

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.

ab. Diese sind in heissem absolutem Alkohol beinahe unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 210° .

Analyse: Ber. für $(C_6H_9NH_2)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 32.28.

Gef. » » 32.12, 32.23.

Das Chloroplatinat des 1, 4-Aminohydroxycyclohexans scheidet sich aus der Lösung in Alkohol in flach citrongelben Täfelchen ab. Es wird von dem Chloroplatinat des Tetrahydroanilins durch KrySTALLISATION aus Alkohol getrennt. Durch kurze Erhitzung bei 135° scheint es in das Chloroplatinat des Tetrahydroanilins überzugehen.

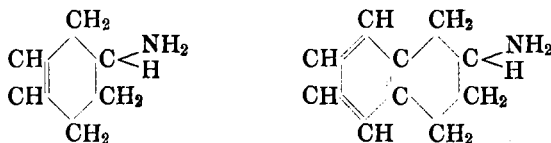
Analyse: Ber. für $(C_6H_{10}(OH)NH_2)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 30.47.

Gef. » » 31.04, 30.73, 30.71.

In kochendem Wasser zersetzt sich das Nitrit des Δ^3 -Tetrahydroanilins, aber viel langsamer, wie das Nitrit des Hexamethylendiamins. In 25 Minuten wurden nur 16 pCt. des Nitrits zersetzt.

Wenn man die Formel von Kekulé für Benzol braucht, so haben Δ^3 -Tetrahydroanilin und β -Tetrahydronaphthylamin (\rightarrow alicyclisch \leftarrow) ähnliche Structur.



Bamberger und Lodter¹⁾ glaubten, dass das Nitrit des β -Tetrahydronaphthylamins sich gar nicht in kochendem Wasser zersetze. Es sagen Bamberger und Müller²⁾ auch, dass äquimoleculare Mengen des Chlorids der Base und Natriumnitrit sich nicht zersetzen. Sie sprechen aber doch von einer geringen Harzbildung.

Wir haben die Sache wieder geprüft und finden ein etwas anderes Verhalten. Wir haben das β -Tetrahydronaphthylamin ganz wie Bamberger und Lodter bereitet. Den Schmelzpunkt des Chlorids finden wir bei $242-243^{\circ}$, etwas höher wie Bamberger und Lodter. Das Nitrit haben wir durch Fällung einer concentrirten Lösung des Chlorids mit Natriumnitrit hergestellt. Von seiner Reinheit haben wir uns durch eine colorimetrische Bestimmung der Salpetrigsäure in dem Salz überzeugt. Der Körper schmilzt bei 137° . Bamberger und Lodter geben einen Schmelzpunkt von etwa 160° an. Sie haben aber ihr Salz durch Fällung einer ätherischen Lösung der Base mit Salpetrigsäure bekommen. Wir finden, dass eine Mischung von

¹⁾ Diese Berichte 21, 854.

²⁾ Diese Berichte 21, 1116.

3 Theilen des Nitrats der Base mit einem Theil des Nitrits bei etwa 160° schmilzt und glauben daher, sie haben nicht das reine Nitrit, sondern eine Mischung des Nitrits und Nitrats gehabt. Die Analyse des Salzes, welche Bamberger und Lodter gaben, passt besser für Nitrat, welches 13.33 pCt. Stickstoff enthält, als für Nitrit, besonders wenn man es mit den anderen Bestimmungen von Stickstoff, welche in denselben Mittheilungen gegeben werden, vergleicht.

Das reine Nitrat schmilzt bei 215°.

Wenn man eine concentrirte Lösung des Nitrits auf 100° erhitzt, so wird es allmählich zersetzt und während drei Stunden wird etwa die Hälfte des gesammten Stickstoffs des Salzes abgegeben. Eine concentrirte neutrale Lösung des Chlorids und Natriumnitrit zersetzen sich auf dieselbe Weise. Wenn man eine Spur von Natronlauge zusetzt, wird die Zersetzung zwar gehemmt, aber nicht aufgehoben. Schon dann wird während $7\frac{1}{2}$ Stunden $\frac{2}{5}$ des gesammten Stickstoffs entwickelt.

Das Verhalten des Nitrits des β -Tetrahydronaphtylamins beim Erhitzen ist daher dem Verhalten des Nitrits des β^3 -Tetrahydroanilins ganz gleich. Wir glauben nicht, dass man auf diese Weise werthvolle Schlüsse mit Bezug auf die wahre Formel des Benzols bekommen kann, aber gewiss ist es, dass diese Verhältnisse nicht zu Gunsten der »centrischen« Formel dieser Körper sprechen.

Wir haben auch das Chlorid des 2. 5. Diaminohexans¹⁾ bereitet und mit einer Lösung von Natriumnitrit erhitzt. Eine ziemlich rasche Zersetzung findet statt. Es scheint daher, dass die Nitrite der aliphatischen Amine zersetzlicher wie die Nitrite der alicyclischen Amine sind.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journ. erscheinen.

Rose Polytechnic Institute, Terre Haute, Indiana, U. St. A.,
19. Mai 1894.

¹⁾ Diese Berichte 22, 168; 2100.