

Die von uns bis jetzt untersuchten Stoffe sind folgende:

- A. Kohlenhydrate: Stärke, Dextrose, Sorbin (wahrscheinlich) gaben, wie zu erwarten, Lävulinsäure, ebenso
- B. Glycoside: Salicin, Amygdalin. Dagegen gaben
- C. Inosit, Isosaccharin, Phloroglucin, Santonin, Carmin, Gerbsäure, Piperinsäure keine sicher nachweisbaren Mengen Lävulinsäure.
- D. Ebenso wenig Casein, Fibrin, Nackenband, dagegen entstanden deutliche Mengen Lävulinsäure aus Chondrin (möglichst gereinigte Rippenknorpel).

Im Gegensatz zum Chondrin enthalten also die eigentlichen Proteinstoffe keine durch Salzsäure isolirbaren Kohlenhydratgruppen, was besonders in physiologischer Hinsicht von Interesse ist.

Es sind also die oben ausgesprochenen Ansichten völlig bestätigt worden.

Wir setzen diese Versuche fort und denken in ausführlicher Abhandlung über dieselben sowie verschiedene Nebenbeobachtungen zu berichten.

150. Heinrich Goldschmidt und Leo Schulhof: Ueber das Camphylamin.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns darüber berichtet ¹⁾, dass das Nitril der Campholensäure oder Camphoroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$, durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung leicht in eine Base $C_{10}H_{19}N$, das Camphylamin, verwandelt wird. Es ist dies dieselbe Base, die schon H. Goldschmidt und R. Koreff ²⁾ durch die Reduction von Camphoroximanhydrid mit Zink und Schwefelsäure in geringen Mengen erhalten hatten.

Das Camphylamin haben wir in folgender Weise bereitet. Camphoroximanhydrid wurde in Quantitäten von 3–5 g im mehrfachen Volumen Alkohol gelöst, und in diese Lösung wurden Natriumstücke so lange eingetragen, also noch lebhafte Reaction eintrat. Wenn das

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte XVIII, 3297.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1632.

Natrium selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur noch langsam gelöst wurde, wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und die wässrige Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Im ätherischen Auszuge war das noch unangegriffen gebliebene Anhydrid enthalten. Die wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt, dann mit Natronlauge übersättigt (und mit Wasserdämpfen destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging die Base in Form eines Oeles über; dieses wurde mittels Aether dem Wasser entzogen, der Aether verjagt und der ölige Rückstand der Destillation unterworfen. Zwischen 194—196° ging nahezu die ganze Flüssigkeit über.

Das Camphylamin, welches im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruche vorstellt, wird beim Stehen an der Luft, noch rascher, wenn Kohlensäure darüber geleitet wird, fest.

Die so erhaltene wachsartige Masse besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $C_{10}H_{17}NH \cdot CO \cdot O \cdot NH_3C_{10}H_{17}$ und wäre also als das Camphylaminsalz der Camphylcarbaminsäure, $C_{10}H_{17}NH \cdot COOH$, aufzufassen. Beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren entstehen Camphylaminsalze, während Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen ist. Wegen dieser Eigenschaft Kohlensäure zu absorbiren haben wir darauf verzichtet, die freie Base selbst zu analysiren, sondern haben die Formel $C_{10}H_{19}N$, die schon durch die Bildung des Camphylamins aus dem Körper $C_{10}H_{15}N$ sehr wahrscheinlich war, durch die Analyse einer Reihe von Salzen bestätigt.

H. Goldschmidt und R. Koreff haben schon früher das salzsaure Salz sowie das Platindoppelsalz analysirt und hierbei Werthe erhalten, die für die Formel der Base $C_{10}H_{19}N$ stimmten. Wir haben noch einmal das

Camphylaminchlorhydrat-Platinchlorid,
($C_{10}H_{19}N, HCl$)₂PtCl₄,

untersucht. Eine Lösung von Camphylamin in Salzsäure wurde mit Platinchloridlösung gefällt und der entstandene hellgelbe Niederschlag aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. So wurden glänzende, goldgelbe Blättchen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen. Sie zersetzten sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. Die Analyse stimmte auf die oben angegebene Formel.

0.1731 g gaben 0.2169 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

0.1145 g gaben 0.0317 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2PtCl_6$
C	34.14	33.55 pCt.
H	5.67	5.59 >
Pt	27.24	27.16 >

Das Platindoppelsalz ist in kaltem und auch in warmem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.

Camphylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid,



In einer Lösung von salzsaurem Camphylamin bewirkt Quecksilberchlorid eine voluminöse, weiße, krystallinische Fällung. In heissem Wasser löst sich der Niederschlag leicht; beim Erkalten scheiden sich farblose, glänzende Blättchen aus. Dieselben gehören, wie Hr. Dr. Michael uns mitzuthellen die Freundlichkeit hatte, dem orthorhombischen System an. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{19}N, HCl \cdot HgCl_2$.

0.6323 g Substanz lieferten 0.5773 g Chlorsilber.

0.4865 g gaben 0.2437 g Quecksilbersulfid.

0.3454 g gaben 9.9 cem feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 23° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
Cl	22.59	23.12 pCt.
Hg	43.18	43.42 »
N	3.08	3.04 »

Saures Camphylaminoxalat, $C_{10}H_{19}N, C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz fällt in Form von farblosen, glänzenden Krystallen beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Camphylamin mit Oxalsäurelösung aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich leicht löst, gereinigt. Nach der Angabe von Hrn. Dr. Michael krystallisirt es im orthorhombischen System. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Bei 194° schmilzt es unter Zersetzung.

Wasserbestimmung:

1) 0.2986 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.01 g Wasser.

2) 0.1762 g verloren bei 110° 0.0061 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{21}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	3.35 3.46	3.57 pCt.

0.1701 g wasserfreie Substanz lieferten 0.3668 g Kohlensäure und 0.1295 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{21}O_4N$
C	58.81	59.26 pCt.
H	8.46	8.65 »

Camphylaminsulfat, $(C_{10}H_{19}N)_2 H_2SO_4 + H_2O$.

Das Sulfat, das in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, wurde durch Auflösen der freien Base in möglichst wenig verdünnter Schwefel-

säure und Verdunsten der Lösung im Vacuum in Form von farblosen Nadeln erhalten. Es wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und neuerliches Verdunsten gereinigt. Erwärmen der wässrigen Lösung ist zu vermeiden, da hierbei, namentlich wenn Ueberschuss an freier Säure vorhanden ist, Zersetzung unter Abscheidung eines braunen Oeles eintritt. Die gleiche Zersetzlichkeit haben wir auch beim salzsauren Salze beobachtet.

Das reine Sulfat krystallisirt, wie Hr. Dr. Michael uns mittheilte, in langen, rhombischen Prismen mit aufgesetzter, sehr flacher Pyramide.

0.1331 g verloren bei 105° 0.006 g Wasser.

0.1708 g der wasserhaltigen Substanz lieferten 0.1098 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2SO_4 + H_2O$
H ₂ O	4.50	4.26 pCt.
H ₂ SO ₄	22.91	23.22 »

Bichromat des Camphylamins, $(C_{10}H_{19}N)_2H_2Cr_2O_7$.

Kaliumbichromat fällt aus einer Lösung von salzsaurem Camphylamin orangerothe Blättchen, die durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Das Salz ist ziemlich leicht zersetzlich, schon beim Erhitzen auf etwa 70° tritt Schwärzung ein.

0.1145 g gaben beim Erhitzen 0.0334 g Chromoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2Cr_2O_7$
Cr	19.96	19.85 pCt.

Ausser diesen Salzen haben wir noch ein in gelben Blättchen krystallisirendes Golddoppelsalz, welcher sehr zersetzlich ist, sowie ein Pikrat beobachtet, das feine, hellgelbe Nadelchen bildet, die bei 190° sintern und bei 194° unter totaler Zersetzung geschmolzen sind.

Nachdem die Zusammensetzung der Base festgestellt war, haben wir einige Reactionen derselben untersucht.

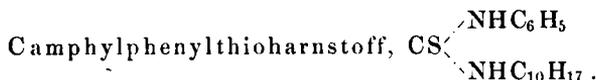
Benzoylcamphylamin, $C_{10}H_{17}NHCO_6H_6$.

Zu einer ätherischen Lösung des Camphylamins (2 Moleküle) wurde in Aether gelöstes Benzoylchlorid (1 Molekül) gegeben; augenblicklich schied sich eine schneeweiße, krystallinische Masse, salzsaures Camphylamin, ab. Hiervon wurde abfiltrirt und sodann die ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter Solalösung gewaschen und dann aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. So gewonnen, stellte die Benzoylverbindung farblose Prismen, die drusenförmig angeordnet waren, vor. Der Schmelzpunkt lag bei 75—77°.

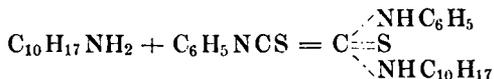
0.1439 g gaben 0.4152 g Kohlensäure und 0.1176 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	78.69	79.36 pCt.
H	9.08	8.95 »

Jodäthyl reagirt schon in der Kälte mit Camphylamin, indem eine krystallinische farblose Masse entsteht. Da dieselbe nicht einheitlich sondern ein Gemenge der jodwasserstoffsaurer Salze verschiedener Basen war, wurde von der näheren Untersuchung abgesehen.



Wird in Aether gelöstes Camphylamin mit der äquivalenten Menge von in Aether gelöstem Phenylsenföl zusammengebracht, so findet sofort lebhaftere Reaction statt. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet, der krystallinische Rückstand mit kaltem Ligroin gewaschen und zweimal aus Aether umkrystallisirt. Es wurden glänzende, derbe, kurze, farblose Prismen gewonnen. Die Analyse bewies, dass sich die Base und das Senföl nach der Gleichung:



vereinigt hatten.

0.1810 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstande von 723 mm.

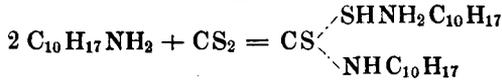
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$
N	9.86	9.72 pCt.

Der Camphylphenylthioharnstoff schmilzt bei 118°, er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Camphylamin.

Wird Camphylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so findet augenblicklich Reaction statt unter Bildung eines festen Körpers. Um denselben in grösseren Mengen zu erhalten, destillirten wir die alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduction von Camphoroximanhydrid erhalten wird, mit Wasser und schüttelten das Destillat mit Schwefelkohlenstoff. Es schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltrirt und getrocknet wurden. Zur Reinigung lösten wir sie in wenig heissem Benzol und fällten diese Lösung mit viel Ligroin. Auf die Art wurde ein weisser, äusserst voluminöser Niederschlag erhalten. Die gereinigte Substanz sinterte bei 110° und war bei 116° vollständig geschmolzen.

Bekanntlich vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen der Fettreihe in der Weise, dass zwei Moleküle Base mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff zusammentreten. Es war also zu erwarten, dass die Reaction des Schwefelkohlenstoffs auf das Camphylamin nach der Gleichung:



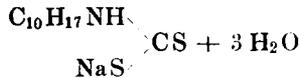
erfolgt war. Das Reactionsproduct wäre demnach camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin.

Die Analyse stimmte in der That auf eine solche Verbindung. 0.1375 g Substanz lieferten 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2$
N	7.36	7.33 pCt.

Wird die Verbindung mit Natronlauge behandelt, so findet Abscheidung von Camphylamin statt, während sich gleichzeitig ein in atlasglänzenden Blättchen krystallisirendes Natronsalz abscheidet. Dieses musste das camphyldithiocarbaminsaure Natrium sein.

Um dieses Salz in grösseren Quantitäten zu erhalten, wurde die rohe Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduction des Camphoroximanhydrids gewonnen wird, mit Natronlauge übersättigt und mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim Schütteln der Mischung schied sich ein weisser Niederschlag ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Natronlauge gereinigt wurde. So wurden weisse, atlasglänzende Blättchen erhalten, denen der Analyse zufolge die Formel:



zukam.

0.1405 g Substanz gaben 0.0354 g Natriumsulfat; 0.1048 g gaben 0.025 g Natriumsulfat. 0.0976 g Substanz gaben 0.1465 g Baryumsulfat und 0.0809 g 0.1185 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$
Na	8.16	7.72	7.56 pCt.
S	20.6	20.12	20.98 »

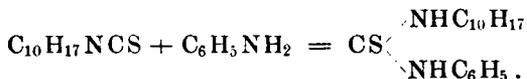
Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da schon bei 100° Zersetzung eintrat. Das Salz ist in kaltem Wasser löslich, heisses Wasser bewirkt Zersetzung.

Wir haben auch versucht, das Camphylsenföhl $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NCS}$, aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff auf Camphylamin darzustellen. Wir haben dieses zu diesem Zwecke zuerst mit festem Quecksilberchlorid zu destilliren versucht, hierbei trat aber

totale Zersetzung ein. Als wir den Schwefelkohlenstoffkörper mit einer Lösung von Quecksilberchlorid kochten, destillirten geringe Mengen eines stechend riechenden Oeles über. Dasselbe haben wir in folgender Weise als CamphylsenföI erkannt.

Die ätherische Lösung desselben wurde mit Anilin versetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ölige, von Krystallen durchsetzte Masse. Dieselbe behandelten wir mit verdünnter Salzsäure, wobei das überschüssige Anilin in Lösung ging, während eine krystallisirte Masse zurückblieb. Diese wurde nun mit kaltem Ligroin gewaschen und mehreremal aus Aether umkrystallisirt. Die gereinigte Substanz erwies sich als schwefelhaltig, gleich in ihrem Aussehen vollständig dem oben beschriebenen Camphylphenylthioharnstoff und besass auch den gleichen Schmelzpunkt.

Die Entstehung dieses Harnstoffs ist so zu erklären, dass sich das CamphylsenföI mit dem Anilin nach folgender Gleichung vereinigt hatte:



Bei der Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung des Schwefelkohlenstoffkörpers scheint ebenfalls das CamphylsenföI zu entstehen.

Das Camphylamin muss nach seiner Entstehung aus einem Nitril eine primäre Base sein.

Für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ sprechen nun auch die Fähigkeit der Base mit Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff Additionsproducte zu bilden, sowie die Entstehung eines Senföles aus demselben. Ein weiterer Beweis, dass das Camphylamin eine primäre Base ist, liegt auch darin, dass dasselbe die Carbylaminreaction zeigt. Wird Camphylamin mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt, so tritt, wie wir beobachtet haben, der charakteristische Carbylamingeruch auf.

Als primäre Base muss das Camphylamin im Stande sein, durch Einwirkung von salpetriger Säure die Amidogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen. Mit dem Studium dieser Reaction sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Zürich, chem. analyt. Labor. des Polytechnikums.