

dass derselbe, wie dies auch schon C. Beyer¹⁾ beobachtet hat, erst durch die oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Flüssigkeit gebildet wird, ganz im Gegensatz zu den von uns geprüften Farbstoffen der Cyaninreihe, die sofort ohne Einwirkung des Luftsauerstoffs entstehen. Völlig unbedacht ist es aber, wenn der Verfasser des Originalartikels diese Farbstoffbildung, die schon äusserlich ganz anders verläuft, gegen die von uns aufgestellten Constitutionsformeln in's Feld führt. Vermuthlich gehört der blaue Farbstoff aus dem α, γ -Dimethylchinolinjodmethylat in eine ganz andere Klasse der Cyaninfarbstoffe, in die auch der Farbstoff aus reinem Lepidinäthyljodid zu bringen sein dürfte. Durch die gegen uns gerichteten Angriffe ist also keineswegs die von uns in unseren Abhandlungen zum Ausdruck gebrachte Anschauung erschüttert worden.

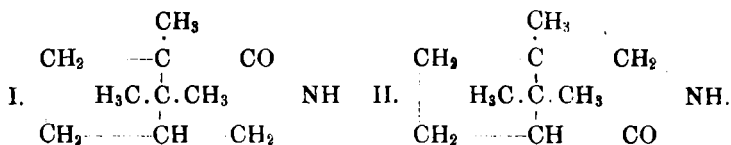
Da ich persönlich jetzt nicht in der Lage bin, mich dem sehr interessanten Gebiet der Cyaninfarbstoffe weiter zu widmen, überlasse ich die Fortsetzung Hrn. Auerbach, dem ich auch an dieser Stelle für seine Bemühungen meinen besten Dank sage.

556. Julius Tafel und Heinrich Bublitz:
Zur Kenntniss der Camphidone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. November 1905.)

Vor 4 Jahren haben Tafel und Eckstein²⁾ über die elektrolytische Reduction des Camphersäureimids berichtet, welche zu zwei isomeren Camphidonen der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}ON$ führte, die als α - und β -Camphidon unterschieden wurden. Nach dieser Entstehungsweise konnten den beiden Camphidonen die Constitutionsformeln I und II zugeschrieben werden:

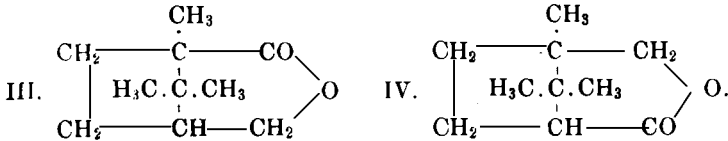


Dagegen musste damals unentschieden gelassen werden, welche dieser Formeln dem α - und welche dem β -Camphidon zukommt. Eine Möglichkeit, diese Frage zu entscheiden, bot eine Reaction, welche zuerst Graebe³⁾ zur Ueberführung des Phtalimidins in Phtalid und

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 406.

²⁾ Diese Berichte 34, 3274 [1901]. ³⁾ Ann. d. Chem. 247, 288.

später der Eine¹⁾ von uns zur Ueberführung von Methylpyrrolidin in Valerolacton benutzt hat. Es ist dies die Zersetzung der Nitroso-producte durch Alkali, welche direct zu den Alkalisalzen der Oxy-säuren führt, aus denen durch Kochen mit Säuren die Lactone erhalten werden. Man durfte erwarten, bei dieser Reaction aus den Camphidonen folgende Campholide (III und IV) zu erhalten:



Eines dieser Campholide haben Baeyer und Villiger²⁾ durch Oxydation des Camphers mit Sulfopersäure dargestellt, wodurch ihm die Formel III zugewiesen ist. Das gleiche Campholid haben wir nun auf dem bezeichneten Wege aus dem α -Camphidon gewonnen, sodass also für das Letztere die Formel I, für das β -Camphidon die Formel II erwiesen ist. Durch diese Feststellung erhält die schon früher mitgetheilte Thatsache, dass nur das β -Camphidon ein Hydrat bildet, ein gewisses Interesse, und wir konnten nachweisen, dass das β -Camphidon auch allein zur Bildung eines Anhydrids unter Abspaltung von Wasser aus zwei Molekülen befähigt ist.

Nitroso- α -camphidon.

Das Nitrosoprodukt fällt in vorzüglicher Ausbeute als rasch erstarrendes, gelbes Oel aus, wenn man eine Lösung von α -Camphidon in 30-procentiger Schwefelsäure unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Zur Analyse wurde es zwei Mal aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2073 g Sbst.: 0.465 g CO₂, 0.154 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 22.5 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 61.17, H 8.23, N 14.27.

Gef. » 61.17, » 8.32, » 14.06.

Schmp. 127°. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Von siedendem Petroläther sind 10—12 Theile zur Lösung nöthig. Beim Erkalten krystallisiren schwefelgelbe Nadeln. Das Nitrosamin ist wesentlich beständiger als das Nitrosopyrrolidon, doch lässt es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Es eignet sich vorzüglich zur Identificirung des Camphidons.

Einwirkung von Alkali auf Nitroso- α -camphidon.

20 g rohes Nitrosamin wurden mit 10 g Aetzkali in 100 ccm Wasser am Rückflusskühler vorsichtig erhitzt, wobei die Masse zu

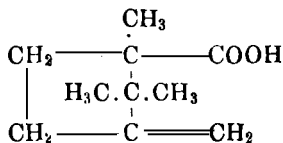
¹⁾ Diese Berichte 22, 1864 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3631 [1899].

einem Oel zusammenschmolz. Nahe bei der Siedetemperatur beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, welche nach halbstündigem Kochen beendet ist. Auf der nur schwach gefärbten Flüssigkeit schwimmt dann eine geringe Menge farblosen Oeles von unangenehmem Geruch. Sie wurde nach dem Erkalten sorgfältig mit Chloroform ausgezogen, welches 2.15 g einer schwach gelbgefärbten, campherartig riechenden Masse aufnahm, die in der Hauptsache regenerirtes α -Camphidon war. Die alkalische Flüssigkeit wurde stark mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine halb feste, gelbliche Masse ausfiel. Jetzt wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess 13 g einer schwach gefärbten, theilweise krystallinischen Substanz von butterartiger Consistenz. Dieses Product enthält neben viel Lacton geringe Mengen einer Säure. Um diese zu entfernen, wurde es wieder in Aether gelöst, die Lösung mit Wasser unterschichtet und so lange tropfenweise Natriumcarbonatlösung zugegeben, bis auch nach halbstündigem Schütteln die alkalische Reaction bestehen blieb. Aus der alkalischen, vom Aether befreiten Lösung wurde durch Säuren 0.4 g einer weissen, krystallinischen Substanz ausgefällt, welche durch Aufnehmen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt und zwischen Papier getrocknet wurde.

0.1361 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.0999 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 70.90, 71.30, » 9.00, 9.57.

Schmp. 149—155°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in Alkalien. Vermuthlich kommt der Säure die Constitution



zu. Wir haben sie jedoch nicht näher untersucht.

Die mit Sodalösung ausgeschüttelte Aetherlösung hinterliess nach dem Trocknen mit Natriumsulfat 11.4 g einer kaum gefärbten Masse von butterartiger Consistenz, welche direct destillirt wurde und zwischen 257° und 260° übergang. Bei wiederholter Destillation destillirte die Hauptmenge bei 257—258° (745 mm Druck).

0.2803 g Sbst.: 0.7322 g CO₂, 0.2403 g H₂O. — 0.2543 g Sbst.: 0.6635 g CO₂, 0.2157 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 71.24, 71.17, » 9.60, 9.55.

Die Substanz hat das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20.4} = -24.13^\circ$. Sie ist in Wasser und kalten Alkalien unlöslich, sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Aus Eisessig-Lösung wird sie durch Wasserzusatz wieder gefällt, mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie reagirt auf Lakmus neutral und besitzt einen an Terpen erinnernden Geruch. Brom wird unter Bildung von Bromwasserstoff aufgenommen. Durch Schütteln mit 100° warmer Alkalilauge wird das Lacton sehr rasch gelöst; beim Ansäuern fällt eine Säure aus, die aber sehr rasch von selbst wieder in's Lacton übergeht.

Trotz der stimmenden Analysen und des constanten Siedepunkts ist dieses Product nicht einheitlicher Natur. Das durch Destillation gereinigte Product schmilzt bei 90° . Als aber eine grössere Menge Substanz aus Petroläther umkrystallisirt wurde, stieg mit jeder Krystallisation der Schmelzpunkt höher. Wegen der grossen Verluste konnten wir dieses Verfahren nicht bis zu einem constanten Schmelzpunkt treiben.

Eine ähnliche Erfahrung scheinen Baeyer und Villiger mit dem Oxydationsproduct des Camphers gemacht zu haben. Auch sie erhielten zunächst ein Product, aus dem erst durch die Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure und Regenerirung des Lactons mittels Alkali ein Körper mit definierten Eigenschaften erhalten werden konnte. Wir haben die Oxydation von Campher mit Sulfopersäure nach Baeyer und Villiger ausgeführt und thatsächlich ein Rohlacton erhalten, dessen äussere Eigenschaften mit denen des unserigen ungefähr übereinstimmen.

Man muss also annehmen, dass bei den beiden Darstellungsweisen des Campholids isomere oder vielleicht auch polymere Producte neben einander entstehen. Eine Isomerie lässt sich allerdings aus der Campherformel nicht ungezwungen ableiten, und man wäre wohl genöthigt, Umlagerungen in dem Kohlenwasserstofftheil des Moleküls anzunehmen. Die Annahme einer Polymerie würde eine Stütze finden in der Beobachtung von Fichter und Beisswenger¹⁾, dass das γ -Valerolacton spontan in ein festes Polymeres übergeht.

Wir haben bisher diese Frage nicht näher untersucht, weil es uns zunächst nur darum zu thun war, nachzuweisen, dass das Campholid aus α -Camphidon im Gegensatz zu dem aus β -Camphidon mit dem Campholid von Baeyer und Villiger übereinstimmt, und diese Uebereinstimmung hat sich durch die directe Vergleichung des Verhaltens der beiden Präparate gegen Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure mit Sicherheit ergeben.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1200 [1904].

Verhalten der Lactone aus Campher und aus α -Camphidon gegen Eisessig-Bromwasserstoff.

Die beiden Producte wurden in gleicher Weise behandelt, und zwar ein Theil des Lactons mit 12 Th. bei Zimmertemperatur mit trockenem Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs übergossen, wobei Lösung eintrat. In beiden Proben begann erst nach mehreren Tagen Krystallisation, die aber verhältnissmässig gering blieb. Das Aussehen, der Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Ligroin und die Krystallisation aus demselben waren bei den beiden bromhaltigen Ausscheidungen sehr nahe übereinstimmend, sodass an deren Identität nicht gezweifelt werden konnte. Zu einem genauen, objectiven Vergleich reichte jedoch die Menge nicht aus.

Verhalten der Lactone gegen Jodwasserstoff.

Ein besseres Resultat ergab die Behandlung mit frisch gesättigter Jodwasserstoffsäure. Je 10 g der Lactone wurden mit 60 g der Säure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach etwa einer Stunde begann die Abscheidung einer Krystallmasse, die sich nach vier Tagen nicht mehr vermehrte. Sie wurde in beiden Fällen auf Asbest abgesaugt, mit wenig Jodwasserstoffsäure gewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug beim Product aus Camphidon 5.1 g und bei dem aus Campher 6 g. Beide Producte wurden in einer kalten Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Soda unter gutem Schütteln gelöst und rasch filtrirt. Nach einigen Minuten erfolgte die Abscheidung einer weissen Krystallmasse vom Schmp. 209° (Camphidon) und 210° (Campher).

Der Schmelzpunkt des Camphidonproductes stieg nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin auf 210 – 211° , wie ihn Baeyer und Villiger für ihr reines Campholid angeben. Das Product aus Camphidon wurde analysirt.

0.1454 g Sbst.: 0.3801 g CO_2 , 0.122 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.30, » 9.41.

Von beiden Proben wurde das Drehungsvermögen bestimmt und für das Camphidonproduct zu $[\alpha]_{\text{D}}^{19.5} = -21.85^{\circ}$ und für das Campherproduct zu $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -21.75^{\circ}$ gefunden.

Nitroso- β -camphidon.

Das Nitrosamin wird ebenso bereitet wie das α -Product, fällt aber etwas langsamer aus als das Letztere. Zur Analyse wurde es aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.157 g Sbst.: 0.3512 g CO_2 , 0.116 g H_2O . — 0.1782 g Sbst.: 22.2 ccm N (21° , 754 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 61.17, H 8.23, N 14.27.

Gef. » 61.01, » 8.28, » 14.07.

Das Nitroso- β -camphidon schmilzt bei 158°; es ist wie das α -Derivat in Wasser unlöslich und löst sich in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Petroläther, schwerer als dieses. Es kann aus diesen Lösungsmitteln in glänzenden, mehrere cm langen, spiessigen, gelben Nadeln erhalten werden. Bezüglich seiner Beständigkeit gilt das vom α -Product Gesagte.

Einwirkung von Alkali auf Nitroso- β -camphidon.

Die Zersetzung des β -Productes erfolgt heftiger als die des α -Productes, sodass sehr vorsichtig erhitzt werden muss. Die Verarbeitung geschah wie oben angegeben. Aus 30 g Nitrosamin wurden 2.6 g β -Camphidon regenerirt, die Menge der gebildeten Säure war verschwindend klein. Das rohe Lacton ging bei 760 mm Druck zwischen 264° und 268° über, die Hauptmenge zwischen 266° und 268°. Bei einer nochmaligen Destillation wurden die Fractionen 264—266° (I) und 266—268° (II) gesondert aufgefangen und analysirt.

0.3046 g Sbst.: 0.797 g CO_2 , 0.2525 g H_2O . — 0.2835 g Sbst.: 0.742 g CO_2 , 0.2418 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » (I) 71.36, (II) 71.38, » 9.30, 9.56.

Die äusseren Eigenschaften des Destillates stimmten mit denen des Körpers aus dem α -Camphidon überein, es lag also offenbar wieder ein Gemenge isomerer oder polymerer Substanzen vor. Das von Bacyer und Villiger aus Campher dargestellte Campholid ist aber nicht darin enthalten, denn bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure in der oben geschilderten Art scheidet sich auch bei langem Stehen nichts Krystallisirtes ab, und aus dem nur theilweise krystallinischen Niederschlag, welcher bei langem Stehen mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten wird, lässt sich mit Sodalösung kein krystallinisches Product gewinnen.

Di- β -camphidon-anhydrid.

5 g im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes β -Camphidon wurden mit 40 g frisch destillirtem Phosphoroxychlorid 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann das überschüssige Oxychlorid im Vacuum bei 50° abdestillirt und der gelbliche, syrupöse Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wurde zur Entfernung unveränderten Camphidons mit Aether ausgeschüttelt und dann alkalisch gemacht, wobei 3.8 g eines weissen, etwas klebrigen, bei 142° schmelzenden Pulvers ausfielen (79 pCt. der theoretisch möglichen Menge). Zur Analyse wurde der Körper in Aceton gelöst und vorsichtig bis zur

Trübung mit Wasser versetzt. Nach einigem Stehen trat Krystallisation ein.

0.234 g Sbst.: 0.6507 g CO₂, 0.215 g H₂O. — 0.140 g Sbst.: 11.3 ccm N (23°, 743.5 mm).

C₂₀H₃₂ON₂. Ber. C 75.85, H 10.21, N 8.86.

Gef. » 75.83, » 10.30, » 8.89.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab 269 statt der berechneten 316. Das optische Drehungsvermögen einer 10 cm langen Schicht einer Lösung von 10 g Substanz zu 100 ccm in Benzol ergab $[\alpha]_D^{20} = +207.4^\circ$. Das reine Product schmilzt bei 144—145°. Es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren, wenig löslich in Wasser. Aus mineral-saurer Lösung wird es durch Natriumacetat gefällt.

Wird eine Eisessiglösung des Anhydrids mit Brom versetzt, so erhält man ein orangegelbes Bromid, das aus heissem Eisessig in Blättchen vom Schmp. 196° krystallisirt. Aceton regenerirt aus demselben das Anhydrid.

Bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden nimmt das Dicamphidonanhydrid 2 Atome Wasserstoff pro Molekül auf, ohne dass eine Spaltung des Letzteren eintritt: es enthält also vermuthlich eine doppelte Kohlenstoffbindung, welche bei der Reduction in eine einfache übergeht.

Bei der Behandlung des α -Camphidons mit Phosphoroxychlorid in der oben beschriebenen Weise wurden von 0.5 g 0.4 g unverändert wieder gewonnen. Ebenso, wenn mit Phosphoroxychlorid auf 130° oder 150° erhitzt wurde. Auch durch die Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid, dann mit concentrirter Schwefelsäure bei 180° oder mit concentrirter Salzsäure bei 210°, konnte keine Anhydridbildung des α -Camphidons erzielt werden.

Als ein Gemisch von gleichen Theilen α - und β -Camphidon wiederum in der oben beschriebenen Weise mit Phosphoroxychlorid gekocht wurde, wurden aus 4 g 1.9 g α -Camphidon beim Ausziehen mit Aether gewonnen, während 1.85 g reines Di- β -camphidonanhydrid erhalten wurden. Dieser Verhalten kann zur Darstellung von reinem α -Camphidon aus dem Rohcamphidon dienen.