

1 Mol. Pottasche gesetzt, was ein Salz von der Formel $\text{KHA}n, \text{H}_2\text{A}n$ entspricht oder besser 1 Atom K auf 2 Mol. Säure. Aus der Lösung wurde aber das eben beschriebene Salz $\text{K}_2\text{A}n, 2 \text{H}_2\text{A}n$ noch besser krystallisiert erhalten.

Übersaures Rubidiumsals $\text{Rb}_2\text{A}n, 2 \text{H}_2\text{A}n$: Schmp. $> 160^\circ$ unscharf.

10.67 mg Sbst.: 2.045 ccm 0.02493-n. Barytwasser. — 28.60 mg Sbst.: 8.86 mg Rb_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Rb}_2, 2 \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. Äq.-Gew. 210.4, Rb 20.32. Gef. Äq.-Gew. 209.3, Rb 19.81.

Übersaures Cäsiumsals, $2 \text{Cs}_2\text{A}n, 5 \text{H}_2\text{A}n$: Schmp. etwa 130° .

20.58 mg Sbst.: 3.878 ccm 0.02493-n. Barytwasser. — 9.920 mg Sbst.: 3.453 mg Cs_2SO_4 .

$2 \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Cs}_2, 5 \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. Äq.-Gew. 209.7, Cs 25.37. Gef. Äq.-Gew. 212.3, Cs 25.56
Neutrales Bariumsals.

6.490 mg Sbst.: 4.090 mg BaSO_4 — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ba} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 37.27. Gef. Ba 37.08

Die für eine Löslichkeitsbestimmung verwendete Salzmasse gab nach dem Trocknen bei 100° die theoretische Zahl — Ba 37.28.

Neutrales Magnesiumsals.

34.50 mg Sbst. verloren bei 135° 7.40 mg. — 20.62 mg Sbst. (wasserfrei): 3.40 mg MgO .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Mg} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 22.6. Gef. H_2O 21.4.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4\text{Mg}$. Ber. Mg 9.86. Gef. Mg 9.94.

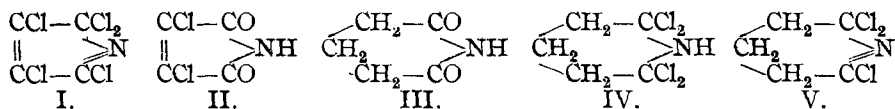
10. J. Bredt und Assen Iwanoff: Über die Bildung von Campher- und Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* aus Camphersäure-imid mittels Phosphorpentachlorids.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 8. November 1924.)

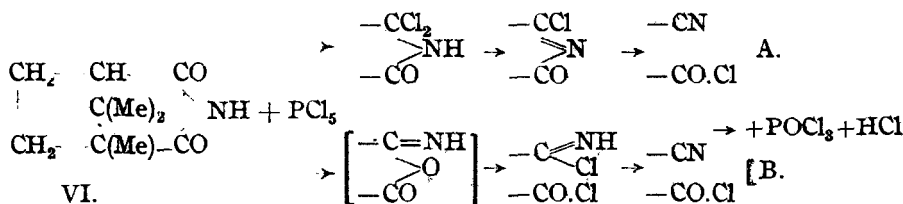
Das Verhalten von Imiden zweibasischer Säuren gegen Phosphorpentachlorid ist von verschiedenen Seiten bereits untersucht worden¹⁾. Die Einwirkung verläuft meist nach zwei Richtungen: Es kann in dem Rest — CO.NH.CO — der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Chlor ersetzt werden, außerdem kann in dem übrigen Rest noch Substitution von Wasserstoff durch Chlor erfolgen. Findet die erstere Umsetzung statt, so entstehen sehr reaktionsfähige Chloride, tritt zugleich auch die zweite Reaktion ein, so bleiben beim Zersetzen mit Wasser chlor-haltige Verbindungen zurück, in denen das Chlor sehr fest gebunden ist.

Beispielsweise entsteht nach Anschütz aus Succinimid und Phosphorpentachlorid Pentachlor-pyrrol (I), welches beim Zersetzen mit Wasser Dichlor-maleinimid (II) gibt. Dasselbe Pentachlor-pyrrol entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-maleinimid.



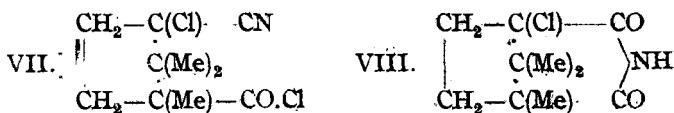
¹⁾ Bernthsen, B. **13**, 1047 [1880]; Bernheimer, G. **12**, 283 [1882]; Ciamician und Silber, B. **17**, 554 [1884]; Wallach, B. **13**, 520 [1880]; A. **214**, 242 [1882]; Kauder, J. pr. [2] **31**, 1—36 [1886]; B. **18**, Ref. 184 [1885]; Anschütz, B. **21**, 957 [1888], **24**, Ref. 446 [1891], **28**, 57 [1895]; A. **295**, 27 [1895]; Jesurun, B. **26**, 2293 [1893], **29**, 2295 [1896]; Mannessier, G. **44**, I 698 [1914]; C. **1914**, II 1152.

Anders liegen die Verhältnisse beim Glutarsäure-imid (III). Hier gelingt es, den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, ohne daß Wasserstoff-Substitution eintritt. Bernheimer erhielt aus Glutarsäure-imid und Phosphorpentachlorid eine Verbindung V, die wahrscheinlich aus einem zunächst entstehenden Tetrachlorimid (IV) unter Abspaltung von Salzsäure hervorgeht. Da das Glutarsäure-imid zum Camphersäure-imid (VI) in naher Beziehung steht, so war anzunehmen, daß bei letzterem die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in analoger Weise erfolgen würde. Dies ist aber nicht der Fall; statt dessen wird der Ring aufgespalten, wobei Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* entsteht, welches identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure*. Zieht man hierbei Ausgangs- und Endprodukt in Betracht, so können wir dem Verlauf der Reaktion zwei verschiedene Deutungen geben, je nach Annahme der ersten oder der zweiten Reihe nachstehender Zwischenstufen:



Im Falle A würde das aus dem Camphersäure-imid durch PCl_5 entstandene Dichlorid ein Mol. Salzsäure abspalten und dabei die Umlagerung in Nitrilsäurechlorid stattfinden. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme B, daß Camphersäure-imid unter dem Einfluß von PCl_5 zu *sek.-imino-chlorid-tert.-carbonsäurechlorid* aufgespalten wird und dann unter Salzsäure-Abspaltung in Nitrilsäure-chlorid übergeht. Ob hierbei in erster Linie Camphersäure-isoimid auftritt, muß dahingestellt bleiben.

Läßt man auf Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* nochmals PCl_5 bei höherer Temperatur (125°) einwirken, so entsteht Chlor-campher-nitrilsäure-chlorid (VII). Dasselbe Produkt entsteht, wenn man Camphersäure-



imid mit einem Überschuß von PCl_5 im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum läßt sich Campher-nitrilsäure-chlorid (Sdp.₁₃ 148°) von Chlor-campher-nitrilsäure-chlorid (Sdp.₁₄ $151-152^\circ$) wegen der nahe zusammenliegenden Siedepunkte nicht oder nur unvollkommen trennen. Zur Darstellung des reinen Chlor-campher-nitrilsäure-chlorids geht man daher zweckmäßig von Campher-nitrilsäure-chlorid aus und läßt darauf einen Überschuß von Phosphorpentachlorid bei 125° einwirken. Die hier stattfindende Reaktion entspricht vollkommen derjenigen, die bei der Umwandlung des Camphersäure-chlorids in Chlor-camphersäure-chlorid²⁾ erfolgt.

Behandelt man Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* (VII) mit konz. warmer Salzsäure, so wird die zunächst gebildete freie Säure in Chlor-

²⁾ Marsh, B. 23, Ref. 229 [1890]; Marsh und Gardner, Soc. 69, 81 [1896]; Bredt und Amann, B. 45, 1425 [1912].

camphersäure-imid (VIII) umgewandelt. Wir haben somit ein klares Bild gewonnen von dem anomalen, nicht vorherzusehenden Verlauf der beschriebenen Reaktion. An Hand dieser Erkenntnis fiel es nicht schwer, die Zweifel an der Richtigkeit bzw. Genauigkeit der früheren Angaben über das Verhalten von Camphersäure-imid gegen Phosphorpentachlorid aufzuklären.

Nach Wornast³⁾ soll dabei „Tetrachlor-camphidin“ entstehen. Dieses soll beim Erwärmen Salzsäure abspalten und in „Dichlor-campholin“ übergehen. Daneben entsteht in geringer Menge auch Chlor-camphersäure-imid. Für das Wornastsche „Tetrachlor-camphidin“ konnten wir feststellen, daß es ein Gemenge von Phosphorpentachlorid und Camphersäure-imid darstellt; sein „Dichlor-campholin“ ist ein durch Phosphorpentachlorid verunreinigtes Campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure-chlorid. Die Entstehung der Campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure daraus ist im Gegensatz zu der entwickelten Wornastschen Erklärung nunmehr sehr einfach zu deuten.

Mannessier⁴⁾ erhielt beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit Camphersäure-imid im Bombenrohr auf 120—125° Chlor-camphersäure-imid.

Das erste Reaktionsprodukt nach Mannessier stellt, wie sich aus unseren Versuchen ergeben hat, ein Gemenge von wenig Campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure-chlorid mit viel Chlor-campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure-chlorid dar. Letzteres samt dem Phosphoroxychlorid in Wasser gebracht — wie von Mannessier angegeben —, führt zunächst zur freien Chlor-campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure, die sich unter dem Einfluß der warmen Salzsäure zum Teil in Chlor-camphersäure-imid umlagert⁵⁾. Dieses Imid ist also in seiner Hauptmenge nicht, wie Mannessier annimmt, das primäre, sondern ein sekundäres Reaktionsprodukt.

Die Untersuchung von Wornast hat andererseits ergeben, daß kleine Mengen von Chlor-camphersäure-imid auch unmittelbar bei der Einwirkung von PCl_5 auf Camphersäure-imid gebildet werden, diese lassen sich durch Zusatz von Ligroin abscheiden.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure-imid: Campher-*sek.-tert.-nitri*lsäure-chlorid.

In einen Schwickerath-Kolben wurden 230 g gepulvertes Phosphorpentachlorid gegeben, mit 700 ccm trockenem Ligroin (Sdp. 100—120°) überschichtet und mit 100 g fein gepulvertem Camphersäure-imid⁶⁾ versetzt. Nach 3-stdg. Erhitzen auf 110° im Paraffinbad war vollständige Lösung eingetreten. Es wurde so lange erhitzt, bis keine Salzsäure-Abspaltung mehr zu bemerken war. Nach Abdestillieren des Ligroins, des Phosphoroxychlorids und des überschüssigen Phosphorpentachlorids im Vakuum auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in einem Vakuum-Destillierapparat mit elektrisch heizbarer Abflußvorrichtung nach Bredt und van-der-Maaren-Jansen⁷⁾ sehr sorgfältig fraktioniert: bei 140—147° und 14 mm (Badtemp. 155—160°; innere Heizung 90—94°) gingen etwa 10 g eines wachsartigen, gelb gefärbten Produktes über; bei 147—150° und 13 mm (Badtemp. 160—165°; innere Heizung 90—94°) destillierten 94 g eines farblosen Produktes. Im Kolben blieb ein köhlicher Rückstand. Die zweite Fraktion wurde einer erneuten Destillation unterworfen: bei 146—148° und 13 mm (Badtemp. 160—165°;

³⁾ Wornast, Inaug.-Dissertat., ausgeführt im Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen unter Leitung des einen von uns (Aachener Verlags- und Druckereigesellschaft, 1907). Bredt.

⁴⁾ G. 44, I 698 [1914]; C. 1914, II 1152.

⁵⁾ vergl. Oddo und Leonardi, G. 26, I 405 [1896]; Scheiber und Knothe, B. 45, 1553 [1912].

⁶⁾ Bredt und Wornast, A. 328, 338 [1903]. ⁷⁾ A. 367, 354 [1909].

innere Heizung 90—94°) ging die Hauptmenge, etwa 90 g, als farblose, in der Vorlage erstarrende Masse über, deren Schmelzpunkt bei 92° lag.

0.2090 g, 0.2594 g Sbst.: 0.1572 g, 0.1936 g AgCl.

$C_{10}H_{14}ONCl$. Gef. für Cl (17.79) + 0.82, + 0.66 %.

Der etwas zu hohe Chlor-Gehalt ist auf eine Verunreinigung durch das höher chlorierte Produkt zurückzuführen.

II. Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure*⁸⁾.

20 g Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* wurden mit 250 ccm 10-proz. Natronlauge (oder mit Soda) in der Kälte stehen gelassen, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert, wodurch die Säure in Freiheit gesetzt wird. Da sie in überschüssiger Salzsäure ziemlich löslich ist, so wurde ausgeäthert. Sie bildet eine sirupartige, weiße Masse, welche nach einiger Zeit erstarrt. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 151—152°. Die Ausbeute betrug 15 g = 91% der Theorie. Anstatt mit Natronlauge oder Soda kann man das Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* auch mit Eisessig zersetzen. Wird die Säure mit warmer konz. Salzsäure behandelt, so geht sie in Camphersäure-imid vom Schmp. 245° über.

III. Darstellung von Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* aus Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure*⁹⁾.

5.5 g Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* (Schmp. 151—152°) wurden im Schoße von 30 ccm Octan unter Eiskühlung mit 6 g Phosphorpentachlorid versetzt. Schon nach einigen Sekunden trat lebhafte Reaktion ein, die nach 4 Stdn. beendet war. Octan und Phosphoroxychlorid wurden unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wie unter I beschrieben, in einem elektrisch heizbaren Destillierapparat fraktioniert. Die Hauptmenge von 5.5 g = 91% der Theorie ging bei 158° und 24 mm über. Schmp. 91—92°.

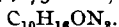
IV. Umsetzungsreaktionen des Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorids*.

A. I. Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-amid*: 5 g Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* aus Camphersäure-imid wurden in absol. Äther gelöst und mit trockenem Ammoniakgas unter Eiskühlung gesättigt. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand aus Wasser krystallisiert: schimmernde Blättchen vom Schmp. 89—90°. Dieselbe Substanz aus Xylol umkrystallisiert, schmolz bei 129—130°. Die bei 89—90° schmelzenden Blättchen wurden 24 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, sie schmolzen dann ebenfalls bei 129—130°. Die niedrig schmelzenden Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Die Ausbeute betrug 4.5 g, war also annähernd quantitativ. Die krystallwasser-haltige Verbindung fällt auch aus konz. wäßrigem Ammoniak aus, wenn man das mit Ligroin verdünnte Chlorid unter Eiskühlung eintropfen läßt; aus 6 g Chlorid wurden 5.5 g Amid erhalten.

⁸⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 14, 232 [1895]; Woringen, A. 227, 6 [1885]; Bredt, J. pr. [2] 87, 552 [1913]; Oddo und Leonardi, G. 26, I 415 [1896]; Tiemann, Lemme und Kerschbaum, B. 32, 2956 [1900].

⁹⁾ Ein von Borsche und Saender, B. 48, 117 [1915], aus der Cyan-lauronsäure (α -Campher-nitrilsäure) mittels Thionylchlorids erhaltenes Chlorid vom Schmp. 99° ist offenbar mit Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* identisch, aber, wie die Analyse zeigt, frei von dem höher gechlorten Produkt.

0.2410 g, 0.2165 g, (krystallwasser-freie) Sbst.: 0.5883 g, 0.5281 g CO₂, 0.1925 g, 0.1707 g H₂O. — 0.0948 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 746.5 mm). 0.1602 g Sbst.: 21.4 ccm N (17.5°, 752 mm).



Gef. für C (66.66) — 0.09, — 0.14, für H (8.88) + 0.06, — 0.06,
für N (15.56) — 0.07, — 0.05 %.

A. 2. Das nach III aus Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure erhaltene Chlorid gab in derselben Weise, wie unter A. 1 beschrieben, mit Ammoniak behandelt dasselbe Amid. Eine Mischprobe mit dem nach IV, A, 1 erhaltenen Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-amid zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute: 2.5 g aus 3 g Chlorid. Nach Angabe von Tiemann¹⁰⁾ hat Kerschbaum als erster diese Verbindung dargestellt, auf welche Weise, gibt er jedoch nicht an.

Erhitzt man im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen das krystallwasserhaltige Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-amid hoch über dessen Schmelzpunkt, so wird es gegen 200° fest, um bei 248° wieder zu schmelzen. Die krystallwasserfreie Substanz wird ebenfalls gegen 200° fest und schmilzt bei 265° wieder¹¹⁾.

B. 1. Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-anilid: 6 g Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-chlorid, aus Camphersäure-imid dargestellt, wurden in absol. Äther gelöst und tropfenweise zu 3 g trockenem Anilin unter Eiskühlung hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag, der im Überschuß von Anilin sehr leicht löslich ist, wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: Nadeln vom Schmp. 200—201°; Ausbeute 8.2 g = 94 % der Theorie. Um alles Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-chlorid zu zersetzen, haben wir stets einen kleinen Überschuß von Anilin zugegeben, der dann durch Hinzufügen von verd. Salzsäure als salzsaures Anilin gebunden wurde.

B. 2. Das nach III aus Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure erhaltene Chlorid gab in gleicher Weise wie unter B, 1 beschrieben, mit Anilin behandelt, dasselbe Anilid. Eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-chlorid: Chlor-campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-chlorid.

31.5 g Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure-chlorid, aus Camphersäure-imid (nach Verfahren I dargestellt) wurden in einem Säbelkolben mit 38 g Phosphorpentachlorid auf 95° erhitzt. Es findet ziemlich starke Salzsäure-Entwicklung unter Bildung von Phosphortrichlorid statt. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde die Temperatur des Bades auf 125° gesteigert. In etwa 5 Stdn. ist die Salzsäure-Abspaltung beendet. Nach Abdestillieren der Phosphorchloride wird das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert: I. Vorlauf bis 151° (14 mm), II. 8 g bei 151—152° (14 mm), III. 26 g bei 152—153° (14 mm). Fraktion III wurde analysiert.

0.2368 g, 0.2546 g Sbst.: 0.2865 g, 0.3104 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ONCl}_2$. Gef. für Cl (30.3) — 0.37, — 0.14 %.

¹⁰⁾ B. 33, 2964 [1900].

¹¹⁾ vergl. Braun und Tscherniak, B. 40, 2709 [1907]. Demnach fände die Um-

lagerung in folgender Weise statt: $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{—C—NH} \\ \text{>} \\ \text{—CO} \end{array}$ NH, so daß aus Campher-nitrilsäure-amid Isoimid-camphersäure-imid entstünde.

VI. Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid.

5 g Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid wurden mit 40 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, getrocknet, gepulvert und mit eiskaltem Äther extrahiert. Es blieb ein weißes Pulver zurück, welches sich nicht in Natriumcarbonat, jedoch leicht in verd. kalter Natronlauge löste. Aus dieser Lösung wurde es durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Weiße Blättchen aus verd. Alkohol, Schmp. 293⁰ (unt. Zers.). Ausbeute 3 g = 65% der Theorie. Im ätherischen Auszug waren noch 0.5 g Chlor-camphersäure-imid enthalten, welche in gleicher Weise herausgearbeitet wurden.

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure-imid im Bombenrohr (nach A. Mannesier¹²⁾).

Es wurden drei Bombenrohre mit je 3 g Camphersäure-imid, 7 g Phosphorpentachlorid und 40 ccm Octan beschickt und 4 Stdn. auf 120—125⁰ erhitzt. Der Gesamtinhalt wurde vereinigt und weiter verarbeitet. Nach Abdestillieren des Octans und der Phosphorchloride wurde der Rückstand einer fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf bis 134⁰ (9 mm) ging die Hauptmenge von 5 g bei 134—138⁰ (9 mm) über.

0.2199 g, 0.2351 g Sbst.: 0.2077 g, 0.2221 g AgCl, was einem Chlor-Gehalt von 23.37% bzw. 23.37% entspricht. Es verlangen:

I. C₁₀H₁₄O₂NCl (Chlor-camphersäure-imid) = 16.46% Cl.

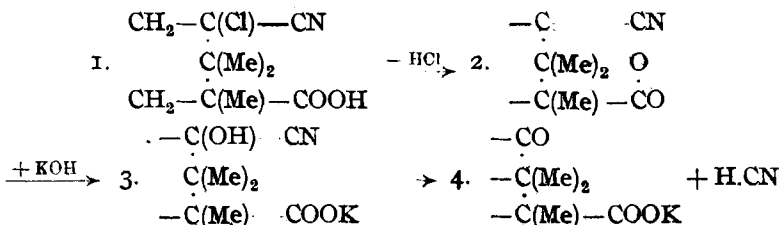
II. C₁₀H₁₄ONCl (Campher-sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid) = 17.79% Cl.

III. C₁₀H₁₃ONCl₂ (Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid) = 30.3% Cl.

Der gefundene Chlor-Gehalt liegt also in der Mitte zwischen II und III. Daß wir tatsächlich ein Gemenge dieser beiden Chloride unter Händen hatten, geht aus folgenden Reaktionen hervor.

I. 1 g dieser Chloride wurde nach IV, B behandelt. Die aus verd. Alkohol umkristallisierte Substanz bildete schöne Nadeln, die bei 200—201⁰ schmolzen. Eine Mischprobe mit Campher-sek.-tert.-nitrilsäure-anilid zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

2. 1 g derselben Substanz wurde mit Kalilauge erwärmt. Zu der Lösung wurde eine Eisensulfat-Lösung hinzugefügt, mit Ferrichlorid versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht ein bedeutender Niederschlag von Berlinerblau. Diese Reaktion ist charakteristisch für die Anwesenheit von Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure bzw. deren Säurechlorid; denn durch Wasser und Alkalicarbonat entsteht daraus Camphanonitril (2). Durch Alkalilauge wird Camphanonitril in das Salz der Oxy-campher-nitrilsäure (3) aufgespalten und geht bei längerem Erwärmen damit unter Blausäure-Abspaltung in Camphononsäure (4) über.



¹²⁾ G. 44, I 698 [1914]; C. 1914, II 1152.

Der Vollständigkeit wegen haben wir dann noch das Verfahren von Anna Mannesier genau nach Vorschrift wiederholt: 3 g Camphersäureimid wurden mit 7 g Phosphorpentachlorid und 40 ccm Octan im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgetrennten Krystalle abfiltriert; aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolzen sie bei 293—294°. Das Filtrat wurde tropfenweise unter Schütteln in Wasser gegossen. Es schied sich eine gummiartige Masse ab, die beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder aus verd. Alkohol Krystalle ergab, die ebenfalls bei 293—294° schmolzen. Die Ausbeute an Chlor-camphersäureimid betrug 1.5 g = 43% der Theorie.

0.1476 g, 0.2563 g Sbst.: 0.0981 g, 0.1694 g AgCl.

$C_{10}H_{14}O_2NCl$. Gef. für Cl (16.46) —0.02, —0.11%.

Es ist damit bewiesen, daß bei dem Verfahren von Mannesier das Reaktionsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Camphersäureimid in Hauptmenge ein Gemisch von Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* und Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* darstellt. Beim Erhitzen bis 110° entsteht zunächst Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid*; bei weiterer Einwirkung von Phosphorntachlorid unter Steigerung der Temperatur findet Substitution von Wasserstoff durch Chlor statt, so daß sich Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* bildet; aus diesem geht als Zersetzungs- bzw. Umlagerungsprodukt das Chlor-camphersäureimid hervor.

11. J. Bredt: Über Campher- und Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure*.

(Eingegangen am 8. November 1924.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gemeinsam mit S. Linck und M. de Souza über die Darstellung der Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* und der Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* aus Camphersäurechlorid und Chlor-camphersäurechlorid durch Umsetzung mit Ammoniak berichtet.

In Bezug auf den Schmelzpunkt der Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* heißt es S. 1426: „Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 250°, er läßt sich nicht scharf bestimmen, da Zersetzung eintritt.“ Wie bei vielen anderen chemischen Verbindungen, die in der Nähe des Schmelzpunktes eine Zersetzung oder Umwandlung erleiden, hängt auch hier das Schmelzen von der Einhaltung bestimmter Bedingungen ab. Bringt man die Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* (I) in fein gepulvertem Zustand in ein kleines Reagensglas und rührt beim Erhitzen mit einem Thermometer um, so tritt bis 180° kein Schmelzen ein, bei etwa 180° steigt die Temperatur plötzlich weit über die Badtemperatur bis auf ungefähr 250°, um dann wieder zu sinken. Gleichzeitig findet starke Salzsäure-Entwicklung unter Bildung von Camphano-nitril (III) statt.

Scheiber und Knothe²⁾ haben festgestellt, daß man den Schmelzpunkt der Chlor-campher-nitrilsäure annähernd zu 180—190° feststellen kann, wenn

¹⁾ B. 45, 1419 [1912]. — In der Zahlenangabe für die Elementaranalyse der Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* auf S. 1422 findet sich ein Druckfehler, indem die gleiche Menge Substanz: 0.2196 g für C und H und für die N-Bestimmung angegeben wird. Die tatsächlich angewandte Substanzmenge bei der N-Bestimmung war, wie sich aus der Dissertation des Hrn. Manoel de Souza, S. 41, ergibt: 0.2306 g.

²⁾ B. 45, 1551 [1912].