

des *l*-glycidsaures Kalium von geringer Drehung $[\alpha]_D^{180} = -0.41^\circ (\text{H}_2\text{O})$, dargestellt aus *d*-Brom-milchsäure: $[\alpha]_D^{180} (\text{Alkohol}) = +0.27^\circ$. Die wieder gewonnene Brom-milchsäure hatte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +0.19^\circ$ in Alkohol.

2.4197 g zu 4.7783 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 1.1333. α (1-dm-Rohr) $= +0.11^\circ$. — 0.2135 g mit alkohol. KOH verseift. Zugesezt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Verbraucht 7.50 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan.

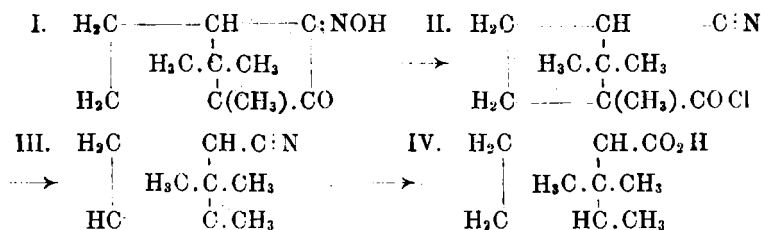
Ber. Br 47.34. Gef. Br. 46.84.

17. W. Borsche und W. Sander: Über die Umwandlung von Isonitroso-campher in Cyan-lauronsäurechlorid und Camphoceensäurenitril.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Januar 1915.)

Obleich Isonitroso-campher (I.) bereits vor längerer Zeit von Oddo und Leonardi durch »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art über das Säurechlorid (II.) hinweg in verschiedene Abkömmlinge der Cyan-lauronsäure (α -Camphernitrilsäure) verwandelt worden ist¹⁾, war dieses Chlorid selbst doch bisher noch nicht in reiner Form bekannt. Wir haben es deshalb darzustellen versucht, indem wir nach dem vor kurzem von uns beschriebenen Verfahren²⁾ Isonitroso-campher mit Phosphorpentachlorid destillierten, fanden aber, daß auch auf diese Weise kein vollkommen reines Präparat erhalten wird. Ein Teil davon wird nämlich sogleich weiter verändert. Er verliert CO und HCl und gibt Camphoceensäurenitril (III.), das wir an der Hand der darüber vorliegenden Literaturangaben und durch Überführung in die ebenfalls schon bekannte Camphoceensäure (Lauronsäure) (IV.) leicht identifizieren konnten:



¹⁾ G. 26, 405; B. 29, R. 651 [1896].

²⁾ B. 47, 2815 [1914].

Die Hauptmenge des Camphoceansäurenitrils läßt sich aus dem Rohdestillat leicht herausfraktionieren, der Rest aber haftet trotz seines etwa 60° niedrigeren Kochpunktes dem unzersetzten Cyan-lauronsäurechlorid so hartnäckig an, daß er auf chemischem Wege daraus entfernt werden muß. Wir haben dazu die fragliche Fraktion bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung verseift und die Säure dann durch Thionylchlorid in reines Cyan-lauronsäurechlorid zurückverwandelt.

Experimentelles.

Isonitroso-campher und Phosphorpentachlorid.

In einem geräumigen Fraktionierkolben mit angeschmolzener Vorlage lösten wir 16.7 g Isonitroso-campher in 80—90 ccm trockenem Äther und fügten dazu allmählich 21 g Phosphorpentachlorid, indem wir die alsbald einsetzende lebhaftere Reaktion durch Wasserkühlung regulierten. Nach ihrem Ablauf unterwarfen wir den Kolbeninhalt der Destillation — solange noch Äther überging, bei gewöhnlichem, später bei vermindertem Druck. Dabei blieb im Kolben kaum ein Rückstand; das Destillat bildete eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit teilweise erstarrte. Durch wiederholtes Fraktionieren ließ es sich in zwei Partien zerlegen, deren Mengenverhältnis jedoch bei den einzelnen Versuchen ohne klar ersichtlichen Grund starken Schwankungen unterworfen war: eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp._{15 mm} 80—90°, die sich bei näherer Untersuchung als Camphoceansäurenitril erwies, und eine campherartige, feste Masse vom Sdp._{15 mm} 150—160°, das rohe Cyan-lauronsäurechlorid.

Cyan-lauronsäure-anilid, C₁₆H₂₀ON₂.

Bei der analytischen Untersuchung der höher siedenden Fraktion, in der wir Cyan-lauronsäurechlorid vermuteten, erhielten wir auch nach öfterer Rektifikation nur wenig befriedigende Resultate. Wir brachten daher zunächst, um uns über ihre Natur zu orientieren, 4 g davon in trockenem Benzol mit der gleichen Menge Anilin zusammen. Aus dem Gemisch schied sich allmählich ein weißer Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 198° herauskam. Es war das erwartete, von Haller und Minguin¹⁾ bereits auf anderem Wege gewonnene Cyan-lauronsäureanilid:

0.3630 g Sbst.: 0.9948 g CO₂, 0.2590 g H₂O.

C₁₆H₂₀ON₂. Ber. C 74.94, H 7.88.

Gef. » 74.74, » 7.99.

¹⁾ C. 1896, II, 589.

Cyan-lauronsäurechlorid, $C_{10}H_{14}ONCl$ (II).

Bei der Darstellung des reinen Chlorids gingen wir von reiner Cyan-lauronsäure aus. Diese verschafften wir uns, indem wir unser Rohchlorid bei Zimmertemperatur durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung verseiften¹⁾. Sie schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 150—151°.

0.2320 g Subst.: 0.5620 g CO_2 , 0.1734 g H_2O .

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 66.23, H 8.39.

Gef. » 66.17, » 8.38.

9 g dieser Säure kochten wir in trockenem Benzol gelöst mit 7 g Thionylchlorid am Rückflußkühler, solange noch Salzsäurenebel entwichen. Dann wurde das Benzol abgetrieben und der Rückstand bei 15 mm destilliert. Er ging von 153—155° als vollkommen farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage sofort zu einer durchscheinenden festen Masse vom Schmp. 99° erstarrte.

0.1410 g Subst.: 0.3122 g CO_2 , 0.0930 g H_2O .

$C_{10}H_{14}ONCl$. Ber. C 60.21, H 7.08.

Gef. » 60.39, » 7.39.

Camphocensäurenitril, $C_9H_{13}N$ (III).

Das Rohprodukt (die Ausbeute davon stieg bei einigen Versuchen bis auf 40% der Theorie!) enthält auch nach wiederholter Destillation noch geringe Mengen von Phosphoroxchlorid und Salzsäure, die sich aber durch kaltes Wasser leicht auswaschen lassen. Es sott nach dem Trocknen unter 15 mm Druck bei 90°²⁾.

0.1517 g Subst.: 0.4444 g CO_2 , 0.1316 g H_2O . — 0.2016 g Subst.: 18.4 ccm N (18°, 735 mm).

$C_9H_{13}N$. Ber. C 80.00, H 9.63, N 10.37.

Gef. » 79.89, » 9.73, » 10.20.

¹⁾ Dabei schied sich etwas Cyan-lauronsäureanhydrid aus. Es ist auf ähnliche Weise bereits von Oddo und Leonardi l. c. erhalten und auch von Haller und Minguin l. c. beschrieben worden. Wir fanden nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzpunkt etwas höher wie obige Autoren, bei 178°.

0.1664 g Subst.: 12.0 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{20}H_{28}O_3N_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.29.

²⁾ Nach Jagelki (B. 32, 1505 [1899]): Sdp. 15 mm 95—100°; nach Semmler (B. 42, 249 [1909]) Sdp. 12 mm 85—90°.

Camphoceansäurenitril, $C_9H_{15}N$.

5 g des ungesättigten Nitrils wurden mit 0.05 g Palladium-Kolloid in 50 ccm Wasser suspendiert, mit Wasserstoff gesättigt und dann mit Wasserdampf übergeben. Dabei verdichtete sich das Reduktionsprodukt in Kühlrohr und Vorlage als weiße, undeutlich krystallinische Masse vom Schmp. 28—30°. Es ähnelt in seinem Geruch dem Camphoceansäurenitril und ist wie dieses außerordentlich flüchtig.

0.1804 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.1786 g H_2O .

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.72, H 11.08.
Gef. » 78.61, » 11.10.

Um es zur

Camphoceansäure, $C_9H_{16}O_2$ (IV.),

zu verseifen, erhitzen wir 2 g mit 10 ccm 5*n*-Salzsäure fünf Stunden auf 180°, nahmen die Rohsäure mit Äther auf, entzogen sie diesem durch Sodalösung und reinigten sie nach dem Wiederausfällen durch Destillation. Wir erhielten sie so wie Semmler¹⁾ als farbloses Öl, Sdp. 15 mm 136—138°.

0.1680 g Sbst.: 0.4244 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

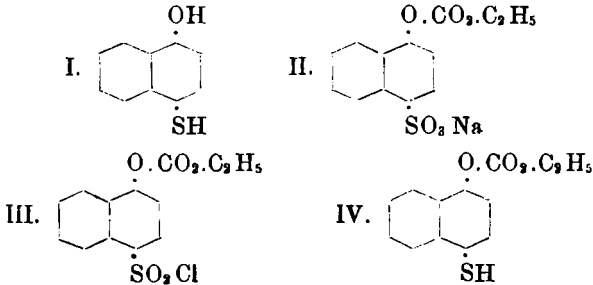
$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.14, H 10.38.
Gef. » 68.90, » 10.41.

18. Th. Zincke und J. Ruppertsberg: Über 1-Naphthol-4-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1915.)

Das 1.4-Naphthol-mercaptan (I.), über welches noch keine Versuche vorliegen, läßt sich aus der α -Naphthol-sulfonsäure mit Hilfe der Carbäthoxyverbindung (II.) leicht darstellen; man führt diese mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid (III.) über, reduziert zum Carbäthoxy-mercaptan (IV.) und verseift:



¹⁾ B. 39, 2581 [1906].