

Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung der Base entsteht eine gelbe Emulsion, die schnell zu einem Haufwerk feiner Nadeln geseht; sie haben die Formel $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ und schmelzen bei 226° .

0.4840 g Sbst.: 0.2466 Au.

$C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 51.40. Gef. Au 50.95.

Das Pikrat der Base, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt selbst aus stark verdünnter Lösung der Componenten in feinen, seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 156° aus.

0.1937 g Sbst.: 38 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{10}H_7N_5O_7$. Ber. N 22.66. Gef. N 22.62.

Silbernitrat giebt mit der Base einen Brei farbloser Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen. Im Gegensatz zum Pyrazin geht das Pyrimidin mit Kupfersulfat keine schwerlösliche Verbindung ein.

In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung der Base ruft Jodwismuthkalium eine zinnoberrothe körnig-krystallinische Fällung hervor.

237. P. Duden und W. Pritzkow: Ueber einige Abkömmlinge des Aminocamphers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Durch verschiedene synthetische Versuche in der Terpen- und Campher-Gruppe, die wir zum Theil bereits in den Annalen mitgetheilt haben, wurden wir veranlasst, eine Methode auszuarbeiten, die gestattet, den aus dem Isonitrosocampher zu erhaltenden Aminocampher bequem und in grösserer Menge herzustellen. Gleichzeitig haben wir einige Derivate der Base dargestellt, die, soweit sie nicht an anderer Stelle beschrieben werden, im Nachfolgenden kurz aufgeführt werden sollen¹⁾.

Der Aminocampher ist, nachdem er vor längerer Zeit schon von Schiff²⁾ durch Reduction des Nitrocamphers erhalten worden war, zuerst von Claisen³⁾ gelegentlich seiner schönen Arbeit über den Isonitrosocampher etwas eingehender beschrieben worden. Die Identität der auf diesen beiden Wegen gewonnenen Präparate scheint nie ausdrücklich festgestellt worden zu sein, ist aber nach den vorliegenden Angaben kaum zweifelhaft, während der Isoaminocampher Tiemann's⁴⁾ in seinen Eigenschaften und Reactionen sich durchaus verschieden von jenen verhält.

¹⁾ Vergl. W. Pritzkow, Inauguraldissertation, Jena 1899.

²⁾ Diese Berichte 13, 1404.

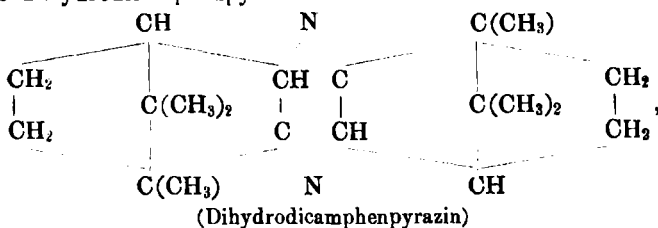
³⁾ Ann. d. Chem. 274, 91.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 322.

Zur Darstellung der Base wird nach Claisen der Isonitrosocampher in Portionen von je 9 g der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen. Bequemer und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung, wenn man nach der folgenden Vorschrift, die die Verarbeitung beliebig grosser Quantitäten in einer Portion erlaubt, in alkalischer Lösung operirt:

100 g käuflicher Isonitrosocampher werden in 400 ccm Natronlauge 1:3 und 400 ccm Wasser gelöst und die klare Lösung allmählich mit ca. 120 g Zinkstaub versetzt. Die Temperatur steigt während des Eintragens auf ca. 50–60° an. Nach einer halben Stunde ist die Reduction beendet und der Aminocampher als dicke Oelschicht auf der entfärbten Lösung abgeschieden. Man verdünnt mit etwas Wasser und zieht die Reaktionsmasse mitsammt dem Zinkschlamm im Scheidetrichter zweimal mit Aether aus. Aus der mit Pottasche entwässerten Aetherlösung hinterbleibt die Base beim Abtreiben des Aethers als schwach gelb gefärbtes, leicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 245°. Die Ausbeute beträgt 80–85 g = ca. 90 pCt. der Theorie.

Den Angaben Claisen's über die Base ist wenig hinzuzufügen. Sehr charakteristisch für den Aminocampher ist seine Umwandlung in das Dihydrodicamphenpyrazin:



die wir in den Annalen näher beschrieben haben. Da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und rasch fortschreitet, empfiehlt es sich, die Base, wenn sie zu weiteren Versuchen Verwendung finden soll, stets frisch darzustellen oder frisch zu destilliren.

Von den Salzen des Aminocampfers sind das Hydrochlorat (Schmp. 223–225°) und das Chloroplatinat bereits früher beschrieben worden; wir haben zum Vergleich mit den entsprechenden Salzen der methylirten Basen (s. u.) noch einige weitere dargestellt:

Das Pikrat der Base, in alkoholischer oder ätherischer Lösung gewonnen, krystallisirt in langen Nadeln vom Zersetzungspunkt 191°.

Das saure Oxalat fällt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure aus. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und krystallisirt aus Alkohol in unregelmässig ausgebildeten Blättchen vom Schmp. 194°.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist ebenfalls sehr charakteristisch. Es kommt aus Wasser in prächtigen, flachen Nadeln heraus, die bei 252–253° unter Zersetzung schmelzen.

Methylierung des Aminocamphers.

Aminocampher vereinigt sich mit Jodmethyl unter lebhafter Erwärmung zu einem Gemenge der jodwasserstoffsäuren Salze der primären, secundären und tertiären Base. Die Trennung des entstehenden Basengemisches lässt sich weder durch fractionirte Krystallisation der Salze, noch durch Destillation der Basen erreichen. Sie wurde daher mit Hilfe von salpetriger Säure in folgender Weise durchgeführt:

Frisch dargestellter Aminocampher wurde mit dem gleichen Volumen Aether versetzt und in die durch Wasserkühlung auf Zimmertemperatur erhaltene Lösung allmählich 1 Mol. Jodmethyl durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Bald beginnt die Abscheidung der jodwasserstoffsäuren Salze, die den Kolbeninhalt zu einem festen Brei gestehen lassen. Um vollständige Umsetzung zu erzielen, wurde nach einigen Stunden verdünnte Natronlauge zugefügt, gut durchgeschüttelt und die Reaktionsmasse wiederum einige Stunden sich selbst überlassen. Bei Verarbeitung von 80 g Base war die Umsetzung in etwa 16 Stunden beendet.

Die erhaltene ätherische Basenlösung wurde nach dem Abtrennen der Natronlauge zunächst mit Wasser gewaschen und darauf das Basengemisch dem Aether mit ungefähr der berechneten Menge verdünnter Salzsäure entzogen. Zur Ueberführung der secundären Base in das Nitrosamin wurde nun die schwefelsäure Lösung bei guter Eiskühlung mit 1 Mol. Nitrit versetzt. Es scheidet sich eine dicke, halbfeste Masse aus, die hauptsächlich aus Diazocampher und dem Nitrosamin des Methylaminocamphers besteht. Sie wurde mit Aether gesammelt und hinterblieb daraus als bräunliches, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Zur Regenerierung der secundären Base wurde dieses Rohproduct ohne weitere Reinigung mit etwa der dreifachen Menge 20-procentiger Salzsäure so lange gekocht, als noch nitrose Dämpfe weggingen. Das Nitrosamin wird dabei rasch zersetzt, während sich gleichzeitig dunkle harzige Massen abscheiden, die im Wesentlichen von der Zersetzung des Diazocamphers herrühren dürften. Nach dem Filtriren wurde aus der alkalisch gemachten Lösung die secundäre Base mit Wasserdampf abgetrieben. Es gehen dabei gleichzeitig flüchtige indifferente Producte mit über, die sich durch Aufnehmen der zunächst mit Aether gesammelten Base in verdünnter Schwefelsäure leicht abtrennen lassen. Die schliesslich aus der sauren Lösung wieder abgeschiedene secundäre Base sott völlig constant bei 241° unter 746 mm Druck.

Die gleichzeitig entstandene, tertiäre Base ist in der vom Nitrosamin befreiten sauren Lösung enthalten und wird ihr nach Zusatz von Alkali mit Aether entzogen. Ausbeute: 80 g Aminocampher (= 100 g Isonitrosocampher) lieferten nach diesem Verfahren 20–25 g secundäre und 25–30 g tertiäre Base. Der Rest entfällt auf unverändert gebliebenen Aminocampher, etwas Jodmethylat, sowie indifferente Nebenproducte, die wohl meist durch secundäre Oxydationsproducte gebildet sein dürften (Campherchinon, Camphersäure). Die Methode ist mithin recht verlustreich, liefert aber die gesuchten Basen in völlig reinem Zustande. Verschiedene Abänderungen ergaben kein wesentlich anderes Resultat.

Monomethylaminocampher.

Die Base bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, das im Kältemischung zu einer prächtigen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Sdp. 241° (F. g. i. D.) bei 746 mm Druck. Sie reagirt stark alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an.

$C_{11}H_{19}NO$. Ber. C 72.92, H 10.49, N 7.73.

Gef. » 72.92, » 10.35, » 8.14.

Vom Aminocampher unterscheidet sich die Base durch ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung; mit Benzaldehyd und Acetessigester zusammengebracht, spaltet sie bei gelindem Erwärmen kein Wasser ab. Beim Aufheben erleidet sie bald Veränderung, indem sie in eine dickliche, halb harzige Masse übergeht, die zu weiterer Untersuchung wenig einladend ist.

Die Salze der Base sind sämmtlich gut krystallisirt:

Das Hydrochlorat, leicht löslich in Wasser, kommt aus Alkohol-Aether in langen, flachen Prismen heraus, die bei 228° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen.

Schwerer löslich ist das jodwasserstoffsäure Salz. Bei langsamer Krystallisation bildet es gut ausgebildete Prismen mit aufgesetzten Pyramidenflächen. Schmp. $201-202^{\circ}$.

Das saure Oxalat fällt beim Vermischen der absolut alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Base mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure aus. Es bildet gerade abgeschnittene Säulen, die häufig gekreuzt oder netzartig angeordnet liegen. Es ist in Wasser und in Alkohol erheblich leichter löslich, als das Oxalat der primären Base. Schmp. 191° .

Das Pikrat kommt aus der concentrirt alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure als feines Krystallpulver heraus. Umkrystallisirt aus Wasser, bildet es lange Nadeln vom Schmp. 187° .

$C_{11}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.65. Gef. N 13.57.

Zur weiteren Charakterisirung der Base wurden einige Derivate hergestellt.

Das zur Reinigung der Base (s. oben) benutzte Nitrosamin fällt als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man reinen Monomethylaminocampher unter Kühlung vorsichtig mit Nitrit und Schwefelsäure versetzt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, sechsseitigen Prismen, die häufig 1 cm lang sind, aus Benzol-Ligroin in feinen, verfilzten Nadeln. Schmp. 78° . Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

$C_{11}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.50.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird die Base leicht in die Acetylverbindung verwandelt. Dieselbe scheidet sich nach dem Erkalten auf vorsichtigen Wasserezusatz als röthlich gefärbte

Krystallmasse ab. Aus verdünntem Alkohol kommt sie in farblosen Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt.

$C_{13}H_{21}NO_3$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.34.

Der Harnstoff des Monomethylaminocamphers wird durch Umsetzung des Hydrochlorats mit Kaliumcyanat erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er kleine, rechteckige Tafeln vom Schmp. 185° .

$C_{12}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.44.

Wie der Aminocampher¹⁾, so nimmt auch die secundäre Base bei der Reduction mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung leicht zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die entsprechende Alkoholbase, das Monomethylaminoborneol. Letzteres lässt sich auch, anscheinend aber weniger vortheilhaft, aus dem Aminoborneol durch Methylierung gewinnen. Es bildet ein wasserklares, dickes Oel, das allmählich bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und constant bei $257-258^{\circ}$ unter 744 mm Druck siedet. Salze und Derivate der Base sollen später beschrieben werden.

$C_{11}H_{21}NO$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.6.

Dimethylaminocampher.

Der Dimethylaminocampher, bei dem oben beschriebenen Verfahren neben der secundären Base gewonnen, wird aus der primären Base bequemer erhalten durch Umsetzung mit etwas mehr, als 2 Mol. Jodmethyl in Gegenwart von 2 Mol. Alkali.

Die frisch destillirte Base stellt ein hellgelbes Oel dar, das grosse Neigung hat, bei gewöhnlicher Temperatur ölig zu bleiben. Beim Abkühlen mit Eis oder beim Impfen mit einem Kryställchen erstarrt sie dann plötzlich zu derben, farblosen Prismen, die, aus niedrig siedendem Lignoïn umkrystallisirt, den Schmp. 37° zeigen. Der Siedepunkt liegt unter 745 mm Druck bei $242-243^{\circ}$. Beim Aufheben verändert sie sich nicht.

$C_{12}H_{21}NO$. Ber. C 73.84, H 10.76, N 7.18.

Gef. » 73.47, » 10.86, » 7.47.

Das Hydrochlorat der Base kommt aus Alkohol in sechsseitigen, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. $220-222^{\circ}$.

Charakteristischer ist das jodwasserstoffsäure Salz: lange, derbe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, Schmp. 243° .

Das Oxalat fällt beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Oxalsäure als dicker Syrup aus, der wenig Neigung zeigt, zu krystallisiren.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1902. Auch die nachfolgenden Aminoborneol-abkömmlinge sind von Hrn. A. E. Macintyre hergestellt worden, der an anderer Stelle darüber berichten wird.

Geeignet zur Identificirung ist auch das Pikrat der Base. Man erhält es aus Alkohol in farnkrautartig verästelten Krystallen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{12}H_{21}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.21.

Unterwirft man den Dimethylaminocampher in der üblichen Weise der Reduction mit Natrium und Alkohol, so wird er glatt in das Dimethylaminoborneol verwandelt.

Die Base hinterbleibt aus Aether als farbloses Oel, das unter 755 mm Druck bei $259 - 261^{\circ}$ siedet und beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und kommt aus niedrig siedendem Lignoïn in kleinen Stäbchen oder Prismen heraus, die bei ca. 80° schmelzen.

$C_{12}H_{23}NO$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.3.

Der Dimethylaminocampher vereinigt sich in ätherischer Lösung mit Jodmethyl sofort zu einem ölig ausfallenden, allmählich krystallinisch erstarrenden Jodmethylat. Dasselbe krystallisirt aus Holzgeist auf vorsichtigen Aetherzusatz in vierseitigen Tafeln vom Schmp. 206° . Es ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol. Entjodet man die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zum alkalischen Filtrat das Chloroplatinat der Ammoniumbase aus. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in orangefarbenen Kryställchen, die den Zersetzungspunkt 228° zeigen.

$(C_{13}H_{24}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 23.45. Gef. Pt 23.44.

Die wichtigsten Constanten der Aminocampherbasen sind in folgender Tabelle nochmals neben einander gestellt:

	Aminocampher	Monomethyl-	Dimethyl-Base
Schmp. . . .	ca. $110 - 115^{\circ}$	Flüssig, im Kältegemisch erstarrend	37°
Sdp.	$243 - 245^{\circ}$	241° u. 746 mm	$242 - 243^{\circ}$ u. 755 mm
Reduct. mit Natrium und Alkohol liefert	Aminoborneol Sdp. 267° und 751 mm	Monomethylaminob. Sdp. $257 - 258^{\circ}$ und 744 mm	Dimethylaminob. Sdp. $259 - 261^{\circ}$ und 755 mm
Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.	In der Wärme starke Reduction	indifferent	indifferent
Beständigkeit bei gewöhnl. Temperatur.	Leicht veränderlich, liefert Pyrazinbasen	Leicht zersetzlich	unverändert haltbar
Chlorhydrat, Schmp. . . .	$223 - 225^{\circ}$	228°	$220 - 222^{\circ}$
Jodhydrat, Schmp. . . .	$252 - 253^{\circ}$	$201 - 202^{\circ}$	243°
Pikrat, Schmp. .	191°	187°	213°