

schmilzt bei 226°—228° C., ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen: 0.143 g lieferten 0.0433 g Wasser und 0.262 g Kohlensäure = 3.37 g Wasserstoff und 49.96 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.00 pCt. Wasserstoff und 50.28 pCt. Kohlenstoff.

Ihrem ganzen Verhalten nach scheint die Verbindung mit der von Hoogewerff und Dorp¹⁾ durch Oxydation von Chinolin aus Steinkohlentheer erhaltenen Chinolinsäure, ($\text{N}:\text{CO}_2\text{H}:\text{CO}_2\text{H} = 1:2:3$) identisch zu sein. Dies würde zugleich ein Beweis dafür sein, dass die Atomgruppen der hier besprochenen Chinolinderivate sich im Benzolkern befinden.

Aachen, im December 1886.

23. R. Leuckart und E. Bach: Ueber Bornylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einiger Zeit theilten wir²⁾ einige Beobachtungen mit, nach welchen es uns gelungen war, einige aldehyd- und ketonartige Substanzen der aromatischen Reihe in basische Verbindungen, Benzaldehyd in Benzylamin, Benzophenon in Benzhydrylamin überzuführen. Schon damals bemerkten wir, dass auch Campher nach der angegebenen Methode sich zu einem basischen Körper reduciren lässt, dessen Untersuchung uns zur Zeit beschäftigte. Ueber die ersten Resultate derselben erlauben wir uns jetzt kurz zu berichten.

Campher wurde in kleinen Portionen (es ist nicht rathsam mehr als ca. 4 g zu einem Versuche zu verwenden!) mehrere Stunden bei 220—240° mit ca. 1½ bis 2 Theilen Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre digerirt. Nach dem Erkalten öffnen sich die Röhren unter starkem Drucke, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen; ebenso haben sich beträchtliche Mengen Ammoniumcarbonat gebildet. Zu gleicher Zeit aber ist eine zähflüssige Masse entstanden, welche nach dem Waschen mit Wasser bald fest wird. Dieselbe kann durch Destillation mit Wasserdampf, oder auch durch directes Fractioniren von unverändert gebliebenem Campher getrennt werden und

¹⁾ Diese Berichte XII, 747.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2128.

wird so rein erhalten. Sie siedet unzersetzt zwischen 290—300° oder krystallisirt aus heissem Wasser in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60—61°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Analyse ergaben:

0.2600 g derselben 0.6941 g Kohlensäure = 0.1893 = 72.80 pCt. Sauerstoff und 0.2520 g Wasser = 0.0280 g Wasserstoff = 10.76 pCt.

Ferner lieferte 0.1440 g bei 17° und 744 mm Druck 9.5 ccm Stickstoff = 0.0108 g = 7.50 pCt.

Für eine Verbindung $C_{11}H_{19}NO$

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 72.92 | 72.80 pCt. |
| H | 10.50 | 10.76 » |
| N | 7.73 | 7.50 » |

Ueber die Natur der Verbindung giebt ihr Verhalten zu Salzsäure Aufschluss. Beim Kochen mit diesem Reagens geht sie allmählich in Lösung und liefert hierbei das Chlorhydrat einer Base, $C_{10}H_{19}N$. Dieselbe, mit Aetzkali ausgeschieden, lässt sich mit Aether leicht annehmen. Nach dem Trocknen mit festem Aetzkali wurde dieser ätherische Auszug der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 199—200° geht dann ein constant siedender Körper über, welcher beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 158—160°. Diese Substanz erinnert in ihren physikalischen Eigenschaften sehr an Campher, ist wie dieser spröde, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich reichlich, ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und hat einen specifischen an Campher, zugleich aber auch an Piperidin erinnernden Geruch. In Wasser fast unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln.

Mit verdünnten Säuren bilden sich leicht lösliche Salze, selbst Kohlensäure wird aus der Luft begierig aufgenommen. Die wässrige Lösung bläut rothes Lackmuspapier stark.

Die Analyse lieferte nicht ganz scharf auf die Formel $C_{10}H_{19}N$ stimmende Zahlen indem

0.2007 g Substanz bei 22° und 744 m Druck 15.8 ccm feuchter Stickstoff = 0.0175 g = 8.7 pCt. lieferten,

während für diese Verbindung sich

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9.15 | 8.7 pCt. |

Indessen ist dieses Resultat auf die ungemein starke Flüchtigkeit der Verbindung, andererseits auf die leichte Bildung des Carbonates zurückzuführen, da die angegebenen Derivate mit der angegebenen Formel gut übereinstimmen. Zudem wurde das Moleculargewicht der

Verbindung durch die Dampfdichte controlirt. Im Thymoldampf nach V. Meyer's Methode lieferten:

0.0234 g bei 12 g und 735 mm Druck = 3.6 ccm Luft.

Hieraus ergibt sich:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{19}N$ |
|---|----------|--------------------------|
| M | 5.5 | 5.3 pCt. |

Wie der Campher selbst, ist auch dieses Derivat optisch activ, dreht jedoch, was uns besonders bemerkenswerth erscheint, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Bei einer 12.5procentigen alkoholischen Lösung beobachteten wir eine Ablenkung um $3^{\circ} 47' 15''$ für polarisirtes Natriumlicht, bei einer Länge der Röhre von 20 cm.

Hieraus berechnet sich die wahre spec. Rotation

$$\alpha_D = -18^{\circ} 35' 41''.$$

Die Verbindung ist durch ungemein stark basische Eigenschaften wie bereits erwähnt charakterisirt. In Anbetracht dessen und ferner ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise schlagen wir für dieselbe den Namen Bornylamin vor. Die Zusammensetzung der Salze lässt zunächst diese Verbindung als einsäurige Base erkennen.

Bornylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{19}N \cdot HCl$,

lässt sich am leichtesten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base gewinnen; es scheidet sich hierbei in Form von kleinen weissen Nadeln aus, welche bei ca. 280° unter Zersetzung schmelzen. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung tritt allmählich eine Zersetzung ein, indem geringe Mengen eines Oeles sich abscheiden. Vermuthlich bildet sich hiebei Camphen, resp. dessen Zersetzungsproducte¹⁾



welche man durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernen kann. In dieser Weise stellen wir aus dem Rohproduct der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Kampher durch Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler direct das Chlorhydrat dar, extrahiren nicht basische Producte mit Aether und reinigen die Base selbst durch fractionirte Destillation. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser; bei der Analyse lieferten:

0.1960 g 0.1502 g Chlorsilber = 0.0371 g = 18.95 pCt. Chlor, während 0.1285 g bei 11° und 763 mm 7.9 Chlorstickstoff = 0.0094 g = 7.36 pCt. gaben.

| | Ber. für $C_{10}H_{20}Cl$ | Gefunden |
|----|---------------------------|------------|
| Cl | 18.73 | 18.95 pCt. |
| N | 7.38 | 7.36 „ |

¹⁾ conf. Wallach, Ann. chem. pharm. 230, 234.

Auch das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, lieferte mit dieser Formel übereinstimmende Resultate. Das Salz ist leicht in heissem Wasser oder Alkohol löslich und bildet schön goldgelbe Blättchen.

0.2217 g desselben lieferten 0.0606 Platin = 27.33 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 27.19 | 27.33 pCt. |

Bornylaminchlorhydratquecksilberchlorid, $(C_{10}H_{17}NH_2HCl)_2HgCl_2$, bildet sich beim Fällen der Chlorhydratlösung mit Quecksilberchlorid; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt es sich reinigen.

Das saure Bornylaminsulfat, $C_{10}H_{19}N \cdot H_2SO_4$, bildet sich beim Zusammenbringen berechneter Mengen titrirter Schwefelsäure und Base. Beim Verdunsten im Vacuum scheidet es sich in rhombischen Tafeln ab, welche leicht löslich sind. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt wie beim Chlorhydrat Zersetzung ein.

0.1085 g gaben 0.1085 g $BaSO_4$ = 0.0141 g = 13.02 pCt. Schwefel.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 12.75 | 13.02 pCt. |

Ausser diesen Salzen haben wir ferner eine Reihe von Säurederivaten der Base dargestellt und untersucht.

Formylbornylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot HCO$, bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit wasserfreier Ameisensäure oder beim kurzen Erhitzen des Chlorhydrats mit Natriumformiat. Die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, liefert beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 61° . Dieselben, so synthetisch aus der Base dargestellt, sind in jeder Beziehung identisch mit dem Reactionsproducte, wie es bei der Einwirkung von Campher auf Ammoniumformiat gewonnen wird. Dasselbe stellte demnach wesentlich die Formylverbindung der Base $C_{10}H_{19}N$, Formylbornylamin, dar.

0.1440 g der synthetisch dargestellten Verbindung lieferten 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 744 mm Druck; entsprechend 0.0118 g = 7.5 pCt. Stickstoff.

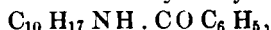
| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 7.73 | 7.50 pCt. |

Acetylbornylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COCH_3$, bildet sich beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung der Base (2 Moleküle) mit Acetylchlorid (1 Molekül) in Aether gelöst. Als bald scheidet sich das salzsaure Salz als schneeweisse Masse aus, während das ätherische Filtrat nach dem Verdunsten die Acetverbindung liefert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt sie farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 141° dar; fast unlöslich Ligroin.

0.1628 g gaben bei 15° und 743 mm Druck 10.3 ccm feuchten Stickstoff = 0.0118 g = 7.24 pCt.

| | | |
|---|-----------|-----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 7.18 | 7.24 pCt. |

In analoger Weise wurde Benzoylbornylamin,



dargestellt; aus heissem Alkohol bildet es schöne, farblose Blättchen, welche bei 131° schmelzen, in verdünntem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich sind; ebenso in kaltem Ligoïn.

0.1135 g gaben 5.3 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 742 mm = 0.0062 g = 5.46 pCt.

| | | |
|---|-----------|-----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 5.45 | 5.46 pCt. |

Auch einige Harnstoffderivate der Bornylverbindung sind untersucht worden.

Bornylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$, bildet sich beim Kochen

des Chlorhydrats mit isocyansaurem Kali. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, welche bei 164° schmelzen, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0.1152 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 760 m entsprechend 0.0164 g = 14.27 pCt. Stickstoff.

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 14.28 | 14.27 pCt. |

In ätherischer Lösung vereinigt sich Bornylamin äussert energisch mit Isocyansäureäthern. So bildet sich mit Methylisocyanat Bornyl-

methylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHCH}_3 \\ \searrow \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$, vom Schmelzpunkt 200°; Blätt-

chen, in Wasser und verdünntem Alkohol beim Kochen leicht löslich; ebenso in Aether.

0.1726 g gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 m = 0.0229 g = 13.26 pCt.

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 13.29 | 13.26 pCt. |

Bornylphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$, wurde ebenfalls

beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen Base und Phenylcyanat in ätherischer Lösung erhalten. Momentan tritt die Vereinigung beider Komponenten ein, indem sich silberglänzende Blättchen ausscheiden. Aus heissem verdünnten Alkohol bildet der Harnstoff feine Nadeln, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwierig in kaltem, sowie in Aether sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 248°, wobei Zersetzung eintritt.

0.0910 g gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 744 m, entsprechend 0.0097 g = 10.55 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|-------|------------|
| N | 10.30 | 10.55 pCt. |

Bornylphenylthioharnstoff, $\text{CS} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{cases}$, stellt farblose

lanzettförmige Nadeln dar vom Schmelzpunkt 170°, welche die gewöhnlichen Lösungsverhältnisse zeigen, in Ligroin fast unlöslich sind, und beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen Phenylsenföl und Bornylamin in Aether gelöst, entstehen.

0.1286 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck, entsprechend 0.0124 g = 9.81 pCt. Stickstoff.

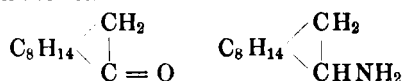
| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|------|-----------|
| N | 9.72 | 9.81 pCt. |

Durch diese Beobachtungen, welche die freie Base sowohl als auch ihre Derivate gestatten, ist das Bornylamin als einsäurige Basis genügend charakterisirt, und andererseits ist nach seiner Bildungsweise aus Campher in Analogie mit der Benzylamin- bzw. Benzhydrylaminbildung aus Benzaldehyd bzw. Benzophenon, ferner in Anbetracht seiner Moleculargrösse die Auffassung als primäre Basis $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ wohl gerechtfertigt. In Uebereinstimmung hiermit zeigt es auch in ausgezeichneter Weise die Carbylaminreaction mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge. Ferner scheint fest zu stehen, dass bei der Bildung der Verbindung aus Campher, die dieser Substanz eigenthümliche Atomgruppierung erhalten geblieben ist, zumal, wie wir beobachtet, haben, Campher resp. ächte Campherderivate von der Base ausgehend, zurück erhalten werden können. In dieser Beziehung scheint mir daher bemerkenswerth, dass Bornylamin durch keine einzige derjenigen Farbenreactionen ausgezeichnet ist, wie sie für aromatische Amidoverbindungen so charakteristisch sind; so tritt z. B. bei der Oxydation selbst bei Gegenwart von Paratoluidin keine Spur von Farbenscheinung ein. Andererseits aber ist für die Frage nach der Constitution der Verbindung von grossem Interesse, dass bereits früher eine isomere basische Verbindung von Campher ausgehend erhalten wurde. Goldschmidt¹⁾ stellte mit seinen Mitarbeitern Koreff und Schulhof durch Reduction des Campheroximanhydrides $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, welches er demgemäss als Säurenitril auffasst, die Base $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$, Camphylamin, dar. Dasselbe ist unzweifelhaft isomer mit dem von uns erhaltenen Bornylamin, wenn es auch, namentlich in seinen physikalischen Eigenschaften, manche Aehnlichkeit mit unserer Verbindung aufzuweisen hat.

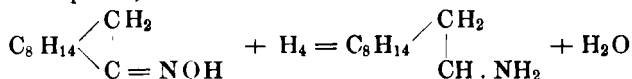
Durch den Schmelzpunkt 160°, während Camphylamin bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit darstellt, sind beide Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3297 und XIX, 708.

dungen wohl von einander unterschieden; und andererseits sind auch sämtliche Derivate des Bornylamines durch wesentlich höhere Schmelzpunkte den entsprechenden Camphylaminderivaten gegenüber ausgezeichnet. Bestand demnach kein Zweifel über die Isomerie der zwei Verbindungen, so war es von Interesse, über die Natur beider einen Anhalt zu gewinnen. Bornylamin entsteht, indem das Carbonylsauerstoffatom des Camphers durch die Bestandtheile eines Moleküles Ammoniak substituiert ist.



Wenn andererseits Camphylamin durch Reduction von Campheroximanhydrid gebildet wird, so war zu erwarten, dass bei einer eventuellen Reduction von Campheroxim selbst Bornylamin entstehen könnte, indem die Oximidogruppe, ohne die Bestandtheile von Wasser vorher abzuspalten, eine Reduction erfahren würde.



Von diesem Gesichtspunkte versuchte der Eine von uns (L.) die Darstellung des Bornylamins durch Reduction von Campheroxim. Nach den bisherigen Beobachtungen gelingt es nicht, Oximverbindungen in zugehörige Amine überzuführen, während nach den Untersuchungen von Tafel¹⁾ die entsprechenden Phenylhydrazinverbindungen sich leicht reduciren lassen. Lag der Grund dieses Nichtgelingens der Reduction, wie bisher angenommen wird, an einer leichten Spaltung der Oxime, so versprach der Versuch bei Campheroxim insofern Erfolg, als dasselbe namentlich Säuren gegenüber, wie die Beobachtungen von Nägeli²⁾ zeigen, durch eine besondere Beständigkeit ausgezeichnet ist. Bei dem Versuche, dementsprechend eine Reduction in saurer Lösung (Essigsäure, Salz-, resp. Schwefelsäure kamen zur Verwendung) mittelst Zinn oder Zink zu erzielen, resultirte jedoch als fast ausschliessliches Reactionsproduct Campheroximanhydrid, welches so leicht darzustellen ist, und nur ganz minimale Mengen Camphylamin konnten nebenbei erhalten werden, welche durch weitere Reduction des primär gebildeten Anhydrides gebildet waren und durch den Schmelzpunkt des Phenylthioharnstoffes (118° nach Goldschmidt) identificirt werden konnten. Die Neigung von Campheroxim in saurer Lösung in sein Anhydrid überzugehen ist so gross, dass bei seiner Darstellung aus salzsaurem Hydroxylamin und Campher in beträchtlichen Mengen Anhydrid als Nebenproduct auftritt. Zinkstaub in alkalischer Lösung liess Campheroxim selbst bei tagelangem Kochen unverändert, und

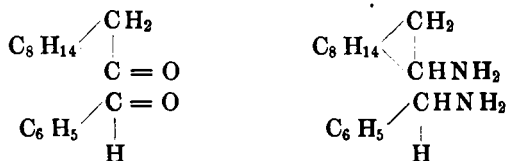
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

²⁾ Diese Berichte XVI, 498.

ebensowenig konnte bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung eine Reaction erzielt werden. Im Begriff, den Reductionsversuch mit letzterem Reagens in essigsaurer Lösung nach der Vorschrift von Tafel zu wiederholen, theilte mir Herr Prof. V. Meyer mit, dass es H. Goldschmidt gelungen sei, Acet- und Aldoxime in zugehörige Amine nach dieser Methode überzuführen, und aus dem mir soeben zugehenden Hefte der Berichte¹⁾ ersehe ich, dass sich auch zur Reduction des Campheroximes das Verfahren zu bewähren scheint.

Ich habe in Folge dessen den Versuch um so weniger ausgeführt, als es mir auch nach einer anderen Methode gelungen war, meine Ansicht zu prüfen. Campheroxim lässt sich nämlich bei Anwendung von Natrium und Alkohol in eine Base $C_{10}H_{19}N$ überführen und diese so erhaltene Verbindung hat sich als identisch mit dem von mir dargestellten Bornylamin erwiesen. Allerdings bleibt bei dieser Reaction immer ein Theil des Oximes unverändert, indessen lässt sich durch das charakteristische Phenylthioharnstoffderivat (Schmelzpunkt 170°) die Identität beider verschieden erhaltenen Verbindungen aufs Bestimmteste nachweisen. Die geringe Ausbeute an Bornylamin scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass bei den sauren Eigenschaften des Campheroximes die gebildete Natriumverbindung nur schwierig, selbst bei der lebhaftesten Wasserstoffentwicklung, reducirt werden kann, so dass z. B. durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung kaum eine Einwirkung bewirkt wird.

Nach dieser letzten Bildungsweise unterliegt es aber auch kaum noch einem Zweifel, dass Bornylamin zu Campher in demselben Verhältniss steht, wie Benzylamin zum Benzaldehyd



und nur die Beziehungen von Camphylamin zu Campher bleiben noch unentschieden. Ohne schon jetzt auf diese Frage eingehen zu wollen, erlaube ich mir die Ansicht auszusprechen, dass Bornyl- bzw. Camphylamin nahe mit einander verwandte — wahrscheinlich stellungs-isomere — Verbindungen darstellen. Entspricht der Campher wirk-

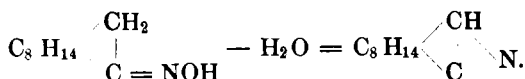
lich der Ketonformel $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$, für seine Aldehydnatur lässt

sich nur wenig anführen, — so scheint er mir andererseits befähigt, namentlich bei Einwirkung elektronegativer Elemente, in Derivate

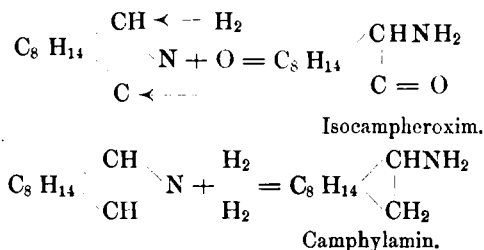
¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

ähnlicher Weise, wie Phloroglucin sich als secundäre wie auch als tertiäre Form verhalten kann. Monobromcampher z. B. stellt unzweifel-

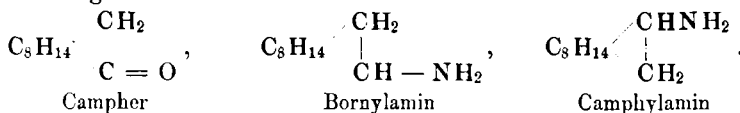
labile Wasserstoffatom aber kann bei Gegenwart von elektronegativen Atomgruppen²⁾, wie das Aldehydwasserstoffatom der Aldoxime, mit der Oximidohydroxylgruppe des Campheroximes als Wasser austreten, unter Bildung des Anhydrides, des ersten Repräsentanten der Gruppe der Metanitrile.



Eine derartige Verbindung aber braucht ebensowenig basische Eigenschaften zu besitzen³⁾, wie dem Aethylenoxyd z. B. saure Eigenschaften zukommen, wird sich vielmehr seinen chemischen Reactionen nach den Säurenitrilen eng anschliessen. In dieser Beziehung sind besonders charakteristisch die Additionsreactionen, welche in dem Sinne vorwiegend verlaufen werden, dass bei der doppelten Bindung zunächst die Lockerung der Affinitäten erfolgen wird. Die Bildung von Campholensäureamid (Isocampheroxim) bzw. Camphylamin findet dann aber statt, indem diese Verbindungen im Sinne der Formeln gebildet werden.



Die Isomerie von Camphylamin findet dann ihre ungezwungene Erklärung.

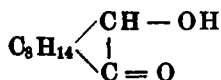


¹⁾ Vergl. Schiff, Diese Berichte XIV, 1377.

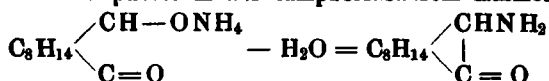
2) In dieser Beziehung vergleiche man auch das Verhalten des Phenylhydrazinderivates vom Campher gegen Salzsäure, Diese Berichte XIX, Ref. 553.

²⁰⁾ Vergl. Goldschmidt, diese Berichte XVII, 2718.

Ferner aber würde, da Campholensäure und Oxycampher, wie Kachler und Spitzer¹⁾ nachgewiesen haben, identisch sind, dieser Verbindung die Formel



zukommen. Gegen diese Auffassung scheint mir die Möglichkeit der Bildung von Isocampheroxim aus campholensaurem Ammoniak



weniger ins Gewicht zu fallen²⁾, als für dieselbe die negativen Resultate sprechen, welche Zürrer erhalten hatte, bei seinen Versuchen, Campholensäure als Carboxylverbindung direkt zu charakterisiren. Bei letzterer Auffassung aber, eine Annahme, welche für Campher, Campholensäure, Isocampheroxim und Camphylamin die Formeln

$\text{C}_9\text{H}_{15} - \text{CHO}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{COOH}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONH}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CH}_2 - \text{CNH}_2$, zur Folge hat, scheint mir die Isomerie von Camphylamin mit Bornylamin in Anbetracht der Bildung der letzteren aus Campheroxim $\text{C}_9\text{H}_{15} - \text{CH} = \text{NOH}$, andererseits aber bei den augenscheinlich nahen Beziehungen beider Verbindungen, nur schwierig zu erklären.

Es versteht sich von selbst, dass diese Anschauungen noch der nöthigen Unterlagen bedürfen, und werden weitere Versuche darauf abzielen, denselben die erforderliche Stütze zu verleihen.

Im Anschluss hieran bemerke ich, dass Formylbornylamin bezw. Bornylamin nicht die einzigen Reactionsproducte der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Campher darstellen. Bei der Destillation der Rohbase resultiren weiter geringe Mengen sehr hoch siedender basischer eigenthümlich riechender Substanzen. Dieselben stellen vermuthlich Dibornyl- eventuell Tribornylamin dar. Ich werde dieselben näher charakterisiren, sobald grössere Mengen derselben gesammelt sind.

Gleichzeitig sei bemerkt, dass ich, wie bereits früher³⁾ mitgetheilt, meine Versuche auch auf Carvol ausgedehnt und hierbei ein Carvylamin erhalten habe, welches vermuthlich mit derjenigen Verbindung identisch ist, welche Goldschmidt⁴⁾ bei der Reduction von Carvoxim aufgefunden hat; ich hoffe bald über diese Base berichten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2400.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2718.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2228.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2128.

zu können, dieselbe stellt eine Flüssigkeit dar, welche über 200° unzersetzt siedet, stark basisch reagirt, sich begierig mit Kohlensäure der Luft verbindet und durch einen eigenthümlichen Geruch charakterisirt ist.

Göttingen, den 11. Januar 1887.

24. R. Leuckart: Ueber Carveol, Borneol und Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Mittheilung von H. Goldschmidt¹⁾, dass denselben zur Zeit eine Untersuchung von Carvol bzw. Carvylamin beschäftige, veranlasst mich zu der Bemerkung, dass ich, in Anschluss an meine Versuche über Campher, einige Beobachtungen über Carvol gemacht habe, welche ich im Begriffe bin, mit Herrn Lampe weiter zu verfolgen. Abgesehen von Carvylamin (vergl. meine Mittheilung in diesem Heft) habe ich zunächst den dem Carvol zugehörnden Alkohol dargestellt. Derselbe entsteht analog dem Borneol bei der Reduction von Carvol, mittels Natrium und Alkohol. Derselbe, mit dem Namen Carveol bezeichnet, ist durch einen specifischen, von dem des Carvols durchaus verschiedenen Geruch ausgezeichnet und siedet unzersetzt bei 218–220°. Die Alkoholnatur dieser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich zähflüssigen Substanz lässt sich, namentlich dem Carvol gegenüber, durch ihre Reactionsfähigkeit mit Säurechloriden leicht feststellen. Der Essigäther, wie die Benzoylverbindungen sind ebenfalls flüssige Körper. Ferner bildet Carveol beim kurzen Stehen in der Kälte mit Phenylcyanat ein aus Alkohol in schönen feinen Nadeln krystallisirendes Phenylurethan.

0.4410 g Substanz ergaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 755 mm Bar. entsprechend 0.0234 g = 5.33 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 5.17 | 5.33 pCt. |



Dasselbe schmilzt bei 84°, ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.