

was Tantal und was Niob ist, nachzuweisen. Nach den Ergebnissen von Marignac's Arbeiten über denselben Gegenstand zählen wir jetzt das Niobium zur Wasserstoffgruppe. Die Atomgewichte des Niobiums und des Tantals entsprechen dann denjenigen des Molybdäns und Wolframs genau ebenso vollständig, wie die Eigenschaften einander entsprechen. Tantal und Wolfram treten fast ausschliesslich in der dritten Sättigungstufe auf (das Chlorid WCl^4 existirt z. B. nicht). Bei Niob und Molybdän ist das Verhältniss, wie schon bemerkt ist, ein anderes.

Die auffallende Aehnlichkeit des Chroms und des Vanadins musste früh bemerkt werden. Die nach Roscoe's Untersuchungen veränderte Auffassung des Vanadins macht diese Aehnlichkeit nicht weniger bemerkenswerth. Die Atomgewichte sind nahezu dieselben geworden. Das Vanadin ist das Chrom der Wasserstoffgruppe.

Man könnte versucht sein, für die jetzt ziemlich allgemeine Annahme, das Berylliumoxyd sei BeO und nicht Be^2O^3 , auch darin eine gewisse Stütze zu finden, dass so das niedere Atomgewicht des Lithiums sein sonst fehlendes Analogon auf der Sauerstoffseite erhielt u. s. w.

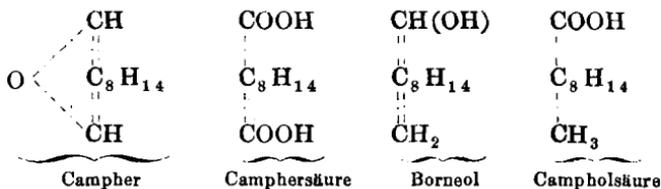
Von anderen Gesichtspunkten her hat Mendelejeff (Zeitschr. f. Chem. N. F. VI, 405) auf gewisse Beziehungen der Atomgewichte aufmerksam gemacht. Ich habe mich deshalb veranlasst gefunden, diese Bemerkungen hier mitzuthemen. Die Anordnung der Elemente in die beiden Hauptfamilien und ihre verschiedenen Untergruppen war mir dabei die Hauptsache. In der schon früher in meiner „Chemie der Jetztzeit“ mitgetheilten Aufstellung der Elemente waren nur die Atomgewichte noch nicht angeführt. Die näheren Erörterungen in Bezug darauf würden mich von dem eigentlichen Gegenstande zu weit abgeführt haben.

155. H. Hlasiwetz: Ueber die Constitution der Verbindungen aus der Camphergruppe.

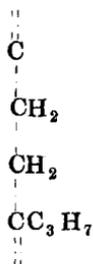
(Eingegangen am 25. Mai.)

Im dritten Heft dieses Jahrgangs der Berichte, S. 116, hat Meyer eine Ansicht über die Constitution des Camphers und der Camphersäure vorgetragen, welche sich auf einige Versuche stützt, die er neuerdings mit diesen Verbindungen angestellt hat und die bezüglich des ersteren darthun, dass er weder ein Aldehyd, noch ein Keton, noch ein Alkohol sein könne, und dass die letztere nothwendig zweimal die Gruppe $COOH$ einschliesst.

Seine theoretischen Betrachtungen führen ihn zu den Formeln:



und für den, in diesem angenommenen Kohlenwasserstoff C₈H₁₄ giebt er in Berücksichtigung des Verhaltens des Camphercymols die Auflösung in



Zum öfteren schon haben auch mich die Verbindungen beschäftigt, die in die Gruppe des Camphers und der Terpene gehören, und ich habe darüber die Versuche von v. Barth über die Campholsäure*), von Pfaundler über die Chloride des Camphers**), von Malin über die Einwirkung des Natriums auf denselben***), von Hinterberger über die Zersetzung des Terpentins in hoher Temperatur†) veranlasst; es wurde endlich von mir und Grabowski die Camphersäure auf ihr Verhalten zu schmelzendem Kalihydrat untersucht und als wesentliches Product der Reaction eine der Pimelinsäure isomere Säure erhalten.††)

Ich habe darum ein besonderes Interesse an den Ansichten, die über die Constitution dieser Verbindungen von verschiedenen Chemikern ausgesprochen wurden, und ich theile die letzte von Meyer auch vollständig darin, dass der Sauerstoff des Camphers weder der Gruppe COH, die die Aldehyde, noch der Gruppe CO, die die Ketone charakterisirt, angehört, und dass gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe die Widerstandsfähigkeit des Camphers gegen Acetylchlorid spricht, die Baubigny schon beobachtet hatte†††), und von der sich Meyer neuerdings überzeugte.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CVII, S. 249.

**) Ebendasselbst Bd. CXV, S. 29.

***) Chem. Centralblatt 1868, S. 249.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLV, S. 205.

††) Chem. Centralblatt 1868, S. 255.

†††) Ebendasselbst 1868, S. 831.

Baubigny vermochte indess Kalium und Natrium für Wasserstoff in den Campher einzuführen, und erhielt durch Behandlung dieser Verbindungen mit Chloracetyl, Jodäthyl etc. Derivate desselben mit Säure- und Alkoholradicalen.

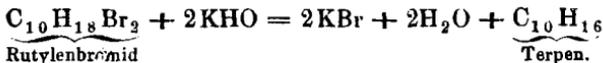
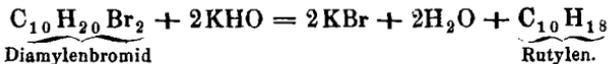
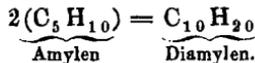
Wahrscheinlich also enthält doch der Campher einen Antheil Wasserstoff, der in der Nähe des Sauerstoffs gelagert ist.

Dass die Camphersäure keine Ketonensäure, sondern eine Dicarbonsäure ist, dürfte nach Meyer's Versuchen kaum noch zu bezweifeln sein.

Allein ich bin nicht seiner Meinung in Betreff der Structur des Restes C_8H_{14} , und ich gehe, um diese zu erklären, nicht von dem Cymol aus, weil mir dieses nicht ganz massgebend für eine solche Betrachtung scheint, nachdem Fittig, Köbrich und Jilke gezeigt haben, dass es nur einen kleinen Theil der Kohlenwasserstoffe ausmacht, welche die Zersetzung des Camphers liefert, und weil Educte von Reactionen dieser energischen Art, wenn sie kohlenstoffreicher sind, wohl nur selten entscheiden lassen, ob ihre nähere Zusammensetzung auch noch dieselbe ist, die sie in der früheren Verbindung besaßen.

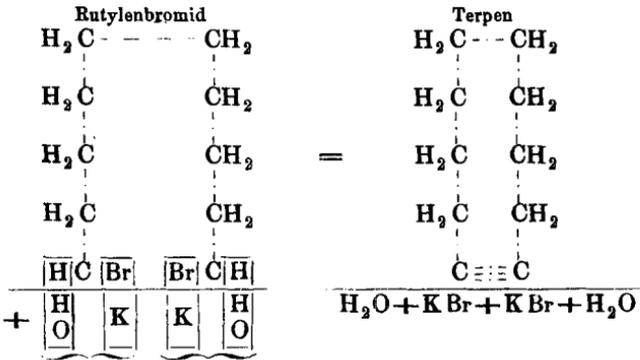
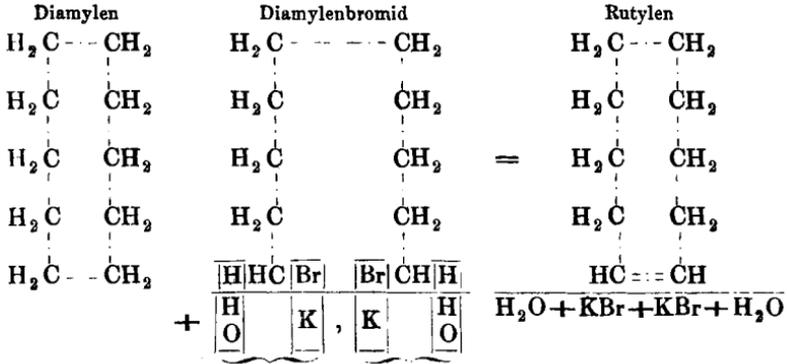
Vielmehr lasse ich mich von der schönen Synthese eines Terpens $C_{10}H_{16}$ leiten, die uns Bauer kennen gelehrt hat*), bei welchem die aufklärendste und wichtigste Reaction, die wir bis jetzt für diese Körper besitzen.

Bauer ging von dem Diamylen aus, erhielt zuerst aus dessen Bromid Rutylen, dann aus dem Bromrutylen Terpen.

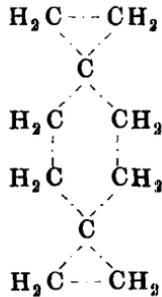


Drückt man obige Vorgänge in Structurformeln aus, so dürften diese, vorausgesetzt, dass man es mit Orthoverbindungen zu thun hat, und dass sich die Wasserstoffwegnahme immer an demselben C-Atom vollzieht, folgende Gestalt annehmen:

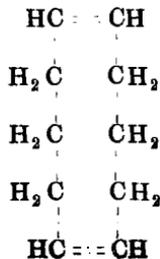
*) Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 58, S. 1025. Im Auszuge: Centralblatt 1869, S. 441.



Für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ sind natürlich mehrere isomere Gruppierungen möglich; so zunächst

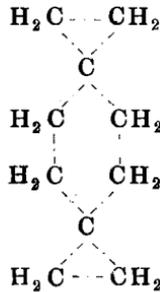


Bei anderer Stellung des Broms im Bromrutylen könnte man erhalten



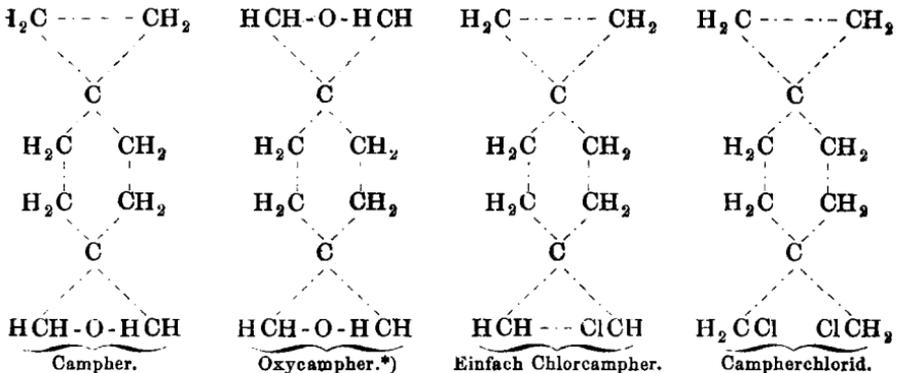
und es bedarf keiner weiteren Ausführung, wie zahlreich die Isomeren innerhalb solcher Complexe gedacht werden können, wenn man die Isomerie von der verschiedenen Stellung der Gruppen CH und CH₂ abhängig macht. Eine Annahme dieser oder ähnlicher Art aber wird man machen müssen, wenn man sich chemischerseits die Existenz der vielen Isomeren des Terpentinsöls erklären will.

Ich bin geneigt, bis auf weiteres die Formel

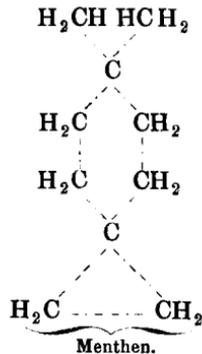
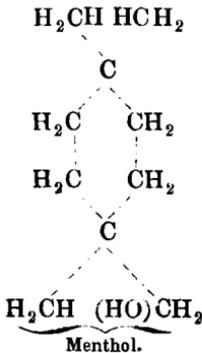
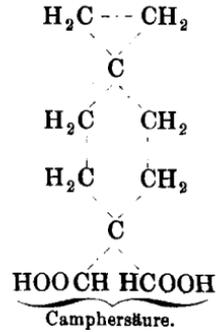
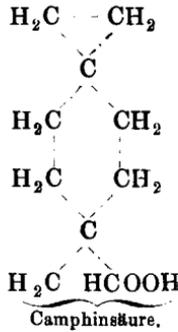
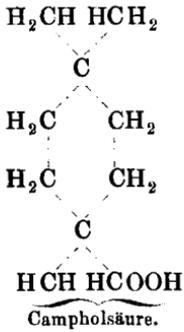
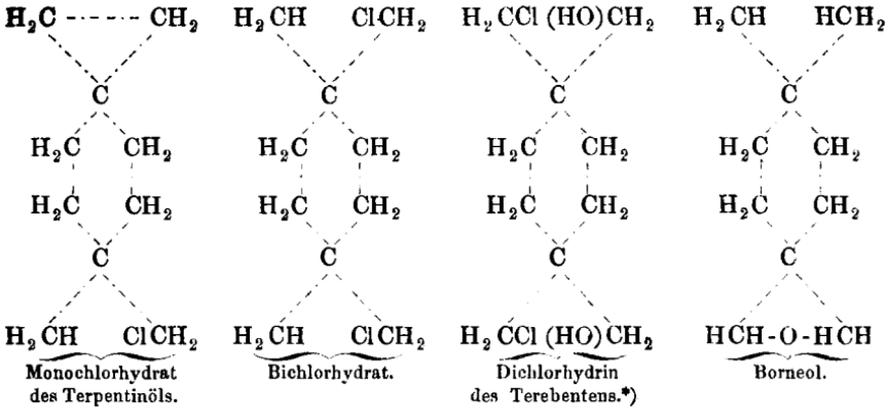


für die Structur des Kohlenwasserstoffs C₁₀H₁₆, welcher der Camphergruppe zu Grunde liegt, anzunehmen, und zwar weil einmal durch diese Kohlenstoffverkettung die Beständigkeit der Verbindungen der Gruppe vorstellbar wäre, und dann weil sie das Zerfallen der Campher-säure in Pimelinsäure C₇H₁₂O₄ am leichtesten einsehen lässt.

Mit dem Vorbehalt, auf diese Verhältnisse später zurückzukommen, entwerfe ich demnach für die Abkömmlinge von C₁₀H₁₆ die Schemata:



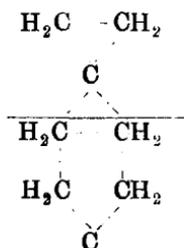
*) Wheeler, Centralblatt 1868, S. 248.



Für die Camphersäure ganz charakteristisch ist die Bildung einer Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (Iso)Pimelinsäure aus ihr.

Die Spaltung in der Richtung des einfachen Strichs in der folgenden Formel lässt ersehen, wie sie entstehen und zusammengesetzt sein kann, eine Beziehung, die aus der Meyer'schen Formel für die Camphersäure nicht ungezwungen genug hervorgeht.

*) Wheeler, ibid. 1868, 247.



Zum Schluss sei noch bemerkt, dass schon seit längerer Zeit Bauer und ich mit einer eingehenderen Untersuchung über die Pimelinsäure und anderer Abkömmlinge des Camphers beschäftigt sind, welche, wie wir glauben, die hier angedeutete Ansicht bestätigen wird.

Wien, den 24. Mai 1870.

156. V. Wartha: **Mittheilungen aus dem techn. Laboratorium des k. ung Polytechnikums in Ofen.**

(Eingegangen am 27. Mai.)

I. Beiträge zur Kenntniss der Anthracen-Farbstoffe.

Die HH. Gräbe und Liebermann erwähnen in ihrer Abhandlung „Ueber Anthracen und Alizarin“*), dass das Anthrachinon der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit ungeheurer Energie widersteht; dass selbst alkoholische Kalilauge in zugeschmolzenem Glasrohr bei 200^o nicht auf dasselbe einwirkt, und auch schmelzendes Kali keine Veränderung hervorbringt. Ich kann nur mittheilen, dass es mir gelungen ist, das Anthrachinon trotz seiner auffallenden Beständigkeit direct zu oxydiren, und will die hierauf bezüglichen Versuche kurz beschreiben.

Erhitzt man eine absolut alkoholische Lösung von reinem, mittelst Chromsäure erhaltenem, wiederholt sublimirtem, fast farblosem Anthrachinon mit festem Aetzkali in einem Probirrohr zum Kochen, so bemerkt man bald, dass die Lösung gelb wird und zwei Schichten bildet: eine untere, bestehend aus geschmolzenem Aetzkali, und eine obere, alkoholische Anthrachinonlösung. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die obere Lösung immer dunkler, schliesslich wird dieselbe, wenn nur noch wenig Alkohol vorhanden ist, ganz braunschwarz, und nun mischen sich die zwei Flüssigkeiten unter starker Gasentwicklung, die Masse wird schön grün, dann dunkelblau, und bei weiterem Erhitzen tritt endlich die charakteristische violette Farbe des Alizarinkalis auf. Nun lässt man erkalten, löst in Wasser, fällt die purpur-

*) Ann. chem. pharm. VII. Suppl. Bd. 3. 286.