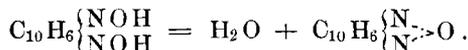


die isomere Verbindung $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \beta \\ \text{NOH} \alpha \end{matrix}$. Letztere enthält nun noch das β -Sauerstoffatom, bei der Einwirkung der alkalischen Hydroxylaminlösung wird dieses sofort, ehe noch eine Reduktionswirkung in erheblichem Maasse eintreten kann, durch die NOH-Gruppe ersetzt werden, so dass Diisonitrosonaphtalindihydriir gebildet wird, das aber bei Gegenwart von Alkali sofort Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht.



Im β -Nitroso- α -naphtol hingegen ist nur noch das minder reaktionsfähige α -Sauerstoffatom vorhanden. Bevor dieses durch NOH ersetzt werden kann, hat das freie Hydroxylamin seine reducirende Wirkung schon ausgeübt, und daher erklärt sich die äusserst geringe Ausbeute an Anhydrid.

Die Untersuchung der Diisonitrosoverbindungen des Naphtalins wird fortgesetzt. Namentlich gedenken wir im nächsten Wintersemester Reduktions- und Oxydationsversuche in Angriff zu nehmen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

477. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürrer: Zur Kenntniss des Camphers.

(Eingegangen am 15. August.)

[Erste Mittheilung.]

Hr. Dr. E. Nägeli hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über Campher¹⁾ ausgeführt, deren Hauptergebnisse die folgenden waren:

Campher wird durch Hydroxylamin in eine Verbindung, $C_{10}H_{17}NO$, das Camphoroxim, übergeführt.

Camphoroxim geht durch die Einwirkung von Acetylchlorid in ein destillirbares, öliges Anhydrid, $C_{10}H_{15}N$, über.

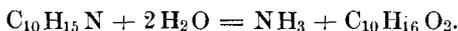
Dieses Anhydrid liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali ein Isomeres des Camphoroxims, das Isocamphoroxim.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 494, 2981; XVII, 805.

Von Hrn. Prof. V. Meyer beauftragt, diese Arbeiten weiter fort zu führen, sind wir zunächst an eine Untersuchung des Anhydrids, $C_{10}H_{15}N$, gegangen. Um zu sehen, ob sich diese Verbindung den Nitrilen analog verhält, liessen wir zuerst Hydroxylamin auf dieselbe einwirken. Bekanntlich hat Tiemann¹⁾ gezeigt, dass sich an ein Molekül eines Nitrils die Elemente eines Hydroxylaminmoleküls addiren können, wobei die sogenannten Amidoxime entstehen. Ganz analog verhält sich der Körper $C_{10}H_{15}N$. Derselbe wurde in Weingeist gelöst und mit freiem Hydroxylamin mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und Salzsäure hinzugefügt. Die Salzsäure löste alles, was sich ausgeschieden hatte, bis auf einige Tropfen von unangegriffenem Anhydrid, das durch Ausäthern entfernt wurde. Nun wurde mit Ammoniak übersättigt und Kohlensäure eingeleitet. Es schieden sich aus der Flüssigkeit weisse Blättchen aus, die aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt $101^{\circ} C$. besaßen. Die neue Verbindung löste sich sowohl in Säuren, als auch in Alkalien. Die Analyse zeigte, dass sich wirklich ein Molekül Hydroxylamin angelagert hatte, also ein den Amidoximen analoger Körper, $C_{10}H_{18}N_2O$, entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
C	65.75	65.93 pCt.
H	10.82	9.89 »
N	15.35	15.38 »

Dieser Reaktion nach schien es wahrscheinlich, dass der Körper $C_{10}H_{15}N$ ein Nitril sei, wenn es schon Nägeli nicht geglückt war, denselben durch Verseifung in eine Säure überzuführen. Diese Ueberführung ist uns indessen auch gelungen und zwar indem wir das Anhydrid längere Zeit mit alkoholischem Kali kochten. Hierbei trat nach einiger Zeit deutlich Ammoniakentwicklung auf, und wenn dann so lange erhitzt wurde, bis der Ammoniakgeruch wieder verschwunden war, fiel beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser kein Isocamphoroxim aus, sondern es entstand eine klare Lösung. Beim Ansäuern derselben schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether verjagt und der Rückstand der Destillation unterworfen. Die ganze Masse ging zwischen 254 und $255^{\circ} C$. über. Das Destillat war vollständig farblos, besass einen eigenthümlichen Geruch, war unlöslich in Wasser und zeigte vollkommen den Charakter einer Säure. Die Formel derselben musste nach der Bildung aus der Verbindung $C_{10}H_{15}N$ jedenfalls $C_{10}H_{16}O_2$ sein:



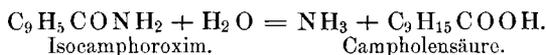
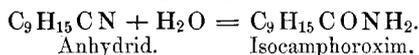
¹⁾ Diese Berichte XVII, 126, 1685.

Eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ist bereits bekannt. Es ist die Camphinsäure, die Montgolfier¹⁾ durch Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Natriumcampher in Xylol erhalten haben will. Mit dieser Verbindung, die als eine zähe Masse beschrieben wird, kann unsere Säure nicht identisch sein. Wir wollen dieselbe als Campholensäure bezeichnen. Von ihrer Zusammensetzung haben wir uns durch einige Analysen überzeugt.

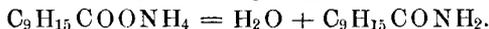
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	70.78	70.82	70.72	71.43 pCt.
H	10.29	9.77	9.57	9.53 »

Wir haben von der Campholensäure auch einige Salze dargestellt, die aber noch nicht analysirt sind. Wir beabsichtigen, diese Verbindung eingehend zu untersuchen und hoffen durch sie Aufschluss über die Constitution des Camphers zu erhalten.

Das Anhydrid des Camphoroxims ist als das Nitril der Campholensäure aufzufassen, wie aus deren Entstehung hervorgeht. Damit ist aber auch die Stellung des Isocamphoroxims zu diesen beiden Verbindungen aufgeklärt. Das Isocamphoroxim ist nichts anderes als das Amid der Campholensäure. Bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Nitril geht dasselbe erst unter Wasseraufnahme in das Amid über, und dieses liefert dann mit einem zweiten Wassermolekül reagirend unter Ammoniakabspaltung die Säure.



Die Richtigkeit dieser Auffassung haben wir in der Weise vollständig bewiesen, dass wir durch Erhitzen des campholensauren Ammoniums zum Isocamphoroxim gelangten.



In Campholensäure wurde so lange Ammoniakgas geleitet, bis sie zu einer weissen, festen Masse, dem Ammoniumsalze, erstarrt war. Dieses wurde im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf $250^{\circ}C$. erhitzt. Nach dieser Zeit war das Rohr mit einer fast weissen, in Wasser unlöslichen Masse erfüllt, die aus Alkohol in den für das Isocamphoroxim charakteristischen, glänzenden Blättchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei $124^{\circ}C$. (Nägeli giebt für Isocamphoroxim den Schmelzpunkt 125° an.) Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen einer Verbindung $C_{10}H_{17}NO$.

	Gefunden		Berechnet
N	8.28		8.38 pCt.

¹⁾ Annales de chimie [5] 14, 70.

Das Isocamphoroxim liess sich durch Wasserentziehung in das Anhydrid des Camphoroxims überführen, also ein Beweis dafür, dass es zu diesem Körper im Verhältniss des Amides zum Nitril steht. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Isocamphoroxim, welches nach dem Verfahren von Nägeli dargestellt war, mit Phosphorpentasulfid destillirt wurde. Hierbei resultirte eine braune Flüssigkeit, die mit Natronlauge und Wasser gewaschen und sodann getrocknet wurde. Die Hauptmasse derselben destillirte bei 216° C., also dem Siedepunkte des Nitrils. Auch der Geruch war derselbe wie beim Nitril. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15}N$.

	Gefunden	Berechnet
N	9.67	9.39 pCt.

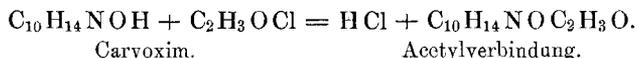
Durch unsere Versuche ist also nachgewiesen, dass Isocamphoroxim und das Anhydrid des Camphoroxims das Amid und das Nitril der Campholensäure sind. Das Camphoroxim selbst, aus dem alle diese Verbindungen gewonnen worden sind, wurde bisher als ein Acetoxim betrachtet. Nun hat es sich aber gezeigt, dass die Acetoxime nicht die Fähigkeit besitzen, in Nitrile überzugehen, hingegen kommt diese Eigenschaft, wie B. Lach¹⁾ gezeigt hat, den Aldoximen zu, den Produkten der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde. Darnach sollte also das Camphoroxim ein Aldoxim sein. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen aber nicht ganz mit denen der Aldoxime überein. Diese geben nämlich beim Behandeln mit Salzsäure sehr leicht Hydroxylamin ab und gehen in Aldehyde über, das Camphoroxim hingegen bleibt, wie Nägeli gezeigt hat, selbst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unverändert. Die Auffassung des Camphoroxims als Aldoxim würde es dann auch mit sich bringen, den Campher selbst als ein Aldehyd zu betrachten, was mit seinem chemischen Verhalten nicht leicht in Einklang zu bringen wäre. Hoffentlich werden unsere weiteren Untersuchungen etwas zur Aufklärung dieser Fragen beitragen.

Kürzlich hat der Eine von uns²⁾ gezeigt, dass im Carvol, $C_{10}H_{14}O$, eine Carbonylgruppe enthalten sein muss und auf die grosse Aehnlichkeit hingewiesen, die zwischen der so modificirten Carvolformel und Kekulé's Campherformel besteht. Es war daher zu erwarten, dass die beiden analogen Verbindungen, Carvoxim und Camphoroxim ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen würden. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu. Wir haben Carvoxim mit Acetylchlorid behandelt in der Meinung, dasselbe würde wie Camphoroxim ein Anhydrid

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1575.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1577.

bilden. Der Versuch zeigte aber, dass eine Acetylverbindung entstanden war:



Diese stellte ein gelbliches Oel vor, das sich beim Erhitzen zersetzte. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
N	6.55	6.76 pCt.

Dies scheint dafür zu sprechen, dass die zwischen Carvol und Campher vermuthete Analogie nicht existirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

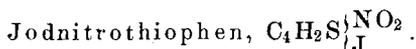
478. Hans Kreis: Ueber die Nitrirung einiger Thiophenderivate.

(Eingegangen am 15. August.)

Wenn auch das Thiophen und seine Derivate in Eigenschaften und Reaktionen die grössten Analogien zeigen mit den Benzolderivaten, wie die bis heute ausgeführten Untersuchungen darthun, so war man doch vergeblich bemüht, ein Nitrothiophenderivat darzustellen. Bringt man nämlich reines Thiophen, oder die in Heft 11 dieser Berichte von V. Meyer und mir beschriebenen Homologen desselben mit concentrirter Salpetersäure in Berührung, so werden diese Körper sofort, unter oft explosionsartigen Erscheinungen, durch Oxydation zerstört.

Es scheint nun, dass die Einführung negativer Gruppen in das Thiophen dasselbe gegenüber oxydirenden Agentien beständiger und der Nitrirung fähig macht.

So beobachtete Hr. A. Peter im hiesigen Laboratorium, dass die Behandlung des von ihm entdeckten Acetothiënons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, mit rauchender Salpetersäure sich Mononitroacetothiënon bilde und in Folge dieser Beobachtung habe ich versucht, die Halogenderivate des Thiophens zu nitriren, was, wie ich fand, mit grosser Leichtigkeit gelingt.



Versetzt man Monojodthiophen, $\text{C}_4\text{H}_3\text{SJ}$, bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Salpetersäure, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, wie beim Thiophen: das Gemisch geräth in heftiges Kochen und unter