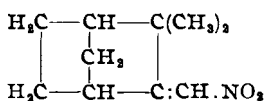


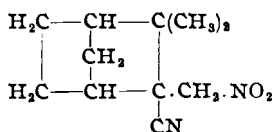
206. Peter Lipp und Hilde Mettegang: Zur Kenntnis des ω -Nitro-camphens (II. Mittel.)*.

[Aus dem Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]
(Eingegangen am 23. Oktober 1943.)

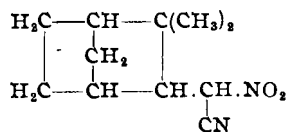
Camphen und seine Derivate mit intakter Äthylenbindung erleiden bei Additionen in mineral-saurer Lösung stets eine Systemänderung: Das Isocamphanskelett lagert sich in das Camphanskelett um. In schwach saurer Lösung dagegen bleibt, wie der eine von uns mit H. Bräucker und H. Sauer mitgeteilt hat¹⁾, das Ringsystem zum Teil erhalten. Daher lag die Vermutung nahe, daß bei Additionen in neutraler oder alkalischer Lösung überhaupt keine Systemänderung eintritt. Wir haben deshalb die längst bekannte Beobachtung, daß ω -Nitro-camphen (I) in alkalischer Lösung Blausäure leicht addiert²⁾, wieder aufgenommen und eingehender untersucht.



I.

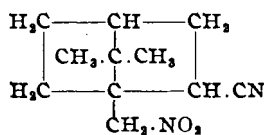


II.

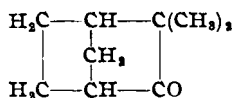


III.

Zunächst wurde die damals gegebene Arbeitsvorschrift zur Herstellung dieses Additionsproduktes dahin abgeändert, daß mit Hilfe von Natriumcyanid sein Natriumsalz bereitet wurde, das bei Anwesenheit von überschüssigem NaCN auskristallisiert. Das zugrunde liegende Nitronitril kann den Formeln II, III und IV entsprechen.



IV.



V.

Um zwischen ihnen entscheiden zu können, um also festzustellen, ob die Addition in alkalischem Medium ohne oder mit Systemänderung erfolgt ist, lag es nahe, eine Verseifung der Cyangruppe in diesem Nitronitril zu versuchen. Eine zu erwartende Carbonsäure versprach am ehesten den Übergang zu Verbindungen bekannter Konstitution. Wir ließen daher Chlorwasserstoff in wäßr. und ätherischer Lösung unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur, Druck und Konzentration einwirken, aber ohne Erfolg. Auch mit Bromwasserstoffsäure war das angestrebte Ziel nicht zu erreichen, ebensowenig mit wäßr. Lauge selbst hoher Konzentration. Erst mit geschmolzenem Ätzkali unter den Bedingungen, wie sie der eine von uns am ω -Brom-camphen erprobt hatte³⁾, war eine Einwirkung zu erzwingen. Reaktionsprodukte waren in erster Linie Camphenilon (V), das wir als Semi-

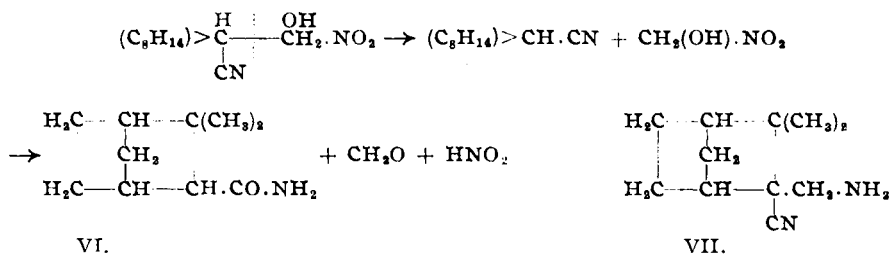
* I. Mittel.: B. 73, 1146 [1940]; vergl. Hilde Mettegang, Preis-Schrift der Intze-Stiftung, T. H. Aachen 1942. Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ B. 73, 1146 [1940].

²⁾ P. Lipp, A. 402, 348 [1914].

³⁾ P. Lipp, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 57 [1932].

carbazon charakterisierten, in untergeordneter Menge Isocamphenilansäureamid (VI), das wir mit einem Präparat anderer Herkunft identifizieren konnten, ferner NH_3 , HCN und HNO_2 . Dieses Ergebnis läßt sich am besten mit Formel II für das Nitronitril erklären: Blausäure-Abspaltung durch schmelzendes Alkali führt einerseits über ω -Nitro-camphen hinweg zu Camphenilon; alkohol.-wäßr. Lauge zerlegt ja, wie man längst weiß⁴⁾, ω -Nitro-camphen primär in Nitromethan und dieses Keton. Daß die Addition und Wiederabspaltung von Blausäure im gleichen alkalischen Medium mit zweimaligem Systemwechsel verknüpft sein soll, wie es Formel IV verlangen würde, ist unwahrscheinlich. Das Isocamphenilansäureamid andererseits dürfte seine Entstehung folgender hydrolytischen Spaltung des Nitronitrils verdanken:



Die kleinen Mengen Formaldehyd entziehen sich bei der Temperatur der Kalischmelze der Erfassung auch, wenn sie z. Tl. in Ameisensäure übergehen sollten. Daß das bei der Camphenilonbildung intermediär auftretende Nitromethan mit starkem Alkali schließlich Ammoniak liefert, ist längst bekannt. Diese Umsetzungen schließen Formel III eines stellungsisomeren Nitronitrils aus.

Wir versuchten nun, die Formulierung II auch durch die Ergebnisse der Reduktion zu stützen. Die ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit des Nitronitrils, die sich schon bei den Verseifungsversuchen gezeigt hatte, äußerte sich auch darin, daß Reduktionsmittel, die sonst eine NO_2 -Gruppe in die NH_2 -Gruppe überzuführen imstande sind, das Nitronitril fast unverändert lassen; weder Zinn und Salzsäure noch Natrium und Alkohol greifen es merklich an. Erst Natrium und siedender Amylalkohol lieferten kleine Mengen eines Amins, dessen salzsaures Salz in ein Platindoppelsalz überführbar war. Brauchbare Ausbeuten erzielten wir aber erst bei der Druckhydrierung an Platin-Kontakt. Dabei wurde lediglich die NO_2 -Gruppe zur NH_2 -Gruppe reduziert, wie aus der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$ des entstandenen Amins VII hervorgeht. Wir haben es als salzsaures Salz, Platin-Doppelsalz und Phenylharnstoff analysiert.

Ob sich mit diesem Amino-nitril ein Pyrazolin-Ringschluß ermöglichen läßt, soll später geprüft werden. Schon die bisherigen Versuche haben jedenfalls gezeigt, daß bei der Addition von Alkalicyanid an ω -Nitro-camphen im Gegensatz zu Additionen in mineralaurer Lösung das Ringsystem des Camphens erhalten bleibt.

⁴⁾ Jagelki, B. 32, 1498 [1899]; P. Lipp, A. 399, 241 [1913].

Beschreibung der Versuche.

1) Anlagerung von Cyannatrium an ω -Nitro-camphen: 50 g ω -Nitro-camphen haben wir mit 50 g NaCN (ber. 13.5 g) in der zur Lösung nötigen Menge gewöhnl. Alkohols 2 Std. unter Rückfluß gekocht, den Alkohol abdestilliert und den Rückstand in der eben nötigen Menge heißen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Natriumsalz in rein weißen Nadeln aus, die sich aus ihrer alkohol. Lösung mit Äther fällen ließen.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Na$ (230.25). Ber. Na 9.99. Gef. Na (Na_2SO_4) 10.25.

Über die Eigenschaften des Nitroisocamphylcyanids teilen wir ergänzend zu früheren Angaben mit, daß es nicht nur aus Ligroin (Sdp. 120—140°) mit Vorteil umkrystallisiert werden kann, sondern aus Cyclohexan, Dekalin und Eisessig-Wasser. Es nimmt Brom in Chloroform nicht auf und reagiert nicht mit Tetranitromethan. Doch darf dieses Verhalten nicht als endgültiger Beweis für seinen gesättigten Zustand angesprochen werden; denn ω -Nitro-camphen reagiert trotz seiner Äthylenbindung negativ mit diesen Reagenzien. $[\alpha]_D^{25}$: —25° in 5-proz. alkohol. Lösung. Sublimation veränderte den Schmp. 165—166° nicht. Vakuumdestillation (Sdp._{0.6} 170—180°) wegen der Sublimationsneigung schwierig. Überhitzen bei höherem Druck führt zu stürmischer Zersetzung.

2) Camphenilon und Isocamphenilansäureamid aus Nitroisocamphylcyanid: 5 g Nitrocyanid warfen wir in zylindrischen Stücken von etwa 0.5 g in 10 Reagensgläser ein, die geschmolzenes KOH (etwa 250 bis 300° heiß) ungefähr 3 cm hoch enthielten und schüttelten energisch über freier Flamme. Unter lebhafter Reaktion färbte sich der Reagensglas-Inhalt dunkel, Ammoniak entwickelte sich. Wir unterbrachen nach wenigen Minuten, wenn auf der klaren gelben Schmelze ein dunkelbraunes Öl schwamm, spülten mit Wasser in einen Kolben und bliesen mit Dampf ab. Im Rückstand ließ sich die abgespaltene Blausäure leicht als Berlinerblau nachweisen. Ferner haben wir Ammoniak und Carbonatkohlensäure als letzte Umwandlungsprodukte des intermediär auftretenden Nitromethans bei der Kalischmelze festgestellt, als Spaltstück des hypothetischen Nitromethanols aber Salpetrige Säure durch ihre Reaktion mit Phenylendiamin, Jodkaliumstärkepapier, Sulfanilsäure + α -Naphthylamin und endlich mit Diphenylamin in konz. schwefelsaurer Lösung. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden nach dem Aussalzen mit Äther ausgezogen. Flüssiger Ätherrückstand, Sdp.₁₅ 63—68°. Erstarrt in der Vorlage zu einer paraffinartigen Masse von typischem Camphenilon-Geruch; Ausb. 1 g. Sein Semicarbazon schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäbr. Alkohol bei 223°.

$C_{16}H_{17}ON_3$ (195.26).

Ber. C 61.51, H 8.78, N 21.52.

Gef. „ 60.98, 60.91, „ 8.79, 8.69, „ 21.52, 21.38 (Mikro-Dumas).

Bei der Destillation des Camphenilons blieb im Rückstand stets eine kleine Menge farbloses Krystallpulver, das sich aus wäbr. Methanol umkrystallisieren ließ. Schmp. 169—170°, stickstoffhaltig, optisch inaktiv.

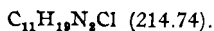
$C_{16}H_{17}ON$ (167.25).

Ber. C 71.81, H 10.25, N 8.38,

Gef. „ 71.85, 71.92, „ 10.38, 10.40, „ 8.09, 8.06 (Mikro-Dumas).

Diese Zahlen wiesen auf Isocamphenilansäureamid hin; die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft⁵⁾ schmolz ebenso.

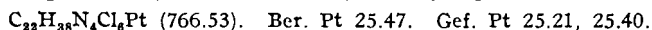
3) Reduktion des Nitroisocamphylcyanids. 5g Nitronitril, gelöst in 200ccm warmem Cyclohexan, wurden bei Anwesenheit von 1g Platinschwarz bei 50° 20 Stdn. in einer Wasserstoff-Atmosphäre von 79 Atm. Anfangsdruck geschüttelt. Enddruck 76 Atm. Durch verd. Salzsäure haben wir der Cyclohexanlösung basische Bestandteile entzogen, die Base mit Alkali wieder in Freiheit gesetzt, mit Dampf abgeblasen, in Äther aufgenommen und aus der getrockneten Ätherlösung mit trockenem Chlorwasserstoff als kleinkrystallines, farbloses, salzsaures Salz isoliert. Ausb. 1.5 g. Es löst sich leicht in Alkohol, bräunt sich von etwa 238° ab und zersetzt sich bei 265°.



Ber. C 61.52, H 8.92, N 13.05, Cl 16.51.

Gef. „ 61.70, 61.55, „ 9.08, 9.05, „ 12.48, 12.61 (Mikro-D.), „ 16.97.

Platin-Doppelsalz (in wäbr. Lösung erzeugt, gut krystallin, strohgelb).



Das freie Amin ist eine feste, farblose Masse. Wir haben es zur weiteren Charakterisierung in petroläther. Lösung mit Phenylisocyanat in den entsprechenden Phenylharnstoff übergeführt. Aus wäbr. Methanol farblose Krystalle, Schmp. 178—179°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ (297.39). Ber. C 72.69, H 7.80, N 14.13.

Gef. „ 72.56, 72.52, „ 7.91, 7.90, „ 14.43, 14.33 (Mikro-D.).

⁵⁾ Lipp, Dessauer u. Wolf, A. 525, 278 [1936]. Es war, wie wir feststellten, ebenfalls optisch inaktiv.

Berichtigung.

Jahrg. 76 [1943], Heft 11, S. 1110 in Formel I u. II lies

