

Dagegen erhielt ich in quantitativer Ausbeute das Dibromblindon, wenn ich wie folgt verfuhr: 1 g Blindon wurde mit 12 g Eisessig, 0.5 g Jod und 3 g Brom am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, bis das Brom verschwunden ist und orangegelbe Flitter sich auszuscheiden beginnen. Die Krystallisation wird durch Abkühlen vermehrt, das neugebildete Product abfiltrirt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, erscheint das Dibromblindon in orangegelben, glänzenden Schüppchen, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen, in allen bekannten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, unlöslich in Soda und kalten, wässrigen Alkalien, wohl aber in heissem und besonders in alkoholischem Alkali (Natriumalkoholat) mit rother Farbe löslich sind. Hierbei entsteht das rothe Alkalisalz des Monobromblindons.

0.1720 g Sbst.: 0.1493 g AgBr.

$C_{18}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 37.04. Gef. Br 36.92.

Der Körper ist identisch mit dem Dibromblindon von Wislicenus und Koetzle (l. c.), die seinen Schmelzpunkt allerdings bei 241—242° liegend angeben¹⁾.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

492. Julius Tafel und Karl Eckstein: Elektrolytische Reduction von Camphersäureimid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 1. Oct. 1901, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

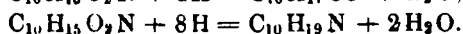
Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Max Stern nachgewiesen hat²⁾, lässt sich das Succinimid elektrolytisch reduciren; es geht dabei zum weitaus grösseren Theil, unter Ersatz eines der beiden Sauerstoff- durch zwei Wasserstoff-Atome, in Pyrrolidon über, während die vollständige Eliminirung des Sauerstoffs unter Bildung von Pyrrolidin nur bei einem verschwindend kleinen Theil der Sub-

¹⁾ Ausführlicher vergl. Dissertation der Techn. Hochschule zu Berlin. 1901.

²⁾ Diese Berichte 33, 2224 [1900]. Auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 304) hat Hr. Dr. Pipp mitgetheilt, dass er das Succinimid vor mir reducirt habe. Später (l. c. 276) erklärte er, inzwischen erfahren zu haben, dass ich über die Darstellung von Pyrrolidon schon am 19. September auf der Naturforscherversammlung in München vorgetragen hatte, und nimmt daher an, dass seine vom 6. September 1899 datirenden Versuche zeitlich den meinigen nachzusetzen seien. Diese Vermuthung trifft zu. Wir haben die ersten gelungenen Reductionsversuche mit Succinimid am 6. und 7. Juni 1899 ausgeführt.

Tafel.

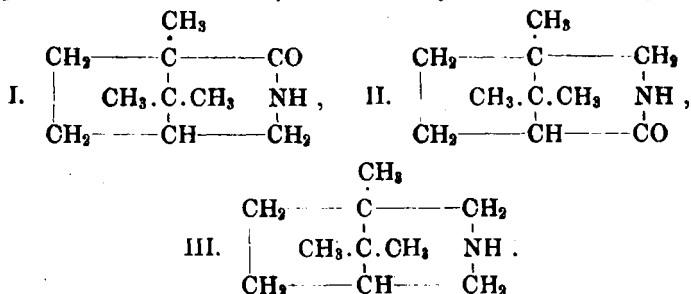
stanz statt hat. Es lag nahe, die gleiche Reaction auf das Campher-säureimid auszudehnen. Dasselbe ist, je nach der Campherformel, welche man zu Grunde legen will, entweder als ein substituirtes Succinimid oder als ein substituirtes Glutarimid aufzufassen, und in beiden Fällen war es wahrscheinlich, dass die elektrolytische Reduction hier denselben Erfolg habe, wie beim Succinimid selbst. Die Vermuthung hat sich bestätigt. Der grössere Theil der Substanz verliert ein Sauerstoffatom, und nur ein kleinerer (immerhin wesentlich mehr, als beim Succinimid) geht in einen sauerstofffreien Körper über, nach folgenden Formeln:



Die Producte entsprechen in ihren allgemeinen Eigenschaften vollkommen den Pyrrolidonen und Pyrrolidinen, und wir nennen sie daher Camphidon und Camphidin¹⁾.

Einerlei, welche Campherformel man zu Grunde legt, erscheinen im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Succinimid die beiden Carbonylgruppen des Camphersäureimids nicht gleichwerthig, sodass bei der Reduction desselben zwei structurisomere Camphidone zu erwarten waren. Thatsächlich lässt sich das Reductionsproduct des Camphersäureimids in zwei sehr ähnliche, aber doch scharf von einander unterscheidbare Körper trennen, welche wir als α - und β -Camphidon bezeichnen.

Nach der Bredt'schen Formulirungsweise der Camphersäure entsprechen die beiden Camphidone den Systemen I und II:



¹⁾ Die Ausdehnung des Verfahrens gerade auf das Camphersäureimid habe ich unternommen, weil es mir Interesse zu bieten schien, die physiologische Wirkung von Körpern untersuchen zu können, welche gleichzeitig als Campher- und Piperidin- oder Piperidin-Abkömmlinge zu betrachten sind. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Professor Schmiedeberg wirken die Reductionsproducte campherähnlich. Die Firma C. F. Böhrlinger & Söhne hat ihre Darstellung zum Patent angemeldet, in der Hoffnung, dass sie in Folge ihrer Wasserlöslichkeit als brauchbarer Campherersatz dienen werden.

Welche von diesen Formeln dem α -, welche dem β -Camphidon zukommt, konnten wir bisher nicht entscheiden.

Aus diesen beiden Camphidonen muss bei weiterer Reduction das gleiche Camphidin (III) entstehen, und thatsächlich ist das sauerstofffreie Reductionsproduct des Camphersäureimids ein einheitlicher Körper.

Wir haben unser Camphersäureimid nach einer vereinfachten Methode, durch Erhitzen von käuflicher Camphersäure mit wässrigem Ammoniak unter Druck, dargestellt und das Product zeigte, in Benzollösung untersucht, keine optische Activität, sodass zunächst angenommen wurde, es sei bei seiner Darstellung eine Umlagerung der verwendeten *d* Camphersäure in die *l*-Camphersäure erfolgt. Wider alles Erwarten zeigten aber die aus diesem Camphersäureimid gewonnenen Camphidone sowohl als das Camphidin starke Drehung des polarisirten Lichtes und zwar drehen die beiden Camphidone entgegengesetzt und ungleich stark, das Camphidin rechts. Dieser Widerspruch hat sich bei näherer Untersuchung dahin aufgeklärt, dass das verwendete Camphersäureimid thatsächlich optisch activ ist, und zwar in concentrirter Chloroformlösung eine deutliche Rechtsdrehung zeigt, welche aber beim Verdünnen der Lösung sehr stark abnimmt, ohne dass wir mit unseren Hilfsmitteln einen schliesslichen Uebergang in Linksdrehung constatiren konnten. Bemerkenswerth bleibt die entgegengesetzte optische Activität der beiden Camphidone.

Bezüglich der sonstigen allgemeinen Eigenschaften der Letzteren ist die ungemein grosse Beständigkeit des Lactamringes hervorzuheben. Während das Pyrrolidon schon beim Kochen mit Barytlösung in γ -Amidobuttersäure übergeht, ist es uns auch durch Erhitzen mit Barytwasser auf 180° unter Druck nicht gelungen, eine glatte Aufspaltung zur Aminosäure zu erzielen. Ebenso beständig sind die Camphidone gegen Reduction. Weiterer elektrolytischer Reduction in schwefelsaurer Lösung sind sie überhaupt nicht zugänglich, und auch die Einwirkung von Natrium auf die siedende amyalkoholische Lösung, welche aus den Pyrrolidonen Pyrrolidine zu gewinnen gestattet, hat uns nicht glatt zum Ziele geführt.

Es ist also anzunehmen, dass die Entstehung von Camphidin bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Camphersäureimid nicht die Entstehung eines Camphidons zur Zwischenphase hat, sondern dass nur diejenigen Säureimidmoleküle in Camphidin verwandelt werden, bei welchen zufällig beide Carbonylgruppen gleichzeitig von dem reducirenden Agens angegriffen werden. Oder aber es mag der Weg vom Camphersäureimid zum Camphidon über ein carbinolartiges Zwischenproduct führen, in welchem die zweite Carbonylgruppe im Gegensatz zu der des Camphidons elektrolytisch angreifbar ist.

Camphersäureimid.

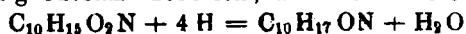
Das Camphersäureimid ist zuerst durch Erhitzen von campheraminsaurem Ammonium auf 150—160° dargestellt worden. Sehr bequem und in vorzüglicher Ausbeute erhält man dasselbe, wenn man 100 Theile Camphersäure mit 66 Theilen 25-procentigen wässrigen Ammoniaks im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Erkalten findet man das Ganze zu einer Krystallmasse von Imid erstarrt. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Präparat schmilzt bei 248° (uncorr.), während weniger reine Proben zwischen 245—248° schmelzen. In der Literatur findet sich 244—245° angegeben.

Guareschi beschreibt das Camphersäureimid als linksdrehend und fand $[\alpha]_D = -10^\circ$. In welcher Lösung und Concentration er die optische Prüfung ausführte, findet sich, wenigstens in dem uns allein zugänglichen Referat über seine Arbeit¹⁾ nicht angegeben. Wir fanden in concentrirten Chloroformlösungen unser Präparat rechtsdrehend und zwar für eine solche von 20 g Substanz in 100 ccm $[\alpha]_D^{28^\circ} = +5.45^\circ$, für eine Lösung von 10 g in 100 ccm $[\alpha]_D^{28^\circ} = +4.3^\circ$, bei 5 g in 100 ccm $[\alpha]_D^{28^\circ} = +1.55^\circ$, während in einer Chloroformlösung von 2.5 g Camphersäureimid in 100 ccm auch in 40 cm langer Schicht eine optische Activität nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Das Gleiche gilt für eine Benzollösung noch bei einem Gehalt von 5 g in 100 ccm. Das optische Verhalten des Camphersäureimids ist also in hohem Maasse von der Concentration der Lösung abhängig.

Das Imid ist bei gelindem Erwärmen schon in 60-procentiger Schwefelsäure in einer zur Durchführung der elektrolytischen Reduction genügenden Menge löslich, aber beim Erkalten krystallisirt aus dieser Lösung leicht ein Theil aus, sodass vorzuziehen ist, 65-procentige Säure anzuwenden.

Reductionsversuche im geschlossenen Apparat.

1. Präparirte Bleielektroden. Anfangs-Concentration 100 g pro Liter. 65-procentige Schwefelsäure. Stromconcentration 120 Ampère. Kathode 10 qdm pro Liter. Temperatur 19—23°. Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure: Anfängliche Stromausbeute ca. 70 pCt., welche aber sehr rasch auf ca. 30 pCt. fällt und dann etwa 1 Stunde ziemlich constant bleibt. Dauer 3—3 $\frac{1}{2}$ Stunden. Wasserstoff-Verbrauch von 10 g Substanz 2690 ccm, während die Gleichung



2457 ccm verlangt.

¹⁾ Bull. soc. chim. 49, 299.

2. Derselbe Versuch, aber Temperatur 21–29°, ergab sehr annähernd den gleichen Verlauf und Wasserstoffverbrauch.

3. Stromconcentration 150 Ampère. Kathode 5 qdm pro Liter. Temperatur 30–35°, sonst wie 1: Anfängliche Stromausbeute 55 pCt. Dauer 2¹/₂ Stunden. Wasserstoffverbrauch 2975 ccm.

Darstellung von Camphidon und Camphidin.

Da die Reductionsproducte des Camphersäureimids gegen warme Schwefelsäure nicht empfindlich sind, so kann man die Reduction mit hoher Stromstärke und verhältnissmässig kleiner Kathode ausführen. Letztere scheint insbesondere dann von Vortheil zu sein, wenn es sich um die Gewinnung grösserer Mengen Camphidins handelt, während eine gemässigte Reaction einer günstigen Ausbeute an Camphidon zuträglich ist.

Man kann ausserdem die Reduction auch ohne Diaphragma vornehmen, ohne dass durch Oxydation an der Anode ein sehr grosser Verlust entstände, aber dabei tritt so starkes Schäumen der Flüssigkeit auf, dass wir die Versuche in dieser Richtung abgebrochen haben.

Wenn Camphidon und Camphidin neben einander gewonnen werden sollen, so empfiehlt sich folgendes Verfahren:

75 g Camphersäureimid werden in 65-procentiger Schwefelsäure (65 g H₂SO₄, 35 g Wasser) zu 750 ccm gelöst und in einem präparirten Bleibecker von 125 mm lichter Weite, unter Verwendung einer Thonzelle von 75 mm Durchmesser 3 Stunden mit 90 Ampère elektrolysiert, wobei sowohl die Kathode, als die hohle Anode mit Leitungswasser gekühlt wurden¹⁾. Die Temperatur schwankte zwischen 41° und 45°. Die farblose Reactionsflüssigkeit wurde direct aus dem Apparat abgehebert, dann dieser mit einer neuen Portion beschickt und die Reduction in der gleichen Weise durchgeführt. Die vereinigte Flüssigkeit zweier solcher Operationen wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit einem Volumen Chloroform kräftig durchgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei reichliche Mengen syrupösen Camphidons zurückblieben. Bei erneuten Ausschütteln mit dem destillirten Chloroform wurden nur mehr etwa 5 g, beim dritten Aufschütteln nur mehr 0.5 g ausgezogen. Die vereinigten Extracte wurden über freier Flamme destillirt. Zuerst destillirte noch viel Chloroform, dann etwas Wasser über, hierauf stieg das Thermometer rasch bis etwa 295° und weit aus das Meiste ging bei etwa 308° über. Von da ab stieg das Thermometer langsam; bei 315° wurde die Destillation unterbrochen. Bei

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2209 [1900].

nochmaligem Destilliren zeigten sich ungefähr die gleichen Erscheinungen. Das zwischen 300—315° übergegangene, farblose Rohcamphidon, welches in der Vorlage rasch krystallinisch erstarrte, wog 57.5 g. Es wurde direct analysirt:

0.1590 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.1451 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 14.5 ccm N (23°, 748 mm). — 0.1007 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 749 mm). — 0.1387 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₀H₁₇NO. Ber. C 71.89, H 10.18, N 8.39.

Gef. » 71.77, » 10.14, » 8.06, 8.18, 8.34.

Zur Gewinnung des bei der Reduction gleichzeitig gebildeten Camphidins, wird die mit Chloroform ausgezogene schwefelsaure Lösung vortheilhaft mit Calciumcarbonat beinahe neutralisirt, vom Calciumsulfat filtrirt und das schwach saure Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt, dann das Camphidin durch Zugabe überschüssigen Alkalis ausgefällt, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet und destillirt. Die Ausbeute an einmal destillirtem Product betrug etwa 22 g.

Trennung von α - und β -Camphidon.

50 g Rohcamphidon wurden in 2½ L heissem Wasser gelöst und mit einer heissen Lösung von 70 g Pikrinsäure in 1200 ccm Wasser versetzt, wobei direct kein Niederschlag entsteht. Nach Erkalten und mehrstündigem Stehen waren 77 g eines schwefelgelben Pikrates ausgeschieden, welches bei ungefähr 170° schmolz. Beim Umkrystallisiren aus 4300 ccm kochendem Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 180—186°, bei nochmaligem Umkrystallisiren auf 190—192° und bei drittmaligem Umkrystallisiren nicht mehr weiter.

Durch fractionirtes Krystallisirenlassen der Mutterlaugen dieses hochschmelzenden α -Camphidonpikrates liess sich in ungefähr gleichen Mengen ein weiteres, annähernd einheitliches β -Camphidonpikrat vom Schmp. 135—140° gewinnen, und nur etwa 5 g blieben als ein Gemenge von mittlerem Schmelzpunkt ungetrennt. Allerdings ist anzunehmen, dass auf diese Weise nur das schwerer lösliche α -Pikrat rein erhalten werden kann, während dem leichter löslichen β -Pikrat stets gewisse Mengen des Ersteren beigemischt bleiben werden.

Beide Pikrate zeigen gleiche Zusammensetzung.

I. 0.1850 g α -Pikrat: 0.8282 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1480 g α -Pikrat: 17.5 ccm N (18°, 757.8 mm).

II. 0.1901 g β -Pikrat: 0.3366 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1804 g β -Pikrat: 21.8 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₀H₁₇NO. C₂H₃O₇N₃. Ber. C 48.48, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 48.32; 48.29, » 5.27, 5.15, » 14.08, 14.04.

Die Rückverwandlung der Pikrate in die entsprechenden Camphidone geschah folgendermaassen.

30 g Pikrat wurden mit 100 ccm einer Lösung von 2 Theilen Kaliumcarbonat und 3 Theilen Wasser in einer Reibschale sorgfältig verrieben und dann in einem verschlossenen Gefäss unter Zugabe von 90 ccm Chloroform eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt, dann wurden die Flüssigkeiten vom Kaliumpikrat abgesaugt, oder besser abgepresst, das Letztere mit Chloroform nachgewaschen, die Chloroformlösung von der Kaliumcarbonatlösung abgehoben und mit ge- glühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Sie ist dann noch etwas gelblich gefärbt, liefert aber nach dem Abdampfen des Chloroforms bei der Destillation ein farbloses Product.

α-Camphidon.

Das aus dem schwer löslichen Camphidonpikrat nach der eben beschriebenen Methode gewonnene Product siedet unter einem Druck von 762 mm bei 295°; es geht als farbloses Oel über, das aber rasch zu einer weichen, farblosen, schwach campherähnlich riechenden Krystallmasse erstarrt, und zwar wurden aus 36 g Pikrat 10.5 g reine Verbindung erhalten.

0.1695 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1540 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₀H₁₇NO. Ber. C 71.85, H 10.17, N 8.39.

Gef. • 71.58, • 10.06, • 8.31.

Die *α*-Verbindung schmilzt bei 230—232°. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt sie zu einem Oel, das sich aber erst beim Kochen in etwa 25 Theilen Wasser vollkommen auflöst. Beim raschen Abkühlen dieser Lösung krystallisirt die Substanz in salmiakähnlichen Formen krystallwasserfrei aus. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Kaliumcarbonat oder concentrirte Natronlauge scheiden aus ihr die Substanz krystallinisch ab. Mit Wasserdämpfen ist Letztere nur wenig flüchtig; auch ihr Sublimationsvermögen ist nicht gross. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigester löst sich das *α*-Camphidon schon in der Kälte sehr leicht auf, ebenso in warmem Aceton, von dem weniger als 2 Theile zur Lösung nothwendig sind. Die letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Von kochendem Ligroin (zwischen 60° und 80° siedend) sind ungefähr 13 Theile zur Lösung nothwendig. Beim langsamen Erkalten scheidet sich der grössere Theil der Substanz wieder krystallinisch ab.

Das optische Verhalten des *α*-Camphidons haben wir an unseren Präparaten übereinstimmend gefunden und zwar zeigte eine Benzol- lösung, welche 10 g der Substanz in 100 ccm enthält, $\alpha_D^{20} = -37.2^\circ$; die Substanz dreht also sehr viel stärker und im entgegengesetzten Sinne wie das Camphersäureimid.

Aus concentrirter, salzsaurer Lösung des α -Camphidons wird durch Platinchlorid ein Chloroplatinat gefällt, welches sich in etwa 18 Theilen kochender Normalsalzsäure löst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure erzeugen in der wässrigen Lösung des α -Camphidons in verdünnter Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Niederschläge, welche, aus heisser, sehr verdünnter, salpetersaurer Lösung gefällt, krystallinisch, sonst amorph sind. Wismuthkaliumjodid: ziegelrother, amorpher Niederschlag, auch beim Erwärmen nur sehr schwer löslich. Silbernitrat erzeugt keinen Niederschlag: Quecksilberchlorid lässt aus der kalt gesättigten Lösung allmählich eine Doppelverbindung in flachen, farblosen Nadelchen ausfallen, welche in verdünnter Salzsäure nicht löslich sind. Von einer neutralen Kaliumpermanganat-Lösung wird das α -Camphidon auch in der Wärme nur langsam angegriffen.

α -Camphidonpikrat: Wird die kalt gesättigte, wässrige Lösung des α -Camphidons mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt sofort ein gelber Niederschlag in hübschen Nadelchen aus, welche unter dem Mikroskop keine gut ausgebildeten Flächen zeigen. Die Analyse des Salzes ist bereits oben mitgetheilt. Das Salz schmilzt zwischen 190° und 192° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Abkühlen sofort wieder erstarrt. Es löst sich in etwa 55 Theilen kochenden Wassers auf und scheidet sich beim Erkalten in langen, dünnen, krystallwasserfreien Nadeln aus. Von kochendem Alkohol sind etwa 9 Theile zur Lösung des Salzes nothwendig. Beim Erkalten krystallisirt ein grosser Theil wieder in Nadeln aus.

Verhalten des Camphidons gegen Reductionsmittel. Versuche, das α -Camphidon elektrolytisch weiter zu reduciren, haben auch bei Anwendung hoher Temperaturen ein durchaus negatives Ergebniss gehabt. Die Einwirkung von Natrium in siedender, amylnalkoholischer Lösung ergab zwar eine geringe Menge einer kräftigen Base, welche offenbar zum Theil aus Camphidin bestand, aber ein grosser Theil konnte auch bei Verwendung eines grossen Ueberschusses von Natrium unverändert wiedergewonnen werden.

Verhalten gegen alkoholisches Natron und Barytwasser. Als 0.5 g Camphidon mit einer Lösung von 0.3 g Natrium in 6 ccm absolutem Alkohol 4 Stdn. am Rückflusskühler gekocht waren, konnten aus der Flüssigkeit wieder 0.4 g reines Camphidon abgeschieden werden, sodass also eine Einwirkung jedenfalls nur in ganz untergeordnetem Maasse stattgefunden hat.

Ein ähnlich negatives Ergebniss hatte der Versuch, das Camphidon durch Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 180° aufzuspalten. Auch hier konnte der grössere Theil der Substanz unverändert aus der Flüssigkeit extrahirt werden.

β-Camphidon.

Das aus dem Pikrat (siehe oben) abgeschiedene Product siedet unter 757 mm Druck zwischen 307° und 308° und ist im Aeusseren vom *α*-Camphidon nicht zu unterscheiden.

0.1195 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.1099 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₀H₁₇NO. Ber. C 71.85, H 10.17, N 8.89.

Gef. » 71.68, » 10.21, » 8.18.

Der Schmelzpunkt dieses Productes ist nicht ganz scharf, zwischen 215° und 225°. Es rührt dies zweifellos daher, dass das leicht lösliche Pikrat durch Umkrystallisiren nicht ganz vollkommen vom schwer löslichen *α*-Pikrat befreit werden kann, und daher aus ihm gewonnenes Camphidon etwas *α*-Verbindung noch beigemischt enthält. Eine weitere Reinigung gestattet das eigenthümliche Verhalten der *β*-Verbindung gegen Wasser. Sie schmilzt nämlich beim Erhitzen mit Wasser zu einem Oel, welches sich schon in vier Theilen kochendem Wasser auflöst. Beim Abkühlen tritt vorübergehend ölige Trübung, resp. Scheidung in zwei Flüssigkeitsschichten ein, bei weiterem Erkalten mischen sich dieselben wieder vollständig. Bei längerem Stehen oder beim Reiben mit dem Glasstab, rasch beim Einbringen eines fertigen Krystalls, scheidet sich aus dieser Flüssigkeit krystallwasserhaltiges *β*-Camphidon in langen, farblosen Nadeln ab.

0.2310 g Sbst. Verlust: 0.0190 g.

C₁₀H₁₇NO + H₂O. Ber. H₂O 9.72. Gef. H₂O 8.27.

Solchermaassen gereinigtes *β*-Camphidon schmilzt, nach dem Entfernen des Krystallwassers im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100°, ziemlich scharf bei 225°. Das Hydrat löst sich in etwa 30 Theilen Wasser von 20°, und diese Lösung trübt sich bei keiner Temperatur. Dagegen wird sie bei Zusatz einiger Tropfen concentrirter Natronlauge sofort getrübt und scheidet das Hydrat in Nadeln ab. Von Chloroform wird das Letztere sofort aufgenommen. In Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Essigester und Aceton ist das *β*-Camphidon äusserst leicht löslich. Auch von Ligoïn wird es wesentlich leichter aufgenommen als die *α*-Verbindung, lässt sich aber doch daraus krystallisirt erhalten und erscheint dann in ganz ähnlichen Gebilden wie die Letztere.

Das *β*-Camphidon dreht im Gegensatz zur *α*-Verbindung das polarisirte Licht nach rechts, und zwar fanden wir für eine Benzollösung von 10 g Substanz in 100 ccm $[\alpha]_D^{20} = + 66.5^\circ$.

Wässrige Salzsäure löst das *β*-Camphidon leichter als Wasser. Die etwa 10-procentige, salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid sofort eine krystallinische Fällung, welche sich beim Erwärmen ziemlich leicht löst und auch im überschüssigen Platinchlorid löslich ist

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Camphidonlösung einen krystallinischen, farblosen, schweren Niederschlag, welcher beim Erwärmen zu einem Gel schmilzt und beim Erkalten wieder krystallisirt. Gegen Silbernitrat, Kaliumpermanganat, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Wismuthkaliumjodid zeigt die β -Verbindung genau das gleiche Verhalten wie das α -Camphidon.

β -Camphidonpikrat: Auch das Verhalten des β -Camphidons gegen kalt gesättigte Pikrinsäurelösung bietet auf dem ersten Blick keinen Unterschied vom α -Camphidon. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fällungen ganz übereinstimmend; aber das β -Pikrat schmilzt schon bei 135—136° und ist schon in etwa 20 Theilen kochendem Wasser und in gleichen Theilen kochendem Alkohol löslich. Aus den heissen Lösungen krystallisirt es in etwas derberen, tiefer gelb gefärbten Nadeln aus als die α -Verbindung.

Das β -Camphidon lässt sich ebenso wenig wie die α -Verbindung elektrolytisch weiter zu Camphidon reduciren. Durch Natrium und Amylalkohol scheint es etwas leichter angegriffen zu werden, aber auch hier bleibt, selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Natrium, das Meiste unverändert. Gegen Barytwasser ist die β -Verbindung ebenso beständig wie das α -Camphidon.

Camphidin.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene Product ging zum weitaus grössten Theil bei 209° über. Die Destillation wurde unter Abschluss von Kohlensäure ausgeführt in einem mit angeschmolzener Vorlage versehenen Fractionirkölbchen.

0.1120 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.1285 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.43, H 12.42, N 9.15.

Gef. » 78.41, » 12.75, » 9.09.

Das Camphidin bildet eine leichte, weiche Krystallmasse von eigenthümlichem, an Campher erinnerndem Geruch. Es schmilzt scharf bei 186° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt schon bei 209° (Faden ganz im Dampf, Barom. 755 mm) unzersetzt über. Es dreht das polarisirte Licht nach rechts und zwar fanden wir für eine Benzollösung von 10 g Substanz in 100 ccm $[\alpha]_D^{20} = +23.90^\circ$.

Das Camphidin ist eine kräftige Base; sie löst sich auch in siedendem Wasser nur schwer, aber diese Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Mineralsäuren bildet die Substanz neutral reagirende Salze.

Die heiss gesättigte, wässrige Lösung der Base scheidet beim Erkalten nichts ab; dagegen wird sie bei Zusatz von Alkali sofort getrübt, und nach einigen Secunden bildet sich ein nicht deutlich krystallinischer Niederschlag. In Alkohol löst sich die Substanz sehr

leicht und wird durch Wasser ölig gefällt; ferner löst sie sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist die Base leicht flüchtig, die Dämpfe färben einen Fichtenspann intensiv gelb.

Die wässrige Lösung des Camphidins liefert mit Quecksilberchlorid im ersten Moment eine ölige Trübung, welche sich rasch in einen fein krystallinischen Niederschlag verwandelt. Derselbe löst sich beim Kochen leicht auf und krystallisirt beim Erkalten ebenfalls fein krystallinisch. In verdünnter Salzsäure ist er leicht löslich. Pikrinsäure erzeugt sofort einen krystallinischen, aus dünnen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder krystallisirt.

Salze des Camphidins.

Camphidinchlorhydrat. Beim Eindampfen einer neutralen Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bleibt das Salz als eine an der Luft nicht zerfliessliche, aber in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystallmasse zurück. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Aether drusenförmig vereinigte Spiesse ab.

0.1200 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NCl$. Ber. Cl 18.73. Gef. Cl 18.55.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Pikrinsäure sofort das Pikrat aus. Platinchlorid fällt bei vorsichtigem Zusatz einen schwach gelben, zunächst amorphen, sich allmählich in spiessige Nadeln umwandelnden Niederschlag, der in viel überschüssigem Platinchlorid sich wieder auflöst und bei directem Zusatz eines Ueberschusses überhaupt nicht erscheint. Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, viereckigen, fast rechtwinkligen Tafeln aus, die in Alkohol leicht löslich sind.

Camphidinnitrat krystallisirt aus der Lösung der Base in warmer, verdünnter Salpetersäure in langen Nadeln und wird am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1625 g Sbst.: 0.3303 g CO_2 , 0.1323 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 18.5 ccm N (19° , 750 mm).

$C_{10}H_{19}N.HNO_3$. Ber. C 55.56, H 9.26, N 12.96.

Gef. • 55.44, • 9.05, • 12.78.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 199° (uncorr.); es löst sich in heissem Wasser und heissem Alkohol ziemlich leicht, doch weit schwerer als das Hydrochlorat. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es recht schwer löslich.

Acetylcamphidin.

Wird Camphidin mit Essigsäureanhydrid gemischt, so tritt lebhaft Erwärmung unter Rothfärbung ein. Die Reaction wurde durch

mehrständiges Kochen mit der fünffachen Menge Anhydrid zu Ende geführt, das überschüssige Anhydrid im Vacuum aus dem Wasserbade abgetrieben und die nunmehr gelb gefärbte Flüssigkeit fractionirt destillirt. Etwa $\frac{1}{5}$ des Ganzen ging zwischen 290° und 291° über, während im Uebrigen die Siedetemperatur inconstant war. Die zwischen 290° und 291° siedende Fraction erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, farblosen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt zwischen 30° und 40° liegt.

0.2090 g Sbst.: 0.5652 g CO_2 , 0.3010 g H_2O . — 0.2021 g Sbst.: 12.9 ccm N (19° , 741 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 78.85, H 15.89, N 7.18.
Gef. » 73.75, » 16.00, » 7.15.

Nitrosocamphidin.

Die Verbindung wird aus der salzsauren Lösung des Camphidins durch Natriumnitrit in spiessigen Nadeln gefällt und wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

0.1170 g Sbst.: 15.8 ccm N (19° , 746.2 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. N 15.88. Gef. N 15.24.

Der Körper liefert die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure und geht bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure zum Theil in eine Base über, welche Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt.

Camphidinphenylthioharnstoff.

Camphidin und Phenylsenföhl vereinigen sich unter heftiger Reaction zu einer Krystallmasse, welche aus heissem Alkohol in seiden-glänzenden Krystallwarzen krystallisirt.

0.1635 g Sbst.: 0.1320 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$. Ber. S 11.11. Gef. S 11.07.

Der Körper schmilzt zwischen 142° und 145° (uncorr.); er löst sich schon in gleichen Theilen warmem Alkohol, ebenfalls leicht in Benzol, Aceton, Essigester, fast nicht in Wasser, Ligroin und Aether.

Einwirkung von Brom auf Camphidin.

Aus einer Lösung des Camphidins in Bromwasserstoffsäure wird durch überschüssiges Brom ein rothgelb gefärbtes Perbromid gefällt; wird dieses vorsichtig mit concentrirter Kalilauge behandelt, so geht es in ein farbloses, bromhaltiges Oel von erfrischendem, campherartigem Geruch über, welches mit Aether aufgenommen werden kann. Versucht man, dieses Oel im Vacuum zu destilliren, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, und das Ganze verwandelt sich in eine Krystallmasse. Diese enthält reichliche Mengen bromwasserstoffsäuren Camphidins, daneben aber Hydrobromate von andern, wohl wasserstoffärmeren Basen, deren Isolirung wir bisher nicht durchgeführt

haben. Eine ähnliche, aber anscheinend in einfacherem Sinne verlaufende Umlagerung erleidet das Bromcamphidin sehr langsam in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur. Dieses Verhalten lässt keinen Zweifel, dass das Einwirkungsproduct von Kalilauge auf Camphidinperbromid das Brom an Stickstoff gebunden enthält und also dem Piperilylenchlorstickstoff von Lellmann und Geller¹⁾ entspricht.

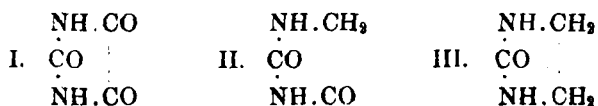
493. Julius Tafel und Ludwig Reindl:

Elektrolytische Reduction einiger cyclischer Ureide.

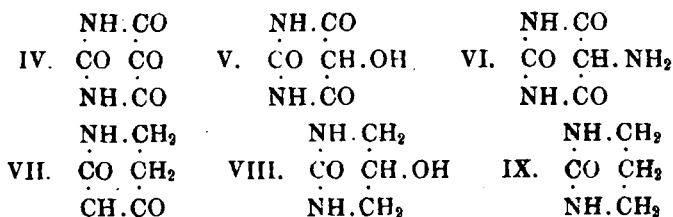
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 1. October 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Im Anschluss an die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Arthur Weinschenk durchgeführten Versuche mit Barbitursäure²⁾, haben wir die elektrolytische Reduction auf einige andere cyclische Ureide ausgedehnt und zwar auf Parabansäure, Dialursäure, Uramil und Alloxan. Diese sämtlichen Körper werden in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden leicht reducirt, aber in keinem Falle entsteht ein einheitliches Product. So liefert die Parabansäure (I) neben Hydantoïn (II) Aethylenharnstoff (III).



Aus den Reductionsproducten der Dialursäure (V) haben wir in der Hauptsache das schon früher aus der Barbitursäure erhaltene Hydrouracil (VII), ausserdem Trimethylenharnstoff (IX) und in geringen Mengen einen Körper der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ isolirt, welchem vermuthlich die Formel VIII zukommt.



Das Uramil ist der Reduction besonders leicht zugänglich, aber es wird bei derselben die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten, und wir konnten als einzigen krystallisirenden Körper wiederum nur Hydrouracil (VII) gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1920 [1888].

²⁾ Diese Berichte 33, 3383 [1900].