

Montgolfier $[\alpha]_D = + 139^{\circ}$, Marsch und Cousins $[\alpha]_D = + 132^{\circ}$. Ein zum Vergleich durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung aus Campher dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D = + 143.7^{\circ}$. Das aus Bromcamphocarbonsäure erhaltene Präparat wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}O$ Br.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.46.

Hiernach ist die Identität der beiden Bromcampher bewiesen.

Einwirkung von Anilin. 10 g Bromcampher (aus Campher dargestellt wurde mit 20 g Anilin 1 Stunde gekocht. Nach dem Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure, welche nachher mit Silbernitrat nur eine kaum wahrnehmbare Trübung zeigte, und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte sich der Bromcampher unverändert. Schmelzpunkt 76° . $[\alpha]_D = + 140.6^{\circ}$. 10 procentige Lösung in absolutem Alkohol bei 20° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO$.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.50.

Ein $2\frac{1}{2}$ stündiges Kochen führte nur eine beginnende Verharzung herbei, sonst blieb der Bromcampher unverändert.

Einwirkung von Chinolin. Der Versuch wurde ganz wie der entsprechende mit Anilin ausgeführt. Das Resultat blieb dasselbe, nur war die Harzbildung wegen des weit höheren Siedepunktes deutlicher wahrnehmbar, obwohl nicht bedeutend. Schmelzpunkt des zurückerhaltenen Bromcampfers 76° ; $[\alpha]_D = + 139.7^{\circ}$ (bei 20° in 10 procentiger absolut alkoholischer Lösung).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO$.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.40.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

270. Ossian Aschan: Ueber die Bildung des Campherchinons bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Für die Constitutionsfrage der Bromcamphocarbonsäure und des daraus entstandenen Bromcampfers (siehe die vorige Mittheilung) war es nicht unwichtig, die Bayer'sche Kaliumpermanganatprobe, welche bekanntlich das Vorhandensein einer doppelten Bindung scharf anzeigt, mit der genannten Säure und der Camphocarbonsäure selbst

¹⁾ Ann. d. Chem. [5], 14, 110.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 969.

anzustellen. Beide Säuren erwiesen sich, in Soda aufgelöst, gegen Kaliumpermanganat beständig, was als eine weitere Stütze für ihre gesättigte Natur mitgetheilt werden mag.

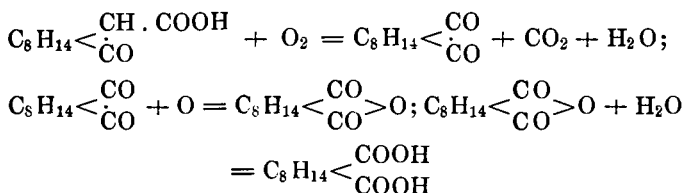
In einer Hinsicht zeigten sich die genannten Verbindungen hierbei verschieden. Während die Bromcamphocarbonsäure die Farbe des Kaliumpermanganats auch nach längerem Stehen nicht zerstörte und die Entfärbung selbst beim Kochen nur allmählich eintrat, wirkt das Agens schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Camphocarbonsäure ein. Eine Lösung der Säure, mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung im Ueberschuss versetzt, entfärbte sich in der Regel nach 2 bis 3 Stunden. Als ich diesen Versuch anstellte, bemerkte ich, dass mit dem Mangandioxyd eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers ausfiel, der später als Campherchinon erkannt wurde. Da der Mechanismus dieser Reaction einiges Licht über den wahrscheinlichen Vorgang bei der Verwandlung des Camphers in Camphersäure zu verbreiten scheint, erlaube ich mir, die Details einiger Versuche, die ich hierüber angestellt habe, mitzutheilen.

Zuerst liess ich auf 10 g Camphocarbonsäure eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von 10.9 g Kaliumpermanganat (entsprechend 2 M. Sauerstoff) einwirken und zwar bei ca. 60—70°, weil die in der Kälte entstehende Ausbeute anscheinend geringer war. Die Entfärbung trat etwa nach einer halben Stunde ein. Beim Absaugen der warmen Flüssigkeit an der Pumpe krystallisirte ein Theil des Chinons aus dem gelb gefärbten Filtrate aus, während ein anderer Theil bei dem Braunstein auf dem Filtrum blieb und durch Auskochen mit Alkohol aufgenommen werden konnte. Aus dem Filtrate wurde der aufgelöste Theil mit Aether entfernt. Somit erhielt ich etwa 25 pCt. von der angewandten Menge Camphocarbonsäure an rohem Chinon. Das Filtrat enthält noch eine ziemliche Menge unveränderter Camphocarbonsäure; auch dieser Theil kann durch erneute Einwirkung theilweise in das Chinon, das nur noch in unbedeutender Menge entsteht, verwandelt werden. Schliesslich erhält man eine Lösung, welche nur Camphersäure, und zudem eine nicht unbedeutliche Menge derselben enthält. Ihre Identität wurde durch den Schmelzpunkt (186°) und durch Ueberführen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Schmp. 218—219°) festgestellt.

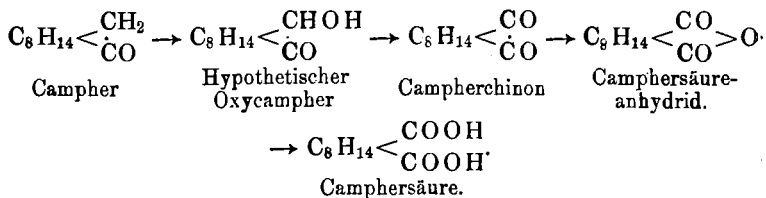
Wie hieraus ersichtlich, geht der grösste Theil der Camphocarbonsäure in Camphersäure über, wie auch zu erwarten, da diese nach Kachler und Spitzer¹⁾ bei der Oxydation desselben Materials mit Salpetersäure entsteht. Bei der Anwendung von Kaliumpermanganat in der geschilderten Weise kann man aber ihre Entstehung stufenweise verfolgen, nämlich durch das Campherebinon und das Camphersäureanhydrid, welches auch isolirt wurde.

1) Monatshefte für Chemie 2, 239.

Beim Umkrystallisiren des rohen Campherchinons aus Alkohol fand ich, dass demselben ein anderer Körper beigemischt ist, welcher schwerer löslich ist und höher schmilzt, als das Chinon; derselbe tritt zuerst in gelben Krystallen auf, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird er aber fast farblos, zeigt die charakteristische Krystallform des Camphersäureanhydrids, den Schmp. 219—220° und wird von Alkalien leicht in Camphersäure (Schmp. 186°) übergeführt. Wenn das obige Mengenverhältniss für Camphocarbonsäure und Kaliumpermanganat angewandt wird, entsteht das Anhydrid nur in kleiner Menge. Mit mehr Kaliumpermanganat tritt es indess als hauptsächlich Product auf, wie andere Versuche ergaben, während das Chinon unterliegt. Hieraus ist zu schliessen, dass das Camphersäureanhydrid aus dem zuerst gebildeten Chinon entsteht. Jenes geht weiter unter der Einwirkung der alkalischen Lösung in Camphersäure über. Die hierbei verlaufenden Prozesse können demnach in folgender Weise veranschaulicht werden:



Die successive Entstehung des Campherchinons und des Camphersäureanhydrids bei der Oxydation der Camphocarbonsäure, welche den Campherring in seiner ursprünglichen Lagerung enthält, lässt sich als Argument anführen gegen die Campherformeln, z. B. die von Collie¹⁾, in denen der Uebergang des Camphers in Camphersäure unter Umlagerung des ganzen Ringsystems angenommen wird. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass das Campherchinon auch bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure intermediär auftritt, obwohl es niemals wegen seiner grossen Oxydirbarkeit isolirt werden konnte. Da jede Sprengung einer Kohlenstoffkette mit der Anlagerung resp. Bildung von Hydroxylgruppen verbunden ist, lässt sich die Umsetzung ungezwungen in folgende Phasen zerlegen:



¹⁾ Diese Berichte 25, 1114.

Das erhaltene Campherchinon krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen oder platten Nadeln, die den Schmp. 199^o zeigen. Der Körper ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, riecht chinonartig und geht sehr leicht mit Wasserdämpfen über. Er besitzt demnach alle Eigenschaften, welche seine Entdecker Claisen und Manasse¹⁾ angegeben haben. Auch die von ihnen erwähnte leichte Oxydirbarkeit zu Camphersäure beim Kochen mit Alkalien habe ich constatirt; sie tritt sogar bei längerem Stehen mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₄O₂.

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.00, » 8.32.

Zur Darstellung des Campherchinons eignet sich die Reaction nicht wegen der spärlichen Ausbeute.

Im Interesse der Historik des Camphochinons sei schliesslich noch erwähnt, dass Oddo²⁾ diesen Körper bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Camphocarbonsäure, wobei er aus dem intermediär gebildeten Isonitrosocampher entsteht, erhalten hat.

271. W. A. Noyes und H. H. Ballard: Ueber die Nitrite einiger Amine.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Es scheint durch die Untersuchung der Nitrite einiger Amine der allgemeinen Form R₂CHNH₂ festgestellt zu sein, dass solche Nitrite in kaltem Wasser unzersetzt bleiben, durch Kochen der Lösung aber in die entsprechenden Alkohole oder in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen³⁾.

Die Nitrite der »alicyclischen« Amine sind auch viel zersetzlicher in kochendem Wasser, als man früher geglaubt hat. Das Nitrit des Hexamethyldiamins⁴⁾ (1, 4-Diaminocyclohexan) zersetzt sich durch längeres Kochen seiner Lösung unter Bildung von Δ^3 -Tetrahydroanilin, 1, 4-Aminohydroxycyclohexan und Dihydrobenzol. Das Dihydrobenzol wurde durch den Geruch und durch die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol erkannt.

Das Chloroplatinat des Δ^3 -Tetrahydroanilins scheidet sich aus der Lösung in heissem 90procentigem Alkohol in blassgelben Blättchen

¹⁾ Diese Berichte 22, 530; Ann. d. chem. 274, 71.

²⁾ Diese Berichte 26, Ref. 323.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 14, 225, und 15, 539.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2168.