

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

538. Miller, W. v. und Kiliani, H. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bearbeitet von H. Kiliani. 6. Auflage. München 1909.
 26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häußermann. Lieferung 107. Braunschweig 1909.
 209. Bericht von Schimmel & Co. Miltitz, April 1909, nebst »Arbeitsstätten der Firma Schimmel & Co.«
 1880. Gmelin-Krauts Handbuch der organischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 7. Auflage. 83—91. Lieferung. Heidelberg 1909.

Der Vorsitzende:

Otto N. Witt.

Der Schriftführer:

i. V. F. Mylius.

Mitteilungen.

222. J. v. Braun: Über die Chlorphosphor-Aufspaltung des Camphidins und einige neue Derivate des Benzoyl- ϵ -chloramylamins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

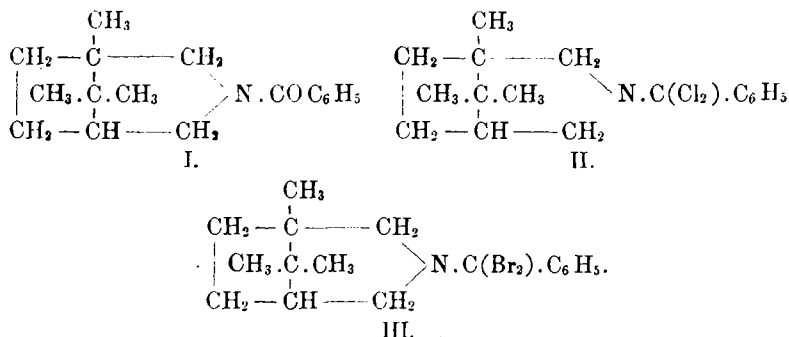
(Eingegangen am 3. April 1909.)

Nachdem es mir in den letzten Jahren an einer Reihe relativ einfach gebauter sekundärer, cyclischer Basen gelungen ist zu zeigen, daß ihre Aufspaltung mit Hilfe von Fünffachchlor- resp. Fünffachbromphosphor zu recht günstigen Resultaten führt¹⁾, bin ich neuerdings dazu übergegangen, die Versuche auch auf einige komplizierter gebaute, namentlich polycyclische Basen (z. B. Camphidin, Nortropan, hydrierte Carbazole usw.) auszudehnen, und es hat sich dabei bisher herausgestellt, daß sich die Methode auch hier glatt anwenden läßt. Die Ringsprengung der Basen führt zu wohl charakterisierten Umwandlungsprodukten, die auf anderen Wegen aus ihnen nicht erhalten werden können. In der vorliegenden Mitteilung möchte ich kurz die Verhältnisse beim Camphidin schildern, da die bisherigen Resultate im gewissen Sinne als abgerundet angesehen werden können und die weitere Ausdehnung und Vervollständigung der Versuche bei der Schwierigkeit, mit der die Beschaffung größerer Mengen des Cam-

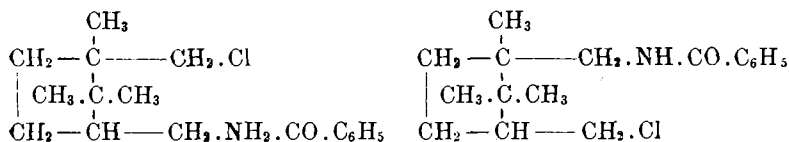
¹⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 2915, 4581 [1904]; **38**, 179, 2336 [1905]; **39**, 4119, 4365 [1906].

phidins verknüpft ist, noch eine geraume Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Wenn man Benzoylcamphidin (I) mit Chlor- oder mit Bromphosphor unter Vermeidung einer Temperatursteigerung umsetzt, so wird glatt das zugehörige Amidchlorid (II) oder Amidbromid (III) gebildet:

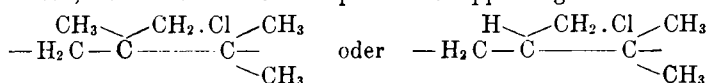


Die vollständige Eliminierung des Stickstoffs aus diesen beiden halogenhaltigen Camphidinderivaten läßt sich nun im Gegensatz zum Pyrrolidin, Piperidin und ihren bisher untersuchten *C*-Alkylderivaten nicht durchführen; wohl aber gelang es, nach einigen Vorversuchen die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen das Amidchlorid eine einseitige Ringöffnung zu einem gechlorten Imidchlorid erleidet, welches in Form des zugehörigen, schön krystallisierenden, gechlorten Amids von der Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NOCl}$ gefaßt werden konnte. Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so kommt für sie von vornherein eine der zwei Formeln:



in Betracht. Welche von beiden dem neuen Körper zuerteilt werden muß, hat bisher nicht entschieden werden können und zwar deshalb, weil seine chemische Untersuchung eine recht überraschende Tatsache zutage gefördert hat: er besitzt nämlich ein ungemein festes, den meisten chemischen Eingriffen trotzendes inneres Gefüge. Während sich im Benzoyl- ϵ -chloramylamin und analogen, bisher untersuchten gechlorten Amiden sowohl die Benzamidogruppe als auch das Halogen zu mannigfachen Veränderungen und Austauschreaktionen eignen, haben wir es im Aufspaltungsprodukt des Camphidins mit einer Verbindung zu tun, in welcher einerseits die Amidgruppe der Verseifung

kaum zugänglich ist, und in welcher sich andererseits das Chlor zu keiner einzigen der vielen Austauschreaktionen eignet, die man in ähnlichen Fällen durchführen kann und von denen einige, von mir bis jetzt noch nicht beschriebene, am Beispiel des Benzoylchloramylamins weiter unten kurz-geschildert werden. — Aus der großen Resistenz des neuen gechlorten Amids lassen sich nun auf seine Konstitution keinerlei sichere Schlüsse ziehen, und es sind insbesondere die sporadischen, bisher in der Literatur enthaltenen Angaben über eine besonders feste Bindung des aliphatisch (resp. hydroaromatisch) gebundenen Halogens viel zu wenig zahlreich, um eine Entscheidung darüber zuzulassen, ob in dem neuen Körper die Gruppierung



anzunehmen sei. Vielleicht werden sich, wenn erhebliche Mengen des Amids zur Verfügung stehen werden, innerhalb des Moleküls relativ schwache Punkte ausfindig machen lassen, die einen Eingriff und einen die Konstitution aufklärenden Abbau zulassen werden. Vielleicht aber wird der innere Bau nicht eher sicher ermittelt werden können, als bis man durch besondere Versuche größere Klarheit über den verschiedenen Grad von Festigkeit erlangt haben wird, mit welcher Chlor an Kohlenstoff bei einer verschieden großen Verzweigung der Kohlenstoffkette gebunden ist.

Benzoyl-camphidin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$.

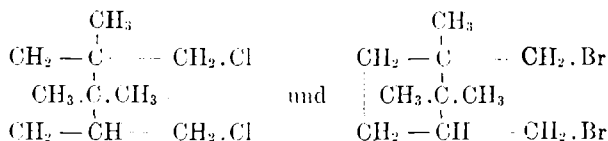
Das für die Versuche verwandte Camphidin, welches bekanntlich in schlechter Ausbeute neben dem α - und β -Camphidon bei der elektrolitischen Reduktion des Camphersäureimids entsteht¹⁾, verdanke ich zum größeren Teil der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Tafel und der Leiter der Boehringer'schen Fabrik in Waldhof bei Mannheim, denen ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Schüttelt man die Base in wäßrig-alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid, so verwandelt sie sich schnell in einen sehr zähen, farblosen Sirup, welcher nach dem Waschen mit verdünnter Säure nur ganz außerordentlich langsam erstarrt; etwas schneller findet das Festwerden statt, wenn man das Produkt durch Destillation im Vakuum reinigt. Die Benzoylverbindung geht unter 11 mm Druck, nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassend, bei 217—220° über und verwandelt sich beim Stehen in Eis innerhalb von mehreren Wochen in eine ganz feste, von Öl freie Krystallmasse, die bei 61° schmilzt und sich in allen Lösungsmitteln leicht löst.

¹⁾ Tafel und Eckstein, diese Berichte **33**, 3274 [1900].

0.1820 g Sbst.: 0.5278 g CO₂, 0.1485 g H₂O. — 0.2310 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₀H₁₈N.CO.C₆H₅. Ber. C 79.38, H 8.95, N 5.44.
Gef. » 79.10, » 9.06, » 5.43.

Wenn man das Benzoylcamphidin in Chloroformlösung auf schwach siedendem Wasserbad mit Phosphorpentachlorid oder -pentabromid behandelt, so erhält man Lösungen, aus denen das Amidchlorid oder Amidbromid durch Petroläther als undeutlich krystallinische, zerfließliche Massen gefällt werden, die mit Wasser momentan das Amid regenerieren. Derselbe Ersatz des Sauerstoffs durch Halogen findet statt, wenn man die Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid ohne Verdünnung durch Erwärmen über einem kleinen Flämmchen bei möglichst niedriger Temperatur umsetzt. Versucht man, aus dem auf die eine oder andere Weise dargestellten Amidchlorid resp. -bromid durch Anwendung höherer Temperatur Benzonitril herauszuspalten, so findet regelmäßig eine tiefgreifende Zersetzung statt, die eine Isolierung der theoretisch zu erwartenden Dihalogenverbindungen:



als kaum durchführbar erscheinen läßt. Beim Versuch einer Destillation des Amidchlorids oder Amidbromids erfolgt auch im Vakuum eine vollständige Verkohlung, und wenn man die beim Zusammenschmelzen des Amids mit Phosphorpentachlorid resultierende, gelbe, flüssige Masse zum Sieden erhitzt, findet allmählich Braunfärbung und eine immer mehr fortschreitende Verharzung statt, ohne daß Benzonitril in Freiheit gesetzt wird. Unter diesen Umständen war die Aussicht, das dem Amidchlorid entsprechende gechlorte Imidchlorid und daraus

das gechlorte Amid, C₁₀H₁₈Cl.NH.CO.C₆H₅,

zu fassen, recht gering, und Versuche, die ich nach dieser Richtung vor mehreren Jahren bereits angestellt hatte, haben auch in der Tat fehlgeschlagen. Erst neuerdings ist es mir gelungen durch vorsichtiges Arbeiten diese Aufgabe zu lösen und zwar hat sich schließlich folgende, leicht ausführbare Arbeitsmethode als gut zum Ziele führend erwiesen.

Man mischt 1 Mol. Benzoylcamphidin mit ca. 1 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben, bringt den Chlorphosphor durch möglichst vorsichtiges und langsames Anwärmen mit freier Flamme in Lösung und erhitzt nun die Flüssigkeit, die in der Regel nur hellgelb gefärbt ist, durch allmähliches Vergrößern der Flamme so weit, bis sie in ganz gelindes Sieden gerät.

In diesem Zustand erhält man sie $\frac{1}{2}$ Stunde, kühlt ab, setzt Eiswasser und verdünnte Säure zu, nimmt, nachdem das Phosphoroxychlorid zersetzt worden ist, das in Wasser suspendierte rötlich-gelbe Öl mit Äther auf, trocknet über Chlorcalcium, destilliert den größten Teil des Äthers ab und setzt Petroläther zu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Läßt man nun ruhig erst bei Zimmertemperatur, später in Eis stehen, so scheidet sich ein großer Teil des gechlorten Amids in fast analysenreiner weißer Form ab; ein weiterer, etwas gefärbter Anteil kann durch Versetzen des Filtrats mit überschüssigem Ligroin gefällt werden. Der Rest bleibt mit unverändertem Benzoylcamphidin und den Produkten einer weitergehenden Zersetzung in Lösung und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels und wiederholte Behandlung des halbfesten Rückstandes mit Äther und Ligroin gewonnen werden. Die Gesamtausbeute ist unter diesen Bedingungen sehr günstig; sie stellt sich bei einiger Übung bei Verarbeitung von 10–20 g Benzoylcamphidin auf 65–70% der Theorie, ist demnach also noch größer als z. B. bei der Gewinnung des Benzoylchloramylamins aus Piperidin oder des Chlorpropylbenzanilids aus Tetrahydrochinolin.

Frei von Benzoylcamphidin ist das gechlorte Amid in kaltem Ligroin fast ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, noch leichter in Benzol. Zur vollständigen Reinigung wird es am besten aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich beim Erkalten in dünnen langen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°.

0.1500 g Stbst.: 0.3804 g CO₂, 0.1147 g H₂O. – 0.0992 g Stbst.: 0.0500 g AgCl. — 0.1678 g Stbst.: 7.2 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₀H₁₃Cl.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 69.51, H 8.17, Cl 12.10, N 4.77.

Gef. » 69.20, » 8.48, » 12.45, » 4.81.

Wie das Camphidin selbst, ist die Verbindung rechtsdrehend, und zwar wurde gefunden für eine Lösung von 1.2 g in 18 ccm Benzol bei 18.5° im 2.2 dm-Rohr eine Drehung von +4.75°, woraus ich $[\alpha]_D$ zu +32.4° berechnet.

Wie bereits erwähnt, stellt das gechlorte Amid einen außerordentlich fest in sich geschlossenen, widerstandsfähigen Komplex dar. Man kann es weit über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne daß es eine Veränderung erleidet, desgleichen stundenlang mit verdünnter oder konzentrierter Kalilauge in der Wärme behandeln, ohne eine Abspaltung von Benzoesäure oder von Chlorwasserstoff zu erzielen. Erhitzt man es mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Bombenrohr mehrere Stunden auf 110–120°, so bleibt es ganz unverändert, ja selbst bei 160–170° findet nur eine ganz geringfügige Abspaltung von Benzoesäure statt, während die Hauptmenge sich zwar ein wenig dunkel färbt und verharzt, aber im wesentlichen nicht verändert wird. Darauf, daß sich das Chlor in einer besonders ge-

schützen, für chemische Umsetzungen schwer zugänglichen Stelle im Molekül befinden muß, wurde ich zuerst schon bei der Reindarstellung der Verbindung aufmerksam gemacht durch die Wahrnehmung, daß es in ätherischer Lösung im Gegensatz zum Benzoylchlorbutyl-, -amyl-, -hexyl- und -heptylamin¹⁾ mit Chlorcalcium auch nicht spurenweise zu einer additionellen Verbindung zusammentritt — bei der Indifferenz der chlorfreien Amide dem Chlorcalcium gegenüber spielt das Chlor beim Zustandekommen dieser merkwürdigen Additionsprodukte offenbar die Hauptrolle —, und diese chemische Trägheit des Chlors wurde bei allen weiteren Versuchen bestätigt: in absolut-alkoholischer Lösung läßt sich der Körper stundenlang mit Jodnatrium kochen, ohne daß sich Chlornatrium abscheidet; er setzt sich weder mit Cyankalium, noch mit Anilin, Piperidin und anderen Basen um, bleibt unverändert, wenn man ihn mit Zink und Eisessig, oder Zink und Mineralsäuren bei Wasserbadtemperatur zu reduzieren versucht, erleidet auch dann nicht einmal eine Kondensation, wenn man ihn mit Phthalimidkalium auf 200—230° erwärmt, sondern läßt sich unverändert aus dem Gemisch wieder zurückgewinnen. Die einzige, aber in etwas unerwarteter Richtung verlaufende Veränderung hat sich mit alkoholischem Alkali erzielen lassen: während tertiäre Basen auch bei andauerndem Kochen keine Salzsäure-Abspaltung herbeiführen, findet beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in absolutem Methyl- oder Äthylalkohol Abscheidung von Chlornatrium statt, und aus der alkoholischen Lösung läßt sich das bei 61° schmelzende Benzoyl-camphidin isolieren.

Über das zu diesem Verhalten im vollständigen Gegensatz stehende

Verhalten des Benzoyl- ϵ -chloramylamins

und analoger, bisher untersuchter Verbindungen ist bereits in früheren Mitteilungen zum Teil berichtet worden. Zur Ergänzung der damaligen Angaben über die Einwirkung von Chlorcalcium, von Jodnatrium, von organischen Basen, von Cyankalium möchte ich noch erwähnen, daß zwar das Benzoylchloramylamin gleich dem Körper aus Camphidin durch Zink und Säuren auch seines Chlors nicht beraubt wird, daß es aber sich ganz anders gegen Natriumalkoholat und Phthalimidkalium verhält.

Beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol erhält man, nachdem die Kochsalz-Abscheidung zu Ende ist, nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf ein Öl, welches unter 14 mm Druck bei 225—228° übergeht, in Eis erstarrt, bei Zimmertemperatur schmilzt, und sich als die Äthoxyverbindung $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot OC_2H_5$ erweist.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4119 [1906], **38**, 2336, 2340 [1905].

0.1622 g Sbst.: 0.4272 g CO₂, 0.1329 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 935 mm).

C₆H₅CO.NH.(CH₂)₅.OC₂H₅. Ber. C 71.5, H 8.94, N 5.96.
Gef. » 71.8, » 9.10, » 6.05.

Ganz ähnlich erhält man mit Methylalkohol die Methoxyverbindung, die unter 12 mm Druck bei 219—222° überdestilliert und eine sirupöse, nicht zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit darstellt.

0.1586 g Sbst.: 0.4093 g CO₂, 0.1259 g H₂O.

C₆H₅CO.NH.(CH₂)₅.OCH₃. Ber. C 70.59, H 8.6.
Gef. » 70.39, » 8.8.

Beide sauerstoffhaltige Amide sind gegen alkalische Verseifungsmittel sehr beständig; durch Salzsäure bei höherer Temperatur werden sie natürlich in salzsaures Chloramylamin verwandelt. Schmilzt man sie mit Phosphorpentachlorid zusammen und destilliert die Schmelzen, so zerfallen sie glatt in ein Gemenge von Benzotrinitril und den gechlorten Äthern Cl.(CH₂)₅.OC₂H₅ resp. Cl.(CH₂)₅.OCH₃, die sich aber durch Destillation vom Nitril nicht ganz befreien lassen.

Ganz außerordentlich leicht findet im Benzoyl-ε-chloramylamin der Austausch des Chlors gegen den Phthalimidrest statt: er erfolgt beim kurzen Erwärmen des Amids mit Phthalimidekalium auf 190—200°. Das

Benzoyl-phthalyl-cadaverin, C₆H₅CO.NH.(CH₂)₅.N<math display="block">\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}>C_6H_4,

hinterbleibt, wenn man die erkaltete Schmelze mit Wasser auszieht, als weiße Masse, die sich schwer in kaltem Alkohol löst und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol leicht rein in weißen, verfilzten Nadeln erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 126°, also nahe dem Schmelzpunkt des Dibenzoyl-pentamethyldiamins (135°) und weit unter dem Schmelzpunkt der Diphthalylverbindung (186°).

0.2545 g Sbst.: 18.9 ccm N (12°, 742 mm).

C₆H₅CO.NH.(CH₂)₅.N<math display="block">\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}>C_6H_4. \text{ Ber. N 8.36. Gef. N 8.56.}

Das gemischte Benzoyl-phthalyl-derivat bot einiges Interesse, weil es die experimentelle Entscheidung einer Frage ermöglichte, die bisher wohl noch nicht ventilirt worden ist, und deren Kenntnis bei der Beschäftigung mit Derivaten organischer Basen vielleicht gelegentlich von Wert sein mag, nämlich der Frage, ob bei gleichzeitiger Anwesenheit und gleichartiger Anordnung einer Benzamid- und einer Phthalimidgruppe die erstere oder die letztere leichter der Verseifung anheimfällt. Bei Versuchen, die zu einer Beantwortung dieser Frage angestellt wurden, ergab sich, daß es die Phthalsäure ist, die vor der Benzoesäure die Tendenz zeigt, sich vom Stickstoff loszulösen: erwärmt man

nämlich das Benzoyl-phthalyl-cadaverin mit der vierfachen Menge Salzsäure auf 125° — bei 110—120° findet nur eine äußerst geringe Verseifung statt —, so besteht die abgespaltene organische Säure zu $\frac{1}{3}$ aus Benzoesäure und zu $\frac{2}{3}$ aus Phthalsäure, und dementsprechend erhält man, wenn man das saure Filtrat eindampft, ein Gemenge zweier Salze: des in Alkohol schwer löslichen Pentamethylendiamin-Chlorhydrats vom Schmp. 255° (ber. N 16, gef. N 16.3) und eines in Alkohol leicht löslichen salzsauren Salzes, das nach wiederholter Reinigung mit Alkohol-Äther bei 132—133° schmilzt und sich als das nur durch wenig salzsaures Pentamethylendiamin verunreinigte Chlorhydrat des Monobenzoyl-cadaverins erweist.

0.1399 g Sbst.: 14.6 ccm N. — 0.1161 g Sbst.: 0.0919 g AgCl.

$C_6H_5CO.NH.(CH_2)_5.NH_2, HCl$. Ber. N 11.60, Cl 14.64.

$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N.(CH_2)_5.NH_2, HCl$. » » 10.42, » 13.20.

Gef » 12.01, » 15.03.

Viel schwieriger als bei einem gemischten Amidkörper, wie das Benzoyl-phthalyl-pentamethylendiamin, erweist sich die einseitige Durchführung der Verseifung bei einer einheitlichen Diacylverbindung. Aus dem Dibenzoyl-cadaverin gelang es mir überhaupt nicht, das salzsaure Salz vom Schmp. 132° in greifbarer Menge zu isolieren; die Diphtalylverbindung dagegen liefert, wenn man sie mit rauchender Salzsäure 5 Stunden auf 140—145° erwärmt (bei 125° ist die Verseifung ganz geringfügig), neben Phthalsäure, dem unveränderten Ausgangskörper und dem in Alkohol schwer löslichen Cadaverinchlorhydrat in sehr geringer Menge ein in Alkohol sehr leicht lösliches salzsaures Salz, welches ungemein hygroskopisch ist und da es beim Benzoylieren den oben beschriebenen Benzoyl-phthalyl-körper liefert, das Mono-phthalyl-cadaverinsalz, $C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CO \\ C(O) \end{array} \right\rangle N.(CH_2)_5.NH_2, HCl$, darstellen muß. Bei Temperaturen über 150° geht die Menge dieses Salzes immer mehr zurück, so daß an seine Darstellung in etwas größerer Menge überhaupt nicht gedacht werden kann.