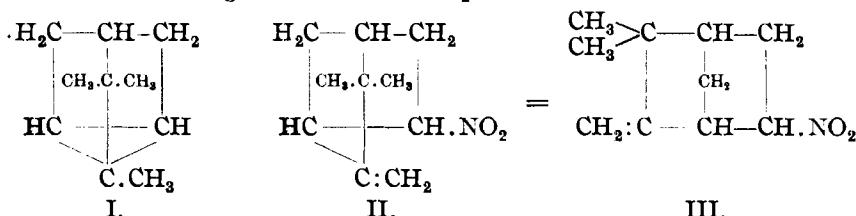


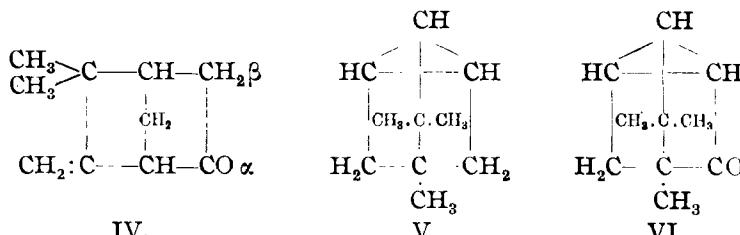
60. S. Nametkin und Antonina Zabrodin:
Über das wahre α -Camphenon.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]
 (Eingegangen am 6. Januar 1926.)

Unlängst zeigten wir¹⁾, daß bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Tricyclen (I) in zugeschmolzenen Röhren sich als einziges neutrales Reaktionsprodukt eine ungesättigte Nitroverbindung, das α -Nitro-camphen (II = III), bildet. Diese Nitroverbindung bietet ein besonderes Interesse, denn über diesen Körper ist der Zugang zum Studium einer ganz neuen Reihe von Camphen-Derivaten möglich. In erster Linie haben wir uns die Darstellung des zugehörigen ungesättigten Ketons, des α -Camphenons (IV), zum Ziel gesetzt, und in dieser Mitteilung bringen wir die Beschreibung dieses neuen Camphen-Derivates.



Der Name „Camphenon“ ist in der Literatur lange Zeit hindurch dem Keton $C_{10}H_{14}O$ beigelegt worden, das schon 1893 von Angeli²⁾ durch Erwärmung des Diazo-campfers erhalten wurde. Die neueren Untersuchungen von J. Bredt und Holz³⁾ zeigten aber, daß dieses Keton eine tricyclische Konstitution besitzt und als Derivat eines tricyclischen Kohlenwasserstoffes aufgefaßt werden muß, der unter der Bezeichnung Isocyclen⁴⁾ (V) bekannt ist. Deshalb liegt kein Grund mehr vor, den alten Namen für das Keton von Angeli noch länger beizubehalten, und es erscheint richtiger, es fortan kurz Isocyclonen (VI) zu nennen. Das Keton, das unten beschrieben wird, erwies sich dagegen als wahres Camphenon.



Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von α -Camphenon haben wir 30 g sekundäres α -Nitro-camphen in kleinen Portionen der Reduktion nach der Methode von M. Konowaloff mit frisch bereiteter Zinnchlorür-Lösung unterworfen:

¹⁾ A. 441, 181 [1925]. ²⁾ G. 23, II 351 [1893], 24, II 44, 317 [1894].

³⁾ J. pr. [2] 95, 133 [1917].

⁴⁾ G. Wagner und Brickner, K. 35, 5 [1903]; Moycho und Zienkowsky, A. 340, 24 [1905].

5 g Nitrokörper wurden in einem geringen Überschuß von wäßriger Ätzkali-lauge unter schwachem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und die trübe Flüssigkeit zweimal mit Äther behandelt; dann wurde sie in kleinen Portionen unter energischem Schütteln in eine frisch dargestellte Lösung von 5 g Zinn in 25 ccm rauchender Salzsäure eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen abdestilliert, wobei kaum 0.5 g Keton übergingen, so daß aus 30 g sekundärem α -Nitro-camphen nur 3 g rohes Keton erhalten wurden. Außerdem wurde, nach dem Behandeln der sauren Lösung mit einem Überschuß von Ätzkali, durch Abdestillieren mit Wasserdämpfen das schon von uns beschriebene Amin in Form von 3 g seines salzauren Salzes erhalten.

Semicarbazone des α -Camphenons.

Das Keton wurde, um es von Spuren der Nitroverbindung zu befreien, in sein Semicarbazone übergeführt, das sich bei der Einwirkung eines kleinen Überschusses an essigsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Methylalkohol bildete. Das Semicarbazone, das sogleich und in quantitativer Menge ausfiel, wurde aus Alkohol umkristallisiert; hierbei erhielten wir es in sehr dünnen, farblosen Blättchen, die unter Zersetzung bei 205° schmolzen.

α -Camphenon.

Beim Zersetzen des Semicarbazons mit 20-proz. Schwefelsäure wurde das α -Camphenon als eine farblose, krystallinische, campher-artige Substanz gewonnen, die sich beim Sublimieren in zweig-artige Krystalle vom Schmp. $77-78^{\circ}$ (in der offenen Capillare) verwandelte.

0.1125 g Sbst.: 0.3291 g CO₂, 0.0953 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 79.78, H 9.48.

α -Camphenon löst sich in Wasser, auf dessen Oberfläche es rasch, ähnlich wie der Campher, rotiert. Es entfärbt wäßrige Permanganat-Lösung schnell und schon in der Kälte; ebenso rasch entfärbt es unter Selbsterwärmung Lösungen von Brom in Chloroform.

Das

Oxim des α -Camphenons

wurde durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf eine methylalkoholische Lösung des Ketons gewonnen und aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkristallisiert. Schmp. 117-118°. Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhält man große, dünne, rechtwinklige Prismen.

Die Untersuchung des α -Camphenons wird fortgesetzt.