

Als charakteristische Eigenschaften unseres Meteoriten ist das Vorhandensein von sauren Silikaten (Trisilikaten) und der hervorragende Gehalt von nickelreichem Nickeleisen, von Schwefeleisen und von Chromeisenstein zu bemerken.

Odessa, Universität.

48. O. Manasse: Ueber die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid und über die Campherdioxime.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Das letzte Heft der Berichte enthält eine kurze Abhandlung von Herrn Angelo Angeli, welcher die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid durch concentrirte Schwefelsäure beschreibt. Obwohl ich die gleiche Reaction schon vor mehr als Jahresfrist beobachtet habe, nahm ich doch von einer Publication derselben aus verschiedenen Gründen Abstand. In den Annalen wird demnächst eine ausführlichere Arbeit von Herrn Prof. Claisen und mir über den Nitrosocampher erscheinen, deren Einsendung sich leider durch des Ersteren Uebersiedelung nach Aachen längere Zeit verzögerte und erst im December vorigen Jahres erfolgen konnte. Im Anschluss an diese Arbeit sollten einige neuere Versuche über den Nitrosocampher nebst der in Frage stehenden Reaction zusammenfassend beschrieben werden.

Zu diesem Aufschub glaubte ich mich um so eher berechtigt, als wir uns seinerzeit die weitere Untersuchung des Nitrosocamphers ausdrücklich vorbehalten haben¹⁾. Wenn nun auch seitdem bald vier Jahre verstrichen sind, so hätte Herr Angeli sich doch in Anbetracht, dass der Nitrosocampher ein von Claisen und mir entdeckter Körper ist, mit uns über seine Absichten verständigen können, anstatt ohne Erwähnung unserer Arbeit sich das Studium dieser Verbindung zu reserviren.

Die Publication des Herrn Angeli nöthigt mich daher, meine theilweise noch lückenhaften Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, um die Richtung anzudeuten, nach der ich die Untersuchung des Nitrosocamphers zu verfolgen gedenke.

Was die Umlagerung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid betrifft, so kann ich die Beobachtungen von Angeli nur bestätigen.

¹⁾ Diese Berichte 22, 532. Die Stelle lautet wörtlich: »Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Nitrosocamphers hoffen wir bald berichten zu können«.

In besonders charakteristischer Weise geht die Umwandlung vor sich, wenn man die Nitrosoverbindung mit etwas concentrirter Schwefelsäure überschichtet. Nach wenigen Sekunden erfolgt eine explosionsartige Reaction, so dass bei Anwendung grösserer Substanzmengen die Masse bisweilen aus dem Gefäss geschleudert wird. Giesst man nun das geschwärzte Reactionsproduct in wenig Wasser, so scheidet sich das Imid pulverförmig ab und ist durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein und weiss zu erhalten. Aus der schwefelsauren Lösung kann man den Rest durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewinnen.

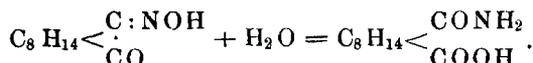
Aus 2 g Nitrosocampher erhielt ich so 1.3 g reines Imid vom Schmelzpunkt 240°.

Ber. für C₁₀H₁₅O₂N Proc.: N 7.73; gef. Proc.: N 7.95.

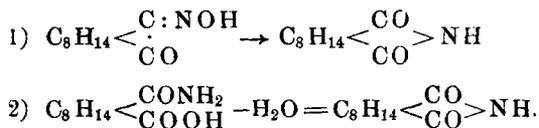
Die Umlagerung vollzieht sich auch unter dem Einfluss der Beckmann'schen Mischung.

Eine Lösung von 2 g Nitrosocampher in 20 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wurde mit trockener Salzsäure gesättigt und drei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das gelbbraune Gemisch schied alsdann nach dem Neutralisiren mit Soda nebst etwas Harz das Camphersäureimid in feinen weissen Kryställchen ab, die bei 240° schmolzen.

In untergeordneter Menge bildet sich die Verbindung sogar schon beim Erwärmen des Nitrosocampfers mit concentrirter Salzsäure; der Hauptantheil des Letzteren nimmt jedoch unter dem Einfluss der Säure 1 Mol. Wasser auf und geht in Campheraminsäure über¹⁾:



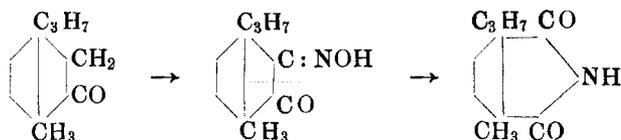
Dabei ist einstweilen als unentschieden zu betrachten, ob die Bildung des Imids durch Umlagerung oder durch Wasserabspaltung aus der Aminsäure vor sich geht.



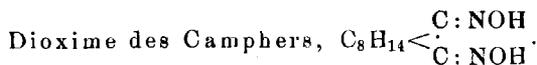
Von entscheidender Wichtigkeit für die Lösung der Campherfrage, die allmählich eine ganze Literatur von bisweilen nur historischem Werth erzeugt hat, scheinen mir die besprochenen Reactionen nicht zu sein. Es erhellt aus ihnen nur, dass der Uebergang vom Campher zur Camphersäure verhältnissmässig leicht und ohne tiefgreifende moleculare Veränderungen vor sich geht.

¹⁾ Die nähere Beschreibung dieser Reaction findet sich in der den Analen eingesandten Arbeit.

Legt man die Brühl'sche Ditetramethylenformel zu Grunde, so erklärt sich die Schliessung des einmal geöffneten stickstoffhaltigen Vierrings in einen Fünfring nicht allzu gezwungen:

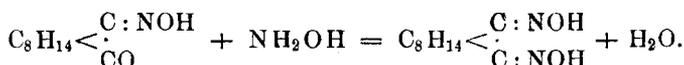


Dennoch dürfte es unstatthaft sein, deshalb die Brühl'sche Formel als den einzig richtigen Ausdruck der Constitution des Camphers zu betrachten. So lange man nicht einmal das dem Campher zu Grunde liegende Ringsystem genau kennt, ist der Entscheid für die eine oder die andere Formel nicht mit Sicherheit zu treffen.



Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrosocampher bietet insofern einiges Interesse, als sie zu Isomerien führt, wie sie in der Camphergruppe bisher noch unbekannt waren. Da meine Versuche über die stereoisomeren Dioxime des Camphers noch nicht abgeschlossen sind, so kann ich einstweilen nur in gedrängter Kürze die bisherigen Ergebnisse zusammenstellen. Auch von theoretischen Erörterungen über die Art und Weise der Isomerie muss abgesehen werden, bis die Untersuchung darüber endgültig abgeschlossen ist.

Bisher ist es mir gelungen, mit einiger Sicherheit drei isomere Campherdioxime nachzuweisen. Zwei derselben entstehen, wenn man essigsäures, das dritte, wenn man freies Hydroxylamin auf Nitrosocampher einwirken lässt. Die Reaction vollzieht sich natürlich nach der Gleichung:



α - und β -Dioxim.

14 g salzsaures Hydroxylamin und 28 g krystallisirtes Natriumacetat werden zusammen in soviel heissem Wasser gelöst, dass beim Hinzufügen einer Lösung von 18 g Nitrosocampher in 30 ccm Alkohol keine Ausscheidung von Chlornatrium erfolgt. Nach fünfständigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet; das ausgeschiedene Gemenge der Dioxime, eine weisse krystallinische Masse, wird abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Geringe Mengen desselben sind noch in der Mutterlauge enthalten und können durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt werden. Am besten trennt man die beiden Isomeren durch Schütteln mit kaltem Alkohol: dabei geht das eine Dioxim (α) in Lösung, das zweite (β) bleibt zurück. Schon

nach einmaligem Behandeln mit Alkohol ist die Trennung eine nahezu vollständige.

α -Dioxim fällt aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser aus. Schmelzpunkt $181-182^{\circ}$ unter Zersetzung. Zur Analyse noch einmal aus wenig Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_2$ Proc.: N 14.28; gef. Proc.: N 14.34.

β -Dioxim. Zur Analyse aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt $220-221^{\circ}$ unter Zersetzung.

Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_2$ Proc.: N 14.28; gef. Proc.: N 14.21, 14.33.

γ -Dioxim.

1 Mol. Nitrosocampher wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 2—3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Die alkalisch gemachte gelbe Lösung erwärmt man alsdann einige Stunden auf etwa 60° und lässt ein paar Tage stehen. Das Dioxim fällt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure anfangs als Oel nieder, das aber bald erstarrt. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einigem Stehen weitere Mengen in schweeeweissen Krystallblättchen ab.

Aus Benzol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei $131-132^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich nicht zersetzt. Erhitzt man höher, so wird sie wieder fest und schmilzt nun unter Zersetzung bei $181-182^{\circ}$, also bei dem Schmelzpunkt des α -Dioxims. Das γ -Dioxim wandelt sich demnach durch Schmelzen in das α -Dioxim um. Von den drei Isomeren scheint überhaupt die γ -Verbindung weitaus am labilsten zu sein.

Zur Analyse wurde das γ -Dioxim aus Benzol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_2$ Proc.: N 14.28, C 61.23, H 8.11; gefunden Proc.: N 14, 14.11, C 61.11, 61.6, H 8.32, 8.42.

Vergleich der drei Dioxime.

In Natronlauge lösen sich alle drei Verbindungen farblos und fallen durch Ansäuern als weisse krystallinische Pulver nieder.

Verhalten gegen Wasser.

α -Dioxim. Sehr wenig löslich.

β -Dioxim. Gar nicht löslich.

γ -Dioxim. In kochendem Wasser leicht löslich.

Verhalten gegen Alkohol.

α -Dioxim. Löst sich leicht.

β -Dioxim. Kalt unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslich.

γ -Dioxim. Schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Die Löslichkeitsverhältnisse anderen Solventien gegenüber wie Aether, Benzol etc. sind ganz ähnliche.

Verhalten gegen Soda.

α -Dioxim. Löst sich beim Kochen leicht.

β -Dioxim. Löst sich nur sehr wenig beim Kochen, denn es fallen beim Ansäuern der filtrirten Lösung nur geringe Mengen Dioxim wieder aus.

γ -Dioxim. Löst sich leicht schon in der Kälte.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Dioxime gegen concentrirte Schwefelsäure.

Während α und β durch 6stündiges Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure auf 65° absolut nicht verändert werden, wandelt sich das γ -Dioxim unter dem Einfluss der Säure in α -Dioxim vom Schmp. $181-182^{\circ}$ um. α - und β -Dioxim werden aus ihrer schwefelsauren Lösung quantitativ wieder zurückgewonnen.

Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Ich habe auch bereits die Reduction der Dioxime in Angriff genommen, um zum Orthodiamin des Camphers, dem Bornylendiamin zu gelangen.

49. C. Liebermann: Ueber das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Januar vom Verfasser.)

Wie Herr stud. L. Meyer kürzlich¹⁾ mitgetheilt hat, war es ihm in einer auf meine Veranlassung unternommenen Versuchsreihe gelungen, das Zimmtsäuredibromid (die Phenyl- α - β -Dibrompropionsäure) mittels des Strychninsalzes in zwei optisch entgegengesetzte Modificationen zu zerlegen. Unmittelbar vorher hatte auch schon E. Erlenmeyer jun.²⁾ die Spaltbarkeit des Zimmtsäuredibromides in die optisch activen Modificationen beiläufig erwähnt, ohne indessen seine Zerlegungsmethode anzugeben. Auch über die Grösse des Rotationsvermögens hatte er sich nur soweit geäußert, dass sie ungefähr so stark wie die der Weinsäure sei. Obwohl die letztere Angabe mit Meyer's Resultaten, der $\alpha_D = -13.1^{\circ}$ und $+14^{\circ}$ in maximo gefunden hatte, leidlich übereinstimmt, machte doch schon Meyer selbst darauf aufmerksam, dass zur sicheren Feststellung des Rotationsvermögens noch weitere Versuche nöthig seien, da wiederholt auch niedrigere Drehungszahlen gefunden waren, und es selbst für die höchstgefundenen Werthe noch nicht sicher feststand, ob sie einer vollständigen Trennung der optisch Isomeren entsprächen, oder ob das Drehungsvermögen nicht vielleicht noch grösser sei.

Da Hr. Meyer die Arbeit nicht fortzusetzen wünschte, habe ich selber sie wieder aufgenommen. Auch meine Versuche mit den von

¹⁾ Diese Berichte 25, 3121.

²⁾ Ann. d. Chem. 271, 160.