

Correspondenzen.

286. V. von Richter aus St. Petersburg, vom 18/30. November.

Von den Mittheilungen, die in den Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom 28. September und 19. October zum Vortrag kamen und die in früheren Correspondenzen noch nicht erwähnt worden sind, wären folgende nachzutragen:

Hr. Zinin hat seine Untersuchungen über das Lepiden fortgesetzt. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure erhält man aus Lepiden $C^{28}H^{20}O$, wie früher mitgetheilt, Oxylepiden $C^{28}H^{20}O^2$. Beim Kochen mit Chromsäure in einer Lösung von Eisessig zerfällt das Oxylepiden in Benzoëssäure und Benzil; unter gewissen Vorsichtsmassregeln aber erhält man einen neuen intermediären Körper — das Dioxylepiden $C^{28}H^{20}O^3$. Die günstigsten Bedingungen zu seiner Entstehung sind folgende: 25 gr. Oxylepiden werden mit 200 gr. Eisessig übergossen, eine Lösung von 12–15 gr. Chromsäure in 150 gr. Eisessig hinzugefügt und die Mischung auf 90° – 95° erwärmt, bis alles gelöst ist und die Masse eine gelbliche Färbung angenommen. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das Dioxylepiden in dicken, rhombischen, fast quadratischen, Tafeln aus, die mit Essigsäure und Alkohol gewaschen und aus Alkohol krystallisirt werden.

Das Dioxylepiden $C^{28}H^{20}O^3$ schmilzt bei $157^{\circ}C$, erstarrt zu einer unkrystallinischen Masse, die beim Erwärmen auf 150° wieder krystallinisch wird; 1 Theil desselben löst sich in 24 Theilen kochenden Alkohols von 95 $\frac{1}{2}$. In kochender Essigsäure löst es sich zu gleichen Theilen. Durch weitere Einwirkung von Chromsäure wird das Dioxylepiden in Benzoëssäure und Benzil zersetzt. Während das Oxylepiden durch Reductionsmittel leicht zu Lepiden reducirt wird, zeigt das Dioxylepiden nicht diese Reduction. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu alkoholischer Kalilösung, von welcher es sehr leicht gelöst wird, — wobei es in Desoxybenzoïn und Benzoëssäure zerfällt. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



als wenn die Constitution des Dioxylepiden der Formel $C^{14}H^{10}(C^7H^5O)^2O$ entspräche. Ein ähnliches Zerfallen in Desoxybenzoïn und eine Säure ist an dem Benzamaron beobachtet worden.

Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Lepiden und Oxylepiden wird weiter untersucht.

Hr. Wreden berichtete über weitere Fortsetzung der Camphersäure-Untersuchungen, die schon auf der Naturforscher-Versammlung in Kiew mitgetheilt waren. Aus dem Brom- und Oxycamphersäureanhydrid (siehe diese Berichte IV, 288) konnten nicht die entsprechenden Derivate der Camphersäure erhalten werden. Dieses

Verhalten dem säureartigen Charakter von Br und OH zuschreibend. glaubte Hr. Wreden ein günstigeres Resultat bei den Amidoderivaten zu erhalten. Das Amidocampfersäureanhydrid $C^{10}H^{13}(NH^2)O^3$ wurde erhalten durch Erhitzen des Bromanhydrids mit wässriger Ammoniaklösung auf $150^{\circ}C.$, bis alles Bromanhydrid in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amidoanhydrid in langen, dem Campfersäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Es schmilzt bei $208^{\circ}C.$ und verflüchtigt sich schon bei 150° . In kaltem Alkohol, Aether und kochendem Wasser schwer löslich, löst es sich leicht in heissem Alkohol. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das Amidoanhydrid in Oxyanhydrid verwandelt. Beim Erhitzen mit Wasser wird es nicht verändert. Mit Kalilösung von $10 \frac{1}{2}$ gekocht geht es in Amidocampfersäure über; starke Lösungen der Alkalien geben Oxyanhydrid $C^{10}H^{13}(OH)O^3$.

Die Amidocampfersäure $C^{10}H^{15}(NH^2)O^4 + H^2O$, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Prismen, die in Aether und Wasser schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 160° , wobei sie in das Amidoanhydrid übergeht; das Krystallwasser entweicht schon bei 85° . Das Kalksalz der Amidocampfersäure $[C^{10}H^{14}(NH^2)O^4]^2Ca + 2H^2O$ ist in Wasser leicht löslich. Salpetrige Säure, concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure führen die Amidocampfersäure in Oxycampfersäureanhydrid über.

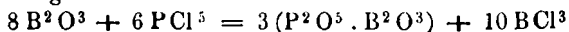
Diese Fähigkeit des Amidoanhydrids, Amidocampfersäure zu geben, beweist, dass die früher beschriebenen Brom- und Hydroxylverbindungen wirkliche Derivate des Campfersäureanhydrids sind. Das Oxycampfersäureanhydrid benennt Hr. Wreden Campfersäure; seine säureartige Natur wird durch die Fähigkeit Salze zu bilden bewiesen. In Betreff der Beständigkeit des Bromanhydrids weist Hr. Wreden auf das Bromcitronsäureanhydrid hin, welches ebenfalls schwerer die Bromcitronsäure liefert als das Anhydrid die Säure.

Ferner berichtete Hr. Wreden über eine neue isomere Modification der Campfersäure. Er hat früher gezeigt (siehe Ber. IV, 290), dass durch Erhitzen von Campfersäure mit Jodwasserstoffsäure auf 200° die Kohlenwasserstoffe C^8H^{14} und C^8H^{16} erhalten werden; bei schwächerer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entsteht nun eine isomere Säure, welche Hr. Wreden Mesocampfersäure benennt, da sie ihrer Bildung, sowie auch ihren Eigenschaften nach an die Mesoweinsäure erinnert. Campfersäure wird mit Jodwasserstoffsäure von sp. G. 1,6 auf 150° — $160^{\circ}C.$ erhitzt (ungefähr zwei Tage lang) bis alle Säure in Lösung gegangen; beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck wahrnehmbar. Die beim Erkalten ausgeschiedene Masse besteht aus einem Gemenge von unveränderter Campfersäure mit der neuen Säure, die, in Wasser leichter löslich, durch Krystallisation getrennt wird. Die

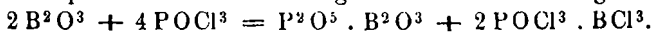
Mesocamphersäure $C^{10}H^{16}O^4$ krystallisirt aus Wasser in matten, verflochtenen Nadeln oder in Warzen, und enthält kein Krystallwasser. Sie schmilzt bei 113° und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase; die Polarisationssebene wird nicht abgelenkt. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als Oel aus, welches mit der Zeit krystallisirt. Sie geht viel schwerer in das Anhydrid über als die gewöhnliche Camphersäure; so scheidet sie sich aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert aus, während die gewöhnliche Camphersäure bei einem parallelen Versuch in Anhydrid überging. Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure giebt die Mesocamphersäure eine Sulfosäure, die alle Eigenschaften der von Walter entdeckten Sulfoamphilsäure zeigte — sie schmolz bei $160^{\circ}C.$ und gab ein leicht lösliches Barytsalz. Beim Sublimiren giebt die Mesocamphersäure gewöhnliches Camphersäureanhydrid. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, so wie auch durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnt die Mesocamphersäure den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die Krystallform der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Camphersäure, behält aber ihre Passivität gegen polarisirtes Licht bei — ebenso wie die Isoweinsäure inactive Traubensäure giebt.

Wie durch Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht die Isocamphersäure auch durch Erhitzen der Camphersäure mit Salzsäure auf 150° ; beim Erhitzen auf $200^{\circ}C.$ wird der Kohlenwasserstoff C^8H^{14} erhalten. Hr. Wreden untersucht jetzt die Oxydationsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs.

Hr. Gustavson hat früher gezeigt (diese Berichte III, 426), dass die Reaction von Phosphorchlorid auf Borsäureanhydrid nach der Gleichung:



verläuft. Aehnlich dachte sich Hr. Gustavson die Einwirkung des Phosphoroxychlorids; er hat aber gefunden, dass das freiwerdende Chlorbor mit dem überschüssigen Phosphoroxychlorid sich zu einem neuen Körper $POCl^3 . BCl^3$ vereinigt — nach der Gleichung

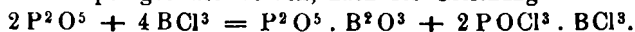


Borsäureanhydrid wird mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° — $170^{\circ}C.$ während 8–10 Stunden erhitzt; in dem oberen Theil findet sich alsdann der Körper $POCl^3 . BCl^3$ in farblosen Krystallen sublimirt, während die hinterbleibende weisse Masse aus $P^2 O^5 . B^2 O^3$ besteht. Die neue Verbindung $POCl^3 . BCl^3$ schmilzt in zugeschmolzener Röhre bei 73° . Beim Sublimiren zerfällt sie theilweise in BCl^3 und $POCl^3$, was dazu führte, sie aus diesen Bestandtheilen darzustellen. In der That vereinigen sich BCl^3 und $POCl^3$ sehr energisch. Lässt man Dämpfe von Chlorbor in Phosphoroxychlorid eintreten, so scheiden sich sogleich Krystalle des Kör-

pers $\text{POCl}^3 \cdot \text{BCl}^3$ aus — das überschüssige Chlorbor wird durch einen Luftstrom verdrängt. Mit Wasser, sowie in feuchter Luft zersetzt sich diese Verbindung zu Phosphorsäure, Borsäure und Chlorwasserstoff. Die Fähigkeit des Chlorbors, sich mit Phosphoroxchlorid zu verbinden, spricht dafür, dass das Bor zur selben Gruppe gehört wie das Aluminium, dessen Chlorverbindung sich ebenfalls mit POCl^3 vereinigt — worauf schon Mendelejeff hingewiesen.

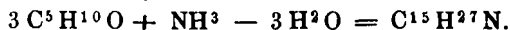
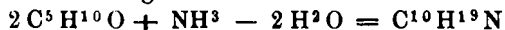
Die nach dem Abdestilliren von $\text{POCl}^3 \cdot \text{BCl}^3$ hinterbliebene weisse Masse (siehe oben) ist wahrscheinlich ein Gemenge von P^2O^5 mit B^2O^3 , da sie sich in Wasser zu Phosphorsäure und Borsäure löst. Wenn sie aber geglüht wird, so löst sie sich nicht mehr in Wasser, sondern bildet alsdann den ebenfalls von Vogel (Zeitschrift für Chemie 1870, S. 125) beschriebenen Körper $\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{P}^2\text{O}^5 = \text{PBO}^4$. Derselbe zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Phosphorsäure und Borsäure.

Ferner hat Hr. Gustavson gefunden, dass beim Erhitzen von Chlorbor mit Phosphorsäureanhydrid auf 200^0C . während 2—3 Tagen dieselben Körper gebildet werden, nach der Gleichung



Die hinterbleibende Masse wird ebenfalls nur nach dem Glühen unlöslich.

Hr. Ljubawin theilte mit, dass er durch Erhitzen von Valerianaldehyd mit alkoholischem Ammoniak auf 150^0 zwei flüchtige Alkaloide erhalten habe: das Valeridin $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{N}$, dessen HCl -Salz in Blättchen krystallisirt, und das Valeritrin $\text{C}^{15}\text{H}^{27}\text{N}$, welches ein charakteristisches Picrinsäure-Salz liefert. Die Bildung dieser Basen wird durch folgende Gleichungen verdeutlicht:



Hr. Ljubawin verspricht in Kurzem nähere Angaben über diese Basen zu machen.

Hr. Wroblevsky beschreibt ein Dibromtoluol, welches er durch Bromiren von Acetorthotoluidin (1, 2) und Ersetzen der Gruppe NH^2 im Bromtoluidin durch Brom erhalten. Dasselbe schmilzt bei $42,5^0\text{C}$., ist identisch mit dem aus Dibrommetatoluidin erhaltenen Dibromtoluol und soll daher die Structur (1, 2, 6) besitzen.

Ferner erhielt Hr. Wroblevsky durch (zweifaches) Bromiren des Acetorthotoluidins ein Acetdibromtoluidin (Schmelzpunkt 154^0), welches nach Ersetzung von NH^2 durch H ein neues Dibromtoluol liefert. Dieses Dibromtoluol ist flüssig, siedet bei 246^0 und soll die Structur (1, 3, 5) besitzen; sp. Gewicht bei $22^0 = 1,812$. Es giebt ein bei 79^0 schmelzendes Nitroproduct $\text{C}^7\text{H}^5(\text{NO}^2)\text{Br}^2\text{m}$.

Hr. Eghis berichtete, dass er durch Reduction von Oxalsäureäther mit Natriumamalgam im Gegensatz zu Friedländer keine Gly-

colinsäure $C^3H^4O^4$, sondern nur Glycolsäure erhalten habe. Näheres über diese Untersuchung ist schon in den Berichten mitgetheilt.

Hr. Borodulin hat die Kalkniederschläge untersucht, die sich beim Filtriren gewisser Runkelrübensyrupen (namentlich aus unreifen Rüben) absetzen, und gefunden, dass sie hauptsächlich aus oxalsaurem und citrinsaurem Kalk bestanden. Ferner hat Hr. Borodulin in der Lösung, welche man durch Bearbeitung von rohem Kalksaccharat mit Alkohol von 40 $\frac{0}{0}$ erhält, Asparaginsäure und Betain nachgewiesen.

287. O. Meister aus Zürich, 20. Dec. 1871.

Seit meinem letzten Bericht über die Verhandlungen der „Chemischen Gesellschaft in Zürich“ sind hier folgende Original-Mittheilungen gemacht worden:

Hr. Prof. E. Kopp hat die Para-Phenolsulfosäure, da die bisherigen Angaben darüber in vielen Punkten stark von einander abweichen, einem genauern Studium unterzogen. Lässt man gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Phenol bei 80–100° auf einander einwirken, so ist nach 36stündigem Erhitzen fast nur Para-Phenolsulfosäure gebildet, die in farblosen, glänzenden, leicht zerfliesenden Nadeln auskrystallisirt. — In Gemeinschaft mit Hrn. Follenius hat er eine Reihe von Salzen dieser Säure und namentlich auch die Einwirkung oxydirender Agentien darauf untersucht.

Königswasser erzeugt mit dem Calciumsalz einen krystallinischen, gelben Körper, der ein äusserst starkes Färbe-Vermögen auf Wolle besitzt; die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen krystallinischen, weissen Niederschlag.

Das Zinksalz liefert bei der Oxydation ein braungefärbtes Oel, das mit Alkalien leicht krystallisirbare, verschieden gefärbte, detonirende Salze bildet.

Freie Para-Phenolsulfosäure giebt mit Kaliumchlorat behandelt einen in kleinen Nadeln krystallisirenden, gelben Körper von schwachem Färbe-Vermögen; mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein braunes Oel, wie bei der Oxydation des Zinksalzes, daneben einen intensiv gelb färbenden Körper, der in kugelig gruppirt, kleinen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Para-Phenolsulfosäure entsteht eine braun gefärbte, schwer krystallisirbare Masse.

Hr. Prof. Tuchschnid hat das Kaliumsalz der Phenolparasulfosäure in alkoholischer Lösung nitriert und dabei Nitrophenolsulfosäure erhalten; bei der Oxydation des Quecksilbersalzes mit Arsensäure entsteht ein stark färbender krystallinischer gelber Körper.