

## 122. O. Manasse: Ueber Oxycampher.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Kingegangen am 25. März.)

Von den beiden einfachsten Sauerstoffderivaten des Camphers, welche das dem Campher zu Grunde liegende Ringsystem noch völlig intact enthalten und theoretisch wenigstens die Zwischenstufen bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure darstellen, ist nur eines, das Campherorthochinon<sup>1)</sup>, genauer untersucht worden.

Der Orthooxycampher dagegen,  $C_8H_{14} < \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , diese dem Campher selbst am nächsten stehende Sauerstoffverbindung, darf in ihren Eigenschaften nicht mit genügender Sicherheit als wahrer Oxycampher charakterisirt gelten.

Unter dem Namen Oxycampher findet sich in der chemischen Literatur eine ganze Anzahl von Verbindungen beschrieben, deren Entstehung und Zusammensetzung allerdings diese Bezeichnung rechtfertigen. — Wheeler<sup>2)</sup> erhielt einen Oxycampher durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80° und giebt als Schmelzpunkt des so gewonnenen Productes 137° an.

Nach Schiff<sup>3)</sup> entsteht ein Oxycampher vom Schmelzpunkte 154° bis 155° neben viel Camphersäure beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Amidocampher.

Ein dritter Oxycampher, bei 59—61° schmelzend, wurde von Kachler und Spitzer<sup>4)</sup> bei der Oxydation von Camphen mit Chromsäuregemisch beobachtet. Der von denselben Forschern aus  $\beta$ -Dibromcampher durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Natriumamalgam dargestellte Oxycampher<sup>5)</sup> erwies sich bekanntlich später als Campholensäure und ist in letzter Zeit von Tiemann<sup>6)</sup> sehr eingehend studirt worden.

Ausser diesen Verbindungen sind noch zu nennen: der von Schrötter<sup>7)</sup> aufgefundene Oxyisocampher (aus Borneol) vom Schmp. 248—249° und schliesslich das Schmiedeberg'sche<sup>8)</sup> Campherol.

Von allen diesen Verbindungen ist nun, soweit die vorhandenen Angaben einen Vergleich gestatten, ein Oxycampher verschieden, den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 83; diese Berichte 22, 530.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 146, 83.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 1404.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 200, 358.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 216, 4, 643.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 29, 3010.

<sup>7)</sup> Monatsh. f. Chem. 2, 226.

<sup>8)</sup> Schmiedeberg und Meyer, Hoppe-Seiler's Zeitschrift f. physiol. Chem. 3, 422.

ich durch Reduction des Campherorthochinons dargestellt und in seinem Verhalten mit Sicherheit als Ketonalkohol charakterisirt habe.

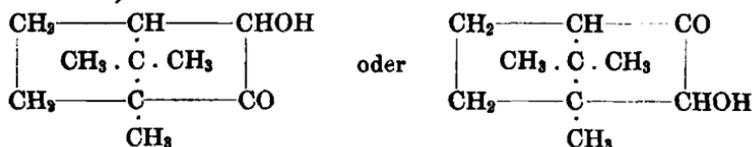
Nur das Campherol, welches von Schmiedeberg und Meyer durch Kochen der Camphoglycuronsäure mit 5-procentiger Salzsäure erhalten wurde, zeigt einige Uebereinstimmung mit dem von mir untersuchten Oxycampher, insofern sich die spärlichen chemischen Daten der genannten Forscher mit meinen Beobachtungen so ziemlich decken. Das Campherol, dem Schmiedeberg selbst die Formel

$C_8H_{14} < \begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \text{CO} \end{array}$  zuspricht, hat annähernd denselben Schmelzpunkt (197—198°), giebt mit Alkalien keine Salze und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, — wie der von mir zu beschreibende Oxycampher. Dennoch lässt die physiologische Untersuchung keinen Zweifel darüber, dass beide Verbindungen von einander verschieden sind<sup>1)</sup>.

Leider stand mir kein Präparat des Campherols für einen directen chemischen Vergleich zur Verfügung und war auch in Anbetracht der schweren Zugänglichkeit des Materials nicht zu beschaffen.

Eine Discussion über die mögliche oder wahrscheinliche Constitution der verschiedenen Oxycampher dürfte kaum angebracht sein, da nicht genügende Angaben vorliegen, um diese Frage mit einiger Sicherheit zu besprechen.

Auch über den von mir dargestellten Oxycampher lässt sich bis jetzt nur soviel mit Bestimmtheit sagen, dass in ihm der eine von den beiden stellungsisomeren Orthooxycamphern vorliegt. Ob die Constitution desselben — unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel<sup>2)</sup> — durch das Schema



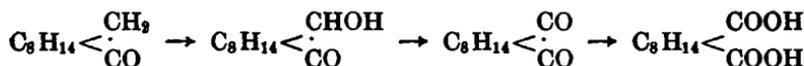
ausgedrückt werden muss, lässt sich durch die Entstehungsweise des Körpers und durch seine Derivate bis jetzt nicht entscheiden.

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Heinz, welcher die physiologische Untersuchung des Oxycamphers freundlichst übernommen hat, theilte mir über den Vergleich der beiden Verbindungen Folgendes mit: »Die physiologische Wirkung des Campherols ist nach Schmiedeberg eine verstärkte Campherwirkung, während die Wirkung des Oxycamphers sich von der des Camphers in allen wesentlichen Punkten unterscheidet und nur geringe Analogien bietet. Danach ist zweifellos dieser Oxycampher mit dem Schmiedeberg'schen Campherol nicht identisch. (Vgl. den ausführl. Bericht über die physiologische Untersuchung des Oxycamphers.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2092.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die Frage durch weitere Reduction des Oxycamphers zu einem Campher zu lösen, der entweder mit dem bekannten Campher identisch oder mit ihm isomer sein muss. Vielleicht bieten die Erfahrungen, welche bei der Ueberführung des Benzöins in Desoxybenzöin gemacht wurden, die Mittel, diese Umwandlung auch bei dem Oxycampher zu vollziehen.

Erst nach Lösung dieser Frage wird es auch festgestellt sein, ob der vorliegende Oxycampher als die erste Zwischenstufe in der Oxydationsreihe



zu betrachten ist.

Die Reduction des Campherchinons ergab anfangs, gleichgültig mit welchen Mitteln gearbeitet wurde, ein Resultat, das die Natur des vorliegenden Productes nicht klar erkennen liess.

Es entstand, gleichgültig ob das Chinon durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war oder nicht, bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig oder Schwefelsäure stets ein hübsch krystallisirender Körper, der gereinigt bei 203—205° schmolz. Die Analysen stimmten auf nichts anderes als auf ein annähernd äquimolekulares Gemisch von Oxycampher und Camphersäureanhydrid. Später erst gelang es, das Camphersäureanhydrid als solches direct zu isoliren. Dasselbe schied sich in wechselnden Mengen bisweilen sofort beim Hinzufügen des Zinkstaubs zur essigsäuren Lösung des Chinons als weisses sandiges Pulver aus. Aus Wasser umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 218° und löste sich beim Kochen mit Soda leicht zu der bei 180—181° schmelzenden Camphersäure.

Die Analyse eines dieser Präparate lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für Camphersäureanhydrid,  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 66.16, » 7.70.

Diese auffallende Erscheinung veranlasste mich, für die weiteren Reductionsversuche nicht mehr wie bisher ein Campherchinon anzuwenden, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Isonitrosocampher<sup>1)</sup> gewonnen war, sondern die Versuche mit einem mittels der Bisulfit-Methode dargestellten Chinon fortzusetzen.

Thatsächlich ergab sich jetzt ein anderes und zwar das gewünschte Resultat: das quantitativ entstehende Reductionsproduct zeigte zwar einen mit dem früheren übereinstimmenden Schmelzpunkt (203—205°), aber die Analyse liess keinen Zweifel darüber, dass jetzt der reine

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 84; diese Berichte 22, 530.

Oxycampher vorlag. Bei meinen weiteren Versuchen bin ich denn auch, wie zu erwarten stand, dem Camphersäureanhydrid nicht wieder begegnet.

Das Camphersäureanhydrid muss demnach als Verunreinigung bereits in dem mittels salpetriger Säure dargestellten Campherchinon enthalten gewesen und bei der Einwirkung des Natriumnitrits auf die essigsäure Lösung des Nitrosocamphers durch zu starke Erhitzung des Reaktionsgemisches entstanden sein. —

Zur Darstellung des Oxycamphers ist es nicht nöthig, das Campherchinon zu reinigen; es genügt vollständig, das Product so anzuwenden, wie es aus der Lösung des Nitrosocamphers in Bisulfit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird. Durch kleine Modificationen des Verfahrens gelang es mir dabei, das Chinon aus dem Nitrosocampher in einer Ausbeute von 80 pCt. der theoretisch verlangten darzustellen.

Es eignen sich zur Reduction eine ganze Reihe von Mitteln, welche bei richtiger Leitung der Operation zu einer quantitativen Ausbeute führen.

Meistens nahm ich die Reduction in der Weise vor, dass ich das Chinon in gewöhnlichem Aether löste, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure und dann portionenweise in wenig Wasser aufgeschlemmten Zinkstaub hinzugab. Das Gemisch wird am besten in einer Flasche kräftig geschüttelt, bis Entfärbung — meist schon nach 10–15 Minuten — eingetreten ist.

Die Säureschicht wird alsdann von dem Aether getrennt, mit Kochsalz oder Ammonsulfat gesättigt und nochmals ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge liefern sodann nach dem Trocknen mit Chlorcalcium als Rückstand ein fast weisses Product, dem noch ein eigenthümlicher süsslich-terpentinartiger Geruch anhaftet. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe mit Wasserdampf destillirt oder aus wenig Lignoïn umkrystallisirt werden. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen anfänglich einige Tröpfchen eines stark riechenden Oeles über, das auf kochendem Wasserbade leicht verjagt werden kann. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe des Destillats beim Sättigen mit Chlornatrium keine Ausscheidung von Oxycampher mehr liefert.

Zur Isolirung des gereinigten Oxycamphers wird das Gesamtdestillat mit Kochsalz übersättigt und zweimal ausgeäthert. Der ätherische Rückstand besteht nunmehr aus fast ganz reinem Oxycampher, der bei 198°–200° unter vorherigem theilweisen Sublimiren schmilzt. Krystallisirt man dieses gereinigte Product noch einmal aus Lignoïn um, so schmilzt es bei 203–205°.

Gleich günstige Resultate erzielte ich bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam<sup>1)</sup> auf die ätherische Lösung des Chinons und bei

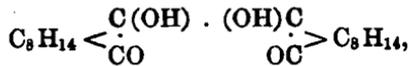
<sup>1)</sup> Wislicenus und Kaufmann, diese Berichte 28, 1323, 1983.

der Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure. Im ersteren Falle braucht man die Lösung des Chinons in gewöhnlichem, wasserhaltigen Aether mit dem Amalgam nur stehen zu lassen; nach einigen Minuten ist völlige Entfärbung und damit Reduction zu Oxycampher eingetreten.

Die Anwendung von Eisessig und Zinkstaub erfordert etwas mehr Vorsicht.

Die Reduction verläuft hier nur dann glatt, wenn man dafür sorgt, dass eine Temperatur von 30—40° nicht überschritten wird. Bei höherer Erwärmung tritt ein campherartig aussehendes, sehr flüchtiges und eigenthümlich riechendes Nebenproduct auf, das bei der Destillation mit Wasserdampf als zuerst übergelender Bestandtheil leicht isolirt werden kann. Ich habe den Körper noch nicht näher untersucht, hoffe aber in Kurzem über seine Natur Anschluss geben zu können.

Nach einem vorläufigen oberflächlichen Vergleiche scheint mir derselbe mit dem Wagner'schen Camphenylglycol <sup>1)</sup> nicht identisch zu sein; auch das Vorliegen eines Pinakons



welches den bei der Reduction der fetten Diketone <sup>2)</sup> auftretenden Pinakonen entsprechen würde, ist in Anbetracht der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Verbindung nicht wahrscheinlich.

Zur Analyse kam ein Präparat zur Verwendung, das durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt worden war. Kleine, federförmig verwachsene Krystalle.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.24, » 9.49.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit einem durch Wasserdampf gereinigten Producte nach Eykman vorgenommen.

Mol.-Gew. Ber. 168.

Gef. 156.

Der Oxycampher stellt, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ein schneeweisses, fast geruchloses Pulver dar, das in charakteristischer Weise beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in blasigen Krusten hinterbleibt. In kaltem Wasser löst er sich 2-procentig, in warmem etwas mehr; in heissem Wasser schmilzt er und löst sich beim Kochen in ziemlich beträchtlichen Quantitäten auf.

Durch Abkühlen der Lösung kann man den grössten Theil des Oxycampfers wieder in krystallinischer Form abscheiden. Aus der wässrigen Lösung fällt der Körper durch Aussalzen so gut wie quan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2307.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1421, 2214.

titativ aus. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist der Oxycampher spielend leicht löslich, nur in kaltem Ligroin löst er sich ziemlich schwer und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in hübschen federförmigen Aggregaten ab. Die Flüchtigkeit des Camphers und des Campherchinons ist bei dem Oxycampher stark vermindert. Man kann eine Probe im Kolben ruhig längere Zeit mit Wasser auf 80° erhitzen, ohne dass beträchtlichere Mengen verloren gingen. Durch einen Wasserdampfstrom lässt sich die Verbindung, wie die Darstellung zeigte, überdestilliren; indessen bedarf es zur völligen Beendigung einer solchen Operation ziemlicher Wassermengen, so dass man zur Vermeidung grosser Flüssigkeitsmengen genöthigt ist, den Destillirkolben mit einer hinreichenden Menge von Kochsalz zu beschicken. Spuren des Oxycamphers gehen allerdings schon mit Aetherdämpfen über.

Die trockene Substanz verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht, beim Verweilen auf heissem Wasserbade dagegen verschwindet sie allmählich.

Beim Kochen des Oxycamphers mit Wasser macht sich ein schwacher, aber charakteristischer, süsslich-pfefferartiger Geruch bemerkbar, der dem Oxycampher selbst eigen zu sein scheint.

Der Oxycampher dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Eine 2-procentige Lösung ergab im Saccharimeter (Halbschattenapparat) im 4 dcm-Rohr 2.2° rechts. Daraus ergibt sich die spec. Drehung = 9.5° rechts (unter Vernachlässigung des spec. Gewichts).

Der Oxycampher bildet mit Alkalien keine Salze. Er löst sich zwar in verdünnter Natronlauge allmählich auf und wird durch Säuren wieder gefällt, aber diese Fällung ist weiter nichts als ein Aussalzen; denn aus der alkalischen Lösung lässt sich die Verbindung mit Leichtigkeit wieder vollständig und unverändert ausäthern. Selbst durch stundenlanges Kochen mit 10-procentiger Natronlauge (am Rückflusskühler) wurde der Oxycampher kaum verändert. Bei einem solchen Versuche wurden aus 2 g Material nach 8-stündigem Kochen über 1.9 g Oxycampher zurückgewonnen; der geringe Rest, der eine Umwandlung erlitten hatte, erwies sich als eine bei 178—180° schmelzende Säure, die wohl mit Sicherheit als Camphersäure zu betrachten ist.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, dass Tiemann<sup>1)</sup> neuerdings das Product, welches Kachler und Spitzer<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Dibromcampher erhielten, als ein Gemisch von »Dihydrocampholenlacton,  $\beta$ -Campholensäure und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Campholensäure« erkannt hat. Zur Erklärung des Vorganges nimmt Tiemann an, dass der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3011.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 216; 4, 643.



Oxycampher, zu 2 pCt. in Wasser löslich, neutral reagierend, riecht und schmeckt schwach pfefferartig-aromatisch. Auf Eiweiss (Eiereiweiss oder Serumweiß) ist Oxycampher ohne Wirkung, dagegen wird Myosin (das Globulin des Muskels) durch Oxycampher in feinen Flöckchen gefällt. Local ist Oxycampher ohne Wirkung auf Empfindlichkeit wie auf Pupillenweite.

Einzellige Lebewesen (Amöben und Infusorien) werden durch  $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung binnen wenigen Minuten, durch  $\frac{1}{10}$ -procentige Lösung nach längerer Zeit getödtet; die Wimperbewegung von Flimmerhaaren wird durch die entsprechenden Lösungen sistirt, die amöboide Bewegung der weissen Blutkörperchen aufgehoben. Bacterienwachsthum, Fäulniss und Gährung wird durch eine 0.1-procentige Lösung deutlich gehemmt, durch  $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung aufgehoben.

Auf Blut wirkt Oxycampher nur bei directem Zusatz ein: Die rothen Blutkörperchen werden nicht verändert oder aufgelöst; der Blutfarbstoff dagegen wird allmählich zum kleinen Theil verändert. Das Oxyhämoglobin wandelt sich in Methämoglobin um. Ausserdem wird die Sauerstoffzehrung des Blutes (die Umwandlung abgeschlossenen Oxyhämoglobins in reducirtes Hämoglobin) durch Oxycampher hintangehalten.

Der quergestreifte Muskel (Skelettmuskel wie Herz) wird durch directe Application von Oxycampher ( $\frac{1}{10}$  — 2 pCt.) zur Erstarrung mit vollständiger Aufhebung der Erregbarkeit gebracht. Kleinere Dosen verändern die Elasticitätsverhältnisse des Muskels, so dass die Curve der Muskel- wie Herz-contraction eine gedehntere, gleichzeitig aber eine höhere wird, so dass die Muskel- wie Herz-Arbeit gesteigert wird.

Am Kaltblüter (Frosch) bewirkt Oxycampher einerseits Lähmung des Gehirns (Narkose), andererseits curareartige Lähmung der motorischen Nervenenden. Diese Wirkung ist ähnlich der des Camphers, dessen krampferzeugende Wirkung beim Kaltblüter wegen der Lähmung der Muskelnerven nicht zum Ausdruck kommt.

Beim Warmblüter zeigt sich auf Oxycampher ein von der Campherwirkung durchaus abweichendes Verhalten. Die im Thierversuch vor Allem in die Augen springenden Wirkungen: Aufregung und Krämpfe, fehlen bei innerer oder subcutaner Verabreichung von Oxycampher vollständig. Es ist vielmehr das psychische Verhalten bei Thieren kaum verändert.

Als einziges deutliches Symptom der Oxycampherwirkung zeigt sich verlangsamte Athmung, während auf Campher stark beschleunigte Athmung erfolgt.

Die nähere Analyse der Wirkung auf Blutdruck und Athmung ergibt:

Oxycampher (0.04 — 0.08 intravenös) hebt die Athmungsthätigkeit auf — und zwar nicht durch eine (curareartige) Lähmung der Athmuskeln (Lähmung der motorischen Nervenenden tritt beim Warmblüter weder auf Campher noch Oxycampher ein); Oxycampher lähmt vielmehr das nervöse Athmencentrum bezw. setzt dessen Erregbarkeit herab. Die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athmencentrums ist die einzige hervorstechende Wirkung mässiger (subcutaner oder innerlicher) Oxycampherdosen.

Der Blutdruck wie die Herzthätigkeit werden nicht beeinflusst, das Blutdruckcentrum bleibt — auch auf grössere Dosen — gut erregbar, ebenso das Herz, das noch Stunden nach Aufhören der spontanen Athmung schlagen kann (so lange künstliche Athmung durchgeführt wird).

Die Oxycampherwirkung weicht demnach, auch was die Wirkung auf Blutdruck und Athmung betrifft, von der Campherwirkung weit ab. Jedoch ist zu bemerken, dass nach sehr grossen Camphergaben der gesteigerten Erregbarkeit des Athmencentrums schliesslich auch Lähmung desselben folgt.

Die hervorstechendste Erscheinung der Oxycampherwirkung, die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athmencentrums, musste dazu führen, diese Wirkung bei krankhaft gesteigertem Reize auf dieses Centrum am leidenden Menschen anzuwenden; die in dieser Richtung angestellten Versuche haben ein sehr befriedigendes Resultat ergeben:

Oxycampher hat sich als ein wirksames Mittel bei verschiedenen Formen der Dyspnoë erwiesen«.

#### Derivate des Oxycamphers.

Semicarbazon des Oxycamphers,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Gleiche Moleküle von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natron wurden in wenig Wasser gelöst, dazu 1 Mol. Oxycampher und soviel Alkohol gegeben, dass gerade klare Lösung eintrat. Nach zweitägigem Stehen hatte sich das Semicarbazon in schönen Krystallen ausgeschieden. Ausbeute fast quantitativ. Zur Analyse wurde das Präparat noch einmal aus Sprit umkrystallisirt: Glänzende harte Prismen, die bei 182 — 183° unter geringer Zersetzung schmelzen.

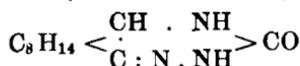
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ .

Procente: C 58.66, H 8.44, N 18.66.

Gef. » » 58.55, » 8.74, » 19.02.

Einmal wurde bei der Darstellung des Semicarbazons das Auftreten eines weissen krystallinischen Pulvers beobachtet, welches sich nach einigem Erwärmen aus der Mutterlauge des Semicarbazons ab-

schied. Schmp. 208—209° unter Zersetzung. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier das Anhydrid des Oxycamphersemicarbazons,



vor, auf welches die Zahlen annähernd stimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}ON_3$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 19.7, 19.8.

Phenylhydrazon des Oxycamphers,  $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ C : N \cdot NHC_6H_5 \end{array} \right\rangle$

1 Mol. Oxycampher wird in Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 1 Mol. Phenylhydrazin vermischt und einen Tag stehen gelassen. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein Oel aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe sogleich erstarrt.

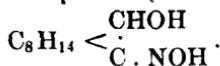
Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Hydrazon hübsche, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 137.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{22}ON_2$ .

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.89.

Oxim des Oxycamphers (Isonitrosoborneol),



1 Mol. Oxycampher wurde mit 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung vermischt, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und unter Schütteln solange portionenweise Wasser zugesetzt, bis klare Lösung eingetreten war. Nach 2-tägigem Stehen wurde mit Schwefelsäure gerade angesäuert; es schied sich ein milchig-ölicher Niederschlag aus, der bald erstarrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute an trockenem Oxim ca. 70 pCt. der Theorie. Aus Aether-Ligroin oder aus Alkohol und Wasser krystallisirt das Oxim in hübschen glasglänzenden und flächenreichen Pyramiden vom Schmp. 86—87°.

Das Oxim enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, welches es durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.67.

Gef. » » 5.00.

Das wasserfreie Oxim, welches einfach durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure erhalten war, schmilzt bei 121—122°. Dasselbe geht bei mehrtägigem Stehen an der Luft, ja sogar beim einfachen Umkrystallisiren aus Ligroin wieder in das wasserhaltige Oxim vom Schmp. 86—87° über.

## Wasserhaltiges Oxim.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: N 7.29.

Gef. » » 7.32.

## Wasserfreies Oxim.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N$ .

Procente: N 7.65.

Gef. » » 7.86.

Durch Reduction des Oxims mit Eisessig und Natriumamalgam erhielt ich eine wasserlösliche Base, die einen bornylaminartigen Geruch besitzt und vermuthlich das gesuchte Amidborneol darstellt.

Ich hoffe, bald genauere Mittheilungen über diese Base machen zu können.

## Benzoyloxycampher.

Es gelang mir bis jetzt leider nicht, das Benzoylderivat fest zu erhalten. Gleichgültig, unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde, es entstand stets ein Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Derselbe liess sich durch Alkali leicht in seine Componenten, Oxycampher und Benzoësäure, spalten, und ist somit zweifellos die Benzoylverbindung des Oxycamphers. — Es ist dabei bemerkenswerth, mit welcher Energie der Oxycampher benzoylirt wird. Es genügt, gleiche Moleküle Oxycampher und Benzoësäureanhydrid zusammen zu schütteln, um eine Vereinigung derselben unter Verflüssigung des Gemisches hervorzurufen.

Das gleiche unerfreuliche Resultat ergab sich bei den Acetyilirungsversuchen des Oxycamphers. Auch hier entstand nach Anwendung der üblichen Isolirungs- und Reinigungs-Methoden ein Syrup, der sich in Oxycampher und Essigsäure spalten liess.

Phenylsulfon des Oxycamphers,  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ CO \end{matrix}$

In dem Benzolsulfosäurechlorid fand sich endlich das Mittel, einen krystallisirten Säureäther des Oxycamphers zu erhalten. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode entstand ein Oel, das beim Anreiben mit einem Glasstabe bald erstarrte.

Das Phenylsulfon krystallisirt aus Benzol-Ligroin in hübschen pyramidenförmigen Krystallen, die bei 95—96° schmelzen. Aus der Mutterlauge derselben schieden sich ganz besonders schön ausgebildete Krystalle aus.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_4S$ .

Procente: C 62.34, H 6.49.

Gef. » » 62.54, » 6.58.

Die Untersuchung des Oxycamphers gedenke ich fortzusetzen. Speciell möchte ich versuchen, Halogenderivate des Körpers darzustellen, theils durch directe Halogenisirung des Oxycamphers, theils durch Reduction von Halogenverbindungen des Campherchinons. Es ist mir bereits gelungen, durch Einwirkung von Brom auf Campherchinon ein sehr schön krystallisirendes Bromcampherchinon zu erhalten, dessen Untersuchung ich begonnen habe.

**123. Heinrich Goldschmidt und August Merz:**  
**Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.**

(Eingegangen am 20. März.)

So eifrig auch das Capitel der Azofarbstoffe bearbeitet worden ist, so lag doch bis jetzt das Wesen der Reaction, durch die sie entstehen, ziemlich im Dunkeln. Ein Beispiel wird zeigen, dass dies keine übertriebene Behauptung ist. Nehmen wir einen so einfachen Farbstoff, wie das  $\beta$ -Naphtholorange. Er entsteht, wenn man auf  $\beta$ -Naphthol, gelöst in Alkali, eine Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Alkali einwirken lässt. Reagirt nun das Naphthol als Naphtholnatrium? Ist es der elektrolytisch dissociirte Antheil dieses Salzes oder das nicht dissociirte Salz, das den Farbstoff erzeugt? Ist es vielleicht das Naphthol selbst, das infolge hydrolytischer Spaltung neben dem Salz in Lösung vorhanden ist? Dieselben Fragen drängen sich bezüglich der Diazobenzolsulfosäure auf. Sie ist in der alkalischen Lösung als Salz der Syndiazobenzolsulfosäure, zum Theil elektrolytisch dissociirt, vorhanden, daneben ist auch etwas von der Verbindung,  $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3Na \end{matrix}$  vorhanden. Darüber, welcher dieser Bestandtheile der Lösung das für die Reaction Wesentliche ist, herrscht Unklarheit. Zwar sind schon Ansichten über den Gegenstand geäußert worden, experimentelle Untersuchungen liegen darüber so gut wie gar nicht vor <sup>1)</sup>.

Wir theilen im Folgenden einen ersten Versuch mit, in diese Verhältnisse durch Anwendung der chemischen Dynamik etwas Licht zu bringen. Inwieweit er geglückt ist, wird aus dem Folgenden ersichtlich. Wir beginnen mit der Besprechung der Amidoazokörper,

<sup>1)</sup> Bamberger hat (diese Berichte 28, 448 und 832) Ansichten über den Verlauf der Farbstoffbildung ausgesprochen und auch einige Versuche darüber mitgetheilt. Er konnte indessen keinen völligen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse gewinnen, da er sich allein um den Zustand der Diazoverbindung bekümmerte, die ebenso wichtige Rolle des Amins, resp. Phenols aber ignorirte.