

0.1901 g Sbst. gaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0.1102 g Na_2SO_4 ; eine gleiche Menge bei einer zweiten Bestimmung 0.1094 g Na_2SO_4 , 0.2377 g Sbst. 0.4580 g BaSO_4 ; eine gleiche Menge 0.4551 g BaSO_4 .

NaSO_3 Fl. Ber. Na 18.85, SO_3 65.57.

Gef. » 18.77, 18.64, » 65.73, 65.31.

Als ferner 0.2064 g Sbst. mit 50 ccm Normalsalzsäure im Platingefaß am Platin Kühler drei Stunden lang gekocht wurden, waren, nachdem man der Flüssigkeit 50 ccm Normalnatronlauge zugefügt hatte, noch weitere 16.4 ccm $\frac{1}{5}$ -Natronlauge zu ihrer Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) erforderlich.

Nach der Gleichung: $\text{NaSO}_3 \text{ Fl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaSO}_4 \text{ H} + \text{HFl}$ berechnet sich, daß die aus der angewandten Substanzmenge bei der Hydrolyse entstehende, acidimetrisch bestimmbare Säure 16.9 ccm $\frac{1}{5}$ -Natronlauge zur Neutralisation gebrauchen mußte.

Die Versuche über Fluorsulfonsäure und ihre Salze werden im hiesigen Institut nach den verschiedensten Richtungen fortgesetzt.

Bei der Ausführung der vorstehenden Arbeit hatte ich mich ebenfalls der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Friedrich Hahn zu erfreuen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

326. J. Houben und Ernst Willfroth: Über Camphen-carbonsäureamide und Hydro-camphen-carbonsäureamid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1913.)

Während der Übergang vom Bornyl- bzw. Isobornyl-chlorid zum Camphen ein anscheinend einheitliches Produkt liefert¹⁾, erhält man, wie wir kürzlich mitteilten, aus dem carboxylierten Bornyl-chlorid, d. h. der Chlor-*allo*-camphancarbonsäure bzw. ihrem Ester, beim Kochen mit methylalkoholischem Kali unter anderem zwei verschiedene Camphen-carbonsäuren²⁾. Diese können ihr Entstehen einmal der unsymmetrischen Struktur der Chlor-*allo*-camphan-carbonsäure verdanken³⁾. Es ist aber auch möglich, daß das kochende alkoholische Kali den einheitlichen Verlauf der Chlorwasserstoff-Abspaltung stört und Anlaß zum Entstehen zweier isomerer Säuren gibt.

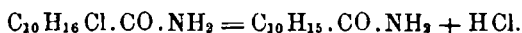
Für die Beurteilung dieser Frage schien uns die Beobachtung von Wert, daß das Chlor-*allo*-camphan-carbonsäureamid — welches

¹⁾ Moycho und Zienkowski, A. 340, 50 [1905], sind allerdings gegenteiliger Meinung. Man vergleiche auch O. Aschan, A. 383, I, 39, 52 [1911]; 398, 299 [1913].

²⁾ J. Houben und E. Willfroth, B. 46, 2283 [1913].

³⁾ J. Houben und E. Willfroth, loc. cit.

in 90—93-prozentiger Ausbeute und gut krystallisiert aus dem Chlorid mit Ammoniak gewonnen werden kann — schon beim einfachen Kochen mit Wasser alles Chlor als Chlorwasserstoff verliert und in ein schön krystallisierendes ungesättigtes Amid übergeht¹⁾:



Es entstand die Frage, ob auch dieser, ohne die Hilfe des Alkalis sich vollziehende Übergang mit einem Systemwechsel verbunden ist, das heißt, ob in dem ungesättigten Amid ein Bornylen- oder ein Camphen-carbonsäureamid vorliegt.

Für den normalen Verlauf der Chlorwasserstoff-Abspaltung sprach der Umstand, daß rauchende Salzsäure das ungesättigte Amid in den Ausgangsstoff zurückverwandelt. Denn die Annahme, hier vollziehe sich abermals ein — dem ersten entgegengesetzt verlaufender — Systemwechsel, liegt zunächst jedenfalls ferner als die einer einfachen Addition.

Während wir die Konstitution der Camphen-carbonsäuren durch Oxydation feststellten, suchten wir im vorliegenden Falle unser Ziel durch Reduktion zu erreichen. Und zwar bedienten wir uns der schönen Fokin-Willstätterschen katalytischen Methode²⁾, die mit Hilfe von Platin und Wasserstoff unter Bedingungen arbeitet, die — darauf kam es uns wesentlich an — einer Umlagerung denkbar ungünstig sind³⁾.

In der Tat gelingt es auf diese Weise leicht, das ungesättigte Amid quantitativ zu einer gesättigten Verbindung zu hydrieren, die in Schmelzpunkt und Löslichkeit von *allo*-Camphan-carbonsäureamid völlig verschieden ist. Will man nun nicht annehmen, diese Unterschiede seien nur auf Raum-Isomerie zurückzuführen — mit der Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt —, so bleibt nur übrig, in dem ungesättigten Amid ein Camphen-, in dem gesättigten ein Hydro-camphen-carbonsäureamid zu sehen. Dann haben wir in der erwähnten Chlorwasserstoff-Abspaltung den leichtesten und glatte- sten aller Übergänge aus der Bornylen- zur Camphen-Reihe.

Wir suchten nun nach einem Isomeren des ungesättigten Amids, das eventuell bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung auftreten konnte, da wir ja auch zwei isomere Camphen-carbonsäuren gefunden hatten.

¹⁾ J. Houben und E. Willfroth, B. 46, 2291 [1913].

²⁾ Fokin, Ж. 40, 276; C. 1908, II, 1996. R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1472 [1912].

³⁾ Peter Lipp, A. 382, 283, 284 [1911] hat nach dem Fokinschen Verfahren Camphen zum Isocamphan reduzieren können.

Indessen waren bis jetzt unsere Bemühungen vergeblich, und es hat den Anschein, als sei in der Tat das Auftreten des Isomeren an die Wirkung des kochenden alkoholischen Alkalis gebunden.

Daher stellten wir nun aus dem vom Chlor-*allo*-camphan-carbonsäureester aus durch alkoholisches Kali gewonnenen ungesättigten Säuregemisch mit Hilfe von Thionylchlorid ein Gemisch von Säurechloriden her, um aus diesem dann die entsprechenden Amide zu gewinnen. Das Säurechlorid-Gemisch gab vollkommen scharf stimmende Analysenzahlen, schien also frei von Hydro-pinen-carbonsäurechlorid zu sein.

Durch Umsetzung des Säurechlorid-Gemischs mit Ammoniak gelangten wir in der Tat zu zwei isomeren ungesättigten Amid en. Das in überwiegender Menge entstehende Amid vom Schmp. 209° erwies sich als identisch mit dem aus gechlortem Amid durch siedendes Wasser gewonnenen und gehört also offensichtlich der einen der beiden Camphencarbonsäuren und zwar der in größerer Menge entstehenden vom Schmp. 105° — die bei der Oxydation eine Ketosäure vom Schmp. 106° liefert — an.

Das in weit geringerer Menge erhaltene isomere Amid vom Schmp. 98° sollte zu der zweiten Camphencarbonsäure gehören, die bei der Oxydation Säure vom Schmp. 131° liefert. Wie dieses Amid sich gegenüber Chlorwasserstoff und bei der Hydrierung verhält, ist Gegenstand weiterer Untersuchung.

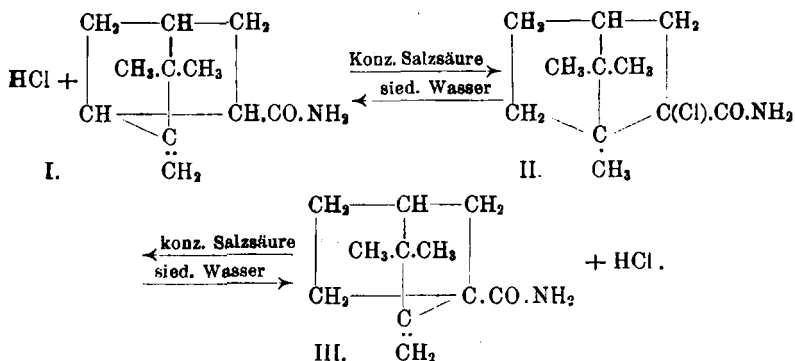
Schließlich wurde versucht, das durch Hydrierung des Camphen-carbonsäureamids vom Schmp. 209° gewonnene Amid zur Hydrocamphen-carbonsäure zu verseifen. Es gelang, eine gesättigte, bei 126° schmelzende Säure zu erhalten, die sich als verschieden von der *allo*-Camphan-carbonsäure erwies.

Alle gemachten Beobachtungen zeigen also, daß schon bei der Behandlung des Chlor-*allo*-camphan-carbonsäureamids mit siedendem Wasser ein Übergang zur Camphen-Reihe stattfindet. Dieser Systemwechsel muß also bei der Behandlung des einen Camphen-carbonsäureamids mit rauchender Salzsäure abermals, aber in entgegengesetztem Sinne verlaufend, angenommen werden. (Je nach der Konstitution des Camphen-carbonsäureamids kämen dafür vielleicht Formel I oder III in Betracht.)

Das spricht für die Richtigkeit der Semmlerschen Äußerung: »Der Übergang vom Camphen-Typus in den Campher-Typus müßte alsdann mit großer Leichtigkeit, ja leichter als umgekehrt im Gegensatz zu unserer bisherigen Annahme, vor sich gehen«¹⁾. Vielleicht wirkt

¹⁾ F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 65 [1906].

übrigens wasserfreie Salzsäure verschieden von der rauchenden Säure, worüber die weitere Untersuchung Aufschluß geben soll. Da die Verbindungen, mit denen wir es hier zu tun haben, prächtig krystallisieren und sich leicht und scharf charakterisieren lassen, sind die Aussichten zur Verfolgung der einzelnen Übergänge erheblich bessere als beim Camphen-hydrochlorid, Isobornylchlorid usw., und wir hoffen, in kurzem Klarheit darüber zu gewinnen¹⁾.



Experimentelles.

Hydrierung des aus Chlor-*allo*-camphen-carbonsäureamid durch siedendes Wasser entstehenden ungesättigten Amids $\text{C}_{10}\text{H}_{15} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (Camphen-carbonsäureamid), zu einem gesättigten Amid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (Hydro-camphen-carbonsäure-amid).

1.6 g des aus dem gechlorten Amid durch Behandlung mit Wasserdampf gewonnenen ungesättigten Amids, welches dreimal umkrystallisiert war und den Schmp. 210° zeigte, wurden im Schüttelkolben mit ca. 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0.3 g Platinmohr (nach der von Willstätter²⁾ modifizierten Löwschen³⁾ Vorschrift bereitet) versetzt und unter Schütteln auf der Maschine mit Wasserstoff reduziert. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden waren 200 ccm des Gases aufgenommen, nach weiteren 2 Stunden die Absorption beendet. Bei gleicher Behandlung verbrauchten 2 weitere Gramm des Amids statt der berechneten Menge von 250.4 ccm Wasserstoff 252 ccm. Hier war die Reduktion in einer Stunde beendet. Der Eisessig wurde im Vakuum entfernt, das zurückbleibende Produkt mit heißem, absolutem Alkohol gelöst, der beim Erkalten

¹⁾ Bezüglich der semicyclischen Doppelbindung im Camphen ist, was in unserer letzten Mitteilung nicht zum Ausdruck kam, nachzutragen, daß sie zuerst von Peter Lipp, A. 382, 285, 286 [1911] als dem optischen Verhalten des Camphens bzw. Isocamphans entsprechend erkannt worden ist.

²⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1472 [1912].

³⁾ O. Loew, B. 23, 289 [1890].

schöne, quadratische Krystallblättchen ausschied. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man die Substanz in Blättchen vom Schmp. 189°, die nach dem Trocknen auf ein hydriertes Amid stimmende Analysenwerte gaben.

0.1504 g Sbst.: 0.4013 g CO₂, 0.1382 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 759 mm Hg von 20°).

C₁₁H₁₉ON. Ber. C 72.87, H 10.57, N 7.73.

Gef. » 72.77, » 10.29, » 7.75.

C₁₁H₁₇ON. Ber. » 73.68, » 9.57, » 7.82.

Das hydrierte Amid läßt sich sehr gut zwischen Uhrgläsern sublimieren und auch auf diese Weise aus dem Rohprodukt in schönen Blättchen vom Schmp. 189° erhalten; auch die so gewonnene Substanz gibt stimmende Analysenwerte.

0.1485 g Sbst.: 0.3968 g CO₂, 0.1364 g H₂O.

C₁₁H₁₉ON. Ber. C 72.87, H 10.57.

Gef. » 72.87, » 10.28.

Aus den Eigenschaften des hydrierten Amids ergibt sich seine vollständige Verschiedenheit vom Hydro-pinencarbonsäureamid. Letzteres ist z. B. löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Aceton, das durch Reduktion erhaltene dagegen so gut wie nicht. Außerdem liegt sein Schmp. 50° über dem des Hydro-pinencarbonsäureamids (Schmp. 138—139°)¹⁾. In heißem Ligroin ist das neue Amid wenig löslich, läßt sich aber daraus krystallisieren.

Das gesättigte Amid verhält sich gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel fast wie das ungesättigte, was als ein Ausdruck seiner Zugehörigkeit zur gleichen Reihe gelten kann. In Alkohol und in Wasser löst es sich beim Erwärmen etwas mehr als das ungesättigte.

Wesentlich unterscheidet es sich von letzterem durch sein Verhalten gegen rauchende Salzsäure, von welcher es auch bei 24-stündiger Behandlung nicht verändert wird, während das ungesättigte Amid, wie bereits mitgeteilt, in einen Krystallbrei von Chlor-hydro-pinencarbonsäureamid (Schmp. 122°) übergeht.

Merkwürdig ist die starke Abnahme, die die optische Aktivität des ungesättigten Amids bei der Aufnahme von Wasserstoff erleidet. Denn eine Drehung des polarisierten Lichtes war bei dem hydrierten Amid — wenigstens an einer 2-prozentigen alkoholischen Lösung — überhaupt nicht mehr wahrzunehmen, während bei dem ungesättigten ein Wert von ca. 70° gefunden wurde (ungefährer Wert).

¹⁾ J. Houben und H. Doescher, B. 43, 3441 [1910].

Umwandlung des aus Chlor-*allo*-camphan-carbonsäureester mit methylalkoholischem Kali gewonnenen Gemisches von Säuren in deren Chloride.

Da eine glatte Trennung des aus dem chlorierten Ester zu gewinnenden Gemisches ungesättigter Säuren in seine Komponenten direkt schwer gelingt, wurde das Gemisch als solches in ein Gemisch von Säurechloriden verwandelt. Dies gelang auf folgende Weise:

10 g des wie erwähnt erhaltenen Säuregemisches, welches unter 13 mm Druck bei 155° übergegangen war, wurden mit 20 g Thionylchlorid höchstens 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt dann sofort im Vakuum destilliert. Nach mehrmaliger Rektifikation ging schließlich die ganze Menge unter 12 mm bei 109° über.

0.1581 g Subst.: 0.3824 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.1868 g Subst.: 0.1351 g AgCl.

C₁₁H₁₅OCl. Ber. C 66.47, H 7.61, Cl 17.86.

Gef. » 65.97, » 7.87, » 17.89.

Es wurde nun nochmals mittels eines der von Houben¹⁾ beschriebenen Destillationskolben destilliert. Fast die gesamte Menge ging unter 13 mm Druck bei 112° über. Jetzt wurden ganz scharf stimmende Analysenzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden:

0.1285 g Subst.: 0.3128 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₁H₁₅OCl. Ber. C 66.47, H 7.61.

Gef. » 66.39, » 7.79.

Das Chlorid der Hydro-pinencarbonsäure, deren Anwesenheit in dem aus dem gechlorten Ester mit kochendem alkoholischem Alkali entstehenden Säuregemisch in Betracht zu ziehen ist²⁾, ließ sich weder bei der Fraktionierung noch aus den Analysenzahlen erkennen. Dafür berechnen sich nämlich C 65.80 und H 8.54.

Unterwirft man das Gemisch der Wasserdampfdestillation, so geht ein farbloses Öl über, das nicht zum Erstarren zu bringen ist und Permanganatlösung sofort entfärbt. Es enthält also zweifellos ungesättigte Säuren. Ob auch Hydro-pinencarbonsäure, konnte nicht zur Entscheidung gebracht werden.

Verwandlung des Säurechlorid-Gemisches in zwei isomere ungesättigte Amide der Formel C₁₀H₁₅.CO.NH₂.

Das wie oben erhaltene Säurechlorid-Gemisch wurde in absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet, die ausfallende weiße Masse abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen, das ätherische Filtrat samt dem Wasch-Äther verdunstet. Es hinterblieb

¹⁾ B. 45, 2945 [1912].

²⁾ J. Houben und E. Willfroth, B. 46, 2287 [1913].

ein Rückstand, der sofort erstarrte, sich aus Petroläther umkrystallisieren ließ und nach dem Trocknen auf Ton im Capillarrohr bei 94° (unscharf) schmolz. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther erhöhte den Schmelzpunkt der Substanz auf 98° (unscharf; Capillarrohr).

Ausziehen des auf der Saugnutsche verbliebenen Rückstandes mit Wasser entfernte den Salmiak und ließ rein weiße Substanz zurück, die, aus Alkohol umkrystallisiert, im Capillarrohr bei 209° schmolz und sich als das schon beschriebene Amid erwies, das durch Behandlung von Chlor-hydro-pinencarbonsäure mit kochendem Wasser erhalten wird. Infolge seiner Schwerlöslichkeit in Äther ließ es sich von dem nebenher entstandenen Produkt vom Schmp. 98° trennen.

Dieses letztere Produkt wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte. Die Analyse stimmte auf ein ungesättigtes Amid der Formel $C_{10}H_{15}.CO.NH_2$. Chlor war in der Verbindung nicht vorhanden.

0.1501 g Sbst.: 0.4043 g CO_2 , 0.1304 g H_2O .

$C_{11}H_{17}NO$. Ber. C 73.68, H 9.57.

Gef. » 73.46, » 9.72.

Es waren also zwei isomere ungesättigte Amide entstanden. Das bei 209° schmelzende entsteht in weitaus überwiegender Menge, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

6.8 g des ungesättigten Säurechlorid-Gemisches, das analysenrein und unter 13 mm bei 112° übergegangen war, in der beschriebenen Weise behandelt, ergaben:

5 g in Äther unlösliches Amid vom Schmp. 209° ,

0.8 » » lösliches » » » 98° .

6.3 g ungesättigtes Säurechlorid-Gemisch, welches als Nachlauf übergegangen war, ergaben:

4.1 g in Äther unlösliches Amid vom Schmp. 209° ,

1.1 » » lösliches » » » 98° .

Hier war also der Anteil des löslichen Amides etwas stärker. Im ersten Falle machte es ca. 13.8%, im zweiten 21.1% der entstandenen Gesamtmenge aus.

Da das aus dem gechlorten Amid mit siedendem Wasser entstehende ungesättigte Amid sich als identisch mit dem Amid einer Säure erweist, die nach den Ergebnissen der Oxydation als Camphen-carbonsäure aufgefaßt werden muß, so ist damit der Beweis erbracht, daß auch die ohne Alkali bewirkte Chlorwasserstoff-Abspaltung mit einem Systemwechsel vom Campher- zum Camphen-Typus verbunden ist. Dann ist das oben beschriebene hydrierte Amid vom Schmp. 189° als wahres Hydrocamphen- oder Isocamphan-carbonsäureamid zu betrachten.

Das Amid vom Schmp. 98° soll ebenfalls der Hydrierung unterworfen, das hydrierte Amid zur zugehörigen Säure verseift werden.

Verseifung des Hydro-camphen-carbonsäureamids zur freien Säure: Hydro-camphen-carbonsäure, $C_{10}H_{17}.COOH$.

Behandelt man das hydrierte Amid vom Schmp. 189° mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, so entsteht die zugehörige freie Säure. Auch 15-stündiges Kochen des Amides mit rauchender Salzsäure führt zum Ziel. Die entstandene Säure läßt sich aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisieren und zeigt dann den Schmp. 126°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schied sie sich aus alkoholischer Lösung beim Verdünnen mit Wasser in Form sechsseitiger Blättchen ab. Die Säure hat, wie nicht anders zu erwarten, durchaus gesättigten Charakter und entfärbt Permanganatlösung nicht. Von der Hydro-pinencarbonsäure ist sie sicher verschieden. Es liegt also wohl eine Hydrocamphen-carbonsäure oder Isocamphan-carbonsäure vor.

Die hier gewonnene Säure sollte sich aus einer der beiden bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Chlor-hydropinen-carbonsäure entstehenden Camphencarbonsäuren durch Hydrierung erhalten lassen. Versuche nach dieser Richtung sind im Gange und deuten darauf hin, daß die Camphencarbonsäure vom Schmp. 105° zu der gesättigten Säure vom Schmp. 126° gehört.

327. Alexander Killen Macbeth: Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Tetranitro-methan. (Eine Warnung.)

(Eingegangen am 19. Juni 1913.)

Bei der Ausführung der in der Überschrift angedeuteten Reaktion ereignete sich eine von höchst ernsten Folgen begleitete Explosion, so daß die Veröffentlichung der folgenden Warnung angezeigt erscheint, zumal diese vielleicht andren Experimentatoren auf dem gleichen Arbeitsgebiet nützlich sein könnte.

Der Sachverhalt war folgender: Ungefähr 50 g Tetranitro-methan, die nach dem Verfahren von Chattaway aus Acetanhydrid und Salpetersäure dargestellt waren, wurden mit kleinen Mengen festen Natriumäthylats (von Kahlbaum), das in Alkohol suspendiert war, behandelt. Hierbei trat keine Einwirkung ein, wohl aus dem Grunde, weil das Natriumäthylat schon ziemlich alt und deshalb wahrscheinlich bereits verdorben war. Ein Teil des Tetranitro-methans wurde aus dem Gemisch zurückgewonnen und mit soviel frischem Nitrokörper vermischt, daß die Gesamtmenge ungefähr 30 g betrug.