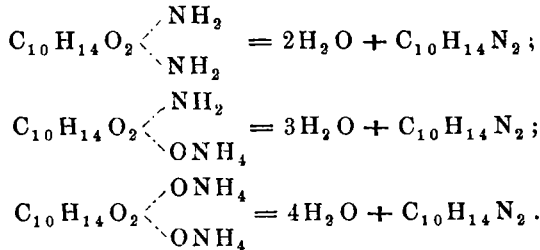


83. M. Ballo: Einwirkung wasserentziehender Körper auf die Camphorsäure und die Amide derselben.

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachfolgenden erlaube ich mir kurz jene Versuche zu skizziren (eine ausführliche Mittheilung derselben habe ich der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt), welche ich im Laufe dieses Winters zum Zwecke der Darstellung des Nitrils der Camphorsäure, dieses mit dem Nicotin isomeren Körpers, angestellt habe.

Das Amid der Camphorsäure sowohl, als auch das Ammoniumsalz derselben, sowie jenes der Camphoraminsäure, mussten unter dem Einflusse wasserentziehender Körper das Nitril nach folgenden Gleichungen liefern:



Nachdem eine Lösung von Camphorsäureanhydrid in 95procentigem Weingeist mit trockenem Ammoniak gesättigt und dann die Lösung abgedampft worden war, erhielt man einen zähen Syrup, welcher nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrte. Dieser Körper enthielt nur 6.38 pCt. Stickstoff und verlor diesen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser beinahe ganz. In Folge des Wassergehaltes des Alkohols war also nur etwa die Hälfte des Anhydrids in das Ammoniumsalz der Camphorsäure übergegangen. Das ursprüngliche Produkt, mit Zinkchlorid der Destillation unterworfen, ergab unter Schäumen ein aus Wasser und einem gelben Oele bestehendes Produkt, welches Letzteres bei der fractionirten Destillation sich in zwei Theile spalten liess.

Die Hauptmenge des Oeles destillirte zwischen 122—126° C und erwies sich nach der Formel C_8H_{14} zusammengesetzt:

	Theorie	Versuch	
C	87.27	87.30	verunglückt 87.03
H	12.73	13.20	12.9 12.94
	100.00	100.50	— 99.97.

Die Dampfdichtebestimmung nach der Hofmann'schen Methode ergab die Zahl 3.75 statt 3.81.

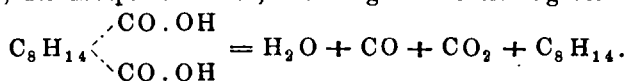
Der kleinere Theil des Destillats ging zwischen 260—280° über und ist nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ zusammengesetzt:

	Theorie	Versuch		
C	88.23	88.67	87.85	88.09
H	11.77	11.91	12.08	12.28
	100.00	100.58	99.93	100.37.

Die Dampfdichte dieses Kohlenwasserstoffes wurde nach der neuen K. und V. Meyer'schen Methode im Durchschnitt aus drei Bestimmungen zu 9.61, statt 9.44 erhalten.

Die Verbrennungen beider Kohlenwasserstoffe geschahen mit aus verschiedenen Darstellungen stammenden Proben.

Das bei den Versuchen entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge, bestehend aus gleichen Raumtheilen von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es besteht demnach kein Zweifel darüber, dass die Zersetzung der Camphorsäure unter dem Einfluss wasserentziehender Körper, der Hauptsache nach, nach folgender Gleichung verläuft:



Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} Campholen und halte denselben für identisch mit Gille's Campholen C_9H_{16} , in welchem Gille 86.93 und 87.00 pCt. Kohlenstoff und resp. 13.13 und 12.84 pCt. Wasserstoff fand. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} von Moitenier, welcher bei 105° siedet, wird mit dem Meinigen wohl nur isomer sein; der Gille'sche hingegen stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Meinigen überein. Das aus der Camphorsäure und Phosphorsäureanhydrid erhaltene „Campholen“ C_9H_{16} und der gleich zusammengesetzte Weyl'sche Kohlenwasserstoff dürften hiernach als Methylcampholene aufzufassen sein.

Die Hauptmenge der Camphorsäure zerfällt hiernach unter dem Einfluss wasserentziehender Körper ganz auf dieselbe Art wie die Oxalsäure unter gleichen Umständen. Ein kleiner Theil derselben unterliegt einem complicirteren Zersetzungsprocess, welcher sich stets in der Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{32}$, welchen ich, um sowohl seine Abstammung als auch Zusammensetzung anzudeuten, Camphoterpen nennen möchte, und in der Verkohlung der Säure kundgibt.

Als ich das aus Camphorsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid nach der Vorschrift von Moitenier dargestellte Chlorid der Camphorsäure der Einwirkung von mit Hilfe zweier Chlorcalciumcylinder getrocknetem Ammoniak aussetzte, erhitze sich die Masse so sehr, dass gekühlt werden musste. Das Produkt wurde durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in Aether von Salmiak befreit. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Eindampfen einen dunkelgelben, angenehm harzartig riechenden Syrup, welcher bei der Destillation mit Zinkchlorid und Phosphor-

säuresyrup neben wenig Campholen viel Camphoterpen und auch etwas unverändertes Camphorsäureanhydrid lieferte. Bei der Destillation für sich erhielt ich daraus neben viel Camphorsäureanhydrid ein farbloses Oel, welches beinahe constant bei 275° siedete. Dieses Oel ist ganz gewiss nicht das Camphorsäureamid; seine Zusammensetzung konnte jedoch nicht ermittelt werden, weil die vollständige Verbrennung dieses Körpers trotz grösster Sorgfalt nicht gelingen wollte. Selbst chromsaures Blei führte nicht zum Ziele. Die Analysen dieses Körpers führe ich deshalb nur an, um nachzuweisen, dass derselbe nicht das erwartete Amid sein kann, welches 60.60 pCt. Kohlenstoff, 9.04 pCt. Wasserstoff und 14.1 pCt. Stickstoff enthält, während das Oel enthielt:

C	66.76	70.9	68.33	64.89	64.62	74.64	70.08	70.72	—	—
H	9.00	9.5	8.88	9.04	9.10	9.44	9.28	9.54	—	—
N.	—	—	—	—	—	—	—	—	3.24	5.01.

Der Stickstoff wurde zuerst im freien Zustande dann als Ammoniak bestimmt.

Das Mittel dieser Analysen ist:

C	68.86	H	9.22	N	4.12.
---	-------	---	------	---	-------

Eine Formulirung dieses Körpers ist unter solchen Umständen nicht leicht möglich.

Indem es sich bei beiden Versuchen herausstellte, dass das Wasser selbst in geringen Mengen die Amidbildung verhindert, so wurde nun die grösste Sorgfalt auf die Entfernung auch der geringsten Mengen desselben verwendet. Zu einer Lösung von Camphorsäureanhydrid in absolutem Alkohol wurde ganz trockenes (ausser mit Chlorcalcium auch noch mittelst Kalihydrat getrocknetes) Ammoniak eingeleitet. Schon während des Einleitens, spätestens nach einiger Zeit, krystallisirte aus der wieder abgekühlten Lösung ein Körper heraus, welcher sich als das Ammoniumsalz der Camphoraminsäure erwies:

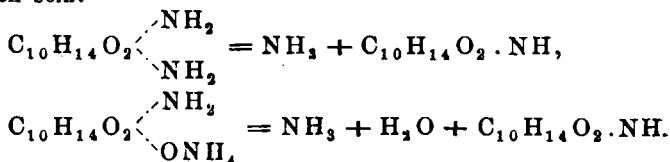
		$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \\ \diagup \\ \text{ONH}_2 \end{array}$		
			Versuch	
C	55.55	55.98	—	
H	9.25	9.11	—	
N	12.96	—	12.45.	

Die Mutterlauge von diesen Krystallen hinterliess beim Eindampfen einen dunkelgelben Syrup, welcher auf keine Art zum Krystallisiren zu bringen war. Der Destillation unterworfen, lieferte er unter starker Ammoniakentwicklung zwischen 297—300° Dämpfe, welche vollständig im Halse der Retorte krystallinisch erstarrten. Dieser Körper krystallisirt leicht aus Alkohol, sublimirt bei 150° ohne vorher zu schmelzen; in zugeschmolzenem Röhrchen schmolz er bei

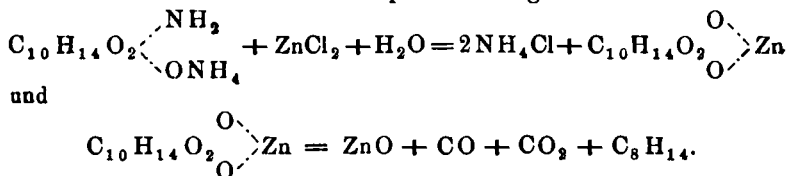
180° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Es ist das zuerst von Laurent dargestellte Camphorsäureimid:

	$C_{10}H_{14}O_2 \cdot NH$		Versuch	
C	66.29	66.38	76.32	—
H	8.2	8.26	8.33	—
N	7.7	—	—	7.22.

Auch die Bildung dieses Körpers beweist die Anwesenheit des Amids in dem Syrup nicht; denn derselbe konnte ebensowohl aus dem Amid, als auch aus dem Ammoniumsalz der Camphoraminsäure entstanden sein:



Das camphoraminsäure Ammonium lieferte beim Destilliren mit Zinkchlorid ebensowohl als auch mit Phosphorsäuresyrup wieder nur Campholen und Camphoterpen. Bei der Anwendung des Zinkchlorides wurde im Rückstande viel Zinkoxyd, in beiden Fällen viel Ammoniak nachgewiesen, zum Beweise, dass beide entwässernde Substanzen aus den Amiden die Camphorsäure regeneriren:



Auch hierbei verlaufen Nebenreactionen, bei welchen das Camphoterpen, jedoch in geringerer Menge als das Campholen, entsteht.

Es war hiermit erwiesen, dass selbst bei der Entwässerung die Gegenwart freien Wassers vermieden und für die Entfernung des gebildeten gesorgt werden muss. Es wurde deshalb das camphoraminsäure Ammonium schliesslich mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorpentachlorid in grossem Ueberschusse hätte sich hierzu besser geeignet) destillirt und nun das Nitril nebst Campholen und Camphoterpen, sowie einem nach Acetonitril stark riechenden und allen Produkten der fractionirten Destillation stark anhaftenden Körper, auch wirklich erhalten.

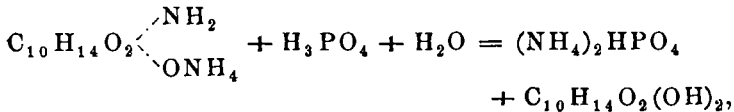
Das Nitril befand sich im Destillate in krystallinischem Zustand. Es wurde von den Oelen möglichst befreit, aber selbst durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es nicht ganz rein erhalten werden. Da seine Menge, die mir zur Disposition stand, kaum 0.2 g betrug, konnte die Reinigung durch wiederholte Krystallisation nicht bewerk-

stellt werden. So wie es zur Analyse verwendet wurde, war es noch etwas gelblich, roch schwach nach Acetonitril, sublimierte zwischen 125—130° ohne vorher zu schmelzen, löste sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und enthielt:

	$C_{10}H_{14}N_2$	Versuch
C	74.07	76.82
H	8.64	9.14.

Mein Nitril war demnach mit noch etwa 3 pCt. Camphoterpen verunreinigt. Der Stickstoffgehalt konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden.

Die Thatsache, dass das Nitril auch mit wasserfreier Phosphorsäure nur in geringer Menge erhalten werden kann, findet in den oben gegebenen Auseinandersetzungen ihre Erklärung. Das gebildete Phosphorsäurehydrat regeneriert Camphorsäure ebenso wie das Zinkchlorid:



und dies ist die Ursache, wesshalb ich zur Darstellung des Nitrils aus den Amidn der Camphorsäure das Phosphorpentachlorid für das zweckmässigste, wasserentziehende Mittel halte. Ich selbst konnte es nicht mehr verwenden, da diesmal meine Rohmaterialien aufgebraucht waren.

Schliesslich mag hier noch eines Versuches Erwähnung gethan werden, welchen ich mit dem Pfaundler'schen Camphorchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, ausführte. Als ich nämlich diesen genau nach der Vorschrift von Pfaundler (Ann. Chem. Pharm. CXV, 29) dargestellten Körper mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration der Oxydation unterwarf — welche unter denselben Erscheinungen verlief, wie jene des Camphors — erhielt ich als Hauptprodukt nichts Anderes als gewöhnliche Camphorsäure, nebst einem öligen, chlorhaltigen Körper in geringer Menge, dessen Analysen am besten zur Formel $C_{24}H_{35}ClO_3$ passen:

	Theorie	Versuch	
C	71.4	72.10	— —
H	8.61	8.86	— —
Cl	8.73	—	9.05 8.94.

Beide Körper konnten aus dem ursprünglichen, syropförmigen Reactionsprodukte nur durch Destillation, Lösen des Destillats in Alkohol, Auskrystallisirenlassen des Anhydrids, Waschen des in der Mutterlauge befindlichen Oeles mit Kalilauge und wiederholte Destillation des Letzteren von einander getrennt werden.

Die Elimination des Chlors aus dem Chloride $C_{10}H_{16}Cl_2$ erfolgt demnach unter Bildung complicirt zusammengesetzter, chlorhaltiger Körper, welche als Zwischenprodukte stets auftreten, wenn die Oxydation des Chlorids nicht bis zum vollständigen Lösen desselben fortgesetzt wurde.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich dem Lehramtsandidaten Hrn. Adalbert Vangel für seine eifrige und fachkundige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit erwiesen, hiermit meinen Dank ausdrücke.

Budapest, 20. Februar 1879.

84. E. Ador und A. Rilliet: Ueber durch Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Trimethylbenzol.

In einer früheren Abhandlung ¹⁾ haben wir gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid hauptsächlich Metaxylole erhält, gemischt mit ungefähr 5 pCt. Paraxylole, dagegen kein Orthoxylole.

Indem man die zwischen 150 und 170° siedenden Portionen fractionirt, erhält man 2 Theile, von denen der eine hauptsächlich von 158—163.5°, der andere von 163.5—167° siedet.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

	1. Portion	2. Portion
C	89.09 pCt.	89.97 pCt.
H	10.12 -	10.06 -

Für die Formel $C_6H_3(CH_3)_3$ berechnet sich

C	90 pCt.	H	10 pCt.
---	---------	---	---------

Um die Trimethylbenzole zu identificiren und zu bestimmen, welches die Isomeren sind, welche sich in der Reaction bilden, haben wir uns zweier Methoden bedient, der Umwandlung in Trinitroderivate und 2) der Einwirkung der Schwefelsäure nach der Methode von Jacobsen ²⁾.

Ein Theil der Fraction, welche zwischen 158 und 163.5° siedete, wurde tropfenweise in ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure gegossen. — Um die Reaction zu beendigen, erwärmt man schwach, wäscht dann mit Wasser und kohlen-saurem

¹⁾ Archives des Sci. phys. et nat. LXIII, 159; diese Berichte XI, 1627.

²⁾ Diese Berichte IX, 256.