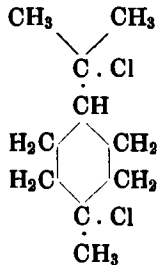


Bei Addition von 2 Mol. Salzsäure bezw. anderen Halogenwasserstoffen an Limonen entstehen, wie das Formelbild:



ersehen lässt, völlig symmetrische Gebilde; die neue Limonenformel macht es mithin verständlich, dass in den zuletzt erwähnten Fällen immer optisch inactive Dipentenderivate aus dem optisch activen Limonen erhalten werden.

Die Versuche zur Charakterisirung der optisch activen Terpeneole werden fortgesetzt.

Greifswald, im August 1895.

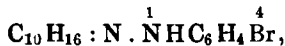
498. Ferd. Tiemann: Ueber das Bromphenylhydrazon und Semicarbazon des *d*-Camphers.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten beiden Derivate des *d*-Camphers habe ich neuerdings veranlasst, weil sie charakteristisch und noch nicht in der chemischen Literatur verzeichnet sind.

d-Campher-*p*-bromphenylhydrazon,



entsteht, wenn man die Auflösung äquimolekularer Mengen von Campher und *p*-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Man verdünnt mit Wasser, extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung, um sie von Essigsäure zu befreien, und behandelt das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel mit wenig Wasser und Wasserdampf. Dabei geht das unangegriffene Bromphenylhydrazin in Lösung, während der nicht umgewandelte Campher überdestillirt. Das *p*-Bromphenylhydrazon des *d*-Camphers erstarrt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den übrigen gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln. Die Lösungen färben sich bei längerer Berührung mit der

Luft dunkel. Die Verbindung bildet schwach-gelb gefärbte, bei 101° schmelzende Blättchen, welche sich an der Luft nach einiger Zeit zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N_2Br$.

Procente: C 59.81, H 6.54, N 8.72, Br 24.92.

Gef. » » 60.54, 59.78, » 7.92, 7.00, » 8.84, » 25.35.

Die Essigsäurelösung darf man nicht erwärmen, da sonst das bei 167° schmelzende Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin gleichzeitig entsteht¹⁾.

d-Camphersemicarbazon, $C_{10}H_{16} : N.NH.CO.NH_2$,

wird erhalten, indem man 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löst und damit die Auflösung von 15 g *d*-Campher in 20 ccm Eisessig vermischt. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Semicarbazon in weissen Nadeln aus; der Rest wird durch Wasser gefällt. Die Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol leicht reinigen. Sie schmilzt bei 236—238°, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Aceton und wird von heissem Alkohol oder Benzol leichter aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.16, H 9.09, N 20.09.

Gef. » » 63.44, 63.16, 63.18, » 8.84, 10.08, 9.36, » 20.33.

Ich bin Hrn. Felix Joseph, welcher die vorstehenden Versuche ausgeführt hat, dafür zu Dank verpflichtet.

439. A. Michaelis und G. Erdmann: Ueber die Thionylamine der Amidoazoverbindungen und der Naphtylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Michaelis und Schumacher²⁾ haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidoazobenzol in glatter Reaction das entsprechende Thionylamin, $C_6H_5N : N.C_6H_4N : SO$, entsteht. Weitere damals von Hrn. Dr. Schumacher ausgeführte Versuche mit dem von Bamberger und Schieffelin³⁾ durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α -Naphtylamin erhaltenen und als Benzolazo- α -Naphtylamin bezeichneten Farbstoff ergaben jedoch, dass mit diesem keine Thionylverbindung zu erhalten ist. Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir zunächst untersucht, ob andere

¹⁾ Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 28, 1756.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 250.

³⁾ Diese Berichte 22, 1381.