

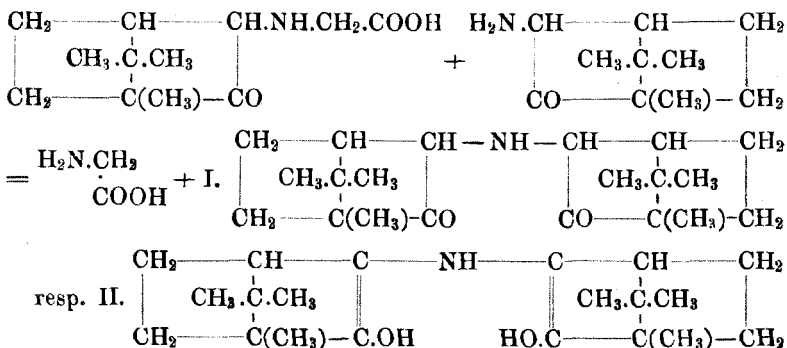
605. Alfred Einhorn und Stephan Jahn: Zur Kenntniss des Aminocamphers.

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

(Eingegangen am 22. October 1902.)

Während die Darstellung des Camphorylglykocoll esters aus Aminocampher und Monochloressigsäureäthylester keine Schwierigkeiten bietet, gelingt es selbst beim Verseifen des Esters mit Wasser nicht, daraus das Camphorylglykocoll zu gewinnen, weil die Verbindung hierbei unter Abspaltung von Glykocoll zersetzt wird.

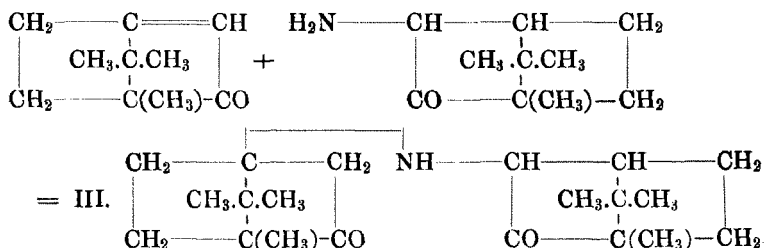
Unsere Bemühungen, durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf den Aminocampher direct zu der gewünschten Substanz zu gelangen, sind bisher ebenfalls ohne Erfolg geblieben, Statt derselben erhielten wir beim Erhitzen der Verbindungen mit essigsaurem Natrium oder besser mit Soda Dicumphorylamin, welches wahrscheinlich aus intermediär gebildetem Camphorylglykocoll und Aminocampher unter Abspaltung von Glykocoll entsteht, das sich stets in der Reactionsmasse vorfindet. Diese Annahme dürfte um so zutreffender erscheinen, als sich die Chloressigsäure bei dem Process nicht durch Essigsäure ersetzen lässt, in welchem Falle nur ganz geringe Mengen Dicumphorylamin gebildet werden, während es unter den richtigen Bedingungen immerhin in einer Ausbeute von über 20 pCt. des Ausgangsmaterials gewonnen wird. Die Reaction lässt sich daher unter der Voraussetzung, dass das Dicumphorylamin symmetrisch constituirte ist, wie folgt formuliren:



Angeli<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass sich der Aminocampher mit salpitriger Säure in Camphenon überführen lässt, also unter Bedingungen, die durchaus verschieden von denen sind, unter welchen wir

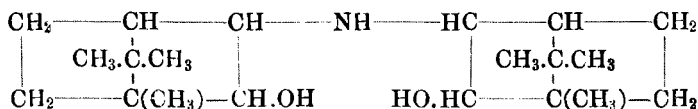
<sup>1)</sup> Gazz. chim. 23 [2], 351; 24 [2], 318.

gearbeitet haben; es wäre aber immerhin möglich, dass auch bei unserer Reaction Camphenon als Zwischenproduct auftritt und dann Aminocampher in der Weise addirt, dass das unsymmetrische Dicamphorylamin (III) entsteht:



Wir haben in der Reactionsmasse indessen Camphenon nicht nachweisen können und ziehen es vor, uns der symmetrischen Formel I oder II, welch' letztere die Enolform darstellt, zu bedienen.

Das Dicamphorylamin, welches in Nadelchen vom Schmp. 181<sup>o</sup> krystallisirt, ist eine schwache Base, deren Salze sauer reagiren und durch Wasser zerlegt werden; es ist uns weder gelungen, die Substanz zu acyliren, noch die Phenylhydrazinverbindung, welche sie liefert, zu reinigen; hingegen giebt sie leicht ein krystallisirtes Nitrosamin und geht bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in eine etwas stärkere Base, das Diborneolamin:



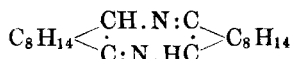
über, deren Salze neutrale Reaction zeigen. Auch aus dieser Verbindung lässt sich ein Nitrosoderivat darstellen, welches, wie das zuvor erwähnte, die Liebermann'sche Reaction zeigt.

Schiff<sup>1)</sup> hat unter dem Namen Dicamphorylamid eine Verbindung beschrieben, die in gelben Nadeln vom Schmp. 160<sup>o</sup> krystallisirt und die gleiche Zusammensetzung wie unser Dicamphorylamin haben soll. Dieselbe entsteht angeblich am besten bei der Destillation einer salzsauren Lösung des Aminocamphers mit Wasser. Diese Angaben sind jedoch, wie Duden und Pritzko<sup>2)</sup> bereits nachgewiesen haben und wie wir bestätigen können, unrichtig, da der Aminocampher unter diesen Umständen überhaupt nicht verändert wird. Als wir jedoch einen lebhaften Wasserdampfstrom durch die nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1405 [1880]; 14, 1375 [1881].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 307, 209 [1899].

angesäuerte Lösung des salzsauren Aminocamphers schickten, gelang es, Spuren Dihydrodicamphenpyrazin:



überzutreiben. Es muss jedoch dahingestellt bleiben, ob dieselben nicht schon von vornherein in dem Aminocampher vorhanden waren, da Duden und Pritzkow, welche diese Verbindung eingehend studirten, gezeigt haben, dass sie sich aus dem Aminocampher sehr leicht bildet.

Es ist daher auch sehr leicht erklärlich, dass wir sie auch bei unseren Versuchen antrafen und sie besonders bei der Darstellung des Dicamphorylamins stets in beträchtlicher Menge in der Reactionsmasse vorfanden.

In der Absicht, die bekannte Methode zur Darstellung der Diarylamine auf die Campherreihe zu übertragen, wurde Aminocampher mit seinem salzsauren Salz im Einschmelzrohre auf 220—230° erhitzt. Statt des erwarteten Dicamphorylamins erhielten wir jedoch ein Gemenge verschiedener Substanzen, welches zur Hälfte aus Dicamphenpyrazin bestand und etwa 10 pCt. einer neuen, 46° höher, nämlich bei 202—203° schmelzenden, isomeren Verbindung der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$  sowie ferner Campher und Campherchinon enthielt.

Die zuletzt genannten beiden Substanzen sind in Aceton leicht, die N-haltigen jedoch verschieden schwer löslich, und es gelingt daher, sie durch häufiges, mühsames Umkrystallisiren aus Aceton zu trennen.

Duden und Pritzkow haben bereits beobachtet, dass bei dem Condensationsprocess, welchem der Aminocampher so leicht anheimfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 8 Wochen als Nebenproducte Dicamphenpyrazin in geringer und Campherchinon in grösserer Menge auftreten. Letzteres dürfte wohl das Material sein, aus dem durch Reduction vermittels des Wasserstoffs, welcher bei unserer Reaction frei werden sollte, der Campher entsteht. Druck haben wir beim Oeffnen der Einschmelzröhren kaum wahrgenommen.

Dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht die hohe Temperatur allein, sondern die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure die reichliche Bildung von Dicamphenpyrazin aus dem Dihydroproduct bewirkt, welches in der ersten Reactionsphase entsteht, geht daraus hervor, dass beim Erhitzen im Rohr auf ca. 230° der Aminocampher hauptsächlich Dihydrodicamphenpyrazin, ein Gemenge des Letzteren mit salzsaurem Aminocampher jedoch vorzugsweise das wasserstoffärmere Dicamphenpyrazin bildet.

Die erwähnte neue Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$  und dem Schmelzpunkte 202—203° zeigt in ihrem chemischen Verhal-

ten mit dem gleich zusammengesetzten Dicamphenpyrazin vom Schmp. 157° weitgehende Aehnlichkeit, und ertheilen wir ihr daher den Namen Dicamphenisopyrazin.

Wie jene Verbindung ist sie durch ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel ausgezeichnet und wird weder von Permanganat, noch von concentrirter Salpetersäure in der Wärme angegriffen; auch gegen Brom und warme Alkalilauge ist sie resistent; ebensowenig wird sie von Säurechloriden oder salpetriger Säure verändert.

Aus den Lösungen in concentrirten Säuren scheidet sie sich mit Wasser wieder ab; das salzsaure Salz, welches sich in ätherischer Lösung darstellen lässt, giebt wie das der isomeren Verbindung schon an der Luft Salzsäure ab und liefert die freie Verbindung.

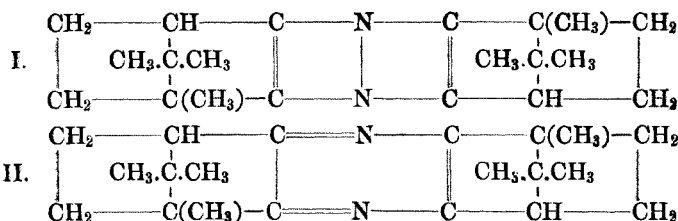
Die schwach basischen Eigenschaften der Substanz documentiren sich in dem Verhalten zu Metallsalzen, wie Quecksilberchlorid, Silbernitrat u. s. w., mit denen sie wie die isomere Verbindung Doppelsalze bildet. Ein Unterschied zwischen beiden besteht jedoch im Verhalten gegen Pikrinsäure, welche in ätherischer Lösung nur das Dicamphenisopyrazin als Pikrat ausfällt und gegenüber Jodmethyl, welches sich mit der Isoverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit dem Dicamphenpyrazin indessen erst beim Erwärmen verbindet. Beide Jodmethylate zerfallen aber beim Erhitzen unter Rückbildung der Pyrazine und spalten dieselben auch mit heisser Alkalilauge ab.

Unsere Bemühungen, die isomeren Dicamphenpyrazine durch Erhitzen für sich, sowie mit Säuren oder wässrigem und amyalkoholischem Kali, Piperidin u. s. w. in einander umzulagern, waren vergeblich.

Dass das Dicamphenisopyrazin mit Oddo's<sup>1)</sup> Dicamphanhexanazin (Dicamphenpyridazin), welches aus Dicamphanhexandion (Dicamphendion) und Hydrazin entsteht und nicht nur ebenfalls nach der Formel  $C_{20}H_{28}N_2$  zusammengesetzt ist, sondern auch nur einen Grad niedriger, nämlich bei 201—202°, schmilzt, nicht identisch ist, geht daraus hervor, dass Oddo's Verbindung im Gegensatz zum Isopyrazin ein beständiges salzsaures Salz (Schmp. 230—235°) bildet, dass die Pikrate beider Verbindungen eine Schmelzpunktdifferenz von 34° aufweisen, und dass das Jodmethylat der Oddo'schen Verbindung bei 201°, das des Isopyrazins aber noch nicht bei 260° schmilzt.

Dem Dicamphenpyrazin haben Duden und Pritzkow die Formel I ertheilt; es kommt für dasselbe jedoch auch noch Formel II in Betracht.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 27, I, 149 [1897]. D. R.-P. No. 94498.



Da es nicht sehr wahrscheinlich ist, dass die Isomerie, welche zwischen unserer Verbindung und der jener Forscher besteht, eine sterische ist, so liegt es nahe, anzunehmen, dass sie auf der verschiedenartigen Bindung der Atome, welche das Pyrazingerüst bilden, zurückzuführen ist, was die Formeln I und II zum Ausdruck bringen.

Diese Annahme wird jedoch erst dann zulässig erscheinen, wenn es gelingen sollte, die Isoverbindung in das Dicumphenpiperazin überzuführen, welches Duden und Pritzkow bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf das Dicumphenpyrazin erhalten haben.

Diesbezügliche Versuche wurden von uns zwar schon in Angriff genommen, sie konnten jedoch wegen der schweren Zugänglichkeit des Dicumphenisopyrazins bis jetzt noch nicht zu Ende geführt werden.

### Experimenteller Theil.

Camphorylglykocolläthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{CH.NH.CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{cases}$

Erhitzt man im Oelbade unter Rückfluss eine Lösung von 15 g Aminocampher in 11 g Chloressigsäureäthylester auf den Siedepunkt des Letzteren, so findet in diesem Momente unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine heftige Reaction statt, bei welcher ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer ruckweise um  $20^\circ$  steigt und gleichzeitig eine Abscheidung von Krystallen erfolgt.

Um Verschmierung zu vermeiden, nimmt man die Reaktionsmasse schon nach einer Minute aus dem Oelbade heraus, kühlt sie etwa eine Stunde mit Eis und saugt an der Pumpe die Krystalle, welche aus salzsaurem Aminocampher bestehen, ab und wäscht mit Aether nach, der im Filtrat einen Rest des gleichen, noch darin gelösten Salzes ausfällt, der mit der Hauptmasse vereinigt wird (7–8 g). Beim Eindunsten des Filtrats hinterbleibt nun ein Oel, das man mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt und ausäthert, wobei hauptsächlich nicht in Reaction getretener Chloressigester in das Lösungsmittel geht.

Aus der sauren, wässrigen Flüssigkeit scheidet Pottasche ein Oel ab, das ebenfalls in Aether aufgenommen und mit Pottasche getrocknet wird; fügt man dann überschüssige ätherische Salzsäure hinzu, so

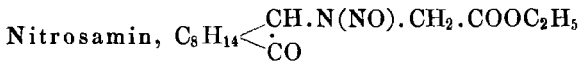
entsteht ein Niederschlag. Derselbe lässt sich aus Aceton umkrystallisieren, wobei man salzsauren Camphorylglykocoll ester erhält, welcher kleine Nadeln bildet, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz schmeckt bitter und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Essigester jedoch nicht löslich. Alkalilauge fällt aus der sauer reagirenden, wässrigen Lösung desselben den Camphorylglykocoll-äthylester als farbloses, leicht bewegliches Oel aus.

0.1728 g Sbst.: 0.3675 g CO<sub>2</sub>, 0.1327 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 5.5 ccm N (12°, 719 mm). — 0.2205 g Sbst.: 0.1078 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N.HCl. Ber. C 58.03, H 8.29, N 4.84, Cl 12.26.

Gef. » 58.01, » 8.59, » 5.03, » 12.10.

Die pharmakologische Untersuchung ergab, dass der salzsaure Camphorylglykocolläthylester giftig ist. 0.1 g in die Vena jugularis eingespritzt, töteten ein Kaninchen sofort und bewirken ausgedehnte Blutungen in der Lunge. Den Blutdruck vermag die Substanz nicht zu steigern.



Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur wässrigen Lösung des salzsauren Camphorylglykocoll esters als Oel ab und geht leicht in den festen Zustand über. Aus Gasolin krystallisiert es in gelblichen Blättchen vom Schmp. 105°. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

0.0893 g Sbst.: 8.1 ccm N (12°, 715 mm).

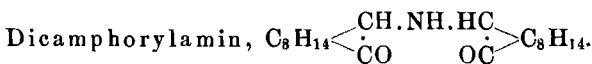
C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 9.93. Gef. N 10.12.

Verseifung. Kocht man 5 g Camphorylglykocoll ester mit 250 g Wasser 12 Stunden unter Rückfluss, so geht das Oel allmählich in Lösung, und beim Eindampfen hinterbleibt ein syrupöser Rückstand, welcher beim Digeriren mit Aether etwas mehr als 1 g Glykocoll abscheidet. Dasselbe wurde zur Reinigung aus wässriger Lösung mit Aceton gefällt, schmolz dann bei 235° und gab mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Aus dem Rückstand, welcher beim Eindunsten der Aetherlösung hinterbleibt, liessen sich krystallisirende Verbindungen nicht gewinnen.

0.1416 g Sbst.: 0.1647 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 32.00, H 6.66.

Gef. » 31.74, » 6.76.



Zu einer innigen Mischung von 100 g Aminocampher und 60 g entwässert Soda giebt man 30 g Chloressigsäure, erwärmt dann 24 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich gleich anfangs eine Oel-

schicht absetzt, fügt nach dem Erkalten zur Reactionsmasse noch etwas Sodalösung hinzu und extrahirt mit Aether, der beim Verdunsten 80—85 g eines zum grössten Theil aus basischen Producten bestehenden Rückstandes hinterlässt.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedunstet und mit Alkohol extrahirt, wobei ein Rückstand hinterblieb, der nicht zur Krystallisation zu bringen war und daher mit Silberoxyd entchlort wurde. Aus der wässrigen, zuvor mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung krystallisirte beim Eindunsten nun Glykocoll vom Schmp. 236° aus; andere Producte waren daneben jedoch nicht nachzuweisen.

Die Abscheidung des Dicamphorylamins aus dem Rückstand des Aetherextractes geschieht durch das Sulfat, welches in concentrirter Säure sehr schwer löslich ist. Zu dem Zweck wird derselbe auf dem Wasserbade mit 10—20-procentiger Schwefelsäure digerirt, welche alle basischen Producte, nicht aber die beigemengten öligen Verunreinigungen auflöst. Kühlt man die saure Flüssigkeit gut ab und giesst sie durch ein Faltenfilter, so bleiben die Verunreinigungen zurück. Fügt man nun vorsichtig zum Filtrat das gleiche Volum concentrirter Schwefelsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Dicamphorylaminsulfat besteht. Wird das Salz abfiltrirt, so lässt sich aus dem sauren Filtrat mit Alkalien Dihydrodicamphenpyrazin, welches als hauptsächliches Nebenproduct entsteht, gewinnen. Giebt man Soda zur wässrigen Lösung des Sulfates, so scheidet sich Dicamphorylamin ab. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und blieb beim Verdunsten in Nadeln zurück, die wir zur Analyse noch aus Gasolin umkrystallisirten.

0.169 g Sbst.: 0.4672 g CO<sub>2</sub>, 0.1520 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 6 ccm N (11°, 716 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.70, H 9.77, N 4.42.

Gef. » 75.13, » 10.06, » 4.37.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzollösung bestimmt.

0.2458 g Sbst. in 15 g Benzol gaben eine Depression von 0.26°.

C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. Mol. 317. Gef. Mol. 315.

Das Dicamphorylamin, welches von 160° an zu sintern beginnt, schmilzt unter Zersetzung bei 181—182° und verkohlt bei höherer Temperatur allmählich; in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln ist es löslich, nicht aber in Wasser, mit dessen Dämpfen es nur langsam flüchtig ist. Die Verbindung ist eine schwache Base und lässt sich mit Säuren nicht titriren; ihre Salze reagiren sauer und werden durch Wasser zersetzt. Gegen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Salpetersäure, ist sie beständig; es ist nicht gelungen, sie zu acylieren. Mit Phenylhydrazin entsteht in der essigsäuren Lö-

sung des Dicamphorylamins eine Fällung, aus welcher sich aber ein krystallisirtes Reactionsproduct nicht herausarbeiten liess.

Salzsaures Salz. Digerirt man die Base vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Salz, welches sich aus alkoholischer Lösung mit Aether in Nadelchen abscheidet, die bei 220—222° schmelzen. Dasselbe ist in Chloroform, nicht aber in Essigester oder Wasser löslich, dem es saure Reaction ertheilt. Von verdünnter wässriger, sowie von überschüssiger ätherischer Salzsäure wird es leicht gelöst.

0.18 g Sbst.: 0.0773 g AgCl.

$C_{20}H_{31}O_2N.HCl$ . Ber. Cl 10.42. Gef. Cl 10.62.

Sulfat. Dasselbe gewinnt man am besten durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in 10—20-procentiger Schwefelsäure; es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in langen Nadeln, die sich bei 212° zersetzen. Giebt man wenig Wasser zum Sulfat, so entsteht eine opalisirende Masse, die in Aether vollständig löslich ist und beim Verdunsten die freie Base hinterlässt. In viel Wasser, besonders angesäuertem, löst sich das Salz jedoch auf; aber es lässt sich der Flüssigkeit auch jetzt nicht nur mit Aether ebenfalls die Base entziehen, sondern sie scheidet sich sogar beim Kochen ab und geht beim Erkalten der Flüssigkeit wieder in Lösung. In Wasser löst sich das Sulfat mit saurer Reaction auf. Zur Analyse wurde es in einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure gelöst und in Gegenwart von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge titrirt.

0.6 g Sbst. in 23 cem  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure wurden durch 52.2 cem  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge neutralisirt.

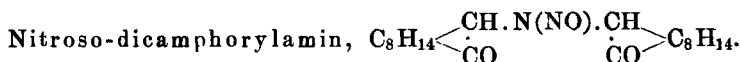
$C_{20}H_{31}O_2N.H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  23.61. Gef.  $H_2SO_4$  23.86.

Das Ergebniss der pharmakologischen Prüfung war, dass der Substanz keine Campherwirkungen zukommen, und dass sie giftig ist. 0.8 g per os verabreicht tödten ein Kaninchen in einem Tage und bewirken Nephritis und Blutungen in Lunge, Magen und Darm.

Pikrat. Giebt man wässrige Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Dicamphorylamins, so scheidet sich das Pikrat ab; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 185°.

0.21 g Sbst.: 18.6 cem N (6°, 720 mm).

$C_{26}H_{34}O_9N_4$ . Ber. N 10.25. Gef. N 10.22.

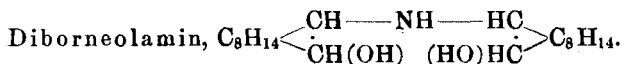


Auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure fällt das Nitrosamin aus, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, die bei 190° schmelzen; es giebt die Liebermannsche Reaction.



0.1431 g Sbst.: 10.4 ccm N (11°, 715 mm).

$C_{20}H_{30}O_3N$ . Ber. N 8.09. Gef. N 8.14.



Reducirt man 20 g Dicumphorylamin in einer siedenden Lösung von 300 ccm Alkohol durch allmähliches Eintragen von 20 g Natrium, giesst die Flüssigkeit dann in stark verdünnte Schwefelsäure und entfernt nicht in Lösung gegangene Verunreinigungen durch Extraction mit Aether, so fällt mit Soda in annähernd theoretischer Ausbeute Diborneolamin aus. Dasselbe krystallisirt aus Gasolin in kleinen Nadelchen, die bei 195° zu sintern beginnen und bei 197° schmelzen.

Die Verbindung ist unzersetzt flüchtig und löst sich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln auf; in Wasser ist sie unlöslich.

0.126 g Sbst.: 0.3467 g  $CO_2$ , 0.1211 g  $H_2O$ . — 0.1223 g Sbst.: 4.7 ccm N (11°, 724 mm).

$C_{20}H_{35}O_2N$ . Ber. C 74.77, H 10.91, N 4.36.

Gef. » 75.06, » 10.76, » 4.37.

Mit Schwefelsäure liefert das Diborneolamin ein Sulfat, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und in Wasser mit neutraler Reaction löslich ist. Auf Zusatz von Natriumnitrit fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base das Nitrosamin aus; es krystallisirt aus Essigester in kleinen Nadelchen und giebt die Liebermann'sche Reaction.

#### Dicumphenisopyrazin, $C_{20}H_{28}N_2$ .

Erhitzt man eine innige Mischung von 30 g Aminocampher und 20 g seines salzsauren Salzes im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 220—230°, so ist nach dem Erkalten nur ein geringer Druck im Rohr vorhanden und neben Wasser und Salmiak eine bald heller oder dunkler gefärbte Reactionsmasse entstanden, aus welcher es gelingt, ca. 5 g Isodicumphenpyrazin, 25 g Dicumphenpyrazin, 1 g Campherchinon und 8 g Campher zu isoliren.

Das Reactionsproduct, welches saure Reaction zeigt, laugt man zunächst mit kaltem Wasser aus, wobei ausser Salmiak auch eine Spur einer Base in Lösung geht, welche auf Zusatz von Alkali eine unbedeutende Trübung erzeugt und aus Materialmangel nicht untersucht werden konnte. Löst man den Rückstand nun unter Anwendung von Thierkohle in möglichst wenig heissem Aceton auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemenge aus, welches alles Isodicumphenpyrazin und einen Theil des Pyrazins enthält; man filtrirt die Krystalle ab, dunstet die Mutterlauge ein und löst den festen Rückstand, der dabei hinterbleibt, in concentrirter Salzsäure auf. Fügt man nun zunächst wenig Wasser hinzu, so scheiden sich nur die stickstofffreien Producte, der Campher und das Campherchinon, und zwar vollständig ab; man

isolirt sie und verdünnt das saure Filtrat jetzt mit mehr Wasser, wobei dann fast reines Dicumphenpyrazin ausfällt.

Das Gemenge von Campher und Campherchinon, welches noch durch geringe Mengen schmieriger Producte verunreinigt ist, wird mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die reinen Verbindungen übergehen. Da ihre Trennung Schwierigkeiten bot, haben wir uns damit begnügt, das Gemenge derselben mit alkalischer Hydroperoxydlösung zu erwärmen, wobei das Chinon als Camphersäure in Lösung geht und der Campher zurückbleibt; er wurde noch durch Sublimation gereinigt und schmolz bei 175°. Aus der alkalischen Lösung liess sich beim Ansäuern und Aussalzen mit Ammoniumsulfat die Camphersäure abscheiden, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 187° zeigte. Zur Isolirung des Isodicamphenpyrazins wurde das Gemenge desselben mit Pyrazin, welches aus der Acetonlösung ausgeschieden war, der fractionirten Krystallisation aus demselben Lösungsmittel unterworfen. Da die Isoverbindung in Aceton etwas schwerer löslich ist als das Pyrazin, gelingt es durch sechs- bis acht-malige Wiederholung dieser Operation, die Substanzen zu trennen. Die Mutterlaugen enthalten schliesslich nur noch Dicumphenpyrazin, das sich beim Einengen derselben wieder abscheidet.

Das Isodicamphenpyrazin, welches sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, schmilzt bei 202—203° und ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig; mit Wasserdampf destillirt es nur langsam über. In Wasser ist die Verbindung nicht, in den gebräuchlichen organischen Solventien hingegen ziemlich leicht löslich.

0.1788 g Sbst.: 0.5328 g CO<sub>2</sub>, 0.1578 g H<sub>2</sub>O. — 0.1637 g Sbst.: 0.4881 g CO<sub>2</sub>, 0.1411 g H<sub>2</sub>O. — 0.1525 g Sbst.: 12.5 ccm N (6°, 720 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.08, H 9.46, N 9.46.

Gef. » 81.29, 81.15, » 9.87, 9.64, » 9.46.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung gaben 0.2555 g Salz in 28.5 g Benzol eine Depression von 0.16°.

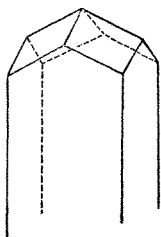
C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. M 296. Gef. M 280.

Die Krystallmessung, welche der Eine von uns (Jahn) ausgeführt hat, ergab folgendes Resultat:

Ditetragonal-bipyramidal:

a : c = 1 : 0.4927.

Beobachtete Formen: (100), (111); prismatischer Habitus.



| Winkel        | berechnet | beobachtet |
|---------------|-----------|------------|
| (111) : (111) | 69° 44'   | 69° 44'    |
| (111) : (111) | 47° 41'   | 47° 37'    |
| (111) : (100) | 66° 10'   | 66° 13'    |
| (100) : (010) | 90° 00'   | 90° 02'    |

stark doppelbrechend; Charakter negativ.

Wie die isomere Verbindung ist auch das Dicomphenisopyrazin nur eine schwache Base; sie löst sich zwar in concentrirten Mineralsäuren auf, fällt jedoch aus den Lösungen auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Giebt man zur Lösung der Base in Aether vorsichtig ätherische Salzsäure, so scheidet sich ein salzsaures Salz ab, das sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Die Isolirung dieses Salzes gelingt jedoch nicht, weil es dabei unter Abgabe von Salzsäure und Rückbildung der Base zerfällt.

Beim Erwärmen mit Säurechloriden, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure bleibt die Substanz unverändert; auch Oxydationsmitteln gegenüber ist sie ausserordentlich beständig und wird selbst von kochendem, übermangansaurem Kalium, sowie heisser, concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen.

Ebenso wenig wird sie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, oder beim Kochen mit äthyl- oder amyloalkoholischem Kali, sowie beim Erwärmen mit Piperidin verändert; sie verhält sich in der Beziehung genau wie das isomere Dicomphenpyrazin, mit welchem wir Parallelversuche in der Absicht ausgeführt haben, festzustellen, ob sich die eine dieser Basen in die andere überführen lässt, was nicht der Fall zu sein scheint.

Pikrat,  $C_{20}H_{28}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Giebt man wässrige Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Dicomphenisopyrazins, so erhält man das Pikrat. Dasselbe entsteht auch beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen der Componenten und krystallisirt aus Sprit in feinen, gelben Nadeln vom Schmp.  $203^\circ$ .

0.0856 g Sbst.: 10 ccm N ( $11^\circ$ , 720 mm).

$C_{26}H_{31}O_7N_5$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.13.

Quecksilberchloriddoppelsalz,  $C_{20}H_{28}N_2 + HgCl_2$ . Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit wässriger Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich das Doppelsalz als weisser, käsiger Niederschlag ab; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp.  $236^\circ$  und ist in Wasser unlöslich.

0.1483 g Sbst.: 0.0529 g Hg.

$C_{20}H_{28}N_2 \cdot HgCl_2$ . Ber. Hg 35.27. Gef. Hg 35.65.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz des isomeren Dicomphenpyrazins enthält nach der Untersuchung von Duden und Pritzkow abweichend von unserer Verbindung 2 Moleküle Quecksilberchlorid und ist nach der Formel  $C_{20}H_{28}N_2 \cdot 2HgCl_2$  zusammengesetzt.

In analoger Weise wie mit Quecksilberchlorid bildet das Dicomphenisopyrazin auch mit anderen Metallchloriden Doppelsalze, von welchen wir das Silbernitratdoppelsalz, das aus Sprit in Nadeln krystallisirt, die sich über  $265^\circ$  zersetzen, und das Zinnchloriddoppelsalz, welches sich aus Sprit ebenfalls in Nadeln abscheidet, dargestellt haben.

Jodmethylat,  $C_{20}H_{28}N_2 \cdot JCH_3$ . Kocht man gleiche Mengen Dicamphenisopyrazin und Jodmethyl einige Stunden in Benzollösung, so scheidet sich das Jodmethylat als gelber Niederschlag aus.

Die Verbindung löst sich in heissem Wasser farblos auf, offenbar unter Bildung eines Hydrates, und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln, die sich über  $260^{\circ}$  unter Rückbildung des Isopyrazins zersetzen, sich aber bei vorsichtigem Erwärmen unverändert sublimiren lassen.

Das Jodmethylat ist in kaltem Wasser schwer, in Benzol und Aether nicht löslich; beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet es allmählich die Base ab.

0.2284 g Sbst.: 0.1213 g Ag.

$C_{21}H_{31}N_2J$ . Ber. J 28.99. Gef. J 28.7.

## 606. Hugo Kauffmann: Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October 1902.)

1. Meine bisher veröffentlichten Versuche über das Verhalten von Benzolderivaten<sup>1)</sup> und Carbonylverbindungen<sup>2)</sup> gegen Tesla-Ströme lassen in theoretischer Hinsicht einen durchaus unerwarteten, sehr werthvollen Ausblick auf die Constitution des Benzols zu, den ich in dieser Mittheilung darlegen und der Kritik der verehrlichen Fachgenossen unterbreiten möchte. Es wird die Rede sein nur von ein-kernigen Benzolderivaten; mehrkernige, insbesondere Naphtalin, behalte ich mir für später vor.

Wir halten an unserer früheren Annahme fest, dass das Ringsystem des Benzols in verschiedenen Zuständen auftritt. Das violette Aufleuchten von Dämpfen unter dem Einfluss von Tesla-Strömen einerseits, sowie die Anomalie der magnetischen Molekularrotation andererseits, welche Letztere auch über nicht leucht-fähige Stoffe Anschluss zu geben vermag, sind Maassstäbe dieser Zustände. Das, was ich als X-Zustand bezeichnet hatte, umschliesst in Wirklichkeit ebensoviele Einzelzustände als es leucht-fähige Stoffe giebt.

2. Ordnet man alle leucht-fähigen Stoffe nach abnehmenden Werthen ihres Leuchtvermögens, so erhält man eine Reihe, in der sich die Zustände continuirlich aufeinanderfolgen. Diese Stoffe müssen nothwendig

1) Diese Berichte 33, 1725 [1900] und 34, 682 [1901].

2) Diese Berichte 35, 473 [1902].