Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Aachen.

Untersuchungen über die
Constitution des Kamphers und seiner Derivate;
von *J. Breddt*.

[Achte Abhandlung¹⁾.]

Die Destillation des Kamphersäureimides mit
Natronkalk, ein Beitrag zur Erklärung der eigen-
thümlichen Aufspaltung der Kamphernitrilsäuren
bei der Destillation ihrer Kalksalze²⁾;

(mitbearbeitet von *K. Wornast*).

(Eingelaufen am 24. Juni 1903.)

Die Kamphersäure ist unsymmetrisch gebaut. Erfährt ein
oder das andere der beiden Carboxyle eine Umformung, so
treten zwei Reihen von Derivaten auf. Dementsprechend kennen
wir zwei Kamphernitrilsäuren, welche von Hoogewerf und
van Dorp³⁾ aus den zugehörigen Kampheramidsäuren dargestellt
und zuerst als α - und β -Cyanlauronsäure unterschieden wurden,
eine Bezeichnung, welche man später fallen lassen musste und
durch die jetzt gebräuchliche Benennung α - und β -Kampher-
nitrilsäure ersetzt hat. Da die α -Kamphernitrilsäure auch aus
dem Isonitrosokampher Claisens und zwar in quantitativer

¹⁾ Frühere Mittheilungen: diese Annalen **226**, 249; **289**, 1; **292**,
55; **299**, 131; **310**, 112; **314**, 370; Ber. d. deutsch. chem. Ges.
18, 2989; **26**, 3047; **27**, 2092; **28**, 316; **35**, 1286.

²⁾ Vorgetragen auf dem „Nagende Nederlandsch Natuur-en Genees-
kundig Congres te 's Gravenhage.“ 18. April 1903. Chem.-Zeit.
1903 Nr. 36, Seite 431.

³⁾ In Betreff der Literatur vergl. diese Annalen **293**, 370 (1896).

Ausbeute gewonnen werden kann⁴⁾), so besitzt sie auf Grund des Bredt'schen Kamphersäureschemas die Atomgruppierung der Formel I, es bleibt dann für die β -Kamphernitrilsäure⁵⁾ nur die Formel II übrig:

α -Kamphernitrilsäure β -Kamphernitrilsäure.

Lemme und Kerschbaum⁶⁾ haben auf Veranlassung von Tiemann die Calciumsalze dieser beiden Säuren der trocknen Destillation unterworfen in der Erwartung, von der α -Kamphernitrilsäure durch Abreissen des Carboxyls zu dem Nitril der α -campholytischen Säure und von der β -Kamphernitrilsäure zum Lauronolsäurenitril zu gelangen.

Ueber den Erfolg dieses Experimentes wird von den Autoren folgendes berichtet:

„Der praktische Versuch ergab jedoch ganz andere Resultate. Es wurde in der That bei der Kalkdestillation in guter Ausbeute ein Nitril erhalten, welchem jedoch nach dem Abbau unzweifelhaft die folgende Constitution zukommt:

⁴⁾ Oddo und Leonardi, Chem. Centralbl. 1896, II, 355; vergl. die späteren Angaben von Tiemann, Lemme und Kerschbaum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2956 (1900).

⁵⁾ Die beiden Sauerstoffe des Kampherchinons sind bereits von Claisen und Manasse (diese Annalen **274**, 87 (Decemb. 1892) durch die Buchstaben α und β unterschieden worden, wobei „ α “ den im Kampher schon vorhandenen, „ β “ den im Chinon neu eingeführten Sauerstoff bezeichnen sollte. Dies ist offenbar übersehen worden, als später Hoogewerff und van Dorp (Chem. Centralbl. 1894, I, 552) und Noyes (Chem. Centralbl. 1895, I, 50) die gleichen Buchstaben bei der Kamphersäure und ihren Derivaten in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung brachten, doch ist letztere Bezeichnung die allgemein gebräuchliche geworden.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2953 (1900).

„Es hatte somit zwischen dem dimethylirten und dem monomethylirten Kohlenstoffatom eine Aufspaltung⁷⁾ des Camphocanringes stattgefunden und wir gelangten so von einem Kampherderivat zu dem nächst niederen Homologen des Citronellsäurenitrils (2,6-Dimethylhepten-5-Nitril-1). Der merkwürdigste Umstand ist jedoch der, dass aus den beiden Kamphenitrilsäuren, welche nach ihrer Darstellungsweise aus den beiden Kampheraminsäuren die Nitrilgruppe an verschiedenen Kohlenstoffen haben müssen, ein und dasselbe aliphatische Nitril entstand.“

Es hat hiernach auf den ersten Blick den Anschein, als ob bei der Destillation der α -Kamphernitrilsäure die Cyangruppe aus der α - in die β -Stellung gewandert sei und diese Annahme ist auch von Tiemann, Lemme und Kerschbaum gemacht worden. Eine solche Wanderung des Nitrilrestes schien uns in Anbetracht der Thatsache, dass viele Nitrilcarbonsäuren, u. a. auch die α -Kamphernitrilsäure, beim Erhitzen leicht in Säureimide umgelagert werden⁸⁾, wenig wahrscheinlich. Wir stellten uns den Verlauf der Reaction so vor, dass sich zunächst Kamphersäureimid bilde und dass dieses gewissermassen die Brücke abgebe für den Uebergang der α - in die β -Kamphernitrilsäure.

War diese Anschauung richtig, so musste das Kamphersäureimid bei der Destillation mit Kalk dasselbe 2,6-Dimethylhepten-5-nitril-1, wie die beiden Kamphernitrilsäuren liefern. Das Experiment hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Uebrigens ist dieser Verwandlungsvorgang keineswegs ohne Analogie. Colby und Dodge⁹⁾ haben z. B. gezeigt, dass beim

⁷⁾ Ähnliche Aufspaltungen des Camphoceanringes sind früher von mir beobachtet worden. Diese *Annalen* **314**, 371; (1900); vergl. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **26**, 3052 (1893).

⁸⁾ Hoogewerf und van Dorp, Chem. Centralbl. 1892, II, 708; 1896, I, 156.

⁹⁾ Amer. chem. Journ. **13**, 11.

Erhitzen von Acetonitril mit Benzoësäure das Essigbenzoësäureimid entsteht und dass letzteres bei stärkerem Erhitzen auf 280° in Essigsäure und Benzonitril zerfällt nach dem Schema:

Auch hier hat, wenn man nur das Anfangs- und Endproduct in Betracht zieht, scheinbar ein directer Austausch zwischen Nitril- und Carboxylrest stattgefunden, während tatsächlich das Säureimid die Zwischenstufe bei der intramolekularen Verschiebung ist.

Dementsprechend würde die Umformung der α -Kamphernitrilsäure zunächst folgende Stadien durchlaufen:

Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der β -Kamphernitrilsäure entsteht dann unter Kohlensäureabspaltung und unter Aufrichtung des Isopropylens vom Camphoceanring die ungesättigte Fettsäure:

Diese einfache Erklärungsweise ist aber nur dann möglich, wenn man derselben die Bredt'sche Constitutionsformel der Kampfersäure zu Grunde legt. Geht man von den Tiemannschen Formeln der beiden Kamphernitrilsäuren aus, so muss in jedem Falle eine sprungweise Wanderung des Nitrilrestes an-

genommen werden, da dieser in keinem Falle an dem methy-
lirten Kohlenstoff steht, wie es im Endproducte, dem Dimethyl-
heptennitril der Fall ist. Dies zeigen folgende Formeln:

Die beiden Kamphernitrilsäuren entstehen durch Wasser-
entziehung aus den entsprechenden Kampheraminsäuren. Daher
war vorauszusehen, dass auch aus letzteren bei der Destillation
ihrer Kalksalze das gleiche Nitril entstehen würde wie aus dem
Imid. Wir haben auch diesen Nachweis in der nachfolgenden
Experimentaluntersuchung geführt. Dabei haben wir gefunden,
dass es zweckmässig ist, die Destillation so vorzunehmen, dass
man das Kamphersäureimid oder die Aminsäuren mit einem
Ueberschusse von Natronkalk gemischt im Verbrennungsrohre
oder in einem eisernen Rohre erhitzt.

Methoden zur Darstellung des Kamphersäureimids.

Nach Winzer¹⁰⁾ wird Kamphersäureimid völlig rein und
in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen einer mit Ammoniakgas
gesättigten alkoholischen Lösung des Kamphersäureanhydrids
im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhalten. Es findet sich
nach dem Erkalten in dicken, 7—8 cm langen, farblosen Prismen
auskrystallisirt, welche bei 241—242° (corrigirt 248—249°)
schmolzen.

Tafel und Eckstein¹¹⁾ erhielten Kamphersäureimid in
gleich guter Ausbeute, indem sie 100 Theile Kamphersäure
mit 66 Theilen 25procentigen wässrigen Ammoniaks im ge-
schlossenen Rohre sechs Stunden auf 180° erhitzen. Aus

¹⁰⁾ Diese Annalen **257**, 309 (1890).

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3277 (1901).

heissem Wasser umkrystallirt schmolz das reine Präparat bei 248° (uncorrigirt).

Man kann das Kamphersäureimid auch durch trockne Destillation des kampheraminsauren Ammoniaks unter gewöhnlichem Druck gewinnen. In dieser Weise wurde es zuerst von Laurent¹²⁾ und später von Ballo¹³⁾ dargestellt, aber nicht in reinem Zustande erhalten, denn Laurent beschreibt das Imid als gummiartige, nach einiger Zeit erstarrende Masse und Ballo giebt den Schmelzp. 180°, also um mehr als 60° zu tief an.

Wir stellten reines Kamphersäureimid nach dieser Methode in der Weise dar, dass wir je 50 g Kamphersäureanhydrid in 125 g absolutem Alkohol lösten und so lange durch Calciumoxyd getrocknetes Ammoniakgas durchleiteten, bis das Ammoniakgas nicht weiter absorbirt wurde. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand in einem Destillirkolben mit angeschmolzener kugelförmiger Vorlage¹⁴⁾ über freier Flamme erhitzt. Aus dem kampheraminsauren Ammoniak entsteht hierbei unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak das Kamphersäureimid, welches bei 300° siedet. Das Destillat wird noch flüssig in eine vorgewärmte Porzellanschale gegossen und nach dem Erkalten im Mörser zerrieben. Die fein gepulverte Masse wurde in der Kälte in zehnprocentiger Natronlauge gelöst, die Lösung sofort abfiltrirt und ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet¹⁵⁾. Hierbei fällt nur das Imid aus. Etwa vorhandene Kamphersäure oder Kampheraminsäure bleiben als Natronsalze in Lösung. Nach dem Abfiltriren und Trocknen wurde das Imid in wenig Eisessig gelöst und heisses Wasser zugefügt; beim Erkalten krystallisirte dasselbe in langen Nadeln aus.

¹²⁾ Diese Annalen **60**, 329.

¹³⁾ Diese Annalen **197**, 332 (1879).

¹⁴⁾ Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium (2. Aufl.) Seite 43.

¹⁵⁾ Vergl. Claisen und Manasse, diese Annalen **274**, 82 (1893).

Es wurden aus 50 g Kamphersäureanhydrid 35 g reines Imid vom Schmelzp. 244° erhalten.

Die obigen bisher bekannten Darstellungsweisen des Kamphersäureimids lassen an Einfachheit der Ausführung zu wünschen übrig, weil sie entweder in geschlossenen Gefässen unter Druck ausgeführt werden müssen, oder die Darstellung von Zwischenproducten, wie Kamphersäureanhydrid und kampheraminsaures Ammonium erfordern.

Da wir zu unseren Versuchen grössere Mengen von Kamphersäureimid benötigten, so haben wir uns bemüht eine vereinfachte Darstellungsmethode dafür ausfindig zu machen. Es gelang dies durch langsame Destillation der Kamphersäure in einem Ammoniakstrome. Berzelius¹⁶⁾ hat bereits Kamphersäureanhydrid im trockenen Ammoniakstrome destillirt, das Reactionsproduct jedoch irrthümlich als Diamid der Kamphersäure angesprochen. Auffallender Weise scheint der Versuch später nicht wiederholt worden zu sein. Guareschi¹⁷⁾ hat allerdings Kamphersäure mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Rhodan-ammonium erhitzt und dabei Kamphersäureimid gewonnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich hier zunächst Ammoniak abgespalten und dass dieses bei der weiteren Reaction auf Kamphersäure eingewirkt habe, veranlasste uns, Kamphersäure direct im Ammoniakstrome zu destilliren.

200 g Kamphersäure wurden im Destillirkolben mit angeschmolzener Vorlage¹⁸⁾ zum Schmelzen erhitzt und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Das entstandene kamphersaure resp. kampheraminsaure Ammonium wurde im langsamen Ammoniakstrome erhitzt, bis die Wasserabspaltung beendet war und dann überdestillirt.

Um etwa noch vorhandenes Kamphersäureanhydrid vollständig in Imid überzuführen, lässt man das Destillat in ge-

¹⁶⁾ Fehling, Handwörterbuch der Chem. **2**, 380.

¹⁷⁾ Bull. soc. chim. **49**, 299.

¹⁸⁾ loc. cit.

schmolzenem Zustande aus der Vorlage in den Kolben zurückfliessen und destillirt zum zweiten Male im Ammoniakstrome. Die ganze Operation beanspruchte eine Zeit von circa drei Stunden. Das Destillat wurde noch flüssig in eine vorgewärmte Porzellanschale gegossen, es löste sich, wie eine Probe zeigte, vollständig in verdünnter Kalilauge auf. Der Schmelzpunkt lag bei 240° und stieg nach dem Umkrystallisiren aus Wasser auf $243\text{--}244^{\circ}$. Ein nach dem Verfahren von Tafel und Eckstein (siehe oben) dargestelltes Präparat stimmte im Schmelzpunkte damit überein. Noyes und Warren¹⁹⁾ geben für das active Kamphersäureimid den Schmelzp. 245° und für das inactive den Schmelzp. 249° an. Die Ausbeute an reinem Imid betrug aus 200 g Kamphersäure 155 g = 89 pC. der Theorie. Kleine Verluste sind bei der Destillation des Imids im Ammoniakstrome wegen seiner leichten Sublimirbarkeit schwer zu vermeiden.

Destillation des Kamphersäureimids über Natronkalk.

Darstellung des 2,6-Dimethylhepten-5-nitril-1.

20 g Kamphersäureimid wurden im Mörser mit 30 g Natronkalk zerrieben. Das Gemisch wurde aus einem Bajonnettrohr, welches vorne im stumpfen Winkel umgebogen war und in eine Vorlage mündete, im Verbrennungsofen trocken destillirt²⁰⁾. Zuerst ging Wasser mit etwas unverändertem Imid über, nachher destillirte ein gelbes Oel. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung basischer

¹⁹⁾ Americ. chem. Journ. **28**, 480 (1902).

²⁰⁾ Um grössere Mengen auf einmal destilliren zu können, haben wir uns später eines einseitig geschlossenen eisernen Rohres bedient, wie solche im Bombenofen zur Anwendung kommen. Mit dem Eisenrohre wurde ein im stumpfen Winkel gebogener Vorstoss aus Glas mittelst Asbestschnur dicht verbunden und dieser Vorstoss in die Vorlage eingeführt. An die Stelle des Verbrennungsofens tritt mit Vortheil der Lothar Meyer'sche Ofen, dessen Temperatur sich besser reguliren lässt.

Producte mit verdünnter Salzsäure und dann bis zur Neutralisation mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Aether auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging constant bei 89—90° über. (Druck: 14 mm; Badtemperatur: 102—103°.) Lemme und Kerschbaum fanden den Siedepunkt zu 92—95° bei 16 mm Druck. Aus 20 g Kamphersäureimid erhielten wir 9,8 g reines Nitril (66 pC. der theoretischen Ausbeute). Bei gewöhnlichem Druck siedet das Nitril unter geringer Zersetzung bei 202°.

I. 0,3214 g gaben 0,9286 CO₂ und 0,3239 H₂O.

II. 0,1210 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 19° und 738 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₅ N	Gefunden	
		I.	II.
C	78,83	78,79	—
H	10,95	11,19	—
N	10,22	—	10,42

Darstellung des Dimethylheptennitrils aus α - und β -Kampheramidsäure.

Da die α - und β -Kamphernitrilsäuren von Hoogewerff und van Dorp aus den zugehörigen Kampheramidsäuren erhalten wurden, so war anzunehmen, dass diese Kampheramidsäuren bei der Destillation mit Natronkalk dasselbe Product liefern würden, wie die Nitrilsäuren. Diese Annahme hat sich bestätigt.

Die α - und β -Kampheramidsäuren wurden in bekannter Weise ²¹⁾ dargestellt. Werden die Kalksalze der α - resp. β -Kampheramidsäure mit Natronkalk destillirt, so entsteht dasselbe Dimethylheptennitril wie aus dem Kamphersäureimid. Im Anfang geht etwas Kamphersäureimid über. Demnach scheint das Imid auch hier den Uebergang der α - in die β -Verbindung zu vermitteln. 25 g α -kampheramidsaures Calcium mit 40 g Na-

²¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralbl. 1894, I, 552; Noyes, Amer. chem. Journ. **16**, 503 (1894).

tronkalk trocken destillirt ergaben 10 g reines Dimethylhepten-nitril.

Verseifung des Nitrils zu 2,6-Dimethylhepten-5-säure-1.

Nach Angabe von Lemme und Kerschbaum lässt sich das Nitril mit einer 20procentigen alkoholischen Kalilauge nur schwer verseifen. Es resultirte neben unverändertem Nitril als Zwischenproduct der Verseifung das Amid und in der Hauptmenge die Säure $C_9H_{16}O_2$, welche unter 18 mm Druck den Siedepunkt $140-141^\circ$ zeigte.

Wir kochten 20 g aus Kamphersäureimid gewonnenes Nitril mit 100 ccm einer methylalkoholischen Kalilauge (1 ccm:0,339 Kaliumhydroxyd) acht Stunden lang am Rückflusskühler. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, um unverändertes Nitril und Säureimid dem Wasser zu entziehen.

Aus der wässrigen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die Säure ab, welche in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet, nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt wurde. Die Säure ging constant bei 136° bis 137° unter 13 mm Druck über. (Badtemperatur: 143°). Es wurden 19 g Reinproduct und 2 g Vorlauf erhalten, d. h. circa 90 pC. der Theorie.

I. 0,2351 g gaben 0,5977 CO_2 und 0,2142 H_2O .

II. 0,2110 g „ 0,5353 CO_2 „ 0,1920 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{16}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,23	69,33	69,18
H	10,26	10,12	10,11

Obige Säure ist identisch mit der Säure $C_8H_{15}COOH$, welche Crossley und Perkin jr.²²⁾ beim Verschmelzen der Kamphersäure mit Aetznatron erhalten haben. Diese Säure siedet unter gewöhnlichem Druck bei $240-242^\circ$; wir fanden für unsere Säure den Siedep. 242° . Bei der Oxydation der

²²⁾ Journ. chem. Soc. **73**, 8 (1898); Chem. Centralbl. 1898, I, 505.

Säure mit Kaliumpermanganat erhielten Crossley und Perkin, ebenso wie Tiemann, Lemme und Kerschbaum α -Methylglutarsäure neben Aceton resp. Essigsäure.

Die Bildung der 2,6-Dimethylhepten-5-säure beim Verschmelzen der Kamphersäure mit Natronhydrat erfolgt nach dem Schema:

(Geschlossen am 22. Juli 1903.)