

Da man nun endlich nach den bisherigen Erfahrungen nicht wohl annehmen kann, dass die Isopropylgruppe in die normale übergegangen ist, so wäre hiermit nachgewiesen, dass das Cymol, welches aus Isopropyljodür und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht, und das ihm gleiche Cymol des Harzöls Metaisopropyltoluol sind.

Karlsruhe, Juli 1880.

343. Robert Schiff: Ueber Bromnitro-, Nitro- und Amidocampher.

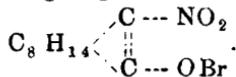
Vorläufige Mittheilung ¹⁾.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Erhitzt man Bromcampher während mehrerer Stunden auf dem Sandbade mit etwa 4 Theilen Salpetersäure, so entweicht viel Brom und Stickgas, während sich neben Camphersäure ein schön krystallisirter Körper bildet, welcher in kaltem Alkohol fast unlöslich ist ²⁾. Derselbe schmilzt bei 104—105° C. und entspricht der Formel des Bromnitrocamphers $C_{10}H_{14}BrNO_3$.

| | Gefunden | | | Berechnet |
|----|----------|-------|------------|------------|
| C | 43.54 | 43.63 | 43.53 pCt. | 43.48 pCt. |
| H | 5.26 | 5.21 | — - | 5.07 - |
| Br | 29.34 | 29.31 | — - | 29.98 - |
| N | 5.10 | 5.19 | — - | 5.07 - |

Der Körper ist durchaus neutral. Er löst sich weder in Säuren, noch in Laugen; beim Erhitzen für sich, oder mit Schwefelsäure zersetzt er sich unter Entwicklung von Brom und Stickoxyden. Ich gebe seiner Struktur vorläufig folgende Versinnlichung:



In der gegenwärtigen und den hier folgenden Mittheilungen findet sich die Begründung dieser Formel.

Bromnitrocampher und alkoholisches Kali.

Beim Vermischen mit alkoholischer Kalilauge löst sich der Bromnitrocampher unter Erhitzung, während sich ein Salz abscheidet,

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

²⁾ Als die vorliegende Arbeit schon fast vollendet war, fand ich in der Londoner Correspondenz eine Notiz von Herrn E. Armstrong, welche lautet: beim Erhitzen von Bromcampher mit Salpetersäure erhält man neben Camphersäure einen nitrirten Körper. (Diese Berichte XII, 1358.)

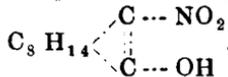
welches sich wie ein Gemisch von Kaliumbromid und Kaliumbromat verhält. Nach Entfernung des Alkohols und Lösung in Wasser, wobei nichts zurückbleibt, scheidet verdünnte Schwefelsäure ein dickes, gelbes, langsam erstarrendes Oel aus. Nach Lösung desselben in verdünntem Ammoniak und Reinigung der Lösung mit Thierkohle, erhält man auf Zusatz von Säure eine schwach gelbliche, bröcklige Substanz, welche bei 83° C. ohne Zersetzung schmilzt und stark ausgesprochene Phenoleigenschaften besitzt. Dieselbe löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Flüssigkeiten; die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid granatroth gefärbt; mit Kaliumnitrit giebt sie, wie alle Phenole, ein wohlkrystallisirtes Nitrosoderivat. Der neue Körper entspricht der Formel $C_{10}H_{15}NO_3$ und ist offenbar der schon so lange gesuchte Nitrocampher. Die Analyse ergab:

| | Gefunden | | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|------------|
| C | 60.68 | 60.71 | 61.13 pCt. | 60.91 pCt. |
| H | 7.71 | 7.61 | 7.73 - | 7.61 - |
| N | 7.37 | — | — - | 7.10 - |

Derselbe Nitrocampher entsteht auch bei Reduktion des Bromnitrocamphers in ätherischer Lösung, wenn man diese über verdünnte Schwefelsäure schichtet und von Zeit zu Zeit Zink zusetzt. Der auf diese Weise erzielte Nitrocampher ergab bei der Verbrennung:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|------------|------------|
| C | 60.66 pCt. | 60.91 pCt. |
| H | 7.63 - | 7.61 - |

Ich glaube demselben folgende Formel geben zu müssen:



Erhitzt man den Nitrocampher mit Salpetersäure, so entsteht Camphersäure — bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure entsteht Camphersäureanhydrid, Schmelzpunkt 216°. Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|------------|------------|
| C | 66.16 pCt. | 65.93 pCt. |
| H | 7.66 - | 7.69 - |

Beim Erhitzen des Nitrocamphers im Wasserdampfströme auf dem Sandbade ¹⁾ erzielt man eine fast völlige Umwandlung in Camphersäure, Camphersäureanhydrid und Ammoniak ²⁾.

Das Hauptprodukt ist das Anhydrid; dasselbe wurde analysirt:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|------------|------------|
| C | 65.75 pCt. | 65.93 pCt. |
| H | 7.82 - | 7.69 - |

¹⁾ Bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft.

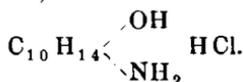
²⁾ Es bildet sich keine Spur von Oxyden des Stickstoffs.

Reduktion des Nitrocamphers.

Löst man Nitrocampher in starker Kalilauge und fügt 5 pCt. Natriumamalgam hinzu, so scheidet sich allmählig ein dickes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Dasselbe besitzt einen durchdringend basischen Geruch und hat überhaupt alle Eigenschaften einer starken Base. Es destillirt unzersetzt bei 246,4° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse. Es ist dies Amidocampher; die erste vom Campher sich direkt ableitende Base¹⁾. Die Analyse der freien Base ergab:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{14}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ |
|---|------------|--|
| C | 71.83 pCt. | 71.85 pCt. |
| H | 10.09 - | 10.17 - |
| N | 8.29 - | 8.38 - |

Das aus der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure gefällte, salzsaure Salz bildet schöne, weisse Nadeln von der Zusammensetzung



| | Gefunden | Berechnet |
|----|------------|------------|
| C | 58.72 pCt. | 58.96 pCt. |
| H | 9.07 - | 8.84 - |
| N | 7.20 - | 6.88 - |
| Cl | 17.46 - | 17.44 - |

Das Platindoppelsalz bildet schöne, in heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle, deren Gehalt an Platin folgender ist:

| | Gefunden | | Ber. f. $(C_{10}H_{14}NOHCl)_2 PtCl_4$ |
|----|----------|-------|--|
| Pt | 26.33 | 26.38 | 26.40 pCt. |

Der Amidocampher ist eine starke, primäre Base. Ihre Lösungen bläuen Lakmus, mit Chloroform und alkoholischem Kali entwickelt sich der Geruch von Carbylaminen; sie reducirt auch in den kleinsten Mengen warme Fehling'sche Lösung auf's entschiedenste, reducirt Silber- und Quecksilbersalze und hat überhaupt alle Reaktionen des Hydroxylamins, so dass ich, ehe ich sie zu isoliren gelernt hatte, eine Lösung jener Base in Händen zu haben glaubte.

Mit salpetriger Säure in wässriger Lösung behandelt, erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, wohl krystallisirten Oxycampher. Schmelzpunkt 154—155°. Die Analyse ergab:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_{14}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
|---|----------|----------------------|--|
| C | 71.32 | — pCt. ²⁾ | 71.42 pCt. |
| H | 9.68 | 9.54 - | 9.52 - |

¹⁾ Die Base $C_{14}H_{22}N_2O$ Wallach's (diese Berichte XIII, 520) steht dem Campher wohl bedeutend ferner.

²⁾ Die Kohlenstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren, und besass ich leider kein Material mehr zu ihrer Wiederholung.

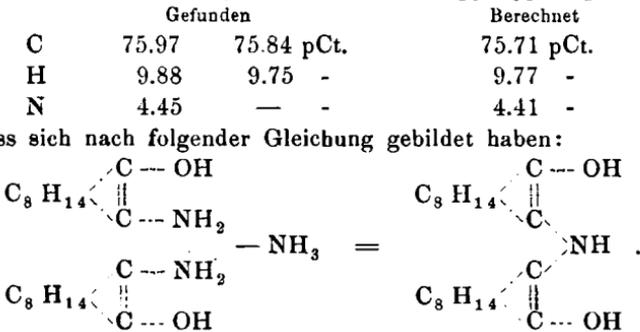
Derselbe löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. Es sind bis jetzt, wie es scheint, weitere 3 Oxycampher bekannt. 1) der von Wheeler, Schmelzpunkt 137°, 2) von Kachler u. Spitzer, Ann. Chem. Pharm. 200, 358, Schmelzpunkt 59—61° C.; 3) das Camphol von Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chem. III, 422, dessen Eigenschaften ich nicht kenne, da mir jene Zeitschrift z. Z. unzugänglich ist.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung des Amidocamphers wird höchst wahrscheinlich Campher gebildet. Ich erhielt ein Oel von durchdringendem Camphergeruch, jedoch gelang es mir nicht den gebildeten Campher von dem beigemengten Oel hinreichend zu trennen, um eine Analyse zu ermöglichen.

Neben Oxycampher bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampher in wässriger Lösung eine bedeutende Menge Camphersäure (Schmelzpunkt 178° C., gef. C 60,02 pCt., H 8,00 pCt., berechnet C 60,00 pCt., H 8,00 pCt.), durch weitergehende, oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure entstanden.

Vom Amidocampher sich ableitende, stickstoffhaltige Verbindungen.

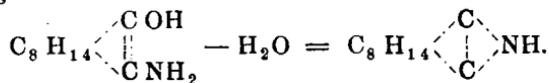
Wird freier Amidocampher sich selbst überlassen, so entwickelt er langsam Ammoniak, verliert fast völlig seinen Geruch und verwandelt sich in ein Gemenge von zwei Verbindungen, einer Base und eines neutralen Körpers. Am besten jedoch erhält man diese durch Destillation einer salzsauren Lösung des Amidocamphers mit Wasserdämpfen. Es destillirt mit den Wasserdämpfen ein gelbes, in langen Nadeln krystallisirendes Produkt, unlöslich in Säuren und bei 160° C. schmelzend. Dasselbe entspricht der Formel C₂₀H₃₁NO₂:



Ich schlage für dasselbe den Namen „Dicamphorimid“ vor. Bemerkenswerth scheint es mir, dass dieser Körper keine Base mehr ist, und es ist wahrscheinlich, dass die gewöhnlich geringeren basischen Eigenschaften der Imidgruppe von der Phenolnatur der Verbindung gänzlich erstickt werden.

Wie gesagt, erhält man dieses Dicamphorilimid am besten durch Destillation einer salzsauren Lösung von Amidocampher. Wenn die sich condensirenden Wasserdämpfe keine gelben Krystalle mehr absetzen, so lässt man erkalten und kann aus der rückständigen, salzsauren Lösung durch Zusatz von Kalilauge ein bald erstarrendes Oel von coniinähnlichem Geruch niederschlagen. Es ist dies eine neue Base. Da ich indessen nur geringe Mengen davon besass und die Eigenschaften der Verbindung solche sind, dass die Reinigung einige Schwierigkeiten bietet, so zog ich vor sie in Form ihres Platin-doppelsalzes zu analysiren.

Den Analysen zufolge entspricht sie der Formel $C_{10}H_{15}N$ und ist auf folgende Weise entstanden:



| | Gefunden | | | Ber. f. $(C_{10}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|-------|------|--------------------------------------|
| C | 34.01 | — | pCt. | 33.82 pCt. |
| H | 4.78 | — | - | 4.50 - |
| N | 3.97 | — | - | 3.94 - |
| Pt | 27.50 | 27.40 | - | 27.74 - |
| Cl | 30.01 | — | - | 30.00 - |

Für die neue Base schlage ich den Namen „Camphimid“ vor.

Die Formel $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{COH} \\ \text{||} \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$ für den Campher, welche ich hier

benutzt habe und für die wahrscheinlichste halte, ist der von V. Meyer vorgeschlagenen sehr ähnlich und liegt der Unterschied nur in der Vertheilung der Valenzen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen werden allseitig fortgesetzt und ausgearbeitet werden, wesshalb ich die Fachgenossen um gütige Ueberlassung dieses Feldes bitte.

Modena, Juli 1880.

344. Robert Schiff: Stellung des Broms im Bromcampher.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Betrachtet man die Reaktionen des Bromcamphers, welche in der vorstehenden Mittheilung beschrieben sind, und diejenigen, welche Montgolfier festgestellt hat, so kommt man zur Ueberzeugung, dass die Stellung des Bromatoms im Moleküle ganz besonderer Art sein müsse. Wenn man bedenkt, dass man bei dem Bromcampher und seinen Derivaten stets dieselben Produkte erhält, sei es, dass man nascirenden Wasserstoff, oder alkoholische Kalilauge auf dieselbe wirken