

420. Th. Swarts: Zur Geschichte der Isomerie der Bibromcampher.

(Eingegangen am 14. August.)

Ich habe neulich¹⁾, auf die Bildungsweisen der zwei isomeren Bibromcampher gestützt, die Vermuthung geäußert, dass die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure die Bildung des β -Bibromcamphers wesentlich befördert. Es war mir indessen nicht gelungen durch Erhitzen mit rauchendem Bromwasserstoff den α - in β -Bibromcampher umzuwandeln. Heute habe ich diese Lücke ausgefüllt. Erhitzt man α -Bibromcampher 6 Stunden bei 120° unter Druck in einer Bromwasserstoffatmosphäre, so findet die Umwandlung fast vollständig statt.

Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt. In eine dickwandige Glasröhre wurden einige Gramm α -Bibromcampher gegeben und darauf ein langes Reagenrohr eingeschoben, das mit einem Gemisch von Phosphortribromid und syrupförmiger Phosphorsäure beschickt war. Dieses Gemisch entwickelt einen ganz regelmässigen Strom von Bromwasserstoff, aber erst beim Erhitzen. Die Röhre wurde nun zugeschmolzen, und durch 6 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten und dem Entweichenlassen des Bromwasserstoffs wurde die Reagenröhre entfernt und das Produkt durch Abrauchenlassen und Krystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Es hatte das Aussehen des β -Bibromcamphers, krystallisirte wie dieses aus Chloroform in Briefcouvertförmigen Krystallen, schmolz bei 114.5° und gab bei der Analyse 51.6 pCt. Brom.

Es wird für den Augenblick nicht leicht sein, den Mechanismus dieser Umwandlung zu erläutern, da die Struktur der beiden Bibromcampher und die relative Stellung der Bromatome uns noch unbekannt sind. Chlorwasserstoff bringt die Umwandlung nicht hervor.

β -Bibromcampher ist ohne Einwirkung auf Chloralhydrat. Tribromcampher, wie auch α -Bibromcampher giebt damit eine teigige, flüssig werdende Verbindung.

Im α -Bibromcampher scheinen die Bromatome wenig reaktionsfähig zu sein. Im β -Bibromcampher dagegen scheint wenigstens eins leicht zu reagiren und giebt mit essigsäurem Silber Bromsilber und eine krystallisirte Essigsäureverbindung.

Tribromcampher, meinem Dafürhalten nach, theilt die Constitution der beiden Bibromcampher. Mit nascirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung behandelt, giebt er ein terpentinähnliches Oel, das bei 258

¹⁾ Diese Berichte XV, 1622.

bis 260° siedet und höchst wahrscheinlich identisch ist mit demjenigen, das Kachler und Spitzer aus β -Bibromcampher erhalten haben. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, giebt es ein bei 175° schmelzendes, in seideglänzenden Nadelchen krystallisirendes Nitroderivat, worüber ich später berichten werde.

Gent, Universitätslaboratorium, 12. August 1882.

430. E. Lippmann und F. Tleisner: Ueber die Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen.

[Aus dem Sitzungsbericht der königl. Akademie der Wissenschaften in Wien.]

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. im Convictgebäude d. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 14. August.)

Stickoxyd wirkt auf Amine und Amidosäuren derart ein, dass unter Entwicklung von Stickstoff ein Hydroxyderivat desamins oder der Amidosäure gebildet wird.¹⁾

Nachdem durch Einwirkung salpetriger Säure auf tertiäre Basen Nitroabkömmlinge derselben entstehen, wie die Untersuchungen von Baeyer dargethan haben, so war es immerhin möglich, dass bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und letzteren Stickstoff an Stelle des Wasserstoffs, der sich mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, treten könne.

Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Dimethylanilin (1 Gewichtstheil Base, 2 Gewichtstheile Alkohol) ein, so färbt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure tiefroth. Gleichzeitig werden, wenn hinreichend viel Stickstoff absorbiert wurde, ziegelrothe Krystalle ausgeschieden, an welcher Bildung der Alkohol unbetheiligt ist, denn dieselbe erfolgt auch unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels, z. B. Benzol.

In der ersten Mittheilung²⁾ über diesen Gegenstand wurde diesen »ziegelrothen« Krystallen die Formel $C_9H_{12}N_3$ zugeschrieben, welche letztere durch dort angeführte Analysen begründet erschien.

Nachdem aber das Studium der Zersetzungsprodukte die dort vermuthete Strukturformel in Frage stellte und neuerdings vorgenommene Analysen die Richtigkeit der früheren Resultate bestätigten, (es wurde C 78.2, H 8.0 gefunden) so wurden die Verbrennungen nach einer anderen Methode, nach Kopper, mittelst Platinasbest gemacht. Die Anregung hierzu gab die Beobachtung, dass bei einer korrekt ausgeführten Analyse dieser Base trotz vorgelegter Kupferbleche (20cm)

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. (3. S., Bd. 53, 322).

²⁾ Diese Berichte XIII, 2136.