

falls direct erregend einwirkt. Das  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin ist der erste Körper, an welchem derartige Wirkungen bekannt werden.

Ausserdem zeigt diese Substanz auch im Circulationsapparat interessante Wirkungen, über welche ich ausführlichere Mittheilung machen werde. Viele Wirkungen, insbesondere die auf die motorische Peripherie sind fast ganz die gleichen wie die des Anilins, Acetanilids u. s. w.«

## 200. Eugen Bamberger: Zur Formulirung der Campherbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe vor Kurzem darauf hingewiesen, dass »das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins und des unlängst von Leuckart und Bach<sup>1)</sup> aus Campher dargestellten Bornylamins auf eine constitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinweist.«

Diese bereits dem oberflächlichen Blick auffallende Aehnlichkeit schien mit Rücksicht auf die Constitutionsfrage des Camphers bedeutungsvoll genug, um sie einer sorgfältigeren Prüfung zu unterziehen.

Dieselbe ergab in allen Punkten, welche von der vergleichenden Untersuchung berührt wurden, eine so unzweideutige Analogie des chemischen Verhaltens, dass dieselbe ohne Bedenken auf verwandte Atomgruppierung beider Körper zurückgeführt werden kann.

Vor Allem theilt das Bornylamin mit dem hydrirten  $\beta$ -Naphtylamin den eigenthümlich piperidinartigen Geruch<sup>2)</sup> und die äusserst starke Alkalität, welche sich sowohl gegen Pflanzenfarbstoffe wie gegen Ammoniaksalze und gegen Kohlensäure äussert.

Beiden gemeinsam ist ferner das Verhalten gegen Diazoverbindungen. Hydro- $\beta$ -naphtylamin vereinigt sich mit Diazobenzolchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit Rud. Müller zeigte<sup>3)</sup>, zu einem gelben leicht zersetzlichen Oel, welches der Gruppe der von Bacyer und Jäger entdeckten aliphatischen Diazoamidverbindungen angehört; Bornylamin verhält sich ähnlich: es ist ebenso wenig der Bildung von Farbstoffen fähig wie die Naphtalinbase, sondern wird gleich dieser in ein gelbes Oel übergeführt, dessen Reactionen — ich nenne vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 104.

<sup>2)</sup> Ausser diesem zeigt es auch den des Camphers.

<sup>3)</sup> s. die vorangehende Abhandlung.

allem die Zersetzbarkeit durch Säuren unter Elimination des Stickstoffs — mit denen des Diazoamidotetrahydro- $\beta$ -naphtylamins die grösste Aehnlichkeit zeigen. Ich habe die Untersuchung der Bornylaminverbindung allerdings nur auf einige oberflächliche Reagenzglasversuche beschränken müssen, um nicht störend in das Arbeitsgebiet des Hrn. Leuckart einzudringen; ich hoffe aber, dass der Entdecker der Campherbase Gelegenheit haben wird, durch sorgfältiger ausgearbeitete Versuche eine Bestätigung meiner Ansicht zu liefern.

Vor allem wichtig scheint mir die Gleichartigkeit beider Körper im Verhalten gegen salpetrige Säure zu sein — deshalb vor allem wichtig, weil dieselben darin eine Sonderstellung gegenüber allen bisher bekannten organischen Basen einnehmen; denn von keiner derselben ist meines Wissens ein Nitrit erhalten worden, welches so beständig wäre, dass man dasselbe aus kochendem Wasser umkrystallisiren und in Folge dessen den Ersatz der Amid- durch die Hydroxylgruppe auf normalem Wege überhaupt nicht bewerkstelligen kann. Durch diese Indifferenz des salpetrigsauren Salzes zeichnet sich aber das hydrirte  $\beta$ -Naphtylamin<sup>1)</sup> aus und — wie mir Hr. Leuckart mittheilte — auch das Bornylamin. Der genannte Forscher hatte die Güte, auf meine Bitte seine Base den gleichen Bedingungen auszusetzen, unter welcher ich die merkwürdige Beständigkeit des salpetrigsauren Hydronaphtylamins beobachtet hatte; er schreibt darüber: »Auch mein Nitrit ist sehr beständig; ich habe es bis auf ein kleines Volum in Lösung eingedampft, ohne dass es zersetzt wurde; ebenso liessen sich nach mehrstündigem Kochen und Behandeln mit Wasserdampf noch erhebliche Mengen unzersetzten Nitrirts nachweisen; dasselbe war sogar der Fall, als das Nitrit in circa 10procentiger wässriger Lösung im geschlossenen Rohr auf etwa 130° erhitzt wurde; nach vierstündigem Erhitzen waren noch erhebliche Mengen unzersetzten Nitrirts nachzuweisen. Dementsprechend scheinen auch die Zersetzungsproducte, welche überhaupt entstehen, nicht normal gebildet zu werden.«

Stellt man schliesslich nach dem Zerfall<sup>1)</sup> des Tetrahydronaphtylamins in Naphtalin, Wasserstoff und Ammoniak den — von Leuckart allerdings nur vermuthungsweise ausgesprochen — des Bornylamins in Ammoniak und Campher, resp. dessen Zersetzungsproducte gegenüber (unter welcher Wallach<sup>2)</sup> auch das Cymol aufgefunden zu haben scheint), so verfügt man über eine so reichhaltige Menge gleichartiger Reactionen, dass man die Resultate, welche in Bezug auf die Constitution einer der beiden Basen gesammelt sind, ohne Bedenken auf die andere übertragen darf.

Da aber der Beweis erbracht wurde, dass Tetrahydro- $\beta$ -naphtyl-

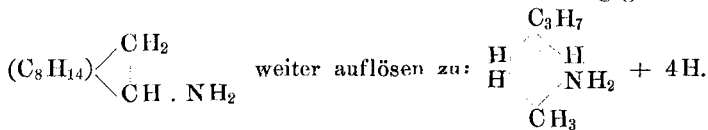
<sup>1)</sup> s. die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 230, 235.

amin im stickstoffführenden Benzolkern hydrirt ist<sup>1)</sup> und dass es seine eigenthümlichen — mit denen des Bornylamins übereinstimmenden —

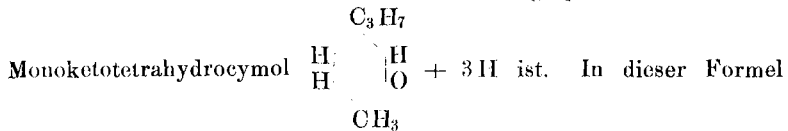
Functionen der Atomgruppe  $\left. \begin{array}{c} \text{C}=\text{H} \cdot \text{NH}_2 \\ \uparrow \end{array} \right\}$  d. h. einem mit

Wasserstoff und Amid beladenen, einem ringförmigen Atomsystem angehörenden Kohlenstoffatom verdankt, so muss man die Anwesenheit des nämlichen Atomcomplexes auch im Bornylamin annehmen und diesen Körper als das Tetrahydroderivat einer aromatischen Base betrachten, welche — bei den Beziehungen des Bornylamins zum Campher — nichts andres als Carvaerylamin, das Anilin des Cymols, sein kann. Man darf daher die von Leuckart gegebene Formel



Da aber Leuckart gezeigt hat, dass die von ihm aufgefundene, auf der amidirenden Wirkung des Ammoniumformiats beruhende Bildungsweise aromatischer Basen in einem Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Wasserstoff und die Amidgruppe besteht und da er Bornylamin mit Hülfe eben dieser Methode aus Campher gewonnen hat, so sind damit auch die Beziehungen dieser beiden Körper festgestellt, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle der Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  im einen der Carbonylcomplex im andern functionirt.

Damit scheint mir der Beweis erbracht, dass der Campher in der That — wie es längs vermuthungsweise ausgesprochen ist — ein



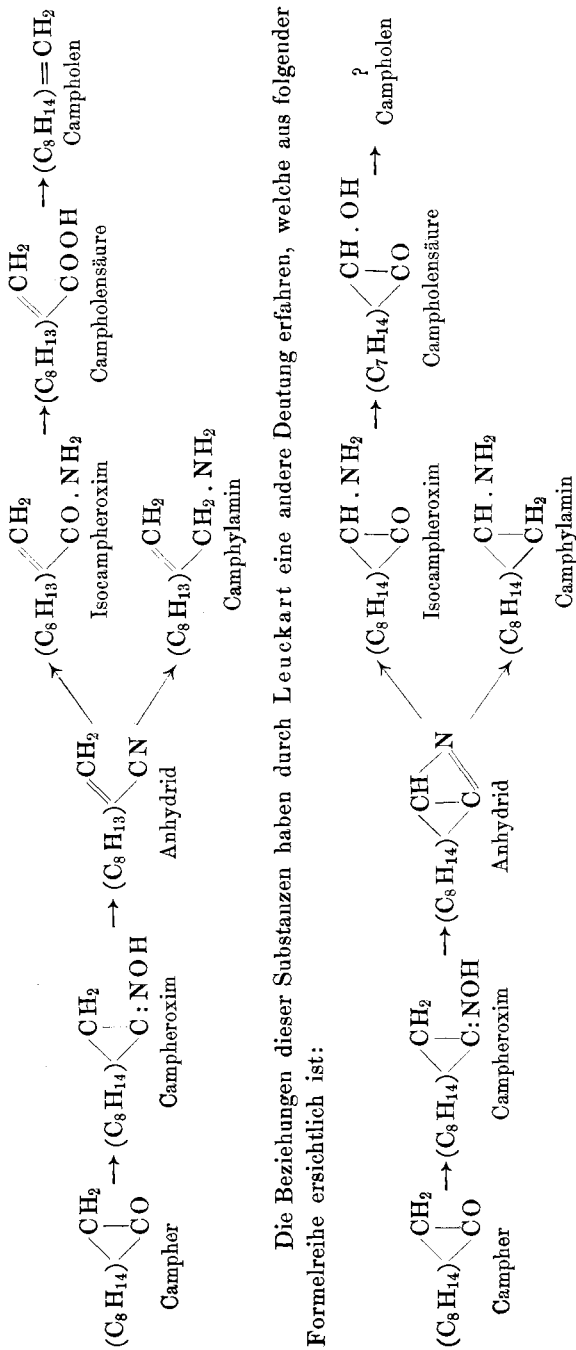
sind — ebensowenig wie in derjenigen des Bornylamins — die additionalen Wasserstoffatome placirt; ich hoffe aber, dass sich aus den Untersuchungen des Tetrahydro- $\beta$ -naphthols, welche Hrn. Dr. Lotter und mich seit einiger Zeit beschäftigen, Gesichtspunkte ergeben werden, von welchen aus auch jene Frage nach dem Ort der additionalen Wasserstoffatome im Moleküle des Camphers auf Grund von Analogieerscheinungen in der Naphtalinreihe erörtert werden kann.

Im Licht der Untersuchungen über hydrirte Naphtylamine gewinnt — glaube ich — auch die Formel der zweiten aus Campher erhaltenen Base, des dem Bornylamin isomeren Camphylamins, schärfere Umrisse als bisher. Camphylamin ist von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1632 und 3297.

Campheroxim bereitet worden, dessen Anhydrid er durch Reduction in jene Base verwandelte; mit der Formel dieses Anhydrids steht und fällt daher diejenige des Camphylamins. Nan hat Goldschmidt — mit überzeugender Schärfe, wie mir scheint — nachgewiesen, dass das Campheroximanhidrid ein Nitril ist, und zwar dasjenige der Campherolensäure, welche aus jenem auf normalem Wege — durch die Zwischenstufe des betreffenden Säureamids, des »Isocampheroxims« — hervorgeht.

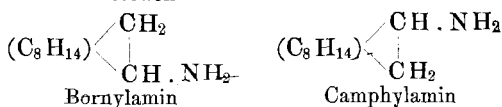
Goldschmidt's Interpretation aller dieser Körper ist aus Folgendem zu entnehmen;



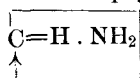
Die Beziehungen dieser Substanzen haben durch Leuckart eine andere Deutung erfahren, welche aus folgender Formelreihe ersichtlich ist:

Die Divergenz beider Auffassungen beginnt, wie man sieht, bei der Bildung des Anhydrids aus Campheroxim; Goldschmidt erblickt in diesem Process der Wasserentziehung eine Loslösung zweier vorher verbundener Kohlenstoffatome, was unter Zugrundelegung der oben befürworteten Campherformel gleichbedeutend mit einer Sprengung des Benzolringes ist, während Leuckart das Anhydrid wie die nach-

folgenden Körper noch von demselben System  $(C_8H_{14}) \begin{matrix} \diagup C \\ | \\ \diagdown C \end{matrix}$  ableitet wie den Campher. Daher betrachtet er auch das Camphylamin als nahen Verwandten des Bornylamins, welche nach ihm im Verhältniss der Stellungsisomerie stehen:



Da aber oben für das Bornylamin die Formel eines hydrirten Carvacrylamins abgeleitet wurde, so müsste nach Leuckart auch das Camphylamin ein solches sein und — Dank der Atomgruppe

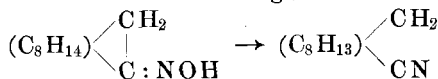


— die eigenthümlichen Functionen des hydrirten  $\beta$ -Naphtylamins und des Bornylamins zeigen.

Das ist jedoch nicht der Fall; Camphylamin verhält sich<sup>1)</sup>, wie mir Hr. Goldschmidt mitzutheilen die Güte hatte, wie ein aliphatisches Amin: seine Amidgruppe ist auf normale Weise und unter normalen Zersetzungserscheinungen durch Hydroxyl substituierbar.

Damit scheint mir die von Leuckart gegebene Formel des Camphylamins — und ebenso diejenige des Campheroximanhydrids und der verwandten Substanzen — von neuem widerlegt zu sein<sup>2)</sup> — von neuem, denn Goldschmidt zeigte bereits, dass die Anhydridformel Leuckart's nicht diejenigen Beziehungen zu Isocampheroxim und Campholensäure zum Ausdruck bringt, welche thatsächlich bestehen — nämlich die von Nitril, Amid und Säure.

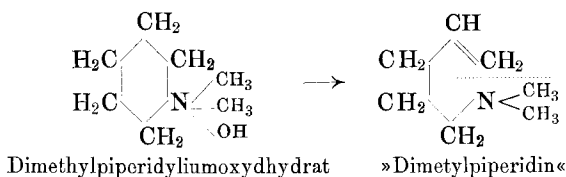
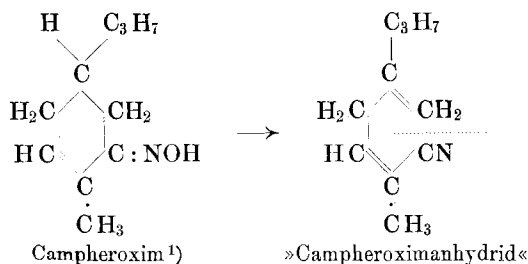
Es sei mir zum Schluss gestattet, für die Berechtigung von Goldschmidt's Campheroximanhydridformel auch mit einem positiven Argument einzutreten. Löst man die Formeln des Oxims und Anhydrids, wie sie der Genannte vorschlägt,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 485.

<sup>2)</sup> Ich hebe das besonders hervor, da Balbiano (diese Ber. XX, Ref. 215) die Resultate seiner Campheruntersuchungen in Uebereinstimmung mit Leuckart's Formeln sieht.

schematisch auf, so kann man folgendes Bild erhalten, welches den Vorgang jener Anhydridbildung als genaues Analogon der Entstehung des sogenannten Dimethylpiperidins aus Dimethylpiperidylumoxydhydrat erscheinen lässt:

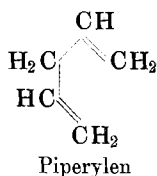
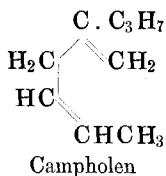


In beiden Fällen entnimmt die mit Stickstoff verbundene Hydroxylgruppe dem Kerne ein Wasserstoffatom, um mit diesem das Molekül in Form von Wasser zu verlassen und in beiden Fällen geht mit diesem Process die Sprengung des ringförmigen Systems Hand in Hand unter Bildung einer offenen Kette, an deren einem Ende in der Campherreihe die Nitrilgruppe, in der Piperidinreihe die Amidgruppe steht. Da ähnlich erfolgende Ringsprengung auch beim Tropin, Morphin, Codein, und Coniin beobachtet wurde, so wäre durch diese Betrachtungsweise eine eigenthümliche Erscheinung der Campherreihe mit einer Reihe von Processen, die sich auf ganz anderem Gebiet abspielen, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte vereinigt.

Das Campheroximanhydrid erscheint im Gewande der oben entwickelten Formel ebensowenig als unmittelbares Derivat des Camphers wie das »Dimethylpiperidin« als unmittelbares Derivat des Piperidins. Die Analogie liesse sich natürlich auch auf die weiteren Producte des Abbaus ausdehnen und würde in folgenden, als Consequenz der

<sup>1)</sup> Die Stellung der additionellen Wasserstoffatome und damit die Vertheilung der Kohlenstoffbindungen ist selbstverständlich in obigen Formeln willkürlich gewählt, da mir diese Frage noch nicht spruchreif erscheint.

obigen erscheinenden Formeln des Campholens und Piperylens hervortreten:



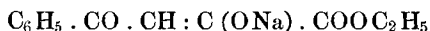
Die Untersuchungen Goldschmidt's über das Campholen werden ein Prüfstein dieser Ansicht sein, welche die beiden Kohlenwasserstoffe in dem einfachen Verhältniss der Homologie erscheinen lässt.

**201. E. Brömme und L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1888.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, wirken Acetophenon und Oxaläther bei Gegenwart selbst sehr verdünnten alkoholischen Natriumäthylats leicht und schon in der Kälte aufeinander ein, indem sie bei Anwendung gleicher Moleküle der Reactionscomponenten zu dem Natriumsalz des Acetophenonoxaläthers oder Benzoylbrenztraubensäureäthers



zusammentreten. Die Eigenschaften dieses Aethers und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin sind bereits beschrieben worden, ebenso sein Verhalten gegen Alkalien, durch welche er beim Erwärmen leicht in oxalsaures Salz und Acetophenon zurückgespalten wird. In der That hält es, wie wir uns durch neuere Versuche überzeugt haben, schwer, in wässerig-alkoholischer Lösung eine glatte Verseifung des Aethers zu erzielen; eine Lösung, welche auf 1 Molekül des Aethers 1 Molekül Natron enthält, bleibt bei längerem Stehen in der Kälte ziemlich unverändert, während sie, auf dem Wasserbade erwärmt, grösstentheils der oben

<sup>1)</sup> Beyer und Claisen, diese Berichte XX, 2178.