

so gewonnenen Gallamids liegt bei 244—245°, wie ihn auch Schiff und Pons¹⁾ gefunden haben, nicht aber bei 251—253°, wie Nierenstein²⁾ früher für Gallamid aus Acetyl-tannin angegeben hat³⁾.

0.1262 g Subst.: 0.2308 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₇H₇O₄N. Ber. C 49.70, H 4.17.

Gef. » 49.80, » 4.03.

Bristol, Biochemisches Universitätslaboratorium.

198. Joh. Scheiber und Max Knothe: Zur Kenntnis der Chlor-camphernitrilsäure.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Mai 1912.)

Das letzte Heft der »Berichte« enthält eine Publikation des Hrn. J. Bredt⁴⁾ über die Umsetzung von Camphersäurechlorid und Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak. Gelegentlich einer in anderem Zusammenhang demnächst mitzuteilenden Untersuchung haben wir über den gleichen Gegenstand gearbeitet, nachdem der eine von uns bereits vor mehr als zwei Jahren Hrn. A. Deutschland hierzu veranlaßt hatte. Die von uns⁵⁾ gewonnenen Ergebnisse decken sich mit denen des Hrn. J. Bredt und seiner Mitarbeiter, indem auch wir Entstehung von Campher-sek.-tert.-nitrilsäure (Schmp. 152°) bzw. Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure beobachteten. Die letztere Substanz erhielten wir aus verdünntem Alkohol in schimmernden Blättchen. Die Analysen ergaben:

C₁₀H₁₄O₂NCl. Ber. C 55.66, H 6.54, N 6.51, Cl 16.44.

Gef. » 55.76, 55.64, » 6.44, 6.73, » 6.79, » 16.33, 16.14,

wobei es sich zwecks Erlangung genauer Zahlen als notwendig erwies, die Verbrennungen in einem sehr langen Rohr auszuführen, da anderenfalls Kohlenoxyd entwich.

In Benzol zeigte die Säure doppelte Molekulargröße, während in Eisessig die erwarteten Werte resultierten:

C₁₀H₁₄O₂NCl. Ber. M 215.6. Gef. M 406—410 (Benzol), 206—211 (Eisessig).

Die von J. Bredt beschriebene Umwandlung in Camphanonitril (Schmp. 138—139° [unkorr.]) mittels wäßrigen Natriumcarbonats

¹⁾ B. 18, 487 [1885].

²⁾ B. 43, 1689 [1910].

³⁾ Die früher gefundenen Werte waren:

C 48.76, 48.95, 48.11, H 5.41, 4.84, 4.98.

⁴⁾ B. 43, 1419—1429 [1912].

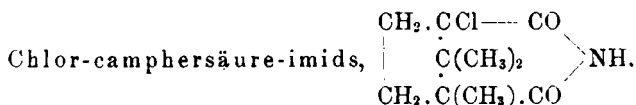
⁵⁾ Bezüglich näherer Einzelheiten vergl. man die demnächst erscheinende Dissertation des Hrn. Knothe. Sch.

haben wir ebenfalls beobachtet. Nebenher gelang uns der Nachweis von Camphansäure-amid (Schmp. 208° [unkorr.]), das wir auch beim Stehenlassen einer Auflösung der Chlor-camphernitrilsäure in Alkali erhielten. Auf Camphononsäure haben wir nicht gefahndet, doch wurde das mit deren Entstehung verbundene Auftreten von Blausäure festgestellt.

Nicht zu bestätigen vermögen wir indes die Angaben von J. Bredt hinsichtlich des Schmelzpunktes der Chlor-camphernitrilsäure. Denn die Substanz schmilzt nicht oberhalb 250° unter vorheriger Zersetzung, sondern bereits unter 200° . Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man das Schmelzpröbchen nicht allmählich erhitzt, sondern in ein auf 180 – 190° vorgewärmtes Bad bringt. Als dann tritt zunächst völlige Verflüssigung ein; kurz danach wird der Inhalt des Röhrchens indes wieder fest¹⁾ und erleidet beim weiteren Erhitzen nunmehr von etwa 240° an eine stets zunehmende Zersetzung, die gegen 250° leicht ein Schmelzen vortäuscht. Beim allmählichen Erwärmen der Schmelzprobe tritt die Erscheinung des Schmelzens und Wiedererstarrens nicht auf. Man beobachtet lediglich ein bei ca. 170° einsetzendes Sintern.

Der von J. Bredt angegebene Schmelzpunkt kommt also einem Umwandlungsprodukte zu, dessen Isolierung leicht gelingt, wenn man eine bei etwa 200° hergestellte Schmelze der Chlor-camphernitrilsäure nach ihrem Wiedererstarren mit Alkohol extrahiert. Beim Erkalten der eventuell mit Tierkohle entfärbten Lösung resultieren weiße Nadelchen oder Blättchen, die beim Einbringen in ein auf 200° vorgewärmtes Bad nicht schmelzen. Sie vertragen ein Erhitzen bis gegen 290° , wobei sie eine von etwa 280° ab beginnende Zersetzung aufweisen. Die Verbindung hat zwar noch saure Eigenschaften, doch löst sie sich nicht mehr in Soda, sondern nur in Lauge. Beim Ansäuern fällt sie unverändert wieder aus. Erst längeres Kochen mit starker Lauge vermag sie umzuwandeln. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert sie.

Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen lehrten Vorliegen des bislang unbekannten



0.1364 g Sbst.: 0.2764 g CO_2 , 0.0841 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 0.2650 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 9.1 ccm N (10° , 742 mm). — 0.1624 g Sbst.: 0.1060 g AgCl. — 0.1630 g Sbst.: 0.1061 g AgCl.

¹⁾ Gleichzeitig ist geringe Gasentwicklung zu beobachten.

$C_{10}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 55.66, H 6.54, N 6.51, Cl 16.44.
 Gef. » 55.27, 55.85, » 6.89, 6.93, » 6.88, » 16.15, 16.10.

Mol.-Gew.-Bestimmung:

Ber. M 215.6. Gef. M 212—223 (Eisessig, kryosk.), 226—239 (Benzol, ebulliosk.).

Die Chlorcamphersäure erleidet beim Schmelzen also die gleiche Veränderung wie die *o*-Cyanbenzoesäure, deren Übergang in Phthalimid bekannt ist. Bemerkt sei, daß das Chlor-camphersäure-imid aus der Chlor-camphernitrilsäure auch durch deren Behandlung mit starker, heißer Salzsäure erhalten wurde.

199. F. W. Semmler und K. E. Spornitz:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Chemische Identität des künstlichen mit dem natürlichen Cedren.)

(Eingegangen am 13. Mai 1912.)

In einer Abhandlung über den primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$, der Cedrenol genannt wurde, konnte F. W. Semmler und Erwin W. Mayer¹⁾ nachweisen, daß diesem Alkohol dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde liegt, wie dem natürlichen Cedren. In der Literatur ist nun angegeben²⁾, daß man aus dem festen Cedrol durch Wasserabspaltung ein »künstliches Cedren« erhalten kann, von dem man vielfach annimmt, daß es nicht identisch sei mit dem natürlichen Cedren. Wenn auch einige physikalische Daten beider Cedrene übereinstimmen, so war es doch die außerordentliche Stärke der optischen Aktivität des künstlichen Cedrens, welche bisher davon abhielt, beide Cedrene für identisch zu erklären.

Zur Übersicht seien die bisher aufgestellten physikalischen Daten der beiden Cedrene zusammengestellt.

Natürliches Cedren:

Walter³⁾: Siedepunkt etwas höher als der des künstlichen Cedrens (s. u.), $d_{14.5} = 0.98$.

Chapman und Burgess⁴⁾: Sdp. = 261—262°, $d_{15} = 0.9359$, $\alpha_D = -60^\circ$, $n_D = 1.5015$, $n_C = 1.4991$, Mol.-Ref. = 64.3, $C_{15}H_{24}$ | = 64.4.

Rousset⁵⁾: Sdp. 10 mm = 131—132°, $\alpha_D = -47^\circ 54'$.

Heine & Co.⁶⁾: Sdp. = 261—262°, $d_{15} = 0.939$, $\alpha_D = -48^\circ$.

¹⁾ F. W. Semmler und Erwin W. Mayer, B. 45, 786 [1912].

²⁾ Walter, A. 3, 1, 498; 8, 354; 39, 249 [1841].

³⁾ Chem. N. 74, 95; P. Ch. S. 168, 140 [1896].

⁴⁾ Bl. [3] 17, 485 [1897].

⁵⁾ Ausstellung Paris 1900.