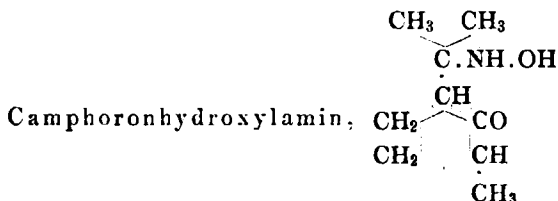


205. C. Harries und I. Matfus: Zur Constitution des Campherphorons.

(Eingegangen am 1. Mai.)



Königs und Eppens¹⁾ haben zuerst ein Oxim vom Campherphoron dargestellt, Kerp²⁾, der diesen Versuch wiederholte, fand aber, dass dieses Oxim nicht die einfache Zusammensetzung besitzt, sondern stets ein Molekül Wasser enthält, welches sich durch Trocknen nicht entfernen lässt. Nach den von Kerp für das Campherphoronoximhydrat angegebenen Eigenschaften war nicht daran zu zweifeln, dass dasselbe kein Oxim, sondern ein Hydroxylamin wie das Pulegonhydroxylamin³⁾ sei. Die Untersuchung hat diese Anschauung bestätigt. Bei der Bereitung des Oximhydrats aus rohem Campherphoron beobachteten wir, dass die Methoden von Königs, Eppens und Kerp nicht vortheilhaft zur Erlangung einer guten Ausbeute sind. Eine reichlichere Ausbeute erhielten wir, als wir das vorzügliche, von Beckmann und Pleissner⁴⁾ zur Gewinnung des Pulegonhydroxylamins angewendete Verfahren auf das Campherphoron übertrugen.

Je 5 g Campherphoron (zweimal im Vacuum destillirt) werden mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin, 3.62 g Natriumbicarbonat, 8 g gewöhnlichem Aether und 2.5 g 90-proc. Alkohol 2 Stunden am Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Die filtrirte Lösung wird darauf langsam im Vacuum verdunstet. Nach ca. 2 Stunden ist der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrt, aus dem die Krystalle durch Digeriren mit absolutem Aether in rein weissem Zustande abgeschieden werden. Durch Wiederholung dieser Procedur gewinnt man schliesslich aus 5 g rohem Campherphoron 3—3.5 g Hydroxylamin. Das auf diesem Wege erhaltene Product stimmt in seinen Eigenschaften durchaus mit den von Königs, Eppens und Kerp für dasselbe angegebenen überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—120°. Die Substanz reducirt beim

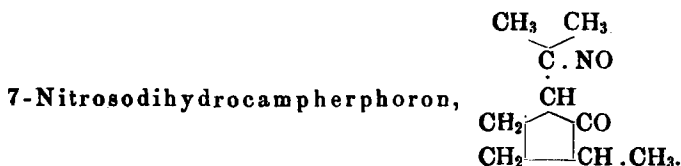
¹⁾ Diese Berichte 26, 810.

²⁾ Ann. d. Chem. 290, 144.

³⁾ Harries und Röder, diese Berichte 31, 1808.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 261, 5.

mässigen Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit und giebt beim Kochen ihrer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd die charakteristische Blaufärbung. Letztere Reaction deutet mit Sicherheit darauf hin, dass die Hydroxylamingruppe sich an die doppelte Bindung in β -Stellung zum Carbonyl an ein tertiäres Kohlenstoffatom angelagert hat. Das von Kerp bereits analysirte Oxalat, welches man am besten durch Fällen einer Lösung des Campherphoronhydroxylamins in absolutem Aether mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether erhält, schmilzt bei 154° .



Zum weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung der Constitution des Campherphoronhydroxylamins stellten wir durch Oxydation daraus den Nitrosokörper selbst dar. Hier hat sich die von O. Piloty und Ruff¹⁾ ausgearbeitete Methode am geeignetsten erwiesen. 2.2-Campherphoronhydroxylamin werden mit 4.63 g concentrirter Schwefelsäure mit 10 g Wasser verdünnt, vermischt, dazu lässt man unter guter Kühlung eine Auflösung von 2.33 g Kaliumbichromat in 20 ccm Wasser vorsichtig zutropfen. Aus der Reactionsflüssigkeit wird der Nitrosokörper sogleich mit Wasserdämpfen übergetrieben, derselbe erstarrt in der Vorlage zu einem schönen, blauen Krystallkuchen. Ausbeute 1.7 g oder 83 pCt. der Theorie. Das Nitrosodihydrocampherphoron ist in Alkohol, Aether, Petroläther löslich, am besten wird es durch Waschen mit wenig Methylalkohol gereinigt, es wird dann ganz weiss, sintert bei 73° und schmilzt bei $80-82^{\circ}$ mit blauer Farbe. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen leicht unter Gasentwicklung aufgenommen.

0.167 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3893 g CO_2 , 0.1323 g H_2O .

0.1978 g Sbst.: 14.7 ccm N (21° , 748 mm).

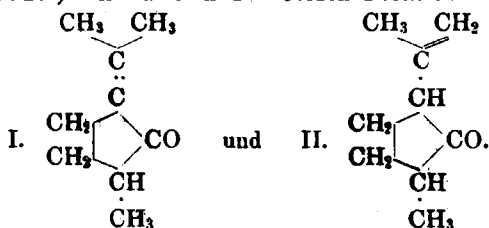
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 63.90, H 8.87, N 8.28.

Gef. » 63.57, » 8.80, » 8.49.

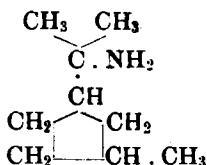
Aus diesen Ergebnissen der Untersuchung lassen sich einige Rückschlüsse auf die Constitution des Campherphorons selbst ziehen. Durch die Arbeiten von Königs und Eppens ist mit Gewissheit festgestellt worden, dass das Campherphoron ein Derivat des Cyclo-

¹⁾ Diese Berichte 31, 222.

pentans mit einer Methyl- und Propenyl-Gruppe in der Seitenkette ist. Nach Bredt¹⁾ wird dies in den beiden Formeln ausgedrückt:



Nur die Stellung der doppelten Bindung blieb noch aufzuklären. Da nun Campherphoron mit Hydroxylamin ein wahres Hydroxylamin-derivat und kein Oxim liefert, so ist festgestellt, dass sich die doppelte Bindung in α - β -Stellung zum Carbonyl, und nicht, wie in Formel II, in β - γ -Stellung befinden kann. Zum Schluss machen wir noch darauf aufmerksam, dass die Formeln der von Kerp seinerzeit hergestellten Derivate des Camphoronhydroxylamins einiger Revision bedürfen, so hat das durch Reduction erhaltene Amin nunmehr die Constitution

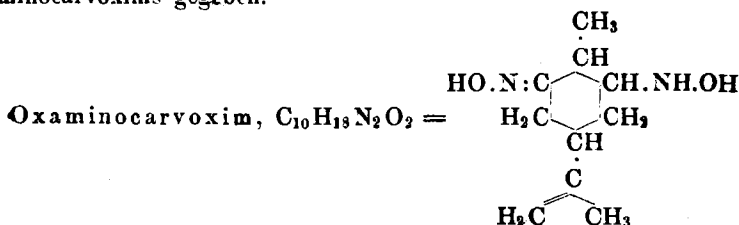


u. s. w.

206. C. Harries und F. Mayrhofer: Ueber das Oxaminocarvoxim und seine Ueberführung in Dihydrocarvyldiamin.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In einer kurzen Abhandlung²⁾, »Oxydation des Oxaminocarvoxims« betitelt, ist bereits eine Beschreibung der Bereitungsweise des Oxaminocarvoxims gegeben.



Besser wird diese Verbindung nach folgendem Verfahren in reinem Zustand erhalten: 100 g Carvol werden mit einer aus 92.66 g

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 9; s. a. Semmler, diese Berichte 25, 3520.

²⁾ Diese Berichte 31, 1810.