

nicht nitrierten Isodiazobenzol, von mir beim Isodiazonaphtalin¹⁾. Dass aber auch die wahren Diazoäther erhalten werden können (wenn man nämlich statt der Natrium- die Silbersalze esterificirt), darauf deuten einige Versuche mit dem Isodiazobenzolsilber, welche durch den Eintritt der Ferien unterbrochen sind und im folgenden Semester fortgesetzt werden sollen. Durch Behandlung mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl verwandelt sich dasselbe in eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt und mit Eisessig-Naphtylamin die nämliche violetterthe, äusserst intensive Färbung erzeugt wie Diazobenzol. Es scheint also hier thatsächlich Diazobenzolmethyläther $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$ vorzuliegen.

Den Herren Dr. Berlé und Meimberg spreche ich für ihre vortreffliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

173. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

(Eingegangen am 19. März).

Die wahre Constitution der Camphersäure scheint noch nicht festgestellt. Um »womöglich« neues Licht für diese Frage zu bekommen, habe ich eine neue Aminosäure aus Campheraminsäure dargestellt. Die Versuche über diesen Körper sind nicht vollendet, aber es scheint zweckmässig, schon jetzt eine kurze Skizze der Arbeit mitzutheilen.

Es wurde zuerst versucht, Camphersäurediamid aus dem Diäthylester zu bereiten, aber dieser wird selbst durch Erhitzen bei 150° mit starkem Ammoniak fast gar nicht angegriffen. Das Natriumsalz des Ortho-methylesters der Camphersäure²⁾ wurde dann durch Phosphoroxchlorid und Ammoniak in den Methylester der Campheraminsäure übergeführt.

Das Amid, $C_8H_{14} \begin{matrix} < CO_2CH_3 \\ < CO NH_2 \end{matrix}$, krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}O_3N$.

Procente: C 61.97, H 8.92, N 6.57.

Gef. » » 61.49, 61.81, » 8.79, 8.96, » 6.79.

1) Diese Berichte 27, 514 resp. 682.

2) Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1081.

Dieses Amid wird mit unterbromigsaurem Natrium in den Methyl ester der Dihydrocampholytische Säure¹⁾ umgewandelt.

Das Chlorid der neuen Base krystallisirt aus Wasser in wasserklaren Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Das Chloroplatinat scheidet sich allmählich in gelben, schwer löslichen Blättchen ab, wenn die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt wird. Durch langsame Verdunstung scheidet es sich in flachen, orangegelben Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{14} \leftarrow \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ NH_2 \end{matrix})_2 H_2 Pt Cl_6$.

Procente: Pt 25.00.

Gef. » » 24.76, 25.14, 24.60.

β -Campheraminsäure.

Eine Campheraminsäure wurde neulich von Claisen und Manasse²⁾ aus Isonitrosocampher dargestellt. Denselben Körper haben auch wahrscheinlich Auwers und Schall³⁾ durch Behandeln von Camphersäureanhydrid mit Ammoniak bekommen. Die Campheraminsäure von Laurent⁴⁾ ist auch vielleicht damit identisch.

Eine von diesen verschiedene Campheraminsäure bekommt man aus Camphersäureimid durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad mit zehnprocentiger Natronlauge. Es entwickelt sich nur eine Spur von Ammoniak⁵⁾, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Campheraminsäure ab. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen Prismen. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in glänzenden Prismen ab, welche an der Luft gar keine Verwitterung zeigen. Die Krystalle schmelzen bei 182—183°. Reine Camphersäure schmilzt unter denselben Umständen bei 187°. Die Säure von Claisen und Manasse schmilzt bei 174—176° und die Krystalle, welche letztere aus Alkohol erhalten haben, werden an der Luft matt und undurchsichtig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$.

Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.04.

Gef. » » 60.18, » 8.57, » 7.34.

Dihydroaminocampholytische Säure.

Nachdem die Umwandlung des Camphersäureimids durch Natronlauge gefunden war, habe ich die Ueberführung in Dihydroaminocam-

¹⁾ Um die Einführung eines neuen willkürlichen Namens in die Literatur zu umgehen, habe ich diesen Körper in seiner Beziehung zu der von Walker (Journ. Chem. Soc. 63, 498) aufgefundenen Campholytische Säure bezeichnet.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 81.

³⁾ Diese Berichte 26, 1522.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 60, 326.

⁵⁾ Siehe auch Winzer, Ibid. 257, 309.

pholytische Säure in der folgenden Weise bewirkt. 3.6 g des Imids (1 Mol.) wurden in 48 ccm zehnpcentiger Natronlauge (6 Mol.) gelöst und die Lösung $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden 3.2 g Brom (1 Mol.) zugegeben und die Lösung wieder auf 10 Minuten erwärmt.

Die Lösung wurde gekühlt und nach Zusatz von wenig Natriumsulfit mit Salzsäure neutralisirt. Nach Verdunstung wurde die richtige Menge Salzsäure hinzugegeben, um mit der Aminosäure ein salzsaures Salz zu bilden. Die Masse wurde dann mit starkem Alkohol extrahirt und die Lösung wieder zu Trockenheit eingedampft. Zehnpcentige Natronlauge wurde dann zugesetzt bis zur schwachen alkalischen Reaction. Die Dihydroaminocampholytische Säure schied sich ab, wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Analyse wird die Säure in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Aceton wieder ausgefällt. Sie bildet entweder körnige Krystalle durch langsame Ausscheidung oder, durch mehr Aceton rasch gefällt, perlmutterglänzende Blättchen. Sie ist in Alkohol, Aether und Aceton fast ganz unlöslich. In Wasser ist sie leicht löslich, aber nur wenig löslicher in heissem als in kaltem Wasser; die Lösung ist neutral. Sie sublimirt ohne zu schmelzen. Das Chlorid ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Das Chloroplatinat ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO_2$.

Procente: C 63.16, H 9.94, N 8.13.

Gef. » » 63.50, » 9.89, » 8.37.

Ich hoffe aus diesem Körper eine Dihydrooxycampholytischesäure zu bekommen. Auch die Campheraminsäure von Claisen und Manasse wird vielleicht eine zweite dihydroaminocampholytische Säure geben. Die Versuche werden in diesen Richtungen fortgesetzt werden.

Die Einzelheiten werden im American Chemical Journal erscheinen.

Rose Polytechnic Institute. Terre Hauld, Indiana, V. St. A.,
1. März 1894.