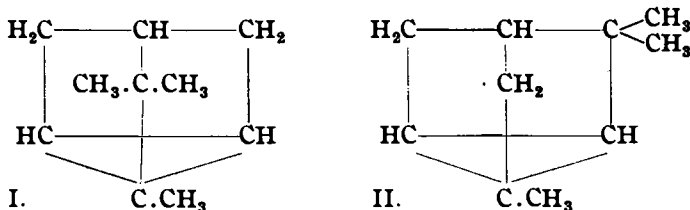


319. S. S. Nametkin und A. S. Zabrodina: Über das sek. 4-Methyl- α -nitro-camphen und das 4-Methyl- α -camphenon.

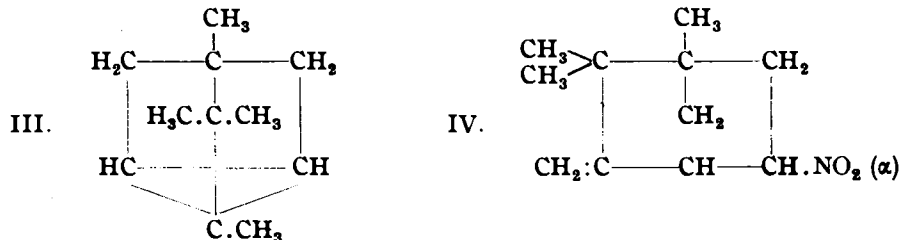
[Aus d. Chem. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts, Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juni 1936.)

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Tricyclen (I) in zugeschmolzenen Röhren (nach M. I. Konovaloff) erhielten wir als einziges neutrales Reaktionsprodukt α -Nitro-camphen und stellten ein wahrscheinliches Reaktions-Schema auf¹⁾. Wegen des großen Interesses, das diese Reaktion bei der Aufklärung des Mechanismus der Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe bietet, und gleichfalls zur Darstellung einer Reihe neuer Derivate des Camphens, untersuchten wir verschiedene andere tricyclische Kohlenwasserstoffe. Die Ergebnisse waren bei verschiedenen Substanzen nicht dieselben. Z. B. lieferte Cyclo-fenchen (II) bei der Nitrierung mit schwacher Salpetersäure nur Spuren der Nitro-Verbindung; in der Hauptsache wurde der ursprüngliche Kohlenwasserstoff weitgehend abgebaut.



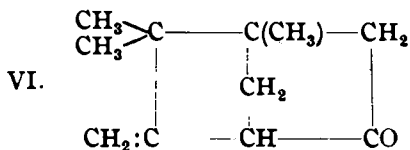
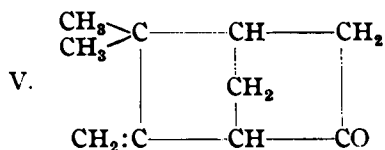
Die Ergebnisse bei der Anwendung der Konowaloffschen Reaktion auf das 4-Methyl-cyclen (III) dagegen entsprachen ganz denjenigen, die wir beim Übergang von Tricyclen in α -Nitro-camphen beschrieben haben: auch hier war eine sekundäre, ungesättigte Nitro-Verbindung, das 4-Methyl- α -nitro-camphen (IV), das einzige neutrale Reaktionsprodukt.



Wie wir schon im Falle des sek. α -Nitro-camphens gezeigt haben²⁾, kann diese Nitro-Verbindung als gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener, bis jetzt unbekannter Derivate des Camphens — unter anderen des ihm entsprechenden Ketons, des α -Camphenons (V) — dienen. Eine ähnliche Umwandlung erlaubte uns, vom unten beschriebenen 4-Methyl- α -Nitro-camphen (IV) zum nächsten Homologen des α -Camphenons, dem 4-Methyl- α -camphenon (VI), zu gelangen.

¹⁾ A. 441, 181 [1925].

²⁾ B. 59, 368 [1926].



Anfangs ließen wir beim Übergang von der sek. Nitro-Verbindung zum Keton, wie früher, Zinnchlorür auf die alkalische Lösung der Nitro-Verbindung einwirken; wir erhielten auch in diesem Falle eine äußerst kleine Ausbeute an Keton. Ferner versuchten wir ein anderes Verfahren, um die sek. Nitro-Verbindung in das Keton umzuwandeln, und zwar die Einwirkung von 1.5-proz. Permanganat auf die alkalische Lösung der Nitro-Verbindung bei Eiskühlung³⁾. Es war zu befürchten, daß die Reaktion dabei nicht nur an der Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom und Stickstoffatom der Isonitro-Verbindung ($>\text{C} = \text{NOOK}$) stattfinden würde, sondern auch an der semicyclischen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Camphen-Skeletts; diese Befürchtung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Wir fanden, daß der Übergang von 4-Methyl- α -nitro-camphen in 4-Methyl- α -camphenon mit Hilfe von Permanganat bei sorgfältiger Kühlung des Reaktionsgemisches mit Ausbeuten von 88% erfolgt. Offenbar ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom und Stickstoffatom in diesem Falle größer als diejenige der semicyclischen Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, so daß bei Anwendung von theoretischen Mengen Permanganat die Oxydation fast ausschließlich in der ersten gewünschten Richtung verläuft. Dieselbe Methode haben wir bei dem früher beschriebenen Übergang vom sek. α -Nitro-camphen zum α -Camphenon (V) mit ebenso günstigem Resultat angewandt. Damit ist das α -Camphenon verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, so daß dieses von uns erstmalig dargestellte, hochinteressante Derivat des Camphens eingehender untersucht werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit, das 4-Methyl-cyclen (III), wurde nach den Angaben von Meerwein für das Cyclen, durch Oxydation des Hydrazons des 4-Methyl-camphens mit frisch hergestelltem Quecksilberoxyd erhalten. In völliger Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten unseres Laboratoriums⁴⁾ erhielten wir das Methyl-cyclen in farblosen Krystallen vom Schmp. 112—113°.

4-Methyl- α -nitro-camphen (IV).

Die Nitrierung des 4-Methyl-cyclens wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure ($d: 1.075$), wie wir beim Cyclen beschrieben haben, durchgeführt. Nach Abdestillieren des unangegriffenen Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf wurde das mit Wasserdampf schwerflüchtige Öl im Vakuum destilliert. Bei 16 mm siedete es bei 127—129° und erstarrte in der Vorlage. Nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol wurden 14 g farblose Krystalle

³⁾ S. Nametkin u. E. Pozdnjakowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1414 [1913].

⁴⁾ S. S. Nametkin u. L. J. Brüßowa, B. **57**, 1258 [1924].

vom Schmp. 40—40.5° erhalten, die sich ihrer Zusammensetzung nach als Methyl-nitro-camphen erwiesen.

0.1343 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

C₁₁H₁₇O₂N. Ber. C 67.64, H 8.78. Gef. C 67.95, H 8.81.

Die Nitro-Verbindung löst sich glatt in alkohol. und wäßr. Lauge und gibt die für sek. Nitro-Verbindungen charakteristische Pseudonitrol-Reaktion. Das Pseudonitrol ist krystallinisch und schmilzt, nach Waschen mit Petroläther, bei 91—92° (unt. Zers.) zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit.

4-Methyl- α -camphenon (VI).

1) Zu einer Lösung von 5 g Zinn in rauchender Salzsäure gab man auf dem siedenden Wasserbade tropfenweise eine Lösung von 4.5 g Methyl-nitro-camphen in konz. wäßr. Lauge. Bei der nachfolgenden Wasserdampf-Destillation ging, zusammen mit dem Hauptprodukt, dem Keton, noch ein schweres Öl, offenbar die unverändert gebliebene Nitro-Verbindung, über. Nach der Überführung in das Semicarbazon wurde das Keton in Form eines krystallinischen Körpers vom Schmp. 125—127° erhalten. Die Ausbeute an Keton war gering.

2) Zur abgekühlten Lösung von 4 g Methyl-nitro-camphen in wäßr. Lauge wurde die theoretische Menge eisgekühlter 1.5-proz. Permanganat-Lösung in kleinen Portionen zugegeben. Die Entfärbung erfolgte momentan. Bei der Wasserdampf-Destillation des Reaktionsproduktes erstarrte das Keton im Kühler. Es wurden 3 g auf dem Tonteller abgepreßtes Keton erhalten, das nachher in das Semicarbazon übergeführt wurde. Das Semicarbazon des Methyl-camphenons bildet sich leicht; es ist schwer löslich in Alkohol. Nach Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum schmilzt es unt. Zers. bei 211—212°.

Die Regenerierung des Ketons erfolgte durch Behandlung des Semicarbazons mit wäßr. Oxalsäure-Lösung. Das mit Wasserdampf abdestillierte Keton wurde zuerst über Chlorcalcium, nachher über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet. Es stellt eine campherartige Masse vom Schmp. 129—130° dar.

0.1016 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.42, H 9.83. Gef. C 80.21, H 9.84.

Das Methyl-camphenon entfärbt Brom in Chloroform momentan. Das sich dabei bildende Additionsprodukt ist sehr labil und zerfällt unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Schütteln des Methyl-camphenons mit Permanganat-Lösung, besonders unter Kühlung, tritt langsam Entfärbung ein.