

Campherartig riechende Flüssigkeit.

Sdp.₁₅ 109.0—111.2°. — d_4^{20} : 1.0266. — n_D^{20} : 1.47697, n_D^{25} : 1.47945, n_D^{30} : 1.48533. — $M_o = 53.99$ (ber. 54.07), $M_D = 54.13$ (54.30), $M_B = 54.80$ (54.85).

0.2318 g Sbst.: 0.6230 g CO₂, 0.2154 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.30, H 10.40.

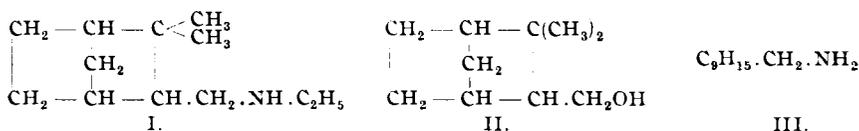
Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Durchführung der Arbeit ermöglichte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

300. P. Lipp und H. Bräucker: Synthese des Äthyl-isocamphyl-amins*).

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

(Eingegangen am 25. Juli 1938.)

Unter den Umsetzungsprodukten des Isocamphylamins mit salpetriger Säure war neben solchen, die einer Ringerweiterung des methyl-beschwerten Fünfringes im Isocamphan-System ihre Entstehung verdanken, die Nitrosoverbindung eines sekundärenamins nachgewiesen worden, das der eine von uns zusammen mit H. Dessauer und E. Wolf auf Grund des analytischen Abbaues als Äthyl-isocamphyl-amin (I) ansprach¹⁾. Um diese Auffassung durch die Synthese zu stützen, setzten wir damals Semmlers Camphenylalkohol (II) in sein Bromid um und führten dieses mit Äthylamin in ein sekundäres Amin über, dessen salzsaures Salz sich in seinen krystalloptischen Eigenschaften als identisch mit dem auf dem Wege der Diazotierung erhaltenen salzsauren Amin erwies. Eine eingehendere Mitteilung dieser Synthese, besonders auch der analytischen Unterlagen hatten wir uns vorbehalten.



Wir haben nun die früheren Angaben nachgearbeitet, aber bei der Elementaranalyse des zur Charakterisierung des synthetischen sekundärenamins bereiteten Phenylharnstoffs feststellen müssen, daß er nicht die verlangte Zusammensetzung C₁₉H₂₈ON₂ besitzt sondern zwei Wasserstoffe weniger. Sein Schmp. 119—119,5° lag fast genau so hoch als der von Dessauers Präparat (122—122,5°), die Mischprobe schmolz jedoch schon zwischen 96° und 108°. Die Synthese des Äthyl-isocamphyl-amins war also trotz krystalloptischer Übereinstimmung der beiden salzsauren Amine nicht gelungen.

Inzwischen sind wir beim Studium der Umsetzungen des Isocamphanols, wie heute Semmlers Camphenylalkohol nach Hückels Vorschlag

*) mit finanzieller Unterstützung durch die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule. Wir danken ihr aufrichtig für ihr wiederholtes Entgegenkommen.

¹⁾ A. 525, 271 [1936].

besser benannt wird²⁾, mehreren analogen Anomalien begegnet, deren weitere Verfolgung wir uns vorbehalten.

Schließlich haben wir unser Ziel, den Aufbau des Äthyl-isocamphyl-amins, durch einfaches Alkylieren von Isocamphylamin (III) mit Äthylbromid erreicht. Die sekundäre Natur des entstandenen Amins wurde durch die Überführung ins Nitrosamin bewiesen, seine Identität mit dem früher beschriebenen durch den entsprechenden Phenylharnstoff, der in Mischung mit einem Vergleichspräparat dessen Schmelzpunkt nicht erniedrigte.

Beschreibung der Versuche.

Das benötigte ω -Amino-isocamphan stellten wir nach der früher gegebenen Vorschrift³⁾, von optisch inaktivem Camphen ausgehend, her; Sdp.₉ 88—89,5°. Äthylierung: Zu 10 g salzsaurem Isocamphylamin, in 125 ccm Alkohol aufgeschlämmt, gaben wir 6,3 g KOH in wenig Wasser gelöst und 6,3 g Äthylbromid und erhitzen die nun klare Lösung 8 Stdn. zum Sieden. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol vertrieben, alkalisiert und das rohe Amin mit Dampf abgeblasen. In der üblichen Weise isoliert, ging die Hauptmenge zwischen 90 und 95° unter 9 mm über. Den Vorlauf haben wir in der gleichen Weise ein zweites Mal äthyliert; Gesamtausbeute an roher sekundärer Base 6,7 g.

Nitrosamin: Zur Reinigung lösten wir 11 g davon in 300 ccm Salzsäure (1:30) und nitrosierten bei 40° mit 12 g NaNO₂, nahmen in Äther auf, wuschen mit Sodalösung und verd. H₂SO₄, trockneten und fraktionierten; Sdp._{0,6} 122—124°; gelbes Öl, Ausb. 6.0 g.

Äthyl-isocamphylamin: Zur Spaltung wurden 6.0 g Nitrosamin mit 24 ccm rauchender Salzsäure langsam auf siedendem Wasserbad erhitzt, wobei sich nitrose Gase entwickelten. Das Ganze erstarrte schließlich zu einem gelblich-weißen Krystallbrei. Wir bliesen zunächst die saure Lösung mit Dampf ab, dann die stark alkalisierte und nahmen das reine sekundäre Amin in Äther auf; Sdp.₉ 96—97°; Ausb. 3.5 g.

Salzsaures Salz: Rechteckige Tafeln aus Wasser; auch krystall-optisch identisch mit dem von Lipp, Dessauer und Wolf beschriebenen Präparat⁴⁾.

Platin-Doppelsalz: aus heißem Wasser strohgelbe Nadeln, im Vak. bei 56° (Acetondampf) getrocknet:

0.1000, 0.1266 g Sbst.: 0.0253, 0.0321 g Pt.

(C₁₂H₂₄NCl)₂PtCl₄ (772.38). Ber. Pt 25.28. Gef. Pt 25.30, 25.36.

Phenylharnstoff: Aus äquimolekularen Mengen sekundären Amins und Phenyl-isocyanat in absol. Äther; aus verd. Methanol umkrystallisiert, bildet der Harnstoff platte Nadelchen vom Schmp. 120.5—121°, die in Mischung mit dem entsprechenden Präparat früherer Herstellung⁴⁾ keine Schmp.-Depression zeigten.

2.946, 3.110 mg Sbst.: 0.238, 0.247 ccm N (21°, 765 mm, 20.5°, 765 mm).

C₁₈H₂₈ON₂ (300.24). Ber. N 9.34. Gef. N 9.44, 9.30.

²⁾ W. Hückel u. K. Hartmann, B. 70, 959 [1937].

³⁾ A. 525, 279 [1936].

⁴⁾ l. c., S. 287 u. 288.