

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 Phosphorpentachlorid 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.

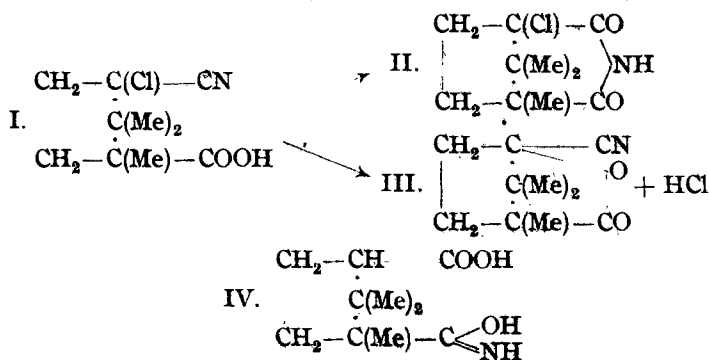
In Bezug auf den Schmelzpunkt der Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure* heißt es S. 1426: „Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 250°, er läßt sich nicht scharf bestimmen, da Zersetzung eintritt.“ Wie bei vielen anderen chemischen Verbindungen, die in der Nähe des Schmelzpunktes eine Zersetzung oder Umwandlung 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].

man die Substanz in einem dünnwandigen Schmelzpunktröhrchen in ein auf 190° vorgewärmtes Bad eintaucht; bei höherer Temperatur erstarrt sie wieder und ist dann zum größten Teil in Chlor-camphersäure-imid (II) umgelagert. Die Umwandlung erfolgt also nach zwei Richtungen:



Die Umlagerung (II) erinnert an die in der vorangehenden Abhandlung besprochene Umwandlung des Campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-amids* in Isoimido-camphersäure-imid.

Scheiber und Knothe (l. c.), ebenso Mannessier³⁾ irren, indem sie das Chlor-camphersäure-imid als einen bisher unbekanntem Stoff bezeichnen, da Wornast⁴⁾ diese Verbindung schon im Jahre 1905, also 7 Jahre früher, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure-imid erhalten und in seiner elementaren Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften festgelegt hatte. Da Scheiber sich in seiner Publikation bezüglich der Priorität auf seinen Mitarbeiter A. Deutschland beruft, so haben wir uns dessen Dissertation⁵⁾ verschafft und dieselbe nachgearbeitet.

Deutschland will bei der Behandlung von Camphorylchlorid (Camphersäure-chlorid) mit 12-proz. wäßrigem Ammoniak eine Substanz erhalten haben, der er unter dem Namen „Campheryl-isoimid-hydrat“ Konstitution IV zuschreibt.

Trotz zahlreicher Versuche konnten wir diese Verbindung ebensowenig wie ihre von Deutschland angegebenen Anhydride: Campherylisoimid und das bimolekulare Campher-*tert.-sek.-nitrilsäure-anhydrid* erhalten. In keinem Punkt haben wir eine Übereinstimmung unserer Untersuchungsergebnisse mit denen von Deutschland gefunden; auch reichen unsere Versuche über die Umsetzung von Camphersäure-chloriden mit Ammoniak, wie aus meiner Publikation vom Jahre 1895⁶⁾ und aus der Diplomarbeit von Paul Strom, Aachen 1906, hervorgeht, viel weiter zurück als diejenigen von Scheiber und seinen Mitarbeitern.

³⁾ G. 44, I 698 [1914]; C. 1914, II 1152. ⁴⁾ A. 328, 338 [1903].

⁵⁾ A. Deutschland, Inaug.-Dissertat., Leipzig 1911.

⁶⁾ B. 28, 319 (Anm.) [1895].