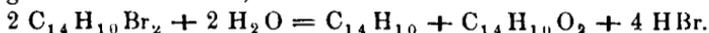
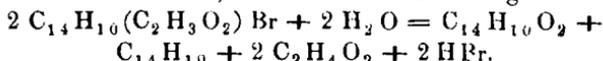


auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der andern gebildet. Bei trockener Destillation wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt zum grössten Theil in die mit höherem Schmelzpunkt verwandelt, während diese bei gleicher Behandlung fast keine Veränderung erleidet. Gegen weingeistiges Kali und Natriumamalgam zeigen beide dasselbe Verhalten, sie liefern Tolan.

Mit Wasser anhaltend auf 200° und höher erhitzt, findet Zerlegung in Bromwasserstoff, Benzil und Tolan statt:



Die Versuche, den Tolanalkohol darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat geliefert, selbst den Essigsäure-Tolanäther konnten wir nicht erhalten. Wird das Bromtolan mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 120° erhitzt, so entsteht die Verbindung  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$  — bei 107° schmelzende weisse Krystalle — daneben Benzil und Tolan; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur die beiden letzten, wohl nach der Gleichung



Auch beim Schmelzen der Sulfotolansäure mit Kalihydrat trat der Tolanalkohol nicht auf. Das Tolan löst sich in rauchender und beim Erwärmen auch in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, das Barium- (oder Calcium-) salz ist ebenfalls braun gefärbt, äusserst leicht löslich in Wasser und nicht zur Krystallisation zu bringen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Vermischen der Schmelze mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure, und Aether entzieht der Masse jetzt ein, Benzoesäure und Phenol enthaltendes, braunes Oel.

Wir beabsichtigen die Untersuchung des Tolans so bald als möglich fortzusetzen, können aber nur wünschen, dass auch andere Chemiker mit dieser Verbindung sich beschäftigen.

Greifswald, 23. April 1871.

## 116. I. Kachler: Neue Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 25. April.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Campher hat, so lehren die bisherigen Untersuchungen, vornemlich die Entstehung zweier Säuren zur Folge: der krystallisirbaren Camphersäure und der nicht krystallisirbaren Camphresinsäure\*). Die letztere, über welche wir eine nähere Untersuchung von Swanert besitzen, ist nicht ein blosses Nebenprodukt; sie entsteht jedesmal, und ihre Menge ist so

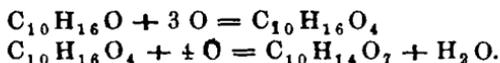
\*) Kürzlich hat W. Schlebusch (Diese Berichte, 1870, S. 591) beobachtet, dass in den Mutterlaugen von der Bereitung der Camphersäure, auch kleine Mengen eines Tetranitrocamphers, kleine mattweisse Krystallkörnchen, sich finden.

beträchtlich, dass sie für den Oxydationsprozess des Camphers charakteristisch ist, wie die Camphersäure selbst.

Die Beziehung der 3 Verbindungen zu einander scheint ganz einfach zu sein:



Die Camphresinsäure wäre demnach das Endprodukt der Sauerstoffaufnahme, welche in 2 Phasen durch das Zwischenglied der Camphersäure fortschreitet:



Wenn man übrigens die Oxydation des Camphers in grösserem Maassstabe ausführt und ihren Verlauf genauer beobachtet, so überzeugt man sich bald, dass dabei zweierlei noch übersehen worden ist:

1) Die Entstehung einer flüssigen Verbindung des Camphers mit Salpetersäure,

2) die Bildung einer dritten in perlglänzenden Schuppen krystallisirenden Säure, die in den syrupösen Mutterlaugen sich findet, und nach längerer Zeit aus ihr herauskrystallisirt.

#### Salpetersaurer Campher.

Die Ausbeute an Camphersäure aus Campher kann bei scheinbar dem gleichen Verfahren eine sehr wechselnde sein; sie beträgt in *maximo* 33—36 % und ist jedenfalls grösser, wenn man die Retorte, worin sich die Materialien befinden, mit einem Rückflusskühler versieht, als wenn man diesen weglässt, gleichwohl aber die verdampfende Salpetersäure wieder ersetzt.

Natürlich musste man zunächst annehmen, dass, wenn ohne Kühlvorrichtung operirt wird, man einen Verlust an Campher selbst erfährt, der flüchtig genug ist, um mit den entweichenden Säuredämpfen theilweise fortgeführt zu werden.

Bringt man nun, um die Grösse dieses Verlustes kennen zu lernen, an der Retorte einen Ballon an, benutzt zur Oxydation eine Säure von  $d=1.37$  und erhitzt, so bemerkt man, dass sich in der Vorlage ausser der grünblau gefärbten condensirten Säure noch eine zweite darauf schwimmende Flüssigkeitsschichte ansammelt. Es ist leicht, von derselben, indem man sie durch einen Scheidetrichter von der Säure trennt, die man wieder in die Retorte zurückgiesst, sehr beträchtliche Mengen zu erhalten. (Etwa 20 % des angewandten Campher's.)

Benutzt man, statt den Säureverlust in der Retorte immer gleich durch frische Säure zu decken, vornemlich nur die blaue abdestillirte Säure aus der Vorlage, so vermehrt sich die Menge dieser zweiten

öligen Flüssigkeitsschichte, während sich die Menge der schliesslich erhaltenen Camphersäure vermindert, so dass diese bis auf  $24\frac{1}{2}$  vom angewandten Campher sinken kann.

Man überzeugt sich bald, dass man es hier mit einer bestimmten Verbindung des Camphers mit Salpetersäure zu thun hat, die indessen ausserordentlich zersetzlich ist und unter allen den Umständen Campher liefert, unter welchen das Salpetersäurehydrat Wasser verliert, indem es Verbindungen eingeht.

Da diese Verbindung weder gewaschen, noch ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, so lassen die sauren Dämpfe, die sich absorbirt darin befinden, sich nicht anders entfernen, als indem man einen Strom trockener Kohlensäure oder Luft durchleitet. Dadurch verliert sie auch die gelbe bis grüne Farbe, die sie bis dahin hatte, erscheint völlig farblos, von campherartigem, etwas säuerlichen Geruch und der Consistenz eines leinen Oeles. Beim Erhitzen in einer Retorte geht Anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der grössere jedoch wird unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, und es destillirt etwas gefärbter Campher über.

Mit Wasser geseht das Oel sofort zu einem Brei von Campher\*). Ebenso wird es schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Aulin, Phenol etc. darauf einwirken; während der Campher abgeschieden wird, wirkt die Salpetersäure in ihrer Weise auf diese Substanzen, löst, oxydirt, nitriert sie etc. Starker Alkohol und Aether lösen die Verbindung unverändert. Mit Salzsäuregas gesättigt wird das Oel gelb und man empfindet beim Erwärmen den Geruch des Chlors; in einer verschlossenen Röhre auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wird auch in diesem Falle der grösste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, dass die Ausscheidung gelb gefärbt erscheint.

Mit Potasche kann das Oel geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst es in der Hitze und giebt weiterhin die übrigen Oxydationsprodukte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure entbindet rothe Dämpfe, und das Oel löst sich darin unter starker Erhitzung mit tiefbrauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser bemerkt man die Abscheidung eines dicklichen braunschwarzen Oeles von pfeffermünzartigem Geruch. Hatte man englische Schwefelsäure angewendet, so entsteht nur eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt, stark gefärbten Campher fallen lässt. Das Oel vermag noch Campher aufzulösen und verdickt sich damit.

Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Bereitung benutzt, auch solche, die mit concentrirter Salpetersäure umdestillirt, dann mit

\*) Entsprechend gereinigt, gab er bei der Analyse:

		$C_{10}H_{16}O$
C	— 79	2
H	— 10	5
		79 . 0
		10 . 5.

