

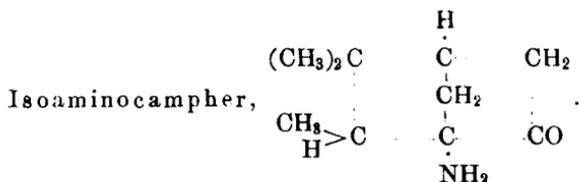
## 59. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

(3. Mittheilung.)

[Aus dem Berl. I. chem. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. Februar.)

Die Oxime cyclischer Ketone werden durch Mineralsäuren in der Regel verändert. So geht z. B. Tanacetoxim,  $C_{10}H_{17}NO$ , wenn es mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird, unter Wasserabspaltung in ein Cymidin, das sogenannte Carvacrylamin,  $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7)$ , über<sup>1)</sup>, und Carvoxim,  $C_{10}H_{15}NO$ , wird durch Schwefelsäure in Amidothymol<sup>2)</sup>,  $C_{10}H_{15}NO$  ( $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C_3H_7 \cdot OH$ ), umgewandelt. Zu den durch wasserentziehende Mittel leicht veränderlichen Oximen cyclischer Ketone gehört auch das Campheroxim.



Wenn man Campheroxim (10 Theile) mit 100 Theilen Wasser übergiesst und zu dem Gemisch 100 Theile concentrirter Schwefelsäure zunächst langsam, bis alles Oxim sich gelöst hat, später in grösseren Portionen fügt, um eine starke Temperatursteigerung zu bewirken, so erhält man eine hellgelbe klare Lösung. Verdünnt man diese mit der dreifachen Menge Wasser, so lässt sich nach dem Erkalten durch Aetherextraction unschwer das unveränderte Campheroxim, sowie das bei der Reaction gebildete Campholennitril abtrennen. Fügt man darauf Natronlauge hinzu, so wird eine Base abgeschieden, welche man durch Ausäthern isoliren kann. Diese Base ist Isoaminocampher. Noch bequemer lässt sich derselbe gewinnen, wenn man zur Zersetzung des Campheroxims concentrirte Jodwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1.96 anwendet. Das Campheroxim wird mit der doppelten Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vorsichtig erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit behufs Mässigung der zuweilen stürmisch eintretenden Reaction die Flamme entfernt. Die Umsetzung ist zu Ende gekommen, wenn eine sichtbare Einwirkung nicht mehr stattfindet. Das Reactionsgemisch verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser. Die Flüssigkeit wird darauf mit Aether ausgeschüttelt, um das unzersetzte Campheroxim und das gebildete  $\beta$ -Campholennitril zu entfernen, sodann

1) F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3352.

2) O. Wallach, Ann. d. Chem. 279, 369.

alkalisch gemacht und wiederum mit Aether extrahirt. Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Base geht unter 10 mm Druck bei 120°, unter 25 mm Druck bei 133—135° über. Kleine Mengen von  $\beta$ -Campholenamid, welche der rohen Base beigemischt sind, bleiben unter diesen Umständen in dem Destillationsgefäss zurück, da das Amid bei 10 mm Druck erst um 165° siedet.

Der so gewonnene Isoaminocampher stellt ein farbloses, dickflüssiges Oel dar von fischartigem Basengeruch, welches in reinem Zustande bei niederer Temperatur zu grossen, wohl ausgebildeten, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Die Eigenschaften des Isoaminocamphers sind denen des bekannten, zuletzt von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> näher untersuchten, durch Reduction von Isonitrosocampher erhaltenen Aminocamphers sehr ähnlich. Beide Basen bläuen rothes Lackmuspapier, ziehen aus der Luft Kohlensäure an, sind leicht löslich in Salzsäure und werden durch Alkalien aus dieser Lösung wieder gefällt. Isoaminocampher unterscheidet sich aber von dem bekannten Aminocampher schon durch sein Aussehen. Der erstere ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit zu ausgeprägten Krystallen erstarrt; der Aminocampher ist dagegen eine feste, paraffinartige Masse, die nach dem Uebersieden und Erstarren zwischen 110—115° wieder schmilzt. Ferner wirkt Isoaminocampher nicht auf Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, wie der Aminocampher, reducirend ein. Bei der Behandlung mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge tritt dagegen bei beiden Basen Carbylamingeruch auf. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin und Essigäther werden beide Basen leicht aufgenommen.

Der Siedepunkt des Isoaminocamphers liegt etwas höher als der des Aminocamphers (243—245°), nämlich unter 760 mm Druck bei ca. 254°; der Isoaminocampher wird dabei aber grossentheils umgelagert, indem er in eine isomere Verbindung, das später beschriebene, sich völlig neutral verhaltende Dihydrocampholenimid übergeht.

Bei längerem Aufbewahren spaltet sich aus Isoaminocampher, wie aus Aminocampher, Ammoniak in geringen Mengen ab, das sich durch den Geruchssinn wahrnehmen lässt. Unter der Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid entstehen Benzoyl- und Acetyl-Derivate des Isoaminocamphers. Mit Benzaldehyd reagirt der Isoaminocampher unter Wasserabspaltung und anscheinend unter Bildung eines Benzylidenderivates,  $C_{10}H_{13}ON = CH \cdot C_6H_5$ , vom Schmp. 98°. Das Benzoylderivat schmilzt bei 128°. Ich habe diese Verbindungen noch nicht näher untersucht, weil bei der leichten Umlagerungsfähigkeit des Isoaminocamphers ihre Bildungsbedingungen sichere Gewähr dafür nicht bieten, dass sie noch directe Derivate dieser Base sind. Das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 88.

Verhalten des Isoaminocampfers gegen alkoholische Kalilauge und Chloroform charakterisirt diese Verbindung als primäre Base.

Analyse des Isoaminocampfers. Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Proc.: C 71.85, H 10.18, N 8.83.  
Gef. » » 71.14, 71.95, 71.42, 71.83, » 10.04, 10.42, 10.43, 10.81, » 8.57.

Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.99855$

$n_D = 40^{\circ} 4' = 1.48128$

Molekularrefraction: Ber.  $C_{10}H_{17}NO = 47.66$ .

Gef. = 47.62.

Isoaminocampfer ist im Gegensatz zu dem die Ebene des polarisirten Lichtstrahles als Chlorhydrat rechtsdrehenden Aminocampfer im freien Zustande und in Salzlösungen optisch völlig inactiv. Bei der von Hrn. Professor von Mering in Halle vorgenommenen physiologischen Untersuchung des Isoaminocampfers hat sich herausgestellt, dass demselben nur schwach toxische Wirkungen zukommen.

Ein Oxalat der Base fällt krystallinisch aus, wenn man zu einer ätherischen Lösung derselben eine ätherische Lösung von Oxalsäure fügt. Das so entstehende Oxalat schmilzt bei  $145^{\circ}$ . Das Chlorhydrat des Isoaminocampfers wird erhalten, wenn man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung der Base leitet. Es ist aus Alkohol und Aether umzukrystallisiren und schmilzt bei  $89^{\circ}$ .

Analyse Ber. für  $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$ .

Procente: C 58.97, H 8.85, N 6.88, Cl 17.44.

Gef. » » 58.97, » 9.21, » 6.91, » 17.34, 17.16.

Das Platindoppelsalz des Isoaminocampferchlorhydrats fällt in hellgelben Krystallen auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 32.29, H 4.84, Pt 26.17.

Gef. » » 33.03, » 5.08, » 26.39, 26.23, 26.37.

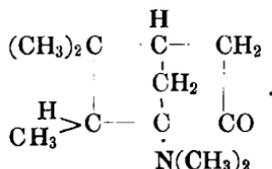
Das Golddoppelsalz scheidet sich in rothgelben Krystallblättchen auf Zusatz von Goldchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus. Es ist, wie die meisten Golddoppelsalze der Campherreihe, durch Löslichkeit in Aether ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: C 23.70, H 3.55, Au 38.81,

Gef. » » 24.08, » 3.69, » 38.67, 38.69.

Dimethylisoaminocampfer,



Das Jodhydrat des Dimethylisoaminocampfers bildet sich, wenn man Jodmethyl auf freien Isoaminocampfer reagiren lässt. Die Ein-

wirkung erfolgt ziemlich stürmisch, weshalb man diese Umwandlung zweckmässig in einer Aetherlösung vornimmt, aus der sich das entstandene Salz in fast farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Es lässt sich aus Alkohol auf Zusatz von Aether umkrystallisiren und bildet gelblich gefärbte Krystalle, welche sich bei längerer Berührung mit der Luft zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}ON \cdot (CH_3)_2 \cdot HJ$ .

Procente: C 44.58, H 6.81, J 39.32.

Gef. » » 44.14, » 7.15, » 39.01.

Aus der wässrigen Lösung des Dimethylisoaminocampherjodhydrats wird die dimethylirte Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein Oel dar, welches im Geruch Aehnlichkeit mit dem Isoaminocampher hat, aber noch intensiver riecht, sich bedeutend leichter als der Isoaminocampher zersetzt und bei niederer Temperatur zu Nadeln erstarrt.

Die Base siedet unter Atmosphärendruck bei 268—274°, erleidet dabei aber theilweise Zersetzung.

Wenn man die aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats in Freiheit gesetzte Base in Aether aufnimmt, die ätherische Lösung durch Kaliumhydroxyd trocknet und in die Lösung darauf gasförmige Salzsäure leitet, so scheidet sich das bei 140° schmelzende Chlorhydrat des Dimethylisoaminocamphers in Krystallen aus. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid krystallisirt nach längerem Stehen das Platindoppelsalz in schönen gelben Nadeln.

Platinbestimmung: Ber. für  $(C_{12}H_{21}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 24.34.

Gef. » » 24.44.

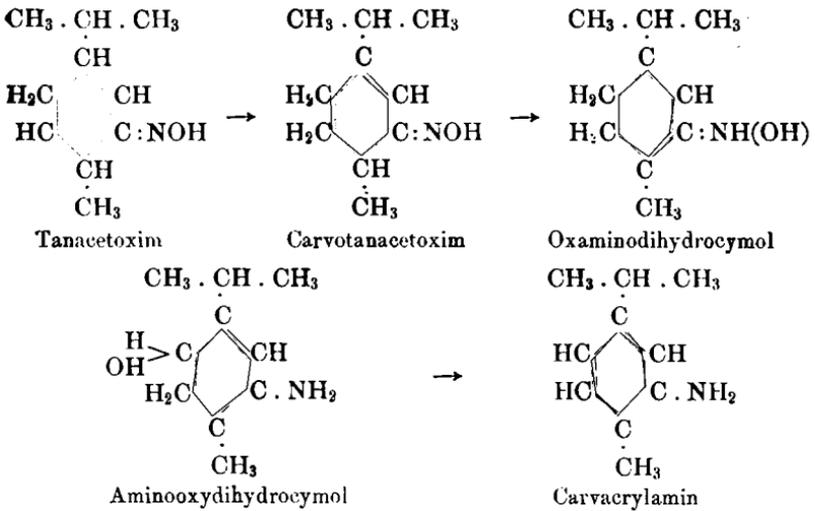
#### Constitution des Isoaminocamphers.

Die Bildung von Carvacrylamin aus Tanacetoxim lässt sich unter Zugrundelegung der zuletzt von F. W. Semmler<sup>1)</sup> für Tanacetone aufgestellten Formel in ungezwungener Weise deuten, wenn man annimmt, dass Tanacetoxim zunächst in das ungesättigte Carvotanacetoxim verwandelt wird, und dieses das Oxaminoderivat eines dihydrirten Cymols liefert.

Es ist bekannt, dass Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Säuren in *p*-Amidophenol übergeht. Das Oxaminoderivat eines dihydrirten Cymols sollte unter gleichen Bedingungen in das Aminoderivat eines Oxydihydrocymols übergeführt werden, und das letztere unter Wassererspaltung Carvacrylamin geben.

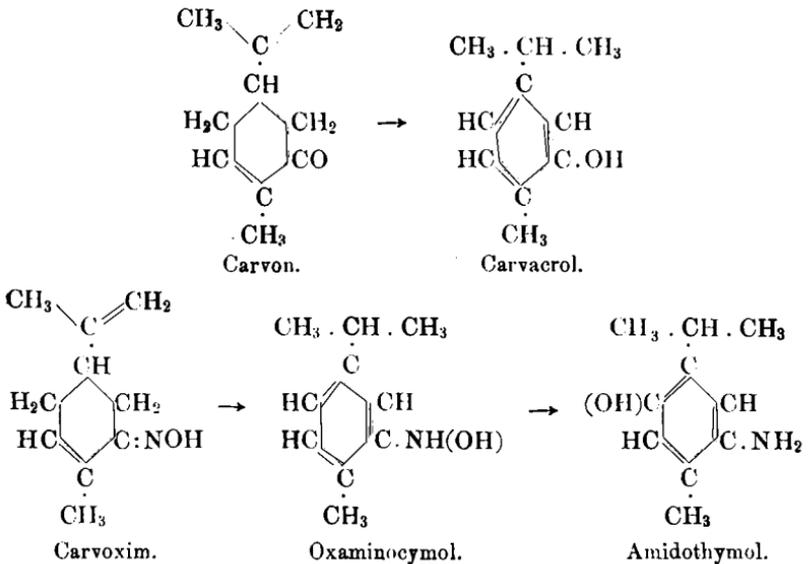
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3352.

Die nachstehenden Formeln erläutern die einzelnen Phasen der erörterten Umwandlungen:

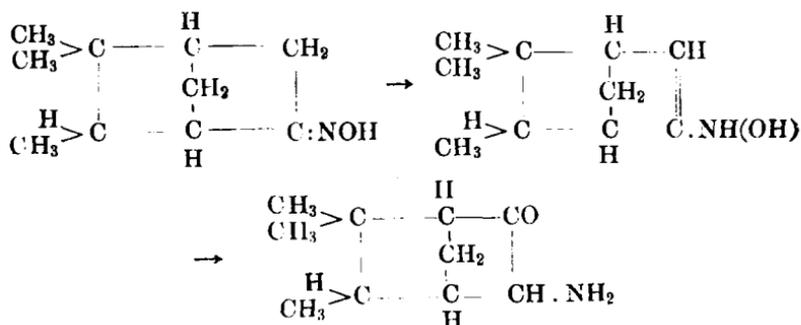


Die von Wallach beobachtete Bildung von *p*-Amidothymol aus Carvoxim ist zweifellos ein analoger Process. In diesem Falle entsteht, ebenso wie aus Carvon, Carvacrol, aus Carvoxim in der ersten Phase, wie dies Wallach bereits dargelegt hat, ein Oxaminderivat des *p*-Cymols, welches ebenso, wie Phenylhydroxylamin in *p*-Amidophenol, in Amidothymol umgewandelt wird.

Diese Uebergänge versinnbildlichen die nachstehenden Formeln:

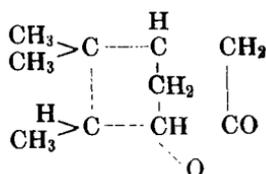


Ich habe einige Zeit geglaubt, es bei der Bildung von Isoaminocampher aus Campheroxim mit einem analogen Process zu thun zu haben. Ich meinte, dass in diesem Falle der in einer gebildeten Oxaminogruppe vorhandene Sauerstoff, statt in die *p*-Stellung, in eine *o*-Stellung geschoben werde, dass sich also aus dem Campheroxim zunächst ein Oxaminoderivat des Camphens bilde, welches durch Sauerstoffwanderung in die *o*-Stellung und durch tautomere Umlagerung das Aminoderivat des noch unbekanntem isomeren Camphers liefere:

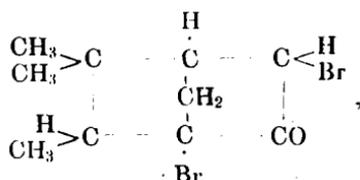


Das Studium der Umwandlungsproducte des Isoaminocamphers zeigte indessen bald, dass diese Annahme unzutreffend war. Wenn man eine wässrige Lösung von Isoaminocampherchlorhydrat allmählich und zweckmässig nicht ganz bis zum Kochen erwärmt, so trübt sich dieselbe nach kurzer Zeit, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich  $\beta$ -Campholenamid in den für dasselbe charakteristischen langen Nadeln aus. Wenn man aber die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Base einige Zeit zum Sieden erhitzt, so erhält man nicht  $\beta$ -Campholenamid, sondern als einziges Product der eingetretenen Reactionen Dihydrocampholenlacton. Isoaminocampher ist, wie aus dem Verhalten desselben gegen Kaliumpermanganat sowie aus seiner Molekularrefraction hervorgeht, eine gesättigte Verbindung, in welcher ein primärer Ammoniakrest auf verschiedene Weise nachgewiesen worden ist. Isoaminocampher muss demnach einen Doppelring enthalten. Die weitgehende Uebereinstimmung zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften des bekannten Aminocamphers und des Isoaminocamphers zeigen an, dass in beiden Verbindungen ein und derselbe Kohlenstoffatomcomplex vorhanden ist.

Der primäre Ammoniakrest des Isoaminocamphers ist äusserst leicht und unter der Einwirkung der verschiedensten Agentien durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen. Dabei resultirt allerdings nicht Oxycampher, sondern immer Dihydrocampholenlacton:

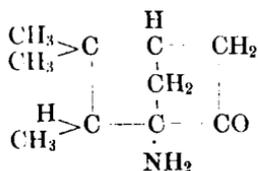


Ich erinnere daran, dass man zu dieser Verbindung auch gelangen kann, wenn man im  $\beta$ -Dibromcampher:



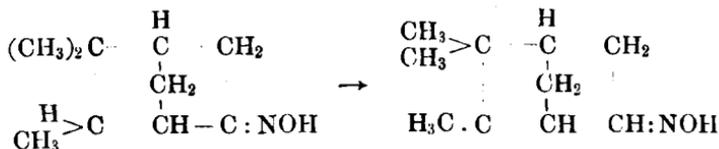
durch längere Einwirkung von Natriumamalgam ein Bromatom durch Wasserstoff und ein zweites durch Hydroxyl ersetzt.

Aus der Bildung von Dihydrocampholenlacton ergibt sich mithin die Stelle, an welcher der Ammoniakrest des Isoaminocamphers im Campheremolekül haftet. Es kann daher der Base nur die folgende Formel zukommen:



Diese Formel wird weiterhin durch die nachstehenden Bildungsweisen des Isoaminocamphers gestützt. Dieselben lassen die einzelnen Phasen, welche bei der Umwandlung von Campheroxim in Isoaminocampher durchlaufen werden, in klarer Weise ersehen.

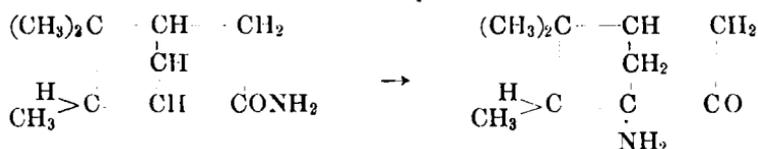
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass Campheroxim die Erscheinung der Tautomerie zeigt, d. h. unter gewissen Bedingungen im Sinne des isomeren Campholenaldoxims reagiert, welches durch Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen aus Campheroxim leicht entstehen kann:



Ich habe dargethan, dass aus Campheroxim resp. dem hypothetischen Campholenaldoxim noch weit leichter als aus den Oximen

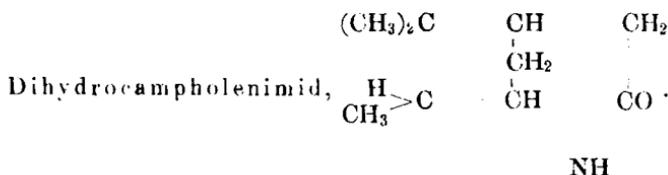
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3006.

anderer Aldehyde Wasser abgespalten und  $\alpha$ -Campholennitril gebildet wird. Dieses ist unzweifelhaft das erste Product, welches sich aus Campheroxim beim Erhitzen mit Säuren bildet. Die Säurenitrile addiren unter der Einwirkung von Mineralsäuren ein Molekül Wasser und gehen in die entsprechenden Amide über. Das zweite Product der Einwirkung von Mineralsäuren muss demnach  $\alpha$ -Campholenamid sein. Ich erinnere daran, dass durch starke Säuren die Verbindungen der  $\alpha$ -Campholenreihe in die der  $\beta$ -Reihe übergeben. Als drittes Umwandlungsproduct des Campheroxims kommt demnach nur  $\beta$ -Campholenamid in Frage. Diese Verbindung ist es nun, welche durch starke Säuren zu Isoaminocampher condensirt wird:



Ich habe mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass man unter gleichen Bedingungen durch Erhitzen mit Mineralsäuren Isoaminocampher ebenso leicht aus  $\beta$ -Campholennitril und aus  $\beta$ -Campholenamid wie aus Campheroxim darstellen kann. Da die  $\alpha$ -Campholenverbindungen durch Säuren in  $\beta$ -Campholenverbindungen umgewandelt werden, kann man endlich bei der Darstellung von Isoaminocampher auch  $\alpha$ -Campholennitril und  $\alpha$ -Campholensäureamid anwenden.

Die Rückwärtsumwandlung von Isoaminocampher in  $\beta$ -Campholensäureamid bei dem Erwärmen wässriger Lösungen von Isoaminocampherchlorhydrat muss erfolgen, indem als Zwischenproduct eine sich indifferent verhaltende Verbindung von der hierunter angegebenen Formel entsteht. Es ist in der That gelungen, dieses Zwischenproduct zu fassen.



Dihydrocampholenimid entsteht, wenn man Isoaminocampher unter gewöhnlichem Druck und zumal unter Bedingungen, welche ein gelindes Ueberhitzen der siedenden Flüssigkeit gestatten, destillirt. In diesem Falle scheidet sich aus dem öligen Destillat eine Verbindung in weissen Nadeln ab, welche, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt, constant bei  $108^\circ$  schmilzt und bei  $266^\circ$  siedet. Sie ist im Wasser nur schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich und wird von verdünnten Säuren und Alkalien bei ge-

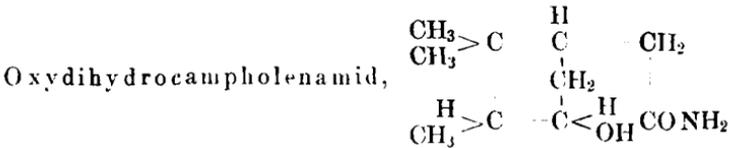
wöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Wenn man sie aber mit Mineralsäuren einige Zeit stehen lässt, so geht sie unter Ammoniakabspaltung in Dihydrocampholenlacton über. Mit starken wässrigen Alkalien längere Zeit erhitzt, liefert sie dagegen  $\beta$ -Campholensäureamid. Diese Umwandlungen lassen die chemische Natur der betreffenden Verbindung klar ersehen. Das Oxydihydrocampholenamid, welches sich bei dem Uebergang von Dihydrocampholenimid in  $\beta$ -Campholenamid in der ersten Phase der Reaction bilden muss, habe ich allerdings unter diesen Bedingungen nicht fassen können, voraussichtlich, weil es alsbald unter Wasserabspaltung in  $\beta$ -Campholenamid umgewandelt wird.

Analyse des bei  $108^{\circ}$  schmelzenden Dihydrocampholenimids:

Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.85, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.32, » 10.11, » 8.10.



Bei der Anlagerung von Wasser an Dihydrocampholenimid sollte zunächst Oxydihydrocampholenamid entstehen. Statt dieser Verbindung tritt, wie erläutert,  $\beta$ -Campholenamid auf. Ich erhielt aber Oxycampholenamid aus dem Isoaminocampher, als dieser in feuchtem Zustande mehrere Monate sich selbst überlassen wurde. Die klare flüssige Base war in dieser Zeit zu einer weissen, festen Masse erstarrt, welche kaum löslich in Wasser, schwer löslich auch in Alkohol und Aether war und sich durch Umkrystallisiren aus Essigäther reinigen liess. Die Substanz schmolz bei  $184^{\circ}$ . Dieselbe lässt sich auffallender Weise unzersetzt sublimiren, löst sich leicht in Säuren und wird dadurch beim Erhitzen in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. In einer ersten Phase des Processes scheint  $\beta$ -Campholenamid zu entstehen. Die Auffassung als Oxydihydrocampholenamid ergibt sich aus dem geschilderten chemischen Verhalten, sowie aus der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 64.86, H 10.37, N 7.57,

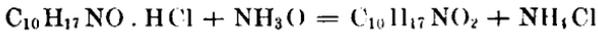
Gef. » » 64.28, » 10.24, » 7.66.

Die Beständigkeit der Verbindung beim Erhitzen dürfte darauf beruhen, dass in ihrem Molekül die Hydroxylgruppe und die Seitenkette  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$  zu einander in Cis-trans-Stellung stehen.

#### Hydroxylaminderivat des Isoaminocamphers.

Um das in dem Isoaminocampher vorhandene Ketoncarbonyl noch besonders nachzuweisen, habe ich auch das Verhalten des Iso-

aminocamphers gegen Hydroxylamin geprüft. Wenn man in wässriger, nicht allzu verdünnter Lösung äquimolekulare Mengen von Isoaminocampherchlorhydrat und freiem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine Verbindung in weissen Prismen aus, welche, durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt, bei 165° schmilzt. Der Körper ist in Wasser schwer löslich, wird von Ligroin kaum aufgenommen und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zu Dihydrocampholenlacton unter Hydroxylaminabspaltung zersetzt. Die Verbindung hat sich nach der Gleichung:



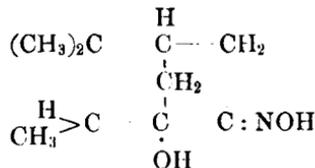
gebildet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65,

Gef. » 65.67, » 9.47, » 7.72.

Der Körper ist allem Anschein nach entstanden, indem im Isoaminocampher der Sauerstoff des Ketoncarbonyls gegen die Oximido-Gruppe,  $\cdot\text{NOH}$ , ausgetauscht worden, und gleichzeitig an Stelle eines primären Ammoniakrestes eine Hydroxylgruppe getreten ist. Die Constitution der unter der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isoaminocampher in der ersten Phase der eintretenden Reactionen gebildeten Verbindung dürfte demnach durch das Schema:



auszudrücken sein. Ob der bei 165° schmelzenden Substanz aber diese Formel zukommt, oder ob in derselben bereits ein isomeres Oximderivat des Dihydrocampholenlactons, oder eine isomere Campholenhydroxamsäure vorliegt, ist durch die bislang damit angestellten Versuche noch nicht entschieden. Auch verdient bemerkt zu werden, dass sich neben dem soeben erwähnten, bei 165° schmelzenden Hydroxylaminderivat immer eine isomere Verbindung bildet, welche sich von der ersten durch grössere Löslichkeit in Wasser, Aether und heissem Ligroin unterscheidet. Die isomere Verbindung kann der wässrigen, von dem auskrystallisirten bei 165° schmelzenden Körper abfiltrirten Flüssigkeit, durch Aether entzogen werden. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigten Verbindung liegt bei 111°. Sie ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

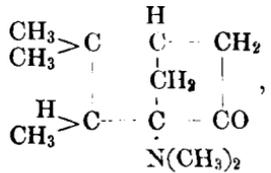
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65.

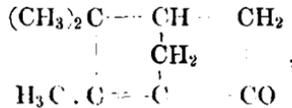
Gef. » » 66.14, » 9.27, » 7.71.

Als eine mögliche Formel ist auch für diese Substanz eine der oben erläuterten Formeln ins Auge zu fassen. Es hat mir bislang an Zeit gefehlt, sie weiter zu untersuchen.

Das nur lose Anhaften der Gruppe  $\cdot\text{NH}_2$  an dem Campherrest  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$  im Isoaminocampher tritt nicht nur unter den soeben erwähnten, sondern auch unter anderen Bedingungen hervor. Freier Isoaminocampher zerfällt z. B. bei dem Erhitzen mit Wasser theilweise in Ammoniak und Dihydrocampholenlacton, und noch leichter als bei dem Isoaminocampher, tritt diese Zersetzung bei dem Dimethylisoaminocampher:



hervor, welcher, mit Wasser erhitzt, erhebliche Mengen von Dimethylamin und Dihydrocampholenlacton liefert. Unterwirft man das salzsaure Salz des Isoaminocampfers der trockenen Destillation, so geht ein Oel über, und in dem Destillationsgefäß bleibt Chlorammonium zurück. Ich hatte gehofft, den Isoaminocampher auf diese Weise in einen ungesättigten Dehydrocampher, etwa von der Formel:



überführen zu können, indessen zeigt das gebildete Oel keine der Eigenschaften, welche von einem ungesättigten Campher zu erwarten sind. Es siedet unter Atmosphärendruck bei  $230\text{--}243^\circ$ , konnte von einer beigemengten stickstoffhaltigen Verbindung bislang nicht befreit und auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es scheint demnach bei der Abspaltung von Salmiak aus Isoaminocampherchlorhydrat eine weitgehende Atomumlagerung einzutreten.

Ich bin Hrn. Dr. Georg Lemme für die mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistete Hülfe zu besten Dank verpflichtet.