

Da dieser Werth bei Weitem der höchste ist, welcher bei den Dulciterivaten beobachtet wurde, so musste die Wiederholung des Versuches am sichersten zur Entscheidung der Frage führen.

Das Präparat wurde ebenfalls nach der Vorschrift dargestellt, aber nicht durch Bleioxyd und Schwefelwasserstoff, sondern durch Schütteln mit wenig Thierkohle in ätherischer Lösung entfärbt.

Zur optischen Untersuchung kamen zwei Proben des farblosen dicken Syrups. Das eine Mal wurden 2 g in 4 ccm Alkohol und das andere Mal 2.6 g in 5 ccm gelöst.

In einer Schicht von 1 Decimeter zeigten beide Flüssigkeiten keine Drehung. Da unter den Bedingungen des Versuchs eine Ablenkung von  $0.03^\circ$  der Beobachtung nicht hätte entgehen können und da ferner die Lösungen mehr als 30 pCt. der Substanz enthielten, so liegt es auf der Hand, dass auch diese Verbindung als optisch inactiv anzusehen ist. Hierdurch ist die einzige Schwierigkeit, welche der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch thatsächliche Angaben in der Zuckergruppe bisher bereitet wurde, glücklich beseitigt.

### 377. Edward M. Chaplin: Ueber einige Hydrazide der Camphersäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Welche Ansicht man auch über die Constitution der Camphersäure haben mag, ihre grosse Aehnlichkeit mit der Phtalsäure wird Niemand leugnen wollen.

Dass dieselbe auch in dem Verhalten gegen die aromatischen Hydrazine zu Tage tritt, zeigen die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn. Prof. Emil Fischer vor längerer Zeit begonnen habe.

Ueber den gleichen Gegenstand ist vor Kurzem eine Mittheilung der Herrn Haller<sup>1)</sup> erschienen. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Camphersäuremethylester mit Phenylhydrazin ein Hydrazid  $C_{15}H_{20}N_2O_2$  und stellt dasselbe dem Phtalylhydrazin an die Seite.

Dieselbe Verbindung habe ich aus dem Camphersäureanhydrid und der Camphersäure selbst erhalten. Sie ist später unter dem Namen Campherylphenylhydrazin beschrieben. Beim Paratolyhy-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 64, 1519.

drazin verläuft die Wirkung des Camphersäureanhydrids insofern etwas anders, als man zunächst nur wenig von dem Hydrazid  $C_{17}H_{22}N_2O_2$ , sondern als Hauptproduct eine Verbindung  $C_{17}H_{24}N_2O_3$  erhält. Letztere betrachte ich als das Analogon der Phenylhydrazinphthalsäure und gebe ihr deshalb die Formel  $C_8H_{14} \begin{matrix} < CO \cdot N_2 H_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH_3 \\ < COOH \end{matrix}$ . Bei höherer Temperatur verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in  $C_{17}H_{22}N_2O_2$  über.

#### Campherylphenylhydrazin.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Camphersäureanhydrid werden mehrere Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Das Product ist eine gelbbraune amorphe Masse, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung bald erstarrt. Verreibt man jetzt dieselbe mit wenig Alkohol, so wird sie völlig krystallinisch und durch Waschen mit Aether lässt sich der beigemengte gelbe Farbstoff leicht entfernen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dann farblose diamantglänzende flächenreiche Krystalle von der Formel  $C_{16}H_{20}N_2O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	70.25	70.58 pCt.
H	7.62	7.35 >
N	10.57	10.29 >

Die Verbindung schmilzt bei  $118^{\circ}$  (uncorr.) (Haller fand  $119^{\circ}$ ). Sie ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin erheblich schwerer löslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie und löst sich in geringer Menge. Mit Schwefelsäure und Eisenchlorid zeigt sie die bekannte Hydrazidreaction nicht. In kalten Alkalien ist sie ebenfalls unlöslich; beim Kochen wird sie aber ziemlich rasch aufgelöst und verwandelt sich durch Aufnahme von Wasser in eine Säure. Dieselbe fällt beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure als farblose amorphe Masse. Löst man sie in wenig warmem Chloroform, so scheiden sich beim längeren Stehen der Lösung schöne farblose Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt an der Luft sehr rasch zu einem Pulver zerfallen. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet hat die Substanz die Zusammensetzung  $C_{16}H_{24}N_2O_4$  und entsteht also aus dem Campherylphenylhydrazin durch die Aufnahme von 2 Mol. Wasser

	Gefunden	Berechnet
C	62.38	62.33 pCt.
H	7.82	7.79 >
N	8.63	9.09 >

Die Säure ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmilzt bei  $91-92^{\circ}$ . Ihre alkalische Lösung reducirt in gelinder Wärme die

Fehling'sche Lösung sehr stark. Beim mehrstündigen Kochen mit Alkali wird sie unter Rückbildung von Camphersäure zersetzt und beim längeren Erhitzen auf  $108^{\circ}$  regenerirt sie das Campherylphenylhydrazin.

#### Derivate des Campherylphenylhydrazins.

Aehnlich dem Phtalylphenylhydrazin wird die Campherylverbindung durch Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung und durch salpetrige Säure je nach den Bedingungen in ein Mononitro- oder Dinitroderivat übergeführt.

#### Mononitroverbindung $C_{16}H_{19}N_3O_4$ .

Suspendirt man das fein gepulverte Campherylphenylhydrazin in der 10fachen Menge 50 procentiger Essigsäure und leitet bei  $0^{\circ}$  gasförmige salpetrige Säure ein, bis die Lösung grün bleibt, so ist die Nitrirung nach etwa 2 Stunden beendet. Das krystallinische Product wird filtrirt und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet
C	60.14	60.56 pCt.
H	6.39	5.99 »
N	13.57	13.25 »

Die Substanz bildet hellgelbe Nadeln, welche bei  $157^{\circ}$  schmelzen. Dieselbe ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter aber in Aether.

#### Dinitroverbindung $C_{16}H_{18}N_4O_6$ .

Dieselbe entsteht, wenn man in eine Lösung des Campherylphenylhydrazins in heissem Eisessig, überschüssige salpetrige Säure einleitet. Beim Erkalten fällt die Verbindung ebenfalls in gelben Nadeln aus, welche beim raschen Erhitzen gegen  $192^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C	53.02	53.03 pCt.
H	5.86	5.24 »
N	15.31	15.46 »

#### Acetylverbindung $C_{16}H_{19}N_2O_2(C_2H_3O)$ .

Dieselbe entsteht beim mehrstündigen Kochen des Campherylphenylhydrazins mit der  $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Essigsäureanhydrid. Wird später die Lösung wiederholt mit Alkohol verdampft, bis das Anhydrid verjagt ist und schliesslich der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, so scheidet sich beim längeren Stehen die Acetylverbindung in ziemlich derben prismatischen Krystallen aus. Die Substanz schmilzt bei  $107^{\circ}$  und hat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_2O_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	68.27	68.79 pCt.
H	7.10	7.00 »
N	8.82	8.92 »

Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie und löst sich in kleiner Menge auf.

Paratolyldiazinocamphersäure  $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{COOH}$ . Erwärmt man *p*-Tolyldiazin und Camphersäureanhydrid in molecularem Verhältniss auf  $130^\circ$ , so findet alsbald eine Reaction statt und die Masse erstarrt nach etwa 15 Minuten krystallinisch. Dieselbe wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet prismatische Tafeln, welche gegen  $193^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.39	67.1 pCt.
H	8.36	7.89 »
N	9.33	9.21 »

Die Säure löst sich in heissem Wasser und Petroläther sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Alkohol und warmem Chloroform sehr leicht, sie zeigt die Hydrazidreaction. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  verliert sie Wasser und verwandelt sich in das Campheryltolyldiazin. Letzteres entsteht auch als Nebenproduct bei der Darstellung der vorigen Verbindung und findet sich in der alkoholischen Mutterlauge.

Campherylparatolyldiazin. Dasselbe wird am bequemsten durch dreistündiges Erhitzen von Camphersäure und *p*-Tolyldiazin in molecularem Verhältniss auf  $150^\circ$  dargestellt und ebenso gereinigt, wie die Phenylverbindung. Es ist dem letzteren sehr ähnlich, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei  $146^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet
C	71.10	71.33 pCt.
H	7.94	7.69 »
N	9.84	9.79 »

---