarbonsäure-methylester. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von *Rupe*, *Bürki* und *Werdenberg*⁷⁾ wurde mitgeteilt, dass man bei der Verseifung des Anhydrides der acetylierten Borneolcarbonsäure mit methylalkoholischem Kali die Methylester der Bornylencarbonsäuren erhält. Doch fehlte dort noch die Analyse und die Bestimmung der spez. Drehung der auf diese Weise dargestellten Ester; dies sei hier nachgeholt.

0,1850 g Subst.	gaben 0,5024 g CO ₂	und 0,1561 g H ₂ O
4,615 mg Subst.	gaben 12,590 mg CO ₂	und 3,915 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Ber. C 74,17	H 9,35%
	Gef. „ 74,07; 74,40	„ 9,44; 9,49%

Die Ester zeigen den Siedepunkt von 102° unter 11 mm Druck.

Polarisation des d-Esters:

0,5 dm-Rohr: $\alpha_D = 62,6^\circ$; α_D im 10 cm-Rohr = 125,2°

Der (d)Bornylencarbonsäure-methylester wurde dargestellt, indem 12 g der Säure, gelöst in 60 cm³ absolutem Methylalkohol, mit 2 cm³ konz. Schwefelsäure während 10 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Dampfbade gekocht wurden. Darauf wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit 150 cm³ Wasser versetzt und mit Soda neutralisiert. Das ausgeschiedene Öl extrahierte man mit Äther usw. Es konnte auf solche Weise ein farbloses Öl gewonnen werden, das unter 11 mm Druck bei 102° kochte, Ausbeute 11 g.

Polarisation:

0,5 dm-Rohr: $\alpha_D = 62,65^\circ$; α_D im 1,0 dm-Rohr = 125,3°

Die Darstellung des Epicamphers über Bornylencarbonsäurehydrazid führten wir nach der Vorschrift von *Bredt* und *Perkin*⁸⁾ durch; ebenso die des Isonitroso-epicamphers und auch die des Amino-epicamphers. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass Epicampher bedeutend träger reagiert als der normale Japancampher. So steigt z. B. die Temperatur bei der Reduktion des Isonitroso-epicamphers nur auf 47—50°, während sie beim isomeren, gewöhn-

¹⁾ Diss. Basel 1922, S. 30.

²⁾ A. **440**, 215 (1924).

³⁾ B. **36**, 1305 (1903).

⁴⁾ Helv. **7**, 546 (1924).

⁵⁾ l. c. 227.

⁶⁾ A. **348**, 199 (1906); A. **366**, 1 (1909).

⁷⁾ Helv. **17**, 279 (1934).

⁸⁾ J. pr. [2] **89**, 228 (1914).

lichen Isonitroso-campher auf 90—100° steigt. Den Siedepunkt des Amino-epicamphers fanden wir bei 158° unter 12 mm Druck; während der gewöhnliche (d)-Japancampher in Benzollösung mit konz. Ferrocyanwasserstoffsäure einen dichten weissen Niederschlag bildet, scheint Epicampher in demselben Lösungsmittel keine schwerlösliche Additionsverbindung zu erzeugen.

Darstellung des Monomethyl-amino-epicamphers. 22 g Amino-epicampher löste man in 22 g Äther und liess unter Wasserkühlung allmählich 19 g Methyljodid hinzutropfen; bald beginnt die Ausscheidung des jodwasserstoffsäuren Salzes. Nach 5 Stunden fügte man 15 cm³ n. Natronlauge dazu, liess 24 Stunden stehen und extrahierte sodann gründlich mit Äther. Aus dem Äther isolierte man das Gemisch der Basen mit der gerade nötigen Menge Salzsäure und versetzte dann die salzsaure Lösung unter guter Kühlung mit Natriumnitrit, um das Nitrosamin der sekundären Base zu erhalten. Es schied sich eine dunkle, halb feste Masse aus, die aus Diazo-epicampher und dem Nitrosamin der sekundären Base bestand. Durch Extraktion mit Äther wurde ein braunes, dunkles Öl erhalten, welches ohne weitere Reinigung mit etwa der dreifachen Menge 20-proz. Salzsäure solange gekocht wurde, als noch nitrose Dämpfe weggingen. Nach dem Filtrieren wurde alkalisch gemacht und sorgfältig mit Äther extrahiert und der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach diesem Verfahren wurde schliesslich das gesuchte Monomethylderivat erhalten, es destillierte unter 9 mm Druck bei 103—103,5°. Hellgelbes Öl von stark basischem Geruch, löslich in viel Wasser, es erstarrt bei +18°, Ausbeute 4,7 g.

Polarisation:

0,2 dm-Rohr: $d_4^{20} = 0,9935$; $\alpha_D = 2,78^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +13,99^{(1)}$

4,187 mg Subst. gaben 0,289 cm³ N₂ (18,5°, 732 mm)
 $C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 7,73; Gef. N 7,80%

Perchlorat. Die Base wurde mit etwas Wasser verdünnt und hierauf mit 20-proz. Perchlorsäure verrührt; sofort fiel ein dicker, weisser Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wurde er aus heissem Wasser umkrystallisiert; das Perchlorat bildet prächtige, weisse, bis 4 cm lange Nadeln vom Smp. 255°²⁾.

0,2105 g Subst. gaben 0,3614 g CO₂ und 0,1357 g H₂O

0,1749 g Subst. gaben 7,88 cm³ N₂ (15°, 746 mm)

0,1711 g Subst. gaben 0,0879 g AgCl

$C_{11}H_{20}O_5NCl$ Ber. C 46,90 H 7,15 N 4,98 Cl 12,59%
 Gef. „ 46,82 „ 7,21 „ 5,15 „ 12,70%

¹⁾ Amino-epicampher hat $[\alpha]_D +15,0^\circ$ (Bredt und Perkin, l. c. 243)

²⁾ Aus 600 g Campher wurden 305 g Bornylencarbonsäure erhalten, daraus 270 g Bornylencarbonsäure-hydrazid, daraus 120 g Epicampher, dann 50,5 g Isonitroso-epicampher, der lieferte 22 g Amino-epicampher und dieser schliesslich 4,7 g Methyl-amino-epicampher.

Dieses Perchlorat erwies sich als vollkommen identisch mit dem früher dargestellten Perchlorat, das aus einem Methyl-amino-epi-campher gewonnen worden war, der vom Campherchinon ausgehend dargestellt wurde; der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Salze zeigte keine Depression.

Im folgenden geben wir eine kleine Tabelle, in welcher die physikalischen Eigenschaften des Methyl-amino-epicamphers I und des gewöhnlichen Methyl-aminocamphers II zum Vergleiche zusammengestellt sind. Wir haben noch die spez. Drehung von reinem Methyl-aminocampher aus Japancampher bestimmt.

Polarisation von α -Methyl-aminocampher:

$$0,2 \text{ dm-Rohr: } d_4^{20} = 0,9848; \quad \alpha_D = 6,50^{\circ}; \quad [\alpha]_D^{20} = 33,99^{\circ}$$

	I	II
d_4^{20}	0,9935	0,9849
Sdp.	103,5° bei 10 mm	102° bei 9 mm
Smp.	18°	14,5°
α_D im 0,2 dm-Rohr	2,78°	6,50°
$[\alpha]_D^{20}$	13,99°	33,99°
Smp. des Perchlorats	255°	179°

Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Basen, welche aus Campherchinon durch Kondensation mit primären aromatischen Basen entstehen.

Einwirkung von Acetyl-p-phenylendiamin auf Campherchinon. 5 g Campherchinon wurden mit 1 Mol Acetyl-p-phenylendiamin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt; als Lösungsmittel dienten 100 cm³ absoluter Alkohol. Nach 5-stündigem Kochen wurde in die 6-fache Menge Wasser gegossen, das aufgefallene gelbgrüne Pulver abgesogen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert; es bildeten sich dabei orangegefärbte Nadelchen, sie sintern bei 95° und schmelzen bei 109°. Der Stickstoffgehalt dieser Verbindung, Formel V, wurde stets zu niedrig gefunden, sie dürfte wohl noch etwas Chinon enthalten. (Die gleiche Erscheinung bei *Forster* und *Thornley*¹⁾).

Reduktion des p - Acetyl - amino - phenyl - imino - camphers. 5 g des Imino-derivates wurden in 100 cm³ Äther suspendiert, mit 50 cm³ 15-proz. Natronlauge versetzt und mit 20 g

¹⁾ Soc. 95, 949 (1909).

Zinkstaub geschüttelt. Nach einer halben Stunde schied sich ein weisser Niederschlag aus, darauf gab man noch 50 cm³ Alkohol dazu und schüttelte weiter. Nach 2 Stunden konnte die Ätherschicht abgetrennt werden; sie wurde der langsamen Verdunstung überlassen, wobei kleine rhombische Krystalle sich ausschieden vom Smp. 166°. Der Körper, p-Acetyl-phenyl-aminocampher, Formel VI, ist in Äther schwer löslich.

4,915 mg Subst. gaben 13,005 mg CO₂ und 3,655 mg H₂O
 6,064 mg Subst. gaben 0,493 cm³ N₂ (16,5°, 741 mm)
 5,826 mg Subst. gaben 0,481 cm³ N₂ (16,5°, 736 mm)
 C₁₈H₂₄O₂N₂ Ber. C 71,95 H 8,05 N 9,33%
 Gef. „ 72,16 „ 8,32 „ 9,35; 9,43%

Einwirkung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol auf Aminocampher, Formel VII. Zu einer warmen Lösung von 33,6 g Dinitro-chlorbenzol in 300 cm³ Alkohol fügte man 55,5 Aminocampher; die stark orangegefärbte Flüssigkeit erstarrte nach 15 Min. unter Bildung gelb-oranger Krystalle. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; dabei konnten zwei Körper abgetrennt werden, ein gelber, leichter löslicher, in feinen Nadeln krystallisierend, vom Smp. 177°, und ein schwer löslicher, der orange-rote derbe Prismen bildet, vom Smp. 173,5°. Die beiden Körper sind isomer; welcher Art diese Isomerie ist, konnte nicht entschieden werden. Wird eine alkoholische Lösung des orangefarbenen Körpers mit Natronlauge versetzt, so schlägt die Farbe in dunkelrot um, mit Salzsäure kehrt die Orangefärbung zurück. Der gelbe Körper gibt auf dieselbe Weise ein helleres Rot.

Analyse der gelben Nadeln:

4,472 mg Subst. gaben 9,475 mg CO₂ und 2,370 mg H₂O
 4,413 mg Subst. gaben 0,487 cm³ N₂ (16,5°, 740 mm)
 C₁₆H₁₈O₅N₃ Ber. C 57,61 H 5,74 N 12,64%
 Gef. „ 57,79 „ 5,93 „ 12,67%

Analyse der derben, orangen Prismen:

5,350 mg Subst. gaben 0,584 cm³ N₂ (17,5°, 742 mm)
 Gef. N 12,52%

Katalytische Reduktion des Dinitrokörpers. 20 g Subst. wurden in einer Mischung von 400 g Alkohol und 200 g Wasser suspendiert, mit 30 g Nickelkatalysator versetzt und hydriert. In 5 Stunden wurden 8100 cm³ Wasserstoff aufgenommen, berechnet für 6 H₂ = 8640 cm³. Nach beendeter Reduktion wurde die stark grün fluoreszierende Flüssigkeit vom Katalysator abgesaugt, das Filtrat eingeeengt und der dunkelgefärbte Rückstand in Salzsäure aufgenommen; beim Stehen krystallisierten rotbraune Nadelchen aus, leicht löslich in Alkohol und in Wasser. Die Base selbst, Formel VIII, fällt auf Zusatz von Alkalien in Form von gelben Nadeln aus.

Analyse des Chlorhydrates:

0,2141 g Subst. gaben 26,87 cm³ N₂ (11°, 744 mm)

0,1742 g Subst. gaben 0,0865 g AgCl (*Carius*)

C ₁₆ H ₂₂ N ₃ Cl	Ber. N 14,44	Cl 12,15%
	Gef. „ 14,55	„ 12,28%

Das diazotierte Chlorhydrat bildet mit β -Naphthol gekuppelt einen dunkelroten Farbstoff.

Campherchinon aus Dimethyl-aminocampher. *Duden* und *Pritzkow* stellten durch Methylieren von Aminocampher mit Methyljodid zuerst Dimethyl-aminocampher dar und entfernten das sekundäre Amin aus der sauren Lösung über das Nitrosamin. Wenn man nun eine solche saure Lösung auf dem Wasserbade einengt, so scheidet sich ein Öl aus. In der Kälte erstarrt es bald und lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren; man erhält gelbe Prismen vom Smp. 198°; der Körper ist Campherchinon. Wenn man reines salzsaures Salz des Dimethyl-aminocamphers mit Salzsäure und Natriumnitrit erwärmt, so bildet sich ebenfalls in ziemlich reichlicher Menge Campherchinon.

Basel im August 1934, Anstalt für Organische Chemie.

136. Elektrolysen mit Hexahydro-phtalsäure-monomethylester

von Fr. Fichter und Charles Simon¹⁾.

(25. VIII. 34.)

Bekanntlich geben die sauren Ester der Bernsteinsäurereihe recht glatt die *Kolbe'sche* elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese, die in diesem Fall zu Estern höherer zweibasischer Säuren führt, wie *Alex. Crum Brown* und *James Walker*²⁾ vor mehr als 40 Jahren entdeckt haben; diese synthetische Methode ist seither vielfach angewandt worden. Nachdem nun *Fr. Fichter* und *W. Siegrist*³⁾ an der Hexahydro-benzoessäure (Cyclo-hexan-carbonsäure) gefunden hatten, dass sie sich bei der Elektrolyse ganz analog verhält wie eine Fettsäure, wobei allerdings die synthetische Bildung des Di-cyclo-hexyls (nach *Kolbe*) zugunsten der Bildung des Alkohols Cyclo-hexanol und des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Cyclo-hexen (Reaktion nach *Hofer* und *Moest*) zurücktritt, lag es nahe, an einer hydrierten cyclischen zweibasischen Säure die Reaktion von *Brown* und *Walker* zu versuchen, und wir wählten zu diesem Zwecke den Hexahydro-o-phtalsäure-monomethylester (IV).

¹⁾ Auszug aus dem zweiten Teil der Diss. *Ch. Simon*, Basel 1934.

²⁾ A. 261, 107 (1891); 274, 41 (1893).

³⁾ Helv. 15, 698 (1932); Hexahydro-p-toluylsäure verhält sich bei der Elektrolyse ganz ähnlich, vgl. unsere frühere Veröffentlichung, Helv. 17, 717 (1934).