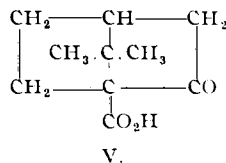
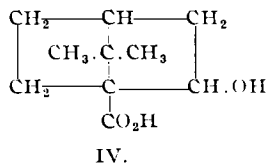


# 184. Peter Lipp, Hermann Bräucker und Hubert Sauer: Zur Kenntnis des $\omega$ -Nitro-camphens.

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

(Eingegangen am 23. September 1940.)

Wir haben vor kurzem berichtet, daß bei der Reduktion von  $\omega$ -Nitro-camphen mit Eisessig und Zinkstaub nicht der ursprünglich von Jagelki vermutete Camphenilaldehyd als Hauptprodukt entsteht, sondern Tricyclal (I)<sup>1)</sup>. Dem rohen Tricyclal sind allerdings, wie wir nunmehr nachgewiesen haben, wenige Prozente Camphenilaldehyd (II) beigemischt. Er läßt sich vom tertiären Tricyclal als Enolacetat abtrennen und zur Isocamphenilansäure oxydieren. Neben Tricyclal bildet sich im ungefähren Mengenverhältnis von 3:1, wie neulich schon mitgeteilt, ein zweiter Aldehyd, den wir jetzt als Acetat des 2-Oxy-apocamphan-carbonsäure-aldehyds (III)<sup>2)</sup> erkannt haben. Schon durch Sauerstoff, leichter durch andere Oxydationsmittel, wird er zur entsprechenden Säure, der 2-Acetoxy-apocamphan-carbonsäure oxydiert, einer Verbindung, die May bereits, von Tricyclensäure ausgehend, hergestellt und beschrieben hat<sup>3)</sup>. Ihre Verseifung führte zur 2-Oxy-apocamphan-carbonsäure (IV), von Bredt und May seinerzeit noch als  $\gamma$ -Oxy-carbonsäure formuliert<sup>4)</sup>, und deren Oxydation endlich zur Ketopinsäure (V), wie sich durch Vergleich mit einem Standard-Präparat leicht feststellen ließ.



Neben den beiden carbonylischen Reaktionsprodukten entstehen außerdem zu etwa einem Viertel zwei Alkohole und eine indifferente stickstoffhaltige Verbindung, die aus den Mutterlaugen der Semicarbazonsätze abgeschieden werden konnten. Die Alkohole ließen sich als *p*-Nitrobenzoate herausarbeiten. Ihre Trennung durch fraktioniertes Umkrystallisieren hatte nur teilweise Erfolg: der höchstschmelzende Anteil, Schmp. 148—149°, entsprach einem Alkohol der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , der nur in so kleiner Menge entstanden war, daß seine weitere Untersuchung nicht möglich war. Die niedriger schmelzenden Anteile, deren Auseinanderfraktionieren zu verlustreich gewesen wäre, leiteten sich wahrscheinlich von einem stereomeren

\*) Wir danken der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> B. 72, 2079 [1939].

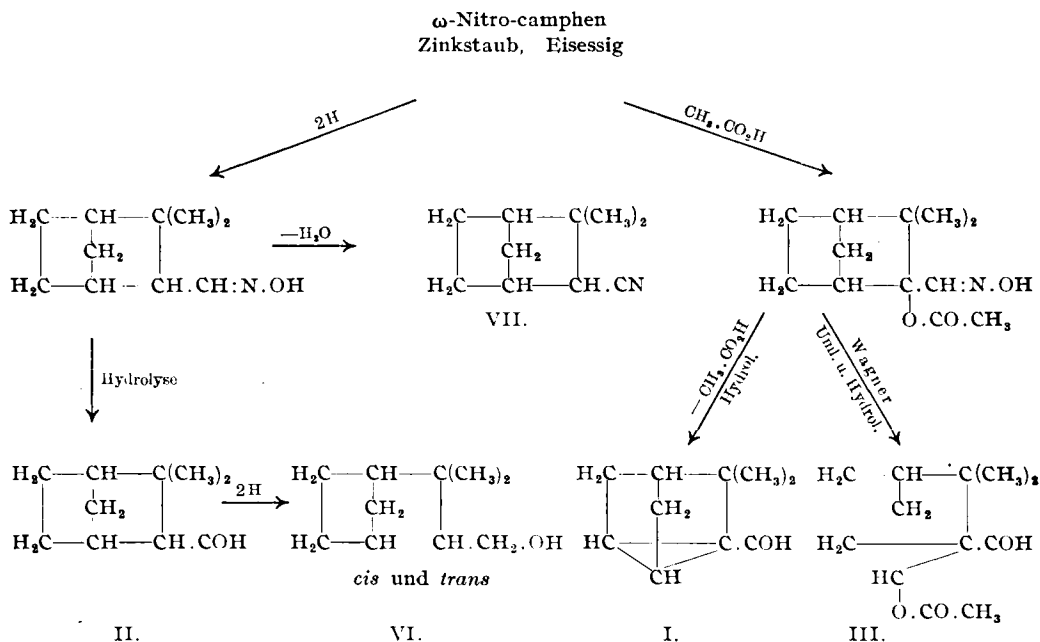
<sup>2)</sup> Richtiger würde dieser Aldehyd als „2-Acetoxy-camphanal“ bezeichnet werden. Wir haben jedoch das alte Nomenklaturprinzip beibehalten, weil man sonst die zugehörige Säure konsequenterweise als „2-Acetoxy-camphansäure“ ansprechen müßte. Der Name Camphansäure wird aber seit langer Zeit allgemein für das Lacton der Oxy-camphersäure gebraucht.

<sup>3)</sup> Dissertat. T. H. Aachen 1910, S. 42.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 1910, 65.

Alkoholpaar ab, das wir in Freiheit setzten, zum entsprechenden Carbonylkörper oxydierten und diesen zur Säure, die sich als Isocamphenilansäure erwies. Die Alkohole im Gemisch der Reduktionsprodukte bestehen also im wesentlichen aus den beiden Isocamphanolen (VI). Als indifferent gegen Nitrobenzoylchlorid konnten schließlich kleine Mengen einer paraffinartigen gesättigten Verbindung isoliert werden, die sich als Nitril der Camphenilan- bzw. Isocamphenilansäure<sup>5)</sup> erwies (VII): Sie ließ sich mit rauchender Salzsäure zur Isocamphenilansäure verseifen. Die Entstehung eines Nitrils bei der Reduktion von  $\omega$ -Nitrocamphen verläuft vermutlich über das Oxim des Camphenilanaldehyds hinweg durch Wasserabspaltung und erinnert an die Bildung von Apocamphancarbonsäure-nitril bei der Reduktion von 2-Brom-apocamphanhydroximsäurebromid mit Zinkstaub und Eisessig<sup>6)</sup>.

Der Verlauf der Reduktion von  $\omega$ -Nitro-camphen mit Zinkstaub in Eisessig läßt sich also jetzt durch folgendes Schema veranschaulichen:



Im Gegensatz zur vollständigen Systemänderung bei Additionen an  $\omega$ -Nitro-camphen in stark saurer Lösung wird das Isocamphan-Skelett in schwach saurer Lösung nur zum Teil umgebaut und bleibt zum kleineren Teil erhalten. In diesem Zusammenhang gewinnt eine Addition von Blausäure in alkalischer Lösung erneut Interesse, die der eine von uns vor langer Zeit<sup>7)</sup> kurz beschrieben hat; sie soll jetzt eingehender untersucht werden.

<sup>5)</sup> Lipp, Dessauer u. Wolf, A. **525**, 278 [1936].

<sup>6)</sup> Lipp, A. **402**, 348 [1914].

<sup>7)</sup> A. **402**, 363 [1914].

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Camphenilanaldehyd (II).

Die Reduktion von  $\omega$ -Nitro-camphen in Eisessig mit Zinkstaub und die erste Trennung der Reduktionsprodukte durch Fraktionieren im Vak. wurde genau so vorgenommen wie wir es früher beschrieben haben<sup>1)</sup>. Auch die Behandlung der niedriger siedenden Aldehydfraktion, die eine Reinigung durch das Semicarbazon erfahren hat, mit Essigsäureanhydrid-Natriumacetat geschah nach unseren früheren Angaben. So gelang es uns schließlich, aus 137 g Roh-Aldehyd 11 g Enolacetat vom Sdp.<sub>0.6</sub> 80—100° als farblose Flüssigkeit zu erhalten, die durch 2-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Aufarbeiten 6 g ( $\approx$  rd. 4.5% des Roh-Aldehyds) eines bei 76—82°/3 mm als zähe, paraffinartige Masse übergehenden Aldehyds lieferte; Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure und Silberspiegelreaktion verliefen positiv. Zur Überführung in die entsprechende Säure haben wir den Aldehyd mit wenig Benzol verflüssigt und unter Zugabe von etwas Kalilauge mit  $\text{KMnO}_4$  in wässriger Lösung bei Raumtemperatur bis zum Stehenbleiben der Rotfärbung geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung krystallisierten wir die Säure mehrfach aus Petroläther, dann aus Aceton-Wasser um; Schmp. 117.5—118.5° (korr.); die Mischprobe mit reiner Isocamphenilansäure zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

4.838, 5.047 mg Sbst.: 12.625, 13.170 mg  $\text{CO}_2$ , 4.120, 4.260 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.23). Ber. C 71.39, H 9.59. Gef. 71.21, 71.21, H 9.53, 9.45.

#### 2) 2-Acetoxy-apocamphan-carbonsäurealdehyd (III).

Das Semicarbazon des hoch siedenden Aldehyds haben wir mehrfach aus Methanol umkrystallisiert; Schmp. 216.5—217.5° (korr.), ohne erkennbare Zersetzung.

0.2228, 0.1596 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 746.5 mm), 21.8 ccm N (13.5°, 748 mm).  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$  (267.32). Ber. N 15.72. Gef. N 15.98, 16.02.

Durch Dampfdestillation aus stark oxalsaurer, später verdünnt (10-proz.) schwefelsaurer Suspension haben wir den Aldehyd daraus in Freiheit gesetzt; Sdp.<sub>13</sub> 128—131°; schwach grünlichgelbe, viscose Flüssigkeit, die sowohl die Silberspiegelreaktion als auch die Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure lieferte. Längeres Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch seine gekühlte ätherische Lösung lieferte die entsprechende Säure, die allerdings erst nach wochenlangem Stehenlassen krystallisierte und nach der Reinigung über das Natriumsalz und wiederholtem Umkrystallisieren aus Lignoïn (60—95°) und Aceton-Wasser bei 121—122° schmolz. Vorteilhafter schüttelten wir 3.5 g Aldehyd mit 2.5 g  $\text{KMnO}_4$  in 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Alkalizugabe bei Raumtemperatur, isolierten die Säure in der üblichen Weise und krystallisierten aus den angegebenen Lösungsmitteln um; Schmp. 121—122° (korr.); May<sup>3)</sup> gibt 121° an.

5.034, 5.129 mg Sbst.: 11.710, 11.925 mg  $\text{CO}_2$ , 3.650, 3.670 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (226.27). Ber. C 63.69, H 8.02. Gef. C 63.48, 63.45, H 8.11, 8.01.  
 0.1670, 0.2455 g Sbst.: 7.35, 10.80 ccm  $n_{10}$ -KOH; ber. 7.38, 10.85 ccm.

Amid der 2-Acetoxy-apocamphan-carbonsäure: 2.5 g Säure in 50 ccm Lignoïn mit 2.5 g  $\text{PCl}_5$  chloriert, lieferten das Chlorid, Sdp.<sub>0.3</sub> 111—113°, als farblose Krystallmasse vom ungefähren Schmp. 60°. In seine absolut

ätherische, gekühlte Lösung leiteten wir Ammoniak bis zur Sättigung; aus Essigester-Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 99—100° (korr.).

5.705, 7.976 mg Sbst.: 0.314 ccm N (18.8°, 735 mm), 0.450 ccm N (21.4°, 736 mm).  
 $C_{12}H_{19}O_3N$  (225.28). Ber. N 6.22. Gef. N 6.23, 6.34.<sup>8)</sup>

2-Oxy-apocamphan-carbonsäure (IV): 2.5 g Acetoxysäure wurden mit 4 g kryst. Soda in wäßriger Lösung 4 Stdn. gekocht, dann angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert; Rohausb. 1.8 g. Mehrfach aus Ligroin (65—95°) umkrystallisiert. Schmp. 225—226°. Bredt und May<sup>4)</sup> geben den etwas höheren Schmp. 237° an.

5.011, 5.334 mg Sbst.: 11.990, 12.765 mg  $CO_2$ , 3.910, 4.170 mg  $H_2O$ .  
 $C_{10}H_{16}O_3$  (184.23). Ber. C 65.19, H 8.76. Gef. C 65.30, 65.31, H 8.73, 8.75.

Schließlich haben wir die Oxysäure (1.2 g) mit  $KMnO_4$  (0.7 g) und KOH (0.4 g) durch Schütteln in der Kälte zur Ketosäure oxydiert, die, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, bei 233.5—234° (korr.) schmolz und in Mischung mit reiner Ketopinsäure deren Schmelzpunkt nicht änderte.

### 3) Isocamphanole (VI).

Die Filtrate der Semicarbazon-Ansätze (vergl. 1) und 2)) lieferten beim Abblasen mit Wasserdampf nichtcarbonylische flüchtige Reaktionsprodukte, die durch eine Vakuumdestillation als halbfeste Masse (Frakt I. Sdp.<sub>10</sub> 85—125°, Frakt. II Sdp.<sub>0.6</sub> 122—145°) von einem als dunkelrotes Harz verbleibenden beträchtlichen Rückstand getrennt werden konnte.

Die höher siedenden Anteile waren citronengelb gefärbt, schienen also Spuren eines 1.2-Diketons (Carbocamphenilonon ?) zu enthalten, dessen Isolierung nicht gelang.

Da ein Versuch, durch Trennung der flüssigen von den festen Anteilen der nichtcarbonylischen Reaktionsprodukte dem Ziele näher zu kommen, keinen entscheidenden Erfolg hatte, haben wir die gesamte Frakt. I mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Benzol und Pyridin verestert. Die *p*-Nitrobenzoate lieferten beim Umkrystallisieren aus Petroläther als höchstschmelzende und schwerst lösliche Fraktion ein Krystallinat vom Schmp. 148—149°; Ausb. rd. 1 g auf 45 g nichtcarbonylischer Reaktionsprodukte.

5.364, 5.534 mg Sbst.: 12.670, 13.070 mg  $CO_2$ , 2.890, 3.000 mg  $H_2O$ . — 3.109 mg Sbst.: 0.121 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{17}H_{19}O_5N$  (317.33). Ber. C 64.34, H 6.04, N 4.41. Gef. C 64.46, 64.45, H 6.03, 6.07, N 4.44.

Die übrigen *p*-Nitrobenzoate, die im Bereich von rd. 80—105° schmolzen, haben wir durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Die Alkohole gingen bei 108—115° (13 mm) über und schmolzen nach dem Abpressen auf Ton und Sublimieren bei 63—64.5°.

5 g davon haben wir in Eisessig mit 2.1 g  $CrO_3$  zunächst bei Raumtemperatur, dann durch mehrstündiges Digerieren bei 50° oxydiert. Beim Abblasen der Carbonylverbindung aus der alkalisierten Reaktionsmischung erstarrte sie schon im Kühler. Sie wurde mit der berechneten Menge  $KMnO_4$  in alkalischer Suspension durch Schütteln in der Kälte zur Säure weiter oxydiert. Diese schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther und wäßrigem Aceton bei 117.5—118.5° (korr.) und veränderte den Schmelzpunkt reiner Isocamphenilansäure in der Mischprobe nicht.

Die oben erwähnte Fraktion II (122—145° (0.6 mm)) ging nach dem Aufnehmen in Ligroin allmählich in eine krystalline Form über; sie bestand

<sup>8)</sup> Ausgeführt von cand. chem. J. Gerdes.

im wesentlichen aus einem Gemenge von Camphenilan- und Isocamphenilansäure vom Schmp. 95—97°, das wir nach den Angaben von Bredt und Jagelki<sup>9)</sup> durch 5-tägiges Digerieren mit HNO<sub>3</sub> vollständig in Isocamphenilansäure überführen konnten; Schmp. 117.5—118.5° (korr.), Mischprobe ebenso.

#### 4) Nitril der Isocamphenilansäure (VII).

Bei der unter 3) erwähnten Behandlung der Fraktion I mit *p*-Nitrobenzoylchlorid hatte sich ein erheblicher Anteil der Veresterung entzogen; er konnte aus der Benzol-Lösung durch Abtreiben des Lösungsmittels an der Kolonne als Öl gewonnen werden. Dieses haben wir wiederholt in Xylol mehrere Stunden über Natrium gekocht, Xylol an der Kolonne abdestilliert und den Rückstand im Vak. fraktioniert; Sdp.<sub>8</sub> 93.5—96°; das Destillat erstarrte zu einer farblosen, paraffinartigen Masse; beständig gegen Brom in CHCl<sub>3</sub>, Stickstoffprobe positiv; Ausb. 5 g in 45 g der nichtcarbonylischen Reaktionsprodukte.

5.512, 4.986 mg Sbst.: 16.205, 14.665 mg CO<sub>2</sub>, 4.920, 4.510 mg H<sub>2</sub>O. — 31.30 mg Sbst.: 2.51 ccm N (14.5°, 754.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N (149.23). Ber. C 80.48, H 10.13, N 9.39. Gef. C 80.23, 80.26, H 9.99, 10.12, N 9.45.

Die Spaltung des Isocamphenilansäurenitrils gelang durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure oder mit Natronlauge nur unvollständig. Am besten führte folgende Arbeitsvorschrift zum Ziel: 2 g Nitril wurden mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure eingeschmolzen und 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt gab nach dem Verdünnen mit Wasser die Isocamphenilansäure an Äther ab. Sie hinterließ als feste weiße Masse; aus Petroläther und Aceton-Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 117.5—118.5° (korr.) und veränderte beim Mischen mit reiner Isocamphenilansäure ihren Schmelzpunkt nicht; Ausb. 1.0 g.

### 185. Hans Lettré: Zur Isomorphie organischer Verbindungen, VI. Mitteil.\*)

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 18. September 1940.)

Entgegen ihrer Stellung in der Grimmschen Systematik<sup>1)</sup> hatte sich die Hydroxylgruppe als Substituent in der Benzoesäure nicht als isomorph vertretbar mit anderen Atomen und Pseudoatomen der 7. Gruppe des periodischen Systems erwiesen. In anderen Fällen, z. B. in der  $\beta$ -Stellung des Naphthalins, sind Chlor und Hydroxyl isomorph vertretbar<sup>1)</sup>. Es sollte geprüft werden, ob der Ersatz des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Methyl, der eine Verschiebung zum unpolaren Charakter bedeutet, dieser die Fähigkeit zur Mischkrystallbildung verleiht, wobei allerdings der Substituent zugleich nach Größe und Gestalt verändert wird. Daher wurden die Schmelzpunktdiagramme der Anissäure mit Benzoesäure und *p*-Oxy-, *p*-Methyl-, *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-benzoesäure untersucht. In allen Fällen wurden nur Eutektika gefunden. Ebenso wie die Hydroxylgruppe ist also die Methoxylgruppe auch nicht mit den

<sup>9)</sup> A. 310, 127 [1900].

<sup>\*)</sup> V. Mitteil.: B. 73, 386 [1940].

<sup>1)</sup> Grimm, Tittus u. Günther, Ztschr. physik. Chem. (B) 14, 169 [1931].