

Sitzung vom 11. März 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der Sitzung vom 26. Februar wird genehmigt.

Mittheilungen.

48. J. Kachler: Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 6. März 1872; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Campholsäure:

Meine Untersuchungen über die Verbindungen aus der Camphergruppe *) fortsetzend, habe ich zunächst über die Campholsäure noch einige Beobachtungen gesammelt.

Was ihre Darstellung betrifft, so hat sich das zuerst von Malin **) beschriebene Verfahren, Kalium auf eine siedende Lösung von Campher in Steinöl wirken zu lassen, am besten bewährt, vorausgesetzt, dass ein Steinöl von mindestens 130° Siedepunkt angewendet wird. Ich erhielt im Durchschnitt 20—22 pCt. Camphersäure. Die Analyse der freien Säure und ihres Natronsalzes passen vollständig auf die schon bekannte Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Die Mehrzahl der campholsauren Salze ist, wie ich fand, krystallinisch und am leichtesten durch doppelte Zersetzung darzustellen. Campholsäure-Aether konnte ich auf dem gewöhnlichen Wege, eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure zu behandeln, nicht erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht die Campholsäure zuerst in Camphersäure, weiterhin in Camphoronsäure über. Bei der Behandlung mit Brom und Wasser entsteht kein Substitutionsprodukt, sondern der Vorgang läuft auf einen Oxydationsprozess hinaus, bei welchem sich im ersten Stadium Campher-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. 281.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145. 201.

säure, dann deren gebromtes Anhydrid und aus diesem zuletzt Oxy-campfersäureanhydrid bildet; also dasselbe Produkt, welches Wreden*) direct aus Campfersäure dargestellt hatte. Phosphorchlorid giebt mit Campholsäure in ganz normaler Weise die Verbindung $C_{10}H_{17}OCl$, ein mit Wasser zersetzbares Oel.

Als Produkt der trockenen Destillation von campholsaurem Kalk hatte Delalande**) ein Oel erhalten, welches er Campholon nannte und für welches er die Formel $C_{19}H_{34}O$ fand. Bei einer Wiederholung des Versuches ergab sich, dass die Dampfdichte (die Delalande nicht bestimmt hatte) zu dieser Formel nicht passt; dass sie vielmehr dem gleichfalls von Delalande zuerst beschriebenen Campholen C_9H_{16} , dem Produkt der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Campholsäure) ziemlich genau entspricht, so dass es wahrscheinlich wurde, Delalande's Campholon sei im Wesentlichen nur dieser Kohlenwasserstoff, verunreinigt durch eine kleine Menge eines sauerstoffhaltigen Nebenproduktes, gewesen.

Bei der Rectification des Rohproduktes über Natrium fand ich denn auch wirklich die dem Campholen zukommenden Zahlen. — Zu den schon bekannten Eigenschaften der Campholsäure kann ich noch hinzufügen, dass sie in Wasser nicht ganz unbeträchtlich löslich ist, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt und auf Wasser schwimmend, wenn man dieses erhitzt, allerdings bei 80° weich und butterartig wird (nach Delalande liegt bei 80° der wirkliche Schmelzpunkt), dass sie aber im Haarröhrchen aufgesaugt, erst bei 95° schmilzt.

Camphinsäure.

Für die Zersetzung des Camphers durch Aetzkali in alkoholischer Lösung giebt Berthelot***) die Gleichung:



Diese Reaction wird meistens noch als eine fundamentale in Beziehung auf die Constitution des Camphers betrachtet; sie ist dieselbe, nach welcher viele aromatische Aldehyde in correspondirende Alkohole und Säuren umgesetzt werden. Gleichwohl war die Camphinsäure eigentlich noch nie rein dargestellt und näher untersucht worden. Ich habe mir, im Wesentlichen das Verfahren Berthelots für die Gewinnung der Camphinsäure befolgend, diese Säure verschafft (sie ist ein zäher, harziger, saurer Syrup, der sich in Alkali löst, durch Säuren wieder gefällt wird und keine krystallisirbaren Salze giebt), und es war leicht

*) Diese Ber. 2. 552.

**) Journ. f. pr. Chem. 28. 392.

***) Ann. Chim. Phys. 56. 94.

nachzuweisen, dass in ihr keine reine Verbindung vorliegt, sondern dass sie hauptsächlich aus Campholsäure, die mit Wasserdämpfen abgetrieben werden kann, und einem spröden Harz von schwachsauren Eigenschaften, wahrscheinlich einem Produkt der Condensation und Oxydation mehrerer Campher-moleküle, besteht. Das letztere giebt mit Kali geschmolzen reichlich Campherdämpfe ab, verhält sich im übrigen wie ein Terpenharz.*)

Eine wahre chemische Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ist bis jetzt nur in der Form des sogenannten Oxycampfers von Wheeler**) bekannt, der indessen keine sauren Eigenschaften zu haben scheint. Ich setze diese Revision der Untersuchungen über die hauptsächlichsten Campher-derivate fort und behalte dabei das Ziel im Auge schliesslich zu einer Synthese des Campfers selbst zu gelangen.

Wien, Laboratorium des Professors Hlasiwetz.

49. J. Habermann: Ueber die Dextronsäure.

(Eingegangen am 6. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Säure, die ich mit diesem Namen bezeichne, entsteht nach demselben Verfahren aus dem Dextrin, nach welchem die Lactonsäure aus dem Milchzucker sich bildet, dadurch nämlich, dass man eine Dextrinlösung zunächst bromt und hierauf mit Silberoxyd behandelt, genau so wie Hlasiwetz und Barth (Ann. d. Ch. u. Phar. CXXII, 96) mitgetheilt haben.

Aus der zunächst erhaltenen verdünnten Lösung der Säure wird das Kalksalz dargestellt, welches bei angemessener Concentration ziemlich schnell in fast kreideweissen, lose verwachsenen, kleinkugligen Aggregaten feiner mikroskopischer Nadelchen anschiesst, die zuletzt die Flüssigkeit breiig erfüllen. Es hat sich ergeben, dass dieses Salz isomer ist mit dem Kalksalz der Gluconsäure $C^6H^{11}CaO^7$. Allein schon in der Leichtigkeit des Krystallisirens liegt ein Unterschied von diesem. Während der rohe gluconsaure Kalk meistens Tage, ja Wochen lang stehen kann ohne Krystalle anzusetzen, erscheinen diese beim dextronsauren Kalk immer schon nach einigen Stunden. Beim Umkrystallisiren erfüllen die Kryställchen des dextronsauren Kalkes die Flüssigkeit immer gleichmässig, während der gluconsaure Kalk Rinden bildet, die von den Gefässwänden sich losbiegend aus der Flüssigkeit herauswachsen.

*) Vergl. auch Barth Zeitschr. f. Chem. 1867. 508.

**) Ann. Pharm. 146. 85.