

Rückflusskühlers ein Eintrocknen verhindert wird, so bildet sich Benzoësäure. Diese Umwandlung der Phtalsäure beim Erhitzen mit Aetznatron beginnt bei ungefähr 250°. Wird die Temperatur bis etwas über 300° gesteigert, so wird reichlich Benzoësäure erhalten. Tritt kein Eintrocknen der 30 prozentigen Natronlauge ein, so ist, wie aus dem Obigen hervorgeht, keine Veränderung der Phtalsäure zu constatiren.

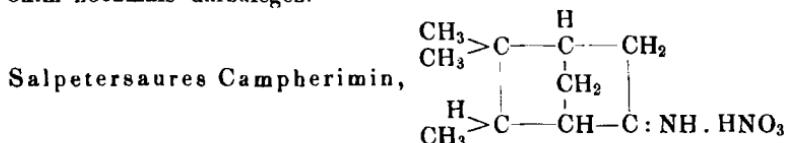
Bei den mitgetheilten Versuchen bin ich aufs Beste durch Hrn. Dr. Honegger unterstützt worden.

529. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann:
Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims
und Fenchonoxims.

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ über Camphenylnitramin und salpetersaures Campherimin berichtet. Wir kommen auf diese Untersuchung heute zurück, um die Einzelheiten derselben mitzutheilen, und um gegenüber den Veröffentlichungen von A. Angeli und E. Rimini²⁾ über Pernitrosocampher unsere Ansichten über die chemische Natur der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Campheroxim nochmals darzulegen.



Dies Salz scheidet sich in fester Form aus, wenn man freie salpetrige Säure auf eine ätherische Lösung von Campheroxim wirken lässt. Man bält dabei zweckmässig die in der früheren Mittheilung³⁾ bereits beschriebenen Bedingungen inne, d. h. man schichtet in einem Scheide-trichter die ätherische Campheroximlösung über eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, fügt durch ein Trichterrohr eine zur Zersetzung dieses Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure vom Aether aufgenommen wird, trennt alsdann die wässrige Salzlösung sofort ab und giesst die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter. Diese färbt sich bald blauviolet und darnach tief dunkelroth. Gleichzeitig tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher der Aether zuweilen in's Sieden geräth.

¹⁾ Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 1079.

²⁾ Diese Berichte 28, 1077. Gazz. chim. 25, 1. 406; 26, 1, 29 und 34.

³⁾ Diese Berichte 28, 1080.

Allmählich entfärbt sich die ätherische Lösung, und es scheiden sich an dem Boden des Gefäßes reichliche Mengen von Campherimin-nitrat ab. Dieses Salz ist löslich in Wasser und lässt sich reinigen, indem man es aus einer alkoholischen Lösung mit Aether fällt. Es schmilzt in reinem Zustande bei 158—159°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

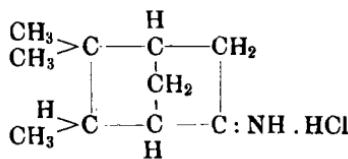
Procente C 56.07, H 8.42, N 13.08.

Gef. » » 55.62, • 8.44, » 13.12.

Aus einer wässrigen Lösung des Nitrats lässt sich die freie Base sowohl durch Alkalihydrat, wie auch durch Ammoniak fällen. Das Campherimin ist eine leicht zersetzbare Verbindung und hält sich noch am besten in Gegenwart überschüssigen Ammoniaks, weshalb die Fällung mit Ammoniak der mit Alkalihydrat vorzuziehen ist.

Das Campherimin schmilzt bei 95°; jedoch tritt die theilweise Zersetzung desselben so leicht ein, dass man oft niedere Schmelzpunkte beobachtet. Die freie Base sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, erleidet aber auch dabei meist Zersetzung. Beim Kochen mit Natriumbisulfatlösung wird das Campherimin in Ammoniak und Campher gespalten. Ebenso verhalten sich die Salze dieser Base. Campherimin wie seine Salze sind nach Untersuchungen von J. v. Mering stark giftige Substanzen.

Campheriminchlorhydrat,



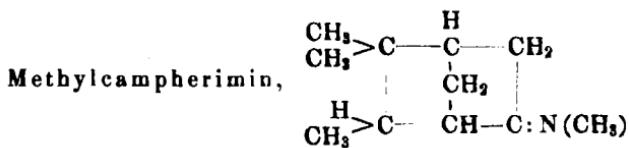
Das Campheriminchlorhydrat gewinnt man am leichtesten im reinen Zustande, wie folgt:

Man überschichtet die wässrige Lösung des Nitrates mit Aether, setzt die Base mittels Natronlauge in Freiheit und nimmt sie alsbald in Aether auf. Die ätherische Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das salzaure Salz scheidet sich dabei in langen Nadeln aus, welche beim Erhitzen unter Atmosphärendruck sublimieren, ohne zu schmelzen. Das Chlorhydrat kann, ebenso wie das Nitrat, durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden. Es löst sich unschwer in Wasser; in der wässrigen Lösung ruft Goldchlorid, nicht aber Platinchlorid, eine Fällung hervor. Das ausgeschiedene Golddoppelsalz ist nach der Formel $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt und wie alle bislang untersuchten Golddoppelsalze von Campherbasen durch Löslichkeit in Aether ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 40.00, N 2.86.

Gef. » » 39.94, » 2.85.



Das Jodhydrat des Methylcampherimins bildet sich, wenn man Campherimin in ätherischer Lösung mit Jodmethyl zusammenbringt, und scheidet sich in kurzer Zeit in fein krystallinischer Form ab. Das Salz kann durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NCH_3 \cdot H_2O$:

Procente: C 45.07, H 6.81, J 43.34.

Gef. » » 44.51, » 6.91, » 42.51.

Das Jodhydrat löst sich in Wasser. Aus dieser Lösung wird das Methylcampherimin durch Alkalhydrat als Öl gefällt.

Umwandlungsproducte des Campherimins.

Das Campherimin ist eine wohlcharakterisierte Base, die, aus der wässrigen Lösung ihres Nitrates durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Form einer krystallinischen, bei ca. 95° schmelzenden Masse gewonnen wird. Unter der Einwirkung von Alkalilauge, wie auch beim Stehen an der Luft verflüssigt sich die Base in kurzer Zeit infolge theilweiser Zersetzung, wobei der Geruch nach Ammoniak austritt. Die Zersetzung erfolgt indessen keineswegs schnell. Man kann die Base z. B. im Dampfstrome destilliren, woher sie allerdings in Form eines Oeles erhalten wird. Destillirt man dieses Oel, so geht unter 17 mm Druck bei 104° die Base über und erstarrt zum Theil in der Vorlage, um sich indessen wieder zu verflüssigen, sobald sich beim Weiterstreben der Destillation Umwandlungsproducte der krystallisierten Base beimischen. Dem ölichen Destillat lässt sich die unveränderte Base durch verdünnte Säuren entziehen. Dabei bleibt ein Säurenitril, dessen weitere Untersuchung noch aussteht, ungelöst. Das Auftreten dieses, zweifellos unter Wasserstoffverschiebung entstandenen Nitrils ist unseres Erachtens besonders bemerkenswerth.

Behandelt man das Campherimin längere Zeit mit chemischen Agentien, so geht es unter Ammoniakabspaltung in Campher über. Besonders leicht geschieht dies beim Kochen der Base mit Jodwasserstoffsäure.

Unter anderen Bedingungen, z. B. bei der Einwirkung ausschliesslich der Luft auf die Base, ferner beim längeren Erwärmten von wässrigen Lösungen ihrer Salze, bilden sich eine Reihe von Zwischenproducten, von denen einige sich als sehr beständig erweisen.

Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die chemische Natur dieser Zwischenprodukte völlig aufzuklären, glauben jedoch aus den bislang erhaltenen Resultaten den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Campher

imin die Erscheinung der Tautomerie zeigt, d. h. unter gewissen Bedingungen in Form des damit isomeren Iminderivates des Campholenaldehydes reagirt. Dieses scheint zwar als solches nicht beständig zu sein, sondern alsbald in eine dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzte Verbindung überzugehen.

Wenn man z. B. die wässrige Lösung des Chlorhydrates von Campherimin längere Zeit erhitzt, so bilden sich mehrere Zersetzungspoducte, und unter diesen eine um 100° schmelzende Substanz von nur schwach basischen Eigenschaften, welche nach den bis jetzt angestellten Analysen zu dem Hydramid des Campholenaldehydes in gleicher Beziehung steht, wie das Hydrobenzamid, C₂₁H₁₈N₂ zu dem Lophin: C₂₁H₁₆N₂. Die Analyse dieser Substanz, auf deren Isolirung wir später zurückzukommen gedenken, hat nämlich die folgenden Zahlen ergeben:

Analyse: Ber. für C₃₀H₄₆N₂.

Procente: C 82.95, H 10.55, N 6.50.

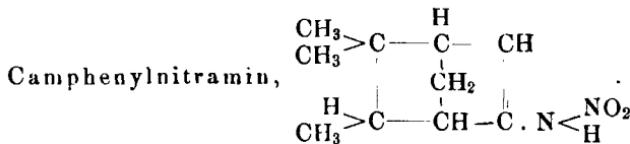
Gef. » » 82.81, » 10.86, » 5.67.

Wie erwähnt, hat diese Verbindung nur schwach basischen Charakter. Aus ihrer Auflösung in Salzsäure wird indessen durch Goldchlorid ein nach der Formel C₃₀H₄₆N₂ · HCl · AuCl₃ zusammengesetztes Doppelsalz gefällt.

Analyse: Ber. Procente: Au 29.19.

Gef. » » 31.50.

Bei Darstellung dieses Doppelsalzes haben wir bislang nicht verhindern können, dass kleine Mengen von Goldchlorid gleichzeitig reducirt werden, daher der etwas zu hoch gefundene Goldgehalt.



Die vom Campheriminnitrat abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, welches schnell zu Camphenylnitramin erstarrt. Dasselbe schmilzt bei 43°, ist unlöslich in Wasser und wird von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₆N₂O₂.

Procente: C 61.22, H 8.16, N 14.29.

Gef. » » 61.14, » 8.14, » 14.25.

Die Verbindung giebt in Schwefelsäure aufgelöst mit Phenol die Liebermann'sche Reaction, wodurch die Anwesenheit eines Salpetersäurerestes in derselben angezeigt wird. Sie wird von wässrigem Alkali nicht ohne Weiteres angegriffen, liefert aber, wenn man sie mit alkoholischem Kali erwärmt, ein Kaliumsalz, welches aus der

alkoholischen Lösung durch Aether in Krystallen gefällt und so in reinem Zustande gewonnen werden kann.

Bei der Einwirkung alkoholischen Kaliumhydrates wird indessen immer ein Theil des Camphenylnitramins unter Abspaltung der Nitrogruppe und Ersetzung derselben durch Wasserstoff in das unter diesen Bedingungen leicht weiter veränderliche Campherimin verwandelt.

Das Kaliumsalz des Camphenylnitramins ist nach der Formel: $C_{10}H_{15}N_2O_9K$ zusammengesetzt. Es explodirt beim Erhitzen, so dass sich sein Kaliumgehalt nicht durch Veraschen ermitteln lässt. Wir haben daher das bei 100° getrocknete Salz durch Schwefelsäure zerstellt, von dem ausgeschiedenen Camphenylnitramin abfiltrirt und das Kalium in Form von schwefelsaurem Kalium bestimmt. Dabei wurde das folgende Resultat erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_2O_9K$.

Procente: K 16.81.

Gef. » » 16.94.

Diese Zahl lässt über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel.

Das Kaliumsalz ist in gereinigtem Zustande rein weiss, löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit und dissociert sich in wässriger Lösung nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen. Fügt man zu dieser Auflösung Chamäleonlösung, so wird die letztere sofort reducirt, woraus wir schliessen, dass die betreffende Substanz eine Aethylenbindung enthält.

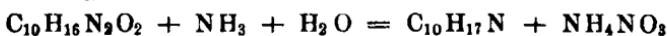
Wenn man zu der Lösung des Kaliumsalzes unter gelindem Erwärmen so lange Kaliumpermanganatlösung hinzufügt, bis eine Entfärbung nicht mehr eintritt, so geht das Camphenylnitramin glatt in Camphersäure über. Es ist dies eine der bequemsten Darstellungsweisen der Camphersäure. Die so erhaltene Camphersäure wurde durch die Schmelzpunktsbestimmung, sowie durch Ueberführen in das bei 218° schmelzende Anhydrid als d-Camphersäure charakterisiert.

Nach dieser Darstellung der Camphersäure können Zweifel nicht mehr obwalten, dass im Molekül des Camphenylnitramins die Aethylenbindung sich in der von uns angenommenen und durch die obige Formel bezeichneten Stellung befindet.

Wenn man das Camphenylnitramin einige Zeit am Rückflusskühler mit wässrigem Ammoniak kocht, so wird es quantitativ in das bei 95° schmelzende Campherimin umgewandelt, welches durch Ueberführung in das charakteristische, bei 159° schmelzende Nitrat als solches nachgewiesen wurde. Da bei der beschriebenen Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim immer Camphenylnitramin in grösserer und Campheriminnitrat in geringerer Menge gebildet wird, so ist die soeben beschriebene Umwandlung des Camphenylnitramins

in Campherimin von Interesse, wenn es sich besonders um die Darstellung von Campherimin aus Campheroxim handelt.

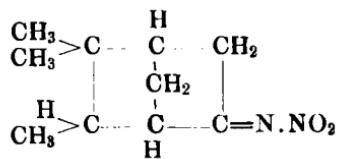
Die durch Ammoniak bewirkte Umwandlung sollte sich nach der Gleichung:



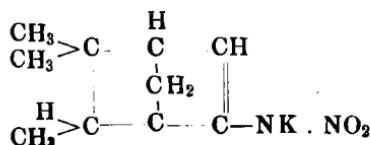
vollziehen, und demnach in der wässrigen Lösung Ammoniumnitrat enthalten sein. Wir haben indessen in dieser Lösung wohl salpetrige Säure, nicht aber Salpetersäure mit Bestimmtheit nachweisen können. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass Salpetersäure in statu nascendi durch Ammoniak bzw. Campherimin theilweise oder ganz zu salpetriger Säure reducirt wird. Eine stets beobachtete gelinde Gasentwicklung deutet auf einen derartigen Vorgang hin.

Die Abspaltung von Salpetersäure aus Nitraminen scheint im Allgemeinen nicht glatt zu verlaufen. So geben z. B. Thiele und Lachmann¹⁾ an, Nitramine vom Typus $\text{R}_2\text{N}.\text{NO}_2$ durch Kalilauge in Amin und Salpetersäure zerlegt zu haben, während H. van Erp²⁾ aus Dimethylnitramin nur salpetrige Säure und nicht Salpetersäure hat abspalten können.

Es ist noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass das von uns beschriebene Camphenylnitramin im freien Zustande ein Nitrimin von der Formel:



sei und sich erst bei der Umwandlung in das Kaliumsalz in ein Kaliumnitramin von der Formel:



umlagere. Wir haben daher nicht unterlassen, auf refractometrischem Wege zu controlliren, ob auch in dem freien Nitramin eine doppelte Bindung anzunehmen ist.

Durch die ausführlichen einschlägigen Untersuchungen von J. W. Brühl³⁾ haben sich für den Stickstoff nicht ebenso, wie für andere Elemente, bestimmte allgemein gültige Brechungsincrements ergeben. Die betreffenden Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, dass dem

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 78.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 327.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 193, 226, 497, 512.

Stickstoff in verschiedenen Stickstoffverbindungen etwas verschiedene Brechungsincremente zukommen.

Für alkylirte Amine berechnen wir aus den von Brühl ermittelten Molekularrefractionen dieser Verbindungen ein Brechungsincrement des Stickstoffs von 2.30 bis 2.74 ansteigend.

Für die Nitrogruppe ergiebt sich aus den Brühl'schen Untersuchungen ein Brechungsincrement, welches zwischen 6.73 und 7.58 schwankt. Wir selbst haben durch Bestimmung des Brechungsindex von Nitrobenzol das Brechungsincrement der Nitrogruppe zu 7.40 ermittelt und diesen Werth, der genügend genau mit den Brühl'schen Werthen übereinstimmt, in die Rechnung eingesetzt.

Brechungsindex $n_D = 1.48583$ bei 61° beobachtet.

$\rightarrow \quad = 1.48183$ auf 21° reducirt.

Volumgewicht = 1.0512,

woraus sich als Molekularrefraction 53.44 ergiebt.

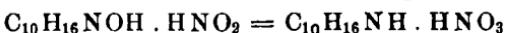
Setzt man für den aminartigen Stickstoff als Brechungsincrement den Werth 2.50, für die Nitrogruppe den Werth 7.40 ein, so berechnet sich die Molekularrefraction zu 53.14, unter Annahme einer Aethylenbindung in der Substanz. Diese Zahl weist also darauf hin, dass dem Camphenylnitramin nicht nur in der Form von Salzen, sondern auch im freien Zustande die oben angeführte Formel zukommt.

Camphenylnitramin haben gleichzeitig mit uns, wie bereits in der ersten Publication¹⁾ über diesen Gegenstand constatirt wurde, A. Angeli und E. Rimini²⁾ erhalten und als Pernitrosocamphor bezeichnet.

Gegen die Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ als ein Nitramin wendet sich A. Angeli in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung³⁾.

Wir haben die Bildung der betreffenden Substanz, wie folgt, gedeutet:

Wir nehmen an, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim zunächst ein unbeständiges Nitrit des letzteren gebildet wird, dass dieses sich nach der Gleichung:



in salpetersaures Campherimin umlagert, und letzteres im Entstehungszustande unter Wasserverlust theilweise in Camphenylnitramin übergeht.

Diese Wasserabspaltung erscheint A. Angeli unwahrscheinlich, weil das Camphenylnitramin sich auch bei Gegenwart von viel Wasser

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079.

²⁾ Diese Berichte 28, 1077; Gazz. Chim. 25, 406.

³⁾ Gazz. Chim. 26, II, 29.

bildet, wenn salpetrige Säure auf Campheroxim einwirkt, und weil salpetersaures Campherimin durch wasserentziehende Mittel sich bislang nicht in Camphenylnitramin hat überführen lassen.

Es ist vollkommen richtig, dass das Camphenylnitramin unter mannigfach verschiedenen Bedingungen, d. h. sowohl bei Anwesenheit von Wasser, wie bei möglichster Ausschliessung von Wasser, z. B. bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Campheroxim, sich bildet. Das Campheriminnitrat ist ferner eine sehr stabile Substanz, welche z. B. nicht einmal durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure verändert wird. Bei alledem darf man nicht aus dem Auge lassen, dass Wasserabspaltungen oft unter sehr eigenartigen Verhältnissen eintreten, und dass es in gewissen Fällen nur einer geringen Störung des chemischen Gleichgewichtes bedarf, um sie zu bewirken. So führt z. B. ein äusserst geringer Procentsatz Salzsäure, der in einem Gemenge einer organischen Säure und eines Alkohols vorhanden ist, die theilweise bis überwiegender Esterification des letzteren unter Wasserabspaltung herbei. Ob sich salpetrigsaures Campheroxim einerseits unter Wasserabspaltung zu Camphenylnitramin umsetzt und andererseits ohne Wasserabspaltung zu Campheriminnitrat umlagert, dürfte von ähnlichen Bedingungen abhängig sein, wie die mehr oder weniger vorschreitende Esterification von Gemischen aus organischen Säuren und Alkohol.

Wenn die Umwandlung von Campheriminnitrat in Camphenylnitramin noch nicht gelungen ist, so dürfte dies ausschliesslich daran liegen, dass geeignete Bedingungen dazu noch nicht aufgefunden worden sind. Unseres Erachtens erscheint zur Zeit die Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2O_2$ als Camphenylnitramin als die einfachste, weil diese Substanz beim Kochen mit Ammoniak unter Ersetzung der Nitrogruppe durch Wasserstoff in Campherimin übergeht, weil ferner ihrem Kaliumsalz nach der von uns damit angestellten Analyse die Formel $C_{10}H_{15}N_2O_2K$ zukommt, und weil das letztere durch seine stark reducirende Einwirkung auf Kaliumpermanganat, sowie die so bewirkte Umwandlung in Camfersäure mit Sicherheit als eine ungesättigte, eine Aethylenbindung enthaltende organische Verbindung charakterisiert worden ist.

Freies Camphenylnitramin wirkt, wie A. Angeli constatirt hat, nur langsam auf Chamäleonlösung ein. Diese Erscheinung dürfte auf die Unlöslichkeit des Camphenylnitramins in Wasser zurückzuführen sein.

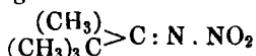
A. Angeli¹⁾ hebt ferner hervor, dass bei dem Kochen von Camphenylnitramin mit alkoholischem Kali ein gelbes Kaliumsalz erhalten wird, welches sich mit gelber Farbe löse und bei dem Zer-

¹⁾ Gazz. Chim. 26, II 32.

setzen durch Mineralsäuren eine Verbindung liefere, die zunächst bei 57° und erst nach längerem Liegen bei 43° schmilzt. Die höher schmelzende Substanz löst sich in wässrigem Alkali, während der bei 43° schmelzende Körper von diesem Agens nicht ohne Weiteres angegriffen wird.

Wir bestreiten die Möglichkeit, dass unter den betreffenden Bedingungen sich ein Stickstoffisomeres des Camphenylnitramins bildet, durchaus nicht, haben aber wiederholt constatirt, dass das nach der früher gegebenen Vorschrift durch mehrfaches Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte Kaliumsalz des Camphenylnitramins von weisser Farbe ist, sich farblos auch in Wasser löst und bei der Zersetzung mit Mineralsäuren alsbald das bei 43° schmelzende Camphenylnitramin liefert.

Inzwischen ist es R. Scholl und G. Born¹⁾ gelungen, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pinakolinoxim ein Nitrimin:



darzustellen.

Wir halten es für besonders bemerkenswerth, dass diese Verbindung ein Kaliumsalz nicht liefert und sich gegen Kaliumpermanganat indifferent verhält. Dies röhrt voraussichtlich davon her, dass im Molekül derselben ein leicht bewegliches, die Umlagerung des Nitrimins in ein Nitramin ermöglichendes Wasserstoffatom sich nicht vorfindet.

Die Nitramine sind unter geeigneten Bedingungen²⁾ durch Reduction in Hydrazine umzuwandeln. Wir haben oft versucht, das Camphenylnitramin in ein Hydrazin überzuführen, dabei aber bislang immer nur Campherimin erhalten, also die Nitrogruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Es ist bekannt, dass Nitroso- und Nitro-Gruppen, welche Wasserstoff in Alkylaminen substituiren, aus denselben leicht wieder abzuspalten sind. Wir erinnern an den leichten Uebergang von Nitrosomethylanilin in Methylanilin. Wir halten es für wahrscheinlich, dass schliesslich die Umwandlung auch des Camphenylnitramins in ein Hydrazin gelingen wird, und glauben daher aus den negativen Ergebnissen der von uns angestellten bisherigen Versuche keinen Grund gegen die Auffassung der aus dem Campheroxim dargestellten Verbindung als Camphenylbitramin herleiten zu können, da im Uebrigen das Verhalten des Camphenylnitramins dem der anderen Nitramine durchaus entspricht.

A. Angeli und E. Rimini³⁾ haben das Camphenylnitramin noch nach einer anderen Richtung untersucht und constatirt, dass

¹⁾ Diese Berichte 28, 1361.

²⁾ A. Franchimont und H. van Erp, Rec. trav. chim. Pays Bas 14, 317.

³⁾ Gazz. Chim. 26, 36.

diese Substanz unter der Einwirkung concentrirter, mit Eis gekühlter Schwefelsäure in eine mit dem Campher isomere Verbindung übergeht, welche unter Atmosphärendruck bei 216°, bei 20—30 mm Druck zwischen 95—100° siedet und einen angenehmen Geruch besitzt. Sie nennen diesen Körper Isocampher.

Wir können die Richtigkeit dieser Angaben durchaus bestätigen.

Im luftverdünnten Raume ging der nach den Angaben der italienischen Forscher dargestellte, aus dem krystallisierten bei 105° schmelzenden Oxim in Freiheit gesetzte Isocampher unter 33 mm Druck bei 115—117°, entsprechend einem Siedepunkt von 215° unter Atmosphärendruck über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente:	C 78.94,	H 10.42.
Gef.	» 78.73,	» 10.46.
»	» 78.81,	» 10.52.

Brechungsindex: $n_D = 1.4798$.

Vol. Gew.: = 0.9191 bei 21°.

Molekularrefraction: gef. = 47.00.

ber. für OH und $\text{C}_2 = 46.76$.

Die Molekularrefraction deutet mithin auf zwei Aethylenbindungen hin, während in dem Körper auf chemischem Wege nur eine Aethylenbindung nachzuweisen ist. In dieser Beziehung verhält sich der Isocampher ebenso wie das von O. Wallach aus Trioxyhexahydrocymol durch Wasserabspaltung mittels Schwefelsäure erhaltene Carvenon¹⁾.

Der Name Isocampher scheint uns wenig glücklich gewählt, da er an nahe Beziehungen des aus Camphenylnitramin durch concentrirte Schwefelsäure erhältlichen ungesättigten Ketons $C_{10}H_{16}O$ zum Campher erinnert, die kaum bestehen dürften. Denn zur Zeit kann es einem Zweifel nicht mehr unterliegen, dass diejenigen Verbindungen, welche aus dem Campher unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel oder starker Säuren entstehen, wie z. B. Pseudocumol, Cymol, Isocymol, die Elemente in wesentlich anderer Anordnung wie der Campher selbst enthalten.

Aus der Constitution derartiger Umlagerungsproducte wird man mithin Rückschlüsse auf die Constitution des Camphers erst ziehen können, nachdem der Mechanismus der in Frage kommenden Umlagerung vollkommen klar gelegt ist. Als Mittel zur chemischen Charakteristik des Camphenylnitramins verdienen indessen derartige Umlagerungsproducte schon jetzt Beachtung. Wir unterlassen es daher nicht, die Resultate noch weiter zu beleuchten, welche die genannten Forscher bei der Untersuchung ihres Isocampfers erhalten haben.

¹⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 110 u. 122, sowie 286, 129.

Der Isocampher ist ein ungesättigtes Keton, welches ein bei 105° schmelzendes Oxim, und ein bei 215° schmelzendes Semicarbazone liefert, und sich mit Nitrosochlorid zu einem bei 120—121° schmelzenden, krystallisierten Bisnitrosochlorid vereinigt, wenn man Acetylchlorid tropfenweise auf ein Gemisch aus vier Theilen Isocampher und drei Theilen Amylnitrit unter guter Abkühlung wirken lässt.

Durch Reduction geht der Isocampher in das Dihydroderivat des entsprechenden secundären Alkohols über, welches ein angenehm nach Lavendel und Thymian riechendes Öl ist. Angeli und Rimini haben diesen Alkohol nicht völlig zu isoliren vermocht, ihn aber durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in das entsprechende dihydrierte Keton (Dihydroisocampher) übergeführt und daraus ein aus Benzol schön krystallisirendes, bei 162° schmelzendes Semicarbazone von der Formel



dargestellt.

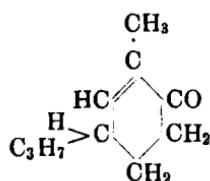
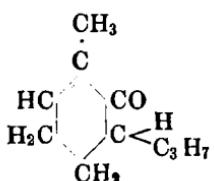
Der aus dieser Verbindung durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Dihydroisocampher siedet bei 203°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung haben Angeli und Rimini aus dem Isocampher eine bei 96° schmelzende, aus Wasser umkrystallisirbare zweibasische Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ dargestellt, deren elektrische Dissociationskonstante $K = 0.00525$, beträgt, und welche in dieser Beziehung mit anderen Glutarsäuren übereinstimmt.

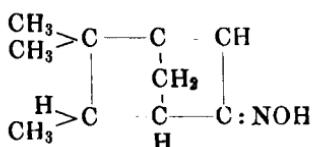
Das mit Hülfe von Acetylchlorid aus dieser Säure dargestellte Anhydrid $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ bildet lange, weisse, bei 60° schmelzende Nadeln.

Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht die Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ in Bernsteinsäure über.

Aus den soeben angeführten Thatssachen folgern A. Angeli und E. Rimini, dass die bei 96° schmelzende Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ eine Isopropylglutarsäure bzw. Methoäthyl-2-pentandisäure ist, und dass man den Isocampher dementsprechend als einen nach einer der beiden folgenden Formeln zusammengesetzten Abkömmling des Metacymols aufzufassen hat:



Angeli und Rimini¹⁾ haben festgestellt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphenonoxim ·



die Gruppe :NOH ebenfalls in die Gruppe N_2O_2 umgewandelt wird, und den gleichen Verlauf der Reaction auch bei der Wechselwirkung zwischen Fenchonoxim und salpetriger Säure²⁾ beobachtet.

Nach den von uns angestellten einschlägigen Versuchen scheint die Reaction bei Oximen im Allgemeinen in analoger Weise zu verlaufen, die Producte derselben aber nur in vereinzelten Fällen leicht fassbar zu sein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim.

Dem Campheroxim am ähnlichsten verhält sich auch nach unseren Beobachtungen das Fenchonoxim; wir haben das letztere in reichlicher Ausbeute aus ausgesiedetem, bei 189° übergehendem Fenchelöl erhalten und den Schmelzpunkt des Fenchonoxims etwas höher wie Wallach ($148 - 149^\circ$), nämlich bei 163° beobachtet. Auch in diesem Falle färbt sich die mit salpetriger Säure gesättigte ätherische Lösung des Oxims zuerst violet, dann roth, um später wieder farblos zu werden. Gleichzeitig scheidet sich das bei 152° schmelzende Fenchoniminnitrat aus der Lösung ab, während die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ in Lösung bleibt und beim Verdunsten des Aethers in schönen, um 52° erweichenden und bei 58° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 61.22, H 8.16, N 14.28.

Gef. » » 61.35, • 8.31, » 14.84.

Wir nennen diese Verbindung Fenchonitrimin, weil wir darin ein mit dem Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom noch nicht haben nachweisen können.

Fenchonitrimin unterscheidet sich vom Camphenylnitramin wesentlich dadurch, dass es bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz nicht liefert, sondern durch dieses Agens unter Abspaltung der Nitrogruppe alsbald in Fenchonimin übergeführt wird. Die analoge Umwandlung von Camphenylnitramin in Campherimin findet, wie wir bereits erwähnt haben, unter den gleichen Bedingungen nur sehr theilweise statt. Durch Jodwasserstoffsäure wird aus Fenchonitrimin Fenchon regenerirt.

¹⁾ Gazz. chim. 25, 1, 507.

²⁾ Gazz. chim. 26, 2, 228.

Das Fenchoniminnitrat löst sich leicht in Wasser. Wir haben aus der wässerigen Lösung die Base in Freiheit gesetzt, sie in das Chlorhydrat übergeführt und in dieser Form analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NHCl$.

Procente: N 7.47, Cl 18.88.

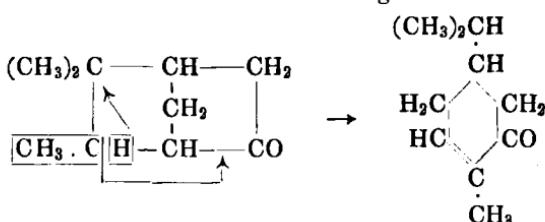
Gef. » 7.66, » 19.06.

Fenchoniminnitrat und Fenchoniminchlorhydrat sind Campher-iminnitrat und Campheriminchlorhydrat zum Verwechseln ähnlich, sind aber nicht damit identisch, denn unter der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natrium und von Mineralsäuren liefern die einen Fenchon und die anderen Campher.

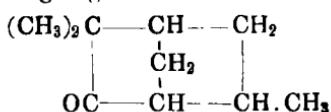
Angeli und Rimini¹⁾ haben mitgetheilt, dass die aus Campher-oxim und Fenchonoxim erhaltenen isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}N_2O_2$ bei der Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise unter Stickoxydulentwickelung in ein und dasselbe ungesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$, von ihnen als Isocampher bezeichnet, überzuführen sind.

Diese Thatsache, welche übrigens an und für sich der weiteren Feststellung bedarf, da Isomere in der Campherreihe des Oesteren eine weitgehende Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften zeigen, verdient, wenn sie sich bewährt, Interesse; ein bestimmter Rückschluss auf die Constitution des Camphers und Fenchons, sowie auf das Verhältniss beider Verbindungen zu einander lässt sich indessen daraus zur Zeit noch nicht ziehen.

Der Eine von uns nimmt an, dass der Campher bei dem Uebergang in Verbindungen mit sechsgliedrigem Kohlenstoffring vom Typus eines hydrirten *p*-Cymols zunächst eine durch die nachstehenden Formelbilder verdeutlichte Atomverschiebung erfährt:



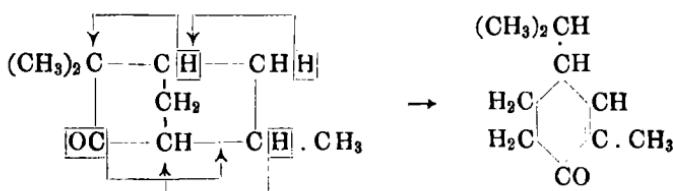
Wenn dem Fenchon die von dem einen von uns²⁾ für diese Verbindung in Betracht gezogene Formel:



zukommt, so kann daraus, wie die folgenden Schemata ersehen lassen,

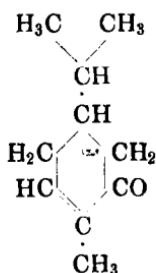
¹⁾ Gazz. chim. 26, 2, 229.

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 28, 1090.

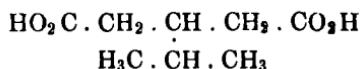


durch Atomverschiebung leicht ein Isomeres des aus dem Campher zunächst entstehenden Umwandlungsproduktes sich bilden, von dem vorauszusehen ist, dass er ähnliche Eigenschaften wie das letztere zeigen wird.

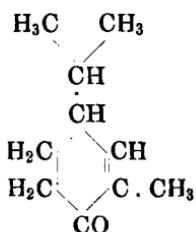
Nach den vorliegenden Erfahrungen sollte die Verbindung:



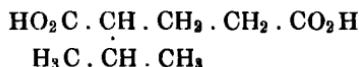
bei der Oxydation β -Isopropylglutarsäure:



liefern, während die Verbindung:



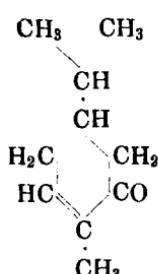
bei dem Abbau zunächst α -Isopropylglutarsäure



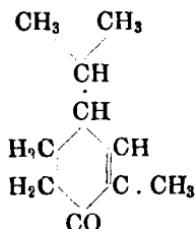
geben sollte. Die von Angeli und Rimini aus Isocampher erhaltenen Isopropylglutarsäure schmilzt bei 96°, die von B. Schryver¹⁾ synthetisch und durch Reduction von Terpenylsäure dargestellte β -Isopropylglutarsäure schmilzt bei 99—100°.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Transactions 1893, 63, 1343.

Es ist von vornherein keineswegs ausgeschlossen, dass auch die
 β -Isopropylglutarsäure $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei weiterem
 Abbau Bernsteinsäure liefert, wie dies Angeli und Rimini von ihrer
 Isopropylglutarsäure dargethan haben. Zur Zeit lässt sich also aus
 den Beobachtungen von Angeli und Rimini noch nicht ableiten, ob
 die von ihnen erhaltene Isopropylglutarsäure der α - oder β -Reihe an-
 gehört und daher ebenso wenig, ob dem ersten Umlagerungsproduct
 des Camphenylnitramins die Formel



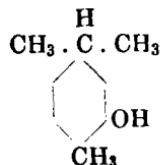
zukommt, oder ob dafür die Formel



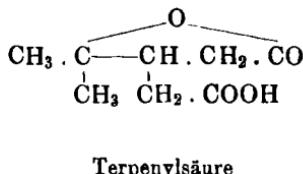
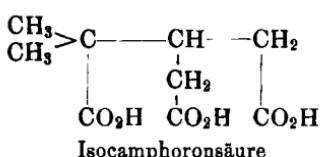
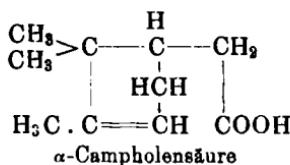
in erster Linie in Betracht zu ziehen ist.

Wenn die letztere Formel sich tatsächlich als zutreffend erweisen sollte, so würden bei der Bildung des Isocamphers aus Camphenylnitramin sehr eigenartige Umlagerungen anzunehmen sein.

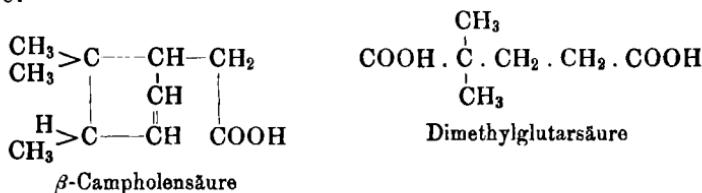
Dass in dem Campher das Ketonecarbonyl zu dem die Gruppe $\cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ tragenden Kohlenstoffatom in der 1.3-Stellung steht, geht unter anderem hervor aus der Bildung von Carvacrol:



bei der Einwirkung von Jod auf Campher. Ein weiterer Beweis hierfür ist die Bildung von Isocamphoronsäure und Terpenylsäure aus α -Campholensäure:

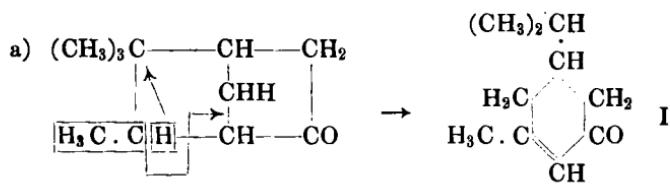


und drittens die Bildung der Dimethylglutarsäure aus der β -Campholensäure:

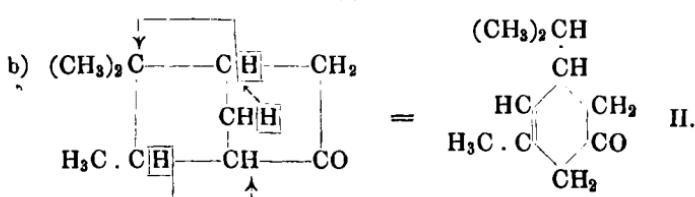


Die Bildung von *m*-Isocymol neben *p*-Cymol bei der Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor oder Phosphorsäureanhydrid auf Campher, lässt indessen ersehen, dass bei der Sprengung des einen Ringes im Campher die $\cdot \text{C}(\text{CH}_3)$ -Gruppe nicht immer in die *p*-Stellung zu dem die Gruppe $\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ tragenden Kohlenstoffatom tritt.

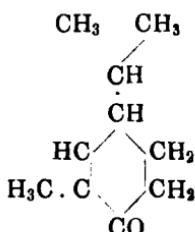
Die Bildung von *m*-Cymol aus dem Campher kann sich vollziehen, indem im Sinne der hierunter verzeichneten Schemata zunächst die mit I und II bezeichneten Zwischenverbindungen entstehen.



oder

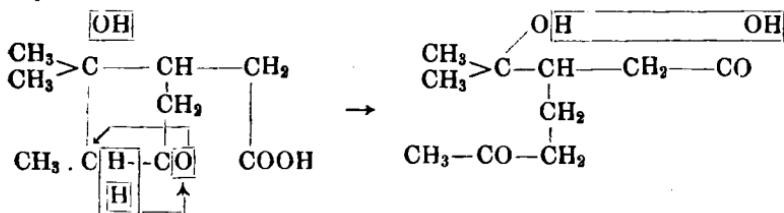


Aus der Zwischenverbindung No. I sollte beim Abbau zunächst β -Isopropylglutarsäure, und aus der Zwischenverbindung No. II Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure), nicht aber α -Isopropylglutarsäure entstehen. Damit diese sich bilden kann, müssten die Zwischenverbindungen I und II unter Verschiebung eines Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome sich zunächst in die Verbindung:

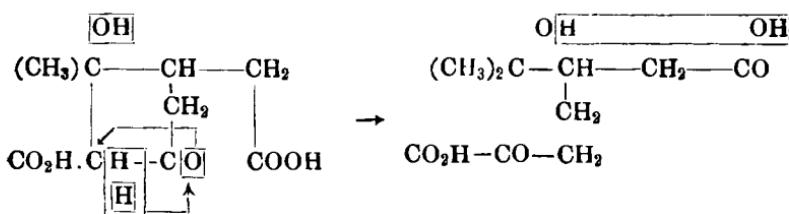


umlagern.

Eine solche Umlagerung erscheint allerdings zur Zeit nicht mehr ausgeschlossen; denn sie würde sich in ähnlichem Sinne vollziehen, wie die Verschiebungen eines Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome bei dem Uebergang von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid:



und von Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure



erfolgen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass diese in den Formelbildern so einfach erscheinenden Atomverschiebungen voraussichtlich durch mehrere auf einander folgende Reactionen, z. B. Umwandlung der Gruppe $-\text{CH}_2 - \text{CO}-$ in die Gruppe $-\text{CH} = \text{C}(\text{OH})-$, und wiederholtes Anlagern und Abspalten von Wasser zu Stande kommen.

Nach der gefundenen Molekularrefraction des Isocamphers ist schliesslich auch noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass in demselben ein aliphatisches Keton mit zwei Aethylenbindungen und offener Kohlenstoffkette vorliegt.

Wir haben es für zweckmässig erachtet, gleichzeitig mit unseren Beobachtungen ausführlich auch diejenigen der italienischen Forscher zu erörtern, weil daraus von Neuem hervorgeht, dass man aus der Constitution der bei allen tiefgreifenden Umwandlungen des Camphers erhaltenen Umwandlungsproducte, so lange der Mechanismus dieser Reactionen noch nicht völlig klar gelegt ist, nur mit grösster Vorsicht Rückschlüsse auf die Atomlagerung im Campher ziehen kann; es liegt auf der Hand, dass in solchen Fällen eine grössere Anzahl von Möglichkeiten in Frage kommt, und dass es nothwendig ist, sich bei dem Abbau solcher Verbindungen auf einfache, völlig durchsichtige, eindeutige Reactionen zu beschränken, wenn das gesuchte Ziel, d. h. Einblick in die Atomlagerung des Camphers und der damit nahe verwandten Körper erreicht werden soll.

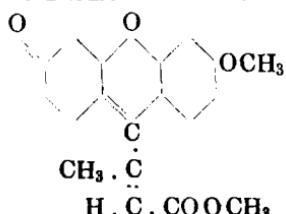
530. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Ueber den Abbau des Citraconfluoresceins.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im letzten Hefte¹⁾ erschienene Mittheilung des Hrn. Prof. R. Meyer veranlasst uns, eine kurze Notiz über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit zu veröffentlichen. Der Eine von uns hat sich schon seit Jahren bemüht, Fluoresceinkörper in hydroxylhaltige Xanthonderivate umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde Citraconfluoresein, das Condensationsproduct aus Citraconsäureanhydrid und Resorcin gewählt, weil dasselbe im Moleküle ausser dem Xanthonreste noch einen aliphatischen Theil mit doppelter Bindung enthält²⁾.

Da das Citraconfluoresein, für sich in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt, völlig zerstört wurde und mit verdünnter Salpetersäure nur das Dinitrocitraconfluoresein lieferte, so wurde der Versuch gemacht, den Xanthonrest resistenzfähiger zu machen durch Einführen von Acyl oder Alkyl anstatt des Hydroxyls.

Die Oxydation des Dimethylesters war jedoch ohne Erfolg, weil die Methylierung wahrscheinlich an der Carboxylgruppe stattfindet und dem Aether daher folgende Formel zukommt:



¹⁾ Diese Berichte 29, 2622. ²⁾ Journ. chem. Soc. 1893, 63, 677.