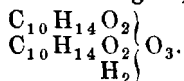


## 164. W. Schlebutsch: Notizen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 4. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1) Einwirkung von Alkalien auf Camphersäureanhydrid. Malaguti\*) erhielt aus Camphersäureanhydrid mit ätzendem Kali ein Salz, welches er auf Grund der Krystallisationsformen für verschieden erklärt von dem gewöhnlichen camphersauren, obgleich die Metallgehalte beider Salze übereinstimmten. Er folgert daraus die Isomerie der betreffenden Säuren. Laurent\*\*) entscheidet sich ebenfalls für die Verschiedenheit derselben. Er stellte aus dem Anhydrid ein Kalksalz mit etwas über 14 Proc. Ca dar, für welches er die Formel  $C_{20}H_{27}Ca_3O_7$  vermuthet. Kekulé\*\*\*) hält die Bildung eines intermediären Hydrates für möglich, der Dicamphylsäure



Ich erhielt sowohl das Kalisalz des Anhydrids als das der gewöhnlichen Säure in denselben Gefässen in der Beschreibung Malaguti's entsprechenden Formen (breite Flitter und feine Nadeln). Die Metallgehalte beider, sowie der entsprechenden Bleisalze, zeigten sich nicht verschieden. Die freie Säure aus dem Anhydrid unterschied sich weder durch ihr Aeusseres, noch durch Reactionen mit den wichtigen Metallösungen von der gewöhnlichen Säure. Die Barytsalze beider Säuren, vermittelt Aetzbaryt und Fällung mit Alkohol erhalten, erscheinen als Conglomerate feiner Nadelchen ohne ersichtliche Verschiedenheit. Sie entsprechen beide der Formel  $C_{10}H_{14}Ba_2O_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Beide geben allmählig etwas Wasser ab. Offenbar war das Laurent'sche Kalksalz ein saures, wie es z. B. auch Kemper †) aus Camphersäure erhielt, zu einer Formel  $C_{10}H_{14}Ca_2O_4 + C_{10}H_{14}CaO_4$  passend. Es erscheint demnach die aus Camphersäureanhydrid erhaltene Säure identisch mit der gemeinen Camphersäure.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak entsteht aus dem Anhydrid das Ammoniaksalz der Campheraminsäure. Das Bleisalz, daraus dargestellt durch Bleiacetat und Fällen mit Alkohol, entspricht den bestehenden Angaben. Ich erhielt es in fein krystallinischen Massen, oft zu kleinen Granulationen vereinigt. Die Analyse führte zur Formel  $C_{10}H_{16}PbNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Die mittelst Kupfervitriol und Silbernitrat erhaltenen Salze fand ich, abweichend von den vorhandenen Angaben, schwer löslich in Wasser, besonders das erstere Salz, so dass sie direct beim Mischen der wässrigen Lösungen aus-

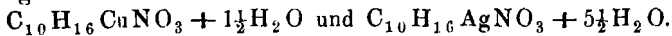
\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXII, 32.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 326.

\*\*\*) Lehrb. d. organ. Chemie II, 457.

†) Jahresbericht von Will 1864, 403.

tielen. Letzteres zeigte sich krystallinisch und dunkelte am Licht. Es ergeben sich die Formeln:



2) Ueber ein nitrirtes Derivat des Camphers.

Die Mutterlaugen, welche ich bei Darstellung von Camphersäure nach dem gewöhnlichen Verfahren erhielt, gaben nach längerem Stehen eine Kruste von kleinen mattweissen Krystallkörnchen. Diese verwandelten sich bei öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in ein Haufwerk dünner, unter dem Mikroskop prachtvoll durchsichtiger Rhomben. Diese Substanz, welche ich Anfangs geneigt war, für die von Blumenau\*) beobachtete und von Schwanert\*\*) theilweise untersuchte Säure zu halten, erwies sich als stickstoffhaltig und explosiv bei raschem Erhitzen. Bei langsamem Erwärmen verflüchtigt sie sich, sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, löslich in Alkohol, Aether und in Ammoniak, womit sie ein Salz bildet, welches durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt wird. Auch diese Verbindungen verpuffen bei starkem Erhitzen. Die Analyse ergab im Mittel zweier gut übereinstimmenden Verbrennungen und in einer Stickstoffbestimmung 35,8 pCt. C, 5,4 pCt. H, 16,5 pCt. N, Zahlen, welche, abgesehen von dem etwas zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt, nahezu einem vierfach nitriten Campher entsprechen. Der Körper fand sich in relativ geringer Menge in der Mutterlauge, und seine Gewinnung ward noch dadurch sehr erschwert, dass die übrigen mit niederfallenden Substanzen seine Löslichkeit in Wasser bedeutend erhöhen, so dass es mir nicht gelang, ihn aus weiteren Abdampfen derselben Mutterlauge in einiger Menge zu isoliren. Auch die Methode der fractionirten Fällung gab unbefriedigende Resultate. Ich bin damit beschäftigt, andere Wege aufzusuchen, um grössere Mengen des Körpers zu erhalten. Ich beabsichtige besonders, festzustellen, ob er als Zwischen- oder Nebenproduct zu betrachten ist und die Wirkung reducirender Agentien auf denselben zu studiren.

3) Ueber ein schwefelhaltiges Derivat des Camphers.

Schmilzt man Campher und alkoholische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Ammoniaklösung in Glasröhren ein und erhitzt 8—10 Stunden gegen 130°, so zeigt sich der Röhreninhalt stark gelb gefärbt und mit weissen federförmigen Krystallen durchzogen. Dieselben lassen sich durch kalten Alkohol unter mässigem Verluste abwaschen und gleichen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol täuschend den bekannten federförmigen Gestalten des Salmiaks. Mehrere Analysen des noch öfter umkrystallisirten Productes ergaben, aus verschiedenen Darstellungen, zwischen 68 und 69 pCt. C, 10 und 11 pCt. H,

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII, 119.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 103.

18,8 und 19,4 pCt. S. Besondere quantitative Prüfungen ergaben die Abwesenheit von Stickstoff (0,39 pCt. N). Der Körper lässt sich gegen 220° theilweise unverändert destilliren; jedoch tritt dabei immer Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, während schliesslich ein braunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch; aus demselben lassen sich durch wiederholtes Krystallisiren wieder den ursprünglichen entsprechende, fast weisse Krystalle erhalten. Dieselben ergaben aus zwei verschiedenen Darstellungen 70,1 pCt. C, 9,8 pCt. H und 70,0 pCt. C, 9,9 pCt. H. Die ursprüngliche Schwefelammoniumhaltige Mutterlauge giebt mit Wasser eine Fällung, welche nach dem Verduunsten des überschüssigen Camphers einen honigartigen, von Krystallkrümelchen durchzogenen Syrup bildet, der der Handhabung bedeutende Schwierigkeiten darbietet. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper noch beschäftigt. Obgleich die oben angeführten Analysen keine scharfen Zahlen liefern, so glaube ich doch, dass sie genügen, die erwähnten Krystalle als Thiocampher  $C_{10}H_{11}S$  anzusprechen. Durch Oxydation lässt sich ihm der Schwefel entziehen unter Bildung saurer Producte.

Ich hoffe diese vorläufigen Notizen bald vervollständigen und über eine Reihe anderer, die Camphergruppe betreffende Versuche berichten zu können, mit welchen ich beschäftigt bin. Ich kann bereits erwähnen, dass ich aus Borneol eine organische Base und aus Camphersäure vermittelst unterchloriger Säure eine gechlorte Säure erhalten habe. Auch habe ich Versuche über die Umsetzungen des Campherchlorides begonnen.

### 165. Julius Thomsen: Ueber die Constitution der Kieselsäure und der Flusssäure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den Säuren, deren Neutralisationsphänomene und Basicität ich auf thermischem Wege untersucht habe, befindet sich auch die Kieselsäure. Aus meiner in diesen Berichten III S. 187 sich befindenden Mittheilung geht hervor, dass diese Säure ein von den übrigen ganz abweichendes Verhalten zeigt. Man wird sich erinnern, dass ich als allgemeines Gesetz für die übrigen 30 Säuren dargelegt habe, dass die Wärmeentwicklung, welche entsteht, wenn ein Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung mit der Säure neutralisirt wird, mit der Menge der Säure proportional wächst, bis diese 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine 1, 2, 3 oder 4 basische ist; und umgekehrt, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Molecüls der Säure fast proportional der Natronmenge wächst, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle je nach der Basicität der Säure beträgt.