

### 498. Fritz Ullmann und Alfred Schmid: Über die Einwirkung von Bornylchlorid auf aromatische Amine.

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. Nov. 1910; mitget. i. d. Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Gelegentlich der Nacharbeitung der verschiedenen, zur Umwandlung von Bornylchlorid (Pinen-chlorhydrat)<sup>1)</sup> in Camphen geeigneten Verfahren<sup>2)</sup>, prüften wir auch die im Jahre 1867 von Lauth und Oppenheim<sup>3)</sup> angegebene Methode nach.

Die beiden Forscher führten Folgendes an: »Pinen-chlorhydrat löst sich leicht in Anilin auf, und beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen findet eine Reaktion zwischen den beiden Körpern bei 150° statt. Erhitzt man während 12 Stunden, so verwandelt sich die anfängliche Lösung in eine breiartige Masse, aus der Wasser salzsaures Anilin herauslöst. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen, mit Wasser verdünnt und der Dampf-Destillation unterworfen. Hierbei geht ein weißer, krystallinischer Körper über, der nach Campher riecht, bei 40° schmilzt und alle Eigenschaften des Terecamphens besitzt. Bei der Wasserdampf-Destillation hinterbleibt eine kleine Menge einer halbflüssigen, harzigen Masse, die aus dem Camphen entstanden ist.«

J. W. Brühl<sup>4)</sup> hat nun die Arbeit von Lauth und Oppenheim wiederholt und kommt zu einem ganz anderen Resultat.

Anilin, mit molekularen Mengen Bornylchlorid während mehrerer Stunden auf ca. 200° erhitzt, gibt eine violette Masse, aus der durch Dampf-Destillation das Chlorid größtenteils wiedergewonnen wurde. Bildung von Camphen konnte nicht beobachtet werden. Hiernach ist die Angabe von Lauth und Oppenheim zu berichtigen.

Wie aus einem Vergleich der beiden Angaben zu ersehen ist, hat Brühl bei einer anderen Temperatur als Lauth und Oppenheim gearbeitet und willkürlich 1 Mol. Anilin verwandt, obwohl die beiden Forscher über die Anilinemengen keinerlei Angaben machen; jedoch dürften sie wohl mehr als 1 Mol. angewandt haben, da in der Beschreibung erwähnt ist, daß der Überschuß mit Säure entfernt wird.

Wir haben nun die Einwirkung von Anilin auf Bornylchlorid eingehend studiert und dabei folgende Resultate erhalten.

Bei der Einwirkung von molekularen Mengen Anilin auf Bornylchlorid findet bei 200° die Bildung geringer Mengen von Camphen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1137 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. auch die D. R.-P. Nr. 205850, Nr. 206386, sowie das Fr. P. Nr. 396244 der Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] **8**, 6 [1867].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **25**, 146 [1892].

statt; daneben entstehen noch andere Produkte, und ein großer Teil des Bornylchlorids wird wiedergewonnen.

Arbeitet man gemäß den Angaben von Lauth und Oppenheim bei 150° und verwendet äquimolekulare Mengen, so wird der größte Teil des Bornylchlorids zurückgewonnen; daneben entsteht ein öliger, mit Dampf schwer flüchtiger Körper, von dem später die Rede sein wird, während Camphen nicht nachgewiesen werden konnte. Auch bei einer Steigerung der Anilinmenge auf 2 resp. 3 Mol. entsteht nur sehr wenig Camphen, und viel Bornylchlorid bleibt unverändert.

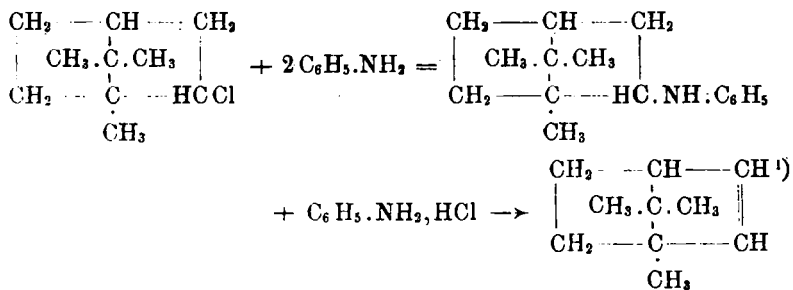
Steigert man aber die Einwirkungstemperatur bei vorstehendem Versuch bis zum Siedepunkt des Anilins, so findet reichliche Camphenbildung statt.

Lauth und Oppenheim haben also wahrscheinlich mit überschüssigem Anilin gearbeitet und die Reaktionstemperatur irrtümlicherweise zu niedrig angegeben.

Es zeigte sich ferner, daß es nicht notwendig ist, die Umsetzung in geschlossenen Apparaten vorzunehmen, sondern man kann sehr gut in offenen Gefäßen arbeiten. Aus der Reaktionsmasse wurde dann das gebildete Camphen direkt abdestilliert oder nach dem Ansäuern durch Dampf-Destillation gewonnen.

Hierbei fanden wir, daß bei der direkten Destillation ungefähr 96 % der Theorie an Camphen erhalten wurden, während bei der Dampf-Destillation nur ca. 30–40 % Camphen isoliert werden konnten, während ca. 30–45 % einer mit Dampf sehr schwer flüchtigen Verbindung, von schwach basischem Charakter entstanden waren.

Dieses merkwürdige Ergebnis veranlaßte uns, die Reaktion eingehend zu studieren, und wir haben hierbei das Folgende beobachtet: Bei der Einwirkung von Bornylchlorid auf Anilin entsteht in erster Linie Bornyl-anilin:



<sup>1)</sup> Wir benutzen hier die Bredtsche Camphen-Formel; der Vorgang läßt sich aber ebensogut mit den anderen vorgeschlagenen Formeln erklären.

Dieses ist der schwach basische, mit Dampf schwer flüchtige Körper. Dieses Bornyl-anilin zersetzt sich nun unter dem Einfluß des gebildeten salzsauren Anilins bei der hohen Temperatur in der Weise, daß unter Abspaltung von Anilin Camphen entsteht.

Auf die gleiche Art und Weise reagieren die Toluidine und Xylidin. Die gebildeten Bornyl-arylamine sind im Vakuum unzersetzt destillierende, teilweise krystallinische Substanzen. Sie bilden beständige Salze, liefern gut krystallisierende Acetylderivate und geben durch Behandeln mit Salpetersäure die entsprechenden Nitroverbindungen.

### Experimenteller Teil.

#### Bornyl-anilin, $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$ .

Die beste Ausbeute an vorstehender Base wurde bei Verwendung eines großen Überschusses (4 Mol.) von Anilin erhalten.

70 g technisches Bornylchlorid wurden mit 151 g Anilin<sup>1)</sup> in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben aus Jenaer Glas zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden begann die Masse sich zu trüben, und nach weiteren 3 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen. Das durch ausgeschiedenes salzsaures Anilin breiartig gewordene Reaktionsprodukt, wurde mit 161 g rauchender Salzsäure versetzt und der Dampf-Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst das leicht flüchtige Camphen über, das im Kühler schon krystallinisch erstarrte, und dann kam eine schwerflüchtige, ölige Substanz, die sich in Salzsäure löste. Die Dampf-Destillation wurde dann unterbrochen, der Rückstand stark mit Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert, wobei das schwach basische Bornylanilin vom Äther aufgenommen wurde, während das salzsaure Anilin in der wäßrigen Lösung blieb. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers, schwach braun gefärbtes Bornylanilin, das durch Hinzugabe von starker Salzsäure in das gut krystallisierende Chlorhydrat verwandelt wurde. Dies wurde abgesaugt, mit etwas Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 49 g, das sind 45.5% der Theorie.

An Camphen wurden 17 g, das sind 30.8% der Theorie gewonnen.

Zur Gewinnung der Base wurde das Chlorhydrat mit Ammoniak zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und der nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibende bräunliche Rückstand im

<sup>1)</sup> Das Anilin wurde unter Zusatz von wenig Zinkstaub frisch destilliert, wodurch ein völlig wasserhelles, trocknes, ungefärbtes Präparat erhalten wurde.

Vakuum destilliert. Er geht bei  $140^{\circ}$  und 2 mm Druck vollständig über. Das Bornyl-anilin bildet eine dickflüssige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft schwach gelb färbt, beim Abkühlen mit Kohlensäure und Äther glasig erstarrt, jedoch bei steigender Temperatur alsbald wieder flüssig wird. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

0.1676 g Sbst.: 0.5155 g  $\text{CO}_2$ , 0.1566 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2089 g Sbst.: 11 ccm N ( $19^{\circ}$ , 756 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229). Ber. C 83.94, H 10.04, N 6.10.  
Gef. » 83.89, » 10.45, » 6.12.

Das Chlorhydrat, dessen Herstellung bereits erwähnt wurde, bildet farblose, bei  $198^{\circ}$  schmelzende Krystalle, die gut in Alkohol und Eisessig löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich öliges Bornylanilin ab.

0.2004 g Sbst.: 0.1045 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ , HCl. Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12.89.

Bornyl-acetanilid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Zu einer Lösung von 2 g salzsaurem Bornylanilin in 6 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 g wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt, kurze Zeit rückfließend zum Sieden erhitzt und das unverbrauchte Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt. Hierbei schied sich das Acetylderivat erst ölig ab, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die Ausbeute betrug 1 g. Durch Umlösen aus Petroläther erhielten wir es in schönen, farblosen, bei  $123^{\circ}$  schmelzenden Prismen, die leicht in Eisessig und Benzol, gut in Alkohol, schwer in Petroläther löslich sind.

0.1507 g Sbst.: 0.4393 g  $\text{CO}_2$ , 0.1270 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1480 g Sbst.: 6.5 ccm N ( $19^{\circ}$ , 770 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$  (271). Ber. C 79.70, H 9.23, N 5.17.  
Gef. » 79.51, » 9.43, » 5.22.

Bornyl-acet-*p*-nitroanilin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ .

Der Bornylrest ist außerordentlich beständig, und das Bornyl-acetanilid läßt sich sehr gut nitrieren, wobei wahrscheinlich das *p*-Nitroderivat entsteht.

6 g Bornylacetanilid wurden in kleinen Anteilen unter Kühlung in 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) eingetragen und die erhaltene Lösung auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper abschied, der nach dem Waschen und Trocknen (6.5 g) aus Alkohol krystallisiert wurde.

Das Bornyl-acet-nitroanilin bildet weiße, glänzende, bei  $185^{\circ}$  schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind, schwer von Ligroin und leicht von Eisessig, Alkohol und Benzol in der Wärme gelöst werden.

0.1534 g Sbst.: 0.3838 g  $\text{CO}_2$ , 0.1048 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1552 g Sbst.: 11.9 ccm N ( $19^{\circ}$ , 743 mm).

$C_{18}H_{24}N_2O_2$  (316). Ber. C 68.35, H 7.60, N 8.86.  
Gef. » 68.24, » 7.64, » 8.76.

Zur Reduktion wurden 1 g des Nitroderivates und 3 g Stannochlorid in Alkohol gelöst, 3 ccm rauchende Salzsäure hinzugefügt, kurze Zeit aufgekocht, mit Wasser verdünnt, die Lösung in Natronlauge gegossen und das gebildete Bornyl-acetphenylendiamin ausgeäthert. Es wurden 0.9 g erhalten. Es bildet, nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol, weiße Kristallnadeln, die bei 148° schmelzen und sich beim Liegen an der Luft violett färben. Das Amin ist unlöslich in Wasser, wird schwer von Ligroin, gut von Äther, Alkohol und Benzol gelöst.

0.1457 g Sbst.: 0.4023 g  $CO_2$ , 0.1207 g  $H_2O$ . — 0.1489 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{18}H_{26}N_2O$  (286). Ber. C 75.52, H 9.09, N 9.79.  
Gef. » 75.31, » 9.28, » 9.60.

Gewinnung von Camphen aus Bornylchlorid und Anilin.

Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes aus Bornylchlorid gestaltete sich unter Benutzung nachstehender Methode außerordentlich einfach. 50 g Bornylchlorid wurden in 81 g frisch destilliertem Anilin gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die anfangs klare Mischung trübte sich nach 2½ Stunden unter Bildung zweier Schichten; nach Ablauf einer weiteren Stunde wurde die Reaktion unterbrochen, der Rückflußkühler durch einen mit kleinen Glaskugeln gefüllten, gut wirkenden Hempelschen Fraktionieraufsatz ersetzt und die Masse langsam destilliert. Die Hauptmenge ging bei 156° über; dann wurde weiter destilliert, bis das Thermometer 180° zeigte, wobei auch ein Teil des Anilins überging. Das Destillat wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, das krystallinisch abgeschiedene Camphen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, in einem kleinen Kolben geschmolzen, nach dem Erstarren die Hauptmenge des Wassers abgegossen und das wieder verflüssigte Camphen schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Hierbei hinterblieben 38 g d. s. 96% der Theorie an Camphen. Das Produkt enthielt noch 0.25% Chlor. Will man ein völlig chlorfreies Produkt gewinnen, so erhitzt man das oben erhaltene, aus einem Gemisch von Camphen und Anilin bestehende Destillat, nochmals 2 Stunden zum Sieden und erwärmt das daraus abgeschiedene Camphen kurze Zeit mit Natrium.

0.1314 Sbst.: 0.4257 g  $CO_2$ , 0.1415 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$  (136). Ber. C 88.24, H 11.76.  
Gef. » 88.35, » 11.94.

Borneyl-*o*-toluidin,  $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_4.CH_3$ .

Bei der Einwirkung von Borneylchlorid auf *o*-Toluidin entstehen im günstigsten Falle 33% der Theorie an Borneyltoluidin, und auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Base (6 Mol.) wird die Ausbeute nicht wesentlich erhöht. Es bildet sich jedoch entsprechend mehr Camphen.

50 g Pinenchlorhydrat. 93 g frisch destilliertes *o*-Toluidin wurden während 5½ Stunden rückfließend erhitzt, nach dem Abkühlen 85 g rauchende Salzsäure hinzugefügt, das gebildete Camphen (22.5 g) mit Dampf abgeblasen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach 12 Stunden das in Gestalt weißer Nadeln ausgeschiedene Borneyltoluidin abgesaugt, in Äther gelöst und der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand (23 g) im Vakuum destilliert.

Das Borneyl-*o*-toluidin geht bei 160° und 4 mm Druck als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die alsbald zu sternförmig gruppierten Nadeln erstarrt. Die Nadeln schmelzen bei 55°, sind zerfließlich in Äther, Benzol und Eisessig und werden relativ schwer von Petroläther gelöst.

0.1500 g Sbst.: 0.4660 g CO<sub>2</sub>, 0.1435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1099 g Sbst.: 5.6 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{27}H_{35}N$  (243). Ber. C 83.95, H 10.29, N 5.76.

Gef. » 83.76, » 10.50, » 5.90.

Das Chlorhydrat bildet farblose, bei 180° schmelzende Krystalle, die gut in Eisessig und Alkohol löslich sind.

0.2031 g Sbst.: 0.1064 g AgCl.

$C_{17}H_{25}N, HCl$ . Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12.95.

Erhitzt man den für die Gewinnung von Borneyltoluidin gegebenen Ansatz während 5 Stunden zum Sieden und destilliert dann das gebildete Camphen ab, so erhält man direkt 38 g, d. s. 96% der Theorie, an annähernd chlorfreiem Camphen.

Borneyl-*p*-toluidin,  $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_4.CH_3$ .

Für die Umsetzung von Pinenchlorhydrat mit aromatischen Aminen ist es unbedingt notwendig, daß das Wasser völlig ausgeschlossen ist.

Als 50 g Borneylchlorid mit 93 g technischem *p*-Toluidin, das etwas Feuchtigkeit enthielt, während 6 Stunden zum Sieden erhitzt wurden, war absolut keine Reaktion eingetreten, und die Gesamtmenge des Chlorids konnte wiedergewonnen werden.

Als der gleiche Versuch unter Verwendung von frisch destilliertem *p*-Toluidin wiederholt wurde, konnten 18 g Borneyl-*p*-toluidin gewonnen werden. Diese Base siedet bei 162° und 3 mm Druck; das völlig

farblose Destillat erstarrt beim Abkühlen zu sternförmig angeordneten Nadeln, die bei 33° schmelzen und leicht in Alkohol, Äther, Benzol löslich sind.

0.1997 g Sbst.: 0.6138 g CO<sub>2</sub>, 0.1871 g H<sub>2</sub>O. — 0.1136 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 770 mm).

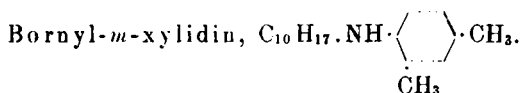
C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N (243). Ber. C 83.95, H 10.29, N 5.76.

Gef. » 83.82, » 10.48, » 5.75.

Beim Erwärmen der Base mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich das Öl in ein weißes Krystallpulver. Das so gewonnene Chlorhydrat schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

0.1943 g Sbst.: 0.1005 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N, HCl. Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12.79.



Beim Erhitzen von 50 g Bornylchlorid mit 141 g frisch destilliertem *m*-Xylidin zum Sieden war die Reaktion nach 4 Stunden beendet. Nach Hinzugabe von 115 g roher Salzsäure konnten mit Dampf 27 g Camphen, d. s. 68 % der Theorie, abgeblasen werden, während aus dem mit Wasser stark verdünnten Rückstand 17 g (23 % der Theorie) Bornylxylidin gewonnen wurden. Das gegen 60° schmelzende Rohprodukt wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es siedet bei 176° und 7 mm Druck. Das Destillat erstarrt alsbald, und durch Umlösen der Krystalle aus Methylalkohol erhält man große, bei 79° schmelzende Nadeln, die in Äther und Benzol zerfließlich sind und gut von Alkohol in der Wärme gelöst werden.

0.1955 g Sbst.: 0.6034 g CO<sub>2</sub>, 0.1880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N (257). Ber. C 84.05, H 10.56, N 5.45.

Gef. » 84.19, » 10.80, » 5.52.

Bei der Einwirkung von *m*-Toluyldiamin auf Bornylchlorid konnte das Bornyl-toluyldiamin nicht isoliert werden. Es entstand Camphen und Diamino-ditolylamin. Diese Base wurde auch durch Erhitzen von *m*-Toluyldiamin mit seinem Chlorhydrat hergestellt.

10 g Bornylchlorid, 14.1 g *m*-Toluyldiamin wurden im Ölbad während 5 Stunden auf 220° (Badtemperatur) erhitzt, wobei sich im Kühler Salmiakkrystalle absetzten. Die Masse wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, Camphen mit Dampf abgeblasen, die filtrierte salzsaure Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei sich das Diamino-ditolylamin in braunen Flocken ausschied, die alsbald krystallinisch wurden (8 g).

Das Rohprodukt wurde erst aus wenig Alkohol und dann aus Benzol umgelöst. Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 154—155° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ligroin, werden schwer von heißem Wasser, gut von Benzol und leicht von Alkohol und Eisessig aufgenommen.

0.0917 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{14}H_{17}N_3$  (227). Ber. N 18.4. Gef. N 18.5.

Das gleiche Produkt wurde durch 5-stündiges Erhitzen von 5 g *m*-Toluyldiamin mit 5 g Chlorhydrat auf 200° erhalten. Die Ausbeute betrug 2.7 g.

Das Diacetylderivat bildet sich beim Übergießen von Diaminoditolyamin mit Essigsäureanhydrid. Es bildet farblose, bei 247° schmelzende Krystalle, die kaum von Ligroin und Benzol, gut von Alkohol und Eisessig in der Wärme gelöst werden.

0.1520 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 748 mm).


$C_{18}H_{21}N_3O_2$  (311). Ber. N 13.50. Gef. N 13.56.

#### 494. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf phenyl-äthyl- und phenylpropyl-haltige, tertiäre Basen.

(VII. Mitteilung über die Haftfestigkeit offener organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

Bei der Weiterführung der bisherigen Untersuchungen über den relativen Widerstand, den organische Reste ihrer Ablösung vom Stickstoff durch Bromcyan entgegenbringen, war es mir von besonderem Interesse, solche Reste in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, welche mehrfache Bindungen in etwas größerer Entfernung vom Stickstoff enthalten. Bei solchen Radikalen nämlich, in welchen die mehrfache Bindung die Stellung  $\beta:\gamma$  zum Stickstoff einnimmt, z. B. beim Allyl-  $CH_2:CH.CH_2-$ , Benzyl-   $.CH_2-$ , ferner auch beim Acetonitril-  $N:C.CH_2-$  und Essigester-Rest  $C_2H_5O.C(:O).CH_2-$ , hatte sich ein Gegensatz zu den gesättigten Radikalen gezeigt. Erstens weisen die  $\beta:\gamma$ -ungesättigten Radikale im allgemeinen eine geringere Haftfestigkeit auf, und zweitens nehmen sie in der Haftfestigkeitsreihe, welche

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: diese Berichte **33**, 1438, 2728 [1900]; **35**, 1279 [1902]; **36**, 1196 [1903]; **40**, 3933 [1907]; **43**, 1354 [1910].