

man vollkommen klar übersehen kann, in welchem Verhältniss der Campher einerseits zu dem nahe verwandten Fenchon, andererseits zu der durch so einfache Umformungen aus ihm zu erhaltenden Campholensäure steht.

Um die Beziehungen, welche zwischen den Verbindungen der Campher- und der Fencholreihe bestehen, nach möglichst vielseitigen Richtungen genau festzustellen, sind die Untersuchungen weiter ausgedehnt worden.

Im Folgenden wird zunächst auf die Eigenschaften der beiden Basen *Bornylamin* und *Fenchylamin* näher eingegangen werden, dann soll über eine Untersuchung des mit dem *Camphylamin* isomeren Reductionsproducts aus Fenchonitril, nämlich über das *Fencholenamin* berichtet werden.

Vergleichung des Bornylamins und Fenchylamins;

bearbeitet von *J. Griepenkerl**).

A. Ueber *Bornylamin*.

Für die Gewinnung von Bornylamin wurde die Methode von Leuckart und Bach**) benutzt. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens, nach welchem die Entdecker des Bornylamins 50—60 pC. Ausbeute erzielten, gelang es, die Ausbeute auf 80—82 pC. zu erhöhen.

Ein inniges Gemisch von höchstens 4 g Campher mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumformiat wurde etwa 5 Stunden auf 220°—230° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine zähflüssige Masse, wesentlich bestehend aus Formylbornyl-

*) S. dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1891.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 104.

amin, dem etwas freies Bornylamin, unverbrauchter Campher und Ammoniaksalze beigemischt sind. Bei wiederholter Behandlung mit kaltem Wasser erstarrt das Product. Es wird nunmehr 5—6 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Die Formylverbindung wird dabei vollständig zerlegt. Destillirt man dann mit Wasserdampf, so geht zuerst Alkohol, dann Bornylamin und unveränderter Campher über, so dass das Kühlrohr sich schnell verstopft. Lässt man, um das zu verhindern, das Kühlrohr warm werden, so werden in Folge der grossen Flüchtigkeit des Bornylamins bedeutende Verluste herbeigeführt. Am bequemsten vermeidet man diese Uebelstände, wenn man in das Destillationsgefäss von Zeit zu Zeit durch einen Scheidetrichter etwas Alkohol nachfliessen lässt, der dann beim Uebergehen die im Kühlrohr sich festsetzenden Massen herauslöst. Wenn Alles überdestillirt ist, wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, vom nicht gelösten Campher abfiltrirt, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, zur Entfernung von Verunreinigungen nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, dann die Base durch Kali in Freiheit gesetzt und ihrerseits mit Aether aufgenommen. Die ätherische Bornylamin-Lösung wird mit festem Kali getrocknet, der Aether durch Destillation entfernt und schliesslich, um Verluste an der sehr flüchtigen Verbindung zu vermeiden, die Base aus einem Destillationskolben mit angeschmolzener, während der Operation sehr gut zu kühlender Vorlage destillirt.

Das so erhaltene Bornylamin schmilzt bei 159—160° und siedet bei 199—200°. Die Base ist in Alkohol und Aether ganz ungemein löslich, selbst die Berührung mit Aetherdämpfen genügt, um sie sofort zu verflüssigen.

Bzüglich der Salze des Bornylamins wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Das *Chlorhydrat* neigt, wie Leuckart bereits angegeben hat, in wässriger und auch in warmer alkoholischer Lösung sehr zur Dissociation. Das *trockene* Salz lässt sich dagegen bei sehr hoher Temperatur unzersetzt in schönen Nadeln sub-

limiren. Eine Ammoniak-Abspaltung aus der Base und Bildung von Camphen findet dabei *nicht*, oder wenigstens nur in sehr untergeordneter Weise statt.

Von den Salzen mit organischen Säuren zeichnet sich das primäre *Tartrat* durch Leichtlöslichkeit in Wasser und fast vollständige Unlöslichkeit in kaltem Alkohol aus. Aus heissem Alkohol kann man das Salz in Nadeln oder spiessigen Krystallen erhalten. Gemäss der folgenden Analyse kommt ihm die Formel $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ zu.

0,2200 g verloren beim Erwärmen auf 105° — 110° 0,0120 H_2O .

0,2096 g wasserfreier Substanz lieferten 0,4273 CO_2 und 0,1574 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_4H_6O_6 + 1H_2O$	
	H_2O 5,55	5,45
	Berechnet für	
	$C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_4H_6O_6$	
C	55,40	55,58
H	8,23	8,35

Das *Pikrat* des Bornylamins bildet goldgelbe, in Alkohol leicht, in Aether fast unlösliche Nadeln.

0,1347 g lieferten 16,7 cem Stickgas bei 752 mm Druck und 9° .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	
N	14,68	14,50

Während das Bornylaminchlorhydrat beim Erhitzen keinen Kohlenwasserstoff liefert, gelingt seine *Ueberführung in Camphen* leicht, wenn man die freie Base oder ihre Formylverbindung mit dem $1\frac{1}{2}$ —2 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid einige Zeit auf 200 — 210° erhitzt. Das dabei gebildete Camphen wurde durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften identificirt.

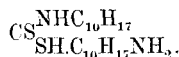
Setzt man zu einer Auflösung von Bornylamin in trockenem Aether oder Ligroin *Brom*, so verschwindet die Farbe des Brom unter Ausscheidung eines farblosen, krystallinischen Niederschlages von Bornylaminbromhydrat.

0,2860 g gaben 0,2291 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HBr$	
Br	34,08	34,08

Eine Lösung von Bornylaminbromhydrat addirt auch Brom, es entsteht dabei aber ein hochrothgefärbtes, unbeständiges, zur Analyse nicht geeignetes Product.

Beim Zusammenbringen von Bornylamin mit *Schwefelkohlenstoff* entsteht die in Aether fast unlösliche Verbindung



0,1955 g lieferten 0,2376 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
S	16,66	16,66

Schon durch andauerndes Kochen mit dem 10—15fachen Gewicht 96procentigen Alkohols entsteht aus dieser Verbindung der aus Alkohol in durchsichtigen, derben Krystallen anschliessende, bei 223—224° schmelzende *Dibornylsulfoharnstoff* $CS(NHC_{10}H_{17})_2$.

0,2380 g gaben 0,1612 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$CS(NHC_{10}H_{17})_2$	
S	9,20	9,25

Rauchender Salpetersäure gegenüber verhält sich das Bornylamin sehr beständig. Um zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob Bornylamin sich durch Oxydation vielleicht in ein Cymidin überführen lasse, wurde Formylbornylamin — aus leicht verständlichen Gründen nicht Bornylamin selbst — unter verschiedenen Bedingungen oxydirt. Die bemerkenswerthesten Resultate wurden bis jetzt bei Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel erhalten.

10 g Formylbornylamin wurden mit einer Auflösung von 11,4 g Chromsäureanhydrid in Wasser gekocht. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden war die Farbe der Lösung von roth in grün übergegangen. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Natronlauge

alkalisch gemacht und mit Dampf destillirt. Es ging eine feste Substanz über, die *zum Theil* in Salzsäure löslich war. Dieser basische Antheil wurde nach dem Ausfällen und mehrfachen Umkrystallisiren durch den Schmelzpunkt ($158 - 159^{\circ}$) und die Analyse des Chlorhydrats und Chlorplatinats als Borylamin erkannt.

0,1373 g Chlorhydrat lieferten 0,1025 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{19}N.HCl$	
Cl	18,47	18,47

0,1462 g des Chlorplatinats lieferten 0,0394 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$	
Pt	27,19	26,95

Das in Salzsäure nicht lösliche Oxydationsproduct hatte einen campherähnlichen Geruch und zeigte auch den Schmelzpunkt 159° . Dieser, beiläufig sehr flüchtige, Körper war aber *stickstofffrei*. Eine Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ hinweisen.

0,1093 g lieferten 0,3123 CO_2 und 0,1058 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}O$	
C	77,95	78,93	78,06
H	11,65	10,56	11,10

Vielleicht ist die Verbindung identisch mit einem Product, das Lampe*) bei der Zersetzung von Borylaminitrit erhielt und für welches er auch den Schmelzpunkt 159° und den eben angegebenen ähnliche Eigenschaften fand. Da bisher im Ganzen nur 0,7 g dieser Substanz aus dem Formylborylamin erhalten worden sind, muss eine eingehendere Untersuchung vorbehalten bleiben.

Alkyljodide wirken leicht auf Borylamin ein, es ist aber, wenigstens bei Anwendung von Jodmethyl, nicht leicht, das entstehende Basengemisch zu trennen. Um so leichter gelingt die Reindarstellung von

*) Inaug.-Dissert. Göttingen 1889. S. 41.

Monobenzyl-Bornylamin, $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot CH_2C_6H_5$.

Gleiche molekulare Mengen Bornylamin und Benzylchlorid werden gemischt und kurze Zeit im Oelbad auf $140-150^{\circ}$ erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemisch von Bornylamin- und Benzylbornylaminchlorhydrat.

Die durch Alkali in Freiheit gesetzten Basen können durch fractionirte Destillation im Vacuum von einander getrennt werden. Das Benzylbornylamin siedet bei 14 mm bei 184° und stellt ein farbloses, dickflüssiges, auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch vor.

Benzylbornylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{17}NHC_7H_7 \cdot HCl$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine trockene ätherische Lösung der freien Base gewonnen. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt bildet es farblose, spiessige Krystalle.

0,1078 g lieferten 0,2881 CO_2 und 0,0951 H_2O .

0,0938 g lieferten 4,25 ccm Stickgas bei 768 mm Druck und $16,4^{\circ}$.

0,1378 g lieferten 0,0716 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{25}N \cdot HCl$	
C	72,97	72,98
H	9,32	9,53
N	5,24	5,34
Cl	12,68	12,50

Das *Chlorplatinat* der Benzylbase ist in Wasser fast ganz unlöslich, aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt es in rothen, durchsichtigen Prismen.

0,1559 g gaben 0,0340 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{25}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt	22,00	21,81

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylbornylamin vollzieht sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen auf dem Wasserbad lässt sich die Reaction schnell zu Ende führen. Man zieht das Reactionsproduct zur Entfernung obiger Bestandtheile mit Aether aus und krystallisirt das rückständige Jodhydrat aus heissem Alkohol um. Man erhält auf diese Weise das

Methylbenzylbornylaminjodhydrat in Form dünner, selbst in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslicher Nadeln.

0,1265 g gaben 0,2611 CO₂ und 0,0842 H₂O.

0,1131 g gaben 3,9 ccm Stickgas bei 735 mm Druck und 15°.

0,0995 g gaben 0,0604 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}N \begin{matrix} CH_2 \\ C_7H_7 \end{matrix} \cdot HJ$	
C	56,17	56,21
H	7,30	7,30
N	3,64	3,93
J	32,69	32,70

Aus dem Jodhydrat wird die freie Base durch Alkali als *Oel* abgeschieden.

Bornylamin lässt sich leicht mit *Aldehyden* condensiren. Die entsprechenden Condensationsproducte sind aber, soweit sie dargestellt wurden, *ölförmig* und deshalb nicht besonders charakteristisch.

Wird z. B. ein Gemisch von 1 Mol. Bornylamin mit 1 Mol. *Benzaldehyd* schwach erwärmt, so spaltet sich sofort Wasser ab und es entsteht ein farbloses, selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrendes Oel, das *Benzylidenbornylamin*, $C_{10}H_{17}N = CHC_6H_5$. Da die freie Base wegen ihrer ungünstigen physikalischen Eigenschaften sich zur Analyse nicht eignet, wurden einige Salze dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt.

Benzylidenbornylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{17}N = CHC_6H_5 \cdot HCl$, erhält man in Form kleiner, nadelförmiger Krystalle, wenn man in die durch Kali gut getrocknete, ätherische Lösung der freien Base sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas einleitet.

0,2437 g lieferten 0,1308 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{23}N \cdot HCl$	
Cl	12,77	13,20

Das Salz zersetzt sich schon an feuchter Luft unter Aufspaltung in Bittermandelöl und Bornylaminchlorhydrat. In ent-

sprechendem Sinne zerfällt übrigens auch die freie Base in Berührung mit Wasser und namentlich mit Säuren leicht wieder in ihre Componenten.

Das *Chlorplatinat* der Benzylidenbase ist in Wasser schwer löslich.

0,3235 g gaben 0,0695 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{24}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	21,70	21,50

Ueber „*Dibornylamin*“.

Leuckart hat bereits beobachtet, dass bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Campher neben Formylbornylamin ein zweites Product entsteht, welches als Dibornylamin angesprochen worden ist*). Lampe**), der das Product näher untersucht hat, beschreibt es als eine bei 59—60° schmelzende, bei 336° siedende Base, von schwachem, bornylaminähnlichem Geruch und stark alkalischer Reaction.

Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Beobachtungen nicht exact sind. Lampe hat augenscheinlich ein noch ziemlich unreines Product unter Händen gehabt, worauf übrigens auch die von ihm mitgetheilten Analysen hinweisen.

Wenn man das bei der Umsetzung zwischen Campher und Ammoniumformiat entstehende Formylbornylamin mit Wasserdampf möglichst vollständig aus dem Reactionsproduct übergetrieben hat, bleibt ein öliger, erst nach längerer Zeit erstarrender Destillationsrückstand, in dem sich eine Base $C_{20}H_{35}N$, das Dibornylamin Leuckart's vorfindet. Das erstarrte Product wird durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Alkali befreit und kann durch mehrfache Krystallation aus Alkohol gereinigt werden. Schneller kommt man indess zum Ziel, wenn man es einer Destillation im Vacuum unterwirft. Die fragliche Substanz geht bei 12 mm zwischen 180—181° als völlig farbloses und geruchloses Oel über, das schnell in

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. **20**, 113.

**) Dess. Diss. S 48.

der Vorlage erstarrt und aus Alkohol in prachtvollen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen krystallisirt, welche zwischen 43—44° schmelzen. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0,1613 g lieferten 0,4958 CO₂ und 0,1773 H₂O.
- II. 0,2324 g „ 0,7040 CO₂ und 0,2560 H₂O.
- III. 0,1946 g „ 0,5912 CO₂ und 0,2200 H₂O.
- IV. 0,3161 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 757 mm Druck und 14° C.
- V. 0,2040 g „ 8,9 ccm „ „ 732 mm „ „ 10° C.

Berechnet für		Gefunden				
C ₂₀ H ₃₅ N		I.	II.	III.	IV.	V.
C	83,05	83,25	82,62	82,90	—	—
H	12,11	12,21	12,24	12,30	—	—
N	4,84	—	—	—	5,10	5,00

Um einen Anhalt über die Molekulargrösse der Verbindung zu erhalten, wurde die Methode der Siedepunktserhöhung nach Raoult-Beckmann gewählt.

Als Siedeflüssigkeit wurde ganz reines, über Natrium getrocknetes Benzol gewählt und zwar 50 ccm. Die Siedepunktserhöhung betrug:

- 1) Durch 0,6607 g Substanz = 0,141°
- 2) + 0,7245 g Substanz = 0,306°
- 3) + 1,1280 g „ = 0,541°

woraus sich nach der Formel $M = E \cdot \frac{m}{t}$ [E = mol. Siedepunktserhöhung des Benzols; m = g Substanz auf 100 g Benzol; t = beob. Sied. Erh.] berechnet:

aus 1) M = 286, 2) M = 276, 3) M = 282,

während die Formel C₂₀H₃₅N verlangt M = 288.

Die als Nebenproduct bei der Bornylamin-Darstellung sich bildende Verbindung hat also die Formel C₂₀H₃₅N. Die Eigenschaften sind aber etwas andere als Leuckart und Lampe angeben. Der Schmelzpunkt liegt niedriger und die Verbindung reagirt in ganz reinem Zustand völlig neutral gegenüber Lackmusfarbstoff. Den höheren Schmelzpunkt und die alkalische Reaction, ebenso wie den Geruch verdankt das Präparat der Genannten unzweifelhaft einer Beimengung von Bornylamin.

Was die Ausbeute anbelangt, so wurden aus 250 g Campher 23 g, also ca. 9 pC., der Verbindung $C_{20}H_{35}N$ erhalten. Trotz ihrer neutralen Reaction zeigt das chemische Verhalten, dass man es mit einer Base zu thun hat.

Aus ätherischer Lösung fällt Salzsäure ein *Chlorhydrat*, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist, bei 260° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und in Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

I. 0,1467 g lieferten 0,0650 AgCl.

II. 0,1851 g „ 0,0868 „

	Berechnet für $C_{20}H_{35}N.HCl$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	10,91	10,96	11,05

Das aus dem Chlorhydrat dargestellte *Platinsalz* krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln.

0,1360 g lieferten 0,0264 Pt.

	Berechnet für $(C_{20}H_{35}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	19,70	19,40

Das *Nitrat* zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit in Wasser aus und eignet sich daher gut, um die Base von beigemengtem Bornylamin zu trennen.

Charakteristisch ist ferner die Fähigkeit der Verbindung, Brom zu addiren. Aus ihrer Lösung in Ligroin fällt *Brom* eine in Aether und Essigäther fast unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche und daraus in goldgelben, beständigen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 184° schmilzt und der auf Grund einer Brombestimmung die Formel $C_{20}H_{35}N.HBr.Br_2$ zuzuschreiben ist.

0,0963 g lieferten 0,1025 AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{35}N.HBr.Br_2$	Gefunden
Br	45,36	45,30

Durch Zusatz von schwefliger Säure und Alkali wurde aus diesem Bromid die Ausgangssubstanz wieder erhalten.

Ein anderes, scheinbar gleich zusammengesetztes, in Alkohol

aber leicht lösliches Perbromid wurde beiläufig erhalten, als das Bromhydrat der Base, in Aether suspendirt, mit Brom zusammengebracht wurde.

Wenn man eine Auflösung des Sulfats oder Acetats der Base mit Natriumnitrit versetzt, so erhält man ein in Wasser ziemlich schwer lösliches *Nitrit*, das sich aus kochendem Alkohol fast ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt.

0,1679 g gaben 0,4363 CO₂ und 0,1508 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₃₅ N.NO ₂ H	Gefunden
C	71,45	71,00
H	10,70	10,12

Unter Anwendung der üblichen Methoden in die Base an Stelle von Wasserstoff einen Benzoyl- oder Acetylrest einzuführen, ist bisher nicht gelungen. Bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 100—130° wurde die bei 43—44° schmelzende Verbindung allerdings angegriffen und es konnte aus dem Reactionsproduct eine in Alkohol viel leichter als das Ausgangsproduct lösliche, in glänzenden Prismen daraus krystallisirende, bei 59° schmelzende Substanz isolirt werden, deren Analyse aber nicht auf eine Acetylverbindung, sondern eher auf einen mit dem Ausgangsmaterial isomeren Körper stimmte.

0,1499 g lieferten 0,4600 CO₂ und 0,1640 H₂O.

0,2513 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 760 mm Druck und 10,5° C.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₂₀ H ₃₄ N.COCH ₃	C ₂₀ H ₃₅ N	
C	80,00	83,05	83,35
H	11,18	12,12	12,18
N	4,24	4,84	4,81

Eine Klärung dieser Beobachtungen muss künftigen Versuchen vorbehalten bleiben. Einstweilen wird man, trotz der fehlgeschlagenen Bemühungen, die Verbindung als eine secundäre Base scharf zu charakterisiren, die bei 43—44° schmelzende Substanz wohl auch ferner als *Dibornylamin*, (C₁₀H₁₇)₂NH, ansprechen müssen.

B. Ueber *Fenchylamin*.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des mit dem Bornylamin isomeren Fenchylamins ist bereits früher Einiges mitgetheilt worden*). Inzwischen ist die Untersuchung der Derivate der Base weitergeführt.

Für die Gewinnung der Verbindung aus dem Fenchon hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Menge des Ammoniumformiat's herabzumindern. Die Ausbeute bleibt dabei dieselbe, während die Gefahr, dass die Röhren beim Erhitzen zerspringen, geringer wird. Neuerdings ist nach und nach gewiss mehr als ein Kilogramm Fenchylamin nach folgendem Recept dargestellt worden.

Je 5 g reines, leicht erstarrendes Fenchon wurden mit der gleichen (nicht wie früher, mit der doppelten) Gewichtsmenge Ammoniumformiat 6 Stunden auf 220—230° erhitzt. Das Fenchon wird unter diesen Bedingungen so gut wie quantitativ verbraucht, etwa nicht umgewandelte Antheile können aber durch Destillation mit Wasserdampf natürlich leicht entfernt werden, nur ist darauf zu achten, dass das rohe Reactionproduct neben Formylfenchylamin auch freies Fenchylamin enthalten kann, das, ehe man eine Destillation mit Wasserdämpfen ausführt, natürlich erst gebunden werden muss, wenn man Verluste vermeiden will.

Ueber die Verseifung des Formylfenchylamins, sowie über die Abscheidung und die Eigenschaften der freien Base ist Neues nicht mitzuthellen. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pC. der theoretischen.

Bezüglich der Eigenschaften der Fenchylamin-Salze ist nachzutragen, dass das Chlorhydrat in Aether leicht löslich ist, in Folge dessen also beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base kein Niederschlag entsteht.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{17}NH_2.HJ$, ist in Wasser und in verdünntem Alkohol ziemlich löslich und gut krystallisirt.

*) Diese Annalen **263**, 140.

0,1503 g lieferten 0,1252 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{19}N.HJ$	
J	43,03	43,02

Das *Pikrat* ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Borylaminsalz leicht löslich in Aether, das primäre *Tartrat* ist un-
gemein schwer löslich in Alkohol und kann durch Alkohol aus
der wässrigen Lösung gefällt werden; das neutrale *Oxalat* ist
schwer löslich.

Fenchylaminnitrit ist ein verhältnissmässig beständiger
Körper. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich
in einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit. Am be-
quemsten wird es daher gewonnen, wenn man zu der con-
centrirten, *neutralen* Auflösung eines Fenchylaminsalzes in
Wasser eine concentrirte Natriumnitritlösung im Ueberschuss
hinzufügt. Das Nitrit scheidet sich dann in Form seide-
glänzender Nadeln aus.

0,2411 g gaben 30,3 ccm Stickgas bei 749 mm Druck und 16° C.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NH_2.NO_2H$	
N	14,00	14,35

Das Salz ist luftbeständig und zersetzt sich in wässriger
Lösung erst bei andauerndem Kochen, beim trocknen Erhitzen
erst bei 100—115°. Ueber die Producte der Zersetzung soll
erst bei anderer Gelegenheit Mittheilung erfolgen.

Monofenchylcarbamid, $CO \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} . C_{10}H_{17}$. Kocht man eine
wässrige Auflösung von 1 Mol. Fenchylaminchlorhydrat und
1 Mol. Kaliumcyanat kurze Zeit, so scheidet sich aus der noch
warmen Lösung bald der in Wasser schwer lösliche Mono-
fenchylharnstoff ab. Durch Umkrystallisiren aus viel Wasser
oder verdünntem Alkohol erhält man ihn in Form kleiner
Nadeln, die bei 170—171° schmelzen.

0,1404 g gaben 0,3471 CO₂ und 0,1329 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O	Gefunden
C	66,90	67,12
H	10,20	10,34

Fenchylphenylsulfoharnstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$, wird unter lebhafter Reaction gebildet, wenn man äquivalente Mengen Fenchylamin und Phenylsenföf in verdünnter ätherischer Lösung vermischt. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in warmem leichter. Aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten in spröden Spiessen, aus verdünnten Lösungen in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche bei 153—154⁰ schmelzen. *Die Verbindung ist für die Charakterisirung des Fenchylamins besonders geeignet.*

0,2584 g lieferten 22,1 cem Stickgas bei 746 mm Druck und 14⁰ C.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₄ N ₂ S	Gefunden
N	9,70	9,50

Difenchylsulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NHC}_{10}\text{H}_{17})_2$. Werden ätherische Lösungen von Fenchylamin und Schwefelkohlenstoff vermischt, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark und es scheidet sich ein Niederschlag aus, für den auf Grund einer Schwefelbestimmung die Zusammensetzung $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \\ \text{SH.NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$ angenommen werden darf.

0,1299 g lieferten 0,1860 BaSO₄.

	Berechnet für C ₂₁ H ₃₈ N ₂ S ₂	Gefunden
S	16,66	16,56

Beim andauernden Kochen mit Alkohol verliert diese Verbindung Schwefelwasserstoff und aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich der Sulfoharnstoff in Form weisser, erst bei etwa 210⁰ schmelzender Blättchen aus.

0,1356 g lieferten 0,0956 SO₄Ba.

	Berechnet für C ₂₁ H ₃₆ N ₂ S	Gefunden
S	9,20	9,50

Acetylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NHCOCH_3$. Die Verbindung entsteht leicht, wenn man Fenchylamin einige Minuten mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich die acetylierte Base als bald erstarrendes Oel aus. Die Krystalle lassen sich nicht bequem reinigen und die Verbindung ist daher zur scharfen Charakterisirung des Fenchylamins viel weniger geeignet, als dessen Umsetzungsproduct mit Phenylsenfö. Löst man die Krystalle in Alkohol, so fällt bei Wasserzusatz ein nur sehr langsam erstarrendes Oel aus. Am besten krystallisirt man die gut abgepressten Krystalle mehrfach aus Aether um. Der Schmelzpunkt der Krystalle lässt sich auf diese Weise, wie ich fand, bis auf 98° erhöhen. Ein von Griepenkerl dargestelltes und analysirtes Präparat schmolz bei 92° . Dieser Schmelzpunkt ist früher für die Verbindung angegeben worden*) und muss dementsprechend berichtigt werden.

Benzoylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$, wurde dargestellt durch Vermischen von 4,5 g Fenchylamin mit 2 g Benzoylchlorid in trockener ätherischer Lösung. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Syrup, der bei der Behandlung mit Wasser, welches Fenchylaminchlorhydrat herauslöst, fest wird. Ich habe gefunden, dass sich das Product durch blosse Kystallisation schwer reinigen lässt. Ein auf diese Weise früher von Herrn Griepenkerl dargestelltes Präparat schmolz schon bei $89-90^{\circ}$ und leider habe ich diesen Schmelzpunkt als den richtigen beiläufig aufgeführt*). Bei einem von mir ausgeführten Controlversuch wurde die alkoholische Lösung der rohen Benzoylverbindung mit verdünnter Natronlauge gefällt, der bald erstarrende Niederschlag gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das Präparat leicht frei von Benzoësäure, deren Gegenwart augenscheinlich den Schmelzpunkt desselben stark herabdrückt, denn das auf die angegebene Art gereinigte Product schmolz erst bei $133-135^{\circ}$.

*) Diese Annalen **263**, 142 und Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 1557.

Benzylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH(C_6H_5CH_2)$. 1 Mol. Fenchylamin und 1 Mol. Benzylchlorid wurden etwa eine halbe Stunde an aufsteigendem Kühler gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Benzylfenchylaminchlorhydrat aus. Die durch Digestion mit Aether von anhaftendem Fenchylaminchlorhydrat befreiten Krystalle wurden durch Alkali zerlegt.

Das *freie* Benzylfenchylamin bildet eine dicke, ölige, bei 16 mm bei 190—191° siedende Flüssigkeit von nur schwach basischem Geruch und 0,9735 spezifischem Gewicht bei 20°.

0,2757 g lieferten 14,2 cem Stickgas bei 751 mm Druck und 21° C.
0,3843 g „ 1,1791 CO₂ und 0,3280 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{25}N$	
C	83,60	83,67
H	10,65	10,50
N	5,75	5,72

Das *Chlorhydrat* erhält man aus wässriger Lösung in Form gut ausgebildeter Krystalle.

0,2912 g lieferten 0,1482 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{25}N.HCl$	
Cl	12,65	12,60

Das *Chlorplatinat* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in rubinrothen, derben Krystallen.

0,5164 g lieferten 0,1116 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{25}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	21,67	21,64

Versetzt man eine essigsäure Lösung von Benzylfenchylamin mit Natriumnitrit-Lösung, so scheidet sich quantitativ das

Nitrosobenzylfenchylamin, $C_{10}H_{17}N^{\overset{NO}{\parallel}}CH_2C_6H_5$, in Form eines

bald erstarrenden Oels aus. Aus ätherischer oder alkoholischer Lösung krystallisirt die Verbindung in Prismen, welche bei 93° schmelzen.

0,2647 g gaben 24 ccm Stickgas bei 737 mm Druck und 16° C.

Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N=CHC_6H_5$. Wenn man 10 g Fenchylamin mit 6,8 g Benzaldehyd mischt, so erwärmt sich nach einigen Minuten das Flüssigkeitsgemisch unter Abscheidung von Wasser. Beim Abkühlen erstarrt das Reactionsproduct zu einer harten, durch Abgiessen leicht zu reinigenden Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in schönen, bei 42° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

0,1557 g lieferten 0,4632 CO_2 und 0,1331 H_2O .

0,2090 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 756 mm Druck und 12,5° C.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NC_6H_5$	
C	84,40	84,59
H	9,51	9,44
N	5,80	6,00

Das *Chlorhydrat* der Benzylidenbase kann aus einer ätherischen Lösung letzterer durch trockene Salzsäure niedergeschlagen werden. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerfällt leicht unter Abscheidung von Benzaldehyd.

0,2890 g lieferten 0,1501 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{23}N.HCl$	
Cl	12,74	12,84

Das *Chlorplatinat* bildet gleichfalls sehr zersetzliche, gelbrothe Nadelchen:

0,2408 g lieferten 0,0519 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	21,70	21,55

Fortsetzung, bearbeitet von H. Lührig.

Oxybenzyliden-Fenchylamin, $C_{10}H_{17}N=CHC_6H_4OH$. 10 g Fenchylamin und 8 g Salicylaldehyd wurden vermischt und ganz schwach erwärmt. Es spaltet sich Wasser ab und nach dem Erkalten erstarrt die Masse und kann durch Krystallisation aus heissem Alkohol leicht gereinigt werden.

- I. 0,2194 g gaben 0,6395 CO₂ und 0,1815 H₂O.
 II. 0,1784 g „ 0,5192 CO₂ „ 0,1468 H₂O.
 III. 0,1733 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 758 mm Druck und 15,5° C.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₀ H ₁₇ N=CHC ₆ H ₄ OH		I.	II.	III.
C	79,35	79,46	79,36	—
H	8,97	9,22	9,15	—
N	5,46	—	—	5,69

Die reine Base bildet gelbe, bei 95° schmelzende Nadeln. Sie wird schnell beim Kochen mit Säuren, etwas langsamer beim Kochen mit Alkalien in ihre Componenten zerlegt.

Auch mit anderen Aldehyden ist das Fenchylamin in Umsetzung gebracht worden. Die Reaction verläuft fast immer gleichartig, die entstehenden Condensationsproducte sind aber nicht immer krystallinisch. So wurden bei Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd, Furfurol, Acetaldehyd Basen von ölförmiger Beschaffenheit erhalten. Sie sind theils als solche, theils in Form ihrer Chlorhydrate und Platinsalze analysirt worden. Für alle wurde die erwartete Zusammensetzung gefunden. Auf Mittheilung der gut stimmenden Analysen mag aber im Interesse des Raumes verzichtet werden, da jene Körper doch keine Besonderheiten aufweisen.

Von den genannten Aldehyden abweichend verhielt sich gegen Fenchylamin das *Chloral*.

Mischt man äquivalente Mengen beider Substanzen, so macht sich eine schnell fortschreitende Trübung bemerklich und nach Verlauf einiger Stunden scheidet sich eine krystallinische Masse aus. Diese wurde durch Lösen in warmem Alkohol und partielles Ausfällen mit Wasser gereinigt. Bei der Analyse des Präparats stellte sich heraus, dass es chlorfrei war und dass kein Condensationsproduct vorlag, sondern *Formylfenchylamin*.

- 0,1742 g gaben 0,4650 CO₂ und 0,1664 H₂O.
 0,1716 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 20° C und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}NHCOH$	Gefunden
C	72,89	72,78
H	10,52	10,64
N	7,75	8,27

Die Reaction hat sich also gemäss der Gleichung:



vollzogen und analog, wie es Hofmann bei der Wechselwirkung zwischen Chloral und Basen der Fettreihe beobachtet hat *).

Der Schmelzpunkt der auf diesem Wege gewonnenen Formylverbindung wurde beiläufig ebenso wenig scharf gefunden, wie bei dem aus Fenchon und Ammoniumformiat dargestellten Präparat.

Fenchylamin condensirt sich auch mit *Acetessigäther*. Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen erwärmt sich das Gemisch und Wasser scheidet sich ab. Das Reactionsproduct bleibt zunächst ölig, erstarrt aber beim Durchschütteln mit etwas Alkali. Das mit Wasser ausgewaschene und im Vacuum-exsiccator getrocknete Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1820 g gaben 0,4839 CO_2 und 0,1696 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{27}NO_2$	Gefunden
C	72,42	72,49
H	10,21	10,39

Es scheint darnach, als wenn die Condensation unter Austritt von 1 Mol. Wasser stattgefunden hätte. Der Verlauf der Reaction bedarf aber noch eines näheren Studiums.

Difenchyl-Oxamid, $(CONHC_{10}H_{17})_2$. Setzt man zu 1 Mol. Oxaläther 2 Mol. Fenchylamin, so erstarrt das Gemisch nach Verlauf einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das entstandene Product in Form langer Prismen oder quadratischer dünner

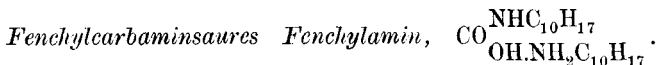
*) Ber. der deutsch. chem. Ges. **5**, 247.

Platten. Beide Formen zeigten denselben Schmelzpunkt, nämlich 188°, und gaben bei der Analyse ganz übereinstimmende Zahlen :

*)	I.	0,2486 g	gaben	0,6644	CO ₂	und	0,2261	H ₂ O
**)	II.	0,3285 g	„	0,8782	„	„	0,2985	„
	III.	0,2126 g	„	0,5692	„	„	0,1955	„
	IV.	0,1660 g	„	0,4479	„	„	0,1511	„
	V.	0,2471 g	„	0,6634	„	„	0,2282	„
	VI.	0,1370 g	gaben	9,4	cem	Stickgas	bei	749 mm und 19° C.
	VII.	0,1134 g	„	8,6	cem	Stickgas	bei	746 mm und 19° C.
	VIII.	0,2500 g	„	18,2	cem	Stickgas	bei	748 mm und 17,5° C.

	Berechnet für	Gefunden							
	(CONHC ₁₀ H ₁₇) ₂	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	73,29	73,01	73,04	73,01	73,58	73,21	—	—	—
H	10,02	10,13	10,12	10,22	10,12	10,26	—	—	—
N	7,50	—	—	—	—	—	7,78	8,12	8,28

Es liegt demnach Difenchyloxamid vor.



Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Fenchylamin, so bildet sich ein in Wasser fast unlösliches, aber in Alkohol leicht lösliches Salz. Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene und dann zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat kam zur Analyse.

0,1464 g gaben 0,3889 CO₂ und 0,1493 H₂O.

0,2458 g „ 17,3 cem Stickgas bei 15° C.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₃₈ N ₂ O ₂	
C	71,96	72,38
H	10,88	11,34
N	8,02	8,17

Dasselbe Salz entsteht augenscheinlich auch beim Verweilen von Fenchylamin an Kohlensäure haltender Luft.

Methylfenchylamin, C₁₀H₁₇NH.CH₃. Fügt man Jodmethyl zu einer ätherischen Lösung von Fenchylamin, so scheidet sich

*) Ausgesuchte nadelförmige Krystalle.

***) Ausgesuchte Platten.

bei mehrtägigem Stehen reichlich ein Gemenge der jodwasserstoffsauren Salze von Fenchylamin und Methylfenchylamin aus. Man kann dieses Gemenge durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr gut trennen. Das Salz der methylyrten Base ist in Wasser nämlich ungemein schwer löslich und scheidet sich bei der Krystallisation zuerst aus. Für ein so gewonnenes Salz ergab die Analyse:

I. 0,3502 g lieferten 0,2889 AgJ.

II. 0,3653 g „ 0,2923 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$C_{11}H_{21}N.HJ$		
J	43,01	43,33	43,24

Aus diesem Salz wurde durch Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt.

Das *Methylfenchylamin* ist ein bei $201 - 202^{\circ}$ siedendes, in Wasser wenig lösliches Oel vom specifischen Gewicht = 0,8950 bei $20,5^{\circ}$ und $n_D = 1,46988$ bei derselben Temperatur. Der basische Charakter der Verbindung ist gegen den des Fenchylamins abgeschwächt, wenigstens zieht die Base weniger leicht Kohlensäure aus der Luft an.

0,2052 g gaben 0,5963 CO_2 und 0,2361 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NHCH_3$	
C	78,995	79,24
H	12,595	12,81

Das *Chlorhydrat* der Base krystallisirt in prismatischen, luftbeständigen Krystallen. Er ist in Aether unlöslich und darauf kann man eine Trennung der Methyl-Base vom Fenchylamin basiren, dessen Chlorhydrat in Aether löslich ist. Aus einer ätherischen Lösung eines Gemenges beider Basen fällt Salzsäure nur die methylyrte Verbindung.

0,2771 g gaben 0,1943 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NHCH_3.HCl$	
Cl	17,42	17,34

Aus dem Chlorhydrat wurde ein schön krystallisiertes *Chlorplatinat* $[C_{10}H_{17}NHCH_3.HCl]_2PtCl_4$ erhalten.

0,2894 g gaben 0,0755 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26,18	26,09

Um sicher zu stellen, dass man es wirklich mit einer secundären Base zu thun habe, wurde die *Nitrosoverbindung* bereitet.

2,5 g Methylfenchylaminchlorhydrat wurden in 12 g Wasser gelöst und eine Auflösung von 1 g Natriumnitrit in 4 g Wasser hinzugefügt. Es schied sich ein Oel ab, das in einer Kältemischung erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle abgepresst, in wenig Alkohol gelöst und die Lösung durch Hinzufügen von Eisstückchen gefällt. Die so gewonnene Nitrosoverbindung schmolz bei 52 – 53°.

0,2133 g gaben 0,5265 CO₂ und 0,2035 H₂O.

0,2426 g gaben 29,8 ccm Stickgas bei 746 mm Druck und 10° C.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₇ N(NO)CH ₃	
C	67,29	67,31
H	10,22	10,62
N	14,32	14,44

Bei den Versuchen, aus der Nitrosoverbindung durch Reduction ein Hydrazin zu bereiten, wurde das Methylfenchylamin zurückgebildet. Entsprechende Erfahrungen waren gelegentlich von Reductionsversuchen mit Nitroso-Benzylfenchylamin gemacht worden.

Gegen *Jodäthyl* verhält sich das Fenchylamin ganz ähnlich wie gegen Jodmethyl.

Zum Schluss dieses Abschnitts möchte ich in einer kleinen Tabelle noch eine Uebersicht über die wichtigeren, bisher dargestellten Derivate des Fenchylamins geben.

$C_{10}H_{17}NH_2$	flüssig, Siedep. 185°
$C_{10}H_{17}NH.COCH_3$	Smp. 98°
$C_{10}H_{17}NH.COC_6H_5$	Smp. 133—135°
$C_{10}H_{17}NH.CO$	
$C_{10}H_{17}NH.CO$	Smp. 185°
$\begin{array}{l} \\ \text{NHC}_{10}H_{17} \\ \text{CO} \end{array}$	Smp. 170°
$\begin{array}{l} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{array}$	Smp. ca. 210°
$CS(NHC_{10}H_{17})_2$	
$\begin{array}{l} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{CS} \\ \text{NHC}_{10}H_{17} \end{array}$	Smp. 153—154°
$C_6H_5CH=NC_{10}H_{17}$	Smp. 42°
$C_6H_4(OH)CH=NC_{10}H_{17}$	Smp. 95°
$C_{10}H_{17}NHCH_3$	flüssig, Siedep. 201—202°
$C_{10}H_{17}N(NO)CH_3$	Smp. 52—53°
$C_{10}H_{17}NHCH_2C_6H_5$	flüssig
$C_{10}H_{17}N(NO)CH_2C_6H_5$	Smp. 93°.

Ueber Fencholenamin, $C_9H_{15}CH_2NH_2$;

bearbeitet von *L. Jenckel*.

Es ist bereits kurz mitgeteilt worden*), dass bei der Reduction von Fenchonitril mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung eine mit Bornylamin, Fenchylamin und Camphylamin isomere und der letzteren Verbindung durchaus analoge Base entsteht. Zur Reinigung war diese Base in das salzsaure Salz verwandelt und bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen ein *Bichlorhydrat* erhalten worden. Da die Base nur einsäurig sein kann, so musste 1 Mol. Salzsäure sich unter Lösung einer Aethylenbindung an die Base angelagert haben. Die Eigenschaften der freien Base, namentlich ihr hoher und nicht constanter Siedepunkt, wiesen ferner darauf hin, dass auf dem eingeschlagenen Wege keine einheitliche Verbindung entstanden war. Eine erneute Untersuchung wurde daher in Aussicht genommen und ist von Herrn Jenckel durchgeführt worden.

*) Diese *Annalen* **263**, 138.