Ueber das Camphenamin und den β -Isocampher;
von *P. Duden* und *A. E. Macintyre*.

(Eingelaufen am 5. August 1900.)

Seit der Amidocampher durch die leichte Zugänglichkeit des Isonitrosocamphers und durch ein verbessertes Reduktionsverfahren des letzteren ein sehr bequem darzustellendes Material geworden ist, liegt es nahe, von ihm ausgehend die Basenreihe zu vervollständigen, deren Anfangsglied er bildet.

Es war zu erwarten, dass der Amidocampher, eine Ketonbase, durch Addition von Wasserstoff in die zugehörige Alkoholbase verwandelt werden könne:

die durch Wasserabspaltung eine Aethylenbase liefern müsste:

Aethylenbasen der angegebenen Constitution mit der Atomgruppierung $\text{H}_2\text{N-C=C}$ sind bisher nur in ganz vereinzeltten Repräsentanten bekannt geworden, so dass eine nach dieser Richtung binziehende Untersuchung nicht ohne Interesse schien. Die aus dem Amidocampher zu erwartende Aethylenbase sollte ferner zu einem Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ führen, das sich vom natürlichen Campher nur unterscheiden würde durch Vertausch der Gruppen CO und CH_2 :

Ein solches Keton könnte bei weiterer Bearbeitung mancherlei neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung verschiedener Constitutionsfragen der Camphergruppe liefern.

Dem vorstehend skizzirten Wege stehen zunächst keine Schwierigkeiten entgegen. Amidocampher nimmt bei der Re-

duction mit Natrium und Alkohol glatt Wasserstoff auf und verwandelt sich in das Amidoborneol, eine Base, die dem Amidocampher an Schönheit und Beständigkeit weit überlegen ist. Da das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe bei der Anlagerung von Wasserstoff asymmetrisch wird, ist die Möglichkeit zur Bildung zweier Stereoisomere gegeben. In der That gelingt es, das zweite Stereoisomere, das bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nicht beobachtet werden konnte, durch Reduction der Ketonbase mit Natrium in ätherischer Lösung zu erhalten. Beide Alkoholbasen werden leicht wieder durch Chromsäuregemisch in Amidocampher zurückverwandelt.

Das Amidoborneol spaltet nur schwierig Wasser ab. Die Ausführung der Reaction wird dadurch erschwert, dass die Base gegen wasserentziehende Mittel (concentrirte H_2SO_4 , concentrirte HCl , $KHSO_4$, $ZnCl_2$ u. a.) ziemlich empfindlich ist und durch dieselben leicht tiefergehende Veränderungen erfährt. Ein befriedigendes Resultat ergab von den verschiedenen nach dieser Seite hin angestellten Versuchen nur die Benutzung von Phosphorpentachlorid. Dasselbe ersetzt das Hydroxyl der Base ziemlich glatt durch Chlor und man erhält so das Hydrochlorat einer Base, die dem Chloräthylamin Gabriel's¹⁾ entspricht. Wie letzteres verliert sie äusserst leicht Salzsäure, indem sie sich in die Aethylenbase, das Camphenamin verwandelt:

Bei der Leichtigkeit, mit welcher in der Terpen- und Camphergruppe Atomverschiebungen eintreten, erscheint es, zumal mit Rücksicht auf eine später zu berührende Schwierigkeit, wünschenswerth, diese Constitutionsformel des Camphenamins nochmals zu begründen, insbesondere den Nachweis zu führen, dass das Kohlenstoffskelett des Camphers in der Base noch unverändert enthalten ist.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 573.

Das Camphenamin enthält eine Aethylenbindung (HCl, Br_2) mithin muss, da die Bruttoformel die eines Dihydrobenzolderivates ist, noch eine zweite Ringbindung vorhanden sein.

Auf den gleichen Schluss, dass die Kohlenstoffbrücke des Camphers noch intact ist, weist die grosse Aehnlichkeit hin, die das aus dem Camphenamin durch Nitrit erhaltene Product $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mit dem natürlichen Campher besitzt. Die beiden Verbindungen gleichen einander ganz ausserordentlich im gesammten Habitus.

Als Beweis für diese Auffassung kann ferner das Verhalten des salzsauren Camphenamins bei der trocknen Destillation gelten. Das Salz hat keine Neigung, bei der trocknen Destillation sich im Sinne der Gleichung:

zu spalten. Ein derartiger Zerfall in Salmiak und einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ resp. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ist aber bei einer ganzen Anzahl Terpenbasen beobachtet worden, welche eine Doppelbindung oder eine leicht sprengbare Ringbindung enthalten. So liefert z. B.:

Die Hydrochlorate der nachfolgenden gesättigten bzw. bicyklischen Basen destilliren dagegen unzersetzt:

²⁾ Diese Annalen **268**, 206.

³⁾ Diese Annalen **275**, 125.

⁴⁾ Diese Annalen **305**, 241.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3488.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3488.

⁷⁾ Diese Annalen **272**, 106.

⁸⁾ Diese Annalen **269**, 349.

Die grössere oder geringere Neigung dieser salzsauren Salze, in Salmiak und einen Kohlenstoff $C_{10}H_{14}$ resp. $C_{10}H_{16}$ zu zerfallen, ist offenbar von der Atomgruppierung des Kohlenwasserstoffrestes abhängig. Der Zerfall wird leichter eintreten, wenn der Kohlenstoffcomplex sich *ohne wesentliche Atomverschiebung* aus dem gesamten Molekül loslösen kann.

In dem Camphenamin nun ist die Atomgruppierung, wenn die obige Formel zu Grunde gelegt wird, dem Zerfall in Salmiak und Cymol *nicht* günstig:

Es bedürfte dazu nicht nur einer Verschiebung von Wasserstoff an das mit * bezeichnete Kohlenstoffatom, sondern auch der Aufspaltung des fünfgliedrigen Ringsystems.

Die Lage der Doppelbindung im Camphenamin ergibt sich in Uebereinstimmung mit dem Vorstehenden auch aus der Leichtigkeit, mit welcher sie durch Aufnahme von Chlorwasserstoff gelöst wird.

Es ist endlich noch die Möglichkeit zu erörtern, ob das Camphenamin nicht als cyklische Iminbase aufzufassen ist, die auch aus dem Chlorcamphanamin ungezwungen durch Salzsäureaustritt hervorgehen könnte:

Diese Concurrenzformel kann für das Camphenamin mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Base den typischen Reagentien gegenüber das Verhalten einer ungesättigten primären Base⁹⁾ aufweist. Es erscheint das deshalb bemerkenswerth,

⁹⁾ Die betreffenden Versuche sind schon früher mitgetheilt worden. Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 482.

weil für das Vinylamin, nach seiner Bildungsweise aus Chloräthylamin ein Analogon des Camphenamins, auf Grund einiger Beobachtungen neuerdings auch die Formel eines Dimethylenimins in Betracht zu ziehen ist¹⁰⁾. Die Frage lässt sich mit dem bisher vorliegenden Material wohl noch nicht endgültig entscheiden (vergl. dazu die physiologische Prüfung des Camphenamins und Vinylamins, Seite 72).

Die Constitution des Camphenamins ist im Vorstehenden eingehender begründet worden als auf den ersten Blick nöthig erscheint, deswegen, weil im Hinblick auf eine bei der Zerlegung der Base mit Natriumnitrit eintretende Atomverschiebung jeder Zweifel über die Formulirung der letzteren ausgeschlossen werden sollte.

Bei dieser letztgenannten Reaction entsteht nämlich nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, die Enolform eines Ketons $C_{10}H_{16}O$, dass sich vom natürlichen Campher nur unterscheidet durch Vertausch der Gruppen CO und CH_2 :

Man erhält vielmehr auch unter sehr vorsichtig gewählten Versuchsbedingungen einen ungesättigten wahrscheinlich tertiären Alkohol, der dem Campher in seinen physikalischen Eigenschaften äusserst ähnlich ist. Die Verbindung ist im Folgenden als β -Isocampher¹¹⁾ bezeichnet.

¹⁰⁾ W. Marckwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3026, 3512 und **33**, 764.

¹¹⁾ Der Name Camphenol, welcher die rationelle Bezeichnung des ungesättigten Alkohols $C_{10}H_{16}O$ wäre, ist in der Literatur (Bouchardat und Lapont, Compt. rend. **102**, 433—435) für eine wasserstoffreichere Verbindung, $C_{10}H_{18}O$, benutzt, die zu dem Campher nicht in näherer Beziehung steht. Als Isocampher (Angeli und Rimini, Gazz. chim. [2] **26**, 36) ist eine Substanz

Die Bildung des β -Isocamphers ist schwierig zu erklären.

Ein Alkohol mit der Enolgruppierung $C(OH)=C$ ist ausgeschlossen, da er, wenn überhaupt existenzfähig, als Keton reagiren müsste. Es bleibt nur die Möglichkeit, das Hydroxyl an dem der Gruppe $=CNH_2$ benachbarten tertiären Kohlenstoffatom anzunehmen. Eine solche Verbindung könnte aus dem Camphenamin durch Abspaltung von Ammoniak und Wiederanlagerung von Wasser im umgekehrten Sinne entstanden sein:

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, dass häufiger bei der Zersetzung primärer Amine die Entstehung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes beobachtet wird.

In sehr vereinzeltten Fällen, nämlich bei einigen aliphatischen Aminen, hat man auch eine der obigen ganz analoge Verschiebung des Hydroxyls beobachtet. So liefert¹²⁾ z. B.:

Propylen vermag unter den Bedingungen, bei denen diese Reaction sich abspielt, nicht Wasser zu addiren. Man wird aber hierin keine Schwierigkeit für die gegebene Erklärung erblicken. Es sind offenbar die vorübergehend auftretenden

bezeichnet, die ebenfalls besser einen anderen Namen tragen würde, da sie durch tiefgreifende Umwandlung aus dem gewöhnlichen Campher entsteht. Wir wählen deshalb für die oben beschriebene Verbindung den Namen Isocampher, der die nahe Verwandtschaft zum Campher ausdrücken soll und unterscheiden sie als β -Verbindung von dem öligen Keton Angeli's.

¹²⁾ Linnemann, diese Annalen **161**, 43 u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1111. V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 130.

freien Valenzkräfte, die dem nascenten Propylen ganz andere Eigenschaften geben, als sie der fertig gebildete Kohlenwasserstoff besitzt.

Auffallend bleibt nur, dass aus dem Camphenamin gerade bei vorsichtig gewählten Versuchsbedingungen *keine Spur* des normalen Reactionsproductes erhalten wird. Operirt man weniger vorsichtig, so entstehen Gemenge öligler Substanzen, die noch nicht näher untersucht werden konnten. Die gemachten Beobachtungen sprechen ferner dafür, dass die Einwirkung von Nitrit auf Camphenamin primär eine Ammoniakabspaltung hervorruft, d. h. dass der intermediär anzunehmende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ nicht aus dem zunächst gebildeten normalen Reactionsproduct

durch Wasseraustritt entsteht.

Nur mit dieser Annahme erscheint es verständlich, dass das Keton $C_{10}H_{16}O$ gar nicht auftritt. Man wird berechtigt sein, auch in anderen Fällen, wo bei der Zersetzung einer primären Base durch Nitrit ein ungesättigter Kohlenwasserstoff auftritt, die Bildung desselben einer Ammoniakabspaltung aus der Base, nicht aber der Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Alkohol zuzuschreiben.

Experimenteller Theil;

(zum Theil mitbearbeitet von J. Robertson)

Die Darstellung des Amidoborneols mittelst Natrium und Alkohol, sowie die Eigenschaften und eine Reihe von Derivaten der Base sind bereits kurz in den Ber. d. deutsch. chem. Ges.¹³⁾ beschrieben worden.

Diese Angaben seien deshalb hier nur ergänzt durch die Beschreibung des zweiten Stereoisomeren, das als β -Verbindung von jener Base unterschieden werden möge.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1902.

Annalen der Chemie **313**. Bd.

β -Amidoborneol.

Zur Gewinnung des β -Amidoborneols löst man frisch dargestellten Amidocampher in etwa der fünffachen Menge feuchten Aethers und giebt drei Atome Natrium in Drahtform zu. Die Lösung färbt sich rasch dunkel, während das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht. Erwärmt man zum Schluss kurze Zeit auf dem Wasserbade, so ist die Reaction in etwa fünf Stunden beendet. Man schüttelt die Aetherlösung dann mehrmals mit Wasser durch und reinigt die im Aether verbleibenden Basen nochmals durch Aufnehmen in Salzsäure. Nach dem Trocknen hinterlässt schliesslich der Aether das rohe Amidoborneol als gelb gefärbte, krystallinische Masse. Ausbeute circa 80 pC. des angewandten Amidocampfers.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin erhält man hieraus ein reines, bei 166—167° constant schmelzendes Präparat, das auch bei wiederholter fractionirter Krystallisation und Destillation keine Aenderung seiner Constanten zeigt.

I. 0,1614 g gaben 0,4173 CO₂ und 0,1602 H₂O.

II. 0,2955 g „ 0,7647 CO₂ „ 0,2961 H₂O.

III. 0,2715 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₉ NO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71,0	70,57	70,57	—
H	11,2	10,9	11,09	—
N	8,3	—	—	8,03

Die spezifische Drehung wurde in methylalkoholischer Lösung zu $[\alpha]_D = -42^\circ 28'$ gefunden.

$S = 5,0095$; $L = 19,1910$; $P = 26,1$;

$d = 0,8403$; $t = 18^\circ$; $l = 2,2$;

$\alpha = -10^\circ 37'$.

Die früher beschriebene α -Verbindung besitzt in methylalkoholischer Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -8^\circ 44'$.

$S = 2,4706$; $L = 15,0937$; $P = 16,3$;

$d = 0,824$; $t = 18^\circ$; $l = 2,2$;

$\alpha = 2^\circ 35'$.

Das β -Amidoborneol siedet unter 751 mm Druck bei 262° und erstarrt im Destillat sofort zu einer farblosen, sehr charakteristisch riechenden Krystallmasse. Es ist der früher beschriebenen α -Verbindung täuschend ähnlich; einige Abkömmlinge beider Basen seien im Folgenden neben einander gestellt:

α -Amidoborneol, Schmelzp. 187°,
Siedep. 265—266° bei 751 mm
Druck.

Aurat: feine Nadeln (aus Chloroform), Schmelzp. 197°.

Platinat: hexagonale Täfelchen,
Zersetzungsp. 272°.

Harnstoff: dünne Blättchen (aus Wasser), Schmelzp. 177°.

Monoacetylverbindung: Nadeln
(aus Alkohol), Schmelzp. 128°.

β -Amidoborneol, Schmelzp. 166°,
Siedep. 262—263° bei 751 mm
Druck.

Aurat: feine Nadeln (aus Chloroform), Schmelzp. 227°.

Platinat: meist unregelmässig ausgebildete Blättchen, Zersetzungspunkt 293°.

Harnstoff: dünne Blättchen (aus Wasser), Schmelzp. 211°.

Monoacetylverbindung: Nadeln
(aus Alkohol), Schmelzp. 130°.

Das β -Amidoborneol bleibt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat oder -amylat unverändert. Gegenüber wasserentziehenden Reagentien (conc. H_2SO_4 , PCl_5) verhält es sich nicht wesentlich anders, als die mit Natrium und Alkohol dargestellte Base.

Zu den nachstehenden Versuchen wurde die letztere benutzt.

Wasserabspaltung aus dem Amidoborneol.

Um vom Amidoborneol durch Entziehung von Wasser zu der entsprechenden ungesättigten Base zu gelangen, wurde dasselbe der Einwirkung verschiedener wasserabspaltender Reagentien, wie concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Phosphorsäure, concentrirte Salzsäure, Zinkchlorid, Phosphorpentasulfid u. a. unterworfen. Die Resultate waren indessen wenig befriedigend; in allen Fällen wurde die unten beschriebene, flüchtige, leicht durch den Geruch sich verrathende Aethylenbase gar nicht oder nur in geringer Menge gebildet.

Es erwies sich deshalb vortheilhafter, die Hydroxylgruppe der Base zunächst durch Chlor zu ersetzen und der gechlorten Base durch Behandlung mit Natronlauge Salzsäure zu entziehen.

Monochlorcamphanamin.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das getrocknete salzsaure Salz des Amidoborneols schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich energisch ein. Es empfiehlt sich deshalb, um die Bildung chlorreicherer Producte, die sehr lästig zu entfernen sind, zu vermeiden, die Reaction durch Zugabe von Phosphoroxychlorid zu mässigen und in folgender Weise zu verfahren:

Je 50 g völlig trocknes salzsaures Amidoborneol werden in einem Rundkolben von circa 500 ccm mit etwa 40 ccm Phosphoroxychlorid durchfeuchtet und zu dieser Masse unter Umschütteln 65 g gepulvertes Phosphorpentachlorid ($1\frac{1}{3}$ Mol.) in mehreren Portionen hinzugegeben. Unter lebhafter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäuregas geht das Hydrochlorat grösstentheils in Lösung.

Nach etwa 15 Minuten bringt man den Kolben in ein siedendes Wasserbad und destillirt das Oxychlorid im luftverdünnten Raume möglichst vollständig ab. Es hinterbleibt eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse, die man in wenig concentrirter Salzsäure aufnimmt. Dabei werden die letzten Antheile des zurückgebliebenen Phosphorchlorids zersetzt und beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem dicken Brei des salzsauren Salzes vom Monochlorcamphanamin. Man saugt scharf ab und entfernt die eingebetteten Harzantheile durch Waschen mit Aether.

Schliesslich wird nochmals aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das so gereinigte Präparat stellt fast reines, salzsaures Monochlorcamphanamin dar.

0,2295 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

0,1343 g „ mit AgNO_3 gefällt 0,0854 AgCl .

0,4338 g „ „ Kalk geglüht, 0,5845 AgCl .

	Berechnet für $C_{10}H_{18}NClHCl$	Gefunden
N	6,25	6,02
Cl ₁	15,85	15,74
Cl ₂	31,7	33,30

Das Salz ist mässig leicht löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in rauchender Salzsäure; beim Erkalten der Lösung erhält man einen sehr charakterischen, dicken Filz von Nadeln. Es schmilzt in der Capillare bei 255° unter Bräunung. Versetzt man die wässrige Lösung des Monochlorcamphanamins mit Natronlauge, so tritt sofort der charakterische, süssliche Geruch des Camphanamins auf.

Zur Abscheidung der chlorhaltigen Base muss man deshalb das Hydrochlorat vorsichtig mit Alkali zerlegen. Man verfährt zweckmässig so, dass man das Salz in wenig Eiswasser löst, mit Aether überschichtet und dann zu dieser Lösung unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Natronlauge zufügt.

Aus der mit Pottasche getrockneten Aetherlösung hinterbleibt die Base als schwach bräunlich gefärbtes Oel, das ohne weitere Reinigung zur Analyse benutzt werden musste und die folgenden Zahlen gab:

0,1943 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 13° und 745 mm Druck.

0,2118 g „ 0,18 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}NCl$	Gefunden
N	7,5	7,39
Cl	18,93	21,02

Das *Monochlorcamphanamin* erinnert in seinem Verhalten sehr an das von Gabriel¹⁴⁾ und seinen Schülern beschriebene Chlor- und Bromäthylamin. Doch scheint das Halogen in der Campherbase etwas fester gebunden zu sein als in den genannten aliphatischen Basen. Das oben erhaltene Präparat kann im Exsiccator längere Zeit aufgehoben werden, ohne

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1050.

sich in das Hydrochlorat der ungesättigten Base umzulagern; auch im siedenden Wasserbade zeigt es nach einer Stunde noch keine Salzsäureabspaltung. Erwärmt man aber seine wässrige Lösung einen Augenblick zum Kochen, so ist nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat reichlich Chlor nachzuweisen.

Versucht man die Base zu destilliren, so erstarrt plötzlich die ganze Masse zu dem Hydrochlorat der ungesättigten Base; ein kleiner Theil erfährt dabei, wie das Auftreten von Ammoniak zeigt, weitere Zersetzung.

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden einige Salze hergestellt.

Das *Chloroplatinat* fällt auf Zusatz von Platinchlorid als dicker, schwerlöslicher Niederschlag aus; es ist schwer löslich in Wasser und Salzsäure und zersetzt sich in der Capillare bei über 260°.

0,2889 g gaben 0,0712 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{18}NCl)_3PtCl_6$	
Pt	24,8	24,64

Das *Pikrat* erhält man als schön krystallinischen Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorats mit wässriger Pikrinsäurelösung. Es krystallisirt aus Alkohol in spitzen, schwertförmigen Nadeln vom Schmelzp. 190—191°. In Wasser ist es sehr schwer löslich, kocht man es längere Zeit mit Wasser, so verliert es allmählich Salzsäure und verwandelt sich in das unten beschriebene Pikrat des Camphenamins.

Zur Darstellung des Camphenamins ist es nicht erforderlich, das Hydrochlorat des Monochlorcamphanamins zu isoliren und

zu reinigen. Man nimmt vielmehr den Rückstand der Phosphorchloridschmelze, nachdem das Oxychlorid abdestillirt ist, mit Wasser auf und bläst mit Wasserdampf die nicht basischen, flüchtigen, terpenartigen Zersetzungsproducte ab. Dieselben gehen als hellgelbes Oel über, dessen Menge circa 15 pC. vom angewandten salzsauren Salz beträgt.

Uebersättigt man nun mit Natronlauge, so destillirt das Camphenamin als fast farbloses, leichtflüchtiges Oel von charakterischem, süßlichem Geruch rasch über.

Die Base wird dem Destillat mit Aether entzogen und schliesslich zur Reinigung im luftverdünnten Raume destillirt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet die Base der Analyse zufolge Spuren von Ammoniak ab. Ausbeute 42 pC. der Theorie an reiner Base.

- I. 0,1944 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 26° und 748 mm Druck.
 II. 0,2030 g „ 0,5905 CO₂ und 0,215 H₂O.
 III. 0,1856 g „ 0,5403 CO₂ „ 0,1842 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ NH ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	79,48	—	79,33	79,39
H	11,25	—	11,72	11,02
N	9,26	9,32	—	—

Titration der Base.

0,9035 g brauchten 58,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl.

Berechnet	Gefunden
59,2 ccm	58,7 ccm

Physikalische Constanten des Camphenamins.

Die Base bildet ein wasserklares, leicht bewegliches Oel, dem ein sehr charakteristischer, süßlicher Geruch eigen ist. Camphenamin erstarrt auch im Kältegemisch nicht und siedet unter 748 mm Druck bei 205—207°, unter 200 mm Druck bei 160—161°.

Der Brechungsindex ist 1,4935 bei 20°, das specifische Gewicht beträgt 0,9399 bei 20°.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NH_2$	Gefunden
M	47,03	46,73

Specifisches Drehungsvermögen.

$$S = 2,3475; L = (\text{Methylalkohol}) 14,924;$$

$$P = 15,7; d = 0,815; t = 18^\circ; \alpha = 1^\circ 10'.$$

$$[\alpha]_D = -4^\circ 9'.$$

Eine eingehende vergleichende physiologische Untersuchung des Camphenamins verdanken wir Herrn Geheimen Medicinalrath Professor Dr. P. Ehrlich, dem wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Nach seinen gütigen Mittheilungen besitzt das Camphenamin ähnliche, aber beträchtlich schwächere toxische Eigenschaften wie das Vinylamin. Die specifische, ganz vereinzelt dastehende Giftwirkung des letzteren (Nekrose der Nierenpapille) konnte beim Camphenamin indess nicht nachgewiesen werden, da eine subacut-toxische Wirkung nicht zu erzielen war. Immerhin steht das Camphenamin dem Vinylamin in seiner physiologischen Wirkung näher als das fast vollkommen ungiftige Trimethylenimin, so dass diese Versuche nicht für die Verwandtschaft der beiden letztgenannten Basen sprechen.

Das Camphenamin ist eine ungesättigte Verbindung und zwar enthält es eine doppelte Bindung, wie das Verhalten gegen Salzsäure und Brom zeigt. Löst man die Base in Chloroform und versetzt mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so wird jeder einfallende Tropfen zunächst momentan entfärbt. Erst nach Zugabe von fast genau zwei At. Brom bleibt die Farbe in der Kälte längere Zeit stehen. Die nach dem Abtreiben des Chloroforms ölig hinterbleibende Bromverbindung wurde nicht näher untersucht. Kaliumpermanganat in Soda-lösung wird von der Base fast momentan unter Bildung von Mangansuperoxyd entfärbt. Fehling'sche Lösung verändert die Base auch beim Kochen nicht.

Uebergiesst man die Base mit concentrirter Salzsäure, so erhält man das in Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorat des

Camphenamins, das in glänzenden Blättchen krystallisirt. Das Hydrochlorat lässt sich eindampfen, ohne dass die Lösung durch Bildung von Monochlorcamphanamin alkalische Reaction annimmt. Dampft man dagegen die überschüssige starke Salzsäure enthaltende Lösung in der Platinschale ein, so erfüllt sich die Flüssigkeit bald mit dem charakteristischen Nadelfilz des salzsauren Monochlorcamphanamins. Die dabei auftretende Braunfärbung weist auf eine geringfügige Zersetzung hin. Das so erhaltene Hydrochlorat ist in jeder Beziehung identisch mit dem vorher beschriebenen, direct aus Amidoborneol erhaltenen Hydrochlorat des Monochlorcamphanamins.

0,1635 g gaben 0,2105 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}ClNH_2HCl$	
Cl	31,7	31,8

Das Camphenamin zieht aus der Luft gierig Kohlensäure an. Ein Tropfen Base, auf ein Uhrglas gebracht, bedeckt sich bald mit einer Haut von Carbonat, die unter dem Mikroskop aus feinen Rhomboëdern zusammengesetzt erscheint.

Die Salze des Camphenamins mit Mineralsäuren zeigen neutrale Reaction und sind meist schön krystallisirt.

Das *Sulfat* kann aus Wasser gut umkrystallisirt werden. Es kommt aus der concentrirten Lösung in atlasglänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 272°.

Auch das *Nitrat* der Base ist ziemlich schwer löslich und bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzende Blättchen vom Zersetzungsp. 198—199°.

Das *salzsaure Salz des Camphenamins* ist löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich. In der Capillare erhitzt, schmilzt es unter geringfügiger Zersetzung und leichter Bräunung bei 250°.

Erhitzt man eine grössere Menge des salzsauren Salzes vorsichtig im Reagenzglase, so sublimirt es völlig unzersetzt an die Wandung. Auch wenn man absichtlich etwas überhitzt, wird nur ein kleiner Theil weiter zersetzt und Ammoniak ist nach Zugabe von Natronlauge nur spurenweise nachzuweisen.

Es unterscheidet sich hierin, wie in der Einleitung näher dargestellt ist, charakteristisch von dem Chlorhydrat des sonst so ähnlichen Pinyamins, das bei der trocknen Destillation glatt in Salmiak und Cymol zerfällt.

Das *Chloroplatinat* der Base krystallisirt in schwer löslichen, mikroskopischen, hexagonalen Tafeln vom Zersetzungspunkt 267—268°.

0,3024 g gaben 0,0800 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{17}N)_2PtCl_6$	
Pt	26,02	26,45

Das *Chloraurat* bildet büschelförmige Nadeln, welche unter Zersetzung bei 157—158° schmelzen.

Das *Pikrat* des Camphenamins krystallisirt in schwer löslichen, laugen Prismen und schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 214—215°.

Auch mit zahlreichen Schwermetallsalzen verbindet sich das Camphenamin zu gut krystallisirten Doppelsalzen. Es wurde das *Zinkdoppelsalz* analysirt, das sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser zur Abscheidung der Base aus Mutterlaugen u. s. w. gut eignet. Es kommt aus Wasser in glänzenden Blättchen, deren Zersetzungspunkt über 280° liegt und besitzt die Zusammensetzung

0,409 g verloren bei 150° 0,0665 H₂O.

0,5335 g gaben 0,066 ZnO.

0,4018 g „ 0,275 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$ZnSO_4(C_{10}H_{17}N)_2H_2SO_4 + 6H_2O$	
ZnO	12,11	12,37
SO ₃	23,95	23,51
H ₂ O	16,18	16,26

Acetylderivat des Camphenamins.

Unter starker Erwärmung vereinigt sich Camphenamin mit Essigsäureanhydrid zur Acetylverbindung; dieselbe krystallisirt aus wenig Aether in kurzen Stäbchen vom Schmelzpt. 100°.

0,1125 g gaben 0,310 CO_2 und 0,1005 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NHCOCH}_3$	Gefunden
C	74,61	75,15
H	9,84	9,92

Der Harnstoff des Camphenamins wird in bekannter Weise durch Umsetzung von Camphenamin mit Kaliumisocyanat erhalten. Er krystallisirt aus Methylalkohol in langen Prismen vom Schmelzpt. 190° .

0,136 g gaben 16,8 cem Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N	14,4	14,3

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphenamin.

Löst man reines Camphenamin in überschüssiger verdünnter Mineralsäure und versetzt diese Lösung vorsichtig mit Natriumnitrit, so erstarrt die Lösung bei genügender Concentration zu einem Brei feiner Nadelchen, die das Nitrit der Base darstellen.

Dasselbe geht bei gelindem Erwärmen wieder in Lösung und gleichzeitig setzt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, während sich ein gelbliches Oel auf der Oberfläche der Lösung abscheidet. Trennt man dasselbe durch Abblasen mit Wasserdampf von der sauren Lösung und unterwirft es der Destillation, so zeigt sich, dass kein einheitliches Product vorliegt; seine nähere Untersuchung steht noch aus. Der Hauptmenge nach dürfte es aus dem unten beschriebenen β -Isocampher bestehen; derselbe ist aber so von öligen Antheilen durchtränkt, dass er nur mit grossem Verluste durch Abpressen davon befreit werden kann.

Nach folgender Vorschrift gelingt es, die Bildung dieser unerwünschten öligen Producte ganz zu vermeiden und in guter Ausbeute ein schönes, krystallinisches Präparat zu erhalten:

Je 20 g reines Camphenaminsulfat wurden in etwa 200 g Wasser suspendirt und diese Lösung bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die klare Lö-

sung trübt sich bald und scheidet eine Spur halböliger Substanz aus, von der zweckmässig nochmals abfiltrirt wird. Lässt man nun ruhig bei Zimmertemperatur stehen, so ist dauernd eine langsame Gasentwicklung zu beobachten und auf der Oberfläche scheidet sich das gebildete Product als farblose Krystallmasse ab.

Die Reaction braucht etwa zehn Stunden bis zur Beendigung der Krystallabscheidung. Es ist dann ungefähr erst die Hälfte der Base zerlegt. Doch ist es nicht rathsam, zur Vollendung der Umsetzung schliesslich zu erwärmen, da sich weiterhin nur eine geringe Menge öligler Antheile abscheidet. Wir fanden es vielmehr zweckmässiger, nach Beendigung der krystallinischen Abscheidung die noch unveränderte Base wieder mit Natronlauge abzuscheiden und in einer zweiten Portion aufs Neue der Einwirkung von Nitrit zu unterwerfen. Diese bei der langsamen Umsetzung der Base mit Nitrit eintretenden Erscheinungen machen es zweifellos, dass selbst bei so vorsichtig gewählten Versuchsbedingungen die Reaction sich nicht einfach nach der Gleichung

abspielt, sondern dass ein Theil des Nitrits in anderer Weise, vermuthlich zu Oxydationszwecken, verbraucht wird. Verfährt man in der angegebenen Weise, so ist die Ausbeute an dem krystallinischen Product, dem β -Isocampher, unter Anrechnung der regenerirten Base fast quantitativ.

Zur Reinigung wird das scharf abgepresste und über Schwefelsäure getrocknete Rohproduct zunächst destillirt und schliesslich im Wasserbade sublimirt. Man erhält so lange Nadeln, die dem Campher im Aussehen und Geruch äusserst ähnlich sind.

I. 0,1717 g gaben 0,496 CO_2 und 0,159 H_2O .

II. 0,1903 g „ 0,5477 CO_2 „ 0,1785 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden	
		I.	II.
I	78,95	78,77	78,5
II	10,52	10,35	10,4

Der β -Isocampher ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 102° und bildet nadelförmige Krystalle von monoklinem, augitähnlichem Habitus.

Ausgebildet sind vorwiegend die Prismenflächen, daneben untergeordnet die Symmetrieebene. Von Flächen anderer Zonen konnten nur zwei schiefe Prismenflächen beobachtet werden. Das Maximum der Auslöschungsschiefe in der Prismenzone beträgt $13-14^{\circ}$.

Die *specifische Drehung des β -Isocamphers* ergab sich, in methylalkoholischer Lösung bestimmt, zu

$$\begin{aligned}
 [\alpha]_D &= +17^{\circ} 39'; \\
 S &= 2,1265; \quad L = 14,7673; \\
 P &= 14,4; \quad d = 0,8135; \\
 t &= 18^{\circ}; \quad a = +4^{\circ} 33'.
 \end{aligned}$$

Wie in der Einleitung erörtert ist, besitzt diese dem Campher so ähnliche Substanz nicht die erwartete Constitution eines isomeren, vom Campher nur durch die Stellung eines Methylrestes verschiedenen Ketons, sondern die eines ungesättigten tertiären Alkohols, wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt:

Sie nimmt in Chloroformlösung glatt schon in der Kälte Brom auf. Beim Uebergiessen mit HBr vom spec. Gew. 1,49 wird sie innerhalb weniger Minuten in ein öliges Bromproduct übergeführt. Alkalische Permanganatlösung greift sie in der Kälte wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht momentan, aber doch im Verlaufe von zwei bis fünf Minuten an.

Quantitativ wurden die Versuche mit Hydroxylamin, Semicarbazid und das Verhalten gegen Natrium und Alkohol verfolgt. Da die Resultate für die Begründung der gewählten Constitutionsformel ausschlaggebend sind, seien sie hier kurz aufgeführt:

1) Zwölfstündiges Erwärmen mit einer verdünnten, alkoholischen, überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Hydroxylamin liess den β -Isocampher völlig unverändert.

2) Semicarbazid lieferte in essigsaurer oder alkoholischer Lösung selbst nach zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur Semicarbazon, wie durch Destillation und Sublimation des wiedererhaltenen Productes festgestellt werden konnte.

3) 2 g reiner β -Isocampher wurden mit 10 g Natrium in alkoholischer Lösung reducirt. Das fast quantitativ wiedererhaltene Product wurde nach der Sublimation analysirt. Nach der Analyse ist ein wasserstoffreicheres Product auch nicht spurenweise beigemischt (H gefunden 10,35; berechnet 10,5 resp. 11,7).

Leicht vereinigt sich der β -Isocampher dagegen als Alkohol mit Phenylisocyanat zum Phenylcarbaminsäureester.

Phenylcarbaminsäureester des β -Isocamphers.

2 g β -Isocampher werden mit einem geringen Ueberschuss von Phenylisocyanat versetzt und einige Tage unter Abschluss von Feuchtigkeit stehen gelassen. Der Inhalt des Kölbchens gesteht allmählich zu einem dicklichen, halbfesten Oel, das sich, mit wenig Ligroin durchgerieben, in eine strahlige Krystallmasse verwandelt. Sie wurde zur Reinigung nochmals aus Ligroin oder aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und bildet dann lange Nadeln vom Schmelzp. 112° .

0,237 g gaben 0,6581 CO_2 und 0,1647 H_2O .

0,2545 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	
C	75,72	75,73
H	7,75	7,72
N	5,16	5,59

Als *tertiären* Alkohol sprechen wir den β -Isocampher auf Grund des folgenden Oxydationsversuches an:

4 g reiner β -Isocampher wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einem geringen Ueberschuss (2,5 g, berechnet 2 g) Chromsäure in verdünntem Eisessig versetzt. Die Farbe

der eintropfenden Lösung schlägt momentan in grün um, zum Schluss wurde eben aufgeköcht. Schliesslich wurde mit Wasser verdünnt und mit Dampf destillirt. Das übergelende campher-ähnliche (1,4 g) Product zeigte den Siedepunkt und die Eigenschaften des unveränderten Ausgangsmaterials.

Die Hydroxylamin- und die Semicarbazidprobe ergab, dass ein Keton nicht in nachweisbarer Menge beigemengt war; schliesslich wurde die wiedergewonnene Substanz zur Identifizierung in den Phenylcarbaminsäureester übergeführt, der identisch war mit dem oben beschriebenen Präparat.

Aus den mit Wasserdampf nicht oder nur schwierig flüchtigen Oxydationsproducten konnte nur eine geringe Menge eines sauren, zur Analyse nicht geeigneten Oeles isolirt werden.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Synthesen und Abbaureactionen in der Cumaronreihe; von *R. Stoermer*.

(Fortsetzung von Band **312**, Seite 336.)

IX. Die Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans.

Während die Einwirkung von starker Salzsäure auf Cumaron oder Monochlorcumaron zu starker Verharzung führt, gelang eine Umsetzung des letzteren mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge im kupfernen Autoclaven bei einer Temperatur von etwa 180—190°. Die Versuche, die schon früher mit Herrn O. Richter begonnen waren und damals im Wesentlichen nur zu *einem* wohldefinierten Product, der o-Oxyphenylelessigsäure, führten, sind in neuerer Zeit mit Herrn Gräler wieder mit Erfolg aufgenommen worden und haben uns eine Reihe interessanter Umsetzungsproducte geliefert. Sie wurden meist in