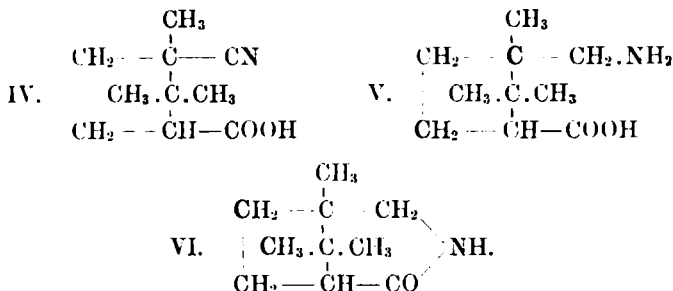


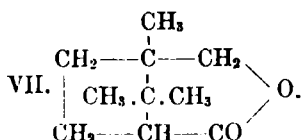
waren schon mit der Arbeit im Gange, als die Veröffentlichung von Tafel und Eckstein erschien.

Es war nun leicht, nachzuweisen, daß das α -Camphidon der beiden deutschen Forscher identisch war mit Oddo und Leonardis Ring. Wir stellten dann noch die unbekannte β -Aminocampholsäure V. dar, durch Reduktion der β -Camphernitrilsäure IV., und aus der Aminosäure konnte leicht ein stickstoffhaltiger Ring erhalten werden, der sich als identisch erwies mit dem β -Camphidon von Tafel und Eckstein (VI.)



Die Neigung zur Bildung dieses Ringes ist eine große: die freie Aminosäure geht sofort in ihn über, und beim Erhitzen des Harnstoffes der Säure entsteht, unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure, das Camphidon ebenfalls. Durch unsere Synthese wurde festgestellt (wenn dies noch nötig gewesen wäre), daß die Konstitutionsformeln der durch elektrolytische Reduktion erhaltenen Ringe richtig waren. Tafel und Bublit¹⁾ haben dann später diese Konstitution noch einmal sicher bewiesen, indem sie die Nitrosoverbindungen der Camphidone durch Kochen mit Alkalien zu Lactonen der Oxycampholsäuren aufspalteten, zu den sogenannten Campholiden.

Wir haben durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure β -Aminosäure eine in freier Form unbeständige Oxycampholsäure erhalten, deren Lacton mit dem β -Campholid VII. aus dem β -Camphidon identisch sein mußte.



Ob das zutrifft, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Da wir nur eine verhältnismäßig kleine Menge des Lactons in Händen hatten,

¹⁾ Tafel und Bublit^z, diese Berichte **38**, 3806 [1905].

konnten wir seine Eigenschaften nicht eingehend studieren, auch sind Tafel und Bublitz zu der Ansicht gekommen, ihr β -Campholid sei ein Gemenge isomerer oder polymerer Substanzen. Da wir die Einwirkung der salpetrigen Säure sich ganz in der Kälte vollziehen ließen, so scheint es uns wahrscheinlich zu sein, daß unser Campholid eine einheitliche Substanz vorstellt.

Salzsaure α -Amino-campholsäure.

Die zur Gewinnung der α -Amino-campholsäure nötige α -Campher-nitrilsäure, $C_8H_{14} \begin{matrix} <COOH \\ <CN \end{matrix}$, wurde zuerst nach den Angaben von Tiemann, Lemme und Kerschbaum¹⁾ dargestellt, durch Erhitzen von Isonitrosocampher²⁾ mit Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute soll hierbei quantitativ sein. Wir bekamen jedoch zuerst nur 10 % der Theorie an Nitrilsäure, daneben große Mengen harzartiger Massen, die viel Camphernitrilsäure-Anhydrid enthielten. Durch Aufkochen mit $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge, bis durch Wasser nichts mehr gefällt wurde, Versetzen mit Salzsäure usw. wurde noch ein Teil der Nitrilsäure ausgeschieden, doch überstiegen die Ausbeuten nie 30 % der Theorie.

Viel zweckmäßiger arbeitet man nach der Methode von Oddo und Leonardi, die wir etwas verbesserten.

10 g Phosphorpentachlorid wurden mit etwas Ligroin versetzt, dann wurde unter stetem Abkühlen und Umschütteln die gleiche Menge Isonitrosocampher in kleinen Mengen allmählich hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion, die unter Salzsäureentwicklung vor sich ging, wurde die Lösung sehr vorsichtig unter starkem Abkühlen mit Wasser zersetzt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der in Soda gelöst und mit Salzsäure ausgefällt wurde. Hierdurch wurde sofort eine reine Nitrilsäure erzielt, und die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Reduktion der α -Camphernitrilsäure ist schon von Oddo und Leonardi ausgeführt worden, da aber beim Arbeiten nach den Angaben dieser Forscher sehr schlechte Ausbeuten erzielt werden, verfahren wir schließlich folgendermaßen:

5 g Nitrilsäure wurden in 30 g Alkohol aufgelöst, allmählich mit 10 g Natrium versetzt, anfangs ohne zu erwärmen, zum Schluß werden der kochenden Masse noch 10–20 ccm Wasser zugesetzt.

Die alkoholische Lösung wurde direkt mit Wasser verdünnt und unter Abkühlen verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt. Sodann

¹⁾ Tiemann, Lemme und Kerschbaum, diese Berichte **33**, 2953 [1900].

²⁾ Schon seit längerer Zeit benutzten wir zur Darstellung des Isonitrosocamphers Äthylnitrit statt Amylnitrit. Die Ausbeuten werden um ca. 15 % besser, und das Arbeiten ist ein weit angenehmeres und rascheres.

wurde auf dem Wasserbade eingedampft; hierbei bildete sich, sobald die Lösung konzentrierter wurde und der Alkohol verdampft war, eine braune, auf der Flüssigkeit schwimmende Salzhaut. Diese wurde mehrmals abgehoben und die Lösung schließlich zur Trockne eingedampft. Die Salzhaut wurde auf Glas einige Zeit an der Luft getrocknet und darauf mit wenig Wasser zur Entfernung des anhaftenden Natriumchlorids angerührt und abgewaschen.

Jetzt wurde sie auf Ton getrocknet, und die trockne Masse mit verdünnter Salzsäure mehrmals angerieben. Hierin löste sich ein Teil, ein anderer blieb ungelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, der Rückstand abermals in Wasser gelöst und nochmals so weit eingeeengt, bis sich eben Krystalle ausschieden. Weiter im Vakuumexsiccator der Krystallisation unterworfen, wurde dann ein Körper erhalten, der den Schmp. 230—235° hatte. Der in Salzsäure unlösliche Teil wurde teilweise aus Wasser, teilweise aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, es zeigte sich, daß er zum großen Teil unveränderte Nitrilsäure war, sie wurde für neue Reduktionsversuche gebraucht.

In der zur Trockne eingedampften Mutterlauge war neben Chlornatrium ebenfalls unveränderte Nitrilsäure vorhanden und mit Alkohol ausziehbar.

Recht befriedigend waren aber auch nach diesem Verfahren die Ausbeuten niemals. Um die Aminosäure von hartnäckig anhaftenden Harze zu befreien, haben wir sie in schwach salzsaurer Lösung durch Kochen mit Kupferoxyd in das Kupfersalz verwandelt. Beim Eindampfen der tief blauen Lösung schied sich zuerst das Kupferchlorid ab, in das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und die vom Kupfer befreite Flüssigkeit im Exsiccator der Krystallisation überlassen¹⁾.

Das Chlorhydrat der Aminosäure, mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther oder Ligroin umkrystallisiert, zeigte schließlich den Schmelzpunkt 247—248° und war frei von Harz und anorganischer Substanz.

Die salzsaure α -Amino-campholsäure bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

Die Säure zeigte mehr basischen Charakter als sauren, da sie in Salzsäure sehr leicht löslich war, in Alkalien sich aber erst nach längerer Zeit löste.

0.1512 g Sbst.: 0.3028 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 8.9 cem N (32°, 746 mm).

C₁₀H₂₀O₂NCl Ber. C 54.13, H 9.10, N 6.33.

Gef. » 54.61, » 9.66, » 6.16.

¹⁾ Die Reinigung durch Überführung in das Kupfersalz beruht wohl hauptsächlich darauf, daß durch das ausfallende Kupfersulfid auch alle Harze mitgerissen werden.

Mit den Angaben von Oddo und Leonardi stimmen die Eigenschaften unserer Substanz nicht recht überein. Diese Autoren geben an, das Chlorhydrat der von ihnen dargestellten α -Aminocampholsäure bilde, aus Alkohol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, büschelige Nadeln vom Schmp. 268—270°, ferner sei es in Ligroin löslich.

Chlorplatinat, $(C_8H_{14} < \begin{matrix} COOH \\ CH_2.NH_2 \end{matrix})_2PtCl_6$. Aus einer konzentrierten, wäßrigen Lösung der salzsauren Aminosäure fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung sogleich ein goldgelber Niederschlag aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet er rotgelbe Blättchen.

0.1972 g Sbst.: 0.0492 g Pt.

$C_{20}H_{40}O_4N_2PtCl_6$. Ber. Pr 24.85. Gef. Pt 24.95.

Versetzt man die Lösung der Salzsäure mit Natriumsulfit, so fällt, im Gegensatz zur β -Säure, nichts aus. Vermutlich bildet sich hier die freie Aminosäure, Mangel an Substanz verhinderte jedoch eine weitere Untersuchung.

α -Camphidon.

Salzsaure α -Aminocampholsäure wurde in Reagensgläsern längere Zeit im Ölbade auf 260—270° (Badtemperatur) erhitzt. Im oberen Teile der Gefäße bildete sich ein krystallinisches Sublimat, das Camphidon. Mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, bildet es prismatische Krystalle vom Schmp. 230—231°; Oddo und Leonardi fanden fast denselben Schmelzpunkt für den von ihnen dargestellten Körper, nämlich 228—230°.

0.1658 g Sbst.: 0.4352 g CO_2 , 0.1548 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 11.4 ccm N (25°, 736 mm).

$C_{10}H_{17}ON$. Ber. C 71.78, H 10.24, N 8.39.

Gef. » 71.58, » 10.44, » 8.63.

Die Eigenschaften des auf solche Weise erhaltenen α -Camphidons stimmen mit den von Tafel und Eckstein¹⁾ beschriebenen vollkommen überein. Wie dieses liefert es ein Pikrat, das gelbe, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadelchen bildet vom Schmp. 190—192°.

Salzsaure β -Amino-campholsäure.

Zur Darstellung der β -Campheraminsäure geht man vom Camphersäureimid aus (bereitet nach Tafel und Eckstein¹⁾); nach den Angaben von Hoogewerff und van Dorp²⁾, sowie von

¹⁾ Tafel und Eckstein, l. c.

²⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte **29**, Ref. 96 [1897].

Noyes¹⁾ entsteht daraus durch Kochen mit Natronlauge die β -Campheraminsäure. Wir fanden indessen, daß daneben immer etwas α -Säure sich bildet, wir veränderten darum das Verfahren insoweit, als wir die Säuren aus dem Natriumsalze fraktioniert mit Salzsäure in der Kälte ausfällten. Solange die Lösung noch nicht mineralisauer ist, fällt man reine β -Säure aus (aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 180—182°), später folgt dann die α -Säure. Man erreicht so eine glatte Trennung. Nach Hoogewerff und van Dorp wird die β -Campheraminsäure durch Kochen mit Acetylchlorid in ein Isoimid-

chlorid, $C_8H_{14} \begin{matrix} C:NH, HCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$, verwandelt, dieses geht mit Ammoniak

in die β -Camphernitrilsäure, $C_8H_{14} \begin{matrix} CN \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ über. Wie wir beobachteten, verläuft die Einwirkung des Chloracetyls weit besser in der Kälte.

Es wurde 1 Teil Aminosäure mit 2 Teilen Acetylchlorid bei Zimmertemperatur geschüttelt (nicht wie angegeben 1 Teil mit 4 Teilen). Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit plötzlich zu einem harten Krystallbrei; er wurde ganz allmählich unter Abkühlung in 12-prozentige Ammoniaklösung eingetragen, wobei jedesmal eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung stattfand. Aus der erkalteten Lösung wurde durch Salzsäure die Nitrilsäure gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 109—110° hatte.

Die Bedingungen, unter denen die Reduktion der β -Nitrilsäure verläuft, waren etwas andere als bei der α -Säure. Es ist eigentümlich, daß diesmal der Prozeß weit besser in verdünnter Lösung sich vollzieht. Die besten Ausbeuten — 40—50 % von der angewandten Nitrilsäure — erhält man, wenn man 5 g Nitrilsäure in 75 g Alkohol mit 20 g Natrium reduziert, nach beendigter Reduktion mit rauchender Salzsäure neutralisiert, vom Chlornatrium absaugt (das letztere wird mehrmals mit Alkohol nachgewaschen) und den Alkohol abdampft. Der ölige, braune Rückstand wird in heißem Wasser gelöst, filtriert und zur Trockne eingedampft; die trockne Masse wird mehrmals in absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther aufgenommen. Zur vollständigen Entfernung des Kochsalzes krystallisiert man schließlich aus salzsäurehaltigem Wasser um.

0.2116 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.1698 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{10}H_{20}O_2NCl$. Ber. C 54.13, H 9.10, N 6.33.
Gef. » 54.23, » 8.97, » 6.37.

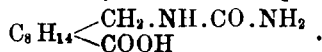
¹⁾ Noyes, diese Berichte **27**, 917 [1894].

Die salzsaure β -Amino-campholsäure bildet ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 215—220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Sie ist leicht in Säuren löslich, in Alkalien dagegen nicht so leicht, da der basische Charakter überwiegt.

β -Camphidon.

Versetzt man eine wäßrige Lösung der salzsauren Aminosäure mit festem Natriumsulfit, so fällt sogleich ein weißer Körper aus. Es ist dies aber nicht die freie Aminosäure; diese scheint nicht zu existieren, sondern geht unter Wasserabspaltung in das Camphidon über. Der gleiche Körper entsteht auch durch Erhitzen des salzsauren Salzes über seinen Schmelzpunkt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das Camphidon bei 227—228°. Es ist durchaus identisch mit dem von Tafel und Eckstein erhaltenen Körper, denn es liefert das gleiche Pikrat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 135—136° schmilzt. Das β -Camphidon bildet lange, hexagonale Säulen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, worin es zuerst schmilzt, Aceton und Ligroin, in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester.

Harnstoff der β -Amino-campholsäure,



Eine Lösung der β -Aminosäure in schwach salzsäurehaltigem Wasser wurde in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanat versetzt.

Es wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, dabei entstand ein weißer Niederschlag, der sich leicht in Soda und Natronlauge auflöste. Zur Reinigung wurde der ganze Niederschlag mit Sodalösung angerieben, filtriert und nochmals mit Salzsäure gefällt.

Der in Soda lösliche Körper ist der Harnstoff. Aus Wasser einige Male umkrystallisiert, stellt er farblose, prismatische Krystalle vor und schmilzt bei 203—204°. Ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester löslich; in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich.

0.2026 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.1562 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₁H₂₀O₃N₂. Ber. C 57.83, H 8.33, N 12.25.

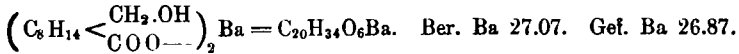
Gef. » 58.01, » 8.62, » 12.37.

Wird der Harnstoff längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht er glatt in das β -Camphidon über.

β -Oxy-campholsäure und ihr Lacton: β -Campholid.

Um bei der Zersetzung der Aminosäure mit salpetriger Säure einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erhalten, muß man jedes Erwärmen vermeiden. Das salzsaure Salz der Säure wird, unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure, in Wasser gelöst, unter beständigem Rühren die berechnete Menge Natriumnitritlösung sehr langsam zugetropft und dann noch so lange gerührt und geschüttelt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Nun wird ausgeäthert. Nach dem Verjagen des vorher mit Natriumsulfat getrockneten Äthers bleibt ein dickes, gelbes Öl zurück; es wurde mit Bariumhydroxyd gekocht, in die erkaltete Lösung Kohlensäure eingeleitet, vom Bariumcarbonat filtriert und das Filtrat bis zur Salzhaut eingedampft. Nochmals filtriert und wieder eingedampft, hinterblieb ein gelbliches Öl, welches nochmals in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator der Krystallisation überlassen wurde. Das Bariumsalz bildete eine gelbe, feste, lack-ähnliche Masse, die sich zu einem fein krystallinischen Pulver zerreiben ließ, welches in Wasser sehr leicht löslich war.

0.2412 g Sbst.: 0.1101 g BaSO₄.



Lacton (β -Campholid), $C_8 H_{14} \left\langle \begin{array}{c} CH_2.O \\ CO- \end{array} \right\rangle$. Das Bariumsalz wird mit Salzsäure versetzt, das sich als gelbes Öl ausscheidende Lacton in Äther aufgenommen und über Glaubersalz getrocknet. Bei der Destillation geht die Verbindung unter 12 mm Druck bei 121—122° über¹⁾.

0.2408 g Sbst.: 0.6280 g CO₂, 0.2068 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.38, H 9.59.

Gef. » 71.16, » 9.61.

Das Lacton der β -Oxycampholsäure ist ein schwach gelbliches, angenehm terpenartig riechendes Öl; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther löslich, leicht mit Wasserdampf flüchtig. Von Soda wird es auch in der Wärme nur sehr langsam gelöst, rasch dagegen von warmer Natronlauge.

¹⁾ Wird bei der Einwirkung der salpetrigen Säure erwärmt, so erhält man beim Destillieren reichlich Camphersäure-anhydrid.