

Über Nitrocamphen II. Neue Übergänge zwischen Camphen- und Camphanreihe;

von *P. Lipp*.

[Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]

(Eingelaufen am 23. Dezember 1913.)

Nachdem das Nitrocamphen als wahrer Nitrokörper charakterisiert war¹⁾, lag es nahe, für die Einwirkung starker Mineralsäuren auf dasselbe einen analogen Reaktionsverlauf anzunehmen, wie ihn Bamberger und Rüst beim p-Nitrophenylnitromethan in seinen Einzelphasen zuerst experimentell nachgewiesen haben.²⁾

Von einschlägigen Umwandlungen des Nitrocamphens waren bereits zwei bekannt. Die eine führte zur Tricyclensäure und konnte durch Lösen des Nitrokörpers in konz. Schwefelsäure und Kochen der entsprechend verdünnten schwefelsauren Lösung bewirkt werden.³⁾ Die andere trat bei der Behandlung mit rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure ein. Dabei entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NOBr_2$, der sich leicht zu $C_{10}H_{15}N$ reduzieren ließ.⁴⁾ Über die Natur dieser Produkte war noch nichts Näheres bekannt.

Was die erste der beiden Umwandlungen anlangt, so wies die Entdeckung, daß der Stickstoff des Ausgangsmaterials während der Reaktion als Hydroxylamin austritt, das neben Tricyclensäure das Endprodukt bildet, den richtigen Weg zu ihrer Erklärung. Es mußte intermediär eine Hydroxamsäure auftreten. Das erste faßbare Zwischenprodukt war aber nicht diese selbst, sondern der neutrale Schwefelsäureester einer Oxyhydr-

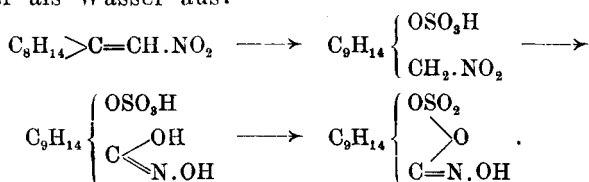
¹⁾ Diese Annalen **399**, 241 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 48 (1902).

³⁾ Bredt und May, Chem.-Zeitung **1909**, 1265.

⁴⁾ May, Dissertation Aachen 1910, S. 65.

oxamsäure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_5NS$. Er stellt einen der wenigen Vertreter cyclischer, neutraler Schwefelsäureester dar. Seine Bildung aus Nitrocamphen dürfte wohl so erfolgen, daß sich zunächst Schwefelsäure an die Doppelbindung addiert; dadurch wird die Nitrogruppe zu einer primären und unterliegt der Hydroxamsäureumlagerung. Das neu entstandene Hydroxyl aber tritt mit dem Wasserstoff der $O.SO_3H$ -Gruppe sofort wieder als Wasser aus:



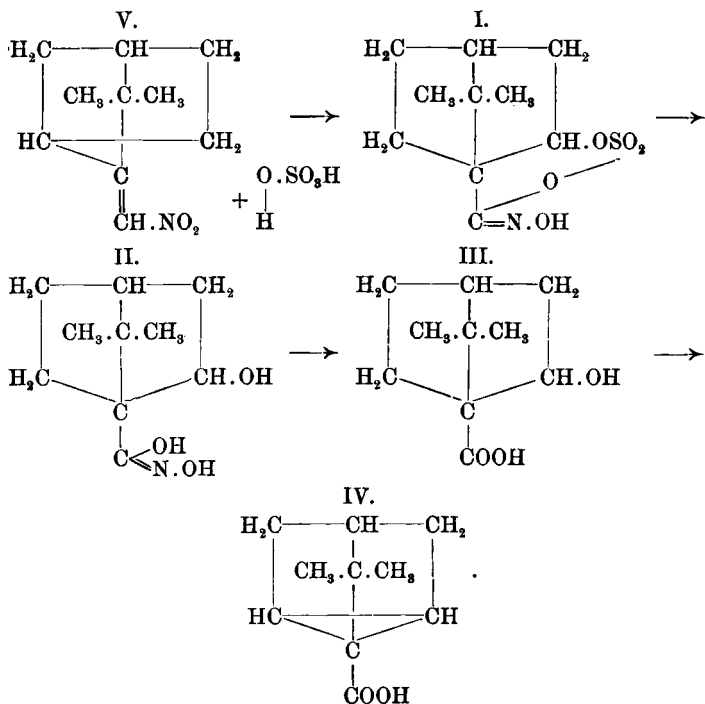
Der Schwefelsäureester (I) läßt sich leicht hydrolysieren unter Bildung eines Sirups, aus dem ich die zugrundeliegende Oxyhydroxamsäure (II) isolieren konnte. Durch Erwärmen in schwefelsaurer Lösung wird sie glatt in Tricyclensäure (IV) und Hydroxylamin gespalten. Meine ursprüngliche Vermutung, daß sie der Camphenylsäure entspreche, also noch der Camphenreihe angehöre, hat sich jedoch nicht bestätigt. Ein Versuch, die Oximido-Gruppe nach Biddle gegen Sauerstoff auszutauschen¹⁾, führte zwar nicht zum Ziel, sondern nur zu einem Kondensationsprodukt mit Aceton. Dagegen ließ sich mittels salpetriger Säure der Stickstoff als Stickoxydul abspalten²⁾ und die Oxyssäure (III) in glatter Reaktion gewinnen. Diese erwies sich nun überraschenderweise als vollkommen identisch mit der von Bredt und May dargestellten Oxyapocamphancarbonsäure³⁾, deren Zugehörigkeit zur Camphanreihe keinem Zweifel unterliegt. Da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Oxyhydroxamsäure ein Systemwechsel recht unwahrscheinlich ist, muß man einen solchen schon bei der Addition

¹⁾ Diese Annalen **310**, 14 (1899).

²⁾ Vgl. dazu Hantzsch u. Sauer, diese Annalen **299**, 83 (1898).

³⁾ Chem.-Zeitung **1910**, 65.

von Schwefelsäure an die Doppelbindung des Nitrocamphens (V) annehmen. Für die Oxyapocamphancarbonsäure war übrigens schon von R. May nachgewiesen worden¹⁾, daß sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Tricyclensäure übergeht. Der ganze Vorgang läßt sich also ungezwungen durch die Formelreihe wiedergeben:



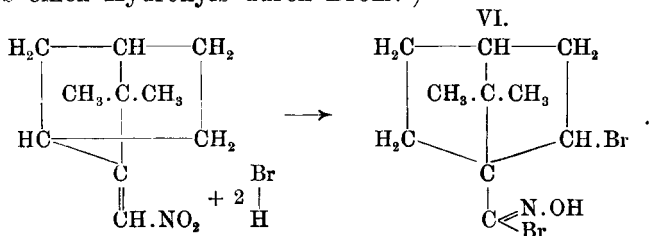
Der Name „Camphenylhydroxamsäure“, den ich in meiner vorläufigen Mitteilung für die Oxyhydroxamsäure $C_{10}H_{15}O_3N$ gebrauchte²⁾, ist demgemäß zu ersetzen durch *2-Oxyapocamphanhydroxamsäure*.

Nachdem sich also gezeigt hatte, daß die Nitrogruppe im Nitrocamphen in dem Momente, wo sie durch Addition von Wasserstoff an das ω -Kohlenstoffatom primär wird, leicht zur Umlagerung neigt, war es von vorn-

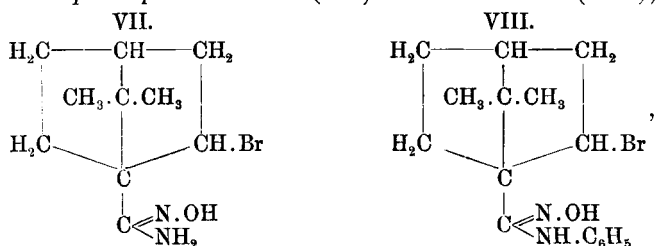
¹⁾ Dissertation S. 45.

²⁾ Diese Annalen 399, 245 (1913).

herein wahrscheinlich, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff einen ganz analogen Verlauf nimmt, wie die der Schwefelsäure.¹⁾ Tatsächlich tritt auch hierbei zunächst eine Addition von Bromwasserstoff ein, die mit einem Übergang von der Camphen- zur Camphanreihe verknüpft ist. Dann erfolgt die Umlagerung der Nitrogruppe in die Hydroxamsäureform und zugleich Ersatz des einen Hydroxyls durch Brom:²⁾



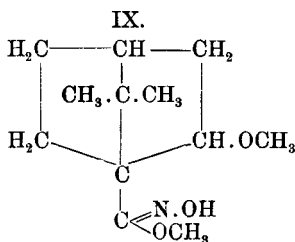
Dieses, dem oben erwähnten Schwefelsäureester vollkommen entsprechende *2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid* (VI) ist aber viel beständiger als jener und kann deshalb bedeutend leichter isoliert werden. Beweisend für die hier gegebene Formulierung sind folgende Tatsachen. Die beiden Bromatome im Molekül $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONBr}_2$ besitzen ganz verschiedene Funktionen. Das eine läßt sich durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilin in ätherischer Lösung glatt ersetzen unter Bildung von *2-Bromapocamphanamidoxim* (VII) und *-anilidoxim* (VIII),



¹⁾ Vgl. auch Steinkopf und Jürgens, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 453 (1911), (Chloroximidoessigester aus Nitroessigester).

²⁾ Ganz ähnlich scheint rauchende Salzsäure auf Phenylnitroäthylen zu wirken; denn Prieb's konnte als Endprodukte dieser Reaktion Phenylchloroessigsäure und Hydroxylamin nachweisen [diese Annalen 225, 338 (1884)].

ganz so, wie es Werner und Buss¹⁾ und später Wieland²⁾ für Hydroximsäurehalogenide beschrieben haben. Das zweite Bromatom aber ist weit fester gebunden. Es läßt sich jedoch leicht entfernen, wenn man Bromapocamphanamidoxim mit Wasser kocht, tritt aber dabei nicht, wie eigentlich zu erwarten, als Bromwasserstoff intramolekular aus unter Bildung einer Tricyclenverbindung, sondern wird durch Hydroxyl ersetzt. Durch Behandeln des Bromapocamphanhydroximsäurebromids mit methylalkoholischem Kali aber werden beide Bromatome gegen Methoxyl ausgetauscht; es entsteht ein 2-Methoxyapocamphanhydroxamsäuremethylester (IX), wie aus seinen



Eigenschaften, besonders aber aus der Tatsache hervorgeht, daß er durch kurzes Aufkochen mit Schwefelsäure in Tricyclensäure und Hydroxylamin gespalten wird — auch Bromapocamphanhydroximsäurebromid selbst spaltet seinen Stickstoff beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff als Hydroxylamin ab —. Daß sich das Halogen der Hydroximsäurehalogenide gegen Äthoxyl austauschen läßt, ist schon von Werner und Buss am Benzhydroximsäurechlorid beobachtet, aber nicht näher verfolgt worden.³⁾ Weitere Versuche sollen zeigen, ob sich diese Reaktion zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für wahre Hydroximsäureester ausarbeiten läßt.⁴⁾

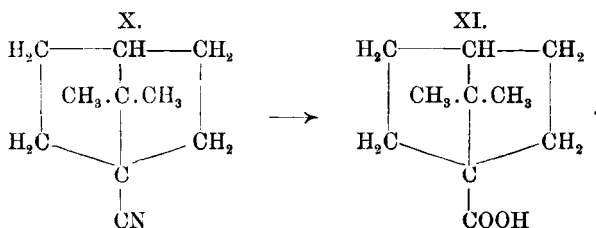
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2197 (1894).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1678 (1907).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2199 (1894).

⁴⁾ Vgl. Houben und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2451 (1913).

War schon damit die Zugehörigkeit des Bromapocamphanhydroximsäurebromids zur Camphanreihe, sowie die Stellung des zweiten Bromatoms am Kohlenstoffatom 2 des Camphanringes recht wahrscheinlich geworden, so brachte doch erst die Erkenntnis, daß das schon von May durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig daraus gewonnene Produkt $C_{10}H_{15}N^1)$ das Nitril der Apocamphancarbonsäure (X) darstellt, den endgültigen Beweis. Es läßt sich nämlich leicht und glatt zu jener von Bredt und May beschriebenen²⁾ Carbonsäure (XI) verseifen, für die damit eine neue Darstellungsmethode aus dem bequem zugänglichen Nitrocamphen gegeben ist.



Was die Reduktion eines Hydroximsäurehalogenids zum Nitril der entsprechenden Carbonsäure anlangt, so ist diese Beobachtung meines Wissens neu, aber durchaus nicht befremdend. Ist es doch Wieland gelungen³⁾, Benzonitriloxyd nach einem ähnlichen Verfahren zu Benzonitril zu reduzieren. Weitere Versuche werden lehren, ob dieser Reaktionsverlauf für Hydroximsäurehalogenide typisch ist oder nicht.

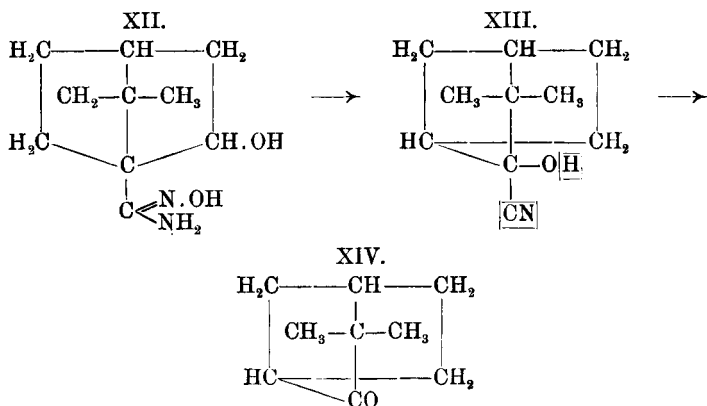
Schließlich möge noch eine Umwandlung des bereits angeführten Oxyapocamphanamidoxims (XII) Erwähnung finden, da sie einiges theoretische Interesse besitzt. Das salzsaure Salz dieses Amidoxims spaltet, mit Natriumnitrit behandelt, die Oximidogruppe als Stickoxydul ab, liefert aber nicht das Amid der entsprechenden Oxy-säure, sondern ein *Oxynitril*, $C_{10}H_{15}ON$ (XIII). Dieses

¹⁾ Dissertation S. 66.

²⁾ Chem.-Zeitung **1910**, 65.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1672 (1907).

spaltet schon beim Schmelzen seinen Stickstoff quantitativ als Blausäure ab und geht in *Camphenilon* (XIV) über; auch sein übriges Verhalten charakterisiert es als *Cyanhydrin des Camphenilons* (= α -Oxycamphenilansäurenitril).



Der Einwand, daß schon das Oxyamidoxim der Camphenreihe angehören könnte, wird hinfällig durch die Tatsache, daß auch Bromapocamphancarbonsäure mit Soda die entsprechende, nicht umgelagerte Oxysäure liefert.¹⁾

Als wesentliches theoretisches Ergebnis scheint mir aus den hier und schon früher über Nitrocamphen mitgeteilten Tatsachen die Erkenntnis hervorzugehen, daß sich einerseits Säuren an Camphenderivate mit intakter Doppelbindung in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in der Regel unter Erzeugung von Camphanderivaten addieren, die am ω -Kohlenstoff und in 2-Stellung substituiert sind — die Addition von zwei Hydroxylen in *alkalischer* Lösung²⁾ scheint zu einem wahren Camphenabkömmling zu führen. — Für die Rückverwandlung in den Camphentypus ist das Vor-

¹⁾ Bredt und May, Chem.-Zeitung 1910, 65. Für die Formulierung des oben geschilderten Übergangs scheint eine Bestätigung durch weitere Untersuchungen immerhin wünschenswert.

²⁾ Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2311 (1890); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 68 (1899). Moycho und Zienkowski, diese Annalen 340, 27 (1905).

handensein beweglichen Wasserstoffs am ω -Kohlenstoff Bedingung¹⁾ oder, wie im Falle des α -Oxycamphenilansäurenitrils, die Möglichkeit, daß der ω -Kohlenstoff dann als Radikal mit austreten kann. Die Schließung des Trimethylenrings der Tricyclenverbindungen unter dem Einfluß Wasser oder Säure absplattender Mittel aber erfolgt erst, wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind.²⁾

Experimentelles.

Hydroxylamin aus Nitrocamphen.

Bei der Darstellung von Tricyclensäure nach den Angaben von Bredt und May³⁾ hinterbleibt ein Wasserdampfdestillationsrückstand, der noch deutlich die Hydroxamsäurereaktion mit Eisenchlorid liefert und den Stickstoff des Ausgangsmaterials zum großen Teil als Ammonsulfat, zum kleineren aber noch als Hydroxylaminsulfat enthält. Zum Nachweis des letzteren fällt man die freie Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, kolliert und engt unter zeitweiliger Entfernung sich bildender geringer Harzmengen stark ein. Alkohol fällt daraus eine weiße Salzmasse, die Fehlings Lösung schon in der Kälte kräftig reduziert und die Bambergersche Reaktion auf Hydroxylamin liefert. Mit Benzophenon konnten kleine Mengen des Benzophenonoxims vom Schmelzp. 141—142⁰⁴⁾ daraus gewonnen werden.

Schwefelsäureester der 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure (Formel I der Einleitung).

10 g pulverisiertes Nitrocamphen werden in 50 ccm mit Eis gut gekühlte, konz. Schwefelsäure allmählich

¹⁾ Vgl. auch die wichtige Mitteilung von Bredt und May, Chem.-Zeitung 1910, 65.

²⁾ Siehe auch Houben und Willfroth, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2291, 2530 (1913).

³⁾ Chem.-Zeitung 1909, 1265.

⁴⁾ Kötze u. Wunstorff [Journ. f. prakt. Chem. 88, 522 (1913)] geben 143⁰ an.

eingerührt, wobei leicht Lösung erfolgt. Man gießt die meist rotbraune Lösung dann auf Eis in einen Scheidetrichter und nimmt den in klumpigen Massen sich abscheidenden Schwefelsäureester sofort in Äther auf. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv kirschrote Farbenreaktion: sie enthält etwas freie Oxyapocamphanhydroxamsäure, die durch Spaltung des Schwefelsäureesters sich bereits gebildet hat. Man wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit wenig Wasser, trocknet über Sulfat und dunstet ab. Es hinterbleiben meist 9—10 g einer fast weißen, krystallinischen Masse, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht löslich ist. Aus Chloroform-Petroläther kleine, würfelförmliche, farblose Krystalle vom Schmelzp. 127° (hängt stark vom Heiztempo ab) unter stürmischer Gasentwicklung. Beim Umkrystallisieren verwandelt sich jedesmal ein beträchtlicher Anteil in einen Sirup.

0,1660 g gaben 0,2788 CO_2 und 0,0880 H_2O .

0,2285 g „ 10,8 ccm Stickgas bei $15,5^{\circ}$ und 732 mm Druck.

0,2198 g „ 0,2016 BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NS}$

Gef.

C	45,94	45,80
H	5,79	5,93
N	5,36	5,31
S	12,27	12,59

Wasser löst den Ester auch in fein verteiltem Zustand in der Kälte kaum, spielend dagegen beim Erwärmen, aber nicht unverändert. Die wäßrige Lösung enthält dann freie Schwefelsäure und gibt, was der Ester nicht tut, die Hydroxamsäurereaktion.

Bewahrt man den Ester mehrere Wochen in lose verschlossenem Gefäß, so ist er zu einem Sirup zerflossen, den Krystalle von Hydroxylaminsulfat durchsetzen. Zur Isolierung desselben nimmt man mit Wasser und Äther auf, schüttelt die wäßrige Lösung wiederholt mit Äther durch, engt stark ein und bringt durch Zusatz von etwas Alkohol zur Krystallisation: farblose,

derbe Prismen mit allen Eigenschaften des Hydroxylaminsulfats. 9 g Schwefelsäureester lieferten 2,2 g Rohprodukt (statt 5,7 g ber.).

0,2100 g gaben 0,2996 BaSO₄.

Ber. für (NH ₂ .OH) ₂ H ₂ SO ₄		Gef
H ₂ SO ₄	59,75	59,93

Die in Äther löslichen Zersetzungsprodukte habe ich nicht näher untersucht.

Kondensation der 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure mit Aceton.

Man suspendiert den oben beschriebenen Schwefelsäureester in wenig Wasser und bringt ihn durch Erwärmen auf 40—50° unter Rühren in Lösung. Es bleiben nur geringe Reste einer lactonartig riechenden Substanz¹⁾ ungelöst, die man durch Ausäthern entfernt. Die wäßrige Lösung wird nun im Vakuum bei etwa 50° eingedampft, wobei die Oxyapocamphanhydroxamsäure als schwach rotbraun gefärbter, klarer Sirup zurückbleibt. Löst man ihn (9,5 g) in Aceton (30 ccm) und kocht, so beginnt schon nach 5 Minuten eine Krystallabscheidung, die sich rasch vermehrt. Nach einstündigem Erhitzen nutschts man ab und wäscht die etwas rötlich gefärbten, prismatischen bis tafeligen Krystalle mit Aceton nach (Ausbeute 5,17 g); in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Man krystallisiert aus Alkohol oder Pyridin um, bekommt aber auch bei Anwendung von Tierkohle nur schwer ein farbloses Produkt. Schmelzp. 209—210° (korr.).

0,1831 g gaben 0,4380 CO₂ und 0,1492 H₂O.

0,1962 g „ 0,4691 CO₂ „ 0,1572 H₂O.

0,2059 g „ 10,85 ccm Stickgas bei 22° und 741 mm Druck.

Ber. für C ₁₃ H ₂₁ O ₃ N		Gef.	
C	65,22	65,24	65,21 —
H	8,86	9,12	8,97 —
N	5,85	—	— 5,83

Die erwartete Elimination der Isonitrosogruppe war also nicht eingetreten, sondern unter dem Einfluß der

¹⁾ Vgl. Bredt und May, Chem.-Zeitung 1909, 1265.

im Hydroxamsäuresirup noch enthaltenen Schwefelsäure eine Kondensation erfolgt. Da das Kondensationsprodukt noch die Hydroxamsäurereaktion zeigt, dürfte der Acetonrest in 2-Stellung des Camphanrings eingetreten sein.

2-Oxyapocamphanhydroxamsäure und ihr Kaliumsalz
(Formel II).

Rührt man den oben erwähnten rohen Sirup mit der eben nötigen Menge konz. Pottaschelösung an, so erstarrt bald das Ganze unter Kohlendioxydentwicklung zu einer harten Masse. Diese wird in heißem Alkohol suspendiert und durch Wasserzusatz das meiste in Lösung gebracht. Beim Erkalten des Filtrats kristallisiert das Kaliumsalz der Oxyapocamphanhydroxamsäure in kleinen weißen Nadeln aus. Durch Wiederholen des Verfahrens gelingt es leicht, alles Kaliumsulfat zu entfernen.

0,2136 g (im Vakuum zur Konstanz getrocknet) gaben 0,0786 K_2SO_4 .

0,2367 g gaben 0,0870 K_2SO_4 .

Ber. für $C_{10}H_{16}O_3NK$

Gef.

K

16,48

16,53

16,51

Zur Isolierung der freien Säure schlämmt man das scharf getrocknete, fein pulverisierte, rohe Kaliumsalz in absolutem Methylalkohol auf und sättigt unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff. Dann treibt man den Methylalkohol im Vakuum bei nur mäßig erhöhter Temperatur möglichst vollständig ab. Der sirupöse Rückstand wird beim Verreiben mit wenig Wasser leicht fest. 50 g Nitrocamphen lieferten so 24,3 g rohe Hydroxamsäure. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und warmem Essigester, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Aus Essigester schießt sie leicht in schönen, farblosen Täfelchen an. Schmelzp. $163-164^\circ$ (korr.) unter Gasentwicklung.

0,1678 g gaben 0,3698 CO_2 und 0,1324 H_2O .

0,2047 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
C	60,26	60,11
H	8,60	8,83
N	7,04	6,95

In fein verteiltem Zustande löst sie sich sowohl in verdünnter Kalilauge als auch in starker Salzsäure. Fehlings Lösung erzeugt einen hellgrünen, amorphen Niederschlag des für Hydroxamsäuren charakteristischen Kupfersalzes.

*2-Oxyapocamphancarbonsäure (Formel III)
und Ketopinsäure aus 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure.*

Um die Isonitrosogruppe der Oxyapocamphanhydroxamsäure gegen Sauerstoff auszutauschen, löst man die Säure in 25 prozentiger Salzsäure und läßt unter guter Kühlung und energischem Rühren Natriumnitritlösung in geringem Überschuß zutropfen.¹⁾ Jeder Tropfen erzeugt im ersten Moment eine ockerfarbige Fällung, die rasch unter Stickoxydulentwicklung (leicht nachzuweisen) vollkommen farblos wird. Nach kurzem Stehen im Eiswasser nutschts man die feinkrystallinische Masse ab. Ausbeute 2—2,5 g aus 3 g Ausgangsmaterial. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich. Aus heißem Ligroin (Siedep. 60—70°) schießen beim Erkalten zunächst Dendriten an, die sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge vollkommen in rhomboederähnliche Krystalle umwandeln. Schmelzpt. 240—242° (korr. langsam erhitzt) unter Aufschäumen. Das Originalpräparat Mays, das ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. J. Bredt verdanke, sowie die Mischprobe schmolzen bei der gleichen Temperatur.

0,1881 g gaben 0,4472 CO_2 und 0,1488 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,17	64,84
H	8,76	8,85

0,1563 g neutralisierten 8,4 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Ber. für $(C_9H_{15}O).COOH$: 8,5 ccm.

¹⁾ Vgl. Hantzsch und Sauer, diese Annalen 299, 83 (1898).

Die Säure reagierte schon in der Kälte lebhaft mit Acetylchlorid. Das isolierte, sodalösliche *Acetat* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 117—118° etwas unscharf.¹⁾ Zur weiteren Reinigung reichte das Material nicht aus.

Behandelt man die Oxyapocamphanhydroxamsäure mit Natriumnitrit in größerem Überschuß, so lassen sich nach dem Entfernen der Oxyapocamphancarbonsäure dem wäßrigen Filtrat mit Äther geringe Mengen Ketopinsäure entziehen, die ihre Entstehung der oxydierenden Wirkung des Stickoxyds auf die Oxycarbonsäure verdankt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 238—240° (korr.) und gab, mit Ketopinsäure anderer Herkunft gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Tricyclensäure aus 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure
(Formel IV).

0,6 g Hydroxamsäure wurden in wenig kalter, konz. Schwefelsäure gelöst und dann mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Schon nach kurzem Kochen schied die anfangs klare Lösung einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich mit Wasserdampf übertreiben ließ. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche ausgezogen und aus dem Auszug die Tricyclensäure gefällt. Ausbeute 0,341 g statt 0,5 g ber. Aus wäßrigem Aceton schöne blättrige Krystalle mit allen Eigenschaften der Tricyclensäure. Schmelzpunkt 150—150,5° (korr.) Der Rückstand der Wasserdampfdestillation reduzierte Fehlings Lösung schon in der Kälte kräftig, enthielt also Hydroxylamin.

Damit war der Kreis der Zwischenphasen, die vom Nitrocamphen zur Tricyclensäure führen, geschlossen.

2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid.

Zur Darstellung dieses Körpers folgte ich im wesentlichen der von May gegebenen²⁾ Arbeitsvorschrift. 10 g

¹⁾ May (Dissertation S. 42) gibt 121° an.

²⁾ Dissertation S. 65.

möglichst fein pulverisiertes Nitrocamphen werden auf einmal in 100 g wäßrige, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure eingetragen und zunächst unter Kühlung und zeitweiligem Schütteln, dann bei Zimmertemperatur 1 Tag stehen gelassen. Nur ein kleiner Teil geht anfangs in Lösung; die Hauptmenge wird bald teigig, nach einigen Stunden aber wieder fest und krümelig. Zur Reinigung des Rohproduktes (durchschnittlich 15 g) krystallisiert man einmal aus Ligroin (Siedep. 70—100°) um, dann aber zweckmäßig aus Ligroin-Benzol, da das reine Produkt in Ligroin recht schwer löslich ist. Es bildet farblose, dicktafelige Krystalle. Schmelzp. 132—133 (korr.). Bei höherer Temperatur tritt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein.

Zur Ergänzung der schon vorliegenden analytischen Daten mögen folgende Ergebnisse dienen.

0,2028 g gaben 0,2746 CO₂ und 0,0869 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ ONBr ₂	Gef.
C	36,93	36,93
H	4,65	4,79

Erhitzt man 1 g dieses Hydroximsäurebromids mit 8 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr 6—8 Stunden auf 100°, so wird die ursprünglich krystallinische Substanz zu einem Öl. Nimmt man das Ganze in Äther auf, so lassen sich in der wäßrigen Lösung nach dem Alkalisieren reichliche Mengen Hydroxylamin nachweisen. Der Äther enthält neben geringen Mengen einer Säure hauptsächlich ein neutrales, halogenhaltiges Produkt vom Schmelzp. 150—152°, das noch nicht näher untersucht ist.

2-Bromapocamphananilidozim (Formel VIII).

2 g Hydroximsäurebromid werden in 10 ccm absolutem Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 1,2 g Anilin (= 2 Mol.) zusammengebracht. Dabei tritt momentan Salzabscheidung ein, die sich beim Stehen über Nacht noch vermehrt. Dem Niederschlag wird nach

dem Abnutschen mit Wasser das Anilinbromhydrat entzogen. Ausbeute an Rohprodukt 1,65 g. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wird das Anilidoxim in dicktafeligen Krystallen von rhombischem Umriß vom Schmelzpt. 153,5—154,5° (unter Aufschäumen) erhalten.

Die Lösungen in wäßrigem Aceton sind in der Hitze gelb gefärbt, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Das Produkt ist in Essigester und Alkohol mäßig löslich, schwer in Chloroform, fast gar nicht in kaltem und heißem Wasser. Beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser tritt Isonitrilgeruch auf.

0,1819 g gaben 0,3812 CO₂ und 0,1052 H₂O.

0,2370 g „ 17,13 ccm Stickgas bei 21° u. 752 mm Druck.

0,2135 g „ 0,1196 AgBr.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₁ ON ₂ Br	Gef.
C	56,95	57,15
H	6,29	6,47
N	8,31	8,15
Br	23,71	23,84

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in ein schönes Blau übergeht. In wäßrigen Alkalien löst sich das Anilidoxim nicht, dagegen in Mineralsäure. Beim Verreiben mit 25 prozentiger Salzsäure tritt zunächst Lösung ein; dann krystallisiert das salzsaure Salz aus, das aber schon beim Waschen mit Wasser wieder hydrolysiert wird.

2-Bromapocamphanamidoxim (Formel VII).

12 g Hydroximsäurebromid werden in 120 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Ammoniak gesättigt. Bromammonium fällt momentan aus, das Bromapocamphanamidoxim aber erst nach dem Stehen über Nacht. Bromammonium wird durch Auswaschen des Niederschlags mit Wasser entfernt und der Rückstand zusammen mit dem Anteil, der sich durch Eindampfen des ätherischen Filtrats noch gewinnen läßt, in viel absolutem Äther gelöst. Beim starken Einengen scheidet

sich das Bromapocamphanamidoxim in farblosen, flachen Nadeln vom Aufschäumungsp. 156°¹⁾ ab. Ausbeute 8 g. Sie sind spielend löslich in Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

0,1977 g gaben 0,3336 CO₂ und 0,1178 H₂O.

0,1563 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 19° und 749,5 mm Druck.

0,1398 g „ 0,1013 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₇ ON ₂ Br	Gef.
C	45,96	46,02
H	6,56	6,67
N	10,73	10,88
Br	30,61	30,84

2-Oxyapocamphanamidoxim (Formel XII).

Versetzt man die salpetersaure Lösung des gebromten Amidoxims mit Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung zunächst klar. Nach kurzem Stehen aber, besonders bei schwachem Erwärmen, fällt ein kräftiger Niederschlag von Bromsilber aus. Einfacher läßt sich die Entbromung durch Wasser bewirken. Kocht man nämlich das Bromamidoxim in fein verteiltem Zustand kurze Zeit damit, so geht es bald vollkommen in Lösung. Dabei wird das Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht und die entstehende freie Bromwasserstoffsäure hält das Oxyamidoxim in Lösung. Macht man nun mit Ammoniak alkalisch, so krystallisiert schon in der Hitze das Oxyamidoxim in lebhaft glänzenden Schuppen aus. Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 180—181° (korr.) unter Zersetzung.

0,1678 g gaben 0,3732 CO₂ und 0,1397 H₂O.

0,1687 g „ 21,1 ccm Stickgas bei 19,5° u. 751,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₂	Gef.
C	60,56	60,66
H	9,16	9,32
N	14,14	14,22

Das Oxyamidoxim gibt eine tiefrote Eisenchloridreaktion. Fehlings Lösung erzeugt in der wäßrig-alkoholischen, gesättigten, heißen Lösung zunächst eine

¹⁾ rasch erhitzt.

rotbraune Färbung; beim Erkalten krystallisiert ein Kupfersalz in bordeauxfarbigen Nadelchen mit schönem Bronzeglanz aus.

α -Oxycamphenilansäurenitril (Formel XIII).

Trockner Chlorwasserstoff fällt aus der absolut ätherischen Lösung das salzsaure Salz des Oxyapocamphanamidoxims als weißes Pulver, das sich spielend in Wasser löst. Setzt man zu einer solchen Lösung Natriumnitritlösung in geringem Überschuß, so tritt zuerst deutliche Gelbfärbung auf, die nach wenigen Augenblicken unter Entwicklung von Stickoxydul verschwindet. Gleichzeitig fällt ein feinkrystallinischer, farbloser Niederschlag. 1,85 g Oxyamidoxim lieferten 1,25 g Rohprodukt. In den meisten organischen Solvenzien ist es leicht löslich. Aus Ligroin (Siedep. 50—60°) schießt es in gedrungenen, prismatischen Krystallen, die zu Warzen vereinigt sind, an. Schmelzp. etwa 145° (im vorgeheizten Bad) unter Aufschäumen (Blausäure!).

0,1842 g gaben 0,4892 CO₂ und 0,1548 H₂O.

0,1836 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

Ber. für C₁₀H₁₅ON

Gef.

C	72,67	72,48
H	9,15	9,40
N	8,49	8,82

Gegen Oxydationsmittel (Permanganat in Aceton, Chromsäure in Eisessig, rauchende kalte Salpetersäure) zeigt das Oxynitril große Beständigkeit. Auch ist es indifferent gegen Phosphorpentachlorid. Bei dem Versuche, es mit rauchender wäßriger Salzsäure in ätherischer Lösung zu verseifen, wurde ein zwischen 165 und 170° ohne Zersetzung schmelzendes Isomeres beobachtet, das schon beim Umkrystallisieren aus Ligroin in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wurde.

Camphenilon (XIF) aus α -Oxycamphenilansäurenitril.

0,5 g Oxynitril werden bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung im Schmelzfluß erhalten. Dann ver-

setzt man mit wäßriger Natronlauge und kocht kurz auf. Mit Wasserdampf läßt sich daraus leicht Camphenil abblasen, das dem Destillate mit Äther entzogen, im Vakuum destilliert und auf gewöhnliche Weise in das Semicarbazon verwandelt wird. Dieses schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 223—224° (korr.) Ausbeute 0,3 g.

0,1487 g gaben 28,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{17}ON_3$		Gef.
N	21,54	21,56

In dem alkalischen Wasserdampfdestillationsrückstand läßt sich die Anwesenheit von Cyannatrium mittelst der Berlinerblaureaktion nachweisen.

2-Methoxyapocamphanhydroximsäuremethylester¹⁾ (Formel IX).

Löst man Bromapocamphanhydroximsäurebromid in wenig absolutem Methylalkohol und läßt unter guter Kühlung allmählich methylalkoholisches Kali²⁾ zufließen, so tritt sofort Abscheidung von Bromkali und nach kurzer Zeit Gelbfärbung und Selbsterwärmung ein. Von der, nach dem Stehen über Nacht fast farblos gewordenen Lösung wird der Alkohol abdestilliert. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure durch. Der Äther hinterläßt eine leicht erstarrende, farblose Masse (etwa 1,5 g aus 3 g Ausgangsmaterial). Aus Ligroin (Siedep. 50—60°) krystallisiert der Körper in schön ausgebildeten rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzp. 102,5—104° (korr.).

I. 0,1788 g gaben 0,4146 CO_2 und 0,1527 H_2O .

II. 0,1924 g „ 0,4452 CO_2 „ 0,1629 H_2O .

III. 0,2780 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 16,5° und 739,5 mm Druck.

¹⁾ Dieser Versuch war lange vor der Mitteilung von Houben und E. Schmidt [Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3622 (1913)] durchgeführt.

²⁾ Äthylalkoholisches Kali lieferte lediglich eine braune Schmiere.

	Ber. für $C_{12}H_{21}O_4N$	I	Gef. II	III
C	63,39	63,24	63,11	—
H	9,32	9,56	9,47	—
N	6,17	—	—	6,27

Der Hydroximsäuremethylester löst sich *nicht* in wäßrigem Alkali; dagegen in starker Salzsäure und in 50prozentiger Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen wird er durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Trockner Chlorwasserstoff fällt aus der absolut ätherischen Lösung des Hydroximsäuremethylesters das salzsaure Salz in hübschen Krystallen, die aber schon an der Luft bald wieder in ihre Komponenten zerfallen.

Tricyclensäure aus 2-Methoxyapocamphanhydroximsäuremethylester.

Kocht man die Lösung des Hydroximsäureesters in 50prozentiger Schwefelsäure einen Moment auf — dies geschieht zweckmäßig in kleinen Portionen — so krystallisiert beim Erkalten Tricyclensäure in blättrigen Krystallen aus. Als Nebenprodukt entsteht in wechselnder Menge ein stark aromatischer Körper, vermutlich das von Bredt und May beschriebene Lactongemenge.¹⁾ Aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, schmolz die Tricyclensäure bei 149—150°.

0,1665 g gaben 0,4402 CO₂ und 0,1287 H₂O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gef.
C	72,24	72,11
H	8,50	8,65

Das schwefelsaure Filtrat enthält den Stickstoff des Ausgangsmaterials als Hydroxylaminsulfat und gibt noch deutlich die Hydroxamsäurereaktion.

Apocamphanonitril²⁾ (Formel X), Apocamphancarbonsäure (Formel XI) und ω-Aminocamphan.

6 g Bromapocamphanhydroximsäurebromid werden in etwa 30 ccm Eisessig gelöst. Dazu gibt man langsam

¹⁾ Chem.-Zeitung 1909, 1265.

²⁾ Vgl. May, Dissertation S. 66.

10 g Zinkstaub, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt. Hat diese nachgelassen, so setzt man 20—30 ccm rauchende Salzsäure zu und läßt über Nacht stehen. Nach dem Alkalisieren läßt sich mit Wasserdampf das Apocamphanonitril als ein sehr leicht flüchtiger, farbloser, fester Körper abblasen. Man nimmt ihn in Äther auf und schüttelt die Ätherlösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure durch, die dabei geringe und etwas wechselnde Mengen einer Base aufnimmt. Der Äther hinterläßt nach dem Trocknen und Abtreiben eine krümelige Krystallmasse von campherähnlichem Geruch. Sie ist fast unlöslich in heißem Wasser und verdünnter Mineralsäure, spielend in organischen Solvenzien. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Nitril in Dendriten. Ausbeute an reinem Material etwa 50 Proz. der Theorie. Schmelzp. 171—172° (korr.), erstarrt wieder bei 170°. ¹⁾

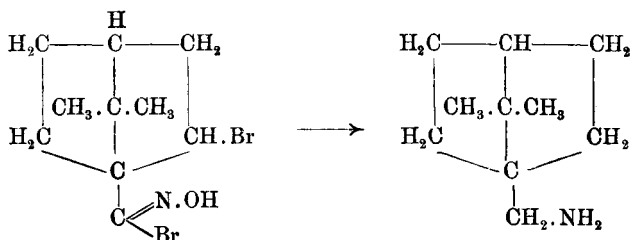
Die salzsaure Lösung der Base, die bei der Reduktion als Nebenprodukt entsteht, hinterläßt beim Eindampfen ein nur wenig gefärbtes Salz, das sich leicht in Alkohol löst und mit Äther daraus in Form farbloser Prismen gefällt werden kann. Es war bei 280° noch nicht geschmolzen. Das Platindoppelsalz, in üblicher Weise hergestellt, bildet hell-orangefarbige Blättchen.

0,1923 g gaben 0,0527 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt 27,27

Gef.
27,40

Zum kleinen Teil führt also die Reduktion bis zum ω -Aminocamphan:



¹⁾ Analytische Daten s. b. May, a. a. O.

Zur Verseifung des Nitrils werden 0,5 g mit 4 g konz. Schwefelsäure und 1,7 ccm Wasser (also einer 70 prozentigen Säure) in einem kurzen Druckrohr im Paraffinbad (vollständig eingetaucht) etwa 2 Stunden auf 190° erhitzt. Der nur schwach grau gefärbte Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt und in Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung enthält Ammonsulfat. Die Apocamphancarbonsäure wird dem Äther mit Pottaschelösung entzogen und durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Ausbeute quantitativ. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie permanganatbeständige flache Nadeln und Dendriten vom Schmelzp. 221—222° (korr.), erstarrt wieder bei 221°. ¹⁾

0,1852 g gaben 0,4848 CO₂ und 0,1606 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	71,38	71,39
H	9,59	9,70

0,1107 neutralisierten 6,6 ccm ⁿ/₁₀-NaOH. Ber. für C₉H₁₆.COOH: 6,6 ccm.

Nitrocamphen und Blausäure.

Anhangsweise möge noch ein Versuch hier Erwähnung finden, der mit den vorstehend beschriebenen nicht in direktem Zusammenhang steht. Nach dem übrigen Verhalten des Nitrocamphens war zu erwarten, daß es ähnlich anderen Nitromethylenderivaten ²⁾ auch Blausäure addieren werde, was sich leicht bestätigen ließ.

2 g Nitrocamphen wurden mit einer Lösung von 2 g (= 2,8 Mol.) reinem Cyankalium in der nötigen Menge Alkohol (96 Proz.) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge des Alkohols trieb man auf dem Wasserbad ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Er ging klar in Lösung. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel das Additionsprodukt als fester, weißer Niederschlag

¹⁾ Bredt und May (Chem. Zeitung 1910, 65) geben 218° an.

²⁾ Holleman, Rec. trav. chim. 23, 283 (1904). Windaus, Über Cholesterin, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903 S. 11. Vgl. auch Bredt und Kallen, diese Annalen 293, 338 (1896).

aus. Ausbeute etwa 2 g. In den gewöhnlichen organischen Solvenzien ist es sehr leicht löslich mit Ausnahme des Ligroins. Aus diesem schießt es beim Erkalten in chlorammoniumähnlichen, unscheinbaren Aggregaten an vom Schmelzp. 165—166°. Es besitzt eine klebrige, paraffinartige Konsistenz.

0,2600 g gaben 0,6014 CO₂ und 0,1826 H₂O.

0,2375 g „ 28,0 ccm Stickgas bei 20° und 752,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	Gef.
C	63,42	63,09
H	7,75	7,86
N	13,46	13,24

Bemerkenswert scheint mir, daß mit dem Aufheben der Doppelbindung des Nitrocamphens auch seine Farbe verschwindet und daß die vermutlich primär gewordene Nitrogruppe nun Löslichkeit in wäßrigem Alkali bedingt, während Nitrocamphen darin unlöslich ist.¹⁾

Ob dieses Nitronitril der Camphen- oder Camphanreihe angehört, möchte ich vorbehaltlich weiterer Versuche zunächst unentschieden lassen.

Verwandlungen des Äthylisopropylcyanessig- esters und der Äthylisopropylmalonaminsäure;

von *Emil Fischer, Alice Rohde und Fritz Brauns.*²⁾

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 30. Dezember 1913.)

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der bisher üblichen Fassung hat zwei fundamentale Konsequenzen.

¹⁾ Diese Annalen 399, 250 (1913).

²⁾ Fräulein Dr. Rohde hat aus dem Äthylisopropylcyanessigester die zugehörige Cyanessigsäure und die Malonaminsäure dar-