

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

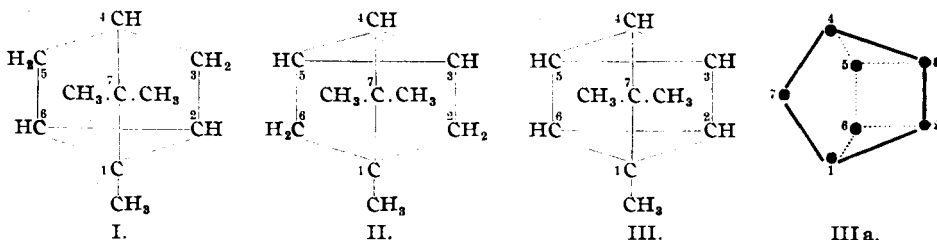
74. Jahrg. Nr. 1. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1—170 — 8. Januar.

1. Maria Lipp, geb. Bredt-Savelsberg: Versuch zur Darstellung eines tetracyclischen Kohlenwasserstoffs der Camphanreihe*).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen**)].

(Eingegangen am 19. November 1940.)

Man kennt zwei Kohlenwasserstoffe, die sich vom Camphan durch Einbau eines Dreiringes ableiten: das Tricyclen I mit dem Dreiring in 1.2.6-Stellung und das Epicyclen oder β -Pericyclocamphan II mit dem Dreiring in 3.4.5-Stellung.



Beide Kohlenwasserstoffe sind verhältnismäßig leicht zugänglich: Tricyclen bildet sich aus 2.6-Dibrom-camphan¹⁾ durch Behandlung mit Zinkstaub und Alkohol und aus Campherhydrazon bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd und Zersetzung des zuerst gebildeten Diazocamphans²⁾; das Cyclocamphan entsteht aus dem Cyclocamphanon-(2)-hydrazon³⁾ mit Natrium-methylat nach Kishner-Wolff. Sowohl I wie II sind feste, außerordentlich flüchtige, beständige Verbindungen. Es ist nun von großem theoretischen Interesse, einen Kohlenwasserstoff herzustellen, der die Formeln des Tricyclens und des Cyclocamphans in sich vereinigt, also tetracyclisch gebaut ist: III. Den räumlichen Aufbau eines solchen „Tetracyclens“ gibt IIIa. Die Gestalt des Moleküls nähert sich der Kugelform, von der besondere physikalische und chemische Eigenschaften zu erwarten sind⁴⁾.

*) Da zunächst keine Aussicht auf Fortführung der Arbeit besteht, soll über die bisherigen Ergebnisse kurz berichtet werden.

***) Ausgeführt mit Mitteln, welche die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

1) Wagner u. Godlewski, C. **1897** I, 1055; s. a. Aschan, B. **61**, 42 [1928].

2) Meerwein u. van Emster, B. **53**, 1816 [1920].

3) Bredt u. Holz, Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 133 [1917]; bzgl. der Benennung vergl. die folgende Abhandlung.

4) Vergl. Pirsch, B. **70**, 12 [1937].

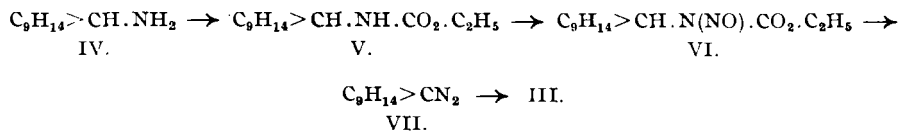
Die ersten Versuche, einen solchen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, sind schon von Holz⁵⁾ unternommen worden, haben aber nicht zum Ziel geführt. 1935 versuchte Herr Dr.-Ing. Sandkuhl im hiesigen Laboratorium, das Hydrazon des Cyclocamphanons-(2) mit gelbem HgO zu oxydieren, um über ein 2-Diazo-cyclocamphan zum „Tetracyclen“ zu gelangen. Es wurden zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen unternommen, aber stets war das Reaktionsprodukt in der Hauptsache Cyclocamphanon-(2); außerdem entstand das Azin des Cyclocamphanons⁶⁾.

Brjussowa⁷⁾ hat in der gleichen Weise gearbeitet und ebenfalls Cyclocamphanon-(2) zurückerhalten. Bei der Oxydation des Cyclocamphanon-(2)-hydrazons im CO₂-Strom unter Verwendung von alkoholischer Jodlösung hat sie einen Körper der Zusammensetzung C₁₀H₁₄J₂ erhalten. Bei der Oxydation des Campherchinondihydrazons mit HgO wird, wie ihre Untersuchung ergibt, nur — und zwar in guter Ausbeute — das Tricyclen I gebildet.

Schon vor Bekanntwerden der Arbeit von Brjussowa habe ich mit Herrn Proth⁸⁾ versucht, unter besonders milden Bedingungen das 2-Diazo-cyclocamphan (Formel II mit N₂ statt H₂ in 2-Stellung) herzustellen und zu zersetzen. Ausgehend vom Oxim des Cyclocamphanons-(2)⁹⁾ von Bredt und Holz haben wir durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol⁹⁾ das Amin IV gewonnen und als Phenylharnstoff charakterisiert.

Analog der Bildung von Bornylamin und von Neobornylamin bei der Reduktion des Campheroxims¹⁰⁾ sollten sich aus Cyclocamphanon-(2)-oxim zwei stereoisomere Amine bilden. Wir haben nicht versucht, das erhaltene Cyclocamphanylamin-(2) in die beiden Stereoisomeren zu zerlegen¹¹⁾, da es in seinen Derivaten einen einheitlichen Eindruck machte. Es ist durchaus möglich, daß der Dreiring in 3.4.5-Stellung bei der Reduktion auf die H-Addition dirigierend wirkt, so daß eines der beiden Diastereomeren in so überwiegender Menge gebildet wird, daß es bisher nur allein gefaßt worden ist.

Das freie Cyclocamphanylamin-(2) (IV) wird nach dem Verfahren von Heubaum und Noyes¹²⁾ durch Umsetzen mit überschüssigem Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Alkali in das Äthylurethan V verwandelt. Dieses läßt sich mit N₂O₃ in das Nitrosourethan VI überführen, aus dem mit Natriummethylat der Diazokörper VII gebildet werden sollte. Durch Zersetzung von VII könnte dann „Tetracyclen“ III entstehen. Folgende Formelreihe gibt diesen Reaktionsverlauf wieder:



⁵⁾ Unveröffentlicht.

⁶⁾ C₁₀H₁₄:N—N:C₁₀H₁₄; tafelige Krystalle aus Methanol-Wasser; Schmp. 193°. 4.899, 5.061 mg Sbst.: 4.090, 4.300 mg H₂O, 14.520, 15.025 mg CO₂. — 2.949, 2.964 mg Sbst.: 0.263, 0.262 ccm N (22.5°, 745 mm).

C₂₀H₂₈N₂ (296.24). Ber. C 81.01, H 9.53, N 9.46.
Gef. „, 80.83, 80.97, „, 9.34, 9.51, „, 10.10, 10.01.

⁷⁾ C. 1936 II, 2385.

⁸⁾ Diplomarbeit Aachen 1936.

⁹⁾ Vergl. Reduktion des Campheroxims, Forster, Journ. chem. Soc. London **73**, 386. [1898].

¹⁰⁾ C. 1900 II, 967; 1910 I, 535; vergl. C. 1937 I, 3344.

¹¹⁾ Die Darstellung der beiden Cyclocamphanylamine soll auf anderem Wege geschehen.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5070 [1930].

Da diese Reaktionsfolge von V ab bei Temperaturen um -20° abläuft, sind Umlagerungen nicht wahrscheinlich. Dennoch ist ein „Tetracyclen“ bis jetzt nicht erhalten worden: das Cyclocamphan-system weicht der Bildung eines zweiten Dreiringes aus.

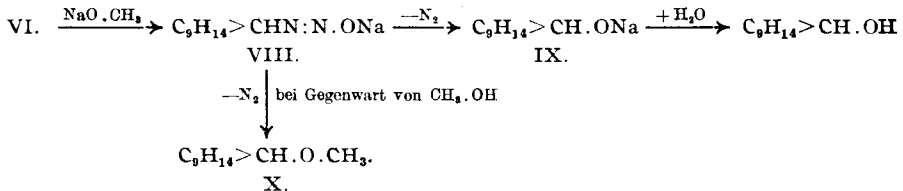
Das aus der Zersetzung von VII hervorgehende Reaktionsgemisch enthält vielmehr:

1) Als Hauptprodukt einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der sich zum Cyclocamphanon-(2) von Bredt und Holz oxydieren läßt und ein Gemisch von Cyclocamphanol-(2) und Iso-cyclocamphanol-(2)¹³⁾ darstellt.

2) In geringer Menge einen Methyläther $C_{11}H_{18}O$, offenbar den Methyläther von 1). Er ist nicht ganz analysenrein gewonnen worden; seine Bildung bleibt aus bei Anwendung von methylalkoholfreiem Natriummethylat.

3) Urethan V, das sich der Umsetzung entzogen oder sich vielleicht zurückgebildet hat, aber wiederum den gleichen Reaktionen unterworfen worden ist, so daß wir schließlich alles Urethan in $C_{10}H_{16}O$ (bzw. wenig $C_{11}H_{18}O$) verwandelt haben.

Die Bildung des Alkoholgemisches $C_{10}H_{16}O$ legt die Vermutung nahe, daß die Zersetzung des Nitrosourethans VI mit $NaO \cdot CH_3$ nicht zum Diazokörper VII führt, sondern vielleicht ein Diazotat VIII ergibt. Dieses Diazotat VIII könnte N_2 verlieren und dabei in das Na-Salz des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ IX bzw. in Gegenwart von Methanol in den entsprechenden Methyläther X übergehen. Es würde sich also die Entstehung von Cyclocamphanol-(2)-Gemisch und Methyläther des Cyclocamphanol-(2)-Gemisches in folgender Weise abspielen können:



Es scheint demnach das Camphan-system durch den Einbau des ersten Dreiringes eine solche Starrheit erlangt zu haben, daß es unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht vermag, noch einen zweiten Dreiring aufzunehmen.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit N. Proth.)

1) Cyclocamphan-ylamin-(2), IV.

Ausgangsmaterial für das Cyclocamphanon-(2) nach Bredt und Holz³⁾ ist das Campherchinon, das wir nicht über den Isonitrosocampher, sondern in einer Operation aus Campher durch Oxydation mit SeO_2 in Acetanhydridlösung hergestellt haben¹⁴⁾. Die Umwandlung des Campherchinons in Campherchinon-monohydrazon und in 3-Diazocampher haben wir nach Bredt und Holz durchgeführt, ebenso die Zersetzung des Diazocampfers zu Cyclocamphanon-(2) und die Gewinnung des Cyclocamphanon-(2)-oxims.

¹³⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

¹⁴⁾ Evans, Ridgion u. Simonsen, C. 1934 I, 1976; vergl. auch J. Allard, Bull. Inst. Pin [2] 1934, 127. Das zur Reaktion verwandte Selen-dioxyd kann fast vollständig regeneriert werden.

Zur Gewinnung des Cyclocamphanylamins-(2) löst man 10 g gereinigtes Cyclocamphanon-(2)-oxim in 150 ccm frisch destilliertem Amylalkohol (Sdp. 128—130°) und gibt 10 g metallisches Natrium in kleinen Stücken hinzu. Die Reaktion beginnt augenblicklich und wird, sobald sie nachläßt, durch Erhitzen des Gemisches zum flotten Sieden des Amylalkohols zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen wird zuerst mit 60 ccm H₂O verdünnt, dann unter Eiskühlung und Schütteln tropfenweise mit 60 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach Verjagen des Amylalkohols mit Wasserdampf wird der Kolbenrückstand filtriert und alkalisch gemacht. Beim erneuten Durchleiten von Wasserdampf wird das Cyclocamphanylamin-(2) in eine mit 60 ccm konz. Salzsäure beschickte Vorlage getrieben. Durch vorsichtiges Verdampfen des Inhalts der Vorlage im Vak. (starkes Schäumen; Bad nicht über 45° erwärmen) gewinnt man ein nur durch geringe Mengen Chlorammonium verunreinigtes salzsaures Salz des Cyclocamphanylamins-(2). Ausb. 9 g aus 10 g Oxim. Ganz rein erhält man das salzsaure Amin durch Lösen des freien Amins in trockenem Äther und Einleiten von Chlorwasserstoff. Das freie Amin läßt sich im Vak. destillieren; Sdp.₁₂ 125—132°; es ist eine weiße Masse von wachsartiger Konsistenz, die nach kurzer Zeit verharzt.

Um es zu charakterisieren haben wir durch Mischen der ätherischen Lösung von molekularen Mengen Amin und Phenylisocyanat in der üblichen Weise den Phenylharnstoff hergestellt. Weiße Nadeln nach Umkrystallisieren aus Methanol; die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern sublimiert bei etwa 150°. Zur Analyse haben wir sie im Hochvakuum sublimiert.

5.101, 5.090 mg Sbst.: 3.770, 3.800 mg H₂O, 14.100, 14.090 mg CO₂. — 3.164, 2.873 mg Sbst.: 0.293, 0.271 ccm N (20°, 745 mm; 23°, 745 mm).

C₁₇H₂₂ON₂ (270.20). Ber. C 75.50, H 8.21, N 10.36.

Gef. „ 75.41, 75.50, „ 8.27, 8.21, „ 10.58, 10.66.

2) Äthylurethan des Cyclocamphanylamins-(2) V.

10 g salzsaures Cyclocamphanylamin-(2) werden in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit KOH-Lösung (theor. Menge + 50% Überschuß) versetzt¹⁵⁾. Das Amin scheidet sich in weißen Flocken ab. Man gibt dann Chlorkohlensäure-äthylester (theor. Menge + 50% Überschuß) hinzu und schüttelt das Gemisch kräftig $\frac{1}{2}$ Stde. unter Eiskühlung. Das Urethan scheidet sich als dickflüssiges Öl an der Oberfläche ab; man läßt einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, äthert aus und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Verdampfen des Äthers wird das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 9 mm geht zwischen 130 u. 150° die Hauptfraktion über, die in Äther aufgenommen und durch mehrfaches Durchschütteln mit verd. Salzsäure von dem nicht umgesetzten Amin befreit wird, welches ihr beigemischt ist und hartnäckig anhaftet. Das gereinigte Äthylurethan des Cyclocamphanylamins-(2) stellt ein wasserklares, dickflüssiges Öl dar, das bis —20° nicht erstarrt. Sdp.₉ 142°.

n_D^{20} (0.9818 g zu 20 ccm in Äthanol gelöst; 1-dm-Rohr): —0.15°;

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \times 0.15^\circ}{1 \times 4.909} = -3.06^\circ.$$

4.970, 4.638 mg Sbst.: 4.170, 3.880 mg H₂O, 12.640, 11.770 mg CO₂. — 9.036, 14.394 mg Sbst.: 0.502 ccm N (24°, 721 mm), 0.765 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₃H₂₁O₂N (223.18). Ber. C 69.9, H 9.49, N 6.28.

Gef. „ 69.38, 69.25, „ 9.39, 9.36, „ 6.06, 6.11.

¹⁵⁾ Vergl. die Darstellung des Bornylurethans nach Heubaum u. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5070 [1930].

3) Zersetzungsprodukte des 2-Diazo-cyclocamphans.

Die Umwandlung des Cyclocamphanylamin-äthylurethans in die Nitrosoverbindung haben wir durch Einleiten von sorgfältig getrocknetem N_2O_3 in die absol. ätherische Lösung des Urethans bewirkt. Die Temperatur darf dabei -20° nicht überschreiten. Die Nitrosierung ist beendet, wenn die tiefgrüne Farbe des Äthers nach Unterbrechung der N_2O_3 -Zufuhr 2 Stdn. bei -18° bestehen bleibt. Man füllt in einen Scheidetrichter, wäscht vorsichtig mit Wasser und dann mit Bicarbonatlösung und trocknet die hellgelbe ätherische Lösung des Nitrosourethans über $MgSO_4$. Wegen der Zersetzlichkeit der Nitrosoverbindungen wird die getrocknete ätherische Lösung sogleich weiterverarbeitet.

Sie wird auf -20° gekühlt und mit einer ebensotief gekühlten Lösung einer 2-proz. Na-Methylatlösung (im Überschuß) versetzt, wobei die Farbe sofort nach tief Orangerot umschlägt. Man läßt $1/2$ Stde. bei -20° stehen und entfernt die Kältemischung. Bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur wird die N_2 -Entwicklung, die schon bei -20° angefangen hat, lebhafter. Nach 12-stdg. Stehenlassen erwärmt man kurze Zeit, um die N_2 -Abspaltung vollständig zu machen. Man wäscht die ätherische Lösung im Scheidetrichter und trocknet die nunmehr farblose über $MgSO_4$. Nach Abdampfen des Äthers (Widmer-Kolonnen wegen der Flüchtigkeit der Produkte) ergibt die Destillation bei 13 mm drei Fraktionen:

1) Sdp.₁₃ etwa 65° , wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; nach Behandlung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid zur Entfernung alkoholischer Bestandteile und nach Kochen über Na ist der Sdp.₁₂ 64° .

4.523 mg Sbst.: 4.380 mg H_2O , 13.245 mg CO_2 . — Methoxylbestimmung: 4.351 mg Sbst.: 5.850 mg AgJ.
 $C_{10}H_{16}OCH_3$ (166.14). Ber. C 79.45, H 10.92, OCH_3 18.67. Gef. C 79.9, H 10.84, OCH_3 17.77.

Die Werte sprechen für einen noch nicht ganz reinen Methyläther des Cyclocamphanol-Gemisches der Hauptfraktion.

2) Die Hauptfraktion sublimiert bei $82-84^{\circ}$; sie stellt eine feste weiße Masse von camphanartigem Geruch dar, die durch mehrfaches Sublimieren gereinigt wird. Schmp. unscharf $160-163^{\circ}$ (Gemisch!).

4.744, 4.475 mg Sbst.: 4.430, 4.180 mg H_2O , 13.640, 12.915 mg CO_2 .
 $C_{10}H_{16}O$ (152,13). Ber. C 78.88, H 10.96. Gef. C 78.55, 78.75, H 10.96, 10.95.

α_D^{20} (0.505 g zu 10 ccm in Benzol gelöst; 1-dm-Rohr): + 1.4° ;

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \times 1.4^{\circ}}{1 \times 5.05} = + 27.72^{\circ}.$$

3) Die letzte Fraktion ist nicht angegriffenes Äthylurethan des Cyclocamphanylamin. Es wird wieder in den Prozeß zurückgeführt.

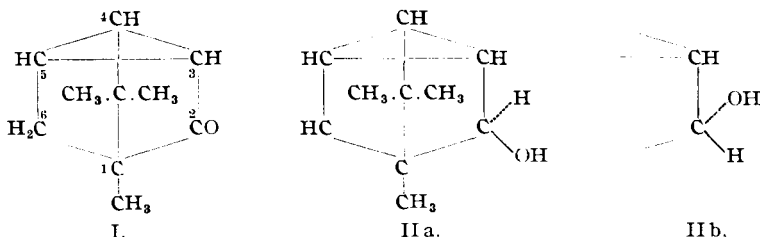
Die oben angegebenen Reaktionsbedingungen sind nach verschiedenen Richtungen geändert worden, z. B. durch Arbeiten bei -65° ; der Reaktionsverlauf ist jedoch stets der gleiche geblieben. Als wir dagegen methylalkohol-freies Na-methylat verwendeten, blieb die Bildung des Methyläthers Fraktion 1) aus, und es wurde nur $C_{10}H_{16}O$ gebildet (neben unverändertem Cyclocamphanylamin-äthylurethan).

Den Alkohol $C_{10}H_{16}O$ haben wir mit dem Cyclocamphanol-(2) von Bredt und Holz verglichen. Letzteres gibt, in der üblichen Weise mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid behandelt, ein 3.5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 138° (aus Ligroin Sdp. $35-70^{\circ}$). Das 3.5-Dinitro-benzoat unseres Alkohols $C_{10}H_{16}O$ ist keine einheitliche Verbindung; die verschiedenen Krystallfraktionen zeigen Schmelzpunkte $126-134^{\circ}$. Da sich unser Alkohol $C_{10}H_{16}O$ mit CrO_3 in das Cyclocamphanon-(2) von Bredt und Holz überführen läßt, liegt in ihm offenbar ein Gemisch von Cyclocamphanol-(2) mit dem isomeren Iso-cyclocamphanol-(2) vor.

2. Maria Lipp, geb. Bredt-Savelsberg: Über Iso-cyclocamphanol-(2). II. Mitteil. über „Iso“-alkohole der Camphanreihe*).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen**].
(Eingegangen am 19. November 1940.)

Bredt und Holz¹⁾ haben gezeigt, daß das „Camphenon“ $C_{10}H_{14}O$ von Angeli tricyclisch gebaut ist und die Konstitution I besitzt. Sie haben es β -Pericyclocamphanon genannt. Es soll in dieser Abhandlung kurz als Cyclocamphanon-(2) bezeichnet werden²⁾. Dieses Keton steht in



seinem Verhalten dem Campher sehr nahe; es unterscheidet sich von ihm ja nur durch den Mindergehalt zweier H-Atome und die C—C-Bindung in 3.5-Stellung. Daher müßten aus Cyclocamphanon-(2) durch Reduktion zwei Alkohole IIa und IIb erhältlich sein, die sterisch dem Isoborneol und dem Borneol entsprechen, in denen also die OH-Gruppe in 2-Stellung nach der Innenseite oder nach der Außenseite des Cyclocamphansystems gerichtet ist: „endo-exo-Isomerie“. Bredt und Holz haben das Cyclocamphanon-(2) mit Natrium und Alkohol reduziert und dabei zum Unterschied vom Campher nur einen Alkohol „Pericyclocamphanol“, Schmp. 174° (kurz Cyclocamphanol-(2) genannt) erhalten. Dieses Verhalten des Cyclocamphanons erinnert an das des Epicamphers, der bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol

* I. Mitteil.: B. 68, 249 [1935].

** Die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule hat für die Durchführung dieser Arbeit in großzügiger Weise Mittel zur Verfügung gestellt. Für ihr wiederholtes Entgegenkommen danke ich herzlich.
M. Lipp.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 95, 133 [1917].

²⁾ Diese Benennung ist nicht so schwerfällig wie die von Bredt u. Holz vorgeschlagene; außerdem ist sie „ausreichend und eindeutig“, wie Herr F. Richter, den wir um seine Ansicht befragten, uns in dankenswerter Weise mitteilte.