

Einwirkung von Barytwasser auf das Mesogentiogenin.

Man erhitzt das aus 1 g Gentiopikrin frisch dargestellte Mesogentiogenin mit 15 ccm gesättigtem Barytwasser unter Zusatz von 0.2 g Barythydrat 2.5 Stdn. im Rohr auf 150°. Dann wird abgesaugt (Niederschlag A), mit wenig Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat (B) vereinigt.

Kohlensäure: Der Niederschlag (A) wird im Fresenius-Classenschen Apparat mit Salzsäure zersetzt und die so entwickelte Kohlensäure in überschüss. Barytwasser aufzufangen. Es werden 0.29 g Bariumcarbonat erhalten, was 85% d. Th. für 1 Mol. entspricht.

Ameisensäure: Das Filtrat (B) wird mit Phosphorsäure angesäuert, von der flockigen Fällung befreit und mit Dampf destilliert:

Neutralisationsäquivalent	0.05-n. KOH
I. Fraktion (150 ccm)	22.40 ccm
II. " (50 ")	3.80
III. " (20 ")	0.75 "
insgesamt	<u>26.95 ccm</u>

Ber. für 1 Mol. Ameisensäure 41.50 ccm, gef. 26.95 ccm (65 %).

Ein Teil der neutralisierten Lösung wird eingengt, mit Silbernitratlösung versetzt und erhitzt, wobei ein Silberspiegel entsteht.

110 ccm der nicht neutralisierten I. Fraktion werden nach Duclaux fraktioniert destilliert und je 10 ccm Destillat mit Calciumhydroxydlösung neutralisiert. Die so erhaltene Neutralisations-Kurve stimmt mit der der Ameisensäure vollständig überein.

258. Yasuhiko Asahina und Hidenobu Kawahata: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphen-carbonsäuren.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 28. Juni 1939.)

Im Gegensatz zur Annahme von Lipp und Holl¹⁾, daß das „Sulton“ (Anlagerungsprodukt der Schwefelsäure an das Camphen) 2-Oxy-camphan-10-sulfonsäure-lacton ist, schrieben Asahina und Mitarbeiter^{2) 3)} dieser Verbindung die Konstitution eines Camphenhydrato- π -sulfonsäure-lactons zu. Um dies weiter zu erhärten, haben wir jetzt die Sulton-Bildung anderer Camphen-Derivate studiert. In der vorliegenden Arbeit wählten wir als Ausgangsmaterialien Camphen-1-, sowie Camphen-4-carbonsäure, deren Konstitution in den letzten Jahren namentlich von Houben und Pfankuch^{4) 5) 6) 7)} aufgeklärt worden ist.

Die Schwierigkeit bei der Konstitutionsbestimmung der substituierten Sultone besteht darin, daß die Stellung der semicyclischen Methylen-Gruppe der angewandten Camphen-Derivate bei der Behandlung mit den stark sauren, sulfonierenden Agenzien infolge der möglicherweise eintretenden

1) B. **62**, 499 [1929]. 2) B. **71**, 312 [1938]. 3) B. **71**, 318 [1938].

4) B. **59**, 2285—2298 [1926]. 5) B. **60**, 586—600 [1927].

6) A. **483**, 271—304 [1930]. 7) A. **489**, 193—224 [1931].

Nametkinschen Umlagerung unsicher wird. Z. B. liefert die Camphen-carbonsäure-(1) (I) bei der Behandlung mit Thionylchlorid das zugehörige Säurechlorid (II), welches mit Ammoniak in dasselbe Camphen-carbonsäure-(1)-amid (III) übergeht, aus dem durch alkalische Verseifung die Camphen-carbonsäure-(1)- entstanden ist⁶⁾. Wird aber das aus dem Camphen-carbonsäure-(1)-azid dargestellte Isocyanat (IV) mit konz. Schwefelsäure behandelt, so wird es in das 4-Amino-camphen (VI) übergeführt.

Bei der Darstellung von *D,l*-Camphen-carbonsäure-(4) ließen wir auf *D,d*-Camphen-carbonsäure-(1) zunächst konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur einwirken und erhielten eine chlorhaltige Säure vom Schmp. 164—165⁰, die wir als 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4) auffassen. Die letztere lieferte beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung die bei 221—222⁰ schmelzende 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4), die bei weiterem Kochen mit verd. Schwefelsäure endlich in die *D,l*-Camphen-carbonsäure-(4) überging. Houben und Pfankuch⁴⁾ erhielten früher durch Salzsäure-Anlagerung an die Camphen-carbonsäure-(4) in Äther eine chlorhaltige Säure vom Schmp. 140—142⁰, die sie als 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4)⁸⁾ auffassen. Später haben die genannten Forscher⁷⁾ aus der 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4)⁸⁾ durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in Gegenwart von Äther die Camphenhydrochlorid-carbonsäure-(4) vom Schmp. 147—148⁰ erhalten. Die bei 140—142⁰ schmelzende, chlorhaltige Säure scheint daher ebenfalls vorwiegend Camphenhydrochlorid-carbonsäure-(4) zu sein. Jedenfalls ist die Diskrepanz auf die Isobornylchlorid-camphenhydrochlorid-Isomerie zurückzuführen, worauf wir hier nicht näher eingehen.

Da die Camphen-carbonsäure-(4) aus der Camphen-carbonsäure-(1) durch Behandeln mit konz. Salzsäure unter Zwischenbildung von 2-Chlor-(bzw. Oxy-) camphan-carbonsäure-(4) entsteht, so dürfte sie durch sulfonierende Mittel keine Nametkinsche Umlagerung mehr erfahren.

Genau nach der bei Camphen²⁾ und Nitrocamphenen³⁾ erprobten Methode mit Acetanhydrid-Schwefelsäure behandelt, bildet die *D,l*-Camphen-carbonsäure-(4) (VI) eine Verbindung $C_{13}H_{20}O_7S$, die eine zweibasische Säure mit einer Acetoxy-Gruppe ist. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Camphen-carbonsäure-(4) unter Schwefelsäure-Anlagerung und gleichzeitiger Ringisomerisation in die 4-Carboxy-isobornylacetato-sulfonsäure-(10) (VIII) übergegangen ist. Dagegen bildet die aktive Camphen-carbonsäure-(1) (I) bei der gleichen Operation eine Sultoncarbonsäure, die wir als Camphenhydrato- π -sulfonsäurelacton-carbonsäure-(4) (IX) auffassen. Offenbar erfolgt hier die Anlagerung der Schwefelsäure an die ursprüngliche Methylen-Doppelbindung. Obwohl diese Sulton-4-carbonsäure für sich kein nennenswertes Drehungsvermögen aufweist, so ist sie doch eine aktive Verbindung, weil ihre Alkylester meßbare Drehwerte besitzen.

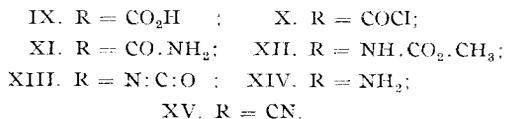
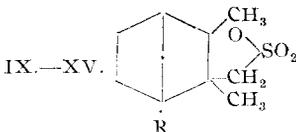
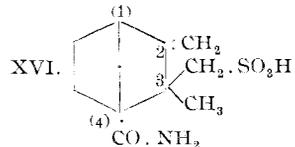
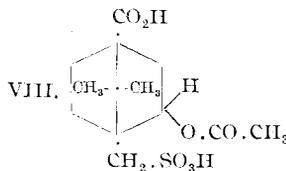
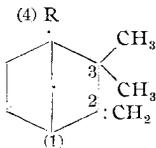
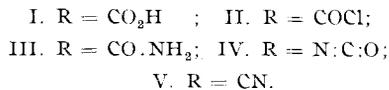
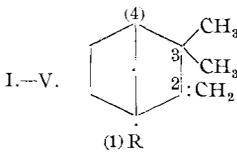
Unsere Absicht, von der so gewonnenen Sulton-carbonsäure-(4) durch Kohlensäure-Abspaltung entweder zum Lippschen Sulton oder zum Isosulton von Asahina und Yamaguti³⁾ zu gelangen, ließ sich nicht verwirklichen. Über deren Säurechlorid (X) und Säureamid (XI) konnte man das Urethan XII leicht darstellen. Durch Digerieren mit Säuren ließ sich das

⁸⁾ Die Numerierung der Substituenten ist nach Houben und Pfankuch korrigiert, vgl. A. 489, 198 [1931].

Urethan nicht ins Amin überführen. Erst durch Zersetzen des über das Säureazid dargestellten Isocyanats XIII gelangten wir zum 4-Amino-sulton XIV, welches sich als identisch mit dem β -Amino-sulton³⁾ aus 1-Nitro-camphen erwies. Hierdurch wurde die Konstitution des β -Nitro- (bzw. Amino-) sultons weiter gesichert.

Die Tatsache, daß bei der Camphen-carbonsäure-(1) leicht Sulton-Bildung eintritt, während dies bei der Camphen-carbonsäure-(4) nicht der Fall ist, sondern hier sofort die Wagnersche Umlagerung erfolgt, stimmt mit dem Verhalten des α - und β -Methyl-camphens gegen saure Agenzien überein. Wie Nametkin und Brüssowa⁹⁾ eingehend erörtert haben, wird β (4)-Methyl-camphen bei der Hydratation sofort, α (1)-Methyl-camphen aber erst nach vorangehender Umlagerung in die β -Verbindung (Nametkinsche Umlagerung) in dasselbe 4-Methyl-isoborneol übergeführt.

Im allgemeinen unterliegt bei der Anlagerung von Schwefelsäure an die Methylendoppelbindung der 1-substituierten Camphen-Derivate das neu eingetretene Hydroxyl sofort der Nametkinschen Umlagerung, um dann mit der Sulfonsäure-Gruppe den Sultonring zu bilden, während bei den 4-substituierten Camphen-Derivaten die Wagnersche Umlagerung bevorzugt ist. Eine Ausnahme bildet das Camphen-carbonsäure-(1)-amid (III), welches mit Acetanhydrid-Schwefelsäure direkt kein Sulton-carbonsäure-(4)-amid (XI), sondern eine ungesättigte Sulfonsäure $C_{11}H_{17}O_4NS$ liefert. Auf Grund der oben erwähnten Regel nehmen wir an, daß die Anlagerung der Sulfonsäure-Gruppe unter gleichzeitiger Nametkinscher Umlagerung normalerweise stattgefunden hatte. Aber infolge des Einflusses des 1-Substituenten (hier $-CO-NH_2$) war die Sulton-Bildung unterblieben, so daß wir der Verbindung vorläufig die Konstitution XVI (Camphen-carbonsäure-(4)-amid- π -sulfonsäure) zuschreiben wollen.



⁹⁾ A. 459, 150 [1927].

Beschreibung der Versuche.*D, d*-Camphen-carbonsäure-(1) (I).

Das Ausgangsmaterial *D, d*-Camphen-carbonsäure-(1)-amid (Passerinis Campher-cyanhydrin) wurde nach der von Houben und Pfankuch verbesserten Methode⁵⁾ aus Pernitroso-*d*-campher und Cyankalium dargestellt. Es bildete farblose Blättchen vom Schmp. 208°. Durch Verseifen mit methylalkohol. Kali wurde das Säureamid in die *D, d*-Camphen-carbonsäure-(1) vom Schmp. 85°, $[\alpha]_D^{20}$: +93.7° übergeführt.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4).

20 g *d*-Camphen-carbonsäure-(1) werden in 300 g konz. Salzsäure eingetragen, wobei schwache Wärme-Entwicklung aber keine Auflösung eintritt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird das Ausgeschiedene abgesaugt und aus Ligroin umgelöst: Farblose chlorhaltige Nadeln vom Schmp. 164° bis 165°. Ausb. 16 g.

86.9 mg Sbst., gelöst in Alkohol zu 10 ccm, α : +0.28° (1 dm, 19°). $[\alpha]_D^{19}$: +32.2°.

3.645 mg Sbst.: 8.135 mg CO₂, 2.590 mg H₂O.

C₁₁H₁₇O₂Cl. Ber. C 60.94, H 7.89. Gef. C 60.87, H 7.89.

2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4).

1.5 g 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4) (Schmp. 164—165°) werden in 40 ccm 5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung gelöst und 1.5 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung scheidet sich eine chlorfreie Substanz (1.0 g) aus, die beim Umlösen aus Essigester farblose Krystalle vom Schmp. 221—222° (Zers.) bildet. Sie ist in heißem Wasser löslich, in Äther schwer, in Petroläther fast unlöslich.

0.1169 g Sbst., in Essigester zu 10 ccm gelöst, α : +0.22° (1 dm, 19°). $[\alpha]_D^{19}$: +18.8°.

4.050 mg Sbst.: 9.885 mg CO₂, 3.310 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Ber. C 66.66, H 9.09. Gef. C 66.56, H 9.14.

D, l-Camphen-carbonsäure-(4) (VII).

5 g 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) werden in 250 ccm 0.1-*n*. Schwefelsäure eingetragen und 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das ölig suspendierte Reaktionsprodukt krystallinisch. Beim Umlösen aus Essigester bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 158—159°.

0.1239 g Sbst., in Alkohol zu 10 ccm gelöst, α : -0.70° (1 dm, 19°). $[\alpha]_D^{19}$: -56.5°.

Isobornylacetato-carbonsäure-(4)- ω -sulfonsäure (VIII).

Man löst 3 g Camphen-carbonsäure-(4) in einem Gemisch von 2 g konz. Schwefelsäure und 4 g Acetanhydrid und saugt nach 3-tägigem Stehenlassen das erst durch Reiben mit einem Glasstab ausgeschiedene Produkt durch ein Glasfilter ab und wäscht es mit Äther aus. Es ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Wasser und Aceton leicht löslich. Beim Umlösen aus Essigester bildet es ein farbloses krystallinisches Pulver, das sich gegen 173° unter Verfärbung und Aufbrausen zersetzt. Die wäßrige, stark sauer reagierende Lösung ist gegen Permanganat beständig. 8 mg Sbst. neutralisieren in der Wärme 7.52 ccm 0.01-*n*. KOH. Zum Neutralisieren und Verseifen von 8 mg Isobornylacetato-carbonsäure-(4)- ω -sulfonsäure berechnen

sich 7.50 ccm 0.01-*n*. KOH. Die vollständige Analyse wurde beim Dimethylester ausgeführt (s. u.).

Dimethylester: Man löst die oben erhaltene Säure in Aceton, versetzt mit einer ätherischen Diazomethanlösung, dampft das Lösungsmittel ab und krystallisiert den Rückstand aus viel Petroläther um. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 91°. Sie ist in den meisten Mitteln leicht, in Petroläther sehr schwer, in Sodalösung unlöslich.

10.47 mg Sbst., in Alkohol zu 1 ccm gelöst, α : -0.04° (1 dm, 24°). $[\alpha]_D^{25}$: -3.82° .

3.800 mg Sbst.: 7.230 mg CO₂, 2.325 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 7.140 mg CO₂, 2.325 mg H₂O. — 3.450 mg Sbst.: 0.9750 ccm 0.01-*n*. KOH (Acetyl-Bestimmung nach Pregl-Kuhn-Roth). — 3.325 mg Sbst.: 4.385 mg AgJ (Zeisel).

C₁₅H₂₄O₇S. Ber. C 51.72, H 6.89, CH₃.CO 12.35, (CH₃O)₂ 17.81.
Gef. „ 51.89, 51.51, „ 6.85, 6.88, „ 12.15, „ 17.42.

Camphenhydrato- π -sulfonsäurelacton-carbonsäure-(4),
Sulton-carbonsäure-(4) (IX).

30 g *D, d*-Camphen-carbonsäure-(1) werden in kleinen Portionen in ein eingekühltes Gemisch von 40 g Acetanhydrid und 20 g konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei die Substanz sofort mit orangeroter Farbe gelöst wird. Nach 12-stdg. Stehenlassen werden die u. U. durch Reiben mit einem Glasstab ausgeschiedenen Krystalle durch ein Glasfilter abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus Methanol umgelöst. Die so gereinigte Substanz bildet farblose, dünne Tafeln vom Schmp. 189°. Ausb. 10 g (23% d. Th.). Sie sind in Methanol, Äthanol, Aceton und Essigester leicht, in Äther schwer, in Wasser und Petroläther unlöslich. In der Kälte ist die Substanz gegen Permanganat beständig. 0.6028 g Substanz, gelöst in 10 ccm Alkohol, drehen das polarisierte Licht nicht.

3.915 mg Sbst.: 7.290 mg CO₂, 2.175 mg H₂O. — 5.216 mg Sbst.: 4.659 mg BaSO₄ (Carius).

C₁₁H₁₆O₅S. Ber. C 50.76, H 6.15, S 12.30. Gef. C 50.78, H 6.22, S 12.27.

Methylester: Die oben erhaltene Sulton-carbonsäure-(4) wird in Aceton gelöst, mit überschüss. Diazomethan versetzt und die Lösung verdampft. Aus Äther-Aceton (1:1) umgelöst, bildet der Ester farblose Prismen vom Schmp. 179—180°. Ausb. fast quantitativ.

0.3862 g Sbst., gelöst in Benzol zu 25 ccm, α : -0.25° (1 dm, 13°). Mithin $[\alpha]_D^{15}$: -16.18° .

3.515 mg Sbst.: 6.785 mg CO₂, 2.130 mg H₂O. — 5.382 mg Sbst.: 4.502 mg BaSO₄ (Carius).

C₁₂H₁₈O₅S. Ber. C 52.55, H 6.56, S 11.67. Gef. C 52.64, H 6.78, S 11.49.

Äthylester: 2.5 g Sulton-carbonsäure-(4) werden in 20 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 g konz. Schwefelsäure gelöst, 4 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und mit Wasser verdünnt. Die so ausgeschiedenen Krystalle werden mit Äther extrahiert, der Äther mit Sodalösung gewaschen und verdampft. Dieser Rückstand (1.2 g) bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 85°. Der Ester ist in Alkohol, Methylalkohol und Aceton ziemlich leicht löslich.

3.575 mg Sbst.: 7.120 mg CO₂, 2.250 mg H₂O. — 6.607 mg Sbst.: 4.497 ccm 0.01-*n*. NaOH (S-Bestimmung nach Pregl).

C₁₃H₂₀O₅S. Ber. C 54.21, H 6.90, S 11.11. Gef. C 54.32, H 7.04, S 10.92.

Um aus dem Ester das Säureamid darzustellen, haben wir eine Probe mit bei 0° gesättigtem methylalkohol. Ammoniak im Rohr 13 Std. auf 100° erhitzt. Wider Erwarten erwies sich das so erhaltene Produkt als Methyl-ester (Schmp. 179—180°), entstanden durch Austausch des Äthyls gegen Methyl.

Versuche zur Kohlensäure-Abspaltung aus der Sulton-carbonsäure-(4).

1) Beim Destillieren von 2.0 g Sulton-carbonsäure-(4) unter Zusatz von etwa 0.5 g Kupferbronze geht gegen 180° (Bad-Temperatur) ein bald krystallinisch werdendes Destillat (20 g) über, dessen Schmp. 85° mit dem der Camphen-carbonsäure-(1) übereinstimmt. Durch Ersetzen der Kupfer-Bronze durch Kupferchromit wird kein besseres Ergebnis erzielt.

2) Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g Sulton-carbonsäure-(4) mit 5 ccm Wasser im Rohr auf 185—195° scheidet sich beim Erkalten eine krystalline Substanz vom Schmp. 131° (aus Methanol) aus. Da diese optisch inaktiv ist, Permanganat reduziert und die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$ besitzt, könnte sie wohl noch unbekannte *racem.* Camphen-carbonsäure-(4) sein.

3.685 mg Sbst.: 9.892 mg CO_2 , 2.905 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.88. Gef. C 73.21, H 8.82.

Sulton-carbonsäure-(4)-amid (XI).

1 g Sulton-carbonsäure-(4) wird mit 5 ccm Thionylchlorid einige Zeit erwärmt und der Überschuß des Reagens im Vak. verdampft. Das so erhaltene Säurechlorid X krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 199—200°. Beim Erwärmen mit Methanol bildet das Säurechlorid den oben erwähnten Sulton-carbonsäure-(4)-methylester vom Schmp. 179—180°. Wird das Säurechlorid in konz. wäßr. Ammoniak gelöst und das letztere im Vak. verdampft, so wird das Sulton-carbonsäure-(4)-amid erhalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 191—192°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton, schwer in Äther und Benzol.

0.6977 g Sbst., in Alkohol zu 25 ccm gelöst, α : +0.28° (1 dm, 15°). $[\alpha]_D^{25}$: +10.03°.

3.760 mg Sbst.: 7.055 mg CO_2 , 2.175 mg H_2O . — 4.590 mg Sbst.: 0.211 ccm N (20°, 760 mm). — 4.982 mg Sbst.: 4.469 mg $BaSO_4$ (Carius).

$C_{11}H_{17}O_4NS$. Ber. C 50.96, H 6.56, N 5.40, S 12.35. Gef. C 51.17, H 6.47, N 5.36, S 12.32.

Sultonyl-4-urethan (XII).

Man läßt 6 g Brom allmählich in die eiskalte Lösung von 10 g Sulton-carbonsäure-(4)-amid in 120 ccm Methanol eintropfen, in welchem vorher 1.89 g Natrium aufgelöst worden sind und erwärmt das Gemisch 10 Min. auf 50°. Dann verdünnt man die Lösung mit den doppelten Volumen Wasser, schüttelt mit Äther aus, entwässert diesen und verdampft. Der krystalline Rückstand (6.6 g) bildet beim Umlösen aus Methanol farblose 6-seitige Prismen vom Schmp. 136—138°. In Alkohol und Aceton sind sie leicht, in Petroläther unlöslich.

3.760 mg Sbst.: 6.485 mg CO_2 , 2.075 mg H_2O . — 4.430 mg Sbst.: 0.188 ccm N (31°, 760 mm). — 5.021 mg Sbst.: 4.002 mg $BaSO_4$ (Carius).

$C_{12}H_{19}O_5NS$. Ber. C 49.82, H 6.57, N 4.84, S 11.07. Gef. C 49.68, H 6.52, N 4.76, S 10.95.

Das zugehörige Amin wurde weder durch Lösen in konz. Schwefelsäure noch durch Erhitzen mit Salzsäure gefaßt.

Sultonyl-4-isocyanat (XIII).

24 g Sulton-carbonsäure-(4)-chlorid und 9 g nach Bredt-Savelsberg und Bund¹⁰⁾ frisch umgefälltes, trocknes Natriumazid werden in 100 ccm Benzol eingetragen und im Ölbad von 95—105° solange erhitzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht, was etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in Anspruch nimmt. Beim Verdampfen der Benzol-Lösung verbleibt eine krystalline Substanz (19 g), die beim Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 184° bildet.

0.2343 g Sbst., in Benzol zu 10 ccm gelöst, α : -0.80° (1 dm, 13°). $[\alpha]_D^{15}$: -34.15° .

4.145 mg Sbst.: 0.174 ccm N (10°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_4NS$. Ber. N 5.44. Gef. N 5.12.

4-Amino-sulton (XIV).

1 g Sultonyl-4-isocyanat wird in kleinen Portionen in 2 g eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei unter Kohlensäure-Entwicklung eine orangerote Lösung entsteht. Nach 1-tägigem Stehenlassen wird sie auf Eis gegossen, die vom Harz abfiltrierte Lösung unter Eiskühlung mit konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Der bei dessen Verdampfen verbleibende Rückstand bildet beim Umlösen aus Äther farblose Prismen vom Schmp. 74—75°. Sie sind in Wasser löslich, in Alkohol, Aceton und Äther schwer löslich. Eine Mischprobe mit dem β -Amino-sulton zeigt keine Schmp.-Depression.

Wird 0.1 g Amin in 1 ccm Pyridin gelöst, mit 0.1 g Benzoylchlorid versetzt und nach einigem Stehenlassen mit Wasser verdünnt, so wird die *N*-Benzoyl-Verbindung erhalten, die farblose Krystalle vom Schmp. 209° (aus Alkohol) bildet. Eine Mischprobe mit dem *N*-Benzoyl- β -amino-sulton schmilzt auch bei derselben Temperatur.

18.3 mg Sbst., in Alkohol zu 1 ccm gelöst, α : $+0.28^\circ$ (1 dm, 15°). $[\alpha]_D^{15}$: $+15.30^\circ$.

Sultoncarbonsäure-(4)-nitril (XV).

Man trägt 6 g Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (Schmp. 38—41°, Sdp.₄ 76°) in ein eisgekühltes Gemisch von 4 g konz. Schwefelsäure und 8 g Acetanhydrid allmählich ein, wobei man die von starker Wärme-Entwicklung begleitete Reaktion regulieren muß. Aus der klaren Lösung scheidet sich bald das Reaktionsgemisch aus, welches, aus Aceton umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 236° bildet. Ausb. 25% d. Theorie. Es ist in Alkohol und Aceton nur in der Wärme ziemlich löslich.

34.2 mg Sbst., in Aceton zu 15 ccm gelöst, α : -1.8° (1 dm, 16°). $[\alpha]_D^{16}$: -58° .

3.835 mg Sbst.: 7.750 mg CO₂, 2.115 mg H₂O. — 6.375 mg Sbst.: 0.317 ccm N (14°, 760 mm). — 4.813 mg Sbst.: 4.622 mg BaSO₄ (Carius).

$C_{11}H_{15}O_3NS$. Ber. C 54.77, H 6.22, N 5.81, S 13.27. Gef. C 55.11, H 6.17, N 5.88, S 13.19.

Wird 1 g Sulton-carbonsäure-(4)-nitril in 6 g mit einigen Tropfen Wasser versetzter konz. Schwefelsäure gelöst und nach 1-tägigem Stehenlassen in Eiswasser gegossen, so fällt ein weißer Niederschlag, der beim Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 191—192° bildet. Eine Mischprobe mit dem Sulton-carbonsäure-(4)-amid (dargestellt aus Sulton-carbonsäure-(4)-chlorid und Ammoniak) zeigt keine Schmp.-Depression.

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 46 [1931].

Einwirkung von Acetanhydrid-Schwefelsäure auf Camphen-carbonsäure-(1)-amid: Bildung der Camphen-carbonsäure-(4)-amid- π -sulfonsäure (XVI).

Man trägt 6 g Camphen-carbonsäure-(1)-amid in ein Gemisch von 4 g konz. Schwefelsäure und 8 g Acetanhydrid ein, wobei keine bemerkbare Selbsterwärmung eintritt. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur scheiden sich daraus, u. U. beim Reiben mit einem Glasstab, feine Kryställchen aus. Um die letzteren leichter filtrierbar zu machen, setzt man dazu etwas Eisessig, saugt rasch ab und wäscht den Niederschlag mit Äther. Man kann die Substanz aus Wasser umlösen. Besser reinigt man sie durch Lösen in Methanol und Fällen mit Äther. Sie bildet ein farbloses krystallinisches Pulver vom Schmp. 236° (Zers.). Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

11.4 mg Sbst., in Wasser zu 1 ccm gelöst, α : -0.75° (1 dm, 18°). $[\alpha]_D^{25}$: -65.78° .

3.565 mg Sbst.: 6.655 mg CO₂, 2.085 mg H₂O. — 8.727 mg Sbst.: 0.400 ccm N (16°, 760 mm). — 4.517 mg Sbst.: 4.058 mg BaSO₄ (Carius).

C₁₁H₁₇O₄SN. Ber. C 50.96, H 6.56, N 5.40, S 12.35. Gef. C 50.91, H 6.54, N 5.39, S 12.34.

3.260 mg Sbst. absorbieren bei 12° 0.70 ccm Wasserstoff: $\left| \begin{array}{c} 0.94. \end{array} \right.$

Camphenyl-(1)-isocyanat (IV).

5 g Camphen-carbonsäure-(1)-chlorid (Sdp.₇ 94°) werden mit 1.8 g gereinigtem Natriumazid in 20 ccm Benzol zusammengebracht und im Ölbad auf 90—100° erhitzt. Die Stickstoff-Entwicklung geht sehr langsam vor sich und ist erst nach 40 Stdn. vollendet. Beim Verdampfen der Benzol-Lösung verbleibt ein gelber Sirup (4.15 g), der beim Stehenlassen teilweise krystallisiert. Die so ausgeschiedenen Krystalle verfärben sich gegen 200° und schmelzen bei 234°. Zur weiteren Umsetzung wird das Roh-Produkt angewandt.

4-Amino-camphen (VI) aus Camphenyl-(1)-isocyanat.

Beim Eintropfenlassen von 4 g Roh-Camphenyl-(1)-isocyanat in 7 g eiskalte konz. Schwefelsäure entsteht unter Kohlensäure-Entwicklung eine orangerote Lösung. Nach 1-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur verdünnt man die Schwefelsäure mit Wasser, filtriert von etwas abgeschiedenem Harz, alkalisiert unter Eiskühlung mit Natronlauge und extrahiert die milchig getrübbte Lösung mit Äther. Bei dessen Verdampfen verbleiben 2 g halbfester Rückstand, der beim Umlösen aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 130—133° bildet. Die Identität mit 4-Amino-camphen⁷⁾ wurde durch Überführung in das Hydrochlorid erwiesen.

Hydrochlorid: Dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins. Aus absol. Alkohol umgelöst, bildet das Hydrochlorid farblose Nadeln, die sich gegen 250° verfärben und gegen 291° unter Aufbrausen zersetzen. Die wäßrige Lösung entfärbt Permanganat sofort.

0.1100 g Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, α : -0.54° (1 dm, 18°). $[\alpha]_D^{25}$: -49.1° .

4.245 mg Sbst.: 0.260 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₀H₁₈NCl. Ber. N 7.46. Gef. N 7.20.

Dicamphenyl-harnstoff.

Beim Erhitzen von 1.5 g Roh-Camphen-(1)-isocyanat, gelöst in 8 ccm Benzol, mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure erfolgt Kohlensäure-Entwicklung, die schon nach 3½ Stdn. aufhört und deren Menge weit hinter der für 1 Mol. berechneten zurückbleibt. Beim Verdampfen der Benzol-schicht erhält man einen krystallinen Rückstand (0.6 g), der in gewöhnlichen

Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 288° bildet. Die Analysen-Zahlen stimmen mit denen eines Dicamphenyl-harnstoffs überein.

3.610 mg Sbst.: 10.170 mg CO₂, 3.135 mg H₂O. — 3.340 mg Sbst.: 0.240 ccm N (19°, 760 mm).

C₂₇H₃₂ON₂. Ber. C 76.82, H 9.75, N 8.50. Gef. C 76.83, H 9.72, N 8.42.

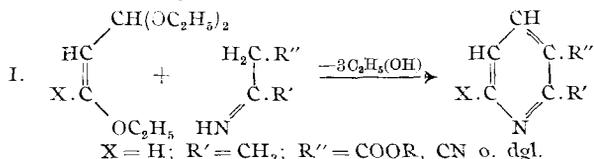
Beim Destillieren unter Alkali-Zusatz gibt die wäßrig-essigsäure Schicht ein Destillat, das beim Ausäthern etwa 0.5 g einer eigentümlich riechenden Base liefert.

259. Alfred Dornow: Über eine Synthese von in 3-Stellung substituierten 2.6-Dimethyl-pyridinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

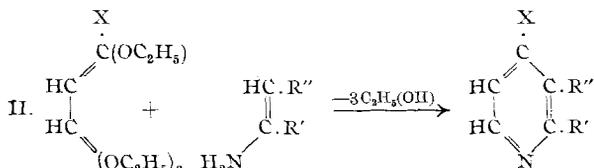
(Eingegangen am 19. Juli 1939.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde festgestellt, daß der in freier Form nicht bekannte Malondialdehyd als Ätheracetal mit Ketimin-Verbindungen der allgemeinen Formel R'.C(:NH).CH₂.R'' unter Bildung von 2.3-Derivaten des Pyridins reagiert. Bei dieser Kondensation wurde der Verlauf der Reaktion folgendermaßen formuliert:

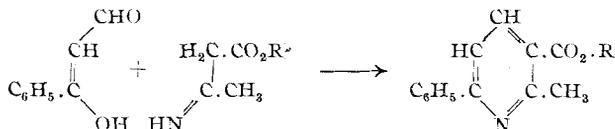


Es reagiert also unter Alkoholabspaltung und Ringschluß die Äthoxygruppe des Acetals mit dem Wasserstoff der Iminogruppe und die acetalisierte Aldehydgruppe mit der aktiven Methylengruppe des Ketimins.

Unter der Annahme, daß hier die tautomere Enaminform H₂N.CR':CHR'' in Reaktion tritt, so daß sich die Aminogruppe mit der acetalisierten Aldehydgruppe und die Alkoxygruppe mit dem durch die benachbarte negative Gruppe aktivierten Wasserstoff kondensiert, wären in dem beschriebenen Falle (X = H) die gleichen Derivate zu erwarten:



Der zuerst angenommene Reaktionsmechanismus (I) fand eine Stütze in der von Späth²⁾ untersuchten Umsetzung von Benzoylacetaldehyd mit β-Amino-crotonsäureester, die nach folgendem Schema zum 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-carbonsäureester führt:



¹⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **72**, 563 [1939].

²⁾ Monatsh. Chem. **49**, 265 [1928].