

Hydrierung des 2-Oxy-nucins $C_{17}H_{22}O_3N_2$ ⁴⁾

0.151 g Base (0.5 MM.) vom Schmp. 220° reagierten in 15 ccm Wasser bei Gegenwart von 25 mg PtO₂ mit 13 cem Wasserstoff. Man filtrierte das Platin nach Zugabe von etwas *n*-HCl ab, machte bei 0° ammoniakalisch und zog mit Chloroform aus. Dessen Rückstand krystallisierte nicht aus Perchlorsäure, er war auch in Methanol sehr leicht löslich, bildete aber beim Eindunsten im Exsiccator Prismen vom Schmp. 188—190° (Zers.).

Verlust bei 100°/1 mm: 21.7%.

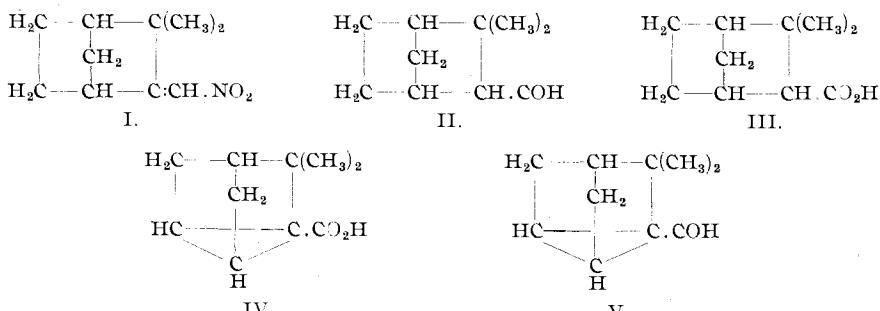
$C_{17}H_{24}O_3N_2$ (304). Ber. C 67.1, H 7.9. Gef. C 66.8, H 8.0.

351. Peter Lipp und Hermann Bräucker: Über Tricyclal.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen*.]
(Eingegangen am 1. November 1939.)

Bei der Reduktion von ω -Nitro-camphen (I) — damals „Camphenil-nitrit“ genannt — mit Zinkstaub und Eisessig entsteht nach einer kurzen Mitteilung Jagelkis¹⁾ „glatt Camphenilan-aldehyd $C_{10}H_{16}O$ “. Im Vertrauen auf die Richtigkeit dieser Angabe und bestärkt durch die verblüffende Ähnlichkeit des Reaktionsproduktes mit den physikalischen Eigenschaften des Camphenilan-aldehyds (II) haben Lipp, Dessauer und Wolf²⁾ zur präparativen Herstellung von „Camphenilan-aldehyd“ Jagelkis Verfahren benutzt. Der diesem Aldehyd entsprechende „Camphenilylalkohol“, das Gemisch der beiden stereoisomeren Isocamphanole, sollte zur Synthese von Äthyl-isocamphylamin dienen, führte aber, wie wir später fanden³⁾, nicht zu dem gesuchten Amin sondern zu einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren. Auch sonst traten merkwürdige Anomalien auf, die uns zur Nachprüfung der Angaben Jagelkis veranlaßten.

Wir haben zu diesem Zweck größere Mengen ω -Nitro-camphen (1400 g) im wesentlichen nach dem früher schon beschriebenen⁴⁾ Verfahren in Eisessig mit Zinkstaub reduziert. Aus den mit Dampf flüchtigen Reaktionsprodukten sind bis jetzt zwei Carbonylverbindungen, zwei Alkohole und eine stickstoffhaltige Verbindung isoliert worden. Die Carbonylverbindungen



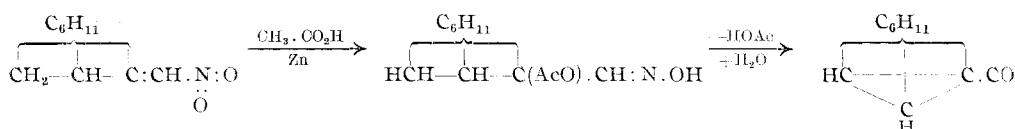
*.) Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule haben wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aufrichtig zu danken.

¹⁾ B. 32, 1499 [1899]. ²⁾ A. 525, 273 [1936]. ³⁾ B. 71, 1808 [1938].

⁴⁾ A. 525, 278 [1936].

entstehen im ungefährten Mengenverhältnis 3:1; sie konnten beide als Aldehyd charakterisiert werden. Hier soll zunächst nur über das Hauptprodukt der Reduktion von ω -Nitro-camphen berichtet werden. Es besteht nicht, wie bisher angenommen, aus Camphenilan-aldehyd; denn eine vorsichtig durchgeführte Oxydation mit Permanganat lieferte nicht die erwartete Isocamphe-nilansäure $C_{10}H_{16}O_2$ (III) von Bredt und Jagelki⁵⁾, sondern in guter Ausbeute die um zwei Wasserstoffatome ärmere, gesättigte, also tricyclische Tricyclensäure $C_{10}H_{14}O_2$ (IV).

Eine Identifizierung mit dieser längst bekannten, vorzüglich krystallisiерenden Säure war nicht schwer. Der zugrunde liegende Aldehyd mußte also als Tricyclal (V) angesprochen werden und identisch sein mit einem Präparat, das der eine von uns seinerzeit auf anderem Wege gewonnen hatte⁶⁾. Um den rohen Aldehyd zu reinigen, um ihn vor allem von Spuren u. U. beigemischten Camphenilan-aldehyds zu befreien, haben wir ihn einer Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unterworfen. Das Semicarbazone des reinen Tricyclals erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem Originalpräparat aus dem Jahre 1920. Den Bildungsmechanismus des Tricyclals aus ω -Nitro-camphen bei der Reduktion in saurer Lösung stellen wir uns in Anlehnung an die Interpretation des Überganges von ω -Nitro-camphen in Tricyclensäure⁷⁾ folgendermaßen vor:



Dabei bleibt natürlich die Frage, ob der Systemwechsel schon bei der Säure-(HOAc)-anlagerung oder erst, wie hier formuliert, bei der Wiederabspaltung eintritt, offen.

Die früher mitgeteilte Arbeitsvorschrift zur Herstellung von „Camphenilan-aldehyd aus ω -Nitro-camphen“⁸⁾ ist also entsprechend zu berichtigen; dagegen bleibt der dort durchgeführte Vergleich von ω -Amino-isocamphan aus Camphenilansäureamid mit dem aus ω -Nitro-camphen gewonnenen Präparat zu Recht bestehen, da der als Ausgangsmaterial dienende Camphenilan-aldehyd mittels der Etardschen Reaktion aus Camphen gewonnen war.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des ω -Nitro-camphens: 50 g ω -Nitro-camphen, gelöst in 280 ccm Eisessig und mit etwas Wasser versetzt, werden in einem Bad von 70° unter kräftigem Rühren am Rückflußkühler allmählich mit 110—120 g Zinkstaub in solchem Zeitmaß versetzt, daß die Reaktion eben in Gang bleibt; man erhitzt schließlich zur Vollendung der Reduktion das Bad bis auf 100° ; Dauer rd. 4 Stunden. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschieht wie früher schon angegeben⁸⁾. Nach diesem Verfahren wurden insgesamt 1400 g ω -Nitro-camphen reduziert. Sie lieferten bei der Fraktionierung der Reduktionsprodukte: 1) Sdp._g bis 92° wenig Vorlauf; 2) Sdp._g $92-104^\circ$,

⁵⁾ Bredt u. Jagelki, A. **310**, 127 [1899].

⁶⁾ P. Lipp, B. **53**, 778 [1920].

⁷⁾ P. Lipp, A. **402**, 343 [1914].

⁸⁾ A. **525**, 278 [1936].

359 g reines, schwach citronengelbes Öl; 3) Sdp. _{0,2} 80—115°, 228 g Öl neben geringen Mengen eines harzigen Rückstandes.

Fraktion 2) lieferte, in der üblichen Weise in Methanol-Lösung mit Semicarbazid umgesetzt, 350 g rohes Semicarbazon vom Schmp. 178—184° (mit Äther gewaschen), Fraktion 3) nach der gleichen Behandlung 125 g Semicabazon vom Schmp. 216.5—217.5° (nach 2-maligem Umkristallisieren aus Methanol).

Über den höher siedenden Aldehyd sowie die aus den Mutterlaugen der Semicarbazon-Ansätze isolierten Alkohole wird demnächst berichtet werden.

Tricyclal: Von dem der Fraktion 2) entsprechenden Roh-Semicarbazon zerlegten wir 35 g mit 20-proz. Oxalsäurelösung im Dampfstrom; Sdp.₁₅ 88 bis 93°; Ausb. 16 g. Da diesem Rohaldehyd kleine Mengen Camphenilanaldehyd oder eines anderen Aldehyds mit sekundär oder primär gebundener COH-Gruppe beigemischt sein könnten, haben wir ihn mit 14 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 2^{3/4} Stdn. unter Rückfluß im Bad von 130—135° digeriert, in viel Wasser eingerührt, mit Bicarbonat entsäuert und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁₅ 95—105°; Ausb. 12.5 g. Das Siede-Intervall lässt die Anwesenheit eines Enolacetats erkennen⁹⁾. Außerdem blieb ein nicht mit Semicarbazid reagierender Rückstand. Das Destillat haben wir neuerdings in das Semicarbazon verwandelt und dieses einmal aus Xylol und 2-mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 212—212.5° (korrig.) unter Zersetzung (langsam erhitzt). Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 213—213.5¹⁰⁾ schmolz bei 212.5—213.5°.

5.002, 5.223 mg Sbst.: 11.695, 12.235 mg CO₂, 3.670, 3.870 mg H₂O. — 2.791, 2.131 mg Sbst.: 0.490, 0.374 ccm N₂ (22°, 22.5°, 758 mm).

C₁₁H₁₇ON₃ (207.15). Ber. C 63.72, H 8.27, N 20.29.
Gef. „, 63.76, 63.84, „, 8.21, 8.29, „, 20.26, 20.22.

Reaktion des freien Aldehyds mit Fuchsinschweifiger Säure negativ; Silber-Spiegel-Reaktion auch nach längerem Digerieren nicht deutlich positiv.

Tricyclensäure aus Tricyclal: 7 g Aldehyd haben wir in währ. Aceton unter Zusatz der berechneten Menge KOH mit 3-proz. Permanganatlösung bis zum Stehenbleiben der Farbe in der Kälte oxydiert, den Manganschlamm entfernt und gründlich mit Wasser und Äther gewaschen, das Filtrat zur Entfernung nichtsaurer Bestandteile mit Äther ausgezogen, stark eingeeckt und dann mit H₂SO₄ angesäuert. Die abgeschiedene Tricyclensäure wurde mehrfach aus Ligroin (Sdp. 50—70°) umkristallisiert; Schmp. 150—151°. Die Mischprobe mit Tricyclensäure anderer Herkunft schmolz ebenfalls bei 150—151°.

5.227, 5.346 mg Sbst.: 13.855, 14.160 mg CO₂, 3.920, 4.020 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₂ (166.11). Ber. C 72.24, H 8.49. Gef. C 72.29, 72.24, H 8.39, 8.41.

⁹⁾ Für das Enolacetat des Camphenilandehyds z. B. wird Sdp.₁₀ 111—113° angegeben; vergl. Hückel u. Hartmann, B. **70**, 961 [1937].

¹⁰⁾ S. Fußnote ⁹⁾; der damals angegebene etwas höhere Schmp. dürfte durch eine andere Anheizgeschwindigkeit verursacht sein.