

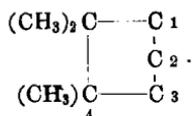
481. Ferd. Tiemann: Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung  
des Campherringes.

(Mitarbeitet und veröffentlicht von G. Lemme und M. Kerachbaum.)

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. October.)

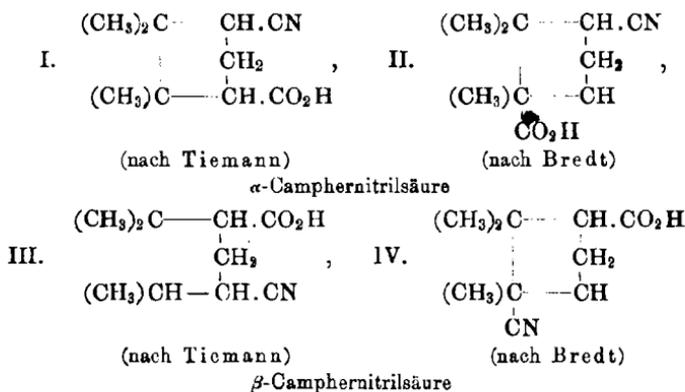
In der vorhergehenden Abhandlung wurde über den Abbau der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campheraminsäure berichtet. Es wurde nachgewiesen, dass in der  $\beta$ -Campheraminsäure, aus welcher die  $\alpha$ -Campholytsäure erhalten wird, die COOH-Gruppe an Stelle 1 sitzt, die CO.NH<sub>2</sub>-Gruppe dagegen entweder an Stelle 3 oder 4 ihren Platz hat.



Die  $\alpha$ -Campheraminsäure, welche die Lauronolsäure liefert, muss demnach die CO.NH<sub>2</sub>-Gruppe an Stelle 1, die COOH-Gruppe an Stelle 3 oder 4 haben.

Von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> wurden vor einiger Zeit die den beiden Campheraminsäuren entsprechenden Camphernitrilsäuren dargestellt und charakterisirt. Die  $\alpha$ -Camphernitrilsäure muss ihrer Darstellungsweise nach die Nitrilgruppe an der Stelle haben, wo bei der  $\alpha$ -Campheraminsäure die CO.NH<sub>2</sub>-Gruppe sitzt. In derselben Weise lässt sich die  $\beta$ -Camphernitrilsäure von der  $\beta$ -Campheraminsäure ableiten.

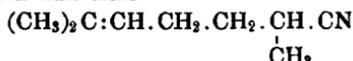
Den beiden Nitrilsäuren können nur folgende Constitutionen zukommen:



<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 14, 262; Centralbl. 1896, I, 155.

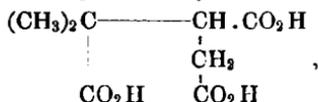
Werden die Calciumsalze der beiden Camphernitrilsäuren destilliert, so kann man annehmen, dass man auf diese Weise durch Abreißen der Carboxylgruppe zu den Nitrilen der  $\alpha$ -Campholyt- bzw. Lauronol-Säure gelangt, und zwar müsste aus der  $\alpha$ -Camphernitrilsäure das Nitril der  $\alpha$ -campholytischen Säure, aus der  $\beta$ -Camphernitrilsäure dasjenige der Lauronolsäure erhalten werden.

Der praktische Versuch ergab jedoch ganz andere Resultate. Es wurde in der That bei der Kalkdestillation in guter Ausbeute ein Nitril erhalten, welchem jedoch nach dem Abbau unzweifelhaft die folgende Constitution zukommt:

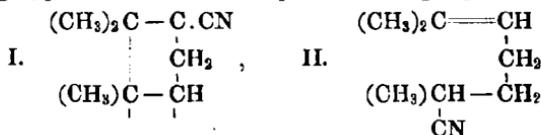


Es hat somit zwischen dem dimethylirten und dem monomethylirten Kohlenstoffatom eine Aufspaltung<sup>1)</sup> des Camphoceanringes stattgefunden, und wir gelangten so aus einem Campherderivat zu dem nächst niederen Homologen des Citronellsäurenitrils. Der merkwürdigste Umstand ist jedoch der, dass aus den beiden Camphernitrilsäuren, welche nach ihrer Darstellungsweise aus den beiden Campheraminsäuren die Nitrilgruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen haben müssen, ein und dasselbe aliphatische Nitril entstand.

Wie wir schon in der vorstehenden Arbeit beim Uebergang der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -campholytische Säure die Vermuthung ausgesprochen haben, dass eine Wanderung der Carboxylgruppe stattfindet, so haben wir auch in diesem Falle für den Uebergang der  $\alpha$ -Camphernitrilsäure, in welcher durch den Abbau der entsprechenden campholytischen Säure zur Dimethyltricarballylsäure:



die Nitrilgruppe der Formel I entsprechend festgelegt ist, in das ali-

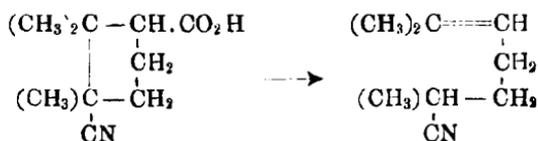


phatische Nitril der Formel II keine andere Erklärung, als die einer Wanderung der Nitrilgruppe, es müssten denn die beiden, durch den Schmelzpunkt unterschiedenen Camphernitrilsäuren dieselbe Consti-

<sup>1)</sup> Vergl. die Abhandlung von Tiemann und Mahla, diese Berichte 33, 1929, in welcher über eine Oeffnung des Campherringes an derselben Stelle berichtet wird.

tution haben und nur sterisch verschieden sein. Diese letztere Annahme dürfte nicht wahrscheinlich sein, da nicht einzusehen ist, warum die beiden Camphernitrilsäuren dieselbe Constitution haben sollen, während die beiden Campheraminsäuren, aus welchen die Nitrilsäuren nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp dargestellt werden, nachgewiesenermaassen sich unterscheiden durch die verschiedene Stellung der Amidgruppe. Die  $\alpha$ -Campheraminsäure liefert die Lauronolsäure und die  $\beta$ -Campheraminsäure nach demselben Verfahren die  $\alpha$ -campholytische Säure. In der nächstfolgenden Arbeit ist übrigens der Beweis erbracht für die den beiden Campheraminsäuren entsprechende Constitution der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphernitrilsäure.

Die Bildung des aliphatischen Nitrils der oben beschriebenen Constitution durch Kalkdestillation der  $\beta$ -Camphernitrilsäure lässt sich ohne Umlagerung erklären nach der von Bredt aufgestellten Camphersäureformel, und es würde in diesem Falle der  $\beta$ -Camphernitrilsäure die Constitution zukommen:

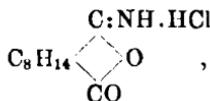


In der  $\alpha$ -Reihe müsste auch nach Bredt eine Wanderung der Cyangruppe angenommen werden.

Nach der von Tiemann aufgestellten Camphersäureformel müsste in beiden Fällen eine Verschiebung der Nitrilgruppe eintreten.

#### $\alpha$ -Camphernitrilsäure.

Dieselbe wurde zu den folgenden Versuchen nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> dargestellt.  $\alpha$ -Campheraminsäure wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid in ein Zwischenproduct übergeführt, welches von Hoogewerff und van Dorp als  $\alpha$ -Camphersäureisoumidchlorid:



angesprochen wird. Durch Eintragen dieses Körpers in Ammoniaklösung und nachheriges Ansäuern wird die  $\alpha$ -Camphernitrilsäure fest erhalten. Rhombische Prismen vom Schmp. 151–152° (aus Wasser umkrystallisirt).

Sehr vortheilhaft lässt sich die  $\alpha$ -Camphernitrilsäure darstellen durch Behandeln von Isonitrosocampher mit Essigäureanhydrid.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Dieses Verfahren ist analog der Darstellung der  $\alpha$ -Campheraminsäure durch Behandeln von Isonitrosocampher mit Salzsäure<sup>1)</sup>. Gleiche Mengen Isonitrosocampher und Essigsäureanhydrid werden in einem grossen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der Isonitrosocampher löst sich allmählich, und gleich darauf beginnt eine heftige Reaction, während welcher der Kolben vom Wasserbade entfernt wird. Nach dem Aufhören der Reaction wird das Ganze in kohlensaurem Natrium aufgenommen und die klare Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Die  $\alpha$ -Camphernitrilsäure krystallisirt in farblosen Prismen aus. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit der nach Hoogewerff und van Dorp dargestellten Säure. Die Ausbeute ist quantitativ. Diese Reaction ist ein weiterer Beweis für den Constitutionsunterschied der beiden Camphernitrilsäuren.

Beim theilweisen Verseifen der  $\alpha$ -Camphernitrilsäure wurde die ihr entsprechende  $\alpha$ -Campheraminsäure zurückerhalten.

#### $\beta$ -Camphernitrilsäure.

Diese Säure wurde ebenfalls nach Hoogewerff und van Dorp in der oben beschriebenen Weise über das Isoimidechlorid aus der  $\beta$ -Campheraminsäure dargestellt.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet dieselbe Blättchen vom Schmp. 109—110°, unterscheidet sich also wesentlich von der  $\alpha$ -Säure.

#### 2.6-Dimethylhepten-5-nitril-1 aus $\alpha$ -Camphernitrilsäure.

Zunächst wurde das Calciumsalz der  $\alpha$ -Camphernitrilsäure dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser. Das Calciumsalz ist in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte; man lässt deshalb nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung erkalten, filtrirt und dampft die Lösung zur Trockne ein.

Um das Schäumen beim Erhitzen des Salzes möglichst zu vermeiden, wird dasselbe mit wenig Sand gemischt und nun in Portionen von ca. 50 g der Destillation im Vacuum unterworfen (im Kohlensäurestrom). Der Kolben wird zum Schutze mit Asbestpapier umhüllt. Die Ausbeute ist am besten, wenn mit freier Flamme vorsichtig erhitzt wird; es ist dabei zu vermeiden, dass eine Stelle des Gefässes zu sehr erhitzt wird, da sonst das erweichte Glas vom Luftdruck eingetrieben wird.

Man erhält auf diese Weise aus 50 g Calciumsalz 20—25 g rohes Nitril. Dieses Letztere wird in Aether aufgenommen, zuerst in verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung gewaschen und schliesslich nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume gesiedet.

<sup>1)</sup> Clais und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 71.

Unter 14 mm Druck ging der grösste Theil bei 80—95° über. Bei nochmaliger fractionirter Destillation siedete das Nitril unter 16 mm Druck bei 92—95°. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich theilweise. Das Dimethylheptensäurenitril ist eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch.

$C_9H_{15}N$ . Ber. C 78.83, H 10.95, N 10.22.

Gef. » 78.66, » 10.91, » 9.17<sup>1)</sup>.

Spec. Gew. bei 17° 0.8563.  $n_D$  1.44859.  $\alpha_D \pm$ .

Molekularrefraction für  $C_9H_{15}N$   $\bar{r}$ . Ber. 42.88. Gef. 42.87.

Das Nitril ist ungesättigt, es entfärbt Permanganat sofort.

### 2.6-Dimethylhepten-5-säure-1.

Das Nitril lässt sich schwer verseifen. 15 ccm desselben wurden mit 100 ccm 20-procentiger alkoholischer Kalilauge 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht; dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei das unveränderte Nitril (ca.  $\frac{1}{3}$ ) überging, der im Wasser suspendirte ölige Rückstand (ca.  $\frac{1}{3}$ ) erstarrte beim Erkalten;  $\frac{1}{3}$  aus Benzol umkrystallisirt, zeigte der Körper den Schmp. 84°. Derselbe war stickstoffhaltig und stellte das Amid der unten beschriebenen Dimethylheptensäure dar.

Glänzende, weisse Blättchen.

$C_9H_{17}NO$ . Ber. C 69.68, H 9.96.

Gef. » 69.73, » 10.24.

Die alkalische Lösung, welche durch Ausäthern von Nitril und Amid vollständig befreit war, wurde angesäuert, ausgeäthert und der Aetherrückstand im luftverdünnten Raum gesiedet.

Die Säure siedete unter 18 mm Druck bei 140—141°. Mit ganz geringer Zersetzung lässt sich dieselbe unter gewöhnlichem Druck bei 236—240° übersieden. Gelblich gefärbtes Oel, dessen Geruch an den der Isobuttersäure erinnert. Beim längeren Stehen färbt sich die Säure dunkel.

$C_9H_{16}O_2$ . Ber. C 69.23, H 10.26.

Gef. » 69.33, » 10.34.

Spec. Gewicht bei 17° 0.934.  $n_D$  1.45009.  $\alpha_D \pm$ .

Mol.-Refract.  $C_9H_{16}O_2$   $\bar{r}$ . Ber. 44.84. Gef. 45.47.

Die Säure ist ungesättigt, sie entfärbt Permanganat sofort. Ihr Silber- und Kupfer-Salz sind aus der Lösung des Ammoniumsalzes zu fällen, dieselben verschmieren aber leicht.

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung lieferte zu wenig Stickstoff, da sich wahrscheinlich schon beim Ueberleiten von Kohlensäure etwas Nitril verflüchtigte.

2.6-Dimethylhepten-5-nitril-1 aus  $\beta$ -Camphernitrilsäure.

Die Darstellung der  $\beta$ -Camphernitrilsäure, Schmp. 109–110°, aus der  $\beta$ -Campheraninsäure wurde oben beschrieben. Die Darstellung des Calciumsalzes und die Destillation desselben ist genau die gleiche wie in der  $\alpha$ -Reihe. Die Ausbeuten an Nitril betragen aus 100 g Camphernitrilsäure ca. 45–50 g Rohproduct.

Der Siedepunkt des gereinigten Nitrils liegt unter 20 mm Druck bei 95–99°.

$C_9H_{15}N$ . Ber. C 78.83, H 10.95.

Gef. » 78.86, » 10.63.

Optisch inactiv. Alle Eigenschaften stimmten vollständig mit dem Nitril der  $\alpha$ -Reihe überein.

Als Producte der Verseifung wurden erhalten das oben beschriebene Amid, Schmp. 84°, und die Säure  $C_9H_{16}O_2$ , welche unter 21 mm bei 142–145° siedete.

## Oxydation des Nitrils mit Permanganat.

20 g des Nitrils wurden am Rührwerke unter Eiskühlung mit 60 g Permanganat in verdünnter Lösung oxydirt. Ungefähr die Hälfte des Permanganats wurde sofort verbraucht, der Rest war nach halbtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Die Flüssigkeit wurde nun vorsichtig mit Wasserdampf behandelt und ca.  $\frac{1}{2}$  L abdestillirt. Das Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Aceton. Dasselbe wurde als Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon, Schmp. 96–97°, nachgewiesen; dasselbe war identisch mit dem aus käuflichem Aceton erhaltenen *p*-Bromphenylhydrazon<sup>1)</sup>.

$C_9H_{11}BrN_2$ . Ber. N 12.34. Gef. N 12.75.

Der mittels Wasserdampf vom Aceton befreite Rückstand wurde heiss vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Die Extraction mit Aether muss öfters wiederholt werden, da die gebildete  $\gamma$ -Cyanvaleriansäure in Aether ziemlich schwer löslich ist.

Die Versuche, aus dem Aetherrückstand die feste  $\gamma$ -Cyanvaleriansäure<sup>2)</sup> zu isoliren, gelangen nicht, da, wie sich später herausstellte, andere flüssige Cyanfettsäuren beigemengt waren; auch durch Destillation konnten dieselben nicht getrennt werden. Leicht gelang es, die Verseifungsproducte zu isoliren. Die Verseifung selbst geht sehr leicht von Statten beim kurzen Kochen mit 20-proc. Kalilauge. Das beim Ansäuern und Ausäthern erhaltene Oel erstarrt nicht. Beim Kochen desselben mit Kupferacetatlösung, event. unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, schied sich ein krystallinisches Kupfersalz ab, welches heiss abfiltrirt wurde. Das nach dem Zersetzen erhaltene Oel erstarrte sofort. Der Körper wurde zwei Mal aus Benzol um-

<sup>1)</sup> Neufeld, Ann. d. Chem. 248, 96.

<sup>2)</sup> Wislicenus, Ann. d. Chem. 233, 113.

krystallisirt. Concentrisch gruppirte Prismen vom Schmp. 77°. Die Säure wurde als  $\alpha$ -Methylglutarsäure<sup>1)</sup> identificirt.

$C_6H_{10}O_4$ . Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 48.81, » 7.10.

Die vom Kupfersalz abfiltrirte Lösung enthielt nur noch kleine Mengen niederer Fettsäuren, welche nicht weiter untersucht wurden.

Die aus dem Nitril durch Verseifen erhaltene Säure  $C_9H_{16}O_2$  wurde in derselben Weise abgebaut, wie das Nitril. Aceton konnte in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

In den gebildeten Säuren, welche nicht krystallisiren wollten, konnte mittels des Kupfersalzes etwas Methylglutarsäure nachgewiesen werden.

Der grössere Theil der Oxydationsproducte wurde im Vacuum destillirt. Unter 25 mm Druck wurden folgende Fractionen aufgefangen: I. 125—150°, II. 150—180°, III. 180—205°.

Fraction I erstarrte theilweise, Fraction II vollständig. Die von dem flüssigen Theil (niedere Fettsäure) getrennten Krystalle wurden aus Essigester und Ligroin umkrystallisirt. Sternförmig gruppirte Prismen vom Schmp. 111—112°, welche sich als Methylbernsteinsäure erwiesen.

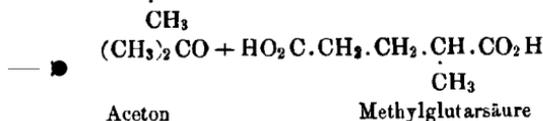
$C_5H_8O_4$ . Ber. C 45.46, H 6.06.

Gef. » 45.44, » 6.16.

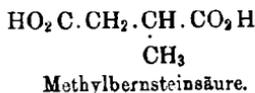
Fraction III wurde längere Zeit mit Kupferacetat gekocht, der entstandene Niederschlag erwies sich als das Kupfersalz der Methylbernsteinsäure. Aus der Kupferlösung wurde ein dickflüssiges Oel isolirt, welches unter 18 mm Druck bei 185—195° siedete. Da dasselbe nicht erstarren wollte, wurde es nicht weiter untersucht.

Die Oxydationen wurden sowohl mit dem aus der  $\alpha$ -Camphernitrilsäure, wie mit dem aus der  $\beta$ -Camphernitrilsäure erhaltenen Nitril gesondert ausgeführt. In beiden Fällen wurden die nämlichen Oxydationsproducte erhalten. Jeder Zweifel an der Identität der beiden Nitrile ist ausgeschlossen.

Nach dem Abbau kann dem Dimethylheptensäurenitril, bezw. der Säure nur die folgende Constitution zukommen.



und



<sup>1)</sup> Wislicenus und Limpach, Ann. d. Chem. 192, 184.