

Durch das geschilderte Verhalten der Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptylamins und des Camphylamins verliert meiner Ansicht nach die Hinsberg'sche Methode sehr an Werth für die Diagnostik primärer und secundärer Basen. Denn wenn es Benzolsulfamide primärer Basen giebt, deren Natriumsalze noch in 14-procentiger überschüssiger Natronlauge¹⁾ so weitgehend dissociirt sind, dass man das Sulfamid quantitativ mit Aether ausziehen kann, so erscheint es sehr wohl möglich, dass in anderen Fällen überhaupt keine Salzbildung mit wässrigem Alkali mehr eintritt. Es dürfte in solchen zweifelhaften Fällen die Bestimmung der Constitution der Base durch das Jodmethylat oder andere geeignete Derivate zuverlässiger sein.

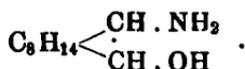
Hrn. Robertson bin ich für seine Mithülfe bei diesen Versuchen besten Dank schuldig.

64. P. Duden und A. E. Macintyre: Ueber das Vinylamin der Camphergruppe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

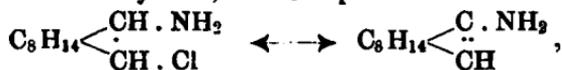
Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten eine Alkoholbase des Camphers, das Amidoborneol, beschrieben. Diese Verbindung ist das Reductionsproduct des Amidocamphers und es kommt ihr die nachstehende Constitutionsformel zu:



Die Versuche, die Base durch wasserentziehende Mittel in die Vinylverbindung zu verwandeln, hatten zunächst ein wenig günstiges Resultat, bis wir in dem Ersatz von Hydroxyl durch Chlor einen geeigneten Weg für diesen Zweck fanden. Durch Phosphorpentachlorid lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Amidoborneol mit guter Ausbeute in das *m*-Chlorcamphanamin überführen:



Diese Base ist ein Analogon des Gabriel'schen Chloräthylamins. Wie dieses verwandelt sie sich beim Uebergiessen mit Natronlauge in die Vinylbase, das Camphenamin:



und dieses Vinylamin der Camphergruppe nimmt ebenso leicht wieder Salzsäure auf und regenerirt die gesättigte chlorhaltige Base.

¹⁾ Der Versuch ist in die obigen Tabellen nicht mit aufgenommen worden.

Das Camphenamin und seine Derivate sollen im Zusammenhang mit anderen Versuchen in den Annalen beschrieben werden. Wir wollen hier nur im Hinblick auf die Analogie zwischen Camphenamin und Vinylamin und die neuerdings verschieden¹⁾ interpretirte Constitution letzterer Base kurz die Beobachtungen mittheilen, welche für die oben angegebene Constitution des Camphenamins beweisend erscheinen.

1. Die Base ist ungesättigt gegenüber alkalischer Permanganatlösung.

2. Die Molekularrefraction weist auf eine Aethylenbindung hin.
 $C_{10}H_{15}NH_2$ Ber. M 47.03. Gef. M 46.73.

3. Zur Bildung des Jodmethylats werden drei Methylgruppen aufgenommen, Die Reaction wurde, um Anlagerung von Jodwasserstoff an die Doppelbindung zu verhindern, in Gegenwart von verdünntem Alkali ausgeführt.

Analyse des Jodmethylats:

$C_{13}H_{24}NJ$. Ber. J 39.56. Gef. J 39.37, 39.35.

Dem entsprechend besitzt das aus der tertiären Base dargestellte Jodhydrat die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}N.HJ$.

4. Die Benzaldehydverbindung entspricht der Zusammensetzung: 1 Mol. Aldehyd + 1 Mol. Base (nicht 2 Mol.) — 1 Mol. Wasser.

$C_{17}H_{21}N$. Ber. C 85.38, H 8.78, N 5.85.

Gef. » 84.6, » 8.7, » 5.98.

Nach diesen Thatsachen liegt im Camphenamin unzweifelhaft eine ungesättigte primäre Base vor. Concurrrenzformeln, wie die einer cyclischen Iminbase, erscheinen ausgeschlossen.

Auffallend erschien dem gegenüber zunächst die Alkaliunlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit des Benzolsulfocamphenamids, das in bekannter Weise leicht zu erhalten ist. Rhombische Tafeln aus Aether-Ligroin, Schmp. (etwas unscharf) 95—96°.

$C_{16}H_{21}NSO_2$. Ber. C 65.99, H 7.21, N 4.8, S 10.99.

Gef. » 66.1, » 6.9, » 5.27, 4.69, » 10.95, 10.8, 11.2.

Die Verbindung ist in überschüssigem Normalalkali so gut wie unlöslich (vergl. vorstehende Abhandlung). Durch überschüssige Natronlauge von 6—7 pCt. wird zwar das schwerlösliche Natriumsalz reichlich gebildet, das sich als dicker Nadelfilz abscheidet, der in Lösung verbleibende Antheil ist aber so stark hydrolytisch gespalten, dass man durch Ausziehen mit Aether unter Lösung des Natriumsalzes das Sulfamid fast quantitativ zurückerhält (vergl. nachfolgende Abhandlung).

Analyse des Natriumsalzes:

$C_{16}H_{20}NSO_2Na$. Ber. Na 7.35. Gef. Na 7.6.

¹⁾ W. Marckwald, diese Berichte 32, 2036, 3512.

Das Verhalten der schwierig salzbildenden Benzolsulfamide gegenüber Alkali ist in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt und für das Camphenamin ausgeführt worden, dass die Annahme einer tautomeren Nebenform,



wie wir sie früher¹⁾ befürwortet haben, jetzt nicht mehr viel Wahrscheinlichkeit besitzt.

Das dem Camphenamin in seinem Verhalten so nahestehende Vinylamin wird von W. Marckwald neuerdings als cyclische Iminbase aufgefasst, da es ein alkaliunlösliches Benzolsulfamid liefert. Uns erscheint dies Argument für die secundäre Natur der Base nicht einwandfrei (vergl. die vorstehende Mittheilung). Es wäre sehr auffallend, wenn das Chloräthylamin und das ganz analog gebaute α -Chlorcamphanamin durch Abspaltung von Salzsäure in »Vinylbasen« von verschiedener Constitution übergingen.

65. P. Duden: Ueber eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Natriumsalze der in den vorstehenden Mittheilungen besprochenen Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptyl- und Camphyl-Amins, werden durch Wasser sehr weitgehend hydrolytisch gespalten unter Abscheidung der leicht ätherlöslichen Benzolsulfamide. Andererseits sind diese Natriumsalze dadurch charakterisirt, dass sie in alkalischen Laugen nahezu unlöslich sind. Das Zusammentreffen dieser Eigenschaften bedingt es, dass man bei diesen Verbindungen eine allgemeine Erscheinung des chemischen Gleichgewichts ausgezeichnet beobachten kann. Der Vorgang hat auf den ersten Blick etwas Ueberraschendes, obwohl er principiell nichts Neues bietet, und sei deshalb hier kurz aufgeführt.

Benzolsulfocamphylamid wird in überschüssiger 10-procentiger Lauge suspendirt. Im Laufe einer halben Minute etwa verwandelt sich das ölige Sulfamid in einen dicken Brei des alkaliunlöslichen Natriumsalzes. Schüttelt man nun mit Aether durch, so verschwindet

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in München 1, 1899. Siehe Referat in der Chem.-Ztg. 1899, 881.