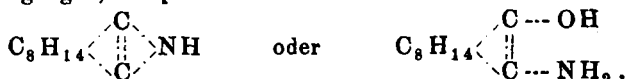


260. Robert Schiff: Ueber stickstoffhaltige Campherderivate.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor einiger Zeit¹⁾ zeigte ich, dass bei der Destillation einer säurehaltigen Amidocampherlösung im Wasserdampfströme neben einer gelben Substanz ($C_{20}H_{31}NO_2$) eine Base der Formel $C_{10}H_{15}N$ entsteht. Nicht immer entspricht jedoch der so erhaltene Körper dieser Formel. Bisweilen zeigt die Analyse einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser, sodass das Produkt entweder Amidocampher $C_{10}H_{17}NO$ oder diesem isomer wäre. Ich habe diese Reaktion sehr häufig und mit bedeutenden Mengen von Material ausgeführt, aber stets wechselnde Resultate erhalten, ohne mir jedoch Rechenschaft über irgend eine Veränderung in den Reaktionsbedingungen geben zu können. Aber auch in dem Falle, dass das Produkt der Formel $C_{10}H_{17}NO$ entspricht, glaube ich nicht, es als identisch mit dem gewöhnlichen Amidocampher betrachten zu können, von welchem es sich in einigen Punkten zu unterscheiden scheint. Für die hier zu beschreibenden Resultate ist es jedoch ganz gleichgültig, ob das Produkt der Formel $C_{10}H_{15}N$ oder der Formel $C_{10}H_{17}NO$ entspricht, denn ich habe mich durch eine lange Reihe von Wiederholungen überzeugt, dass man stets die gleichen Resultate erzielt, sei in jenem ein Molekül Wasser vorhanden oder nicht.

Mein Ausgangspunkt war also jene Base, welche folgenden beiden Formeln, je nach den mir z. Z. noch unverständlichen Reaktionsbedingungen, entsprechen kann:



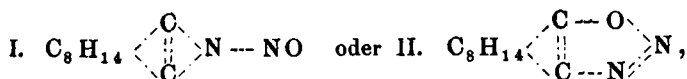
Destillirt man die salzsaure Lösung des Amidocamphers im Wasserdampfströme so lange, bis die Destillate farblos übergehen, und dampft die zurückgebliebene Lösung zur Trockne, so erhält man das salzsaure Salz der oben besprochenen Base. Löst man dasselbe in etwa 90—100 Theilen Eiswasser und setzt verdünnte eiskalte Kaliumnitritlösung in geringem Ueberschuss hinzu, so erhält man auf Zusatz von Essigsäure einen an der Oberfläche sich abscheidenden, gelben Körper, welcher aus Aether in grossen, gelben Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 73—74° ohne Zersetzung. Er entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
C	67.21	67.41 pCt.
H	8.00	7.86 -
N	16.00	15.73 -

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1402.

Dieser Körper kann folgenden zwei Formeln entsprechen:

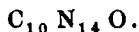


je nachdem man ihn von der ersten oder der zweiten der oben angeführten Formeln für die freie Basis ableiten will. Das Experiment hat für die zweite Formel entschieden und gezeigt, dass das Produkt kein Nitrosoderivat, sondern ein wahres, ächtes Diazoprodukt ist.

Bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man keine sekundäre Hydazinbase, sondern es wird gewöhnlicher Amidocampher regenerirt. Das Platinsalz desselben ergab:

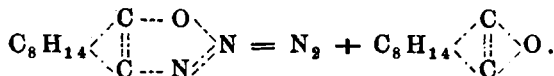
	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$
C	32.30	32.17 pCt.
H	5.10	4.82 -
N	3.89	3.75 -
Pt	26.22	26.40 -

Werden Diazokörper für sich oder in Gegenwart von Wasser oder Alkohol erhitzt, so verlieren sie ihren Stickstoff völlig. Dasselbe zeigt mein Diazocampher. Erhitzt man ihn im Oelbade auf $140^\circ C.$, so entweicht plötzlich unter Aufbrausen aller Stickstoff und es hinterbleibt ein, mit Wasserdämpfen flüchtiger, krystallinischer, weisser Körper. Anfangs schmolz derselbe bei 120° , aber nach völliger Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 160° . Der Geruch des Produktes ist demjenigen des Camphers sehr ähnlich. Es entspricht der Formel



	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	79.57	79.83	79.80	79.94	80.00 pCt.
H	9.55	9.71	9.45	9.40	9.33 -

Die Analysen entsprechen drei verschiedenen Darstellungen. Ich nenne diesen Körper Dehydrocampher, da er zwei Atome Wasserstoff weniger als der Campher enthält. Der Dehydrocampher ist nach folgender einfachen Gleichung entstanden:



Er ist isomer den beiden Thymolen und dem Carvol. Da über den Wasserstoffgehalt des letzteren kürzlich Bedenken erhoben worden sind und man vermuthete, es könne vielmehr der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprechen, so habe ich dasselbe nach Varrentrap's Methode aus Kümmelöl nochmals rein dargestellt und analysirt. Reines Carvol siedet bei $226.5^\circ C.$ Barometerstand 754 mm.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
C	79.68	80.00 pCt.
H	9.64	9.33

Der Dehydrocampher ist kein Phenol, er ist unlöslich in Wasser, löslich in den anderen gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln. Unter den verschiedensten Bedingungen mit nascirendem Wasserstoff behandelt, bleibt er unverändert. Mit Phosphorpentachlorid reagirt er erst beim Erwärmen ohne Salzsäureentwicklung. Das Chlorid ist wachsartig, leicht schmelzbar und mit Wasserdämpfen destillirbar. Ich habe es bis jetzt noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten.

Modena, Juni 1881.

261. Robert Schiff: Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Mono- und Bibromcampher.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ zeigte ich folgende Regelmässigkeiten in Bezug auf das Verhalten des Broms im Bromcampher gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff:

- 1) Bromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Campher;
- 2) Bromcampher mit alkoholischem Kali giebt Campher;
- 3) Bromnitrocampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Nitrocampher;
- 4) Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali giebt Nitrocampher.
Diesen Resultaten füge ich noch hinzu:
- 5) Bibromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt erst Bromcampher, dann Campher;
- 6) Bibromcampher mit alkoholischem Kali giebt erst Bromcampher, dann Campher.

Die Reaktion No. 5 stammt von Montgolfier. Die unter No. 6 lässt sich leicht in ihre beiden Phasen zerlegen. Erwärmt man Bibromcampher (Schmelzpunkt $57^{\circ} C.$) ganz gelinde mit alkoholischem Kali, so erfolgt eine heftige Reaktion unter Abscheidung von Bromkalium (und wahrscheinlich auch Kaliumbromat). Auf Zusatz von Wasser scheidet sich reiner gewöhnlicher Bromcampher ab. Schmelzpunkt $76^{\circ} C.$ Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}BrO$
C	51.67	51.94 pCt.
H	6.63	6.50 -

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1406.