

**104. J. Houben und E. Pfankuch: Über die Anlagerung von Blausäure an Campher-imin, Fenchimin und Menthimin und über die Cyanhydrine des Camphers und des Menthons. (Über Campher und Terpene, V<sup>1</sup>).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 12. Januar 1927.)

Schon vor mehreren Jahren begannen wir mit Versuchen zur Darstellung des Campher-cyanhydrins, das uns sowohl als solches wie als Ausgangsstoff zur Gewinnung verschiedener, von uns zu untersuchender Verbindungen besonders interessierte. Der am einfachsten erscheinende Weg, Blausäure an das Campher-Carbonyl, sei es in saurer, sei es in alkalischer Lösung, anzugelagern, führte nicht zum Ziel, auch nicht bei Verwendung von Kondensationsmitteln oder Katalysatoren, wie Cyankalium usw.

Nachdem uns auf anderem Wege die Camphen-1-carbonsäure und ihre Abkömmlinge zugänglich geworden waren, gedachten wir, die Umlagerungsfähigkeit des Camphen-Ringes für den erwähnten Zweck auszunutzen, indem wir einmal an das Nitril der genannten Säure (VII), dann an das Amid mit Hilfe starker organischer Säuren, wie Essig-, Ameisen- und Trichlor-essigsäure, eine Anlagerung von Wasser mit darauf folgender Umlagerung im Sinne der Camphen-Isobornylchlorid-Umwandlung durchzuführen suchten. Das Ergebnis war aber, daß das eingeführte acylierte Hydroxyl nicht wie das Chlor bei der Einwirkung von Salzsäure an das Kohlenstoffatom 2, sondern an das Kohlenstoffatom 6 des Camphan-Ringes wanderte und bei der Abspaltung des Acyls ein Oxy-nitril bzw. Oxy-amid entstand, das zwar der Camphan-Reihe angehörte, aber die Cyan- bzw. CO.NH<sub>2</sub>-Gruppe nicht an demselben Kohlenstoffatom trug wie das Hydroxyl<sup>2</sup>) (Nitril der Säure nach Formel VIII). Eine Begründung der Verschiedenartigkeit des Verlaufs der beiden Umlagerungen haben wir weiter unten (S. 590) zu geben versucht.

Eine dritte Versuchsreihe bezweckte, ausgehend von 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-Derivaten, wie sie durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Camphen-1-carbonsäure-Abkömmlinge zu erhalten sind, das Chlor-atom durch Hydroxyl bzw. Acetoxyl mit nachheriger Verseifung zu ersetzen. Auch hier kamen wir nicht zum Ziel. Denn bei den Versuchen, das Chlor durch Hydroxyl zu substituieren, trat stets Chlorwasserstoff-Abspaltung und Rückwärts-Umlagerung des Campher-Ringes in den Camphen-Ring ein, infolge der *endo*-Stellung des Chlors. Beispiele sind die eingangs der Wiedergabe der Versuche beschriebenen Umsetzungen des 2-*endo*-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amids und des 2-*endo*-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitrils mit Kalium- und mit Silberacetat in Eisessig.

Schließlich schlugen wir einen vierten Weg ein, indem wir vom Campher-imin ausgingen, das zuerst von Tiemann<sup>3</sup>) und von Angeli und Rimini durch Behandeln einer ätherischen Campher-oxim-Lösung mit salpetriger

<sup>1)</sup> Mitteilung IV: J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2285 [1926].

<sup>2)</sup> Mitteilung IV: J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2291 und 2293 [1926].

<sup>3)</sup> Tiemann, B. 28, 1080 [1895]; Mahla und Tiemann, B. 29, 2807 [1896], 33, 1929 [1900].

Säure dargestellt worden ist. Als weit überwiegendes Hauptprodukt entsteht hierbei das Campher-nitrimin<sup>4)</sup> (I), das Campher-imin (II) jedoch nur mit etwa 20-proz. Ausbeute in Form des Nitrats. Die Bildung des Campher-imin-Nitrats ist ein Analogon der Umwandlung von salpetrigsaurem Hydroxylamin in Ammoniumnitrat.

Im Gegensatz zum Campher lagert das Campher-imin, wie wir fanden, wasser-freie Blausäure mit großer Leichtigkeit an. Normalerweise sollte dabei das Nitril der 2-Amino-camphan-2-carbonsäure (III) entstehen. Da wir aber bei unseren Versuchen, das Campher-cyanhydrin darzustellen, wiederholt ungewöhnliche Enttäuschungen erlitten hatten, indem sich das vermeintliche Cyanhydrin als eine isomere Verbindung herausstellte, stellten wir seine Konstitution noch durch besondere Versuche fest. Das Chlorhydrat des Amino-nitrils unterscheidet sich von dem Chlorhydrat des Campher-imins durch verhältnismäßig leichte Löslichkeit in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur unverändert haltbar, spaltet es beim Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt lebhaft Blausäure ab. Das freie Amino-nitril tut dies beim Erwärmen mit Alkali. Längere Behandlung mit Salzsäure führt es wieder in Campher über. Es kann somit über seine Konstitution als 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril ein Zweifel nicht bestehen.

Wir lernten dann, die Anlagerung auch mit ätherischer Blausäure innerhalb 24 Stdn. und mit fast quantitativer Ausbeute durchzuführen. Nachdem wir schließlich noch einen Weg gefunden hatten, das bei der Darstellung des Campher-imins entstehende Hauptprodukt, das Campher-nitrimin, mit Hilfe wäßrigen Ammoniaks so gut wie quantitativ in Campher-imin überzuführen, war sowohl dieses wie das aus ihm erhältliche 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril zu einem leicht und bequem zugänglichen Ausgangsstoff geworden.

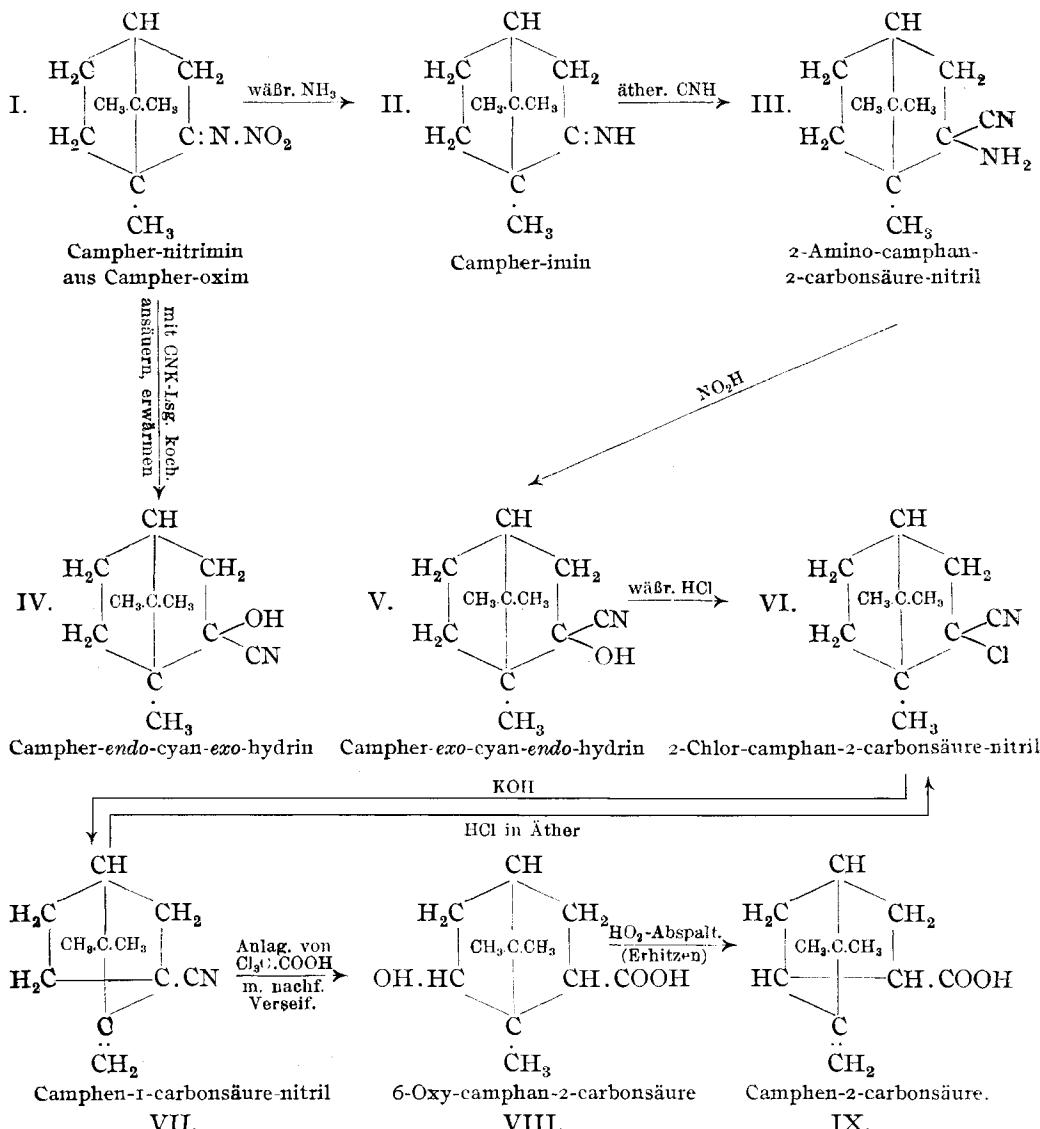
Löst man das bezeichnete Amino-nitril in überschüssiger verd. Schwefelsäure auf, versetzt mit 2 Mol. Natriumnitrit und läßt dann unter wiederholtem Schütteln in verschlossener Flasche 2–3 Stdn. stehen, so bildet sich das lange gesuchte Campher-cyanhydrin (V), leider jedoch nicht in so glatter und ergiebiger Reaktion wie der Ausgangsstoff. Denn als Nebenprodukt entsteht ein stark riechendes Öl von blaugrüner Farbe, das u. a. vermutlich eine Nitroso-Verbindung enthält und noch weiter untersucht wird.

Das Campher-cyanhydrin läßt sich infolge seiner Eigenschaften leicht isolieren. Es ist eine schön krystallisierende, sehr beständige Verbindung, von welcher besonders bemerkenswert ist, daß sie im Gegensatz zu dem so ungemein leicht Blausäure abspaltenden Amino-nitril auf keine Weise zur Blausäure-Abspaltung zu bringen war. Es wiederholt sich hier die Beobachtung, daß ein Körper, der schwer entsteht, meistens auch schwer wieder zerfällt. Nach den vorhin erwähnten wiederholten Enttäuschungen haben wir, um keinem Irrtum zu verfallen, auch im vorliegenden Falle die Konstitution der Verbindung völlig sicher und zwar durch folgende Versuchsreihe, festgelegt:

Wir ersetzen das Hydroxyl durch Chlor, was äußerst leicht schon bei Einwirkung wäßriger Salzsäure vonstatten geht. Das entstehende 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril (VI) läßt sich leicht zu Camphen-

<sup>4)</sup> Tiemann, I. c.; Angeli und Rimini, B. 28, 1078 [1895].

*i*-carbonsäure, der dem Nitril nach Formel VII entsprechenden Carbonsäure, verseifen, die durch ihr in Äther schwerlösliches Amid vorzüglich zu charakterisieren ist. Da nur eine Verbindung, die Chlor und Cyan am gleichen Kohlenstoffatom trägt, analog der Isobornylchlorid-Camphen-Umlagerung, Camphen-*i*-carbonsäure liefern kann, so ist durch diese Reaktionen die Konstitution des Campher-cyanhydrins bewiesen.



Die oben durch Formeln wiedergegebenen Übergänge bieten einen kurzen und bequemen Weg, nunmehr unmittelbar vom Campher aus über das *exo*-Cyan-*endo*-hydrin sowohl zur Camphen-*i*- (Säure VII) wie zur Camphen-

2-carbonsäure (IX) und weiterhin zu den kürzlich von uns beschriebenen<sup>5)</sup> Borneol-(VIII), Campher-, Campherchinon- und Camphol-carbonsäuren<sup>5a)</sup> zu gelangen.

Das von uns gewonnene Cyanhydrin erwies sich als stark optisch aktiv, und zwar als links-drehend, woraus auf *endo*-Stellung des Hydroxyls geschlossen werden muß. Dem entspricht auch der unter Anlagerung von Chlorwasserstoff äußerst leicht erfolgende Übergang in das gechlortete Nitril, der dem Übergang von Isoborneol in Isobornylchlorid an die Seite zu setzen ist, und ebenso die bei dem gechlorten Nitril ähnlich dem Übergang des Isobornylchlorids in Camphen leicht vor sich gehende Abspaltung von Chlorwasserstoff, die bei gleichzeitiger Verseifung zur Camphen-carbonsäure führt. Das gechlortete Nitril ist zwar nicht linksdrehend, sondern inaktiv. Aber auch dieses spricht für die *endo*-Stellung des Hydroxyls unseres Cyanhydrins, da vermutlich durch die zur Verwendung kommende Salzsäure aus dem Cyanhydrin zuerst Wasser abgespalten wird unter Bildung eines Camphen-Derivats und Racemisierung und erst daraufhin wieder Chlorwasserstoff unter Umlagerung des Camphen- in das Camphan-Skelett angelagert wird. Eine analoge Auffassung ergibt sich hieraus für den Übergang von Isoborneol in Isobornylchlorid.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amino-Gruppe des Amino-nitrils die räumlichen Verhältnisse nicht wesentlich geändert werden, befand sich schon die Amino-Gruppe des Amino-nitrils in *endo*-Stellung und mußte im *status nascenti*, d. h. bei der Anlagerung der Blausäure an das Campher-imin, in diese Stellung hinübergedrückt worden sein, während sich die zur Anlagerung kommende Cyan-Gruppe der *exo*-Stellung bemächtigte.

Ursprünglich hatten wir vermutet, im Falle der Verwirklichung unserer Kernsynthese mittels Blausäure die entstehende Amino-Gruppe im gleichen Mengenverhältnis *exo*- und *endo*-Stellung einnehmen zu sehen. Nachdem sich aus den optischen Ergebnissen die einheitliche Bildung des Campher-*exo*-cyan-*endo*-hydrins ergeben hatte und wir daraus zu obigen Folgerungen gedrängt worden waren, versuchten wir auch, die Anlagerung von Blausäure an das Campher-nitrimin durchzuführen, das ohnehin bei Bereitung des Ausgangsstoffs als weitaus überwiegenderes Nebenprodukt sich zu weiteren Versuchen in zunächst höchst unerwünschter Menge so lange darbot, als wir noch nicht gelernt hatten, es mit Hilfe von Ammoniak glatt in Campher-imin überzuführen. Eine Anlagerung von freier Blausäure an das Nitrimin gelang indessen nicht, weshalb wir an eine Umsetzung mit Cyankalium dachten. Wir hatten aber, schon längst im Besitze des aus Campher-imin gewonnenen Campher-cyan-*endo*-hydrins, mit den praktischen Versuchen am Campher-nitrimin noch nicht begonnen, als uns eine Arbeit von Passerini<sup>6)</sup> zur Kenntnis kam, der diese Umsetzung mit einem uns stark interessierenden Erfolg durchgeführt hatte. Die von ihm erhaltene Verbindung hatte die prozentische Zusammensetzung eines Campher-cyanhydrins. Die Konstitution war jedoch von Passerini nicht bewiesen worden, der außer der Cyanhydrin-Formel noch zwei isomere Verbindungen in Betracht zog, in welchen das Hydroxyl und die Cyan-Gruppe an zwei verschiedenen Kohlen-

<sup>5)</sup> B. 59, 2286 [1926]. <sup>5a)</sup> Formeln siehe Mitteilung IV, B. 59, 2285 ff. [1926].

<sup>6)</sup> M. Passerini, Gazz. chim. Ital. 55, 559 [1925]; C. 1926, I 644.

stoff-Atomen hafteten. Außerdem waren die Eigenschaften, unter anderem der Schmelzpunkt, seines Präparates von denen des unsrigen gänzlich abweichend. Wir stellten uns deshalb aus Campher-nitrimin die fragliche Verbindung her und konnten auch für sie die Konstitution eines Campher-cyanhydrins beweisen.

Dieses Passerinische Cyanhydrin erwies sich als rechtsdrehend, muß somit das Hydroxyl in *exo*-Stellung haben (IV). Deshalb tauscht es dieses mit wäßriger Salzsäure nicht ohne weiteres gegen Chlor aus. Vielmehr reagiert das in *endo*-Stellung befindliche Cyan mit dem Chlorwasserstoff unter Bildung eines Borneol-carbonsäure-amids. In gewaltsamerer Reaktion läßt sich allerdings auch aus dem Passerinischen Cyanhydrin ein gechlortes Nitril erhalten. Dieses spaltet jedoch viel schwieriger Salzsäure ab, weil das Chlor in *exo*-Stellung steht. Zwar liefert auch dieses gechlortre Nitril — ähnlich wie auch aus dem Bornylchlorid bekanntlich Camphen gewonnen werden kann — Camphen-carbonsäure, was für die Konstitution des Cyanhydrins beweisend ist, daneben jedoch noch eine isomere ungesättigte Säure (bzw. deren Amid), die vermutlich Bornylen-carbonsäure ist. Falls diese Annahme zutrifft, geht mithin die Abspaltung der Salzsäure zu einem Teile ohne Umlagerung vor sich, ebenso wie das *exo*-Bornylchlorid neben Camphen auch Bornylen liefert.

Bemerkenswert ist, daß man nunmehr von demselben Ausgangsstoff, dem Campher-nitrimin, zu beiden optisch verschiedenen Cyanhydrinen (IV und V) gelangen kann: Einmal über das Imin- und Amino-nitril zum Campher-*exo*-cyan-*endo*-hydrin, das andere Mal über das Nitramino-nitril (Anlagerung von Blausäure an Campher-nitrimin) zum Campher-*endo*-cyan-*exo*-hydrin. Wie schon bemerkt, hat dieser sterisch so verschiedene Verlauf der Blausäure-Anlagerung vielleicht darin seinen Grund, daß aus dem Winkel zwischen den beiden 5-Ringen der Bredtschen Campher-Formel immer diejenige Gruppe in *exo*-Stellung hinausgedrängt wird, die das größere Molekular- bzw. Volum-Gewicht hat. Beim Amino-nitril ist es die Cyan-Gruppe (Cyan = 26, NH<sub>2</sub> = 16), beim Nitramin-nitril die Nitramin-Gruppe (NH.NO<sub>2</sub> = 61.2, CN = 26).

Bei den Anlagerungen an Campher-imin und -nitrimin hatten wir zunächst das Molekulargewicht der beteiligten Gruppen als maßgebend für die räumliche Lagerung betrachtet. Es ist jedoch klar, daß bei der Betrachtung räumlicher Verhältnisse das Gewicht der Gruppen zwar von Bedeutung sein kann, ihr Volum aber entscheidend sein muß. Ein Maßstab für letzteres läßt sich gewinnen aus der Zunahme des Molekularvolums bei Eintritt des fraglichen Substituenten in das Benzol bzw. Hexan. Die Werte für Hexan, die sich bei H. Kauffmann<sup>7)</sup> zusammengestellt finden, dürften für unseren Fall zu beachten sein. Die Erhöhung des Molekularvolumens beträgt für die Amino-Gruppe 1.3, für die Cyan-Gruppe dagegen 6.6, also das 5-fache, während die Molekulargewichte bedeutend weniger differieren (16 und 26). Der Wert für die Nitramino-Gruppe ist natürlich noch nicht ermittelt, aber allein schon die Nitro-Gruppe ruft eine Erhöhung von 7.7 hervor.

Erst bei einer derartigen Betrachtungsweise wird es verständlich, warum bei den beiden von uns durchgeführten Anlagerungen die Atomgruppen so

<sup>7)</sup> Beziehungen zwisch. physikalischen Eigenschaften u. chem. Konstitution, S. 102 [1920].

streng einheitlich räumlich gerichtet werden, während sich z. B. bei der Reduktion von Campher zu Borneol und von Campher-oxim zum Bornylamin beide räumliche Konfigurationen bilden. In den letzterwähnten Fällen verhalten sich die Molekulargewichte der in Frage kommenden Reste H und OH, sowie H und NH<sub>2</sub> wie 1 : 17 und 1 : 16, also sehr auseinanderliegende Werte, deren Verhältnis jedoch von keiner erkennbaren räumlichen Bedeutung ist. Die Hydroxyl-Gruppe, deren Wert nur durch Extrapolation aus den Äthern zu bestimmen ist, erhöht nämlich das Molekulervolum (des Hexans) nur um etwa 2, die Amino-Gruppe nur um 1.3. Die Volumverhältnisse H : OH und H : NH<sub>2</sub> zeigen also einen viel belangloseren Unterschied als das Verhältnis NH<sub>2</sub> : CN. Demgemäß ist also wohl auch in den beiden ersten Fällen die räumlich richtende Kraft schwächer. Anders ausgedrückt: Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten räumlichen Lagerung ist geringer.

Die Volumverhältnisse der angelagerten Atomgruppen dürften, mindestens zum Teil, auch für die früher mitgeteilte merkwürdige Tatsache verantwortlich sein<sup>8)</sup>, daß sich an Camphen-*l*-carbonsäure die Halogenwasserstoffsäuren anlagern unter Umlagerung des Chlors in die 2-Stellung des Camphan-Rings, organische Säuren dagegen unter Umlagerung des Säure-Rests in die 6-Stellung. Die Unabhängigkeit vom Molekulargewicht ist hier ganz deutlich. Dagegen besitzen die Halogenwasserstoffsäuren sämtlich ein viel geringeres Molekulervolum als etwa Essigsäure und selbst Ameisenäsäure. (Werte der Volumerhöhungen [s. o.] : Cl = 7.2, Br = 9.9, O.CO.CH<sub>3</sub> = 34.8). Es sieht demnach so aus, als ob sich die räumlich kleinen Chlor- und Brom-Atome noch in normaler Umlagerung an das durch die Carboxyl-Gruppe räumlich beengte Kohlenstoffatom 2 (des Camphans) zwängen könnten, was dem voluminösen Acetoxy-Rest nicht mehr gelingt; daher dessen Umlagerung in die 6-Stellung. Derartige Betrachtungen werden sicher noch manche Aufklärungen geben können über die räumlichen Verhältnisse anderer Ring-Systeme, wie des Menthons und Menthols, deren räumlicher Bau noch nicht ganz durchsichtig ist.

Die Erklärung für die Isomerie der beiden Campher-cyanhydrine gibt folgende Tabelle:

	<i>D</i> -Campher	<i>L</i> -Campher
<i>exo</i> -Reihe	<i>d</i> -Cyanhydrin <i>d</i> -Chlor-nitril	<i>l</i> -2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril
<i>endo</i> -Reihe	<i>l</i> -Cyanhydrin <i>l</i> -Chlor-nitril	<i>d</i> -2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril

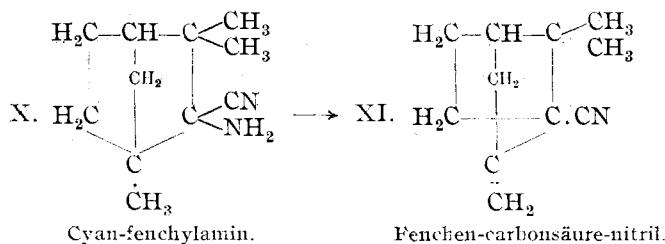
Theoretisch möglich sind 4 optisch aktive Campher-cyanhydrate und zwei inaktive. Die beiden erhaltenen Cyanhydrate sind vom *d*-Campher aus hergestellt, müssen aber diastereomer sein. Ausgehend vom *L,l*-Bornylchlorid haben wir früher über *L,d*-Chlor-2-camphan-2-carbonsäure-amid das entsprechende *L,d*-Chlor-nitril hergestellt, das ebenso wie das Amid der *endo*-Reihe angehören muß. Also müssen das *D,l*-Chlor-nitril und auch — da in dieser Reihe Chloride und Alkohole derselben sterischen Konfiguration denselben Drehungssinn zeigen — das *D,l*-Cyanhydrin der *endo*-Reihe angehören. Da nun weiter in dieser Reihe (z. B. Bornylchlorid-Isobornylchlorid, Bornylamin-Isobornylamin) das Diastereomere auch die entgegengesetzte Drehung zeigt, muß das *D,d*-Cyanhydrin wie das *D,d*-Chlor-nitril der *exo*-Reihe angehören.

<sup>8)</sup> J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2286 [1926].

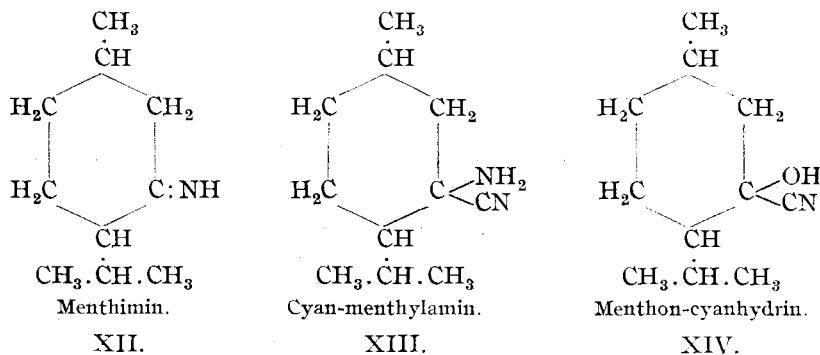
Diese Voraussagen obiger Tabelle sind durch die Tatsachen bestätigt worden.

Im Besitz der ausgearbeiteten Methoden haben wir versucht, Cyanhydrine auch einiger anderer Ring-Ketone darzustellen.

Fenchimin<sup>9)</sup> lagerte ohne Schwierigkeit Blausäure an, und es entstand das noch unbekannte Amino-cyan-fenchan (Cyan-fenethylamin, X). Doch gelang es nicht, dieses Amino-nitril mit salpetriger Säure in ein Cyanhydrin zu verwandeln. Das hierbei entstehende Öl besteht wohl fast ausschließlich aus einem Fench-en-carbonsäure-nitril (XI), was weiterer Untersuchung unterliegt.



Unsere Versuche beim Menthon gingen vom Menthon-nitrimin aus<sup>10)</sup>, das ähnlich wie das Campher-nitrimin aus Menthon-oxim mit salpetriger Säure sich gewinnen lässt. Aus diesem Menthon-nitrimin konnten wir mit Ammoniak das bisher noch unbekannte Menthimin (XII) erhalten, wenn auch mit nicht befriedigender Ausbeute. Dieses Imin lagerte sehr energisch Blausäure an und lieferte dabei Cyan-menthylamin (XIII), das bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein blaues, in der Hauptsache vermutlich aus Menthen-carbonsäure-nitril bestehendes Öl ergab.



Das Menthon-cyanhydrin (XIV) war auf diese Weise nicht zu erhalten. Wir gewannen es aus dem Menthon-nitrimin mit Hilfe von Cyan-kalium-Lösung. Die Zwischenstufe, die hierbei anzunehmen ist, das Nitr-amino-nitril, war weder als Salz noch im freien Zustande zu isolieren, weil es sehr viel zersetlicher ist, als das entsprechende Campher-Derivat. Ebenso ist das Menthimin auch zersetlicher als etwa Campher-imin.

<sup>9)</sup> Mahla und Tiemann, B. 29, 2818 [1896]; Mahla, B. 34, 3777 [1901].

<sup>10)</sup> Rimini, Gazz. chim. Ital. **26**, II 511 [1896].

Das erwähnte Menthon-cyanhydrin geht analog dem Campher-cyanhydrin bei der alkalischen Verseifung nicht in die Oxy-säure über, gibt vielmehr eine ungesättigte ölige Säure, die nach der Analyse ihres kry stallisierten Amids als eine Menthon-carbonsäure angesprochen werden muß. Hierauf soll in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden.

Wir vermuten, daß das Menthimin, ähnlich wie das Campher-imin<sup>11)</sup> und seine Salze und wahrscheinlich auch das Fenchimin, von ausgesprochener Giftigkeit ist. Der den des Menthons noch erheblich übertreffende, starke, ausgeprägt pfefferminz-artige Geruch ist jedenfalls nur scheinbar erfrischend und greift die Kopfnerven rasch an.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Kalium- und Silberacetat auf 2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid.

Die Darstellung des 2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amids ist von Houben und Willfroth<sup>12)</sup> beschrieben. In der 20-fachen Menge Eisessig gelöst und mit 1 Mol. Kaliumacetat versetzt, spaltete es in der Kälte keinen Chlorwasserstoff ab. Nach 3—5-stdg. Sieden erhielt man ein Gemisch des Ausgangsstoffes mit Camphen-1-carbonsäure-amid. Die Isolierung der entstandenen Verbindung erfolgte durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren der Essigsäure mit Kaliumcarbonat und Abfiltrieren. Mit Hilfe seiner Äther-Löslichkeit ließ sich das unangegriffene 2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid von dem entstandenen Camphen-1-carbonsäure-amid trennen und durch seinen Schmelzpunkt (122°) identifizieren. Das schwer ätherlösliche Camphen-1-carbonsäure-amid wurde aus Alkohol umkrystallisiert und ebenfalls durch seinen Schmelzpunkt (210°) bestimmt.

Ähnlich verlief ein Versuch, das gechlorten Amid mit der äquimolekularen Menge Silberacetat durch 3—5-stdg. Sieden in Eisessig umzusetzen. In der Kälte spaltete sich fast kein Chlorwasserstoff ab. Beim Sieden entstand quantitativ Camphen-1-carbonsäure-amid. Der Nachweis des Reaktionsproduktes geschah auf die vorhin angegebene Weise.

Das Chlor durch die Acetoxy-Gruppe und weiterhin durch die Hydroxyl-Gruppe zu ersetzen, gelang somit nicht.

Einwirkung von Silberacetat auf 2-endo-Chlor-camphan-2-carbon-säure-nitril.

Das Nitril ist von Houben und Pfankuch<sup>13)</sup> beschrieben. Die Einwirkung von Silberacetat verläuft ganz ähnlich derjenigen auf das Amid. Nach 6-stdg. Kochen des gechlorten Nitrils mit 1 Mol. Silberacetat in der 20-fachen Menge Eisessig und der oben beschriebenen Aufarbeitung erhielt man eine in Petroläther leicht lösliche Verbindung, die unscharf gegen 73—76° (Cap.) schmolz, fast chlor-frei war und dadurch, wie durch ihren charakteristischen Geruch sich als noch etwas verunreinigtes Camphen-1-carbon-säure-nitril zu erkennen gab. Es war also auch hier keine Substitution des Chlors, sondern eine Abspaltung von Chlorwasserstoff und Umlagerung in das Camphen-Skelett erfolgt.

<sup>11)</sup> v. Mering, B. 29, 2808 [1896].

<sup>12)</sup> B. 46, 2283 [1913].

<sup>13)</sup> B. 59, 2292 [1926].

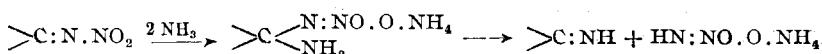
## Darstellung von Campher-nitrimin (I) und von Campher-imin (II).

Das zur Darstellung des Campher-imins benötigte Campher-oxim wurde nach der Vorschrift von Auwers<sup>14)</sup> mit der Abänderung hergestellt, daß an Stelle des Alkohols das billige Methanol verwandt wurde, dessen niedrigerer Siedepunkt ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbade, und zwar bis zu 3 Std., notwendig machte. Angewandt wurden je 60 g *d*-Campher, 60 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 90 g Ätnatron und 700 ccm Methanol. Die bei einer Anzahl von Versuchen festgestellte Ausbeute an Oxim betrug 65—75 % der Theorie.

Zur Darstellung des Campher-nitrimins und Campher-imins befolgten wir die Vorschriften von Tiemann<sup>15)</sup> und Mahla und Tiemann<sup>16)</sup>. Auf 50 g Campher-oxim, die in 500 ccm Äther gelöst waren, wandten wir 50 g Natriumnitrit und 30 g Schwefelsäure an, die mit Wasser auf 20 % verdünnt wird. Campher-imin-Nitrat fällt beim Zusammenbringen der Reagenzien als weißes Krystallpulver aus und wird durch Abfiltrieren mit etwa 20 % der theoretischen Ausbeute gewonnen. Das Hauptprodukt, Campher-nitrimin, bleibt im Äther gelöst. Es empfiehlt sich, den Äther zum größten Teil im Vakuum zu verdampfen, dann Wasser zuzugeben und der freiwilligen Verdunstung bis zum Erstarren des Nitrimins zu überlassen. Destilliert man den Äther bei gewöhnlichem Druck ab, so sind weitergehende Zersetzung in Folge der noch vorhandenen nitrosen Gase kaum zu vermeiden. Arbeitet man aber wie angegeben, so ist eine weitere Reinigung des Nitrimins für die folgenden Umsetzungen nicht erforderlich. Das ungereinigte Campher-nitrimin wurde in einer Ausbeute von 71 % der Theorie erhalten.

Um auch das Campher-nitrimin, dessen Menge die des direkt entstehenden Campher-imins um das Mehrfache übertrifft, noch in Campher-imin überzuführen, wandten wir zunächst eine Vorschrift von Mahla und Tiemann<sup>17)</sup> an, die angeben, daß das Nitrimin beim Kochen mit wäßrigem Ammoniak quantitativ in Campher-imin übergehe. Wir erhielten jedoch nicht so günstige Ergebnisse, weil das Reaktionsprodukt in der Hauptsache flüssig blieb und nur teilweise zum Erstarren zu bringen war. Dagegen gelingt die Verseifung des Campher-nitrimins zum Imin quantitativ, wenn man 40 g Campher-nitrimin mit 200 ccm konz. wäßrigen Ammoniaks und so viel Äther versetzt, daß eben Verflüssigung eintritt. Man schüttelt kräftig durch, läßt über Nacht stehen, äthert aus, verdampft den Äther im Vakuum zur Vertreibung des Ammoniaks, nimmt dann mit neuem Äther auf und fällt daraus durch Einleiten von Chlorwasserstoff das entstandene Campher-imin als Chlorhydrat in Form eines weißen Krystallpulvers aus. Die Ausbeute beträgt 34 g Campher-imin-Chlorhydrat = 90 % der Theorie.

Auch durch Einleiten von Ammoniak in wasser-freies, ätherisches Campher-nitrimin kann dieses in Campher-imin übergeführt werden. Als Nebenprodukt entwickelt sich dabei, wie bei der Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak, Stickoxydul, woraus, wie aus anderem, sich ergibt, daß das Campher-imin sich nicht durch Abspaltung der NO<sub>2</sub>-Gruppe bildet, sondern infolge einer Anlagerung von NH<sub>3</sub> an die Doppelbindung und einer darauf folgenden Abspaltung von Nitramid bzw. Nitramid-ammonium, das alsbald in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



<sup>14)</sup> B. 22, 605 [1889]. <sup>15)</sup> B. 28, 1080 [1895].

<sup>16)</sup> B. 29, 2807 [1896]. <sup>17)</sup> B. 29, 2811 [1896].

Das Chlorhydrat ist in wässriger Lösung linksdrehend. 2 g wurden mit Wasser zu 20 ccm gelöst und zeigten im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $-10.10^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D^{19} = -50.05^{\circ}$$

Anlagerung von Blausäure an Campher-imin: 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril (III).

### I. Darstellung mit wasser-freier Blausäure.

Campher-imin-Nitrat wird mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge konz. wässriger Natriumcyanid-Lösung (etwa 0.9 Mol.) versetzt und wasser-freie Blausäure bis zur Lösung des Niederschlags zugefügt. Nach Stehen über Nacht wird die überschüssige Blausäure durch einen Luft-Strom abgedunstet, wobei sich das Amino-nitril abscheidet. Es wird mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dieser Lösung fällt trockner Chlorwasserstoff das Chlorhydrat als schneeweißes Pulver, das leicht löslich ist in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich, schmilzt und spaltet lebhaft Blausäure ab, so daß die Stickstoff-Bestimmung schwierig wird und leicht zu niedrige Werte liefert. Es schmilzt in der Capillare gegen  $270^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Ausbeute ist quantitativ, bezogen auf die durch Natriumcyanid in Freiheit gesetzten 0.9 g Campher-imin.

Wir haben dann eine andere Darstellungsmethode unter Vermeidung der wasser-freien Blausäure ausgearbeitet.

### II. Darstellung mit ätherischer Blausäure.

Eine Lösung von 40 g Schwefelsäure in 40 g Wasser wurde mit etwa 50 ccm Äther überschichtet und unter Kühlung durch Kältemischung mit einer konz. Lösung von  $17\frac{1}{2}$  g Natriumcyanid tropfenweise versetzt, hierauf der Äther abgetrennt und mit wenig Natriumsulfat geklärt. Unterdessen wurden 2.3 g Natriumcyanid in wenig Wasser gelöst, mit 10 g Imin-chlorhydrat und hierauf mit obigem blausäure-haltigen Äther versetzt. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet dann weiter wie in der ersten Vorschrift. Ausbeute 75–80% oder, da absichtlich nur 88% des Campher-imins in Freiheit gesetzt werden, 85–90% der Theorie.

Eine Verseifung des Amino-nitrils zur Amino-säure ist bislang nicht gegückt. Beim längeren Sieden mit konz. Salzsäure wird Campher abgespalten.

0.1608 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 746 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{18}N_2$ , HCl (214.7). Ber. N 13.0. Gef. N 12.6.

Das Amino-nitril, mit Bicarbonat in Freiheit gesetzt, ist leicht löslich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Alkali spaltet beim Erwärmen Blausäure ab, nachweisbar als Berliner Blau. Das Nitrit schmilzt in der Capillare bei  $170-171^{\circ}$  unter Aufschäumen.

### D,L-Campher-exo-cyan-endo-hydrin (V).

Zur Überführung des 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitrils in das Cyanhydrin wird das freie Amino-nitril in überschüssiger verd. Schwefelsäure gelöst, langsam mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt und in verschlossener Flasche unter öfterem Schütteln 2–3 Stdn. stehen gelassen. Wir machen dann alkalisch zur Entfernung der überschüssigen Stickoxyde, äthern aus und verreiben den Äther-Rückstand mit Petroläther. Hierauf wird abgesaugt und das zurückbleibende Cyanhydrin mit Petroläther gewaschen.

Krystallisieren kann man es aus Ligroin oder verd. Alkohol. Es bildet glitzernde, rhombische Täfelchen, ist ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton, Alkohol, weniger löslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Petroläther und kaltem Ligroin und schmilzt in der Capillare bei  $159^{\circ}$ . Die Ausbeute beträgt 4 g aus 20 g Imin-Chlorhydrat oder 27% d. Th. aus dem Amino-nitril.

0.1338 g Sbst.: 0.3610 g CO<sub>2</sub>, 0.1121 g H<sub>2</sub>O. — 0.1930 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 745 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON (179.2). Ber. C 73.8, H 9.57, N 7.84. Gef. C 73.6, H 9.37, N 7.7.

2 g Substanz wurden mit absol. Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt. Drehung im 2-dm-Rohr:  $-6.45^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{18} = -32.2^{\circ}$ .

#### D, L-d, l-2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril (VI).

Man stellt eine Mischung her aus 40 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Äther, sättigt noch weiter mit Chlorwasserstoff und trägt darin 4 g Cyanhydrin ein. Nach einigen Stunden ist alles in homogener Lösung, und Wasser fällt eine ätherische Lösung von 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril. Letzteres krystallisiert aus verd. Alkohol und ist leicht löslich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 181—182° (Cap.). Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Nitril ist optisch völlig inaktiv.

0.1732 g Sbst.: 0.1232 g AgCl. — C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NCl (197.7). Ber. Cl 17.94. Gef. Cl 17.

Die Verseifung des gechlorten Nitrils wurde mit methylalkoholischer Kalilauge durchgeführt. Die erhaltene ungesättigte Säure, von den Löslichkeits-Eigenschaften der Camphen-1-carbonsäure, wurde mittels Thionylchlorids und darauf folgender Behandlung mit Ammoniak in das Amid übergeführt, das den Schmelzpunkt des Camphen-1-carbonsäure-amids besaß, in konz. Salzsäure sich löste und bald danach ein äther-unlösliches Chlorhydrat eines gechlorten Amids ausschied. Dieses geht mit Wasser in ein in Äther leicht lösliches, chlor-haltiges Amid über, das aus Ligroin mit dem Schmp. 122° (Cap.) krystallisiert und 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid ist. Brom in Eisessig lieferte ein Brom-camphen-carbonsäure-amid, das in Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt (232°) mit dem früher aus Camphen-1-carbonsäure-amid hergestellten übereinstimmte<sup>18)</sup>.

#### D-d-Campher-endo-cyan-exo-hydrin (IV).

Den Angaben Passerinis folgend, kochten wir 5 Gew.-Tl. Campher-nitrimin, gelöst in 15 Vol.-Tl. Alkohol mit einer Lösung von 1.5 Gew.-Tl. Cyankalium in 7 Vol.-Tl. Wasser unter Rückfluß 20 Min., fällten hierauf mit verd. Salz- oder Schwefelsäure das entstandene Campher-nitramino-nitril, saugten ab, wuschen mit etwas Wasser und erwärmen es hierauf mit Wasser bis zum Aufhören der Stickoxydul-Entwicklung. Ohne bemerkbare Lösungerscheinung geht dabei das Nitril in den von Passerini beobachteten Körper vom Schmp. 209—210° (Cap.) über. Wir fanden dann, daß 4 Min. langes Kochen des Campher-nitrimins mit obiger Cyankalium-Lösung zur quantitativen Umsetzung bereits genügt, ja daß eintägiges Stehenbleiben des Nitrimins mit wäßrig-methylalkoholischer Cyankalium-Lösung ebenfalls zum Ziele führt.

<sup>18)</sup> J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2291 [1926].

Auch kann das Nitramino-nitril ohne Anwendung von Wärme durch Auflösen in wässrigem Ammoniak und Stehenlassen in das Campher-cyanhydrin übergeführt werden, wozu 24 Stdn. genügen. Das Cyanhydrin fällt dann besonders schön krystallinisch aus.

Trotz des 50° höher liegenden Schmelzpunktes und sonstiger, ganz abweichender Eigenschaften ist auch diese Verbindung ein wahres Campher-cyanhydrin und trägt Cyan-Gruppe und Hydroxyl am gleichen Kohlenstoffatom wie das von uns dargestellte. Einen ersten Anhaltspunkt für die Konstitution gab die optische Drehung.

0.5 g Substanz wurden mit Eisessig zu 20 ccm gelöst. Drehung im 2-dm-Rohr + 1.55°, + 1.60°.  $[\alpha]_D^{19} = + 31^{\circ}$ , + 32°.

Die Feststellung der Konstitution erfolgte auf demselben Wege wie beim isomeren Cyanhydrin. 4 g Substanz wurden in ein erwärmtes Gemisch von 10 g Phosphorpentachlorid und 7 ccm Phosphoroxychlorid eingetragen. Die Umsetzung erfolgte sehr lebhaft. Nach kurzem Erwärmen und nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde auf Eis gegossen, nach Zersetzung der Phosphorchloride ausgeäthert und der Äther mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Da das erhaltene chlor-haltige Nitril nicht gut zur Krystallisation gebracht werden konnte, versuchte man, es zu verseifen. Man hätte hierbei das Entstehen von Camphen-carbonsäure erwarten sollen.

Nach 3-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge war nur noch eine geringe Ammoniak-Entwicklung zu bemerken, weshalb die Verseifung abgebrochen wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß sie erst zum kleineren Teile vonstatten gegangen war, weil die angewandte Lauge zu schwach oder durch das abgespaltene Chlor zu stark verbraucht worden war. Infogedessen war nur eine geringe Menge einer Carbonsäure entstanden, die sich zwar als ungesättigt, aber nicht als Camphen-carbonsäure erwies. Denn das aus dem mit Thionylchlorid erzeugten Chlorid hergestellte Amid schmolz nach der Krystallisation bei 218—219° (Cap.). Es löste sich nur schwer in konz. Salzsäure und lagerte solche selbst beim Stehen damit über Nacht so gut wie nicht an. Es ist somit charakteristisch verschieden vom Camphen-carbonsäure-amid, das sich bei solcher Behandlung quantitativ in 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid verwandelt. Der ungesättigte Charakter der dem Amid entsprechenden Säure zeigte sich bei der Behandlung der freien Säure mit Permanganat-Lösung. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es in der Säure daher mit einer unbekannten Bornylen-carbonsäure bzw. deren Amid zu tun. Die bereits bekannte Bornylen-carbonsäure kann zur Identifizierung nicht herangezogen werden, weil ihr Carboxyl an einem anderen Kohlenstoffatom als dem hier in Frage kommenden sitzt. Leider haben wir bei späteren Versuchen die ungesättigte Säure nur in viel geringeren Mengen erhalten können, was ihre Untersuchung erschwert. Offenbar handelt es sich, falls unsere Annahme zutrifft, darum, das *exo*-ständige Hydroxyl des Campher-cyanhydrins auf möglichst wenig gewaltsame Weise so durch Chlor zu ersetzen, daß die *exo*-Stellung erhalten bleibt. Wandert das Chlor — ähnlich wie bei der Umsetzung von Borneol mit Phosphorpentachlorid — in die *endo*-Stellung unter Platzwechsel mit der Cyan-Gruppe, so wird damit die Möglichkeit der Bildung von Bornylen-carbonsäure zugunsten derjenigen von Camphen-carbonsäure unterbunden.

Der unverseift gebliebene Hauptanteil, vermutlich ein Gemisch von gechlorten und ungesättigten Amiden, wurde mit stärkerer methylalkoholischer Kalilauge noch 8 Stdn. gekocht und dadurch die Verseifung zu Ende geführt. Die entstandene ungesättigte Säure erwies sich nunmehr in der Hauptsache als Camphen-1-carbonsäure. Das daraus dargestellte Amid schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 208–210° (Cap.). Überdies zeigte es sich leicht löslich in konz. Salzsäure und lieferte damit das bei 122° (Cap.) schmelzende 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid. Damit ist die ungesättigte Säure genügend als Camphen-1-carbonsäure gekennzeichnet.

Als Nebenprodukt war jedoch auch hier wieder ein isomeres ungesättigtes Amid nachzuweisen. Denn bei der Behandlung des Roh-Amids mit konz. Salzsäure nahm ein Teil Chlorwasserstoff nicht auf, blieb in Äther schwer löslich und schmolz unscharf bei 215–216° (Cap.). Es war offenbar identisch mit der oben erwähnten Verbindung vom Schmp. 218–219°.

#### Anlagerung von Blausäure an Fenchimin: Cyan-fenchylamin (Amino-cyan-fenchan) (X).

Diese Anlagerung von Blausäure an Fenchimin verläuft leicht und wurde genau ebenso vorgenommen wie beim Campher-imin, jedoch nur mit wasserfreier Blausäure. Das nach dem Stehen über Nacht und Verjagen der überschüssigen Blausäure abgeschiedene Amino-nitril, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet, wird durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs als Chlorhydrat in Form eines schneeweissen Pulvers gefällt. Die Ausbeute aus Fenchimin ist quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und sogar in Benzol. Aus einer konz. wässrigen Lösung fällt es auf Zusatz rauchender Salzsäure krystallinisch aus. Beim Erwärmen sublimiert es unter Zersetzung und Abgabe von Blausäure.

0.1721 g Sbst.: 0.11142 g AgCl. — C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, HCl (214.7). Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.4.

Das freie Cyan-fenchylamin lässt sich mit Kaliumcarbonat-Lösung aus dem Chlorhydrat in Freiheit setzen. Es schmilzt bei 111°, ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Da es sehr zersetzblich ist, wurde zur Analyse das Acetat hergestellt. Man macht aus dem Chlorhydrat mit wässrigem Kaliumcarbonat das Amino-nitril frei, setzt etwa 3 Mol. Essigsäure-anhydrid zu, schüttelt gut durch und lässt ruhig stehen. Das überschüssige Anhydrid zersetzt sich und geht in Lösung, gleichzeitig löst sich auch etwa unangegriffene Base infolge der entstehenden sauren Reaktion der Flüssigkeit. Das Acetat bleibt krystallinisch zurück. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es mit dem Schmp. 200–201° (Cap.). Es löst sich wenig in Petroläther.

0.1993 g Sbst.: 22.2 ccm N (21°, 768 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> (220.3). Ber. N 12.7. Gef. N 12.9.

Über die Umsetzung des Amino-nitrils mit salpetriger Säure — die nicht zum Cyanhydrin führte — ist oben bereits gesprochen.

#### Darstellung von Menthimin (XII) aus Menthon-oxim.

Das Menthon-oxim wird mit Natriumnitrit in Eisessig<sup>19)</sup> in das Menthon-nitrimin verwandelt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und aus

<sup>19)</sup> Rimini, Gazz. chim. Ital. **26**, II 511 [1896].

dem Äther Reste von Essigsäure mit Kaliumcarbonat entfernt. Die Äther-Lösung, deren Volum nicht zu groß sein darf, etwa das 10-fache des zu erwartenden Nitrimins, wird mit dem doppelten Volum starker Ammoniak-Lösung unterschichtet. Unter Gas- (anscheinend Stickoxydul-) Entwicklung und Erwärmung, die viel bedeutender ist, als beim Campher- und Fenchonitrimin, wird die Umsetzung oft so heftig, daß gut gekühlt werden muß. Ist nach mehreren Stunden eine Gas-Entwicklung (mit Hilfe eines Quecksilber-Aufsatzes) nicht mehr zu bemerken, so wird der Äther abgehoben, getrocknet und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, nochmals wenig Äther zugegeben und von neuem abgedampft. Der nun ammoniak-freie Rückstand wird in trocknem Äther gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei ein großer Überschuß zu vermeiden ist. Das ausfallende Menthimin-Chlorhydrat wird sehr schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort in den Vakuum-Exsiccator gebracht, da es recht hygroskopisch ist. Mit Ammoniak-Wasser wird daraus das Menthimin in Freiheit gesetzt. Man äthert aus, trocknet und destilliert im Vakuum. Der Siedepunkt liegt unter 13 mm bei 94°. Wie die Analyse zeigt, enthält es vielleicht doch noch etwas Menthon. Es riecht stark basisch, dabei ausgeprägt menthon-artig. Aus 40 g Menthon-oxim erhält man 12 g Menthimin-Chlorhydrat.

0.2085 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 762 mm, 50-proz. KOH).

$C_{10}H_{18}N$  (171). Ber. N 9.15. Gef. N 8.5.

#### Anlagerung wasser-freier Blausäure an Menthimin zum Cyan-methylamin (Amino-cyan-menthan) (XIII).

Die Anlagerung wasser-freier Blausäure an Menthimin (XII) verläuft sehr energisch. Die Isolierung des Amino-nitrils (XIII) erfolgt völlig analog den beiden bereits beschriebenen Fällen. Aus 8 g Imin erhielten wir aber nur 3 g Chlorhydrat. Dies ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser, sowohl alkalischem wie saurem, geht es in Menthon über. In der Capillare schmilzt es unt. Zers. bei 150°.

0.1305 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 763 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{20}N_2$ , HCl (216.7). Ber. N 12.8. Gef. N 12.6.

0.7 g Chlorhydrat wurden mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt, 2-dm-Rohr, 19°:  $\alpha = +1.7^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +24.2^\circ$ .

Analog der Darstellung des Campher-cyanhydrins versuchten wir, das Amino-nitrol mittels salpetriger Säure in das Menthon-cyanhydrin zu verwandeln. Wir erhielten jedoch nur ein blaues Öl, das in Petroläther löslich war, aber das unten beschriebene Cyanhydrin nicht enthielt, wahrscheinlich auch kein Isomeres. Vermutlich entsteht bei der Zersetzung Menthon-carbonsäure-nitril, was noch sichergestellt werden soll.

#### Menthon-cyanhydrin (XIV).

Da wir aus dem Menthimin das Menthon-cyanhydrin nicht erhalten konnten, gingen wir vom Menthon-nitrimin aus. Wir stellten eine ätherische, essigsäure-freie Lösung des Nitrimins her, destillierten den Äther vorsichtig auf dem Wasserbade ab und versetzten den Rückstand, anscheinend reines Nitrimin, mit 2 Mol. konz. Cyankalium-Lösung und soviel Methanol, daß eine einigermaßen homogene Lösung entstand. Es tritt eine Umsetzung ein, die sich durch Erwärmen verrät und durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht wird. Man verdünnt mit Wasser, äthert

aus, säuert unter Kühlung an, äthert wieder aus, trocknet die letzte Äther-Menge mit Natriumsulfat und destilliert den Äther langsam auf dem Wasserbade ab. Das Menthon-cyanhydrin bleibt als feste Masse zurück, die gleich in demselben Kolben aus siedendem Ligroin unter Anwendung eines Rückflußkühlers umkrystallisiert wird. Zur Analyse kann noch aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Es schmilzt dann in der Capillare bei  $144-145^{\circ}$ , löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Methanol und Aceton, mäßig leicht in Benzol und heißem Ligroin, sehr wenig in Petroläther. Die Ausbeute schwankt. Man erhält durchschnittlich 10-15 g Menthon-cyanhydrin aus 40 g Menthon-oxim.

0.2427 g Sbst.: 16.7 ccm N ( $19^{\circ}$ , 763 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$  (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 8.1.

2 g Substanz wurden mit Alkohol zu 20 ccm gelöst, 2-dm-Rohr,  $19^{\circ}$ :  $\alpha = +16.55^{\circ}$   
 $[\alpha]_D^{19} = +82.7^{\circ}$ .

Die Verseifung des Cyanhydrins mit methylalkoholischem Kali führt nicht zur Oxy-säure, sondern zu einer ölichen, stark ungesättigten Säure, vermutlich einer Menthen-carbonsäure. Zur Charakterisierung wurde auf dem üblichen Wege (Thionylchlorid und Ammoniak) das Amid hergestellt. Es ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther und krystallisiert aus Ligroin mit dem Schmp.  $122^{\circ}$  (Cap.).

0.1876 g Sbst.: 12.4 ccm N ( $20^{\circ}$ , 763 mm, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$  (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 7.65.

Die Versuche werden fortgesetzt und noch auf andere Ring-Ketone ausgedehnt.

## 105. R. O. Herzog: Das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

Sehr bald nach Auffindung des Cellulose-Röntgendiagramms wurde beobachtet, daß es durch Mercerisation der Cellulose verändert wird.

Die beiden Tabellen I und II auf S. 601 zeigen einige charakteristische Differenzen der Glanzwinkel bei verschiedenen nativen und denaturierten Fasern. Die Interferenzen A und  $\mathfrak{A}$  liegen auf dem Äquator,  $IV_d$  und  $IV'_d$  sind Reflexionen IV. Ordnung der diatropen Netz-Ebenen.

Es zeigt sich sehr gute Übereinstimmung einerseits unter den Werten, die bei Naturfasern erhalten wurden<sup>1)</sup>, andererseits bei mercerisierten Fasern; in die letztere Gruppe wurde auch Kupfer-Seide aufgenommen, die eine ziemlich gute Orientierung aufweist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Auch die tierische Cellulose, das Tunicin, weicht nur innerhalb der Fehlergrenzen ab, wenn man die geringe Schärfe und mangelhafte Orientierung der Interferenz-Flecken in Betracht zieht.

<sup>2)</sup> R. O. Herzog und H. W. Gonell, Kolloid-Ztschr. **35**, 201 [1924].