Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Camphersäure und Amide derselben;

von *M. Ballo*.

Vorgetragen in der ungarischen Academie der Wissenschaften am
17. März 1879.

Die nachfolgende Untersuchung wurde vorzüglich in der Absicht ausgeführt, um das Nitril der Camphersäure darzustellen. Dieses Nitril besitzt die empirische Zusammensetzung des Nicotins, und wenn es auch mit diesem nicht identisch sein kann, da bekanntlich das Nicotin eine tertiäre Aminbase ist, so ist doch seine Kenntniss in mehr als einer Hinsicht interessant.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Körpers wählte ich das bisher nicht rein dargestellte Amid der Camphersäure, welches nach Laurent aus Camphersäureanhydrid und Ammoniak, nach Moitessier aus Camphersäurechlorid und Ammoniak sich bilden soll. Nach Laurent stellt dieser Körper eine syrupartige, in Wasser unlösliche, nach Berzelius, welcher ihn beim Destilliren des Camphersäureanhydrids in trockenem Ammoniakgas erhielt, eine nach dem Erkalten durchsichtige Masse dar.

Dieses Amid mußte, nach Analogie anderer derartiger Verbindungen, unter dem Einfluß wasserentziehender Substanzen sich spalten in Wasser und das Nitril :

Eben in Folge dieser Analogie mußte auch das Ammoniumsalz der Campheraminsäure sowohl, als auch das der Camphersäure selbst, unter gleichen Umständen ein gleiches Product liefern :

I. Versuch.

Aus den eben angegebenen Gründen war es mir zunächst gleichgültig, ob sich aus dem Camphersäureanhydrid und Ammoniak das Amid oder die Aminsäure, oder aber nur das Ammoniumsalz der Camphersäure bilden würde, und es ist deshalb auf die vollständige Fernhaltung des Wassers nicht viel geachtet worden.

In eine Lösung des Anhydrids in Alkohol von 95 pC. wurde nach dem Erwärmen derselben Ammoniak eingeleitet, welches mit Hilfe von zwei Kalkcylindern getrocknet worden war, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen den Geruch nach Ammoniak zeigte. Die Lösung wurde dann eingedampft, wobei ein Syrup zurückblieb, welcher nur nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Erst in diesem Zustand der Masse konnte eine Bestimmung ihres Stickstoffs gemacht werden; sie enthielt davon blofs 6,38 pC. Das Anhydrid der Camphersäure war also unter diesen Umständen blofs theilweise entweder in das Ammoniumsalz der Campheraminsäure, oder jenes der Camphersäure selbst übergegangen. Die Masse löste sich nun in Wasser und krystallisirte daraus in beinahe stickstofffreien Krystallen, in welchen

60,01 pC. Kohlenstoff und

8,21 pC. Wasserstoff

gefunden wurden und welche demnach nichts anderes, als Camphersäurehydrat waren.

Das Amid war demnach in Folge eines geringen Wassergehaltes des Alkohols nicht gebildet worden. Auch die Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf den Syrup, welche

mit einem Theil desselben ausgeführt wurde, noch bevor ich das Krystallinischwerden desselben beobachtete, liefs vermuthen, dafs bei Gegenwart von Wasser aus dem Anhydrid und Ammoniak nur das Hydrat, resp. das bekanntlich leicht zersetzbare Ammoniumsalz desselben gebildet wird.

Als dieser Syrup mit der ungefähr 8- bis 10 fachen Menge von geschmolzenem Zinkchlorid der Destillation unterworfen wurde, begann schon bei circa 150° unter Aufschäumen die Einwirkung. Es destillirte unter starker Gasentwicklung Wasser und der erste Antheil eines gelblichen, eigenthümlich riechenden und auf dem Wasser schwimmenden Oeles; der übrige Theil des letzteren kam sehr langsam, bei höherer Temperatur, aus der nun nicht mehr schäumenden Masse. Die Destillation wurde, nachdem die Temperatur 300° erreicht hatte, unterbrochen.

Das im Anfange der Reaction entweichende Gas erwies sich als ein aus gleichen Raumtheilen von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehendes Gemenge, welches auch dann erhalten wurde, als Camphersäurehydrat mit syrupförmiger Phosphorsäure, nach dem Vorgehen von Gille*), eigens zur Constatirung des diesbezüglichen Sachverhaltes, erhitzt wurde.

Das Oel wurde in Aether aufgenommen, von dem Wasser mit Hülfe eines Scheidetrichters getrennt und nach dem Verdunsten des Aethers in gelinder Wärme der fractionirten Destillation unterworfen. Der Hauptantheil des Oels ging zwischen 122 und 126° über, zurückblieb nur eine geringe Menge eines gelblichen, an der Luft nicht nachdunkelnden Oeles.

Das Hauptproduct dieser Reaction ist ein Kohlenwasserstoff, nach der Formel C_8H_{14} zusammengesetzt.

*) C. Gille, Inauguraldissertation, Göttingen 1872.

324 *Ballo, über die Einwirkung wasserentziehender Mittel*

0,1962 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,2344 Wasser und 0,6282 Kohlensäure; ebenso gaben 0,2859 Grm. Substanz 0,3382 Wasser; die Kohlensäurebestimmung verunglückte. 100 Theile Substanz enthielten also :

	Theorie	Versuch	
C ₈	87,27	87,30	—
H ₁₄	12,73	13,20	12,9
	100,00	100,50.	

Die Dampfdichtebestimmung dieses Kohlenwasserstoffs wurde nach der Hofmann'schen Methode ausgeführt und ergab die Zahl 3,75, die Theorie verlangt 3,81.

Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, dünnflüssig, riecht gleichzeitig nach Terpentinöl und Benzol, ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber mit Aether und Alkohol. Der Siedepunkt konnte der geringen Menge Substanz wegen, die sich in der Retorte befand, nicht genau genug bestimmt werden, jedenfalls aber stimmt er mehr mit dem Siedepunkte des Gille'schen Campholen, als mit jenem des mit dem meinigen gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs von Moitessier, welchen dieser Forscher durch Destillation des camphersauren Kupfers erhielt. Dieser letztere Kohlenwasserstoff besitzt nach Moitessier den Siedepunkt 105°, sonst aber ganz dieselben Eigenschaften, wie jener von Gille und mir. Wenn ich deshalb den ersteren vorläufig mit meinem Kohlenwasserstoff nur für isomer halte, so muß ich den Gille'schen damit für identisch erklären. Gille fand sein Campholen nach der Formel C₉H₁₆ zusammengesetzt; allein die von ihm gefundenen Zahlen (C = 86,93 und 87,00 pC. und resp. H = 13,13 und 12,84 pC.) passen eben so zur Formel C₈H₁₄; selbst die von ihm zu 4,289 bestimmte Dampfdichte macht mich in der Ansicht, daß sein Kohlenwasserstoff mit dem meinigen identisch ist, nicht irre, denn auch er fand das bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf die Camphersäure ent-

weichende Kohlenoxyd „mit etwas Kohlensäure vermischt“. Dieser Ausdruck macht es zweifellos, daß die mitgebildete Kohlensäure quantitativ nicht bestimmt wurde.

Gille nennt seinen Kohlenwasserstoff *Campholen*. Da derselbe, wie nachgewiesen, mit dem meinigen identisch ist, so behalte ich diesen Namen für den letzteren bei. Jenes „Campholen“, welches aus der Campholsäure sich bildet und welches nach der Formel C_9H_{16} zusammengesetzt ist, muß dann als *Methylcampholen* aufgefaßt werden. Dasselbe gilt von dem ebenso zusammengesetzten Kohlenwasserstoff, welchen Weyl*) aus Campher und Jodwasserstoffsäure neben Kohlenoxyd erhielt.

Die Zersetzung der Camphersäure unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel erfolgt hiernach nach der Gleichung :

also ganz auf dieselbe Art, auf welche auch die Oxalsäure unter gleichen Umständen zerfällt :

Daß auch andere mehrwerthige Säuren gleiche Zersetzungserscheinungen zeigen werden, unterliegt keinem Zweifel**).

II. Versuch.

Der nächste Versuch hatte zum Zwecke, das zur Nitrilbildung benöthigte Amid aus dem Camphersäurechlorid von Moitessier***) und Ammoniak darzustellen.

*) Weyl, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 94.

**) Mit der Untersuchung der einschlägigen Zersetzungserscheinungen ist gegenwärtig in meinem Laboratorium der Lehramtsandidat Herr Adalbert Vangel beschäftigt und behält sich hiermit das Studium dieser Erscheinungen vor. M. B.

***) Moitessier, diese Annalen **120**, 252.

Das Chlorid wurde genau nach der Vorschrift aus Camphersäureanhydrid und Phosphorpentachlorid, durch etwa 10-stündiges Erwärmen im Wasserbade, dargestellt, bis nach dem Erkalten aus der Flüssigkeit sich kein Anhydrid mehr ausschied. Alsdann wurde das gebildete Phosphoroxychlorid bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt und in das zurückgebliebene, nicht weiter untersuchte Chlorid mittelst zweier Kalkcylinder getrocknetes Ammoniak eingeleitet, bis dasselbe von der Masse nicht mehr aufgenommen wurde. Es fand dabei eine so starke Selbsterwärmung statt, daß die Retorte durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden mußte.

Das Product von der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid der Camphersäure ist eine dunkel, beinahe schwarz gefärbte Masse. Dieselbe wurde mit siedendem Alkohol von 95 pC. ausgelaugt; die dunkelbraune Lösung von der Hauptmasse des Salmiaks abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt, nochmals eingedampft und der Rückstand in Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein honiggelber, dicker, klebriger Syrup von angenehmem harzartigem Geruche. Ein Theil desselben wurde sofort mit Phosphorsäuresyrup destillirt, ein anderer zur weiteren Untersuchung bei Seite gestellt.

Bei der Destillation dieses Syrops mit Phosphorsäure treten im Allgemeinen dieselben Erscheinungen ein, wie die im vorigen Versuch beschriebenen. Das Destillationsproduct, ein gelbes, in Aether und Alkohol leicht lösliches Oel, besitzt aber eine andere Zusammensetzung wie jenes. Aus demselben konnte bei der fractionirten Destillation kein constant siedender Körper erhalten werden. Der Quecksilberfaden stieg langsam aber stetig von 110° angefangen bis über 300°, ohne sich irgendwo auch nur kurze Zeit aufzuhalten. Bis 150° ist etwas Camphen übergegangen; die Antheile zwischen 150 und 180°

(a), 250 und 300° (b) und über 300° (c) zeigten die nachfolgende Zusammensetzung :

	a.	b.	c.
C	84,97	84,25	79,42
H	12,98	11,55	9,90
	97,90	95,80	89,32.

Stickstoff war nur spurenweise in dem letzten Antheile, einer dicken schwerfließenden, dunkel gefärbten Flüssigkeit nachzuweisen; die übrigen waren frei davon. Die Menge von a. und c. war so gering, daß von der weiteren Untersuchung dieser Antheile abgesehen werden mußte.

Die Hauptmenge des Oels war zwischen 250 und 300° übergegangen. Dieses ist ein gelbliches Oel, aus welchem sich nach langem Stehen einige Krystalle von Camphersäureanhydrid absetzten. Es wurde deshalb mit Kalilauge gekocht, in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des Aethers nochmals destillirt. — Es zeigte aber auch dießmal keinen constanten Siedepunkt und es mußte deshalb der zwischen 260 und 280° übergegangene Antheil zur Untersuchung genommen werden. Dieser Antheil besaß die nachfolgende Zusammensetzung :

0,1558 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,1671 Wasser und 0,5066 Kohlensäure; ebenso 0,1101 Grm. ergaben 0,1198 Wasser und 0,3630 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}$	Gefunden	
		1.	2.
C	83,23	82,67	87,85
H	11,77	11,91	12,08
	100,00	100,58	99,93.

Die Dampfdichte dieses Körpers wurde nach der neuesten Methode von C. und V. Meyer im Bleibade zu 9,61 gefunden; die Formel $C_{20}H_{28}$ verlangt 9,44.

Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach ein Polyterpen; ich will denselben, um sowohl auf seinen Ursprung, als auch auf seine Zusammensetzung hinzudeuten, *Camphoterpen* nennen. Es ist

ein gelbliches, auch durch wiederholte Destillation nicht farblos zu erhaltendes Oel. Es ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und riecht unmittelbar nach der Destillation brenzlich, später wird der Geruch aromatisch, an der Luft dunkelt es nicht nach, — bis auf die letzte lauter Eigenschaften, die auch dem zweiten, von Gille aus Camphersäure erhaltenem Kohlenwasserstoffe zukommen. Gille hatte jedoch offenbar noch mit camphersäureanhydridhaltigem Kohlenwasserstoffe zu thun (er erhielt bei der Analyse 86,20 und 86,15 pC. C und resp. 11,75 und 11,90 pC. H), deshalb die Abweichungen in den Eigenschaften.

Neuerdings haben K. Preis und B. Raymann *) bei der Einwirkung von Jod auf Terpentinöl eine Reihe von Kohlenwasserstoffen erhalten, unter welchen die zwischen 270 und 300° überdestillirten eine mit dem Camphoterpen sehr ähnliche Zusammensetzung besaßen (88,18 und 88,28 pC. C und resp. 10,10 und 10,51 pC. H).

In meinem sowohl, als wie in diesem Falle mag das zunächst entstandene, resp. das unverändert gebliebene Terpentinöl unter dem Einfluß der Phosphorsäure resp. des Jodes eine Polymerisation erfahren haben. Demnach ist es nicht unwahrscheinlich, daß überall, wo ich das Auftreten des Camphoterpens beobachtet habe, als unmittelbares Reactionsproduct ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung der Terpene anzunehmen ist.

Unterwirft man das Einwirkungsproduct des Ammoniaks auf Camphersäurechlorid, welches auf oben angegebene Weise mittelst Alkohol und Aether gereinigt wurde, der Destillation für sich allein, so destillirt die ganze Menge desselben zwi-

*) K. Preis und B. Raymann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **12**, 219.

schen 270 und 280° über. Das Destillat erstarrt theilweise schon im Halse der Retorte und der Rest in der Vorlage zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Mit wenig Aether ausgewaschen hinterblieb eine weißse krystallinische Substanz, welche sich bei der Verbrennung als Camphersäureanhydrid erwies. Sie enthielt

65,80 pC. Kohlenstoff und
7,74 pC. Wasserstoff.

Die ätherische Lösung hinterliefs ein Oel, welches noch Anhydrid enthielt. Es wurde deshalb mit Kalilauge ausgekocht, in Aether aufgenommen und nach der Verjagung des Lösungsmittels der Destillation unterworfen, Es destillirte beinahe constant bei 275° ein farbloses, angenehm harzartig riechendes Oel über.

Die Zusammensetzung dieses Oels konnte leider nicht ermittelt werden, weil ein Theil desselben sich trotz aller angewandten Vorsicht stets der Verbrennung zu entziehen wufste. Es wurde bei einigen Verbrennungen chromsaures Blei, bei anderen Kupferoxyd in enormen Mengen verwendet und bei allen der Verbrennungsproceß so geleitet, dafs derselbe stets 1½ bis 2 Stunden in Anspruch nahm, und dennoch waren die Resultate einer jeden Analyse so verschieden untereinander, dafs ich dieselben hier nur des interessanten Falles wegen und deshalb anführe, weil man aus denselben folgern kann, dafs aus dem Camphersäurechlorid und dem Ammoniak *kein* Amid gebildet wurde. Unter den vielen Analysen hebe ich die nachfolgenden hervor :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
C	64,89	64,62	66,76	68,33	70,9	70,08	70,72	74,64	—	—
H	9,04	9,10	9,00	8,88	9,5	9,28	9,54	9,44	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	3,24	5,02.

Das Amid $C_{10}H_{14}O_2(NH_2)_2$ enthält :

60,60 pC. Kohlenstoff.

9,69 „ Wasserstoff und

14,14 „ Stickstoff.

Mehrere Dampfdichtebestimmungen nach C. u. V. Meyer's Methode ausgeführt gaben als Moleculargewicht Zahlen, welche um 300 herum liegen; das Moleculargewicht des Amids beträgt 198. Es ist klar, daß unter solchen Umständen von einer Formulirung dieses Körpers nicht die Rede sein kann.

III. Versuch.

Die Erfahrungen der ersten Versuchsreihe haben gelehrt, daß die Amide der Camphersäure bei Anwesenheit von Wasser nicht gebildet werden und daß demnach zur Darstellung dieser Körper vor allen eine vollständige Ausschließung des Wassers nothwendig ist.

Alkohol von 95 pC. wurde mit einem Ueberschuss von entwässertem Kupfervitriol zwei Tage stehen gelassen, dann über ungelöschem Kalk in eine getrocknete Vorlage destillirt, in welcher sich bereits das trockene Anhydrid befand. Durch Erwärmung wurde die Auflösung des Anhydrids beschleunigt und in diese Lösung sofort das Ammoniak eingeleitet, welches zunächst zwei leere, mit Schnee umgebene Wouff'sche Flaschen, dann zwei große Kalkcylinder und schließlich eine mit festen Kalistücken gefüllte U-Röhre passirte. Nach einiger Zeit begann aus der Lösung die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers und am anderen Tage war die ganze, noch stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abfiltrirt, zwischen Fließpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der bis zur Hälfte eingedampften Mutterlauge schied sich nach dem Erkalten und selbst nach längerem Stehen kein krystallinischer Körper mehr aus, was jedoch die Anwesenheit eines solchen nicht ganz ausschließt,

da ich wiederholt zu beobachten Gelegenheit hatte, daß concentrirte Lösungen des campheraminsauren Ammoniums viel schwerer krystallisiren, als die verdünnten Lösungen dieses Salzes. Dieses Salz besitzt, wie es scheint, eine grofse Neigung übersättigte Lösungen zu bilden. Nach dem völligen Eindampfen der Mutterlauge blieb ein dicker, honiggelber Syrup zurück, welcher nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte.

Der krystallinische Körper erwies sich sowohl seinen Eigenschaften als auch seiner Zusammensetzung nach als das bekannte Ammoniumsalz der Campheraminsäure.

0,1548 Grm. gaben 0,0193 Stickstoff; 0,2492 Grm. gaben 0,2053 Wasser und 0,5112 Kohlensäure.

	Theorie	Versuch	
C ₁₀	55,55	55,98	—
H ₂₀	9,25	9,11	—
N ₁	12,96	—	12,45.

Ein Versuch, den syropförmigen Körper durch Destillation in eine analysirbare Form zu bringen, ergab unter starker Ammoniakentwicklung ein constant zwischen 297 und 300° siedendes Destillat, welches vollständig im Halse der Retorte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Es ist das Camphersäureimid von Laurent.

0,2602 Grm. Substanz gaben 0,1932 Wasser und 0,6334 Kohlensäure;
0,2440 Grm. Substanz gaben 0,1830 Wasser und 0,5934 Kohlensäure; 0,2784 Grm. Substanz gaben 0,0201 Stickstoff.

	Theorie	Versuch		
C ₁₀	66,29	66,38	66,32	—
H ₁₅	8,20	8,26	8,33	—
N	7,7	—	—	7,22.

Das Camphersäureimid C₁₀H₁₄O₂.NH ist ein leicht krystallisirender Körper, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Laurent übereinstimmen. Hinzufügen möchte ich nur, daß es schon bei 150° sublimirt, ohne vorher zu schmelzen;

im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 180° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei derselben Temperatur wieder erstarrt. Seine Bildung läßt sich, je nachdem man in dem Syrup die Anwesenheit von Camphersäureamid, oder campheraminsaurem Ammonium annimmt, nach einer der folgenden Gleichungen erklären :

Dieser Syrup, in welchem hiernach die Anwesenheit von Amid oder Aminsäure nachgewiesen ist, wurde nun mit möglichst wasserfreiem Zinkchlorid der Destillation unterworfen. Unter Schäumen und unter Gasentwicklung destillirte ein Oel über, welches schon durch seinen Geruch die Anwesenheit von Campholen verrieth. Das Gas wurde theilweise (nicht ganz bis zur Hälfte) von Kalilauge absorbirt; das unabsorbirte brannte mit leuchtender Flamme. Das letztere bestand ohne Zweifel aus Kohlenoxyd und Aethylen, welch letzteres aus den letzten, vom Syrup zurückgehaltenen Alkoholresten stammen dürfte.

Der grösste Theil des Oels destillirte zwischen 124 und 134° über. Der Siedepunkt stieg dann rasch bis über 200°, und dann destillirte zwischen 260 und 280° eine geringe Menge eines gelben Oeles über. Der zwischen 124 und 134° siedende Antheil besteht beinahe ganz aus Campholen; er enthielt :

87,03	pC. Kohlenstoff und
12,94	„ Wasserstoff
<hr/>	
99,97.	

Das gelbe Oel ist seiner Analyse zufolge Camphoterpen. Es enthielt :

88,09	pC. Kohlenstoff und
12,28	„ Wasserstoff
<hr/>	
100,37.	

Nicht bessere Erfolge lieferte bei gleicher Behandlung das campheraminsaure Ammonium. Auch hier erhielt ich unter Gasentwicklung ein Oel, welches sich als ein Gemenge von Campholen und Camphoterpen erwies.

Dieses Resultat kann nicht anders erklärt werden, als indem man annimmt, daß die von mir angewendeten wasser-entziehenden Mittel, das Zinkchlorid und der Phosphorsäuresyrup, auf die Amide verseifend einwirken. Dieß ist in der That der Fall. In den Destillationsrückständen läßt sich Ammoniak massenhaft nachweisen und wenn man die Zinkchloridrückstände mit Wasser auslaugt und den Rückstand zur Entfernung organischer, schmieriger Nebenproducte mit Weingeist auswäscht, so hinterbleibt Zinkoxyd in beträchtlichen Mengen. Das Zinkchlorid verseift die Amide nach folgenden Gleichungen :

Das gebildete camphersaure Zink zerfällt dann nach folgender Gleichung :

Die Bildung des Camphoterpens bei all den bisher beschriebenen Reactionen ist ohne eine Hypothese so lange nicht möglich, bis die Zusammensetzung des aus Camphersäurechlorid und Ammoniak gebildeten Oels, dessen Hauptzersetzungsproduct unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel dieser Kohlenwasserstoff ist, nicht erforscht ist. Möglich, daß die Bildung desselben die Folge einer tieferen Zersetzung ist; denn bei all diesen Processen wird ein Theil der Substanz, vorzüglich bei Anwendung von Phosphorsäure, verkohlt.

IV. Versuch.

Der leichten Verseifbarkeit der Amidoderivate wegen wurde nun das campheraminsaure Ammonium mit wasserfreier Phosphorsäure zu entwässern versucht. Erwärmt man ein Gemisch beider Körper, so beginnt die Einwirkung schon bei 50°; die Masse bläht sich auf, schmilzt und das Thermometer steigt dann stetig in die Höhe. Anfangs gehen dicke Dämpfe über, die sich sehr schwer verdichten und stark nach Acetonitril riechen. Später, bei etwa 140° geht eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers und schliesslich ein Oel über. Das Oel wurde vom krystallinischen Körper, welcher das gesuchte Nitril ist, möglichst getrennt und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Der unter 150° übergegangene Antheil des Oeles ist Campholen.

Der zwischen 150 und 180° siedende Antheil ergab bei der Analyse

86,31	pC. Kohlenstoff und
11,16	" Wasserstoff,
<hr/>	
97,47	

er enthielt auch Stickstoff, roch nach Acetonitril und war etwas trübe. Nimmt man die zu 100 fehlenden 2,53 pC. als aus dem Nitril stammenden Stickstoff an, so enthielt dieser Antheil circa 14 pC. Camphersäurenitril.

Der über 180° übergehende Antheil roch ebenfalls nach Acetonitril und bestand wahrscheinlich grösstentheils aus Camphoterpen; derselbe wurde nicht näher untersucht.

Das *Nitril* wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt und von dem gleichzeitig abgeschiedenen gelblichen Oele soweit als möglich durch Abpressen befreit. Eine weitere Reinigung war der geringen Menge der Substanz wegen, dieselbe betrug nicht mehr als 0,2 Grm., nicht durchführbar. So wie es zur Analyse verwendet werden musste, war es noch etwas gelblich gefärbt und roch schwach nach Acetonitril.

0,1572 Grm. Nitril gaben beim Verbrennen 0,1294 Wasser und 0,4428 Kohlensäure.

	Theorie	Versuch
C ₁₀	74,07	76,82
H ₁₄	8,64	9,14.

Obzwar hiernach der Körper mit etwa 3 pC. Camphoterpen verunreinigt war, so lassen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen über seine Zusammensetzung dennoch keine Zweifel aufkommen.

Das Nitril C₁₀H₁₄N₂ ist ein dem Imid sehr ähnlicher, krystallinischer, farbloser Körper, welcher in ganz reinem Zustand wahrscheinlich geruchlos ist. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und sublimirt zwischen 125 und 130° ohne zu schmelzen; die Krystalle machen dabei auf dem Quecksilber, getragen durch ihr eigenes Gas, ganz eigenthümliche, hin- und herzuckende Bewegungen. Die Schmelzpunktbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen schien, wegen der nicht vollständigen Reinheit des Körpers, überflüssig, weil ohne Aussicht auf Genauigkeit. Es löst sich beim Kochen mit Kalilauge ohne Zweifel unter Verseifung auf.

Es war meine Absicht aus diesem Nitril und nascirendem Wasserstoff die betreffende Base, die erste in der Camphergruppe, darzustellen; allein diese Absicht konnte dießmal wegen vollständigem Aufbrauch meiner Materialien nicht durchgeführt werden.

Die geringe Menge des Nitrils, welche aus der verhältnißmäßig großen Menge des Rohmaterials erhalten wurde, beweist, daß das bei der Reaction entstandene Phosphorsäurehydrat auf die noch unzersetzten Antheile des Ammoniumsalzes auf ganz dieselbe Art einwirkt, wie das Zinkchlorid :

Die so entstandene Camphersäure zerfällt dann, wie beim Versuch I, in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Campholen und vielleicht auch Camphoterpen. Es ist demnach vorauszu-

sehen, daß selbst mit einem sehr großen Ueberschuß an P_2O_5 nur ein aliquoter Theil des Ammoniumsalzes in Nitril umgewandelt werden kann. Am reichlichsten dürfte demnach das Nitril zu erhalten sein, wenn als wasserentziehendes Mittel PCl_5 in einer Menge zur Anwendung käme, daß daraus nur $POCl_3$ und nicht Phosphorsäurehydrat gebildet werden könnte.

Ueber den nach Acetonitril riechenden und in allen Antheilen des Destillationsproducts wiederkehrenden Körper kann ich gegenwärtig keine Angaben machen, da ich diesen Geruch ursprünglich für eine dem Camphersäurenitril zukommende Eigenschaft hielt und deshalb nicht weiter hierauf geachtet habe.

V. Versuch.

Da die bisher gewonnenen Resultate manches Licht über die Constitution der Campherverbindungen zu liefern im Stande sind, war ich bemüht, in dieser Richtung noch weitere Daten zu sammeln. Ich unterwarf deshalb das von Pfaunder *) dargestellte Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$, aus Campher und PCl_5 genau nach seiner Vorschrift erhalten, der Einwirkung von siedender concentrirter Salpetersäure.

Die Oxydation dieses Chlorids erfolgt unter denselben Erscheinungen, wie jene des Camphers selbst. Das Chlorid zerfließt auf der Oberfläche der Säure zu einem gelblichen Oel und löst sich sehr langsam unter Entwicklung rother Dämpfe. So wie die Säure verdünnter wird, tritt der Moment ein, in welchem das specifische Gewicht derselben gleich wird jenem des Chlorids; das letztere schwimmt dann in der Säure in Form von kleineren oder größeren Kugeln, deren Gewicht endlich größer wird als das der Säure; sie sammeln

*) Diese Annalen **115**, 29.

sich alsdann unter der Säure an und sind Veranlassung des nun eintretenden starken Stofsens. Diefs kann durch Anwendung möglichst concentrirter Säure in genügender Menge vermieden werden.

Nachdem der grösste Theil des Chlorids sich gelöst, wozu ein eben so langer Zeitraum erforderlich ist, wie zur Darstellung der Camphersäure aus Campher, dampfte ich die salpetersaure Lösung ein. Der ölige Rückstand erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Die Krystalle wurden von dem nicht erstarrten Oele durch ein Asbestfilter abfiltrirt und in Alkohol gelöst. Aber weder aus dieser, noch aus der weingeistigen Lösung des abfiltrirten Oels konnten wieder Krystalle erhalten werden. Nach dem Eindampfen dieser Lösungen zur Trockne hinterblieben zähe Syrupe, welche schliesslich zu zähen halbfesten Massen eintrockneten.

Diese Körper reagiren stark sauer und lösen sich in kohlensaurem Kali unter Aufbrausen, auch aus kohlensaurem Baryt treiben sie bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure aus. Die Analyse zweier solcher Producte ergab :

C	63,29	56,09
H	8,34	7,43
Cl	2,70	4,39.

Das Baryumsalz erwies sich als camphersaurer Baryt; aus dem getrockneten Salze wurden 40,5 pC. Baryum erhalten.

Es ist hiermit erwiesen, dafs das Reactionsproduct nur zum kleinsten Theile aus chlorhaltigen Körpern, hingegen der Hauptmasse nach aus Camphersäure besteht. Es wurde deshalb der Destillation unterworfen, das Destillat in Weingeist aufgelöst, die Lösung von dem auskrystallisirten Anhydrid getrennt, eingedampft, der dunkle ölige Rückstand mittelst Kalilauge von den letzten Antheilen des Anhydrids befreit und schliesslich der Destillation unterworfen. Ich erhielt so ein gelbliches,

neutrales, eigenthümlich riechendes Oel, welches nach der Formel $C_{24}H_{55}ClO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

0,1556 Grm Substanz gaben 0,4114 CO_2 und 0,1241 H_2O .

0,1639 " " " 0,0600 $AgCl$.

0,1363 " " " 0,0493 "

	Theorie	Versuch		
C	71,4	72,10	—	—
H	8,61	8,86	—	—
Cl	8,73	—	9,05	8,94.

Das Enaproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Campherchlorid ist die Camphersäure. Die Elimination des Chlors erfolgt unter Bildung complicirt zusammengesetzter chlorhaltiger Körper, welche als Zwischenproducte in geringer Menge sich stets nachweisen lassen, wenn das Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ nicht bis zum vollständigen Auflösen mit der Salpetersäure behandelt wurde.

Theoretisches.

Gestützt auf die Existenz eines nach der Formel C_8H_{14} zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs und auf die Erforschung der Basicität der Camphersäure, stellte V. Meyer *) folgende drei Campherformeln auf :

Nach der ersten Formel wäre der Campher ein Aldehyd, eine natürlich ganz unzulässige Annahme. Nach der zweiten Formel wäre er ein Alkohol, eine nach V. Meyer ebenfalls unzulässige Annahme, da derselbe weder mit Chloracetyl, noch mit Essigsäureanhydrid die Gegenwart eines Hydroxylwasserstoffs verrieth. Er entschied sich deshalb für die dritte For-

*) V. Meyer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 116.

mel, welche den Campher zu einer schwer definirbaren Verbindung stempelt.

Obzwar nun Baubigny *) ebensowenig wie V. Meyer ein Acetylderivat des Camphers erhalten konnte, so setzt doch die Existenz seines Natriumcamphers und des daraus erhaltenen Methyl- und Aethylcamphers auch die Existenz derartiger Esterarten aufser allen Zweifel. Dafs solche bisher nicht erhalten werden konnten wird nicht befremden, wenn man die leichte Verseifbarkeit anderer Campherderivate mit Säuren und Wasser, wie diefs in der vorliegenden Abhandlung nachgewiesen wurde, ins Auge fafst. Die Campheräther von Baubigny beweisen jedoch hinlänglich, dafs der Sauerstoff im Campher in Form von Hydroxyl vorhanden ist.

Ich kehre deshalb zu der zweiten von V. Meyer aufgestellten Formel zurück, weil aus derselben sich der Zusammenhang zwischen Campher, Borneol und Menthol eben so, wie jener der übrigen Campherderivate am ungezwungensten erklären läfst, wie diefs die nachfolgenden abgekürzten Formeln veranschaulichen.

Danach wäre der Campher als ein tertiärer Alkohol, als das Carbinol des dreiwertigen Radicals (C₉H₁₅)^{'''} aufzufassen :

Das Borneol wäre dann der secundäre und das Menthol der primäre Alkohol :

*) Baubigny, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 497.

Die dem Menthol entsprechende Säure wäre die Campholsäure :

Die Bildung der Camphersäure aus dem Campher geht nach folgender Gleichung vor sich :

eine Erklärung, die eben so einfach erscheint, wie jene mit Hülfe der von V. Meyer gewählten Formel.

Was die Zusammensetzung des Radicals C_8H_{14} anbelangt, welches im Campher vier-, in der Camphersäure aber nur zweiwerthig erscheint und im freien Zustand wahrscheinlich als gesättigt anzunehmen ist, so kennen wir zur Entscheidung dieser Frage bisher keine andere Thatsache, als die Bildung des Cymols aus dem Campher, welche nach der neuen Campherformel auf folgende Weise vor sich gehen würde :

Die Formel des Campholens selbst wäre demnach :

Durch theilweises oder ganzes Lösen der Doppelbindung im Campholen entsteht daraus das zwei-, resp. das vierwerthige Radical :

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Adalbert Vangel für seine eifrige und fachkundige Mit-
hülfe, die er mir bei der Ausführung obiger Versuche ge-
leistet, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Budapest, 28. Februar 1879.

Zur Kenntniss der Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren;

von *August Bernthsen*.

(Eingelaufen den 27. März 1879.)

4) Ueber Aether von Imidothiosäuren.

Vor einigen Monaten hat O. Wallach *) über eine von ihm in Gemeinschaft mit H. Bleibtreu unternommene Unter-
suchung über die Einwirkung von Bromäthyl oder Jodmethyl
auf Natriumacethiothianilid (Natriumthiacetanilid) und auf Aceto-
thianilid Mittheilung gemacht. Es ergab sich ihm das sehr
interessante Resultat, dass bei dieser Einwirkung nicht, wie
man zunächst hätte erwarten können, eine Aethylirung oder
Methylirung des angewandten Thiamids im Ammoniakrest er-
folgt, sondern dass eine andere bisher unbekannte Classe von

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1590.