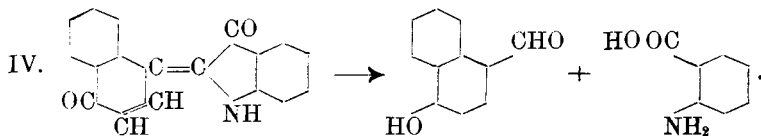


dukte der Anthranilsäure mit den betreffenden Oxyaldehyden von der Zusammensetzung $R \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{CH:N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \end{matrix}$, deren Aufspaltung nur schwer gelingt.

Analog den indigoïden Farbstoffen verhalten sich auch einige *p*-chinoïde, die neben ersteren bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf gewisse Phenole und Naphthole entstehen. Bei der Zersetzung des rotviolettten Farbstoffes IV (aus α -Naphthol und Isatinchlorid) resultiert der bekannte 4-Oxy-1-naphthaldehyd:



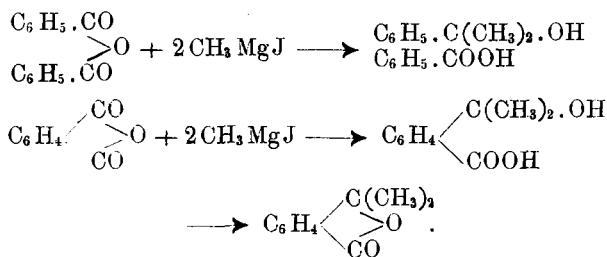
Der analoge Farbstoff aus 2-Chlor- α -naphthol und Isatinchlorid liefert den bei ca. 220° unter Zersetzung schmelzenden 2-Chlor-4-oxy-1-naphthaldehyd. Über die Eigenschaften dieser neuen Oxyaldehyde hoffe ich demnächst ausführlicher berichten zu können.

195. Gustav Komppa: Über das Dimethyl-campholid.

(Eingegangen am 27. März 1908.)

Eine Anmerkung von Hrn. H. Bauer in dem letzten Heft, Nr. 3, der »Berichte« auf S. 504 nötigt mich zur folgenden, kurzen Mitteilung, obgleich die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind.

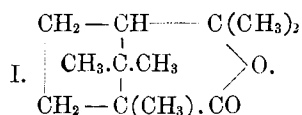
Durch die grundlegenden Arbeiten von Grignard und Tissier¹⁾ und durch die Untersuchungen von H. Bauer²⁾ wissen wir, daß die Organomagnesiumverbindungen mit Säureanhydriden unter Bildung von tertiären Alkoholen oder dialkylierten Lactonen reagieren:



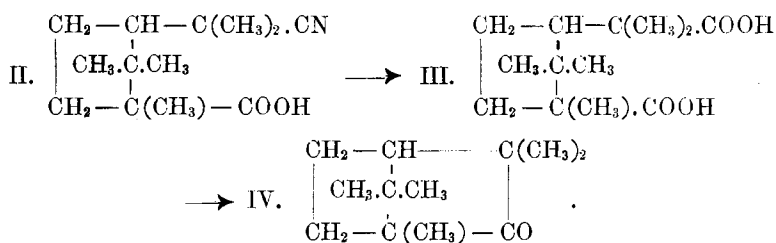
¹⁾ Compt. rend. 132, 683, 1182 [1901].

²⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904].

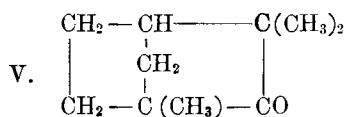
Es war also zu erwarten, daß aus dem Camphersäureanhydrid durch analoge Behandlung Dimethyl-campholid (I) sich bilden würde:



Aus diesem Campholid dachte ich dann durch Addition von Kaliumcyanid und durch Verseifen zu der entsprechenden Dimethylhomocamphersäure zu gelangen, deren Calciumsalz wieder bei der Destillation einen Dimethylcampher geben würde:



Dieser Dimethylcampher wäre ein sehr interessanter Körper, der, wenn die Semmlersche Formel für das Fenchon (V) richtig ist, gegen Oxydationsmittel ebenso resistent sein müßte wie das Fenchon und sich auch im übrigen mit dem letztgenannten analog verhalten würde.



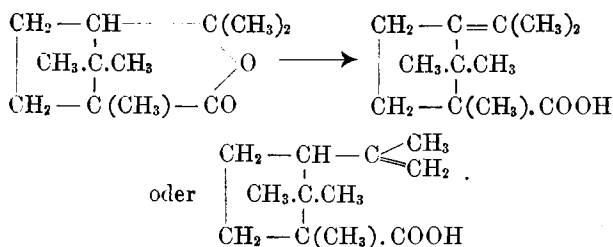
Bei der Realisierung dieser hier angeführten Gedanken zeigte es sich schon vor einem Jahre, daß man durch die Einwirkung von 2 Mol. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. Camphersäureanhydrid wirklich das gewünschte Dimethylcampholid erhält, aber dabei auch einen damit isomeren Körper der Fettreihe, der in Sodalösung löslich ist. Der letztgenannte ist noch nicht genügend untersucht worden.

Erhitzt man nun das Dimethylcampholid mit Kaliumcyanid, so erhält man nicht das erwartete Additionsprodukt (II), sondern eine mit dem Dimethylcampholid isomere einbasische, ungesättigte Säure.

Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man das erwähnte Campholid mit konzentrierter Kalilauge oder für sich selbst erhitzt.

Durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung verwandelt sich die Säure wieder in das Dimethylcampholid zurück.

Die Strukturformel dieser Säure habe ich noch nicht beweisen können, aber ich nehme, mit allem Vorbehalt, an, daß sie auf folgende Weise aus dem Ausgangsmaterial entstanden ist:



Auch wurde die Einwirkung von nur einem Molekül Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. Camphersäureanhydrid studiert, aber die Resultate sind noch nicht so durchsichtig, daß man sie veröffentlichen könnte.

Experimenteller Teil.

Nach einigen Vorversuchen verfuhr ich bei der

Darstellung des Dimethyl-campholids

auf folgende Weise: Eine aus 4.9 g Magnesium und 28.4 g Methyljodid in 300 g absolutem Äther dargestellte Lösung von Methylmagnesiumjodid wurde allmählich mit 18.2 g feingepulvertem, trockenem Camphersäureanhydrid unter Umschütteln versetzt. Nachdem beinahe alles eingetragen war, merkte man eine schwache Erwärmung, und das Pulver zog sich allmählich zu einer graugelben Masse zusammen. Man läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln etwa 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, schüttelt die Reaktionsmischung mit Schneewasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, hebt die Ätherlösung ab und destilliert den Äther weg. Das zurückgebliebene Öl wurde durch Erhitzen in Natronlauge gelöst (um das Camphersäureanhydrid in die Säure überzuführen), mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein teilweise im Kühler erstarrendes Öl über. Der feste Körper wurde separat aufgefangen und an der Saugpumpe abfiltriert. Das Filtrat wurde zusammen mit dem öligen Destillat mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert. So erhält man etwa 3 g festes Dimethylcampholid und 8.5 g Öl.

Wurde dagegen nach dem Einführen des Camphersäureanhydrids die Reaktionsmischung auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, so erhält man zwar eine etwas größere Totalausbeute, aber kein direkt bei der Wasserdampfdestillation erstarrendes Dimethylcampholid.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene Substanz bestand, wie eine genauere Untersuchung zeigte, aus Camphersäure und aus ihrem Anhydrid.

Das ölige Reaktionsprodukt von mehreren Darstellungen wurde im Vakuum destilliert und die folgenden Fraktionen unter 7 mm Druck aufgefangen: 123—133°, 133—137°, 137—140°, 140—143° und 143—147.5°. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte aus den drei ersten Fraktionen noch etwas Dimethylcampholid, aus den zwei letzten dagegen beinahe gar nichts.

Da später die Entdeckung gemacht wurde, daß das Öl zum größten Teil alkalilöslich ist, wurde es mit Äther verdünnt und mit Sodalösung extrahiert. Der in Soda nicht lösliche Anteil destillierte unter 7 mm Druck von 122—140°, der größte Teil zwischen 137—138°, und gab nach längerem Stehen in der Kälte immer noch kleine Mengen festes Dimethylcampholid. Der in Sodalösung lösliche Teil erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator zu einer dicken, breiigen Masse, die ich noch nicht genügend untersucht habe, um etwas Sicheres darüber mitteilen zu können.

Das erhaltene feste Dimethylcampholid wurde zur Reinigung in etwas Alkohol gelöst und zu der Lösung in der Kälte Wasser bis zur Trübung zugetropft. Nach einigem Stehen krystallisierte es in feinen Nadeln vom konstanten Schmp. 83.5—85°.

0.1152 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.1162 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.
Gef. » 73.17, 73.11, » 10.27, 10.07.

Es ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Petroleumäther und unlöslich in Wasser.

Verhalten des Dimethylcampholids beim Erhitzen mit Kaliumcyanid.

Beim Erhitzen von Dimethylcampholid (1 Mol.) mit 1.5 Mol. Kaliumcyanid auf 250—270° fand noch keine Veränderung statt; wurde dagegen die Temperatur auf 275—290° erhöht, so ging eine Reaktion vor sich. Es wurden also 4 g Dimethylcampholid mit 2 g pulverisiertem Kaliumcyanid (von 96—98%) in einem Einschmelzrohr 7 Stunden auf die letztgenannte Temperatur erhitzt. Die dunkle Reaktionsmasse wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit Sodalösung entfernt und dann der Äther abdestilliert. Es blieb dabei das bei der Reaktion nicht angegriffene Dimethylcampholid zurück. Wurde die Sodalösung wieder angesäuert,

mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert, so blieb das nach kurzem Stehen im Exsiccator erstarrende Reaktionsprodukt (etwa 50% von dem Ausgangsprodukt) zurück.

Die Verbindung wurde aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisiert. So erhält man sie in gebogenen Nadeln von Schmp. 68.5—70.5°; leicht löslich in Benzol, Xylol, Alkohol und Ligroin, beinahe unlöslich in Wasser. Sie ist eine Säure, enthält aber keinen Stickstoff und ist also nicht die erwartete Cyan-dimethyl-campholsäure (II) und, wie die Titrierung zeigte, auch nicht die entsprechende zweibasische Säure (III).

0.0605 g Sbst. brauchten 3.1 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. Für eine zweibasische Säure $C_{13}H_{22}O_4$ ber. 5.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

0.1140 g Sbst.: 0.3060 g CO_2 , 0.1074 H_2O . — 0.1090 g Sbst.: 0.2932 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$C_{13}H_{22}O_2$. Ber. C 73.47, H 10.20.
Gef. » 73.21, 73.26, » 10.47, 10.32.

Die neue Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Dimethylcampholid, und damit stimmt auch die obige Titrierung, denn für eine einbasische Säure von Formel $C_{12}H_{22}O_2$ berechnen sich für die obige Menge Substanz 3.09 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Auch durch Erhitzen für sich selbst oder mit Kalilauge isomerisiert sich das Dimethylcampholid zur obigen Säure. Wurde es nämlich in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 285—300° erhitzt, so entstanden etwa 6% von der neuen Säure. Beim 5- bis 6-stündigen Kochen mit 20- wie auch mit 40-prozentiger Kalilauge und etwas Alkohol entstand noch keine oder beinahe keine Säure. Wurde dagegen das Dimethylcampholid mit 50-prozentiger Kalilauge in einem geschlossenen Rohre auf 285—295° erhitzt, so bildeten sich ca. 62% von der oft erwähnten Säure.

Das Ammoniumsalz der Säure bildet sich, wenn diese in überschüssiger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade gelöst wird, und krystallisiert beim freiwilligen Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks in der Kälte in borsäureähnlichen Blättchen. Es kann nicht aus Wasser umkrystallisiert werden; auch beim Verweilen im Exsiccator gibt es Ammoniak ab. In reinem Wasser löst es sich nicht, wohl aber in ammoniakhaltigem Wasser. Es enthält 7.12% N, statt 7.14 berechnet.

Das Bariumsalz ist krystallinisch und leicht löslich.

Es wurde auch versucht, ein Amid, Anilid und *p*-Toluid aus der Säure darzustellen, aber ohne Erfolg.

Die Säure ist ungesättigt, denn sie entfärbt sowohl Bromwasser wie auch Kaliumpermanganatlösung. Ein festes Dibromid gibt sie aber nicht. Die Oxydationsversuche mittels Permanganat, die ausgeführt wurden, gaben mit den kleinen, mir zur Verfügung stehenden Mengen noch kein sicheres Resultat.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Säure unter guter Abkühlung und durch Abdampfen des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur konnte die Säure wieder in das Dimethylcampholid zurückverwandelt werden.

Helsingfors (Finnland), im März, Laborat. des Polytechnikums.

**196. Wilhelm Steinkopf und Ludwig Bohrmann:
Das Nitro-acetonitril.**

[III. Mitteilung¹⁾.]

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingeg. am 11. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Dadurch, daß Nef²⁾ die Identität des Isonitrosocyanacetamids mit der Desoxyfulminursäure nachgewiesen hat, die ihrerseits wieder aus Fulminursäureester beim Kochen mit Wasser entsteht, hat die von Steiner³⁾ aufgestellte Fulminursäureformel, der diese merkwürdige Säure als Nitrocyanacetamid auffaßt, ziemlich viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Und doch sprechen eine Reihe von Tatsachen direkt gegen eine solche Formulierung: Fulminursäures Ammonium gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit salpetriger Säure, noch mit Phenyl-diazoniumsulfat eine Reaktion auf primäre Nitrokörper, und der Hauptbeweis Steiners, die Darstellung von Nitroacetonitril aus fulminursäurem Ammonium und Schwefelsäure und die von Dibromnitroacetonitril aus fulminursäurem Ammonium und Brom, ist völlig hinfällig. Denn daß der von Steiner⁴⁾ als Nitroacetonitril angesprochene Körper, den er in so geringen Mengen erhielt, daß er nicht einmal eine Analyse machte, kein wahres Nitroacetonitril sein konnte, dafür sprach schon der hohe Schmelzpunkt von 40°; außerdem gibt der Körper mit salpetriger Säure, wie wir gefunden haben, keine Nitrolsäure-Reaktion auf primäre Nitrokörper. Das sogenannte Dibromnitroacetonitril aber ist von Holleman⁵⁾ als Dibromglyoximperoxyd erkannt worden.

So hat die Darstellung des wahren Nitroacetonitrils schon im Hinblick auf die Konstitution der Fulminursäure eine gewisse Bedeu-

¹⁾ Vergl. W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4623 [1904], sowie Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1633 [1907].

²⁾ Nef, Ann. d. Chem. **280**, 331 [1894].

³⁾ Steiner, diese Berichte **9**, 781 [1876].

⁴⁾ Steiner, diese Berichte **9**, 781 [1876].

⁵⁾ Hollemann, diese Berichte **26**, 1403 [1893].