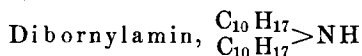


353. R. Leuckart und H. Lampe: Ueber Dibornylamin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Campher entsteht nicht ausschliesslich Bornylamin, resp. dessen Formylverbindung; vielmehr erhält man bei der Destillation der durch Verseifung des Reactionsproducts gebildeten Rohbase ausser Bornylamin geringe Mengen eines über 300° siedenden basischen Körpers. Die gelegentlich der Darstellung des Bornylamins gewonnene hochsiedende Fraction, welche diesen Körper enthält, wurde nochmals destillirt und so in drei Fractionen zerlegt, welche bei 210—230°, 230—300° und über 300° aufgefangen wurden. Die erste Fraction enthält hauptsächlich Bornylamin, die zweite besteht bereits aus einem Gemisch desselben mit der höher siedenden Base, während die dritte nur die letztere darstellt. Bei 300° angelangt, stieg das Thermometer schnell auf 334° und erhob sich während der Destillation nicht über 336°; die Base siedet also constant und unzersetzt bei 334—336° (corr. 342—344°).

Der Schmelzpunkt liegt bei 59—61°, also um 100° niedriger als der des Bornylamins. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen, deren Analyse ergab, dass sie



darstellen.

Analyse.

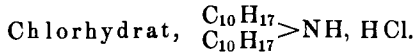
0.1760 g Substanz gaben 0.5375 g Kohlensäure und 0.1891 g Wasser.

	Ber. für C ₂₀ H ₃₅ N	Gefunden
C	83.05	83.29 pCt.
H	12.11	11.94 »
N	4.84	— »
	<u>100.00</u>	

Das Dibornylamin besitzt einen ähnlichen, an Campher und Piperidin zugleich erinnernden Geruch, wie das Bornylamin; doch ist derselbe bei weitem schwächer, als der der primären Base. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, dagegen fast unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Base bläuen rothes Lackmuspapier stark. In verdünnten Säuren löst sie sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das Bornylamin; ihre Salze sind gegenüber denen der primären Base durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Während das Bornylamin begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, ist das beim Dibornylamin nicht der Fall.

Betreffs der Ausbeute sei erwähnt, dass aus 60 g Campher neben 30 g primärer 2¹/₄ g secundärer Base gewonnen wurden.

Die Zusammensetzung ihrer Salze bestätigt die Auffassung der Base als Dibornylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{17}>\text{NH}$.



Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weisse Krystallmasse aus. Dieselbe wird abfiltrirt, mit Aether durchgewaschen und über Aetzkali vollständig von Salzsäure befreit. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Es schmilzt bei ca. 250° unter Zersetzung.

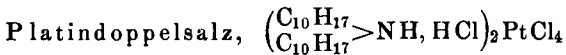
Analyse.

I. 0.1977 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.5320 g Kohlensäure und 0.1943 g Wasser.

II. 0.1724 g Salz wurden in kaltem Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und kochend mit Silbernitrat gefällt. Nach dem Erkalten hatte sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dibornylaminnitrat an den Gefässwänden in schönen prismatischen Krystallen abgeschieden, weshalb vor der Filtration bis zur Lösung desselben erwärmt werden musste. Es resultirten 0.0773 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}, \text{HCl}$	I.	II.	pCt.
C	73.73	73.39	—	»
H	11.06	10.92	—	»
N	4.30	—	—	»
Cl	10.91	—	11.09	»
	<u>100.00</u>			

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Platinchlorid das

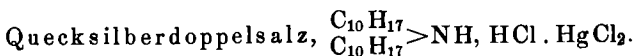


aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, krystallisirte es in schönen, langen, gelben Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Es lässt sich auf 110° im Luftbade erhitzen, ohne sich irgendwie zu ändern, enthält also kein Krystallwasser.

Analyse.

0.2314 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0470 g Platin.

Ber. für $(\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 19.90	20.31 pCt.



Dieses Salz wird gebildet beim Versetzen der wässrigen salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid. Es scheidet sich dabei als

weisser, amorpher Niederschlag aus. Man erhitzt bis zur Lösung, indem man zweckmässig etwas Alkohol hinzufügt, und lässt erkalten. Sehr häufig scheidet sich das Salz wieder als milchiger Niederschlag aus; man setzt dann noch so viel Alkohol hinzu, bis dieses nicht mehr geschieht. Nach einigem Stehen krystallisirt das Doppelsalz in weissen Nadeln aus, welche bei 192—195° schmelzen.

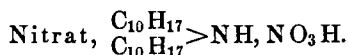
Das exsiccatorrockne Salz enthält kein Krystallwasser. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse.

Das Salz wurde in vielem Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Quecksilbersulfid wurde sorgfältig auf ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter gebracht, dann mit heissem Wasser, Alkohol und schliesslich mit frisch über Bleioxyd destillirtem Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis das Filtrat beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs keinen Rückstand mehr hinterliess. Das Filter mit dem Niederschlage wurde darauf bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1472 g Salz ergaben 0.0568 g Quecksilbersulfid.

Ber. für $C_{20}H_{35}N, HCl \cdot HgCl_2$	Gefunden
Hg 33.53	33.26 pCt.



Das Filtrat von dem bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes erhaltenen Chlorsilber enthält das Nitrat des Dibornylamins. Dasselbe scheidet sich beim Concentriren der Lösung in silberglänzenden Blättchen aus, welche durch ihre schwere Löslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind. Es entsteht auch durch Lösen der Base in heisser, sehr verdünnter Salpetersäure, aus welcher es beim Erkalten ebenfalls in silberglänzenden Blättchen erhalten wird, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind.

Der Gehalt der Base an Stickstoff wurde im Nitrat bestimmt.

Analyse.

0.1117 g Substanz gaben 8.4 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{35}N, NO_3H$	Gefunden
N 7.95	8.23 pCt.

Versuche zur Darstellung der Nitrosoverbindung scheiterten, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base kein fassbares Product erhalten werden konnte.

Eine weitere Untersuchung des Dibornylamins musste aus Mangel an Material aufgegeben werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.