

Ueber die beiden stereoisomeren Modifikationen von Isonitrosoepicampher



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Hans Spinner, dipl. technischer Chemiker
aus Zürich.

Referent; Herr Prof. Dr. R. WILLSTÄTTER.
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. BOSSHARD.



ZÜRICH □ 1912
Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.**

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. O. Forster, F. R. S., in seinem Privatlaboratorium im Royal College of Science in der Zeit vom April 1911 bis Juni 1912 ausgeführt.

Ich möchte ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für das rege Interesse und die Unterstützung, die er mir im Verlaufe der Untersuchungen jederzeit in reichem Masse zuteil werden liess.

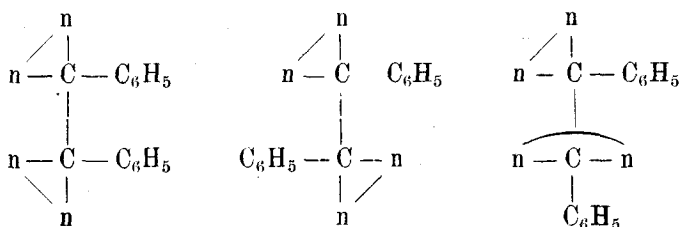
Juni 1912.

Royal College of Science, South Kensington, London S. W.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Im Jahre 1883 entdeckten Viktor Meyer und Goldschmidt¹⁾ ein Dioxim von Benzil und bald darauf, im selben Jahre, fand Goldschmidt²⁾ ein zweites. In einer eingehenden und sorgfältigen Arbeit stellte V. Meyer in Gemeinschaft mit Auwers³⁾ die Strukturidentität der beiden Verbindungen fest und fand dabei noch ein drittes Benzildioxim von derselben Struktur. Diese überraschende Tatsache konnte von keiner der bisher aufgestellten Theorien erklärt werden und die Entdecker sahen sich deshalb veranlasst, den zweiten Hauptsatz der Van't Hoff'schen Hypothese in dem Sinne zu modifizieren, dass sie sagten, die freie Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe könne unter gewissen Umständen aufgehoben werden. Im Falle des Benzildioxims seien so drei ausgezeichnete Lagen vorhanden, in denen diese Verbindung existieren könne. Wenn man einfachheitshalber die Gruppe =NOH mit den Buchstaben n—n repräsentiert, dann kommen diesen drei stabilen Lagen die folgenden Formeln zu:



¹⁾ B. 16, 1616 (1883).

²⁾ B. 16, 2176 (1883).

³⁾ B. 21, 784, 3510 (1888); 22, 537, 705, 1985, 1996 (1889).

Diese Erklärungsweise stiess jedoch sehr bald auf Widerspruch, denn nach ihr sollte man erwarten, dass auch das Monoxim von Benzil und die Grundsubstanz, das Benzil selbst, in ebenso vielen stereoisomeren Formen existiere; doch gelang es nur, zwei isomere Monoxime⁴⁾ zu isolieren, und das Benzil selbst kennt man nur in einer Modifikation.

Um diese Zeit bewies Goldschmidt⁵⁾, dass die von Beckmann⁶⁾ aufgefundenen isomeren Benzaloxime nicht, wie angenommen war, verschiedene Struktur besitzen, sondern strukturidentisch sind. Damit fiel der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benziloxime einerseits und den Benzaloximen andererseits gemacht hatte, fort und man hatte keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. V. Meyer's Hypothese von der beschränkten freien Drehbarkeit der einfachen Kohlenstoffbindung war jedoch auf die isomeren Benzaloxime nicht übertragbar und konnte sich daraufhin nicht mehr halten.

Eine befriedigende Lösung fanden diese Isomerieerscheinungen in der im nächsten Jahre veröffentlichten Abhandlung von Hantzsch und Werner: Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.⁷⁾ Im Gegensatz zu fast allen frühern Hypothesen⁸⁾ nahmen diese Forscher die Ursache der Isomerie bei Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoffatom an; sie setzten voraus, dass die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms mit diesem selbst nicht

⁴⁾ Auwers und V. Meyer, B. 22, 537 (1889).

⁵⁾ B. 22, 3112 (1889).

⁶⁾ B. 20, 2766 (1887); 22, 429, 1531 (1889).

⁷⁾ B. 23, 11 (1890).

⁸⁾ Willgerodt (J. pr. Ch. 37, 449 (1888) und Burch und Marsh (Soc. 55, 654 (1889) hatten bereits Ansichten über räumliche Vorstellung des Stickstoffatoms geäussert, bezw. über die Möglichkeit, die Van't Hoff'sche Lehre auch auf andere Atome zu übertragen.

unter allen Umständen in einer Ebene liegen und fassten ihre Schlussfolgerung in folgende Worte: „Die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.“⁹⁾

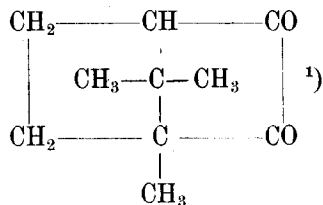
Diese Abhandlung von Hantzsch und Werner gab den Anstoss zu reger Tätigkeit auf dem Gebiete der stereoisomeren Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, und da sie die zahlreichen, seither aufgefundenen Isomeriefälle befriedigend erklärt, findet sie heute allgemeine Anerkennung. Die Oximidoverbindungen von vielen Aldehyden, Monoketonen und symmetrischen Diketonen sind in der von der Theorie geforderten Zahl tatsächlich aufgefunden, und in keinem Falle ist dieselbe überschritten worden. Für unsymmetrische Diketone werden acht verschiedene Oximidoverbindungen (4 Dioxime und 4 Monoxime) verlangt, doch sind bis jetzt bei keiner solchen Verbindungen alle acht Formen bekannt. In der vorliegenden Arbeit sollen die zwei stereoisomeren Modifikationen des Isonitrosoepicampfers beschrieben werden, durch deren Auffindung zum ersten Mal die Zahl der Oximidoverbindungen eines asymmetrischen Diketons auf die theoretische Zahl von acht gebracht wird.

⁹⁾ B. 23, 8, 18 (1890).

Leer - Vide - Empty

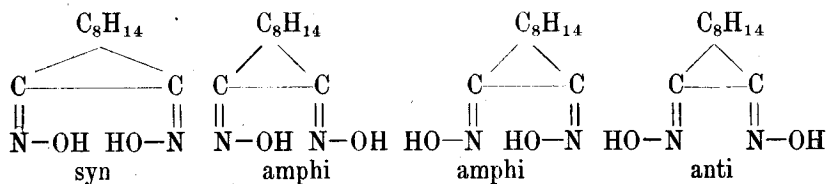
Theoretischer Teil.

Campherchinon ist ein bicyclisches Diketon, das, basierend auf Bredt's Formel für Campher, durch folgendes Strukturbild wiedergegeben wird:

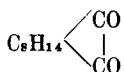


Infolge der Asymmetrie des Trimethylcyclopentanringes in Bezug auf die beiden Carbonylgruppen lässt sich nach der Hypothese von Hantzsch und Werner die Existenz von 4 stereoisomeren Dioximen und zwei Paaren von je zwei stereoisomeren Monoximen, welche letztere unter sich strukturisomer sind, erwarten:

Dioxime:

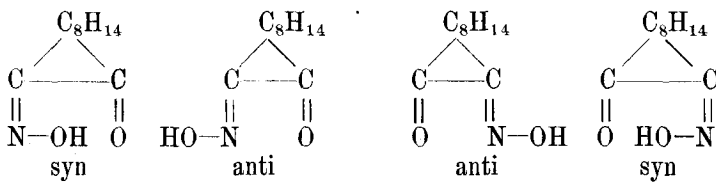


1) Für diese Formel soll im Folgenden für gewöhnlich die abgekürzte Schreibweise

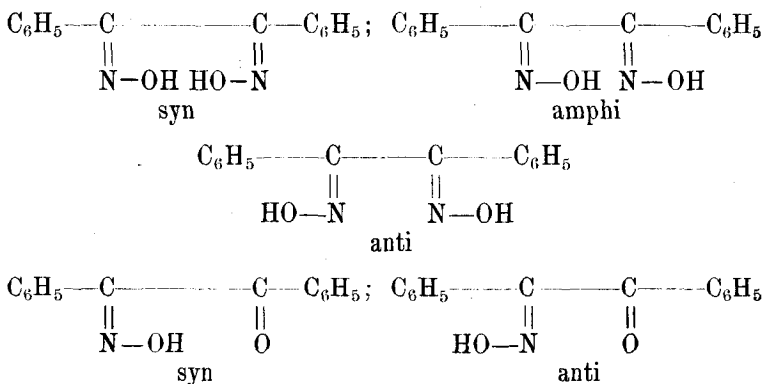


in Anwendung gebracht werden.

Monoxime:



Das Campherchinon soll also ein Dioxim und zwei Monoxime mehr liefern, als das Benzil, bei dem infolge der Symmetrie des Moleküls die beiden Amphi-Dioxime und die beiden Paare von Monoximen unter sich identisch sind.



Von den acht hypothetisch möglichen Oximinoderivaten von Campherchinon sind bisher sechs isoliert. Drei Dioxime waren von O. Manasse²⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosocampher dargestellt worden und das vierte glaubte F. Angelico³⁾ erhalten zu haben. Durch sorgfältige Reindarstellung dieser Oxime und Ermittlung des Rotationsvermögens derselben stellte Forster⁴⁾ jedoch fest, dass das Dioxim von Angelico nur eine reinere Probe eines der drei früher bekannten bildete; gleichzeitig aber

²⁾ B. 26, 243 (1893).

³⁾ Atti Real. Accad. Lincei (V) 9, ii, 47 (1900).

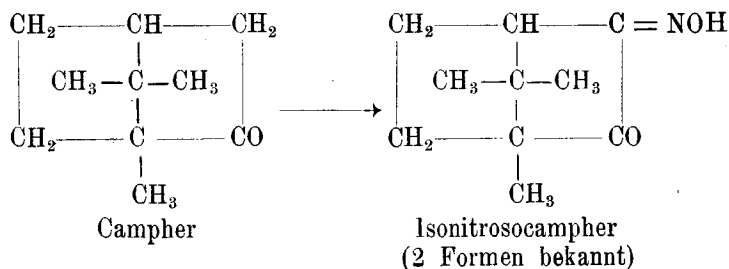
⁴⁾ Soc. 83, 514 (1903).

entdeckte er das fehlende vierte und stellte die Hauptdaten der vier Verbindungen in folgender Tabelle zusammen:

| | Schmelzpunkt | $[\alpha]_D$ in Alkohol | $[\alpha]_D$ in 2% NaOH | 1 gr erfordert zur Lösung cc. abs. Alkohols bei 20° |
|------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|---|
| α -Dioxim | 201° | -63,6° | -98,3° | 40,0 cc |
| β -Dioxim | 248° | — | -24,1° | 590,0 cc |
| γ -Dioxim | 135° | +22,4° | +12,6° | 1,0 cc |
| δ -Dioxim | 199° | +75,5° | +83,6° | 12,4 cc |

Das erste Monoxim von Campherchinon, Isonitrosocampher (F. P. 152°) wurde von Claisen und Manasse⁵⁾ entdeckt, als sie Campher in ätherischer Lösung der Einwirkung von Natrium und Amylnitrit unterwarfen. Zehn Jahre später zeigte Forster,⁶⁾ dass das Rohprodukt, das man bei diesem Verfahren erhält, aus einer Mischung besteht, die neben dem beständigen Isonitrosocampher vom F. P. 152° ein unbeständiges Isomeres enthält, das bei 114° schmilzt, und somit das zweite Monoxim von Campherchinon darstellt.

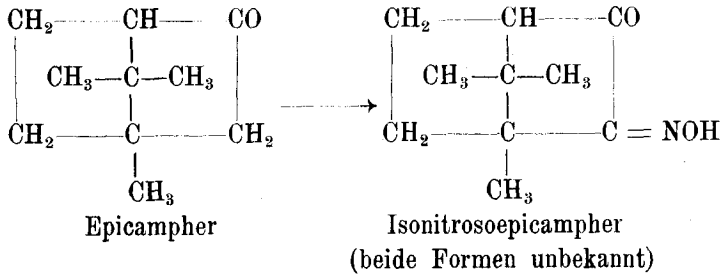
Es waren also bisher unbekannt diejenigen zwei Monoxime von Campherchinon, die zu Epicampher⁷⁾ in derselben Beziehung stehen sollen, wie Isonitrosocampher zum gewöhnlichen Campher.



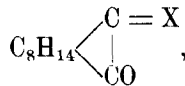
⁵⁾ B. 22, 530 (1889); A. 274, 71 (1893).

⁶⁾ Soc. 83, 534 (1903); 85, 904 (1904).

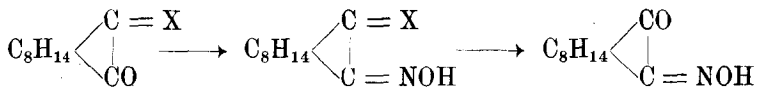
⁷⁾ Lankshear und W. H. Perkin, Proc. chem. Soc. 27, 166 (1911); Bredt und Hilbing, Chem. Ztg. 35, 765 (1911).



Im Verlauf der letzten acht Jahre sind zahlreiche Versuche zur Isolierung dieser beiden fehlenden Monoxime angestellt worden, doch hatten alle den gleichen negativen Erfolg. Der leitende Gedanke bei diesen Experimenten war, ein Derivat des Camphers zu finden vom Typus



in welchem nach der Ueberführung in das entsprechende Oxim, die Gruppe X durch Sauerstoff ersetzt werden könnte.



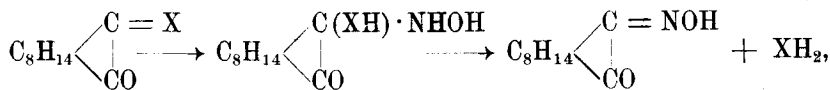
Es zeigte sich jedoch stets, dass solche Campher-derivate, in denen diese Gruppe X leicht abgespalten werden kann, sich in der Weise gegen Hydroxylamin verhalten, dass X durch die Oximinogruppe ersetzt wird; das Endprodukt war immer gewöhnlicher Isonitrosocampher oder Campherchinondioxim. Diesen Verlauf nahm die Reaktion bei Einwirkung von Hydroxylamin auf den N—methyl-Ester von Isonitrosocampher,⁸⁾ ferner auf Iminocampher⁹⁾ und seine Arylderivate.¹⁰⁾ Der Uebergang in Isonitroso-

⁸⁾ Forster, Soc. 85, 898 (1904).

⁹⁾ Forster und Fierz, Soc. 87, 832 (1905).

¹⁰⁾ Forster und Thornley, Soc. 95, 943 (1909).

campher erfolgt dabei, indem zuerst Hydroxylamin addiert wird:

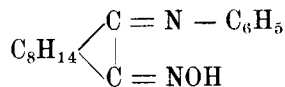


was durch die Isolierung des intermediär gebildeten Additionsproduktes beim Aethylester des p-Hydroxyphenyliminocamphers¹¹⁾ bewiesen wurde.

Andererseits ist beim Campherchinonphenylhydrazon, dessen Oximierung gelungen ist,¹²⁾ der Phenylhydrazinrest so fest an das Campermolekül gebunden, dass seine Abspaltung ohne gleichzeitige Schädigung der Oximinogruppe nicht möglich war.

Ebenso hatten Versuche, das α -Triazocampheroxim¹³⁾ in Isonitrosoepicampher überzuführen, nicht den gewünschten Erfolg, wie auch viele nicht publizierte Experimente, die im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. Forster angestellt wurden.

Ich habe nun gefunden, dass, obschon Phenyliminocampher Isonitrosocampher liefert bei Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat, die Oximierung den gewünschten Verlauf nimmt, sobald man das Natriumacetat durch Natriumhydroxyd ersetzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer Mischung von zwei stereoisomeren Oximen



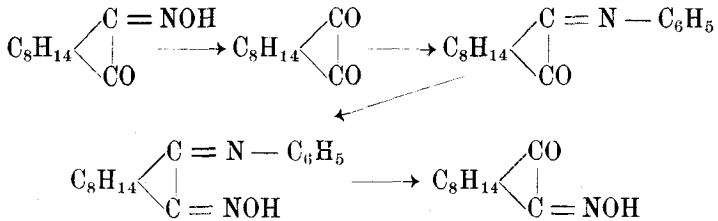
die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. Das α -Phenyliminocampheroxim bildet farblose Prismen, die bei 174° schmelzen und sich dabei in das Isomere umlagern; es hat $[\alpha]_D 304,4^\circ$ in Chloroform, wäh-

¹¹⁾ Forster und Thornley, Soc. 95, 953 (1909).

¹²⁾ Forster und Thornley, Soc. 95, 955, (1909).

¹³⁾ Forster und Fierz, Soc. 91, 874 (1907).

rend das β -Phenyliminocampheroxim gelb ist, bei 112° schmilzt und $[\alpha]_D 335,4^{\circ}$ hat. Dieses letztere, das etwa drei Viertel des Rohproduktes ausmacht, löst sich leicht in kalter, verdünnter Salzsäure und nach einigen Minuten beginnt die Kristallisation von glänzenden grünlichgelben Nadeln, die aus β -Isonitrosoepicampher bestehen. Die Darstellung dieser Verbindung aus dem käuflichen Isonitroso-campher führt somit über folgende Stufen:



Die beiden Isonitrosoepicampher.

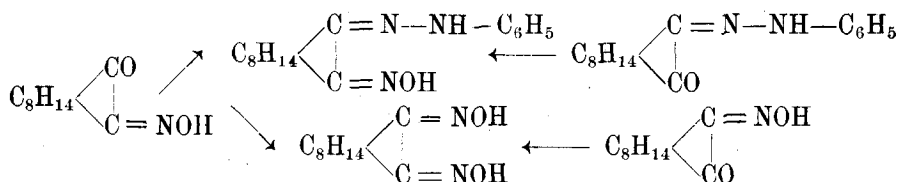
β -Isonitrosoepicampher schmilzt bei 137° ; erhitzt man jedoch einige Grade weiter, dann wird die Schmelze wieder halbfest und bleibt in diesem Zustande bis ca. 163° , bei welcher Temperatur das Produkt endgültig schmilzt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass β -Isonitrosoepicampher eine unbeständige Modifikation darstellt, die durch Erhitzen in eine zweite beständigere Form übergeführt werden kann. Ganz dieselbe Erscheinung tritt auch bei der unbeständigen Form des Isonitrosocamphers (F. P. 114°) auf, der beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wiederum in einen halbfesten Zustand übergeht und sich dabei in den beständigen Isonitrosocampher (F. P. 152°) umwandelt.

Einfacher lässt sich die Umwandlung des β -Isonitrosoepicamphers herbeiführen, wenn man ihn während einigen Minuten mit Wasser kocht; beim Erkalten scheiden sich schneeweisse, seidenglänzende, feine Nadeln ab, die bei 170°

schmelzen und aus reinem α -Isonitrosoepicampher bestehen. Diese Verbindung kann ausserdem gewonnen werden durch Hydrolyse des α -Phenyliminocampheroxims beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure.

Eine Mischung der beiden Isomeren beginnt erst bei 137° zu schmelzen und die Verflüssigung ist erst vollständig oberhalb 160° .

Mit Phenylhydrazin reagieren beide Formen unter Bildung eines Oxims von Campherchinonphenylhydrazon und mit Hydroxylamin kondensieren sie sich zu Dioximen von Campherchinon.



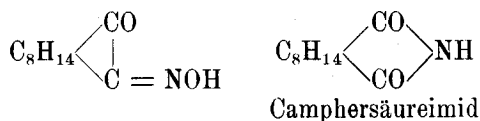
Diese Reaktionen, wie auch die Methode der Gewinnung der beiden Isonitrosoepicampher aus Phenyliminocampher-oxim, lassen wohl keinen Zweifel über die Stellung ihrer Oximinogruppe im Campher-molekül. Ueberdies haben Bredt und Perkin¹⁴⁾ gleichzeitig mit der vorläufigen Beschreibung dieser Versuche¹⁵⁾ angekündigt, dass sie dieselben zwei Verbindungen erhalten haben durch Einwirkung von Natriumamid und Amylnitrit auf Epicampher; hiedurch ist die Beziehung dieses dritten und vierten Monoxims von Campherchinon zu Epicampher endgültig festgestellt.

Die beiden Isonitrosoepicampher zeigen vielfach ähnliches Verhalten wie die beiden Isonitrosocampher; so lösen sich beide Isomeren in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf; wird diese Lösung verdünnt und mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt, dann tritt für kurze Zeit ein tief blauvioletter Niederschlag auf, ähnlich wie ihn

¹⁴⁾ Proc. chem. Soc. **28**, 56 (1912).

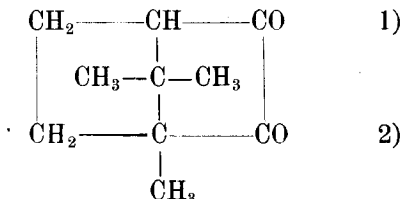
¹⁵⁾ Forster und Spinner, Proc. chem. Soc. **28**, 46 (1912).

die beiden Formen des Isonitrosocamphers geben. Beide Verbindungen gehen ferner durch Behandlung mit Formaldehyd und konzentrierter Salzsäure in Campherchinon über und lagern sich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in das Imid der Camphersäure um.



Auf Fehling'sche Lösung wirken sie auch in der Wärme nicht ein. Die wässrige Lösung rötet blaues Lakmuspapier nicht, verhält sich somit abweichend vom Isonitrosocampher.¹⁶⁾ Mit Wasserdämpfen ist Isonitrosoepicampher schwach flüchtig.

Der bemerkenswerteste Unterschied des Isonitrosoepicamphers gegenüber Isonitrosocampher liegt in der grossen Reaktionsfähigkeit der freien Carbonylgruppe des erstern. Es ist bekannt, dass im Campherchinon:



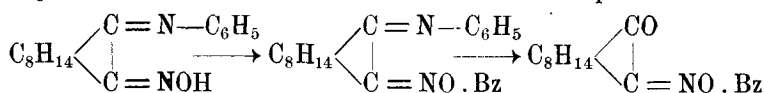
sich die in Stellung 1) befindliche Carbonylgruppe dadurch auszeichnet, dass sie überaus leicht sich mit primären Aminen und Methylenverbindungen kondensieren lässt, während die Carbonylgruppe 2) unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reagiert. Aus dieser Anschauung erklärt es sich, dass Isonitrosoepicampher viel leichter in das Dioxim übergeführt werden kann als Isonitrosocampher; während ferner Campherchinon-Phenylhydrazon sich nur äusserst schwer in das Oxim überführen lässt (es ist nötig, die Ver-

¹⁶⁾ Claisen und Manasse, A. 274, 76 (1893).

bindung mit freiem Hydroxylamin in Pyridinlösung während zwei Monaten auf einer Temperatur von 40—50° zu erhalten,¹⁷⁾ erfolgt die Bildung desselben Produktes aus Isonitrosoepicampher durch Kondensation mit Phenylhydrazin schon nach wenigen Stunden bei Zimmertemperatur.

Ein anderer Unterschied besteht im Verhalten der Benzoylderivate. Beide Formen von Isonitrosocampher geben je ein Benzoylderivat, die unbeständige ein gelbes und die beständige ein farbloses.¹⁸⁾ Von den beiden liefert nur das gelbe beim Hydrolysieren das Ausgangsmaterial zurück, während das farblose unter denselben Bedingungen α -Camphernitrilsäure liefert. Beide Modifikationen von Isonitrosoepicampher geben je ein Benzoylderivat, wovon auch das eine gelb, das andere farblos ist; doch beide geben bei der Hydrolyse mit alkoholischem Alkali das zugehörige Oxim zurück.

Es sei hier erwähnt, dass die beiden Benzoylderivate von Isonitrosoepicampher auch bereitet werden können, indem man die entsprechenden Phenyliminocampheroxime benzoyliert und den Anilinrest durch Säuren abspaltet.



Die wichtigsten Eigenschaften der beiden stereoisomeren Modifikationen von Isonitrosoepicampher sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

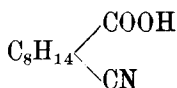
| | α -Isonitrosoepi- campher | β -Isonitrosoepicampher |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| Schmelzpunkt | 170° | 137° |
| $[\alpha]_D$ in Chlorform | -200,1° | -179,4° |
| Farbe | farblos | gelbl. grün |
| Kristallform | Nadeln | farnähnl. Aggreg. |
| Anzahl ccm siedendes Benzin (S. P. 60—80°), die nötig sind, um 1 gr zu lösen | 950 ccm | 8,4 ccm |

¹⁷⁾ Forster, Soc. 95, 955 (1909).

¹⁸⁾ Forster, Soc. 85, 902, 905, 906 (1904).

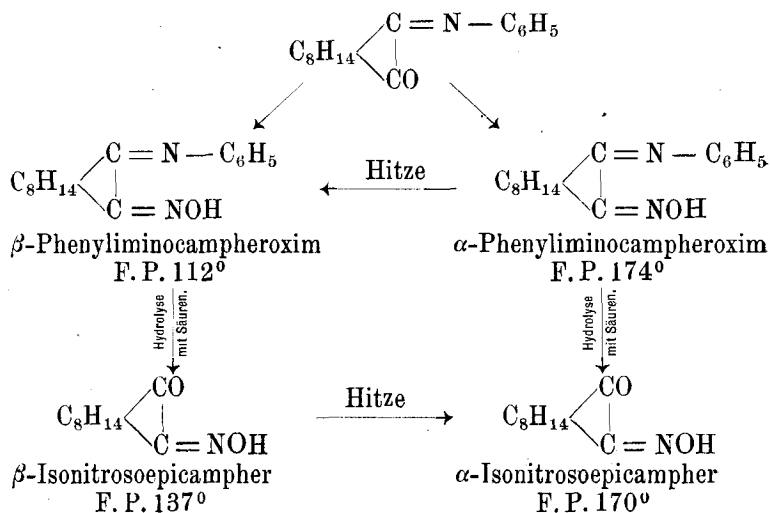
Während die Farbe der Lösung von α -Isonitrosoepicampher in 10 % Natronlauge orangegelb ist, ist diejenige seines Isomeren bei gleicher Konzentration tief orangerot, ähnlich der Farbe des Azobenzols.

Ein interessanter Unterschied liegt im Verhalten der beiden Modifikationen gegen heisse verdünnte Salzsäure. Während die niedrig schmelzende β -Form bei kurzer Einwirkung nicht verändert wird, geht die höher schmelzende α -Form teilweise in β -Camphernitrilsäure



über.

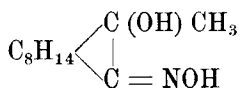
Dass β -Isonitrosoepicampher beim Erhitzen in das Isomere übergeht, wurde bereits erwähnt; die hoch schmelzende α -Form konnte jedoch auf keine Weise in die niedrig schmelzende zurückverwandelt werden. Die Abhängigkeit derselben voneinander, sowie von den beiden Phenyliminocampherroximen wird durch folgendes Bild veranschaulicht:



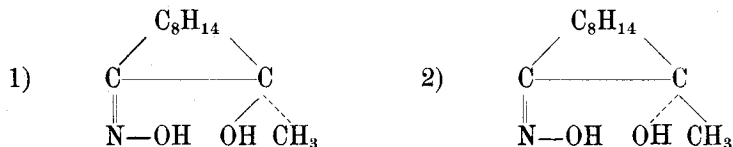
Versuch zur Konfigurationsbestimmung der beiden Isonitroso- epicampher.

Die gewöhnliche Methode der Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen, die Beckmann'sche Umlagerung, kann auf die Oxime des Campherchinons nicht angewandt werden, da die ringförmige Anordnung des Campherrestes eine Umlagerung nicht gestattet. Es muss somit hier nach andern Reaktionen gesucht werden, aus denen man auf die Anordnung der =NOH-Gruppe im Raume Schlüsse ziehen kann. Als wichtiges Hilfsmittel für die Konfigurationsbestimmung gilt die Erfahrung, dass intramolekulare Reaktionen, die zu Ringschlüssen führen, umso leichter stattfinden, je näher sich die den Ringschluss vermittelnden Gruppen im Moleküle befinden. Die daraus abgeleiteten Schlüsse werden oft durch andere Beziehungen, sowie durch Vergleich mit analogen Verbindungen ergänzt.

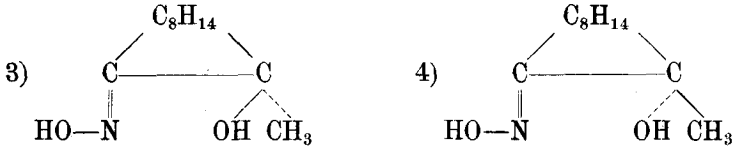
I. Die Konfigurationsbestimmung wurde beim Isonitroso-
campher¹⁹⁾ in der Weise ausgeführt, dass die beiden stereo-
isomeren Formen der Einwirkung von Grignard's Verbindung
unterworfen wurden. Auf Grund der Hantzsch-Werner-
Hypothese in Verbindung mit den Forderungen der Cis-
Trans-Isomerie war zu erwarten, dass die entstehende Ver-
bindung



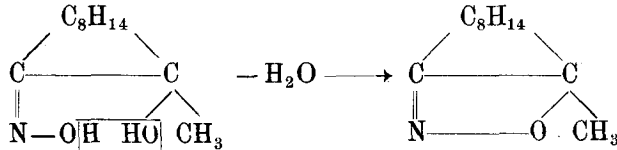
in vier stereoisomeren Formen auftreten könne.



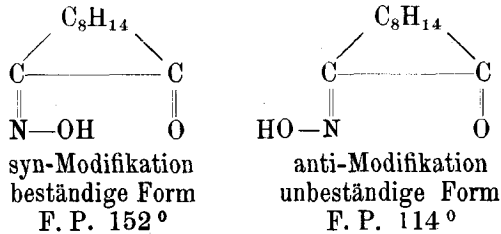
¹⁹⁾ Forster, Soc. 87, 232 (1905).



Unter diesen vier Formen sollten sich die beiden ersten 1) und 2) infolge der Nachbarschaft ihrer Hydroxylgruppen durch leichte Anhydridbildung auszeichnen:



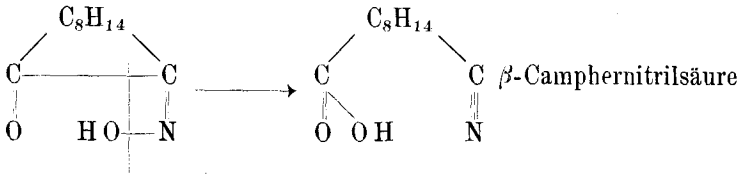
Von den vier Formen sind drei isoliert worden. Der beständige Isonitrosocampher (F. P. 152°) liefert zwei von den Oximen, die beide sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung sehr leicht in das Anhydrid übergehen; vom unbeständigen Isonitrosocampher konnte ein Oxim abgeleitet werden, das in alkalischer Lösung beim Erhitzen nicht verändert wird. Aus diesem Verhalten lässt sich für die beiden Isonitrosocampher auf folgende Konfigurationsformeln schliessen.



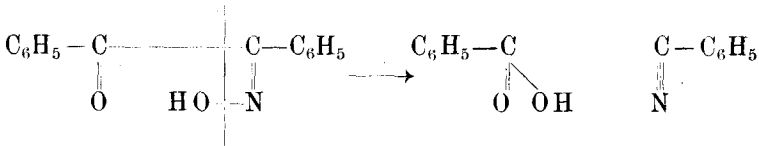
Ich habe nun die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf die neuen Monoxime von Campherchinon untersucht. Der β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) liefert ein Produkt, das in weissen Nadeln kristallisierte, ein halbes Molekül Kristallwasser enthielt und bei 96° schmolz. Während beim Erwärmen einer verdünnten salzsauren Lösung desselben bald Trübung eintrat und sich das ölige Anhydrid

abschied, blieb seine Lösung in 10 % NaOH selbst bei längerem Kochen klar. Beim α -Isonitrosoepicampher (F. P. 170°) gelang es mir nicht, trotz sorgfältigem Kühlen, ein Oxim zu isolieren; ich erhielt immer nur zähe Oele, die aus einer Mischung des Oxims mit dem Anhydrid bestanden. Es scheint also, dass in diesem Falle die Neigung zur Anhydridbildung grösser ist als im vorhergehenden.

II. Von Wichtigkeit erscheint mir das Verhalten der beiden Isonitrosoepicampher gegen heisse verdünnte Salzsäure. Während β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) nach dem Kochen während einer Minute mit HCl (1 : 2) unverändert wieder ausgeäthert werden kann, bildet sich beim Isomeren (F. P. 170°) reichlich β -Camphernitrilsäure.



Diese Reaktion lässt sich vergleichen mit dem Zerfall des syn-Benzil-monoxims in Benzonitril und Benzoësäure beim Erhitzen auf 200°.²⁰⁾



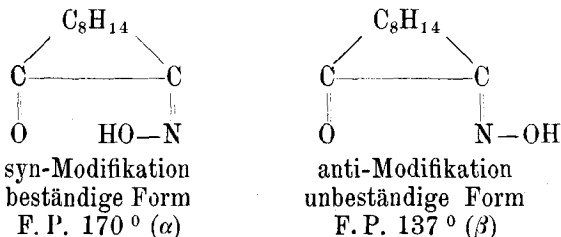
Auch beim syn-Isonitrosocampher wurde ein ähnlicher Uebergang in α -Camphernitrilsäure beobachtet.²¹⁾

Diese Reaktionen I und II scheinen anzudeuten, dass in der beständigen, hoch schmelzenden α -Form des Isonitrosoepicamphers das Hydroxyl der Oximinogruppe gegen die Carbonylgruppe zugewendet ist (syn), in der unbestän-

²⁰⁾ Beckmann und Köster, A 274, 6 (1893).

²¹⁾ Forster, Soc. 87, 235 (1905).

digen, niedriger schmelzenden β -Form ist es dagegen von derselben abgewendet.



III. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Konfigurationsformeln spricht auch eine Vergleichung einiger physikalischen Eigenschaften mit denen der isomeren Benzilmonoxime und Isonitrosocampher.

a) Schmelzpunkt:

| | syn | anti |
|----------------------|------|------|
| Benzilmonoxim | 138° | 113° |
| Isonitrosocampher | 152° | 114° |
| Isonitrosoepicampher | 170° | 137° |

In allen drei Fällen schmelzen die syn-Formen höher als die anti-Formen.

b) Löslichkeit: Die niedrig schmelzenden syn-Modifikationen sind durchwegs bedeutend leichter löslich als die hoch schmelzenden anti-Formen.

c) Rotation:

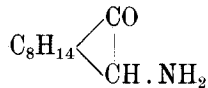
| [α] _D in Chloroform | syn | anti |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Isonitrosocampher | + 197,0° ²²⁾ | + 172,9° ²³⁾ |
| Isonitrosoepicampher | - 200,1° | - 179,4° |

Die syn-Modifikationen zeichnen sich durch ein höheres Rotationsvermögen aus.

²²⁾ Forster, Soc. 85, 902 (1904).

²³⁾ Forster, Soc. 83, 535 (1903).

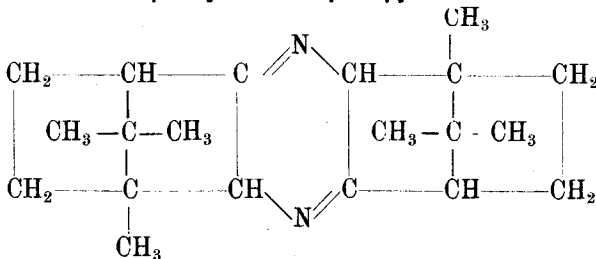
Aminoepicampher.



Beide Formen von Isonitrosoepicampher liefern bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung ein und denselben Aminoepicampher. Die Eigenschaften dieser neuen Base sind ähnlich denen des Aminocamphers,²⁴⁾ doch während diese Verbindung paraffinartige Konsistenz zeigt, ist jener eine gut kristallisierbare Verbindung vom F.P. 168 bis 169°. Aminoepicampher ist eine starke Base, die in wässriger Lösung rotes Lakmuspapier bläut. Sie wirkt auf Fehling'sche Lösung beim Erhitzen stark reduzierend.

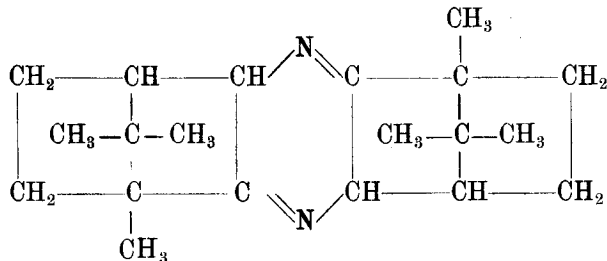
Wie bei den beiden strukturisomeren Monoximen von Campherchinon, so besteht auch zwischen Aminoepicampher und Aminocampher der grösste Unterschied darin, dass der erstere die reaktionsfähige Carbonylgruppe 1) des Campherchinonmoleküls enthält. Er ist deshalb z. B. viel leichter oximierbar als Aminocampher und ist auch aus demselben Grunde viel unbeständiger als dieser. Denn während dieser beim ruhigen Liegen sich allmählich verändert und dabei durch Vereinigung zweier Moleküle unter Austritt von zwei Mol. Wasser in Dihydrodicamphenpyrazin übergeht, dessen Bildung bei Zimmertemperatur zwei Monate erfordert, vollzieht sich beim Aminoepicampher diese intermolekulare Kondensation unter denselben Bedingungen schon im Verlaufe von 10 Tagen. Es entsteht dabei

Epidihydrodicamphenpyrazin.



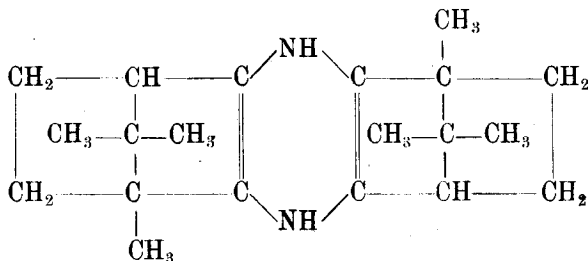
²⁴⁾ Claisen und Manasse, A. 274, 91 (1893).

Diese Verbindung ist isomer mit dem oben erwähnten Dihydrodicamphenpyrazin ²⁵⁾



von dem es sich, wie aus der Formel ersichtlich, durch den Ort der beiden doppelten Bindungen in Bezug auf die Methylgruppen unterscheidet.

Epidihydrodicamphenpyrazin ist eine schwache Base, die bei 163° schmilzt, während Dihydrodicamphenpyrazin den Schmelzpunkt 116° hat. Durch anhaltendes Kochen wird die neue Base wieder in Aminoepicampher aufgespalten. Die Tatsache, dass das von Aminoepicampher sich ableitende Dihydrodicamphenpyrazin verschieden ist von demjenigen, das aus Aminocampher hervorgeht, beweist die Richtigkeit der oben aufgestellten Formeln gegenüber der von Duden und Pritzkow ²⁶⁾ in Betracht gezogenen Formel

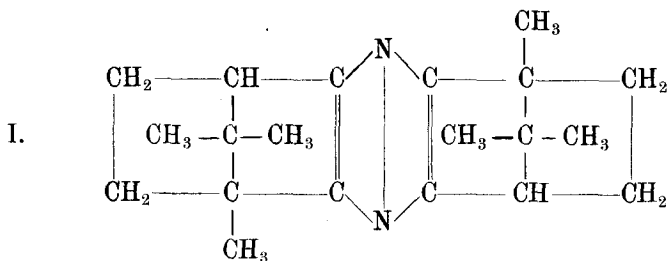


da nach dieser Auffassung die beiden Produkte identisch sein müssten.

²⁵⁾ Duden und Pritzkow, A. 307, 208 (1899).

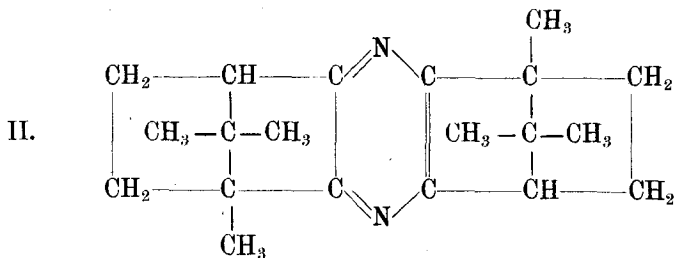
²⁶⁾ Duden und Pritzkow, A. 307, 213 (1899).

Wie Dihydrodicamphenpyrazin ist auch sein neues Isomeres beständig gegen Fehling'sche Lösung, wird jedoch durch saure Oxydationsmittel beim Erwärmen leicht angegriffen, indem es durch Verlust zweier Wasserstoffatome in Dicamphenpyrazin übergeht:



Dieses ist, wie vorauszusehen war, mit dem schon bekannten Dicamphenpyrazin²⁷⁾ identisch und schmilzt bei 159°.

Einhorn und Jahn²⁸⁾ haben eine dem Dicamphenpyrazin isomere Verbindung erhalten durch Erhitzen von Aminocampher mit seinem Chlorhydrat im Einschlussrohr auf 220 bis 230°; ihr F.P. ist 202—203°. Die Frage über die Konstitution bzw. die Entscheidung zwischen obiger Formel I und der nachfolgenden:



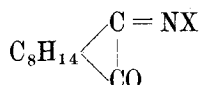
liessen sie jedoch offen. So wenig wie ihnen ist es mir möglich, eine Entscheidung zu treffen, denn beide For-

²⁷⁾ Duden und Pritzkow, loc. cit.

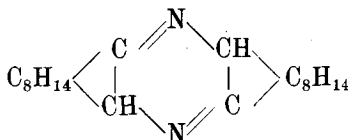
²⁸⁾ B. 35, 3657 (1902).

meln sind für Dicamphenpyrazin berechtigt, ob dieses aus Dihydrodicamphenpyrazin oder Epidihydrodicamphenpyrazin durch Oxydation entstanden ist.

Es schien jedoch, dass das Verhalten im Polarimeter eine Andeutung über die Konstitution geben könnte. Wie bekannt, zeichnen sich Verbindungen vom Typus

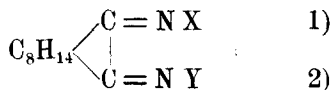


durch hohes Rotationsvermögen aus²⁹⁾ und Epidihydrodicamphenpyrazin, das dieselbe doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff enthält,



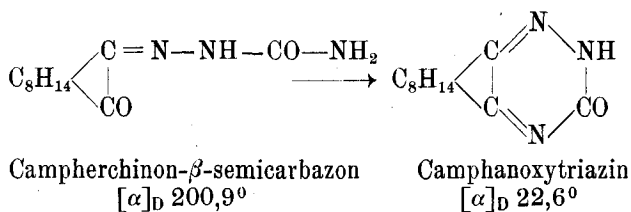
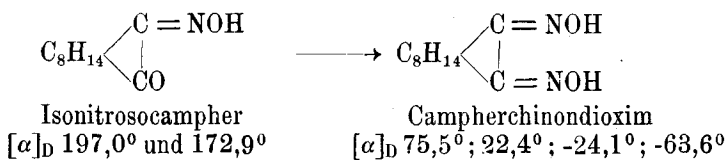
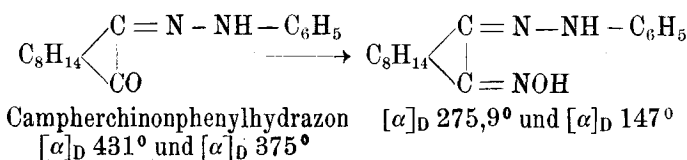
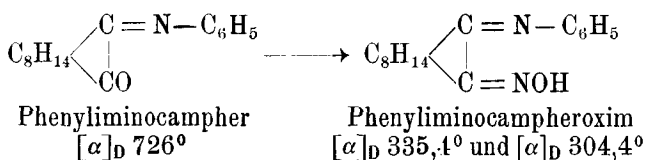
bildet keine Ausnahme, sondern hat $[\alpha]_D 425,5^\circ$. Es liess sich nun annehmen, dass, wenn dem Dicamphenpyrazin die Formel II) zukäme, also mit Doppelbindung zwischen C und N, die Rotation beträchtlich sein müsste. Sie wurde aber bei nur $[\alpha]_D 55,5^\circ$ gefunden. Dies schien dafür zu sprechen, dass die Formel II) vorzuziehen sei.

Das spezifische Drehungsvermögen von Dihydrodicamphenpyrazin war noch nicht bekannt; deshalb bereitete ich diese Verbindung aus Aminocampher und bestimmte $[\alpha]_D$ zu $-283,3^\circ$. Eine Vergleichung von Campherderivaten, die gleichzeitig in Stellung 1) und 2) Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen enthalten



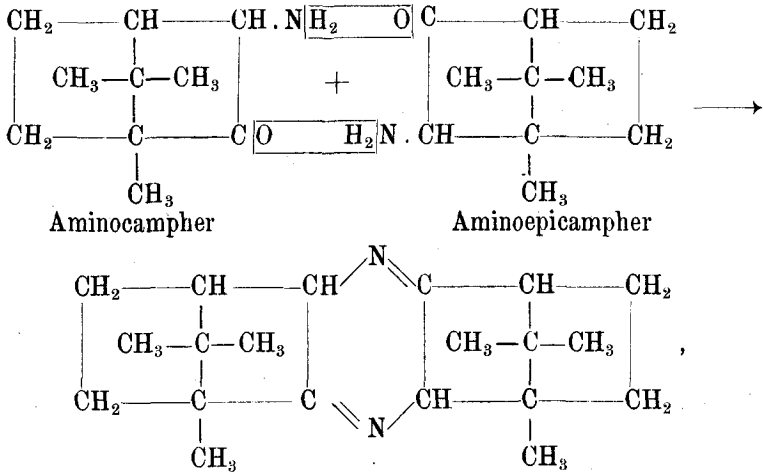
²⁹⁾ Vergl. Forster und Thornley, Soc. **95**, 943 (1909).

lehrte nun, dass in allen diesen Fällen das grosse Rotationsvermögen, das durch die Doppelbindung in Stellung 1) hervorgerufen wird, durch diejenige in Stellung 2) herabgedrückt wird. Als Beispiel mögen die folgenden Verbindungen dienen:

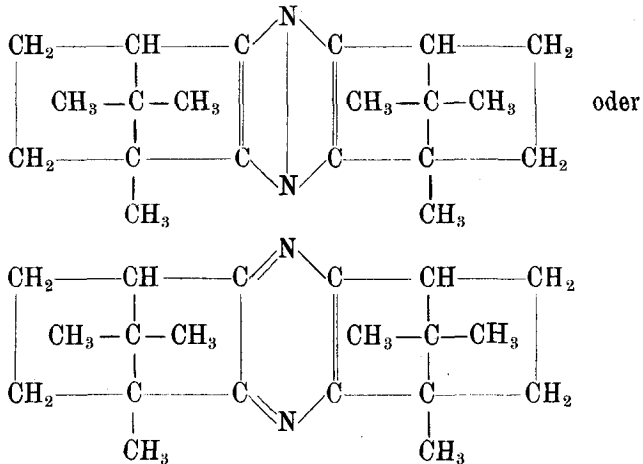


Aus dieser Betrachtung erscheint es verständlich, dass Dicamphenpyrazin ein niedriges Rotationsvermögen besitzt, selbst wenn ihm die Formel II) zukommt und bleibt somit die Frage nach seiner Konstitution offen.

Durch gegenseitige Kondensation zwischen Aminocampher und Aminoepicampher sollte es möglich sein, ein drittes Dihydrodicamphenpyrazin zu gewinnen



das sich von den beiden bekannten durch die Stellung der Methylgruppen unterscheidet. Durch Oxydation müsste dieses in ein Dicumphenpyrazin übergeführt werden können, das in derselben Weise sich von den beiden bereits bekannten Isomeren unterscheidet.



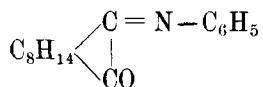
Es ist mir jedoch nicht gelungen, die Kondensation zwischen Aminocampher und Aminoepicampher herbeizufüh-

ren, sondern ich erhielt immer eine Mischung des Dihydrodicamphenpyrazins (F. P. 116°) mit Epidihydrodicamphenpyrazin (F. P. 163°), die unscharf von 120—150° schmolz und durch Oxydation in Dicamphenpyrazin vom scharfen Schmelzpunkt 159° übergeführt wurde, gleichweise, ob die beiden Körper in inniger Mischung oder in absolut alkoholischer Lösung zusammen erhitzt wurden.

Leer - Vide - Empty

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Phenyliminocamphers.



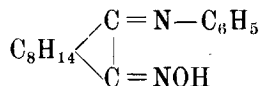
Phenyliminocampher, der für die folgenden in dieser Arbeit besprochenen Versuche als Ausgangsmaterial diente, wurde von Forster und Thornley¹⁾ durch Kondensation von Campherchinon mit Anilin dargestellt. Nach der folgenden modifizierten Methode konnte eine Ausbeute von 90 % erhalten werden.

83 gr Campherchinon, das nach der Methode von Lapworth²⁾ aus Isonitrosocampher bereitet worden war, werden in einem Becherglase mit 50 gr Anilin während 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird hierauf mit 50 ccm Alkohol und unter beständigem Umrühren mit Wasser versetzt, bis plötzlich ein dicker Kristallbrei entsteht, der nach einstündigem Stehen auf der Nutsche abgesaugt wird. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schwefelgelbe Nadeln vom F. P. 109°. Ausbeute 109 gr = 90,4 % der Theorie.

1) Soc. 95, 949 (1909).

2) Soc. 91, 1134 (1907).

Die beiden Phenyliminocampheroxime.



Zu einer Lösung von 25 gr Phenyliminocampher in 400 ccm Alkohol (96 %) werden nacheinander 12,5 gr gepulvertes Natriumhydroxyd (Kahlbaum) (3 Mol.) und 14,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) gegeben; die Flüssigkeit wird sofort auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und während zwei Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Hierauf filtriert man in einen Liter Wasser, spült mit Alkohol nach und fügt zum Filtrat nochmals zwei Liter Wasser. Beim Umrühren setzt sich das Oxim als gelblichweisses lockeres Pulver bald zu Boden; man lässt über Nacht stehen und saugt auf der Nutsche ab. Ausbeute 22,1 gr = 83,2 % der Theorie.

Abweichungen von dieser Vorschrift führen zu stark verminderten Ausbeuten; in zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass dies der Fall ist bei längerem Erhitzen oder bei Anwendung einer grössern Konzentration; wird ferner die Filtration der Lösung vor der Verdünnung mit Wasser unterlassen, dann scheint der Ueberschuss der Natronlauge die vollständige Ausscheidung des Oxims zu verhindern.

Trennung der beiden Phenyliminocampheroxime.

Löst man das bei der Oximierung erhaltene rohe Produkt in siedendem Alkohol, so kristallisieren nach dem Erkalten lange, hellgelbe Prismen von β -Phenyliminocampheroxim aus, die bei 112° schmelzen. Die Mutterlauge gibt beim Einengen neben einem weiteren Anteil dieser Verbindung bräunlich gefärbte, zu Büscheln vereinigte Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 172°, die aus dem α -Phenyliminocampheroxim bestehen.

Zur Trennung der beiden stereoisomeren Formen aus dem Rohprodukt hat sich der folgende Weg als der geeignetste erwiesen:

40 gr des rohen Oxims werden in einem Soxhlet-Apparat mit Benzin (S. P. 60—80°) ausgezogen. Während das α -Oxim (F. P. 172°) fast unlöslich ist in heissem Benzin, wird das β -Oxim (F. P. 112°) davon leicht gelöst und die Trennung gelingt so ziemlich vollkommen. Der Extraktionsrückstand von 40 gr wiegt 11 gr. Die beiden Oxime α - und β - bilden sich somit unter den angewandten Bedingungen bei der Oximierung annähernd im Verhältnis 1 : 3.

β -Phenyliminocampheroxim.

Beim Erkalten der Extraktionsflüssigkeit, die zweckmässig vorher in ein Becherglas gegossen wird, kristallisiert das β -Phenyliminocampheroxim fast vollkommen aus; die Mutterlauge wird zu neuen Extraktionen benutzt.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol erhält man die Verbindung in hellgelben, derben, oft verästelten Prismen, die bei 112° schmelzen.

0,1691 gr gaben 0,4631 gr CO₂ und 0,1224 gr H₂O.

0,2152 „ „ 20,5 ccm N₂ bei 766 mm und 21°.

Berechnet für C₁₆H₂₀ON₂: C = 74,95 %; H = 7,87 %; N = 10,94 %

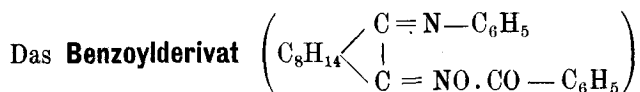
Gefunden: C = 74,69 %; H = 8,10 %; N = 10,97 %

0,2646 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 7° 6' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 335,4°.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, siedendem Alkohol und Benzin, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, spärlich löslich in kaltem Benzin, unlöslich in Wasser. Sie hat schwach basischen Charakter.

Das Chlorhydrat

fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine getrocknete ätherische Lösung des β -Phenyliminocampher-oxims als weisses Pulver aus. Beim Filtrieren wird es jedoch sofort klebrig, indem die Luftfeuchtigkeit die Dissoziation des Salzes bewirkt. Nach Wasserzugabe kann das ursprüngliche Oxim (F. P. 112°) abfiltriert werden; es bildet sich jedoch gleichzeitig etwas β -Isonitrosoepicampher durch Anilinabspaltung: das Filtrat färbt sich beim Alkalis machen schwach gelb.



wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. β -Phenyliminocampher-oxim in Pyridinlösung hergestellt. Pyridinchlorhydrat schied sich augenblicklich aus und nach einer Stunde wurde das Produkt in Eis gegossen, wobei sich ein gelbes Oel ausschied, das nach einigen Stunden erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und hernach aus verdünntem Methylalkohol erhält man das Benzoylderivat in schwefelgelben, flachen, durchsichtigen Prismen vom F. P. 119°.

0,2229 gr gaben 15,8 ccm N_2 bei 754 mm und 19°.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$: N = 7,78 %

Gefunden: N = 8,11 %

0,2648 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 6° 32' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 308,4°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, siedendem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

Erwärmt man dieses Benzoylderivat mit alkoholischer Salzsäure (3 HCl : 7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und fällt die klare Lösung sofort mit Wasser, so erhält man hellgelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 80°

schmelzen und identisch sind mit dem Benzoylderivat von β -Isonitrosoepicampher (siehe später). Wird die Fällung nicht sofort vorgenommen, dann schreitet die Hydrolyse weiter unter Bildung von Aethylbenzoat und β -Isonitrosoepicampher selbst.

Versuche zur Methylierung von β -Phenyliminocampher-oxim durch Schütteln einer Suspension in 10%iger Natronlauge mit Dimethylsulfat schlugen fehl; das unveränderte Oxim wurde fast quantitativ zurückerhalten.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

2,1 gr β -Phenyliminocampher-oxim wurden in 30 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit 1 gr Phenylisocyanat versetzt. Nach 15 Stunden wurde die Lösung, die eine grünlichgelbe Farbe angenommen hatte, im Vakuumexsikkator auf ein kleines Volumen eingeeengt. Auf Zusatz von Ligroïn kristallisierte das Urethan teils in Nadeln, teils schied es sich als klebrige Masse ab, die nach dem Abpressen auf Ton und dreimaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol leuchtend gelbe, schöne, zu Büscheln verwachsene Nadeln vom F. P. 143° bildeten.

0,1944 gr gaben 19,5 ccm N_2 bei 767 mm und 23°.

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_2N_3$: N = 11,20 %

Gefunden: N = 11,48 %

0,2165 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D^{20} 12' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D^{20}$ 184,7°.

Die Substanz ist leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, sowie heissem Ligroïn; schwer löslich in kaltem Ligroïn.

α -Phenyliminocampher-oxim.

Das gelbliche Pulver, das nach Extraktion des rohen Gemisches der beiden Oxime mit Benzin im Soxhletapparat

zurückgeblieben ist, wird aus siedendem Alkohol umkristallisiert; beim Abkühlen scheiden sich bräunlich gefärbte Kristalle ab, die sich nur schwer, durch mehrmaliges Umkristallisieren und Behandeln mit Blutkohle, farblos erhalten lassen. Das α -Phenyliminocampheroxim bildet farblose, durchsichtige, sechseckige Prismen, die bei 174° schmelzen.

0,2496 gr gaben 0,6847 gr CO_2 und 0,1773 gr H_2O .

0,1444 „ „ 14,5 ccm N_2 bei 747 mm und 24° .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_2$: C = 74,95 %; H = 7,87 %; N = 10,94 %

Gefunden: C = 74,82 %; H = 7,95 %; N = 11,13 %

0,2608 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D 6^{\circ} 21'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D 304,4^{\circ}$.

Das α -Phenyliminocampheroxim unterscheidet sich von seinem Isomeren durch seine geringere Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol, in dem es eher ein bischen leichter löslich ist. Es ist beinahe unlöslich in siedendem Benzin und kaltem Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol. — Eine Mischung der beiden Isomeren zu gleichen Teilen beginnt zu sintern bei 112° , aber nicht früher, und schmilzt vollständig erst oberhalb 160° . — Wie sein Isomeres, so hat auch α -Phenyliminocampheroxim schwach basische Eigenschaften.

Das Chlorhydrat

wird beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Oxims als weisses Pulver gefällt, das bei 137° unter Gelbwerden schmilzt. Durch Wasser wird es sofort dissoziiert und durch Filtrieren erhält man das ursprüngliche α -Phenyliminocampheroxim (F. P. 174°) zurück; α -Isonitrosoepicampher wird nicht gebildet.

Das Benzoylderivat

wurde in gleicher Weise wie beim Isomeren nach der Pyridinmethode hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Ben-

zol-Ligroïn und hierauf aus siedendem Benzol bildet es schwach bräunlich gefärbte, durchsichtige Prismen vom F. P. 141°.

0,2194 gr gaben 15,6 ccm N₂ bei 755 mm und 20°.

Berechnet für C₂₃H₂₄O₂N₂: N = 7,78 %

Gefunden: N = 8,11 %

0,2596 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 6° 32' im 2 dm Rohr, woraus [α]_D 314,6°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, mässig in kaltem Benzol, schwer löslich in Ligroïn.

Wird dieses Benzoylderivat mit alkoholischer Salzsäure (3 HCl : 7 C₂H₅OH) erwärmt, so beginnen sich farblose Kristalle auszuschcheiden, bevor alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Fällern mit Wasser und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol, verdünnt mit demselben Volumen Ligroïn, erhält man farblose, glänzende Blättchen, die bei 122,5° schmelzen und identisch sind mit dem Benzoylderivat von α-Isonitrosoepicampher (siehe später); der Schmelzpunkt der Mischung der beiden zeigt keine Erniedrigung.

Einwirkung von Dimethylsulfat.

Auch beim α-Phenyliminocampheroxim gelang es nicht, ein Methylderivat zu erhalten; die Oximgruppe wurde zwar methyliert, doch wurde gleichzeitig Anilin abgespalten.

4 gr fein gepulvertes Oxim wurden in 50 ccm 10 %iger Natronlauge suspendiert und mit 10 gr Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Das ölige Produkt, das sich zuerst gebildet hatte, wurde bald zäher und gleichzeitig trat der Geruch von Methylanilin auf. Schliesslich schieden sich farblose durchsichtige Prismen ab, die nach einiger Zeit abfiltriert und mit heissem Ligroïn extrahiert wurden. 2 gr gingen in Lösung, während 1 gr unverändertes α-Phenyliminocampheroxim zurückblieb. Nach zweimaligem Um-

kristallisieren aus siedendem Benzin schmolz das Produkt bei 100° und erwies sich als identisch mit dem Methyl-derivat von α -Isonitrosoepicampher, dessen Schmelzpunkt durch Beimischung nicht verändert wurde.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

Da das α -Phenyliminocampher-oxim in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich ist, wurde es (2,1 gr) fein pulverisiert und in (30 ccm) Benzol suspendiert. Beim Schütteln mit (1 gr) Phenylisocyanat ging es allmählich in Lösung. Nach zwei Tagen wurde das Benzol im Vakuum fortgebracht und der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol wurde das Urethan in schwach grünlichgelben Plättchen erhalten, die ein Molekül Kristallalkohol enthalten und bei 113° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,1727 gr gaben 0,4503 gr CO₂ und 0,1200 gr H₂O.

0,1644 „ „ 14,4 ccm N₂ bei 767 mm und 21°.

0,1771 „ „ 15,6 „ N₂ „ 769 „ „ 21°.

Berechnet für C₂₃H₂₅O₂N₃: C = 73,56%; H = 6,72%; N = 11,20%

„ „ C₂₅H₃₁O₃N₃: C = 71,21%; H = 7,42%; N = 9,98%

Gefunden: C = 71,11%; H = 7,78%; N = 10,12%

„ — — N = 10,19%

0,2437 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D^{20} 4° 3' in 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D^{20}$ 207,7°.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, mässig im kalten Alkohol und heissen Ligroin, schwer löslich im kalten. Beim Liegen im Exsikkator gibt sie ihren Kristallalkohol nicht ab.

Umwandlung des α - in das β -Phenyliminocampher-oxim.

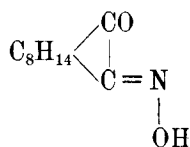
Während das β -Oxim sich bei halbstündigem Erhitzen auf 190° nicht ändert und nach dem Erkalten wieder bei

112° schmilzt, genügt beim α -Oxim ein Erhitzen von nur wenigen Minuten über seinen Schmelzpunkt, um es vollständig in sein Isomeres umzuwandeln.

5 gr α -Phenyliminocampheroxim (F. P. 174°) werden während fünf Minuten in einem Paraffinbad auf 180° erhitzt; nach dem Erkalten löst sich alles in heissem Benzin auf, und es scheiden sich aus dieser Lösung ausschliesslich die gelben Prismen des β -Oxims vom F. P. 112° ab.

Die beiden Isonitrosoepicampher.

β -Isonitrosoepicampher.



Durch Hydrolyse des β -Phenyliminocampheroxims mittels Säuren in der Kälte gewinnt man den β -Isonitrosoepicampher. Es ist hierbei notwendig, dass man nur reines, umkristallisiertes Material anwendet, das frei ist von seinem Stereoisomeren, da andernfalls die Ausbeute schlecht ist und der Isonitrosoepicampher sich harzig ausscheidet. Auch empfiehlt es sich nicht, mit mehr als 10 gr gleichzeitig die Hydrolyse vorzunehmen. Nach der folgenden Methode erhielt ich die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute.

10 gr reines β -Phenyliminocampheroxim (F. P. 112°) werden in einem Mörser sehr fein pulverisiert, mit 100 ccm HCl (30 ccm konz. HCl mit Wasser zu 100 ccm verdünnt) kurze Zeit verrieben, bis völlige Lösung eingetreten ist und filtriert. Zweckmässig gibt man die Säure in 3-4 Portionen zu und verreibt und filtriert nach jeder Zugabe, da sich die gröbern Partikelchen nur langsam lösen. Das hellgelbe

Filtrat trübt sich nach 10 Minuten und Nadeln beginnen sich auszuscheiden. Die ganze Operation soll daher nicht mehr als 7 Minuten in Anspruch nehmen, da sonst die Ausscheidung des Hydrolyisationsproduktes noch auf dem Filter beginnt. Nach drei Stunden ist die Kristallisation beendet und die Flüssigkeit ist ganz klar geworden. Man filtriert und wäscht die Kristalle mit Wasser aus bis zur Entfernung der Salzsäure. Auf diese Weise erhält man 5,3 gr reinen β -Isonitrosoepicampher. — Da diese Verbindung beträchtlich löslich ist in Wasser, zieht man die Mutterlauge und das Waschwasser viermal mit Aether aus. Durch Alkalischemachen der sauren Lösung und Ausäthern erhält man 3,4 gr Anilin; die alkalische Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nur spurenweise. — Den ätherischen Auszug behandelt man dreimal mit je 10 ccm 10 %iger Natronlauge und gibt zu dieser orangeroten Lösung, nachdem sie vom Aether befreit worden ist, unter Umrühren verdünnte Salzsäure zu bis zur schwachsauren Reaktion. Der β -Isonitrosoepicampher scheidet sich sofort in kristallinischem Zustande ab. Man erhält hier nochmals 1,4 gr, sodass die Gesamtausbeute 6,7 gr beträgt, was 94,7 % der Theorie entspricht. Die immer noch schwachgelbe ätherische Lösung gibt nach dem Trocknen und Verdampfen 0,1 gr Campherchinon.

Der β -Isonitrosoepicampher kristallisiert aus heissem Benzin in schwachgelblich gefärbten, farnähnlichen Kristallaggregaten, die bei 137° schmelzen; einige Grade oberhalb dieses Schmelzpunktes wird die Substanz wieder fest, indem sie in das Stereoisomere übergeht und schmilzt schliesslich bei ungefähr 163°.

0,1636 gr gaben 0,3975 gr CO₂ und 0,1246 gr H₂O.

0,2498 „ „ 17,4 ccm N₂ bei 758 mm und 23°.

0,1175 „ „ 8,2 „ N₂ „ 763 „ „ 22°.

Berechnet für C₁₀H₁₅O₂N: C = 66,25 %; H = 8,35 %; N = 7,74 %

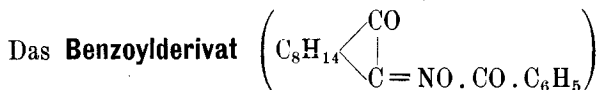
Gefunden: C = 66,27 %; H = 8,52 %; N = 7,89 %

— — N = 7,98 %

0,2613 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -3^{\circ}45'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -179,4^{\circ}$; innerhalb einer Woche stieg $[\alpha]_D$ auf $-188,1^{\circ}$ und blieb nach einer weitem Woche konstant bei $-191,4^{\circ}$. Dieses Ansteigen des Rotationsvermögens beruht auf der allmählichen Umwandlung des β -Isonitrosoepicamphers in sein Isomeres in Lösung, das spezifische Drehungsvermögen des letztern ($[\alpha]_D -200,1^{\circ}$) wird jedoch nicht erreicht.

Der β -Isonitrosoepicampher ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Ligroin, weniger leicht in kaltem. 1 Teil löst sich in 8,4 Teilen siedendem Benzin (S. P. 60 bis 80°). Von siedendem Wasser wird er in reichlicher Menge gelöst, wobei er zunächst zu öligen Tropfen schmilzt; durch Kochen mit Wasser während wenigen Minuten wird er jedoch in die stereoisomere höher schmelzende α -Form umgewandelt. Er löst sich in Natronlauge mit tieforange-roter Farbe; fügt man zu der schwach alkalischen Lösung etwas frisch bereitete Ferrosulfatlösung, so tritt für kurze Zeit eine tiefblauviolette Färbung auf, ähnlich wie man sie auch beim Isonitrosocampher und andern Isonitrosoketonen erhält. — Die wässrige Lösung rötet Lakmuspapier nicht; Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.

Wird die Schmelzpunktbestimmung des β -Isonitrosoepicamphers gleich nach seiner Ausscheidung aus der salzsaurer Lösung oder nach der Kristallisation aus Wasser vorgenommen, so findet man ihn bei ca. 74° ; dies ist wahrscheinlich der Bildung eines Hydrates zuzuschreiben, das jedoch schon nach dem Liegen im Exsikkator über Nacht sein Wasser ganz abgibt.



wurde nach der Pyridinmethode und nach Schotten-Baumann hergestellt. Nach beiden Verfahren erhält man ein

öliges Produkt, das nur schwer erstarrt und dann nach Umkristallisieren aus kaltem, verdünntem Methylalkohol hellgelbe, glänzende Nadeln vom F. P. 80° bildet.

0,1612 gr gaben 7,2 ccm N₂ bei 754 mm und 21°.

Berechnet für C₁₇H₁₉O₃N: N = 4,91 %

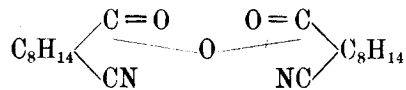
Gefunden: N = 5,07 %

0,2613 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D - 2°43' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D - 130,0°.

Es ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform, Benzol, heissem Ligroin, etwas weniger in kaltem. Beim Stehen im Licht wird seine Farbe dunkler.

Gibt man zu der schwach gelben, alkoholischen Lösung des Benzoylderivates etwas Natronlauge, so tritt momentan eine tieforange gelbe Färbung auf, hervorgerufen durch die Hydrolyse zu β-Isonitrosoepicampher; dieser selbst kann durch Ansäuern und Ausäthern zurückgewonnen werden.

Eine Probe des Benzoylderivates, die einmal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert worden war, verflüssigte sich nach mehrtägigem Liegen im Exsikkator und verlor gleichzeitig die gelbe Farbe. Nach sechs Wochen hatte sie butterähnliche Konsistenz angenommen, zeigte jedoch keine Neigung zu kristallisieren. Da ein deutlicher Geruch nach Benzoësäure wahrnehmbar war, wurde die Masse mit Sodalösung verrieben, wobei allmählich Erstarrung eintrat. Die filtrierte Sodalösung gab beim Ansäuern Benzoësäure. Nachdem der Rückstand bei weiterer Behandlung mit Soda keine Benzoësäure mehr abgab, wurde er im Exsikkator getrocknet und zweimal aus siedendem Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten schieden sich schneeweisse Nadeln ab, die aus dem Anhydrid der β-Camphernitrilsäure



bestanden und bei 182° schmolzen.

0,1673 gr gaben 12,1 ccm N₂ bei 766 mm und 20°.

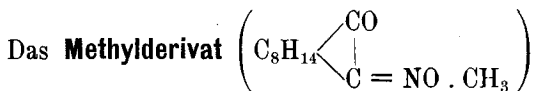
Berechnet für C₂₀H₂₈O₃N₂: N = 8,14 %

Gefunden: N = 8,37 %

0,2542 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 4' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 52,4°.

Die Substanz ist spärlich löslich in kaltem Alkohol und Benzol, und unlöslich in Ligroïn; von siedendem Alkohol wird sie langsam gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen langen, weissen Nadeln ab.

Durch Kochen dieses Anhydrides unter Rückfluss mit alkoholischer Natronlauge und Eindampfen auf ein kleines Volumen wurde das Natriumsalz der β-Camphernitrilsäure³⁾ in charakteristischen glänzenden Blättchen erhalten und aus diesem durch Ansäuern die Säure selbst, die bei 109 bis 110° schmolz.



wurde durch Schütteln einer Lösung von β-Isonitrosoepi-campher in 10 % Natronlauge mit Dimethylsulfat bereitet; es kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in leuchtend gelben, dünnen, glänzenden Platten oder durchsichtigen Prismen vom F. P. 77°.

0,2399 gr gaben 15,1 ccm N₂ bei 767 mm und 22°.

Berechnet für C₁₁H₁₇O₂N: N = 7,18 %

Gefunden: N = 7,24 %

0,2616 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D -3°38' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D -173,6°.

Es ist spielend löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Ligroïn.

³⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 14, 262 (1895); Tiemann, B. 33, 2960 (1900).

Durch kalte alkoholische Natronlauge wird es nicht hydrolysiert; nachdem es jedoch damit während zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und nachher die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt worden war, schieden sich beim Erkalten glänzende Blättchen ab, die sich als das Natriumsalz der β -Camphernitrilsäure erwiesen; beim Ansäuern wurde die freie Säure selbst erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzin bei 109° schmolz.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

1,5 gr β -Isonitrosoepicampher werden in getrocknetem Benzol gelöst und mit 1 gr Phenylisocyanat versetzt; nach 15 Stunden fügt man Benzin zu, worauf sich ein Oel ausscheidet, das bald kristallinisch erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man hellgelbe kleine Nadeln, die bei 118° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,2061 gr gaben 16,9 ccm N_2 bei 766 mm und 23° .

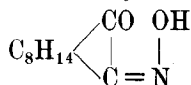
Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_2$: N = 9,33 %

Gefunden: N = 9,37 %

0,2565 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -2^{\circ}33'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -124,3^{\circ}$. Diese Zahl änderte sich nicht im Laufe einer Woche, während welcher die Lösung im Dunkeln aufbewahrt worden war.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton; mässig in siedendem Ligroin, spärlich in kaltem; unlöslich in Wasser. Beim Stehen im Licht färbt sich die Verbindung oberflächlich dunkelgelb.

α -Isonitrosoepicampher.



Auf ähnliche Weise, wie sich β -Isonitrosoepicampher durch Hydrolyse des β -Phenyliminocampherroxims darstellen

lässt, gewinnt man α -Isonitrosoepicampher durch Hydrolyse des α -Phenyliminocampheroxims. Die Umsetzung erfolgt hier jedoch nicht so glatt wie beim Isomeren; sie findet nicht in der Kälte statt, sondern bloss beim Erhitzen und neben dem α -Isonitrosoepicampher erhält man geringe Anteile von β -Camphernitrilsäure und Campherchinon. Die beste Ausbeute liefert die folgende Methode:

10 gr α -Phenyliminocampheroxim (F. P. 174°) werden fein pulverisiert und in 100 ccm HCl (30 ccm konz. HCl mit Wasser auf 100 ccm verdünnt) suspendiert. Das Pulver verwandelt sich augenblicklich in eine Paste von weissen Nadeln, die aus dem Chlorhydrat bestehen und sich nicht lösen. Man erhitzt bis zur vollständigen Lösung und kühlt dann sofort unter dem Wasserhahn. Zuerst scheidet sich ein braunes Harz ab, das sehr bald erstarrt und beim Kratzen mit einem Glasstab bildet sich ein dichter, weisser, kristallinischer Niederschlag. Man verdünnt mit etwas Wasser und zieht das Ganze viermal mit Aether aus. Die saure Lösung liefert nach dem Alkalischemachen, Ausäthern und Trocknen des Extraktes nach dessen Verdampfen 3,2 gr Anilin. Sie reduziert Fehling'sche Lösung nur sehr schwach. — Der ätherische Auszug wird dreimal mit je 10 ccm Sodalösung behandelt; aus dieser Lösung erhält man, nachdem sie von Aether befreit worden ist, beim Ansäuern 0,5 gr β -Camphernitrilsäure in weissen Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Ligroïn bei 109—110° schmelzen. — Der ätherische Auszug wird hierauf viermal mit je 10 ccm 10%iger Natronlauge geschüttelt. Diese orangegelbe Lösung wird von Aether befreit und mit verdünnter Salzsäure versetzt bis zur schwach sauren Reaktion. Der α -Isonitrosoepicampher scheidet sich hierbei sofort in kristallisierter Form ab. Nach dem Trocknen wiegt er 5,4 gr, was einer Ausbeute von 76,4% der Theorie entspricht. — Der ätherische Auszug, der immer

noch gelb gefärbt ist, wird getrocknet und verdampft; es bleiben 0,3 gr Campherchinon (F. P. 198°) zurück.

Der α -Isonitrosoepicampher bildet nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser schneeweisse, seidenglänzende Nadeln vom F. P. 170°.

0,1582 gr gaben 0,3835 gr CO₂ und 0,1186 gr H₂O.

0,1285 „ „ 9,1 ccm N₂ bei 759 mm und 24°.

Berechnet für C₁₀H₁₅O₂N: C = 66,25 %; H = 8,35 %; N = 7,74 %
Gefunden C = 66,11 %; H = 8,39 %; N = 7,99 %

0,2550 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -4^{\circ}5'$ im 2-dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -200,1^{\circ}$. Dieser Betrag fiel im Verlaufe von vier Wochen auf $[\alpha]_D -196,0^{\circ}$.

α -Isonitrosoepicampher unterscheidet sich von seinem Isomeren durch seine geringere Löslichkeit in allen organischen Solventien; so ist er ziemlich schwer löslich in Aether. Zur Lösung von 1 gr sind 950 ccm siedendes Benzin (S. P. 60—80°) erforderlich, während er in kaltem ganz unlöslich ist. Auch von Wasser wird er weniger leicht gelöst als β -Isonitrosoepicampher.

Seine Lösung in 10 %iger Natronlauge ist bedeutend heller gefärbt, als diejenige seines Isomeren bei gleicher Konzentration. Die schwach alkalische Lösung gibt mit frisch bereiteter Ferrosulfatlösung einen ähnlichen tiefblau-violetten Niederschlag wie die β -Modifikation.

Gewinnung des α -Isonitrosoepicamphers durch Umwandlung seines Isomeren.

Beim Kochen einer wässrigen Lösung von β -Isonitrosoepicampher lagert sich derselbe allmählich in die α -Form um; dabei scheint Blutkohle einen kathalytischen Effekt auszuüben, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

5 gr β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) wurden in 250 ccm heissem Wasser gelöst und während 10 Minuten gekocht. Beim Abkühlen schieden sich langsam farnähnliche

Kristallaggregate des unveränderten Materials ab. Diese wurden wieder gelöst in der Mutterlauge und das Ganze nach Zugabe von wenig Blutkohle 2—3 Minuten lang gekocht. Jetzt begann sofort nach der Filtration die Abscheidung des α -Isonitrosoepicamphers in den charakteristischen, seidenähnlichen Nadeln vom F. P. 170°. In der Folge wurde die Umwandlung bewirkt durch anfängliche Zugabe von wenig Blutkohle und Kochen während drei Minuten. Die Mutterlaugen wurden gesammelt und zusammen ausgeäthert, da ein beträchtlicher Teil der Verbindung in Lösung bleibt.

Das Benzoylderivat

kann nach Schotten-Baumann oder nach der Pyridiummethode bereitet werden. Wird diese letztere angewandt, dann wendet man zweckmässig etwas weniger als die berechnete Menge Benzoylchlorid an, da man sonst eine ölige Masse erhält, die selbst nach einigen Tagen nicht erstarrt. Beide Verfahren liefern ein Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin sternförmige Aggregate von farblosen Blättchen bildet, die bei 122,5° schmelzen.

0,3474 gr gaben 15,2 ccm N₂ bei 773 mm und 19°.

Berechnet für C₁₇H₁₉O₃N: N = 4,91 %

Gefunden: N = 5,13 %

0,2590 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D - 2^\circ 40'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D - 128,7^\circ$.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich dagegen in siedendem Ligroin. In 10 %iger Natronlauge löst es sich nicht; fügt man jedoch zu dieser Suspension einige Tropfen Alkohol, dann tritt momentan unter Gelbwerden Lösung ein und durch CO₂-Einleiten wird daraus α -Isonitrosoepicampher gefällt.

Das Methylderivat

gewinnt man durch Schütteln einer Lösung von α -Isonitrosoepicampher in 10 %iger Natronlauge mit Dimethylsulfat;

daneben bildet sich in grosser Menge ein hellgelbes Oel, von dem es durch Abpressen auf Ton befreit wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Petroläther bildet es farblose, glänzende, flache Nadeln oder derbe, durchsichtige Prismen vom F.P. 100°.

0,2035 gr gaben 13,0 ccm N₂ bei 772 mm und 23°.

Berechnet für C₁₁H₁₇O₂N: N = 7,18 %

Gefunden: N = 7,36 %

0,2636 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D -4°15' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D -201,5°.

Das hellgelbe Oel, das als Nebenprodukt bei der Methylierung entsteht, löst sich leicht in Salzsäure; beim Erwärmen der sauren Lösung tritt eine intensiv gelbe Farbe auf. Sie reduziert nun Fehling'sche Lösung; durch Extraktion mit Aether, Trocknen des Auszuges und Verdampfen desselben erhält man Campherchinon. Aus diesem Verhalten scheint es, dass dieses Oel aus dem N — methylderivat des Isonitrosoepicamphers besteht, da sich der N — methyl-ester des Isonitrosocamphers⁴⁾ in derselben Weise verhält.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

1 gr α-Isonitrosoepicampher wird in getrocknetem Benzol gelöst und mit 0,7 gr Phenylisocyanat versetzt. Nach 15 Stunden wird das Benzin im Vakuumexsikkator fortgebracht und der braune ölige Rückstand so lange mit Ligroin gerieben, bis er fest wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol und Behandeln mit Blutkohle erhält man kleine, farblose, fächerartig verwachsene Nadeln, die bei 106° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,1287 gr gaben 10,9 ccm N₂ bei 752 mm und 22°.

Berechnet für C₁₇H₂₀O₃N₂: N = 9,33 %

Gefunden: N = 9,54 %

⁴⁾ Forster, Soc. 85, 896 (1904).

0,0586 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -0^{\circ}31'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -110,2^{\circ}$.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, mässig in siedendem Benzol, spärlich in kaltem, unlöslich in Ligroin. Beim Stehen im Licht färbt sie sich sehr bald oberflächlich braungelb.

Gemeinsame und verschiedene Reaktionen der beiden Isonitrosoepicampher.

Einwirkung von konz. H_2SO_4 .

Ueberschichtet man β - oder α -Isonitrosoepicampher mit etwas konzentrierter H_2SO_4 , dann findet nach wenigen Sekunden eine explosionsartige Reaktion statt. Giesst man nun die geschwärzte Lösung in wenig Wasser, dann scheidet sich ein weisses Pulver ab, das nach dem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol bei 244° schmilzt. Es besteht aus dem Imid der Camphersäure, das auf gleiche Weise auch aus Isonitrosocampher erhalten werden kann. (O. Manasse, B. 26, 241 (1893).

Überführung in Campherchinon.

Durch Anwendung der Lapworth'schen Methode⁵⁾ zur Darstellung von Campherchinon aus Isonitrosocampher kann man den Isonitrosoepicampher in das Chinon überführen.

0,5 gr β - oder α -Isonitrosoepicampher werden mit 0,5 gr Formaldehyd (40 %) auf dem Wasserbad erhitzt und mit 1 ccm konz. HCl versetzt. Dabei scheidet sich das gebildete Campherchinon ab, das aus siedendem Alkohol umkristallisiert, den F. P. 198° zeigt.

⁵⁾ Soc. 91, 1134 (1907).

Einwirkung von Hydroxylamin.

a) Auf β -Isonitrosoepicampher.

Zu einer Lösung von 2 gr β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) in 10 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 1 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 2 gr Natriumacetat in 10 ccm H₂O gegeben. Im Verlaufe einer halben Stunde hatte sich 1 gr eines Dioxims abgeschieden, das nach Umkristallisieren aus Aethylacetat durchsichtige Prismen bildete, welche bei 194° unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen. Eine schwach alkalische Lösung desselben gab mit Ferrosulfatlösung den für die Campherchinondioxime charakteristischen chocoladebraunen Niederschlag. 0,2630 gr dieser Substanz in 25 ccm abs. Alkohol gelöst, gaben α_D 1° 42' im 2-dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 80,8°. Die Mutterlauge gab noch mehr Kristalle derselben Verbindung ($[\alpha]_D$ 80,5° ohne vorheriges Umkristallisieren).

β -Isonitrosoepicampher liefert demnach bei der Oximierung als einziges Produkt das δ -Dioxim von Campherchinon ($[\alpha]_D$ 75,5°).⁶⁾

b) Auf α -Isonitrosoepicampher.

Als α -Isonitrosoepicampher in derselben Weise behandelt wurde, wie oben beschrieben, schieden sich zuerst Kristalle ab, die bei 224° schmolzen. Aus der Mutterlauge wurden Kristalle vom F. P. 242° erhalten, die $[\alpha]_D$ -31,1° in 2% NaOH gaben. Dieses letztere Produkt war somit fast reines β -Dioxim von Campherchinon, während die zuerst ausgeschiedene Portion, die $[\alpha]_D$ -60,3° gab, eine Mischung von α -($[\alpha]_D$ -98,3°) und β -Dioxim ($[\alpha]_D$ -24,1°) zu sein schien. Sie wurde deshalb aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure wieder gefällt, mit Alkohol gewaschen, der das darin schwer lösliche β -Dioxim zurückliess und dieses letztere aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die ausgeschiedenen glänzenden Prismen gaben nun $[\alpha]_D$ -24,5° in 2%

⁶⁾ Forster, Soc. 83, 515 (1903).

NaOH, sodass kein Zweifel darüber bestehen kann, dass der α -Isonitrosoepicampher bei der Oximierung hauptsächlich β -Dioxim, gemischt mit wenig α -Dioxim liefert.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

a) Auf β -Isonitrosoepicampher.

Eine Lösung von 0,5 gr β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) in 10 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,5 gr Phenylhydrazinchlorhydrat und 1 gr Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt. Nach einer halben Stunde begannen sich farblose, lange, flache Nadeln abzuscheiden, die nach 5 Stunden filtriert wurden (Gewicht = 0,68 gr). Ihr F. P. von 197° wurde nicht heruntergedrückt durch Beimischung des Oxims von Campherchinonphenylhydrazon.⁷⁾ Trotzdem wurde $[\alpha]_D$ bei 273,2° gefunden; doch im Verlauf von drei Wochen fiel dies auf 166,4° und blieb konstant bei $[\alpha]_D$ 144° nach fünf Wochen. Die Verbindung hat sich somit in das bereits bekannte Oxim des Campherchinonphenylhydrazons, das $[\alpha]_D$ 147° (Forster und Thornley, loc. cit.) in demselben Lösungsmittel gibt, umgewandelt. Eine Lösung der Substanz in Chloroform ist, wenn frisch bereitet, farblos und gibt $[\alpha]_D$ 260,8°; sie färbt sich jedoch bald tief kirschrot, selbst wenn im Dunkeln aufbewahrt, und gestattet keine weiteren Ablesungen im Polarimeter.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe, die fast vollständig verschwindet bei Zugabe von einigen Tropfen konz. Salpetersäure.

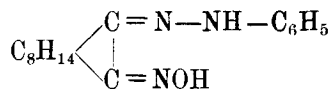
b) Auf α -Isonitrosoepicampher.

Wird α -Isonitrosoepicampher in derselben Weise behandelt, wie im vorigen Experiment, dann scheiden sich nach drei Stunden primelgelbe, durchsichtige Prismen ab; nach 48 Stunden werden davon 0,45 gr abfiltriert. Obschon

⁷⁾ Forster und Thornley, Soc. 95, 955 (1909).

die Verbindung im Aussehen total verschieden ist von der im vorigen Versuch erhaltenen, schmilzt sie bei der gleichen Temperatur (197°), gab $[\alpha]_D$ 275,9° in Alkohol und 259,2° in Chloroform. Ausserdem verhielten sich diese beiden Lösungen genau gleich wie die oben erwähnten, indem die Chloroform-Lösung ebenfalls für weitere Ablesungen zu dunkelrot wurde, während $[\alpha]_D$ der alkoholischen Lösung im Verlauf von 5 Wochen auf 142° fiel.

Es scheint demnach, dass Phenylhydrazin die beiden Isonitrosoepicampher in ein neues Campherchinonphenylhydrazonoxim



umwandelt, das in beiden Fällen identisch, aber dimorph ist. Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, dass auch das Phenylhydrazon von Isonitrosocampher⁸⁾ in zwei Modifikationen bekannt ist von $[\alpha]_D$ -235,5° und -139,5°, von denen sich auch die erstere, mit grösserem Rotationsvermögen, in die zweite mit niedrigerem umwandelt.

Einwirkung der Grignard'schen Verbindung.

a) Auf β -Isonitrosoepicampher.

1,2 gr Magnesiumband in 30 cm³ getrocknetem Aether wurden allmählich mit 7,5 gr frisch über P₂O₅ destilliertem Jodmethyl versetzt. Nach 1—2 Stunden wurde eine Lösung von 3 gr β -Isonitrosoepicampher in wenig trockenem Aether sehr langsam und tropfenweise in die mit Eis gekühlte Mischung einfließen gelassen. Die einzelnen Tropfen bildeten an der Einfallstelle gelbe Klümpchen, die sich jedoch im Anfang sehr rasch, später etwas langsamer auflösten. Am nächsten Morgen wurde die Lösung, die aus zwei Schichten,

⁸⁾ Forster und Thornley, Soc. 95, 956 (1909).

einer obern gelben und einer zähen braunen untern bestand, mit Eis zersetzt und Essigsäure zugefügt, bis eine klare Lösung entstanden war. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter abgehoben und die essigsäure Schicht nochmals mit Aether extrahiert. Aus dem ätherischen Auszug wurde durch Sodalösung nichts herausgelöst; durch viermalige Behandlung mit je 10 ccm 5 %iger Natronlauge wurde daraus unveränderter Isonitrosoepicampher entfernt. Der Aetherextrakt wurde hierauf getrocknet und verdampft; es blieb ein hellgelbes Oel zurück, das beim Abkühlen erstarrte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bildete die Verbindung weisse Nadeln oder aus Nadeln zusammengesetzte Platten, die ein halbes Molekül Kristallwasser enthalten und bei 96° unter langsamer Gasentwicklung schmelzen.

0,1365 gr gaben 0,3227 gr CO₂ und 0,1191 gr H₂O.

0,1631 „ „ 10,0 ccm N₂ bei 758 mm und 22°.

Berechnet für C₁₁H₁₉O₂N: C = 66,95 %; H = 9,71 %; N = 7,11 %

„ „ C₁₁H₁₉O₂N · $\frac{H_2O}{2}$: C = 64,02 %; H = 9,78 %;

N = 6,80 %

Gefunden: C = 64,48 %; H = 9,76 %; N = 6,96 %

Die Substanz ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, einschliesslich heisses Ligroïn, weniger in kaltem, unlöslich in Wasser. Beim Liegen im Exsikkator gibt sie allmählich ihr Kristallwasser ab, rascher beim vorsichtigen Erwärmen.

0,2836 gr gaben 0,0128 gr Gewichtsverlust.

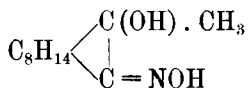
Berechnet für C₁₁H₁₉O₂N · $\frac{H_2O}{2}$: H₂O = 4,37 %

Gefunden H₂O = 4,51 %

Die Verbindung löst sich in Säuren und Alkalien. Wird die saure Lösung erwärmt, dann trübt sie sich bald und ein

0,1776 gr gaben 0,4463 gr CO₂ und 0,1535 gr H₂O.
 Berechnet für C₁₁H₁₉O₂N: C = 66,95 %; H = 9,71 %
 Berechnet für C₁₁H₁₇ON: C = 73,68 %; H = 9,57 %
 Gefunden: C = 68,54 %; H = 9,67 %

Es besteht demnach aus einer Mischung von



und dessen Anhydrid, das sich sehr leicht zu bilden scheint, wenn man von α -Isonitrosoepicampher ausgeht, während beim Isomeren eine solche freiwillige Anhydridbildung nicht beobachtet wurde.

Einwirkung von verd. H Cl.

a) Auf α -Isonitrosoepicampher.

1 gr α -Isonitrosoepicampher (F. P. 170°) wurde mit 10 ccm HCl (3 ccm konz. mit Wasser auf 10 ccm verdünnt) zum Sieden erhitzt und hierauf gekühlt. Die gelbe Lösung, welche beim Alkalischemachen Fehling'sche Lösung ein wenig reduzierte, wurde mit Aether extrahiert und dieser Auszug zweimal mit Sodalösung behandelt; bei Ansäuern mit verd. HCl gab dieselbe, nach der Entfernung des Aethers, farblose Blättchen von β -Camphernitrilsäure, die nach Umkristallisieren aus heissem Ligroin bei 109 bis 110° schmolz.

0,1882 gr gaben 12,8 ccm N₂ bei 767 mm und 22°.

Berechnet für C₁₀H₁₅O₂N: N = 7,74 %

Gefunden: N = 7,82 %

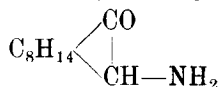
Aus dem Aetherextrakt gewinnt man durch Ausschütteln mit 10 % NaOH die Hauptmenge des α -Isonitrosoepicamphers unverändert zurück, während nach dem Verdampfen des Aethers ein wenig Campherchinon zurückbleibt.

b) Auf β -Isonitrosoepicampher.

1 gr β -Isonitrosoepicampher (F. P. 137°) wurde mit 10 ccm HCl (von der gleichen Stärke wie oben) zum Sieden erhitzt und hierauf gekühlt, wobei der β -Isonitrosoepicampher, der zuerst sich gelöst hatte, wieder auskristallisierte. Beim Extrahieren mit Aether und Behandeln dieses Extraktes mit Sodalösung konnte keine β -Camphernitrilsäure erhalten werden. Das Ausgangsmaterial wird fast quantitativ zurückgewonnen und nur eine Spur Campherchinon wird gebildet.

Bei Anwendung konzentrierterer Säure oder bei längerem Kochen wird jedoch auch aus β -Isonitrosoepicampher β -Camphernitrilsäure erhalten, indem derselbe zuerst in α -Isonitrosoepicampher umgewandelt wird.

Aminoepicampher.



Zur Darstellung von Aminoepicampher löst man 6 gr Isonitrosoepicampher in 40 ccm 20 %igem Natriumhydroxyd und gibt nach und nach ungefähr 7,5 gr Zinkstaub zu, bis die orangegelbe Farbe verschwunden ist; die Temperatur steigt dabei auf etwa 40—50°. Nach einer Stunde wird das Ganze mitsamt dem Zinkschlamm viermal mit Aether extrahiert, der Auszug über Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen verdampft. Der Rest des Aethers wird im Vakuumexsikkator fortgebracht, wobei der Aminoepicampher in Form eines weissen kristallinischen Pulvers zurückbleibt. Ausbeute 5,2 gr = 93,9 % der Theorie.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus sehr wenig siedendem Petroläther (für 1 gr Aminoepicampher: 2 ccm Pe-

troläther) erhält man die Base rein in zierlichen, schneeflockenähnlichen Sternchen, die bei 168—169° schmelzen.

0,1908 gr gaben 0,5013 gr CO₂ und 0,1746 gr H₂O.

0,1743 „ „ 12,8 ccm N₂ bei 771 mm und 21°.

Berechnet für C₁₀H₁₇ON: C = 71,80 %; H = 10,25 %; N = 8,38 %

Gefunden: C = 71,66 %; H = 10,24 %; N = 8,53 %

0,2631 gr in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, gaben α_D 0° 15' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 11,9°.

Aminoepicampher ist leicht löslich in kaltem Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln inkl. Ligroin. Er ist eine starke Base und färbt in wässriger Lösung Lakmus blau; sein Geruch ist ähnlich dem des Bornylamins, aber schwächer. Mit Wasserdämpfen ist er schwach flüchtig. Beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung tritt starke Reduktion ein. Wenn man ihn mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erwärmt, lässt sich der intensive Isonitrilgeruch wahrnehmen.

Es ist notwendig, den Aminoepicampher sofort zu verarbeiten, da er sich schon nach wenigen Stunden verändert und sich dabei in Epidihydrodicamphenpyrazin umwandelt, welches später beschrieben werden soll.

Das Chlorhydrat

(C₁₀H₁₇ON · HCl) scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die getrocknete ätherische Lösung der Base als gelatinöse Masse ab; durch Umkristallisieren aus Alkohol-Aether erhält man lange, schneeweisse, seidenähnliche Nadeln, die sich oberhalb 250° zersetzen.

0,2148 gr gaben 0,1507 gr AgCl.

Berechnet für C₁₀H₁₈ONCl: Cl = 17,42 %

Gefunden: Cl = 17,36 %

Das Chloroplatinat

((C₁₀H₁₇ON)₂ · H₂PtCl₆) kristallisiert beim Versetzen einer konzentrierten wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit

Platinchlorid in rötlichgelben Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Aether bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

0,0748 gr gaben 0,0195 gr Pt.

Berechnet für $C_{20}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$: Pt = 26,21 %

Gefunden: Pt = 26,07 %

Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Das Pikrat

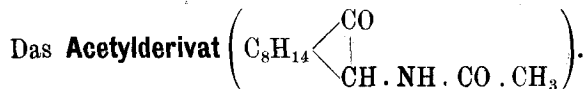
($C_{10}H_{17}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$) scheidet sich aus den vereinigten alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure erst beim Verdünnen mit Wasser ab. Besser erhält man es beim Versetzen der ätherischen Lösung von Aminoepicampher mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure. Es kristallisiert nach einigen Sekunden in schönen, zu Büscheln verwachsenen primelgelben Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

0,1287 gr gaben 16,2 ccm N_2 bei 763 mm und 23°.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_8N_4$: N = 14,14 %

Gefunden: N = 14,32 %

Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, mässig in kaltem.



Zur Darstellung löst man Aminoepicampher in wenig trockenem Aether und erhitzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss. Hierauf gibt man Methylalkohol zu und erhitzt weiter zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids, indem man gleichzeitig den Aether abdunstet. Die konzentrierte methylalkoholische Lö-

sung wird nun mit Natriumcarbonatlösung versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion, worauf der Acetylaminoe-picampher in weissen Nadeln auskristallisiert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol-Ligroïn erhält man die Verbindung in schönen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die bei 142° schmelzen.

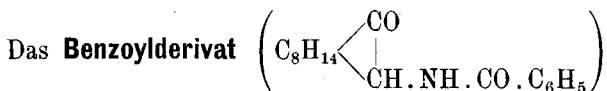
0,1765 gr gaben 10,5 ccm N₂ bei 755 mm und 21°.

Berechnet für C₁₂H₁₉O₂N: N = 6,70 %

Gefunden: N = 6,76 %

0,2579 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 0° 11' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 8,9°.

Leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, heissem Wasser, mässig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.



gewinnt man durch Schütteln einer Suspension von Aminoepicampher in 10 %iger Natronlauge mit Benzoylchlorid. Es kristallisiert aus Benzol-Benzin in durchsichtigen, büschelartig verwachsenen, schön ausgebildeten rhombischen Prismen, die bei 144° schmelzen.

0,1513 gr gaben 7,0 ccm N₂ bei 762 mm und 22°.

Berechnet für C₁₇H₂₁O₂N: N = 5,17 %

Gefunden: N = 5,28 %

0,3528 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D —0° 41' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D —24,2°.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig in siedendem Benzin, schwer löslich in kaltem; unlöslich in Wasser.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

1,4 gr Aminoepicampher werden in über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit 1 gr Phenylisocyanat ver-

setzt. Nach 15 Stunden fügt man Ligroïn zu, worauf sich der Harnstoff in kristallisiertem Zustand abscheidet. Ausbeute quantitativ. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man weisse, seidenglänzende Nadeln vom F. P. 181°.

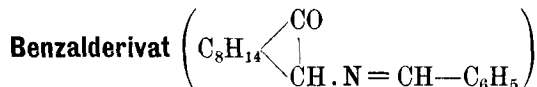
0,1774 gr gaben 15,2 ccm N₂ bei 771 mm und 22°.

Berechnet für C₁₇H₂₂O₂N₂: N = 9,79 %

Gefunden: N = 9,90 %

0,2582 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 0° 44' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 35,5°.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in heissem Ligroïn, unlöslich in kaltem.



Kondensation von Aminoepicampher mit Benzaldehyd. Eine Lösung von 1 gr Aminoepicampher in 5 ccm absolutem Alkohol wurde mit 0,7 gr Benzaldehyd versetzt und sich selbst überlassen. Bald trat Gelbfärbung auf und bis zum nächsten Morgen war die Lösung orangefarben geworden. Gleichzeitig hatten sich einige wenige grosse, monokline Kristalle abgeschieden, die zusammen mit einem durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser erhaltenen weissen Anteil aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden und weisse, lange Nadeln lieferten, die bei 84° schmolzen.

0,2974 gr gaben 14,9 ccm N₂ bei 758 mm und 23°.

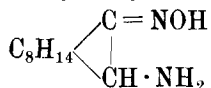
Berechnet für C₁₇H₂₁ON: N = 5,49 %

Gefunden: N = 5,66 %

0,1026 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 2° 27' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 298,5°.

Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, einschliesslich Ligroïn; in Wasser ist sie unlöslich.

Aminoepicampheroxim.



Eine konzentrierte wässrige Lösung von Aminoepicampher wird mit einer wässrigen Lösung von 4,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 8,5 gr Natriumacetat vereinigt und über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Man fügt nun Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, worauf sich ein weisses, kristallinisches Pulver abscheidet, das nach einer Stunde abfiltriert wird. Ausbeute 4,2 gr oder 77,1 % der Theorie.

Zur Reinigung kristallisiert man das Oxim aus heissem Wasser um; beim Erkalten scheiden sich farblose, glänzende dünne Blättchen ab, die bei 117° sintern unter gleichzeitiger Gasentwicklung und bei 144° vollständig schmelzen. Sie bestehen aus dem Halbhydrat des Aminoepicampheroxims.

0,1085 gr gaben 0,2496 gr CO₂ und 0,0988 gr H₂O.

0,1356 „ „ 17,4 ccm N₂ bei 765 mm und 20°.

Berechnet für C₁₀H₁₈ON₂: C = 65,88 %; H = 9,96 %; N = 15,38 %

„ „ C₁₀H₁₈ON₂ · $\frac{\text{H}_2\text{O}}{2}$: C = 62,77; H = 10,02 %; N = 14,66 %

Gefunden: C = 62,74 %; H = 10,19 %; N = 14,83 %

0,3120 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D —0°30' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D —20,0°.

Das Halbhydrat gibt sein Kristallwasser beim Liegen im Exsikkator über Calciumchlorid erst nach mehreren Wochen ab; doch über Phosphorpentoxyd verlieren die Blättchen sehr bald ihren Glanz und wandeln sich innert zwei Tagen in das kristallwasserfreie Aminoepicampheroxim um, das bei 153° schmilzt.

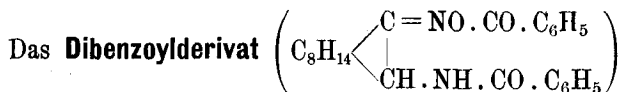
0,1110 gr gaben 15,1 ccm N₂ bei 763 mm und 22°.

Berechnet für C₁₀H₁₈ON₂ · N = 15,38 %

Gefunden: N = 15,55 %

0,2263 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben im 2 dm-Rohr höchstens $\alpha_D 0^\circ 2'$, woraus $[\alpha]_D 1,8^\circ$.

Das Aminoepicampheroxim ist leicht löslich in Säuren und Alkalien, dagegen nicht in Na_2CO_3 . Es ist ferner leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, ziemlich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser, wie auch kaltem Benzol, schwer löslich in Ligroin. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es nicht reduzierend.



gewinnt man beim Schütteln einer Lösung von Aminoepicampheroxim in 10 %iger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid; es scheidet sich momentan ein weisses zähes Produkt ab, das nach einigen Stunden erstarrt. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmilzt es konstant bei 184° und bildet glänzende, hexagonal-rhomboedrische Prismen. Der Schmelzpunkt wird durch geringe Verunreinigungen stark heruntergedrückt.

0,1840 gr gaben 11,6 ccm N_2 bei 767 mm und 21° .

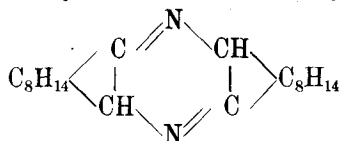
Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$: N = 7,18 %

Gefunden: N = 7,27 %

0,2430 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -0^\circ 43'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -36,8^\circ$.

Es ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, siedendem Benzol, mässig löslich in kaltem, unlöslich in Ligroin.

Epi-Dihydrodicamphenpyrazin.



Frisch bereiteter, durch Umkristallisation gereinigter Aminoepicampher nimmt nach wenigen Stunden eine rötliche Farbe an und gleichzeitig fällt der Schmelzpunkt von 168—169° auf ca. 95° im Laufe von 15 Stunden. Eine Elementaranalyse, die nach dieser Zeit vorgenommen wurde, zeigte eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von 71,66 auf 72,69 %.

0,2444 gr gaben 0,6514 gr CO₂ und 0,2242 gr H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₇ON: C = 71,80 %; H = 10,25 %

Gefunden: C = 72,69 %; H = 10,27 %

Nach zehntägigem Liegen im Exsikkator oder in geschlossener Flasche reduziert das Produkt Fehling'sche Lösung nicht mehr beim Kochen; der Aminoepicampher hat sich vollständig in Epi-dihydrodicamphenpyrazin umgewandelt, wie die ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigt.

0,2183 gr gaben 17,4 ccm N₂ bei 771 mm und 20°.

Berechnet für C₂₀H₃₀N₂: N = 9,39 %

Gefunden: N = 9,29 %

Diese Umwandlung, die in der Vereinigung zweier Moleküle Aminoepicampher unter Austritt zweier Moleküle Wasser und Ringschluss besteht, kann beschleunigt werden, indem man die Verbindung während 15—20 Stunden auf 50—55° erwärmt. Die Bildung des Pyrazins erfolgt somit beim Aminoepicampher erheblich rascher als beim gewöhnlichen Aminocampher, denn hier sind zur freiwilligen Umwandlung bei Zimmertemperatur zwei Monate erforderlich oder ein Erhitzen auf 100° während 15 Stunden.⁹⁾

⁹⁾ Duden und Pritzkow, A. 307, 216 (1899).

Zur Isolierung des Epidihydrodicamphenpyrazins wird das auf die eine oder andere Weise erhaltene Produkt in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mehrmals mit Aether durchgeschüttelt zur Entfernung von wenig Campherchinon und nichtbasischen Nebenprodukten, die durch geringe Ammoniakabspaltung sich gebildet haben und infolge ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten. — Die schwefelsaure Lösung wird von Aether befreit und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, worauf sich das Epidihydrodicamphenpyrazin als rosafarbiges, kristallinisches Pulver abscheidet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, kleine Blättchen, die nach geringem Einschrumpfen bei 163° schmelzen.

0,1640 gr gaben 0,4933 gr CO₂ und 0,1503 gr H₂O.

Berechnet für C₂₀H₃₀N₂: C = 80,47 %; H = 10,13 %

Gefunden: C = 80,37 %; H = 10,26 %

0,2605 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 8° 52' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 425,5°.

Es ist leicht löslich in allen organischen Solventien, einschliesslich Ligroin. Fehling'sche Lösung wird beim Sieden nicht reduziert. Durch langes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es teilweise zu Aminoepicampher hydrolysiert, was dadurch gezeigt wird, dass es beim Alkalisieren und Erhitzen mit Fehling'scher Lösung auf diese mehr und mehr reduzierend einwirkt. Der Beginn der Aufspaltung ist auf diese Weise nach 5 Minuten zu bemerken.

Das Chlorhydrat

(C₂₀H₃₀N₂ · 2HCl) fällt beim Einleiten von trockenem HCl-gas in die ätherische Lösung der Base als weisses, kristallinisches Pulver aus, das oberhalb 260° unter Zersetzung schmilzt.

0,0765 gr gaben 0,0583 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2Cl_2$: Cl = 19,11 %

Gefunden: Cl = 18,85 %

Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich beim Verdünnen der konzentrierten alkoholischen Lösung mit Aether bloss sehr spärlich in dünnen Nadeln ab.

Das Chloroplatinat

scheidet sich beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorwasserstoffsäure momentan als rötlichgelbes Kristallpulver ab, das sich oberhalb 250° zersetzt. Es ist schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Wasser.

Das Pikrat

($C_{20}H_{30}N_2 \cdot 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$) wird aus den vereinigten alkoholischen Lösungen von Epidihydrodicamphenpyrazin und Pikrinsäure erst beim Verdünnen mit Wasser abgeschieden und bildet nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rhombenähnliche, kanariengelbe Blättchen, die bei $177-178^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

0,0899 gr gaben 11,6 ccm N_2 bei 757 mm und 22° .

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_{14}N_8$: N = 14,82 %

Gefunden: N = 14,64 %

0,1229 gr in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, gaben α_D^{20} $2^{\circ} 28'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D^{25}$ $250,9^{\circ}$.

Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem.

Oxydation von Epidihydrodicamphenpyrazin.

Erwärmt man eine Lösung von Epidihydrodicamphenpyrazin in verdünnter Salzsäure mit Ferrichlorid, so trübt sich dieselbe bald und gelbe Oeltropfen scheiden sich ab, die beim Kühlen unter dem Wasserhahn erstarren. Nach

zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, stark lichtbrechende dreiseitige Prismen vom Schmelzpunkt 159° . Diese Substanz ist identisch mit dem Dicamphenpyrazin, das von Duden und Pritzkow¹⁰⁾ durch Oxydation des aus dem gewöhnlichen Aminocampher gewonnenen Dihydrodicamphenpyrazin dargestellt worden war. Da diese Forscher den Schmelzpunkt bei 157° angeben, habe ich die Darstellung aus Aminocampher wiederholt und gefunden, dass auch das auf diese Weise gewonnene Dicamphenpyrazin in reinem Zustand bei 159° schmilzt, und sein Schmelzpunkt wurde nicht heruntergedrückt durch Beimischung des aus Aminoepicampher dargestellten.

Gleichzeitig wurde das Rotationsvermögen sowohl des Dicamphenpyrazins als auch des Dihydrodicamphenpyrazins von Duden und Pritzkow bestimmt, da bisher darüber keine Angaben vorhanden waren.

1. *Dicamphenpyrazin* (F. P. 159°).

0,2550 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D 1^{\circ} 8'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D 55,5^{\circ}$.

2. *Dihydrodicamphenpyrazin* (F. P. 116°).

0,2618 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D -5^{\circ} 56'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D -283,3^{\circ}$.

¹⁰⁾ A. 307, 208 (1899).

Einführung von Radikalen in die Phenylgruppe hat teils Erniedrigung, teils Erhöhung des Rotationsvermögens zur Folge; so besitzt p-Hydroxyphenyliminocampher $[\alpha]_D$ 1363° oder $[M]_D$ 3503°; p-Phenylenbisiminocampher hat sogar $[\alpha]_D$ 1509° oder $[M]_D$ 6096° in Chloroform.

Ich habe nun einige neue Verbindungen dieser Klasse bereitet, um zu untersuchen, ob sich eine Beziehung zwischen den eingeführten Gruppen und dem Rotationsvermögen ableiten lasse.

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen und molekularen Drehungsvermögen der bereits bekannten Arylderivate von Iminocampher (Forster und Thornley, loc. cit.) sowie die in dieser Arbeit neu beschriebenen Verbindungen, nach der Grösse ihres $[\alpha]_D$ geordnet, zusammenstellt.

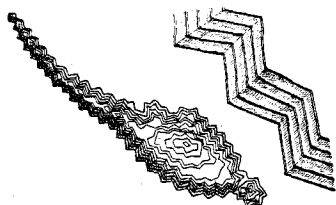
| | Gewicht in 100 cem Chloroform | α_D im 2 dm-Rohr | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|-------------------------------------|----------------------------|--------------|---------|
| p-Phenylenbisiminocampher* | 0,6240 | 18°50' | 1509° | 6096° |
| p-Hydroxyphenyliminocampher* | 0,2312 | 6°18' | 1363° | 3503° |
| p-Aethoxyphenyliminocampher* | 0,4312 | 10°47' | 1250° | 3563° |
| p-Methoxyphenyliminocampher* | 0,3884 | 9°30' | 1223° | 3314° |
| pp-Diphenylbisiminocampher (grünlich) | 0,4924 | 11°25' | 1159,3° | 5568° |
| pp-Diphenylbisiminocampher (bräunlich) | 0,4880 | 10°54' | 1116,8° | 5364° |
| p-Acetylamino-phenylimino- campher | 0,4880 | 8°25' | 862,4° | 2572° |
| Phenyliminocampher* | 0,5050 | 7°20' | 726° | 1750° |
| β -Naphtyliminocampher | 0,5008 | 7°13' | 720,5° | 2098° |
| p-Azobenzoliminocampher | 0,4924 | 3°20' | 677° | 2337° |
| p-Chlorphenyliminocampher* | 0,4124 | 5°20' | 642° | 1768° |
| m-Hydroxyphenyliminocampher* | 0,4152 | 5°12' | 630° | 1619° |
| α -Naphtyliminocampher | 0,4908 | 6°10' | 628,3° | 1829° |
| m-Chlorphenyliminocampher | 0,4928 | 4°55' | 498,8° | 1375° |
| m-Carboxyphenyliminocampher | 0,4872 | 4°35' | 470,4° | 1341° |
| p- o-Chlorphenyliminocampher | 0,4868 | 4°07' | 422,8° | 1206° |
| | 0,4944 | 1°31' | 153,4° | 423° |

Die mit * bezeichneten Verbindungen wurden von Forster und Thornley (loc. cit.) dargestellt.

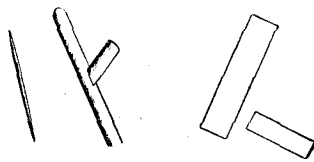
Es ist mir jedoch unmöglich, aus dieser Vergleichung allgemeine Regeln abzuleiten, die zwischen der Art und Stellung der eingeführten Radikale und dem Drehungsvermögen der resultierenden Verbindung bestehen. Im allgemeinen zeichnen sich die p- vor den m-substituierten, und diese vor den o-substituierten Verbindungen durch höheres Rotationsvermögen aus; doch bildet p-Carboxyphenilimino-campher eine Ausnahme, denn sein $[\alpha]_D$ ist kleiner als das der entsprechenden m-Verbindung.

Im Verlauf der Untersuchung wurde festgestellt, dass verschiedene Anilinderivate sich nicht mit Campherchinon kondensieren lassen, so viele ortho-Verbindungen, wie o-Aminobenzoësäure, o-Aminophenol, 1-4-6-Diaminophenol, 1-3-5-6-Triaminophenol, ferner alle Nitroverbindungen, wie p-Nitranilin, Pikramid, Pikraminsäure, 1-4- und 1-5-Nitro-naphthylamin.

Bei der Kondensation von Campherchinon mit Benzidin wurde die Bildung von zwei voneinander verschiedenen Formen des Kondensationsproduktes beobachtet, einer grünlichgelben, die federförmige Kristalle bildet, und einer braungelben, aus glänzenden, scharf geschnittenen Prismen bestehend.



grünlich-gelbe Form $[\alpha]_D$ 1159,3°

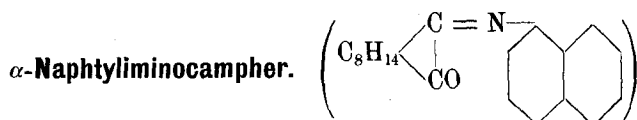


braungelbe Form $[\alpha]_D$ 1116,8°

Beide Formen kristallisieren aus der Lösung einer Mischung nebeneinander; die grünlichgelbe Form besitzt $[\alpha]_D$ 1159,3°, während die braungelbe Form $[\alpha]_D$ 1116,8° hat; der F. P. der beiden ist fast der gleiche, die grünlich-

gelbe Form schmilzt neben der braungelben etwa einen halben Grad tiefer, bei 273,5° statt 274°. Versuche, die Formen ineinander umzuwandeln, hatten keinen Erfolg. Was die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Formen ist, muss noch dahingestellt bleiben, da das vorhandene Material zu keinen diesbezüglichen Annahmen berechtigt. Gegen die Annahme der Dimorphie spricht der Unterschied in dem Rotationsvermögen, der nicht auf die Unreinheit des einen Materials zurückgeführt werden kann, da beide Formen vor der Prüfung im Polarimeter 7—8 mal umkristallisiert worden waren. Andererseits spricht gegen die Annahme einer Isomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner die geringe Differenz des Rotationsvermögens und die Tatsache, dass beide Körper bei fast der gleichen Temperatur schmelzen. Die Untersuchung dieser Verbindungen wurde unterbrochen, da ich um dieselbe Zeit die beiden stereoisomeren Modifikationen des Isonitrosoepicamphers auffand, deren Untersuchung mich im Weiteren ausschliesslich in Anspruch nahm.

Experimenteller Teil.



Molekulare Mengen Campherchinon und α -Naphtylamin werden in Alkohol (96 %) gelöst und während 6 Stunden am Rückfluss erhitzt; beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein orangerotes Oel ab, das bald erstarrt und aus verdünntem Alkohol in braungelben Prismen vom F. P. 149° kristallisiert.

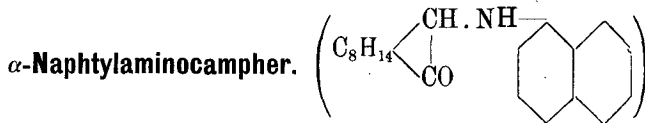
0,3180 gr gaben 12,7 ccm N₂ bei 759 mm und 22°.

Berechnet für C₂₀H₂₁ON: N = 4,81 %

Gefunden: N = 4,54 %

0,1227 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D 6^{\circ}10'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D 628,2^{\circ}$.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester, mässig in siedendem Ligroin, schwer löslich in kaltem.



Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von α -Naphtylaminocampher mit 10% KOH und Zinkstaub tritt nach einigen Stunden vollständige Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die zurückbleibende weisse kristallinische Masse aus heissem Alkohol umkristallisiert. Farblose, schön ausgebildete, durchsichtige vierseitige Prismen, die bei 165° schmelzen.

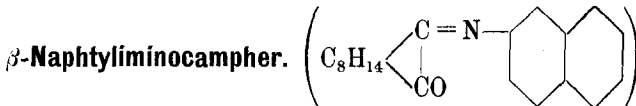
0,1760 gr gaben 0,5276 gr CO_2 und 0,1251 gr H_2O .

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON$: C = 81,86 %; H = 7,91 %

Gefunden: C = 81,76 %; H = 7,95 %

0,1215 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D 1^{\circ}41'$ im 3 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D 115,5^{\circ}$.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aethylacetat und siedendem Aceton, mässig in kaltem Aceton und Alkohol, schwer löslich in siedendem Ligroin; in kaltem unlöslich.



Wird auf dieselbe Weise wie α -Naphtyliminocampher dargestellt, doch genügt Erhitzen für vier Stunden. Er kristallisiert aus verdünntem Alkohol in orangegelben Prismen vom F. P. 138° .

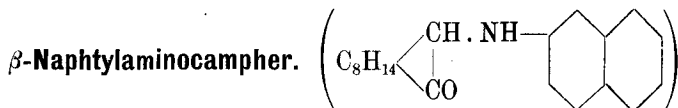
0,3282 gr gaben 14,0 ccm N₂ bei 768 mm und 22°.

Berechnet für C₂₀H₂₁ON: N = 4,81 %

Gefunden: N = 4,54 %

0,1252 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 7° 13' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 720,5°.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aethylacetat, siedendem Benzol, mässig in kaltem Benzol und heissem Ligroin, schwer löslich in kaltem.



Kristallisiert aus siedendem Alkohol in farblosen, flachen, vierseitigen Tafeln vom F. P. 157—158°.

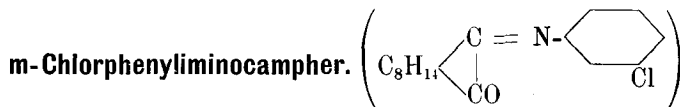
0,2305 gr gaben 0,6896 gr CO₂ und 0,1631 gr H₂O.

Berechnet für C₂₀H₂₃ON: C = 81,86 %; H = 7,91 %

Gefunden: C = 81,59 %; H = 7,92 %

0,1255 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 2° 7' im 3 dm-Rohr, woraus [α]_D 140,5°.

Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich.



Molekulare Mengen Campherchinon und m-Chloranilin werden zusammen (ohne Lösungsmittel) auf dem Wasserbad zwei Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das erhärtete Kondensationsprodukt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Prismen oder strohgelbe strahlige Platten vom F. P. 118—119°.

0,3028 gr gaben 13,1 ccm N₂ bei 755 mm und 23°.

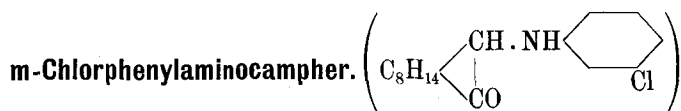
0,3047 „ „ 0,1581 gr Ag Cl (nach der Kalkmethode).

Berechnet für C₁₆H₁₈ONCl: N = 5,08 %; Cl = 12,87 %

Gefunden: N = 4,87 %; Cl = 12,84 %

0,1232 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 4° 55' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 498,8°.

Mässig löslich in kaltem Ligroin, leicht in heissem, sowie in den übrigen gebräuchlichen Solventien.



Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von m-Chlorphenyliminocampher mit 10 % KOH und Zinkstaub tritt vollständige Entfärbung nach einer Stunde ein. Umkristallisieren des nach dem Abdunsten des Aethers erhaltenen Rückstandes aus verdünntem Alkohol gibt weisse, unbestimmte Kristallaggregate vom F. P. 98—99°.

0,1726 gr gaben 0,4368 gr CO₂ und 0,1129 gr H₂O.

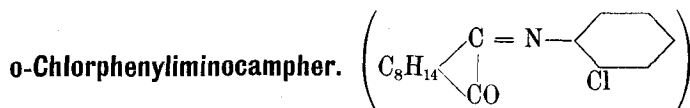
0,2158 „ „ 0,1106 „ AgCl

Berechnet für C₁₆H₂₀ONCl: C = 69,16 %; H = 7,26 %; Cl = 12,77 %

Gefunden: C = 69,02 %; H = 7,32 % · Cl = 12,68 %

0,1234 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 45' im 3 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 118,2°.

Ziemlich leicht löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.



Darstellung wie bei m-Chlorphenyliminocampher. Leuchtend gelbe, seidenglänzende, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom F. P. 125—126°.

0,2357 gr gaben 10,2 ccm N₂ bei 763 mm und 23°.

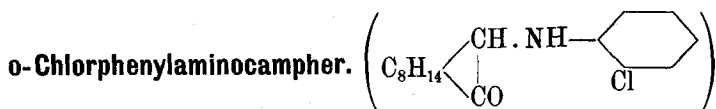
0,2033 „ „ 0,1041 gr AgCl.

Berechnet für C₁₆H₁₈ONCl: N = 5,08 %; Cl = 12,87 %

Gefunden: N = 4,93 %; Cl = 12,67 %

0,1236 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 31' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 153,4°.

Mässig löslich in kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich.



Kristallisiert aus siedendem Alkohol in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen Prismen, die bei 148° schmelzen.

0,2174 gr gaben 0,5508 gr CO₂ und 0,1431 gr H₂O.

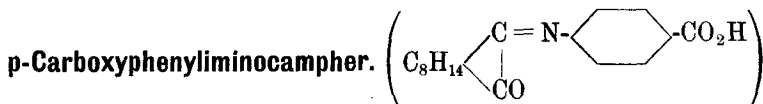
0,1982 „ „ 0,1013 „ AgCl.

Berechnet für C₁₆H₂₀ONCl: C = 69,16%; H = 7,26%; Cl = 12,77%

Gefunden: C = 69,10%; H = 7,37%; Cl = 12,64%

0,1236 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 24' im 3 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 94,4°.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Aethylacetat, heissem Alkohol und siedendem Ligroïn, mässig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.



Entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung molekularer Mengen von Campherchinon und p-Aminobenzoësäure für sechs Stunden auf dem Wasserbade. Bräunlichgelbe kleine Prismen aus verdünntem Alkohol, vom F. P. 237°.

0,4210 gr gaben 19,0 ccm N₂ bei 758 mm und 21°.

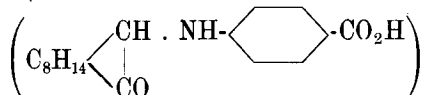
Berechnet für C₁₇H₁₉O₃N: N = 4,91%

Gefunden: N = 5,15%

0,1217 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 4° 7' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 422,8°.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, mässig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

p'-Carboxyphenylaminocampher.



Wird dargestellt durch Schütteln einer Lösung von p-Carboxyphenyliminocampher in verdünnter Natronlauge mit Zinkstaub. Kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Kristallaggragaten, die nach geringem Einschrumpfen und Gelbwerden bei 239° schmelzen.

0,1951 gr gaben 0,5081 gr CO₂ und 0,1287 gr H₂O.

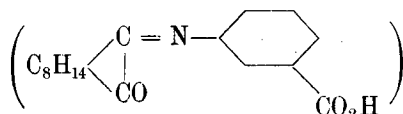
Berechnet für C₁₇H₂₁O₃N: C = 71,04 %; H = 7,37 %

Gefunden: C = 71,03 %; H = 7,38 %

0,1207 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 45' im 3 dm-Rohr, woraus [α]_D 120,8°.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, heissem Benzol, mässig in kaltem; schwer löslich in Ligroïn.

m-Carboxyphenyliminocampher.



Aus Campherchinon und m-Aminobenzoësäure durch Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung während drei Stunden. Kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen vom F. P. 195,5°.

0,3273 gr gaben 15,4 ccm N₂ bei 763 mm und 29°.

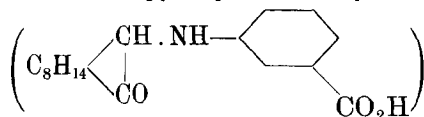
Berechnet für C₁₇H₁₉O₃N: N = 4,91 %

Gefunden: N = 5,21 %

0,1218 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 4° 35' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 470,4°.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aethylacetat, siedendem Benzol, mässig in kaltem; unlöslich in Ligroin.

m-Carboxyphenylaminocampher.



Wird durch Reduktion des m-Carboxyphenyliminocamphers erhalten und bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose hübsche Nadeln vom F. P. 210—211°.

0,1630 gr gaben 0,4237 gr CO₂ und 0,1075 gr H₂O.

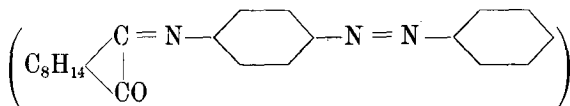
Berechnet für C₁₇H₂₁O₃N: C = 71,04 %; H = 7,37 %

Gefunden: C = 70,89 %; H = 7,38 %

0,1235 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 53' im 3 dm-Rohr, woraus [α]_D 127,1°.

Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aethylacetat, ziemlich leicht in Alkohol, mässig in Benzol, unlöslich in Ligroin.

p-Azobenzoliminocampher



Molekulare Mengen von Campherchinon und p-Aminoazobenzol werden 1½ Stunden lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Kondensationsprodukt langsam aus. Umkristallisieren aus siedendem Alkohol gibt schöne, lange, leuchtend rote, seidenglänzende Nadeln vom F. P. 135°.

0,2562 gr gaben 0,7157 gr CO₂ und 0,1584 gr H₂O.

Berechnet für C₂₂H₂₃ON₃: C = 76,48 %; H = 6,72 %

Gefunden: C = 76,19 %; H = 6,92 %

0,1231 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D 3^{\circ} 20'$ im 1 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D 677,0^{\circ}$.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester, siedendem Alkohol, weniger leicht in kaltem, schwer löslich in Ligroin.

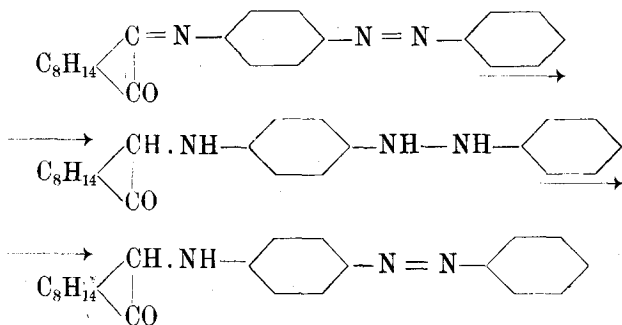
Wird eine ätherische Lösung der Substanz in geschlossener Flasche mit Zinkstaub und 10 % KOH geschüttelt, dann tritt nach einigen Stunden vollständige Entfärbung ein. Die ätherische Schicht färbt sich jedoch, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, orangegelb und nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine tiefbraunrote Masse, die aus heissem Alkohol in dunkelbraunroten, dreieckigen, glänzenden Plättchen kristallisiert, die bei 170° schmelzen.

0,1272 gr gaben 0,3538 gr CO_2 und 0,0826 gr H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ON}_3$: C = 76,03 %; H = 7,26 %

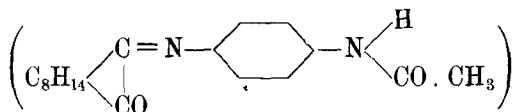
Gefunden: C = 75,86 %; H = 7,27 %

Es scheint also, dass Azobenzoliminocampher zuerst zum farblosen Hydrazobenzolaminocampher reduziert worden ist, das jedoch äusserst leicht zu Azobenzolaminocampher oxydiert wird und daher nicht isoliert werden konnte.



Azobenzolaminocampher ist schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Die Intensität der Farbe seiner Lösung gestattet keine Ablesungen im Polarimeter.

p-Acetylamino phenyliminocampher.



Bildet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen von Campherchinon und p-Aminoacetanilid während vier Stunden auf dem Wasserbad. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hübschen, gelben, sechsseitigen Tafeln oder Blättchen vom F. P. 211—212°.

0,2166 gr gaben 17,8 ccm N₂ bei 771 mm und 21°.

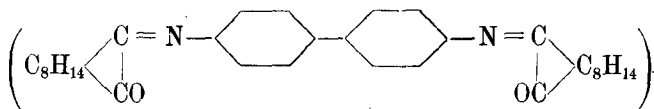
Berechnet für C₁₈H₂₂O₂N₂: N = 9,40 %

Gefunden: N = 9,53 %

0,1220 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 8° 25' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 862,4°.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, mässig in siedendem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem.

pp-Diphenylbisiminocampher.



6,6 gr Campherchinon und 3,6 gr Benzidin werden in 80 ccm Alkohol gelöst und während 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert eine Mischung von zwei verschiedenen aussehenden Substanzen, zum grössten Teil grünlichgelbe, federförmige Kristalle und daneben braungelbe, glänzende Prismen. Die beiden Formen können durch ungefähr achtmaliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol getrennt werden, indem die braungelben Prismen etwas schwerer löslich sind. Rascher erreicht man die Trennung auf mechanischem Wege.

Die Hauptmenge bilden lange, schwefel- bis grünlichgelbe, federförmig aussehende Kristalle, die aus vielen dünnen, stufenartig übereinander gelagerten Schichten bestehen. Sie schmelzen bei 273,5°.

0,2680 gr gaben 13,4 ccm N₂ bei 765 mm und 22°.

0,2599 „ „ 0,7606 gr CO₂ und 0,1785 gr H₂O.

Berechnet für C₃₂H₃₆O₂N₂: C = 79,95%; H = 7,56%; N = 5,83%

Gefunden: C = 79,81%; H = 7,69%; N = 5,73%

0,1231 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 11° 25' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 1159,3°.

Der in kleinerer Menge gebildete Anteil, der von der eben beschriebenen Form ein total verschiedenes Aussehen hat, bildet braungelbe, scharfgeschnittene, oft büschelartig verwachsene glänzende Prismen oder lange rechteckige Plättchen, deren F. P., wenn gleichzeitig mit dem der andern Form bestimmt, bei 274° gefunden wurde.

0,1861 gr gaben 0,5458 gr CO₂ und 0,1288 gr H₂O.

Berechnet für C₃₂H₃₆O₂N₂: C = 79,95%; H = 7,56%

Gefunden: C = 79,99%; H = 7,74%

0,1220 gr in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 10° 54' im 2 dm-Rohr, woraus [α]_D 1116,8°.

Beide Formen sind leicht löslich in Chloroform, mässig in Benzol, Aceton, Aethylacetat und siedendem Alkohol, spärlich löslich in kaltem Alkohol (die grünlichgelbe etwas leichter). unlöslich in Ligroin.

Lebenslauf.

Ich bin 1889 in Zürich geboren, wo ich die Primarschule und das Realgymnasium besuchte und im Herbst 1907 das Reifezeugnis erwarb.

Hierauf bezog ich die chemisch-technische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, bestand im Frühling 1910 das Examen zum Vordiplom, und im März 1911 erhielt ich das Diplom als technischer Chemiker.

Vom April 1911 bis Juni 1912 arbeitete ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. M. O. Forster, F. R. S. im Royal College of Science, South Kensington, London S. W., wo ich die vorliegende Arbeit ausführte.

Juli 1912.

Hans Spinner.