

war, wozu etwas mehr als ein Molekül benötigt wurde. Aus der vom Braunstein abgetrennten Lauge wurde zuerst der Alkohol verjagt, dann stark konzentriert. Hierbei schieden sich in geringen Mengen Öltropfen aus, die mit Äther aufgenommen wurden. Diese Lösung wurde mit Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand nach langem Stehen und Kratzen zu feinen Kryställchen. Sie besaßen die Eigenschaften eines Chinolons, waren unlöslich in verdünnten Säuren usw., gaben aber keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Es ist wahrscheinlich, daß das von Knorr und Fertig¹⁾ beschriebene *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon vorliegt²⁾.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Ausäthern mit Essigsäure schwach angesäuert. Der flockige Niederschlag enthält mindestens zwei Säuren. Die erste, durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, zersetzt sich gegen 156° und gibt die für Chinaldinsäure charakteristische rote Reaktion mit Eisenvitriol. Die zweite Säure schmilzt bei ca. 198°, ist aber nicht 2-Phenyl-cinchoninsäure.

Genf, Org.-chem. Laboratorium der Universität.

181. J. Bredt: Über *cis-trans*-Camphersäurediamid, Chlorcamphernitrilsäure und Camphersäuredinitril.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]
(Eingegangen am 25. März 1912.)

I. Über die Einwirkung von Ammoniak auf die stereoisomeren Camphersäurechloride. Bildung von Camphersek.-tert.-nitrilsäure und *cis-trans*-Camphersäurediamid.

(Mitbearbeitet von S. Linck und M. de Souza.)

Die Handbücher der Chemie besagen, daß Moitessier³⁾ Camphersäurediamid bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Camphersäurechlorid als zähe Masse in unreiner Form erhalten habe und

¹⁾ B. 30, 939 [1897].

²⁾ Oxydiert man das Jodäthylat des Farbstoffes in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, so erhält man stets das von A. Kaufmann und J. M. Plá y Janini beschriebene Oxydationsprodukt des Phenylchinolin-jodmethylats, C₁₆H₁₅N₂O₂, das bei 123° schmilzt (B. 44, 2676 [1911]).

³⁾ A. 120, 253 [1861]. Ballo, A. 179, 329 [1879] gibt dagegen an, daß aus Camphersäurechlorid bei Einwirkung von Ammoniak kein Camphersäurediamid entstehe.

daß das reine Camphersäure-diamid dann von Winzer¹⁾ aus Camphoryl-malonsäureester und Ammoniak gewonnen worden sei.

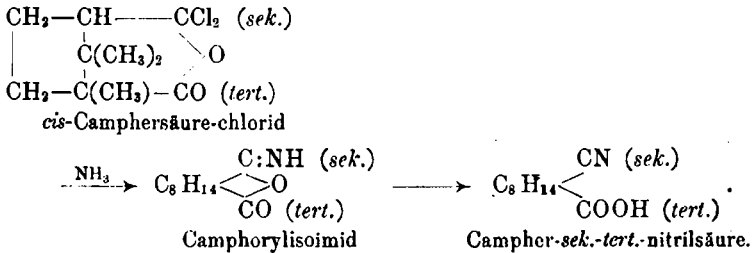
Wir haben uns wiederholt und lange vergeblich bemüht, aus dem nach Angaben von Moitessier dargestellten Sirup das Camphersäurediamid herauszuarbeiten; nur einmal war es gelungen²⁾, eine kleine Menge glänzender Krystalle abzuscheiden, die das Verhalten eines Diamids zeigten, aber bei der Elementaranalyse keine stimmenden Zahlen ergaben, und zwar, wie sich später zeigte, wegen ihres Krystallwassergehaltes. Diese schönen, diamantglänzenden Krystalle ließen sich aber ohne Schwierigkeit in reichlichen Mengen aus dem unerfreulichen Rohprodukt der Reaktion von Moitessier herausarbeiten, nachdem wir später erkannt hatten, daß letzteres zum größten Teil aus einer Säure, der Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure*³⁾ (α -Camphernitrilsäure) bestand. Die nach Entfernung dieser Säure leicht zu gewinnenden, neutral reagierenden Krystalle haben die Zusammensetzung eines Camphersäure-diamids mit einem Molekül Krystallwasser, welches im Exsiccator langsam und bei 100° schnell entweicht. Dieses Camphersäure-diamid ist verschieden von demjenigen, welches Winzer durch Aufspaltung des Camphoryl-malonsäureesters mit Ammoniak erhalten hatte. Eine nähere Untersuchung ergab, daß das Diamid von Winzer die *cis*-Verbindung, unser neues Amid dagegen die *cis-trans*-Verbindung ist. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß die beiden verschiedenen Diamide mit salpetriger Säure behandelt wurden. Dabei entstand aus dem Winzerschen Diamid die *cis*-Camphersäure⁴⁾, vom Schmp. 187° und aus unserem Amid *cis-trans*-Camphersäure, Schmp. 170—172°. Andererseits haben wir die *cis-trans*-Camphersäure über das Säurechlorid durch Ammoniak wieder in das entsprechende Diamid zurückverwandelt. Dabei entsteht keine Camphernitrilsäure, ein Beweis, daß letztere ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf *cis*-Camphersäurechlorid verdankt. Wie aus dem Phthalylchlorid mit Ammoniak kein Phthalsäurediamid, sondern neben Imid nur *o*-Cyan-benzoesäure entsteht, so ist es auch nicht gelungen, aus *cis*-Camphersäurechlorid das Winzersche *cis*-Camphersäurediamid zu erhalten, sondern nur Camphernitrilsäure neben kleinen Mengen indifferenten Produkte. Da von den beiden möglichen Nitrilsäuren ausschließlich nur eine, die Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* (α -Camphernitrilsäure), aber nicht die Campher-*tert.-sek.-nitrilsäure* (β -Camphernitrilsäure) entsteht, so be-

¹⁾ A. 257, 307 [1890]. ²⁾ Paul Strom, Diplomarbeit, Aachen 1906.

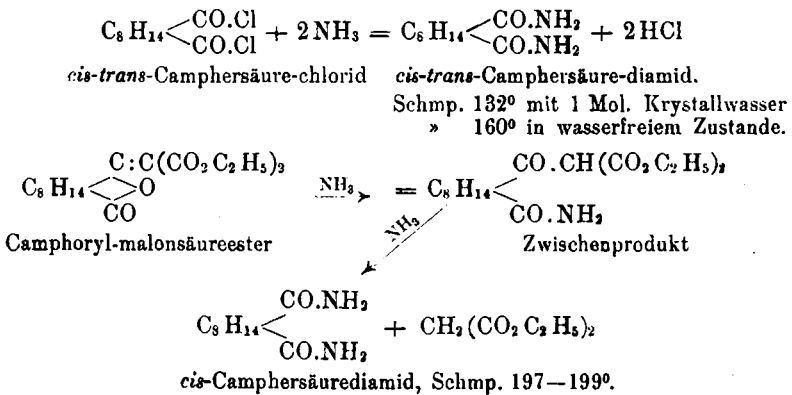
³⁾ Über die Nomenklatur vergleiche J. pr. [2] 84, 788 [1911].

⁴⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. cand. chem. René Hendriksz ausgeführt.

rechttigt dies zu der Schlußfolgerung, daß das *cis*-Camphersäurechlorid unsymmetrisch gebaut ist, und daß die beiden Chloratome in das sekundär gebundene Carbonyl des Camphersäureanhydrids substituierend eingetreten sind. Die Umwandlung dieses Camphorylchlorids in Camphernitrilsäure würde dann über die Zwischenstufe des Isoimids nach folgendem Schema verlaufen¹⁾:

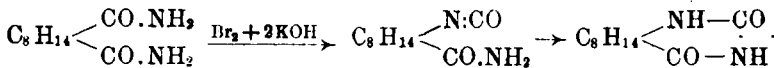


Der Vorgang bei der Bildung der beiden stereoisomeren Diamide wird andererseits durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



Ein weiterer Unterschied zwischen den stereoisomeren Diamiden zeigte sich in ihrem Verhalten gegen Brom und Alkali bei der Hofmannschen Reaktion.

Aus dem Winzerschen Diamid entsteht ein gegen 235° schmelzender Harnstoff nach dem Schema²⁾:



¹⁾ Vergl. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, C. 1896, I, 155.

²⁾ Errera, G. 24, II, 349 [1894]. Diese Reaktion zeigt, daß die Winzersche Annahme einer unsymmetrischen Konstitution für das Diamid nicht aufrecht erhalten werden kann.

Aus unserem Diamid erhielten wir bei der gleichen Behandlung nicht die Errerasche Verbindung, sondern einen bromhaltigen, leicht zersetzlichen Körper, welcher, aus Essigester und niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisiert, bei 158—159° schmolz.

Bei der trocknen Destillation und merkwürdigerweise auch beim Kochen mit alkoholischem Kali gehen beide stereoisomere Camphersäure-diamide in Camphersäure-imid vom Schmp. 247—248° über.

Einwirkung von Ammoniak auf Camphersäure-chlorid.

a) Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (α -Camphernitrilsäure). Wir ließen je 100 g Camphersäurechlorid, Sdp. 140—141°, 15 mm, welches aus *d*-Camphersäure durch Phosphorpentachlorid dargestellt war, unter Umrühren mit der Turbine und Eiswasserkühlung in 300 ccm wäßrige, bei 0° gesättigte Ammoniaklösung eintropfen. Das überschüssige Ammoniak wurde in der Kälte durch Vakuum mit eingetauchter Capillare über Nacht größtenteils entfernt. Dabei schied sich in der Regel bereits ein Teil des *cis-trans*-Diamids in glänzenden Krystallen ab, welche abfiltriert wurden.

Um die daneben gebildete Nitrilsäure auszufällen, wurde dem Filtrat unter Umrühren mit der Turbine und Kühlung mit Eiswasser so lange verdünnte Salzsäure tropfenweise zugeführt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Zwecks Isolierung der Nitrilsäure wurde dreimal ausgeäthert und die mit frisch geglühtem Natriumsulfat entwässerte ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von kohlenausem Natrium digeriert und der geringe hierbei ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert. Die reine Nitrilsäure ließ sich dann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen; sie wurde abgenutscht, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, welcher scharf bei 152° lag, und das sonstige Verhalten zeigten, daß hier die Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (α -Camphernitrilsäure) entstanden war. Auch aus Wasser ließ die Säure sich gut umkrystallisieren, der Schmelzpunkt blieb der gleiche:

0.2196 g Sbst.:¹⁾ 0.5356 g CO₂, 0.1654 g H₂O. — 0.2196 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₅O₂N. Gef. C (66.80) + 0.21, H (8.28) + 0.08, N (7.73) — 0.05.

b) *cis-trans*-Camphersäure-diamid. Die nach Entfernung der Nitrilsäure sauer reagierende wäßrige Lösung wurde mit kohlenausem Kalium neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

¹⁾ Über die abgekürzte Schreibweise der Elementaranalysen vergl. J. pr. [2] 83, 397 [1911]. Die berechneten Werte sind in Klammern gesetzt, aus den Summen resp. den Differenzen ergeben sich die gefundenen Zahlen.

Der ganz trockne Rückstand ließ sich im Mörser fein pulvern und wurde dann im Soxhletschen Apparat mit Aceton extrahiert. Das Diamid geht in die Acetonlösung und läßt sich daraus umkrystallisieren. Aus wenig Wasser erhält man es bei längerem Stehen in großen, stark glänzenden Krystallen, mit einem Molekül Krystallwasser; da das vollständige Trocknen der anorganischen Salzmasse welche das Diamid einschließt, längere Zeit beansprucht, so haben wir den Prozeß dadurch abgekürzt, daß wir die Masse in halbtrocknem Zustand im Mörser wiederholt mit Alkohol verrieben und die alkoholische Lösung abfiltrierten. Die anorganischen Salze bleiben dabei größtenteils ungelöst, das Filtrat, welches das Diamid und noch einen Teil der anorganischen Salze enthält, wird auf dem Wasserbade vom Alkohol und dem letzten Rest des Wassers befreit und dann am Soxhlet wie angegeben mit Aceton extrahiert. Aus 100 g Camphersäurechlorid wurden erhalten 45 g Nitrilsäure und 35 g Diamid.

Das wasserhaltige Diamid schmilzt unter Wasserabspaltung bei 132°, während das bei 100° getrocknete Diamid den Schmp. 160° zeigt.

Das aus wenig Wasser umkrystallisierte, lufttrockne Diamid wurde zur Wasserbestimmung in der Anschütz-Kekulé'schen Ente¹⁾ auf 100° erwärmt.

0.7106 g Sbst.: 0.0590 g H₂O. — 1.0022 g Sbst.: 0.0801 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂N₂ + H₂O. Gef. H₂O (8.33) — 0.03, — 0.34.

Das wasserfreie, bei 160° schmelzende Diamid ergab:

0.1970 g Sbst.: 0.4369 g CO₂, 0.1649 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 26.1 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₀H₁₈O₂N₂. Gef. C (60.60) — 0.12, H (9.09) + 0.21, N (14.14) + 0.04.

c) *cis-trans*-Camphersäure aus dem *cis-trans*-Camphersäure-diamid. 1 g Diamid vom Schmp. 132° wurde in 5 ccm roter rauchender Salpetersäure gelöst und eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser zufließen gelassen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach deren Beendigung schieden sich 0.8 g *cis-trans*-Camphersäure in breiten, blättrigen Krystallen ab, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 170—171° hatten. Beim 24-stündigen Stehen der trocknen Säure mit Acetylchlorid zeigte sich keine Salzsäureentwicklung, auch keine Abscheidung von Camphersäureanhydrid. Die Lösung, auf Eis gegossen und mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, schied auf Zusatz von Salzsäure wieder die charakteristisch-blättrigen Krystalle der *cis-trans*-Camphersäure ab, welche bei längerem Stehen in quadratische Oktaeder übergangen²⁾.

¹⁾ A. 228, 303 [1885].

²⁾ Vergl. C. Friedel, C. 1889, II, 82.

Damit ist bewiesen, daß das neue Camphersäure-diamid die *cis-trans*-Verbindung darstellt.

3. Einwirkung von Ammoniak auf *cis-trans*-Camphersäure-dichlorid.

Um weiter festzustellen, ob *cis-trans*-Camphersäure-diamid ausschließlich gebildet wird, wenn man *cis-trans*-Camphersäure-dichlorid mit Ammoniak behandelt, oder ob dabei auch Camphernitrilsäure entsteht, wurde die oben beschriebene Reaktion auch mit *cis-trans*-Camphersäurechlorid, welches frei von der *cis*-Verbindung war, ausgeführt.

Die *cis-trans*-Camphersäure haben wir aus gewöhnlichem Camphersäurechlorid nach dem einfachen Verfahren von J. E. Marsh¹⁾ gewonnen und daraus *cis-trans*-Camphersäurechlorid nach den Angaben von Aschan²⁾ in folgender Weise dargestellt.

In einem Kolben mit Kühler wurden 50 ccm niedrigsiedendes Ligroin, 21 g Phosphorpentachlorid und 10 g fein pulverisierte *cis-trans*-Camphersäure mit einander vermischt. Nach einiger Zeit tritt lebhafte Reaktion ein, die man gehen läßt, bis jede Gasentwicklung aufhört. Zur Zerstörung von phosphorhaltigen Verbindungen wird das Gemisch einige Zeit mit kleinen Eisstücken in einem Zylinder heftig durchgeschüttelt und die Ligroinschicht, welche das *cis-trans*-Chlorid enthält, abgehoben.

Diese Ligroinlösung läßt man in 100 ccm bei 0° gesättigten wäßrigen Ammoniaks unter Eiskühlung und Umrühren mit der Turbine langsam einfließen. Das Ligroin wird abgehoben, die wäßrige Lösung von den ausgeschiedenen Phosphorverbindungen abfiltriert und auf dem Wasserbade das Ligroin vollständig verjagt. Wird ein Teil der wäßrigen Lösung mit Salzsäure angesäuert, so bleibt sie klar, ein Beweis, daß sich keine Nitrilsäure gebildet hat.

Der Rest der wäßrigen, stark ammoniakalischen Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand nach dem Pulverisieren im Exsiccator getrocknet.

Die trockne Masse wurde mit Aceton im Soxhletschen Apparat extrahiert und der nach Verdunsten des Acetons bleibende Rückstand aus Wasser kristallisiert. Die daraus gewonnenen glänzenden Kristalle des Diamids zeigten den Schmp. 131—132°.

Somit ist ein weiterer Beweis erbracht, daß das aus Camphersäurechlorid mit Ammoniak entstehende neue Diamid aus *cis-trans*-Camphersäure-diamid besteht.

¹⁾ C 1890, I, 219. J. E. Marsh war der erste, der die *l*-Isocamphersäure nach einem glatten Verfahren rein dargestellt und als *cis trans*-Säure erkannt hat; vgl. Soc. 77, 388 [1900].

²⁾ Akta societatis scientiarum Fennicae 21, 163.

II. Über die Einwirkung von Ammoniak
auf Chlor-camphersäure-chlorid. Bildung von Chlor-
campher-*sek.*-*tert.*-nitrilsäure und Camphano-nitril.

(Mitbearbeitet von Aug. Aman.)

Die Umsetzung von Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak haben wir in derselben Weise ausgeführt, wie sie in vorstehender Mitteilung für Camphersäurechlorid beschrieben wurde. Wir erhielten ausschließlich Chlor-camphernitrilsäure. Ein Chlor-camphersäurediamid ließ sich bisher daneben nicht isolieren.

Offenbar ist Chlor-camphersäurechlorid in Bezug auf die Stellung der beiden Säurechlorid-Reste ganz oder zum größten Teil eine *cis*-Verbindung; dafür spricht auch der Umstand, daß beim Behandeln von Chlor-camphersäurechlorid mit heißem Wasser fast ausschließlich Chlor-camphersäureanhydrid entsteht (über 90%)¹⁾.

1. Darstellung von Chlor-camphersäurechlorid.

Marsh²⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Camphersäure, falls die Reaktionstemperatur über 100° steigt, neben Camphersäurechlorid stets Chlor-camphersäurechlorid entsteht. Später hat er mit Gardner³⁾ darauf eine sehr brauchbare Methode zur Darstellung von Chlor-camphersäurechlorid begründet, indem er Camphersäure mit Phosphor-pentachlorid am Rückflußkühler 17 Stunden lang kochte.

Wir fanden es zweckmäßig, bei der Marsh'schen Methode vom Camphersäureanhydrid auszugehen. Das Anhydrid wurde durch trockne Destillation von Camphersäure im Kolben mit angeschmolzener Vorlage erhalten.

248 g des ersteren mischten wir in fein gepulvertem Zustand mit 600 g Phosphor-pentachlorid in einem Destillierkolben mit angeschlossener Vorlage möglichst gut durch. Nachdem die Mischung bis zur Verflüssigung auf 100—110° erhitzt worden war, wurde die Badtemperatur allmählich auf 140° gesteigert, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Reaktion nie zu stür-

¹⁾ Marsh und Gardner (Soc. 69, 81 [1896]); vergl. dazu Aschan, Acta societatis scient. Fennicae 21, 214 [1895].

²⁾ C. 1890, I, 219.

³⁾ Soc. 69, 81 [1896]. Um reines Camphersäurechlorid zu erhalten, welches frei von Chlor-camphersäurechlorid ist, arbeitet man am besten nach der Methode von Haller, Bl. 65, 984 [1896], indem man die Reaktion in einem niedrigsiedenden indifferenten Verdünnungsmittel verlaufen läßt.

misch wird, sonst sublimiert mit dem abdestillierenden Gemisch von Phosphorox- und Phosphortrichlorid auch Pentachlorid über. Nach 16—20-stündigem Erhitzen ist die Reaktion zu Ende. Der Rest von Oxy-, Tri- und Pentachlorid wird durch Vakuumdestillation entfernt. Das zurückbleibende Chlor-camphersäurechlorid ging dann bei einem Druck von 12 mm bei 148—149° fast ganz über¹⁾. Es waren 352 g = 95% der Theorie. Der Erstarrungspunkt des Chlorcamphersäurechlorids wurde durch Krystallisierenlassen dieser 352 g aus geschmolzenem Zustand mit eingetauchtem Thermometer bestimmt und zu 26° gefunden.

0.2249 g Sbst.: 0.3521 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2Cl_2$. Gef. Cl (39.22) — 0.51.

2. Umsetzung von Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak zu Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure.

26 g Chlor-camphersäurechlorid wurden langsam unter Rühren in die fünffache theoretische Menge einer mit Eis gekühlten 11.6-proz. Ammoniaklösung einfließen gelassen. Die Lösung wurde unter Eiskühlung angesäuert, die ausgeschiedene Chlor-camphernitrilsäure auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und dann 24 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge betrug 16.9 g = 82% der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Säure in flachen Säulen bis zu 1 cm Länge erhalten. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 250°; er läßt sich nicht scharf bestimmen, da Zersetzung eintritt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, weniger in Benzol, fast unlöslich in niedrigsiedendem Ligroin.

0.3072, 0.3123 g Sbst.: 0.2076, 0.2105 g AgCl. — 0.2498, 0.3514 g Sbst.: 0.1504, 0.2082 g H_2O , 0.5111, 0.7177 g CO_2 . — 0.3161 g Sbst.: 18.8 ccm N (743 mm, 18°).

$C_{10}H_{14}O_2NCl$. Gef. Cl (16.47) + 0.24, + 0.19, H (6.50) + 0.19, + 0.08, C (55.69) + 0.11, ± 0.00, N (6.50) + 0.23.

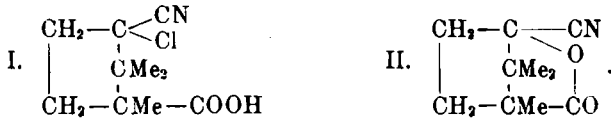
Da die Chlor-camphernitrilsäure sehr schwer verbrennt, so muß bei sehr hohem Erhitzen lange Sauerstoff übergeleitet werden.

Beim Ausäthern der Mutterlauge von der auskrystallisierten Chlor-camphernitrilsäure wurde noch etwas von dieser erhalten und außerdem eine kleine Menge einer neutralen, in kohlen-saurem Alkali unlöslichen Substanz, welche beim Kochen mit Alkali Blausäure abspaltete, somit das Verhalten des Camphano-nitrils zeigte.

¹⁾ Camphersäurechlorid siedet unter denselben Verhältnissen 10° tiefer.

3. Umwandlung von Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* in Camphano-nitril.

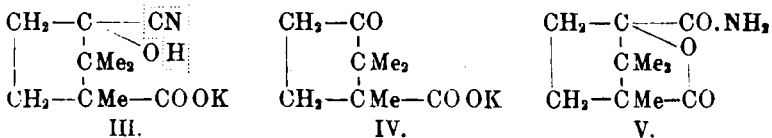
Läßt man eine Natriumcarbonat-Lösung von Chlorcamphernitrilsäure (I) längere Zeit stehen, so scheidet sich Camphanonitril (II) ab.



Durch schwaches Erwärmen wird die Reaktion beschleunigt. Das Camphano-nitril ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Wasser, weniger löslich in Ligroin vom Sdp. 40—50°. Aus letzterem umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 139.5—141° (korr.).

Lapworth und Lenton¹⁾, welche das Camphano-nitril aus Camphansäureamid durch Wasserentziehung erhielten, geben als Schmp. 135° an.

Durch Alkalilauge wird das Camphano-nitril (II) zunächst zum Salz der Oxy-camphernitrilsäure (III) aufgespalten. Diese geht bei längerer Einwirkung des Alkalis einestells unter Blausäure-Abspaltung in Camphononsäure (IV) über²⁾, andererseits wird sie zu Oxy-campheraminsäure verseift, welche beim Ansäuern Camphansäureamid (V) bildet.



2 g des aus Chlor-camphernitrilsäure erhaltenen Camphano-nitrils wurden mit 6.5 g Kalilauge in 20-prozentiger Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern ließ sich durch Äther die Camphononsäure extrahieren; das Camphansäureamid blieb größtenteils ungelöst und wurde beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in schönen derben Krystallen vom Schmp. 208° erhalten.

In der wäßrigen Lösung ließen sich durch Berlinerblau-Reaktion große Mengen von Blausäure nachweisen, entstanden durch den Übergang von Camphano-nitril in Camphononsäure.

¹⁾ Soc. 79, 1284 [1901].

²⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 789 [1911].

An dieser Blausäurereaktion läßt sich unschwer erkennen, ob ein Camphersäurechlorid, welches aus Camphersäure mit Phosphor-pentachlorid dargestellt wurde, Chlor-camphersäurechlorid enthält oder nicht. Läßt man das Chlorid in Ammoniak einfließen, säuert an und kocht den entstandenen Niederschlag mit Alkalilauge, so gibt die Bildung von Berlinerblau darüber Auskunft.

III. Über Campho-dinitril (Camphersäure-nitril).

(Mitbearbeitet von M. de Souza.)

Ogleich die altbekannte Camphersäure zu den am besten und meist untersuchten zweibasischen Säuren gehört, so ist es doch bisher nicht gelungen, das Dinitril dieser Säure darzustellen.

Ballo¹⁾ hat zwar zahlreiche dahin zielende Versuche angestellt, er gibt auch an, daß er durch Destillation von campheraminsäurem Ammonium über wasserfreie Phosphorsäure eine nitrilartige Verbindung erhalten habe. Bei der Analyse ergaben sich aber Zahlen, die um mehrere Prozente von der Theorie abwichen, auch hatte er die zu seiner Untersuchung dienende Substanz nach dem Umkrystallisieren nur noch in einer Menge von 0.2 g unter Händen.

Wir haben nun gefunden, daß sich das Campho-dinitril aus der Camphernitrilsäure über das Amid durch glatt verlaufende Umsetzungen leicht mit sehr guter Ausbeute darstellen läßt.

1. Darstellung von Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäureamid.

Auf 10 g Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (Schmp. 152°), welche durch Umsetzung von Camphersäurechlorid mit Ammoniak erhalten worden waren, ließen wir im Schoße von 50 ccm niedrigsiedendem Ligroin 11.4 g Phosphor-pentachlorid einwirken. Schon nach einigen Sekunden trat lebhafte Reaktion ein, die in 4—5 Stdn. beendet war. Das Ligroin wurde bei gewöhnlichem Druck und darauf das Phosphor-oxychlorid im Vakuum abdestilliert; es blieb ein fester Rückstand, den wir wieder in wenig Ligroin lösten und unter Umrühren mit der Turbine und guter Eiskühlung tropfenweise zu 100 ccm einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung zufließen ließen. Nach einigen Stunden wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung bildet schöne, lange Nadeln vom Schmp. 130°.

0.2279 g Sbst.: 30.8 ccm N (17.5°, 738.5 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$. Gef. N (15.55) — 0.41.

¹⁾ A. 197, 334 [1879].

Nach Angabe von Tiemann¹⁾ hat Kerschbaum dieselbe Verbindung schon dargestellt, auf welche Weise, ist nicht angegeben. Der von Kerschbaum beobachtete Schmp. 130—131° stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

2. Darstellung von Campho-dinitril.

Zu 6 g Nitrilsäureamid setzt man 7 g Phosphorpentachlorid hinzu. Nach einigen Minuten tritt schon in der Kälte Reaktion ein, welche dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet. Dieses wird abgenutscht und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 160°²⁾.

Die Eis-Mutterlauge wurde ausgeäthert und der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Dinitrils lag ebenfalls bei 160°. Beide Krystallproben erstarrten nach dem Schmelzen bei 159—158°.

0.1164 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 732 mm). — 0.2021, 0.1515 g Sbst.: 0.1549, 0.1180 g H₂O, 0.5508, 0.4118 g CO₂



Gef. N (17.28) — 0.20, H (8.64) — 0.18, + 0.01, C (74.07) + 0.25, + 0.06.

Das Campho-dinitril ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine weitere Untersuchung behalten wir uns vor.

182. Zofja Zaleska-Mazurkiewicz und A. Bistrzycki: Synthese des 9.9-Diphenyl-1.4-naphthochino-methans (*p*-Naphtho-fuchsons) und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Nachdem es gelungen war, Benzilsäure mit Phenol zu *p*-Oxy-triphenylessigsäure zu paaren³⁾, diese durch Abspaltung von Kohlenoxyd in *p*-Oxy-triphenylcarbinol überzuführen⁴⁾ und letzteres auf verschiedenen Wegen in Diphenylchino-methan. (*p*-Fuchson) zu

¹⁾ B. 33, 2964 [1900].

²⁾ Das von Ballo erhaltene Nitril war in Wasser unlöslich und zeigte keinen Schmelzpunkt, da es vorher sublimierte.

³⁾ Bistrzycki und Nowakowski, B. 34, 3063 [1901].

⁴⁾ Bistrzycki und Herbst, B. 34, 3073 [1901]; 36, 3571 [1903].