

Bei der Mischung $P_2 + S_3$.

Beobachteter Siedepunkt	Länge des herausragenden Fadens	Temperatur	Correctur	Corrigirter Siedepunkt
521 ⁰	336 ⁰	52 ⁰	+ 25 ⁰	546 ⁰
524.5	337.5	120	+ 21	545
526	336	134	+ 20	546
527	322	140	+ 19.5	546.5

Bei der Mischung $P + S_2$.

490	480	143	+ 26	516
493	478	150	+ 25	518
496	476	183	+ 23	519
498	376	147	+ 20	518

Ob diese ziemlich constant siedenden Substanzen wirklich chemische Individuen sind, hoffe ich durch eine eingehende Untersuchung derselben entscheiden zu können, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin. Vorläufig hat sich ergeben, dass dieselben, trotz ihres regelmässigen Verhaltens beim Sieden, dennoch keineswegs rein sind; so z. B. wies das Gemenge $P + S_2$ bei der Analyse ein Deficit von 3 pCt. — wahrscheinlich Sauerstoff — auf. Um Oxydation völlig auszuschliessen, habe ich neue Versuche begonnen, bei denen in einem besonderen Apparate jede Möglichkeit des Eindringens von Luft ausgeschlossen ist.

Für rohen Fünffach-Schwefelphosphor stimmt mein Versuch recht gut mit dem Ergebniss der luftthermometrischen Bestimmung von H. Goldschmidt, welcher die Zahl 518⁰ fand und sich ebenfalls von der Constanz des Siedepunkts überzeuete.

Ich hoffe über weitere Ergebnisse bald berichten zu können.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

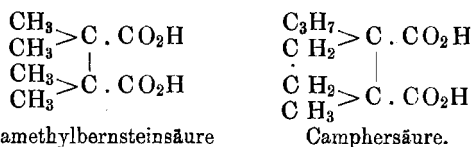
291. K. Auwers und H. Schnell: Zur Kenntniss der Camphersäure. I.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einleitung.

Die Mittheilung der HHrn. Hans Rupe und Carl Maull »Ueber einige Derivate der Camphersäure« im 9. Hefte dieser »Berichte« (26, 1200) veranlasst uns, schon jetzt über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit, mit der wir seit längerer Zeit beschäftigt sind, zu berichten, da sich unsere Versuche zum Theil in derselben Richtung bewegen wie die der genannten Herren.

Nachdem durch ziemlich umfangreiche Versuche im hiesigen Laboratorium festgestellt worden war, dass sich aliphatische Säuren nach dem [Hell-Volhard-Zelinsky'schen Verfahren nur dann bromiren lassen, wenn sich mindestens ein Wasserstoffatom in α -Stellung zu einer Carboxylgruppe befindet, schien es von Interesse, dieses Verfahren auf die Camphersäure anzuwenden. Nach der V. Meyer-Ballò'schen Formel, die neuerdings wieder in den Vordergrund getreten ist und von Bamberger ¹⁾, Brühl ²⁾, Semmler ³⁾ u. A. vertheidigt wird, erscheint die Camphersäure als eine vollständig substituirte Bernsteinsäure, die etwa mit der Tetramethylbernsteinsäure in Parallele gesetzt werden kann:



Da nun die Tetramethylbernsteinsäure von Brom und Phosphor nicht angegriffen wird ⁴⁾, so dürfte man von der Camphersäure nach der obigen Auffassung ein analoges Verhalten erwarten. Wir fanden jedoch, wie Rupe und Maull, dass dies nicht der Fall ist, diese Säure sich vielmehr nach dem genannten Verfahren mit Leichtigkeit bromiren lässt und dabei in das Wreden'sche ⁵⁾ Bromcamphersäureanhydrid übergeht.

Im Laufe unserer Arbeit bemerkten wir, dass diese Thatsache nicht neu ist, denn bereits vor uns hat R. Reyher ⁶⁾ im Laboratorium von J. Wislicenus eine ausführliche Untersuchung über die Bromirung der Camphersäure und ihres Anhydrids ausgeführt, bei der er zu dem gleichen Resultate gelangte.

Die Bromirung der Camphersäure verläuft indessen keineswegs sonderlich glatt, denn man erhält nach unseren Erfahrungen, die mit den Angaben Reyher's übereinstimmen, im Durchschnitt selbst bei gut verlaufenen Operationen nur etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ein Theil der Camphersäure scheint eine tiefer gehende Zersetzung zu erfahren, wenigstens wurde von Reyher das Auftreten grösserer Mengen von Kohlensäure beobachtet.

Ein zweites Bromatom vermag die Camphersäure unter den angegebenen Bedingungen nicht aufzunehmen: selbst wenn man das bromirte Anhydrid andauernd mit einem starkem Ueberschuss von Brom

¹⁾ Diese Berichte 23, 218.

²⁾ Diese Berichte 24, 3403, 3727; 25, 1788, 1796, 2087; 26, 284, 1097.

³⁾ Diese Berichte 25, 3519.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 305.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 163, 330.

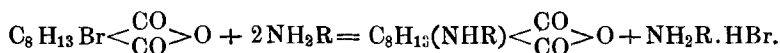
⁶⁾ Ueber die Bromirung des Camphersäureanhydrids und der Camphersäure und über die Oxydation der Camphersäure. Inaug.-Diss. Leipzig. 1891.

und rothem Phosphor auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man es im Wesentlichen unverändert zurück.

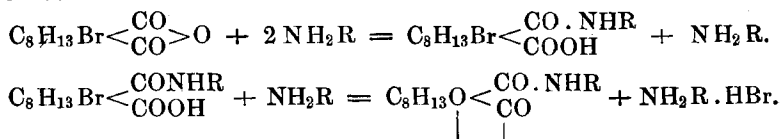
Schon Wreden bemerkte, dass das Bromatom aus dem Bromcamphersäureanhydrid sehr leicht herausgenommen wird, mithin sehr reactionsfähig zu sein scheint. Auch Rupe und Maull geben an, dass das Bromatom eine bemerkenswerthe Beweglichkeit zeige und sich äusserst leicht, theilweise unter heftiger Reaction mit gewissen Basen umsetze.

Diese Reactionsfähigkeit des Bromatoms ist jedoch nur eine scheinbare; soweit unsere Beobachtungen bis jetzt reichen, verhält sich das Brom im Gegentheil den verschiedensten Agentien gegenüber sehr indifferent. Es ist vielmehr die Anhydridgruppe, welche das Bromcamphersäureanhydrid zu mannigfachen Reactionen befähigt, indem sie mit grosser Leichtigkeit die Elemente der verschiedensten Verbindungen addirt. Hierbei entstehen zunächst Derivate der Monobromcamphersäure, diese aber spalten sofort 1 Mol. Bromwasserstoff ab und gehen in Abkömmlinge der Camphersäure über, welche natürlich dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die erwarteten Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids. Der Austritt des Bromatoms beruht also auf einer secundären Reaction.

Besonders deutlich tritt dies bei der von Rupe und Maull und ebenso von uns studirten Einwirkung basischer Körper auf das Bromanhydrid hervor. Wie die genannten Forscher in ihrer Notiz angeben, findet in den meisten Fällen eine mehr oder weniger heftige Reaction statt, und es scheint, als ob das Brom direct durch den basischen Rest ersetzt wird:



In Wirklichkeit verläuft indess die Reaction nach folgendem Schema:



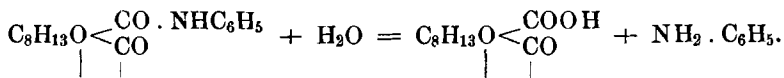
So ist der von Rupe und Maull aus Bromcamphersäureanhydrid und Anilin gewonnene Körper vom Schmelzpunkt 123°, den auch wir erhalten haben, nicht das Anilidocamphersäureanhydrid,

$\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} > \text{O}$, sondern das Anilid der Camphersäure,

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, welches beim Kochen mit Natronlauge in

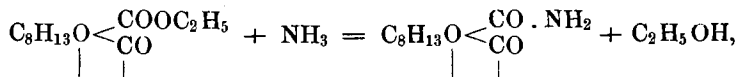
das Monoanilid der Oxycamphersäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH}) \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$

übergeht, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr dagegen Camphansäure liefert (Rupe und Maull):



Für die Richtigkeit der eben entwickelten Auffassung spricht erstens der Umstand, dass die vermeintlichen Amidoderivate der Camphersäure, welche bei der Behandlung der primären Reactionsproducte mit Natronlauge entstehen, nicht zweibasische, sondern einbasische Säuren sind, wie Titrirung und Salzbildung beweisen.

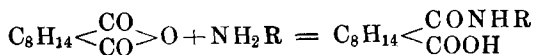
Weiter ergibt sich die Natur der fraglichen Körper deutlich aus ihren verschiedenen Bildungsweisen. Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak auf 150° erhielt Wreden ¹⁾ eine bei 208° schmelzende Substanz, die er als Amidocamphersäureanhydrid betrachtet, während Beilstein ²⁾ sie in seinem Handbuch als Oxycamphersäureimid, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$, aufführt. Dieser Körper bildet sich, wie wir gefunden haben, nicht nur mit grösster Leichtigkeit bei niederer Temperatur unter verschiedenen Bedingungen aus dem Bromanhydrid, sondern er entsteht auch quantitativ, wenn man Camphansäureäthylester mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte stehen lässt:



die Verbindung ist also unzweifelhaft das Amid der Camphansäure.

Erhitzt man das Amid mit verdünntem Alkali, so erhält man Wreden's ³⁾ Amidocamphersäure, welche Beilstein ³⁾ richtig als Oxycampheraminsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$, aufgefasst hat.

Im Anschluss an diese Versuche wurde das Verhalten des Camphersäureanhydrids gegen Basen geprüft und völlig analog dem des gebromten Anhydrids gefunden. Auch diese Verbindung vereinigt sich, meist unter lebhafter Wärmeentwicklung, mit einem Molekül einer Base und geht in Campheraminsäure und deren Substitutionsproducte über:



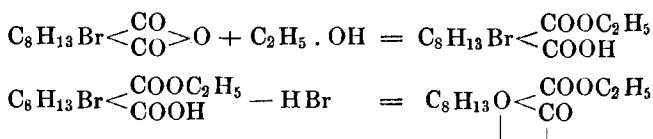
Dargestellt wurden auf diese Weise bis jetzt die Campheraminsäure selbst, sowie die einfach und die zweifach methyilirte Campheraminsäure.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Handbuch, 2. Aufl. 1, 1103.

³⁾ a. a. O.

Wie die Einwirkung der basischen Körper auf das Bromcamphersäureanhydrid zunächst in einer Anlagerung besteht, so gilt dies auch für andere Substanzen, welche mit dem Bromanhydrid in Reaction zu treten vermögen. Kocht man z. B. die Verbindung mit Alkohol, so wird das Brom herausgenommen, es entsteht aber nicht durch directen Ersatz des Bromatoms Oxäthylcamphersäure, $C_8H_{13}(OC_2H_5)<\begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, sondern durch Addition von einem Molekül Alkohol und darauf folgende Abspaltung von Bromwasserstoff wird Camphansäureäthylester gebildet:

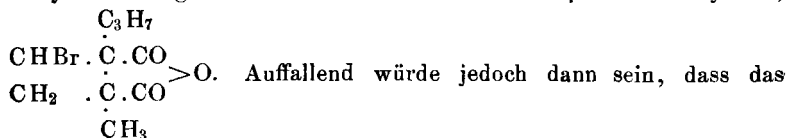


Auch die Umwandlung des Bromanhydrids in Camphansäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt offenbar nach demselben Schema.

Kann keine Anlagerung an die Anhydridgruppe erfolgen, so kommt auch keine Reaction zu Stande, und das indifferente Verhalten des Bromatoms tritt zu Tage. So haben wir z. B. vergeblich versucht, das Bromatom durch die Cyangruppe zu ersetzen. Digerirt man das Bromanhydrid mit wässrigem Cyankalium, so wird Wasser addirt und Camphansäure gebildet, verwendet man alkoholisches Cyankalium, so entsteht der Camphansäureäthylester: in beiden Fällen findet die Addition des Lösungsmittels an die Anhydridgruppe leichter statt als die Einwirkung des Cyankaliums auf das Bromatom erfolgt. Schliesst man aber Lösungsmittel, die sich anlagern können, aus, erwärmt man z. B. eine Lösung von Bromcamphersäureanhydrid in Benzol mit fein gepulvertem Cyankalium oder Cyanquecksilber, so bleibt das Bromanhydrid unangegriffen. Selbst als wir schliesslich Aceton als Lösungsmittel anwandten, welches sowohl das Anhydrid wie das Quecksilbercyanid aufzulösen vermag, und die Flüssigkeit im Rohr erhitzten, trat die gewünschte Reaction nicht ein. Bei 160° wurde das Bromanhydrid gar nicht angegriffen, ebenso wenig bei 180°; bei 200° begann sich etwas Kohle abzuscheiden — Dauer des Erhitzens 4 Stunden — die Hauptmenge des Bromanhydrids wurde jedoch unverändert wiedergewonnen.

Aus den im Vorstehenden skizzirten Beobachtungen lassen sich zwar irgendwelche Beweise für oder gegen die Richtigkeit einer der zahlreichen bisher aufgestellten Camphersäureformeln nicht herleiten, doch spricht die Gesammtheit der Thatsachen unseres Erachtens nicht zu Gunsten der V. Meyer-Ballö'schen Formel. Die Thatsache, dass sich die Camphersäure nach dem Hell-Volhard-

Zelinsky'schen Verfahren bromiren lässt, widerspricht den bekannten Gesetzmässigkeiten. Freilich sind Tetramethylen-carbonsäuren in dieser Beziehung, soviel uns bekannt, noch nicht untersucht worden, und man könnte annehmen, dass Wasserstoffatome im Tetramethylenring auch dann substituierbar sind, wenn sie sich nicht in α -Stellung zu einer Carboxylgruppe befinden. Man käme dann zu der von Re y h e r aufgestellten Formel des Bromcamphersäureanhydrids,



zweite Wasserstoffatom des Ringes sich nicht in gleicher Weise durch Brom ersetzen lässt. Gegen die Annahme eines Ersatzes des tertiären Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe durch Brom spricht die Indifferenz des Bromatoms, denn das Halogen aliphatischer Säuren lässt sich im Allgemeinen bekanntlich sehr leicht durch die Cyangruppe und andere Reste ersetzen.

Die Discussion der übrigen Camphersäureformeln verschieben wir, bis eine Reihe weiterer Versuche zu Ende geführt ist.

Experimenteller Theil.

Campheraminsäure.

4 g fein gepulvertes Camphersäureanhydrid wurden mit überschüssigem starkem wässrigem Ammoniak übergossen. Unter mässiger Erwärmung und Gelbfärbung ging im Laufe weniger Minuten das Anhydrid in Lösung bis auf geringe Reste, welche abfiltrirt wurden. Nachdem durch freiwillige Verdunstung über Nacht der grösste Theil des Ammoniaks entfernt war, fiel auf Zusatz von Salzsäure die Campheraminsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CONH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches unscharf bei etwa $156^\circ - 157^\circ$ schmolz. Zur Reinigung wurde die Säure in Soda gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag alsdann bei $174^\circ - 175^\circ$ und änderte sich nicht, als die Säure aus einem heissen Gemisch von viel Chloroform und wenig Aceton umkrystallisirt wurde. Aus diesem Lösungsmittel erhält man die Säure in besonders hübschen, feinen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade ein porzellanartiges Aussehen annehmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

Procente: N 7.03.

Gef. » » 7.36.

Titrirung: 0.1660 g Substanz verbrauchten 8.60 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge; statt ber. 8.34 ccm.

0.1435 g Substanz verbrauchten 7.30 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge; statt ber. 7.21 ccm.

In Benzol, Chloroform und Aether ist die Verbindung auch in der Hitze sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Aceton, Alkohol und Wasser; aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Säure leicht als ölige Emulsion aus, die jedoch rasch krystallinisch erstarrt.

Ausser Laurent¹⁾ haben kürzlich Claisen und Manasse²⁾ die Campheraminsäure durch Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure dargestellt. Ihre Angaben stimmen mit den unserigen überein, jedoch heben sie als auffallend hervor, dass die Säure gegen kochendes Alkali beständig sei. Ein derartiges Verhalten haben wir bei unserer Säure nicht beobachtet; ein völlig reines Präparat entwickelte vielmehr beim Kochen mit verdünnter Natronlauge sogleich Ammoniak und wurde langsam zersetzt.

Um einen Irrthum auszuschliessen, haben wir einige quantitative Versuche angestellt, indem wir gewogene Mengen der Säure mit Kalilauge kochten und das entwickelte Ammoniakgas in titrirter Salzsäure auffingen.

0.2740 g Säure entwickelten bei 2 stündigem Kochen mit 10 procentiger Kalilauge eine Quantität Ammoniak, welche 2.46 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure neutralisirte, statt ber. 13.77 ccm; es waren also 17.86 pCt. der Säure zersetzt worden.

0.1325 g Säure 2 Stunden mit 50 procentiger Kalilauge gekocht verbrauchten desgleichen 5.22 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure, statt ber. 6.66, entspr. einer Zersetzung von 78.41 pCt. der Säure. Nach einer weiteren Stunde Kochens waren im Ganzen 97.03 pCt. der Säure zersetzt, die Ammoniakentwicklung jedoch noch nicht beendet.

Camphermethyaminsäure.

Auf Zusatz von 6 g einer 33 procentigen Lösung von Methylamin zu 5 g Camphersäureanhydrid trat eine sehr starke Erwärmung ein, und das Anhydrid ging fast völlig in Lösung. Es wurde etwa das gleiche Volum Wasser zugesetzt, filtrirt und Salzsäure zugetropft. Das ausgeschiedene krystallinische Pulver löste sich bis auf einen kleinen Rückstand in Soda und wurde aus dem Filtrat abermals durch Salzsäure gefällt. Zur Reinigung wurde die Säure mit Aceton gekocht und allmählich soviel Wasser tropfenweise hinzugefügt, bis in der Hitze Alles klar gelöst war. Beim Erkalten schieden sich glasglänzende, allseitig gut ausgebildete, wasserhelle Prismen von rhombischem Habitus ab, die sogleich den constanten Schmelzpunkt 225° besaßen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3$.

Procente: C 61.97, H 8.92, N 6.57.

Gef. » » 62.00, » 9.70, » 6.74.

¹⁾ Ann. d. Chem. 60, 326.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 78.

Titrirung: 0.0500 g Substanz verbrauchen 2.59 ccm, $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 2.35 ccm.

Die Substanz ist mithin die einbasische Campherdimethylaminsäure, $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CONHCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, löst sich ferner leicht in Alkohol, schwer in Essigester, fast gar nicht in Benzol, Ligroin und wasserfreiem Aceton.

Gegen kochendes Wasser ist die Säure beständig, von heissem Alkali wird sie dagegen allmählich zerlegt.

Campherdimethylaminsäure.

4.4 g Camphersäureanhydrid wurden mit wenig Wasser angerührt und mit ca. 7 g einer 33procentigen Lösung von Dimethylamin vermischt. Unter mässiger Erwärmung löste sich das Anhydrid fast völlig auf. Die Säure wurde wie die vorher beschriebene ausgefällt, durch Lösen in Soda gereinigt und schliesslich aus siedendem Essigester umkrystallisirt. Lange, beiderseits zugespitzte, durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 186° — 187° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}NO_3$.

Procente: C 63.45, H 9.25, N 6.18.

Gef. » » 63.16, » 9.56, » 6.57.

Titrirung: 0.1426 g Substanz verbrauchten 6.52 ccm, $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 6.28 ccm.

Es liegt also die einbasische Dimethylcampheraminsäure, $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, vor.

Leicht löslich in kaltem Alkohol und heissem Essigester, sehr leicht in Chloroform, wenig in Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroin.

In heissem Wasser löst sich die Substanz leicht auf, jedoch nicht ohne Zersetzung. Versucht man die Säure aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so erhält man selbst bei kurzem Aufkochen ein über 200° schmelzendes Gemisch von Camphersäureanhydrid und Campherdimethylaminsäure. Nochmaliges Lösen in siedendem Wasser genügt, um dieses Gemisch in völlig reines Camphersäureanhydrid vom Schmelzpunkt 222° umzuwandeln. Es ist bezeichnend für die grosse Neigung der Camphersäure, Anhydrid zu bilden, dass bei der Zersetzung der Dimethylaminsäure in siedender wässriger Lösung das Anhydrid und nicht die freie Säure entsteht. Das Verlangen, in den Anhydridzustand überzugehen, ist bei der Camphersäure offenbar noch weit stärker entwickelt als bei der gleichfalls durch ein grosses Anhydridirungsbestreben ausgezeichneten Tetramethylbernsteinsäure, denn deren Anhydrid wird durch kurzes Aufkochen mit Wasser völlig in die Säure verwandelt, während das Camphersäureanhydrid

mit auffallender Langsamkeit nur durch andauerndes Kochen mit Wasser hydratisirt wird.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich ferner ein sehr erheblicher Unterschied in der Beständigkeit der einzelnen Campheraminsäuren: während die Campheraminsäure selbst durch kochendes Wasser gar nicht angegriffen wird, ist die zweifach methyilirte Säure so empfindlich, dass sie fast momentan beim Kochen zersetzt wird.

Bromcamphersäureanhydrid.

Den ausführlichen Angaben Reyher's über die Darstellung dieses Körpers haben wir kaum etwas hinzuzufügen. Auch wir beobachteten, dass völlig reines Bromcamphersäureanhydrid in Aether sehr wenig löslich ist, dass jedoch Beimengungen von Camphersäureanhydrid die Löslichkeit sehr erhöhen. Man muss deshalb für möglichst vollständige Bromirung Sorge tragen, da man sonst bei der Reinigung des Reactionsproductes mit Aether grosse Verluste erleidet und schlechte Ausbeuten an bromirtem Anhydrid erhält.

Den Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Verbindung fanden wir bei 215.5° — 216° ; Reyher giebt 214° , Wreden 215° an.

In kaltem Wasser ist das Bromanhydrid völlig unlöslich, und wird auch bei sehr langem Stehen mit Wasser von diesem nicht angegriffen, ebenso wenig von kalter Sodalösung. Lässt man Bromcamphersäureanhydrid 1—2 Tage mit verdünnter Natronlauge stehen, so wird es in Camphansäure übergeführt. Kochen mit Natronlauge bewirkt diese Umwandlung sofort, während siedendes Wasser nur allmählich das gebromte Anhydrid in Camphansäure verwandelt.

Die Camphansäure krystallisirt man nach unseren Erfahrungen am besten aus siedendem Benzol um; man erhält dann sofort völlig reine Krystalle, die bei 201° schmelzen. Wreden fand denselben Schmelzpunkt, Woringer¹⁾ giebt 200° an, Reyher 199° .

Uebergiesst man Camphansäure (0.5 g) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (1 ccm), so erhält man eine klare Lösung, aus der sich auch nach längerem Stehen beim Verdunsten unveränderte Camphansäure abscheidet. Die Lactonbindung der Camphansäure wird also durch Bromwasserstoff nicht gesprengt.

Ebenso wenig vermag Ammoniak die Lactonbindung zu lösen, denn lässt man Camphansäure mit starkem wässerigen Ammoniak stehen, so erhält man nach vorsichtigem Ansäuern nicht Amidocamphersäure, sondern die Camphansäure zurück.

Camphansäureäthylester.

Den Ester der Camphansäure erhielt Wreden einerseits durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 4.

andererseits durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit Alkohol im Rohr auf 150°.

Wendet man reinen Alkohol bei dieser letzteren Reaction an, so ist es allerdings vortheilhaft, bei der angegebenen hohen Temperatur zu arbeiten, denn durch blosses Kochen mit Alkohol auf dem Wasserbade wird das Bromcamphersäureanhydrid nur sehr langsam angegriffen; bei einem Versuch, der etwa 8 Stunden dauerte, wurden die angewandten 4 g Anhydrid fast quantitativ wiedergewonnen. Auch im Rohr bei 100° ist die Einwirkung des Alkohols eine träge, da nach 10 stündigem Erhitzen gleichfalls ein grosser Theil des Bromanhydrids unverändert war.

Ganz anders verläuft dagegen der Versuch, wenn man zur alkoholischen Lösung des Bromcamphersäureanhydrids etwas Cyankalium und Wasser giebt. Zweistündige Digestion auf dem Wasserbade genügte in diesem Falle, um 17 g Bromkörper glatt in Camphanester zu verwandeln. Es dürfte dies wohl die bequemste Methode zur Darstellung des Esters sein. Zur Reinigung destillirt man den Alkohol ab, behandelt die rückständige weisse Krystallmasse mit Wasser, die den Camphansäureester ungelöst lässt, und destillirt diesen über. Der Ester ist dann völlig rein; eine Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$.

Procente: C 63.72, H 7.97.

Gef. » » 63.28, » 8.12.

Besonders schön krystallisirt erhält man den Ester aus siedendem Ligroin, aus dem er sich in dünnen, flachen, glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 62° ausscheidet. Wreden giebt 63° als Schmelzpunkt an, v. Rudzinski-Rudno¹⁾ 58°; letzterer stellte den Ester aus Camphansäure, Alkohol und Schwefelsäure dar. Der Siedepunkt liegt nach unseren Beobachtungen bei 195°—196° unter gewöhnlichem Druck.

Durch alkoholisches Kali wird der Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verseift.

Camphansäureamid.

Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit starker Ammoniakflüssigkeit im Rohr auf 150° erhielt Wreden in einer Ausbeute von 53 pCt. der Theorie das sogenannte Amidocamphersäureanhydrid vom Schmelzpunkt 208°.

Zweckmässiger arbeitet man bei niederer Temperatur. Uebergiesst man gepulvertes Bromcamphersäureanhydrid mit starkem Ammoniak, so erfolgt anscheinend keine Reaction, da sich keine Erwärmung be-

¹⁾ Untersuchungen über die Constitution der Camphansäure. Inaugural-Dissertation. Würzburg, 1879.

merkbar macht. Lässt man aber das Gemisch stehen, so verwandelt sich das Pulver allmählich in ein Haufwerk derber, glänzender Prismen, welche aus dem Amidokörper bestehen. Die Umwandlung nimmt je nach der verarbeiteten Menge und der Stärke des Ammoniaks einen oder mehrere Tage in Anspruch. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigt die Verbindung den richtigen Schmelzpunkt 208° . Ausbeute nahezu quantitativ.

Schneller und in gleich guter Ausbeute gewinnt man die Substanz, wenn man in eine Lösung des Bromcamphersäureanhydrids in siedendem Chloroform auf dem Wasserbade einen Strom von trockenem Ammoniakgas einleitet. Es beginnt sofort die Ausscheidung von Bromammonium, die nach 1—2 Stunden beendet ist. Man filtrirt, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand einmal aus kochendem Wasser um. Schmelzpunkt 208° .

v. Rudzinski-Rudno¹⁾ hat vergeblich versucht, den Camphansäureäthylester in das Amid der Camphansäure zu verwandeln, indem er den Ester mit alkoholischem Ammoniak erst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 100° , bezw. 130° , bezw. 150° behandelte. Er erhielt stets den unveränderten Ester wieder.

Sehr leicht und quantitativ erfolgt dagegen die Umwandlung, wenn man den Ester mit starkem wässrigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Der pulverförmige Ester verwandelt sich ziemlich rasch in ein weisses Krystallpulver, das nur mit Wasser gewaschen bereits bei 208° schmilzt.

Ein Vergleich der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Producte ergab deren Identität, auch stimmen unsere Beobachtungen über die Eigenschaften des Körpers mit den Angaben Wreden's gut überein. Ueberdies wurde die Zusammensetzung unseres Körpers noch durch eine Stickstoffbestimmung controlirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_3$.

Procente: N 7.11.

Gef. » » 7.37.

Aus der letzterwähnten Bildungsweise ergibt sich, dass der Körper nicht das Anhydrid einer Amidocamphersäure, sondern das Amid der Camphansäure, $C_8H_{13}O \begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \text{CO} \end{array}$, ist. Im Einklang

mit dieser Auffassung stehen die Angaben von Wreden, dass die Verbindung durch Salpetrigsäureanhydrid, starke Alkalien und starke Säuren in Camphansäure verwandelt wird.

Aus heissem Wasser scheidet sich das Amid in langen, farnkrautähnlich verästelten, derben Nadeln ab. Die wässrige Lösung reagirt

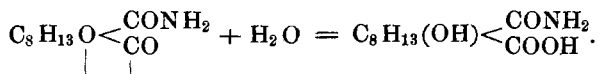
¹⁾ a. a. O., S. 12.

neutral; selbst bei 150° soll nach Wreden Wasser ohne Einwirkung auf den Körper sein.

Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, wenig löslich in siedendem Aether, unlöslich in Ligroin.

Oxycampheraminsäure.

Durch kurzes Kochen mit 10procentiger Kalilauge wird das Amid in Wreden's Amidocampfersäure, d. h. in Oxycampheraminsäure übergeführt:



Aus der alkalischen Flüssigkeit wird die Säure durch Salzsäure gefällt, durch Auflösen in Soda gereinigt, und dann aus heissem Wasser oder siedendem Essigester umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel gewinnt man die Verbindung in Krystallen, die dem Amid sehr ähnlich, nur derber ausgebildet sind, aus letzterem in glänzenden, flächenreichen Prismen.

Als Schmelzpunkt giebt Wreden 160° an, unsere Präparate schmolzen auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei langsamem Erhitzen bei 155°—156°, der Schmelzpunkt war nie ganz scharf und ziemlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Es ist dies ganz erklärlich, da die Substanz schon vor ihrem Schmelzpunkt Wasser abgiebt und in ihr Lacton, das Camphansäureamid, übergeht. Auch beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure wird dieselbe vollständig in das Lacton zurückverwandelt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

Procente: N 6.52.

Gef. » » 6.67.

Titrirung: 0.0970 g Substanz verbrauchten 4.30 cem $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 4.51 cem.

Die Titrirung beweist das Vorliegen einer einbasischen Säure. Dasselbe ergibt sich aus Wreden's Analyse des Kalksalzes der Säure, welches nach der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array})_2\text{Ca} + 2 \text{aq.}$ zusammengesetzt ist.

Die Säure ist leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in heissem Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, unlöslich in Ligroin.

Camphansäuremethyamid.

Fügt man zu fein gepulvertem Bromcamphersäureanhydrid (1 Mol.), das mit etwas Wasser angeschlemmt ist, eine 30procentige Lösung von Methylamin (2 Mol.), so findet im Gegensatz zu der trägen Einwirkung des Ammoniaks eine sehr lebhafte Reaction statt. Unter

starker Erwärmung tritt für einen Augenblick nahezu völlige Lösung ein, gleich darauf beginnt die Abscheidung weisser Krystallnadeln und in wenigen Augenblicken ist das Ganze zu einem festen Kuchen erstarrt und die Reaction beendet. Nach dem Erkalten schüttelt man die fein zerriebene Krystallmasse mit kaltem Wasser. Dabei löst sich der neu gebildete Körper auf, während etwas unangegriffenes Bromanhydrid ungelöst zurückbleibt. Das wässrige Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein, bis sich feine Nadeln auszuscheiden beginnen. Lässt man dann erkalten, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit häufig centimeterlangen, glänzenden, sternförmig verwachsenen, dünnen Prismen. Falls dieselben noch bromhaltig sein sollten, werden sie noch einmal in der gleichen Weise behandelt. Auch aus siedendem Lignoïn lässt sich der Körper leicht umkrystallisiren. Schmelzpunkt: 133° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}NO_3$.

Procente: C 62.56, H 8.06, N 6.63.

Gef. » » 62.27, » 8.67, » 7.00.

Nach Analogie der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromcamphersäureanhydrid darf die Verbindung als das Methylamid der Camphansäure, $C_8H_{15}O < \begin{smallmatrix} \text{CONHCH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, betrachtet werden.

Obwohl der Körper erst bei 133° schmilzt, fliesst er doch, auch in ganz reinem Zustand, mit Wasser gekocht, zu einem Oel zusammen, ohne im Uebrigen angegriffen zu werden. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Schon in kaltem Wasser ist die Substanz ziemlich leicht löslich, sehr leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Lignoïns, welches sie auch in der Hitze nur mässig leicht aufnimmt. Im Dampf von Benzol oder Chloroform zerfliesst der Körper sofort.

Oxycamphermethyaminsäure.

Erhitzt man das Methylamid kurze Zeit — etwa 3 Minuten — mit 10procentiger Kalilauge zum Sieden, so wird es in die zugehörige Oxycamphermethyaminsäure, $C_8H_{13}(OH) < \begin{smallmatrix} \text{CONHCH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, verwandelt, die man analog wie die übrigen Säuren isolirt und reinigt.

Aus heissem Wasser erhält man sie in feinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die, wie die Oxycampheraminsäure bei langsamem Erhitzen unscharf bei 156° schmelzen und dabei unter Wasserabspaltung in das Lacton vom Schmelzpunkt 133° übergehen. Das Lacton lässt sich auch durch Eindampfen der wässrigen Lösung der Säure gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}NO_4$.

Procente: C 57.65, H 8.30, N 6.11.

Gef. » » 58.22, » 8.93, » 6.19.

Titrirung: 0.1135 g Substanz verbrauchten 4.92 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. für einbasische Säure 4.95 ccm.

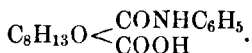
In heissem Wasser leicht löslich, mässig in heissem Essigester und in Aether. Aus einer heissen Lösung in Essigester wird die Säure durch Ligroin in hübschen, derben Prismen gefällt, die gleichfalls bei 155° schmelzen.

Camphansäureanilid.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Bromcamphersäureanhydrid in siedendem Chloroform mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin, so beginnt alsbald die Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Anilin.

Man digerirt auf dem Wasserbade, bis sich keine Krystalle mehr abscheiden, filtrirt, dampft zur Trockne, verreibt den etwas zähen Rückstand mit verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Anilin zu entfernen und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse aus heissem Alkohol um. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmelzen die perlmutterglänzenden Blättchen constant bei 126° ; Rupe und Maull fanden 123° .

Der Körper ist das Anilid der Camphansäure,



Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NO_3$.

Procente: N 5.13.

Gef. » » 5.27.

In Wasser ist das Anilid unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos auf; Zusatz von etwas Natriumnitrit ruft beim Erwärmen eine gelbrothe Färbung hervor.

Von Essigsäureanhydrid wird die Substanz bei Wasserbadtemperatur nicht verändert.

Oxycampheranilsäure.

Zur Umwandlung des Anilids in die Oxyssäure löst man es in Alkohol auf, versetzt mit überschüssiger Kalilauge (z. B. auf 9 g Anilid 30 ccm Alkohol und 18 g 30procentige wässrige Kalilauge) und erwärmt auf dem Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols einen in Wasser löslichen Rückstand hinterlässt. Dampft man darauf den Alkohol ab, so scheidet sich schliesslich ein schweres Oel und wenig feste Substanz ab. Auf Zusatz von Wasser erfolgt klare Lösung, aus der durch Salzsäure die Säure anfangs etwas harzig, bald körnig-krystallinisch ausgefällt wird. Zur

Reinigung löst man die Säure in Soda und fällt nochmals aus. Die Säure schmilzt dann meist bei 150° , manchmal 1° höher und ist für weitere Verarbeitung rein genug. Zur Analyse wurde sie aus siedendem Benzol umkrystallisirt: derbe, rosettförmig verwachsene Prismen vom Schmp. 151° . Nach Rupe und Maull 154° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}NO_4$.

Procente: N 4.81.

Gef. » » 4.78.

Titrirung: 0.1808 g Substanz verbrauchten in der Kälte 6.29 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH; statt ber. 6.21 ccm.

0.1639 g Substanz verbrauchten in der Kälte 5.51 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH; statt ber. 5.63 ccm.

Die Substanz ist also nicht eine zweibasische Anilidocamphersäure, sondern eine einbasische Oxycampheranilsäure.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Wie die anderen Derivate der Oxycamphersäure, spaltet auch die Anilsäure sehr leicht Wasser ab und liefert das Anilid der Camphansäure. Dies geschieht beim Schmelzen der Substanz, oder wenn man sie mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Auch beim Eindunsten einer benzolischen Lösung der Säure auf dem Wasserbade erhält man einen Rückstand, der zum grössten Theil aus Camphansäureanilid (125°) besteht.

Daneben erleidet die Säure jedoch noch eine andere Veränderung. Erwärmt man eine Benzollösung der Substanz etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten zunächst weisse Krystalle aus, die bei 234° schmelzen. Wir haben diesen Körper bis jetzt nur in sehr geringen Mengen erhalten und noch nicht näher untersuchen können. Die Substanz besitzt Säurecharakter, denn sie löst sich glatt in Soda auf.

Bei häufig wiederholtem Umkrystallisiren der Anilsäure aus Benzol bemerkt man ein stetiges langsames Ansteigen des Schmelzpunktes, das wohl gleichfalls auf die Bildung kleiner Mengen der hochschmelzenden Substanz zurückzuführen ist.

Camphansäurephenylhydrazid.

Das Phenylhydrazid der Camphansäure gewinnt man aus dem Bromcamphersäureanhydrid genau in analoger Weise wie das Anilid. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die constant bei 193° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O_3$.

Procente: C 66.67, H 6.94, N 9.72.

Gef. » » 66.62, » 7.32, » 10.06.

Mässig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform und Aceton, wenig in Aether, unlöslich in Ligroin.

Verreibt man eine Probe des Hydrazids mit Alkohol, so entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen schwacher Natronlauge eine klare gelbe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser das Hydrazid unverändert wieder abscheidet; Essigsäure vervollständigt die Fällung.

Die zugehörige Säure haben wir noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

292. C. Willgerodt: Ueber *o*-Chlorjodoso- und *o*-Chlorjodobenzol.

(Eingegangen am 12. Juni.)

I. *o*-Chlorjodosobenzol und Derivate desselben.

1. *o*-Chlorphenyljodidchlorid, $C_6H_4Cl(JCl_2)$.

Leitet man in eine geeignete, bei Sommertemperatur durch eine Kältemischung gekühlte Lösung des *o*-Chlorjodobenzols Chlorgas, so fällt aus derselben nach einiger Zeit das Jodidchlorid aus. Diese Verbindung repräsentirt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das sich schon bei einer Temperatur von 95—98° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Ist die Substanz Luft und Licht ausgesetzt, so verändert sie sich, was an der Wandlung ihrer Farbe und an dem Fallen des Zersetzungspunktes zu erkennen ist; dieselbe kann somit nicht als Präparat aufbewahrt werden. In Chloroform, Aether und Benzol ist das *o*-Chlorphenyljodidchlorid schon in der Kälte löslich, schwieriger löst es sich in Eisessig und Petroläther; durch kochenden Eisessig wird es vollständig in Chlorjodobenzol und Chlor umgesetzt; aus kochendem Petroläther dagegen scheidet es sich in Form kleiner, weissgelber Kryställchen aus.

Beim Titriren des durch vorstehendes Jodidchlorid aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 22.5 statt 22.99 pCt. Chlor gefunden.

2. *o*-Chlorjodosobenzol, $C_6H_4Cl(JO)$.

Fein gepulvertes *o*-Chlorphenyljodidchlorid setzt sich mit verdünnter Natronlauge binnen einer $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig um, wenn man das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit umschüttelt.

Aus der von der Jodosoverbindung abfiltrirten Mutterlauge wird durch Versetzen mit conc. Salzsäure ein starker Niederschlag von Chlorphenyljodidchlorid erhalten, das nicht nur aus dem entsprechenden Jodoso- sondern auch aus Jodobenzol regenerirt wird.

Dass die Jodosoverbindungen, wenn sie auf dem von mir bekannt gegebenen Wege dargestellt werden, fast immer geringe Mengen von deu