

482. Ferd. Tiemann: Die Constitution der β -Camphernitrilsäure.

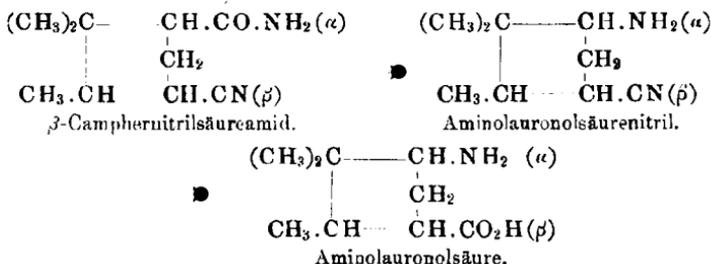
(Mitarbeitet und veröffentlicht von H. Tigges.)

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

(Eingegangen am 2. October.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist erörtert worden, dass die Calciumsalze der beiden structurisomeren Camphernitrilsäuren bei der trocknen Destillation unter Aufspaltung des Camphoceanringes ein und dasselbe Dimethylheptensäurenitril geben und dass dieses Resultat nur durch einmalige, bezw. zweimalige Wanderung der Nitrilgruppe erklärt werden kann, je nachdem man die Bredt'sche oder Tiemann'sche Campherformel zu Grunde legt. Um jeden Einwand gegen diese Erklärung zu beseitigen, ist der Nachweis erforderlich, dass nicht etwa schon beim Uebergang von den Campheraminsäuren zu den Camphernitrilsäuren eine Umlagerung stattfindet, sondern, dass vielmehr die Camphernitrilsäuren die den Campheraminsäuren entsprechende Constitution besitzen.

Dieser Nachweis ist bezüglich der α -Camphernitrilsäure leicht zu erbringen, weil dieselbe, wie aus der vorhergehenden Abhandlung sowie aus den Arbeiten von Hoogewerff und van Dorp¹⁾ hervorgeht, bei der partiellen Verseifung sich in α -Campheraminsäure zurückverwandeln lässt. Bei der β -Camphernitrilsäure gelingt diese partielle Verseifung nicht. Zur Constitutionsbestimmung wurde daher folgender Umweg eingeschlagen. Die β -Camphernitrilsäure wurde zunächst in ihr Amid und dieses durch unterbromigsäures Natrium in das Nitril der Aminolauronolsäure übergeführt, welches Letzteres sich zu Aminolauronolsäure verseifen lässt,

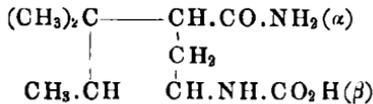


Da nun einwandfrei erwiesen ist, dass die Carboxylgruppe der Aminolauronolsäure die β -Stellung, also die der Carbonylgruppe des

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 262.

Camphers, einnimmt, so muss sich auch die Nitrilgruppe der β -Camphernitrilsäure in β -Stellung befinden und die Nitrilsäure sich ohne Umlagerung in normaler Weise aus der β -Campheraminsäure bilden.

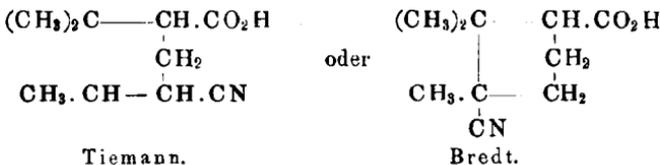
Die Versuche verliefen in der Hauptsache zwar in der eben beschriebenen Weise, jedoch entstanden bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf β -Camphernitrilsäureamid in kleiner Menge eine indifferente Substanz der Formel $C_{19}H_{32}N_4O$ und ein Körper, der bei der Destillation eine Base $C_{17}H_{27}N_3$ liefert, sowie in etwas grösserer Menge eine Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$, welche wahrscheinlich folgendermaassen zu formuliren ist



Diese Säure gab nämlich bei der trocknen Destillation das Anhydrid der aminodihydrocampholytischen Säure $C_8H_{14} \begin{matrix} \leftarrow CO(\alpha) \\ | \\ NH(\beta) \end{matrix}$ und bei der Einwirkung starker Mineralsäuren die β -campholytische Säure, wogegen sie von verdünnten Säuren nicht gelöst wurde. Die Entstehung der Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ kann man sich durch die Annahme erklären, dass das β -Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14} \begin{matrix} \leftarrow CO.NH_2(\alpha) \\ | \\ CN(\beta) \end{matrix}$, sich zunächst umlagert in $C_8H_{14} \begin{matrix} \leftarrow CO.NH_2(\alpha) \\ | \\ N:C(\beta) \end{matrix}$.

Durch diese zum Theil erfolgende Umlagerung wird gleichwohl der Beweis, dass die Nitrilgruppe der β -Camphernitrilsäure die β -Stellung einnimmt, nicht beeinträchtigt, denn bei dem α -Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14} \begin{matrix} \leftarrow CN(\alpha) \\ | \\ CO.NH_2(\beta) \end{matrix}$, dessen Constitution feststeht, tritt theilweise die gleiche Umlagerung ein, unter Bildung einer isomeren Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welche bei der trocknen Destillation das Anhydrid der Aminolauronsäure, $C_8H_{14} \begin{matrix} \leftarrow NH(\alpha) \\ | \\ CO(\beta) \end{matrix}$, giebt.

Somit darf man die β -Stellung der Nitrilgruppe in der β -Camphernitrilsäure für bewiesen erachten und der β -Camphernitrilsäure eine der folgenden Formeln zuertheilen:



Experimentelles.

β -Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ CN \end{matrix}$.

50 g (3 Mol.) β -Camphernitrilsäure, nach Hoogewerff und van Dorp¹⁾ dargestellt, und 20 g (etwa mehr als 1 Mol.) Phosphortrichlorid werden auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, bis die Flüssigkeit über dem Bodensatz ziemlich klar ist. Die klare Flüssigkeit giesst man vom Bodensatz ab und lässt sie unter Umrühren in etwa 200 ccm mit Kältemischung gekühltes, 25-procentiges Ammoniak eintröpfeln, wobei keine starken Salmiaknebel aus dem Gefäss aufsteigen sollen. Nach einigen Stunden saugt man ab und krystallisirt aus Wasser oder Alkohol um. Weisse Prismen vom Schmp. 194—196°.

$C_{10}H_{16}N_2O$. Ber. C 66.66, H 8.88, N 15.55.

Gef. » 66.60, » 9.07, » 15.59.

Um zu beweisen, dass die β -Camphernitrilsäure durch Phosphortrichlorid nicht umgelagert wird, wurde ein Theil des entstandenen β -Camphernitrilsäurechlorids nicht in Ammoniak, sondern in Wasser gegossen. Es wurde hierbei unveränderte β -Camphernitrilsäure ohne Verlust zurückerhalten.

Einwirkung von Brom und Alkali auf β -Camphernitrilsäureamid.

18 g reines β -Camphernitrilsäureamid werden fein zerrieben, mit 50 ccm Wasser angeschüttelt und mit einer Lösung von 16 g Brom in 160 g Natronlauge (10-procentig) versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei fast vollständige Lösung eintritt, so lange, bis eine Probe auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich nicht mehr oder nur schwach gelb färbt. Nach Zugabe von wenig Natriumbisulfid lässt man an kühlem Ort bis zum nächsten Tage stehen. Es haben sich einige Krystallflocken des Körpers $C_{19}H_{32}N_4O$ abgeschieden, die abfiltrirt werden.

Der alkalischen Flüssigkeit werden durch Ausäthern 6 g eines basischen Oeles entzogen.

Aus der basenfreien Lösung wird durch verdünnte Salzsäure eine Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ (etwa 5 g), theils krystallinisch, theils harzig abgeschieden. Dieselbe lässt sich nicht mit Aether ausziehen.

Der Körper $C_{19}H_{32}N_4O$, welcher sich nur in sehr geringer Menge bildet, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol um 293°. In verdünnter Salzsäure ist er nicht löslich, wohl aber in concentrirter, aus der er durch Wasser anscheinend unverändert wieder abgeschieden wird.

$C_{19}H_{32}N_4O$. Ber. C 68.67, H 9.64, N 16.88.

Gef. » 68.52, » 9.74, » 17.18.

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 262 ff.

Das basische Oel giebt weder mit Goldchlorid, noch mit Platinchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Dagegen scheidet Pikrinsäure aus der ätherischen Lösung das Pikrat der gesuchten Base $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{matrix}$ vom Schmp. 232° ab.

Destillirt man das basische Oel, so erhält man ein bald erstarrendes Gemisch zweier Basen. Beim Anreiben mit Wasser geht der grösste Theil in Lösung, und zwar die Base $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{matrix}$, während ein sehr kleiner Theil krystallinisch zurückbleibt.

Die abfiltrirten Krystalle bilden, aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt, derbe Prismen vom Schmp. 132 — 133° und der empirischen Formel $C_{17}H_{27}N_3$.

$C_{17}H_{27}N_3$. Ber. C 74.72, H 9.89, N 15.38.

Gef. » 74.46, » 10.07, » 15.22, 15.68.

Dieser Körper ist eine Base und giebt schwer lösliche Platin- und Gold-Doppelsalze. Da das ursprüngliche Basenöl das nicht that, so muss sich die Base $C_{17}H_{27}N_3$ erst bei der Destillation gebildet haben.

Die Base $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{matrix}$, welche leicht Kohlensäure und Wasser anzieht, ist in der wässrigen Lösung des Basenöl-Destillates enthalten. Sie wurde in Form ihres salzsauren und pikrinsauren Salzes analysirt.

Das salzsaure Salz erhält man durch Eindampfen der salzsauren Lösung, Abpressen des Krystallbreies auf Thon und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 290°.

$C_8H_{16}N_2.HCl$. Ber. N 14.86. Gef. N 15.27.

Das Pikrat, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{matrix}, C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich ab, wenn man die ätherische Lösung der Base mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es wird aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und schmilzt, wie schon oben erwähnt wurde, bei 232°.

$C_{15}H_{19}N_5O_7$. Ber. C 47.24, H 4.99, N 18.37.

Gef. » 47.26, » 5.25, » 18.38.

Die Nitrilgruppe der Base ist sehr schwer verseifbar. Die Verseifung gelingt durch mehrstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge 38-procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Durch Schmp. 303—305° und Analyse wurde es als das Chlorhydrat der Aminolauronsäure¹⁾ charakterisirt.

$C_9H_{17}NO_2.HCl$. Ber. N 6.47. Gef. N 6.58.

¹⁾ Noyes, Am. Chem. Journ. 16, 506.

Die Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ wird aus Wasser umkrystallisirt und in federförmig gruppirten, bei 173° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten.

$C_{10}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 56.08, H 8.41, N 13.08.

Gef. » 56.08, » 8.21, » 13.26.

Die Salze der Säure sind meist leicht löslich, das Kupfersalz ist schwer löslich.

Die Säure löst sich nicht in verdünnten Mineralsäuren, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass sie eine Carbonsäure ist und ihr die Formel $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO.NH}_2 (\alpha) \\ \text{NH.CO}_2\text{H} (\beta) \end{matrix}$ zukommt.

Im Einklang mit dieser Formel steht auch das Verhalten der Säure bei der trocknen Destillation, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak das bei 189° schmelzende Anhydrid der aminodihydrocampholytischen Säure¹⁾, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix}$, entsteht.

$C_8H_{14}NO$. Ber. C 70.58, H 9.80, N 9.15.

Gef. » 70.36, » 10.30, » 9.40.

Löst man die Säure in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser, die bei 133.5° schmelzende β -Campholytsäure²⁾ (Isolauronsäure) ab.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.22, » 9.42.

Verhalten des α -Camphernitrilsäureamids gegen Brom und Alkali.

Die Entstehung der Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ aus β -Camphernitrilsäureamid liess es wünschenswerth erscheinen, eine correspondirende Säure aus α -Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CN} (\alpha) \\ \text{CO.NH}_2 (\beta) \end{matrix}$, zu bereiten, welche dann bei der trocknen Destillation das Anhydrid der Aminolauronsäure, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$, geben musste. Wie Hr. Dr. Kerschbaum, der im hiesigen Laboratorium zuerst das α -Camphernitrilsäureamid vom Schmp. $130-131^\circ$ darstellte, fand, bildet sich bei der Behandlung desselben mit Alkalien eine Base $C_{10}H_{16}N_2O$ vom Schmp. 280° , beim Behandeln mit Brom und Alkali ein dem Camphernitrilsäureimid isomerer unlöslicher Körper indifferenten Natur vom Schmp. 265° . Lässt man jedoch das Brom und Alkali bei Wasserbadtemperatur länger einwirken, so erhält man neben einer Base die gesuchte Säure, $C_{10}H_{18}N_2O_3$. Die Säure scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen, von Basen befreiten Lösung harzig ab, lässt sich von Aether nicht

¹⁾ Noyes, Am. Chem. Journ. 16, 504.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 504. Diese Berichte 26, 814; 28, 548.

aufnehmen, wird aber beim Schütteln mit wenig Essigester krystallinisch und kann dann durch Filtration gesammelt werden.

Sie wird aus Essigester umkrystallisirt und bildet lange Nadeln, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure schmilzt zunächst bei 105° unter Abgabe des Krystallwassers, erstarrt dann wieder und schmilzt nun erst bei $199-200^{\circ}$ unter Zersetzung.

Analyse der wasserhaltigen Säure, $C_{10}H_{18}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 53.81, H 8.52, N 12.56.

Gef. » 53.89, » 8.89, » 12.73.

Analyse der wasserfreien Säure, $C_{10}H_{16}N_2O_3$.

Ber. C 56.08, H 8.41.

Gef. » 55.89, » 8.83.

Destillirt man diese Säure, so erhält man, der Erwartung entsprechend, das Anhydrid der Aminolauronsäure, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, vom Schmp. 201° . Da Noyes ¹⁾ als Schmelzpunkt desselben 203° angiebt, so wurde das Anhydrid nach seinen Angaben dargestellt. Es schmolz jedoch auch schon bei 201° . Ein Gemisch beider Präparate zeigte keine Schmelzpunktsdepression, sodass der Uebergang von α -Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{NH}_2$ (α), in Aminolauronsäureanhydrid, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, damit bewiesen ist.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 16, 507.

483. J. v. Braun: Berichtigung.

(Eingegangen am 12. October.)

Hr. Dr. Wedekind hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass das von mir kürzlich beschriebene Methylallylanilin (diese Berichte 33, 2733) bereits vor Jahresfrist von ihm dargestellt worden ist (diese Berichte 32, 524). Auch beschreibt er in seiner Broschüre »Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs« (Leipzig, Veit & Co.) S. 28, die Darstellung von Allyläthylanilin aus Aethylanilin und Allylhalogen.