

Reactionsfähigkeit auch dem Kerne der Proteinverbindungen auf dem Wege der Verdauung bleiben, wenn sie zu Cholsäure werden. (Zwischen Eiweissverdauung und Gallenbildung muss ein sehr enger Zusammenhang vorhanden sein.)

Ist dies aber der Fall, dann werden wir durch das Stadium der von mir in Angriff genommenen Cholsäurederivate und durch ähnliche Zersetzungen der Proteinverbindungen dahin gelangen, uns über den stabilsten Kern der letzteren Kenntniss zu verschaffen.

Dahin zielende Versuche denke ich sofort in Angriff zu nehmen.

Greifswald, den 28. November 1873.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

### 378. F. Wreden: Ueber Hexahydroisoxylol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. December.)

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus reinem Isoxylol<sup>1)</sup> durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in der von mir beschriebenen Weise (D. Ber. V, 608) bereitet; nur wurden abweichend 10 Vol. Säure auf 1 Vol. Isoxylol angewandt, sowie zweimal 24 Stunden bis 280° erhitzt. Das ölige Product aus den zugeschmolzenen Röhren wurde mit schwacher Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mit Natrium bei 150° behandelt. Bei der Destillation über frischem Natrium ging der Kohlenwasserstoff fast vollständig bei 115—120° über. Die folgenden analytischen Data lassen ihm die Formel  $C_8 H_{16}$  zukommen.

0.2098 Gr. Sub. gaben 0.6574 Gr.  $CO_2$  und 0.2756 Gr.  $H_2O$ , entsprechend 85.45 pCt. C und 14.60 pCt. H (ber. für  $C_8 H_{16}$  85.69 pCt. C und 14.31 pCt. H).

Gef. Dampfdichte 3.75 (ber. 3.87).

Sp. Gewicht 0.777(0°).

Ausbeute 80 pCt. vom angewandten Isoxylol.

Mit Brom oder englischer Schwefelsäure zusammengebracht, verhält sich das Hexahydroisoxylol wie ein Grenzkohlenwasserstoff.

Zum Vergleich wurde derselbe Kohlenwasserstoff aus Camphersäure von Neuem dargestellt (Zschr. f. Ch. 14, 99). Camphersäure (1 Gwth.) wurde mit bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure (12 Gwth.) zweimal 24 Stunden bei 280° erhitzt, das ölige Product

<sup>1)</sup> Zur Darstellung desselben wurde von der Fabrik von H. Kahlbaum in Berlin bezogenes Xylol verwandt, dessen Qualität bei der Vorprüfung Nichts zu wünschen übrig liess.

mit englischer Schwefelsäure in der Kälte behandelt, gewaschen, getrocknet, mit Natrium bei  $160^{\circ}$  erhitzt und destillirt; fast Alles ging bei  $115\text{--}120^{\circ}$  über, Ausbeute 50 pCt. der verbrauchten Camphersäure. Eine Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,1872 Gr. Sub. gaben 0,585 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,2398 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 85,23 pCt.C und 14,23 pCt.H.

Wird dieser Kohlenwasserstoff einer erneuten Einwirkung von 7 Gwth. Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 2,0) unter den erwähnten Bedingungen unterworfen, so erhält man ihn scheinbar unverändert wieder, wie folgende analytische Data zeigen:

0,2573 Gr. Sub. gaben 0,8025 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,3286 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 85,06 pCt.C und 14,19 pCt.H.

0,1022 Gr. Sub. gaben 0,3195 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,1324 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 85,26 pCt.C und 14,39 pCt.H.

Das sp. Gewicht wurde übereinstimmend mit der früheren Angabe (l. c.) zu  $0,784(0^{\circ})$  gefunden.

Aus der atmosphärischen Luft absorbirt dieser Kohlenwasserstoff keinen Sauerstoff, wodurch er sich vom Tetrabydroisoxylol unterscheidet.

Die obigen analytischen Daten zeigen, wie genau die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  entspricht, gleichviel, ob man vom Isoxylol oder von der Camphersäure ausgeht. Dass der in letzterem Falle erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemenge isomerer Körper vorstellt, ist sehr wahrscheinlich, wenn man die sp. Gewichte in Betracht zieht, sowie das Verhalten von  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  aus Camphersäure bei der Oxydation mit schwacher Chromsäuremischung (d. Ber. V, 765). Von den übrigen Kohlenwasserstoffen derselben Reihe mit weniger Wasserstoff im Molecül kann  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  durch englische Schwefelsäure befreit werden, nicht aber von dem Grenzkohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , mit welchem er viele übereinstimmende Eigenschaften besitzt. Merkwürdigerweise wird von letzterem nach dem angegebenen Verfahren, nach den Analysen zu urtheilen, selbst keine Spur erhalten; im Gegentheil, wie oben gezeigt worden ist, widersteht  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  scheinbar weiterer reducirender Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter den angeführten Bedingungen. Doch ist letzteres Verhältniss bloß ein scheinbares; denn für das Isoxylol habe ich nachgewiesen (d. Ber. V. 608), dass es bei Einwirkung von Jodwasserstoff mit rothem Phosphor, wenn die Mischung 24 Stunden lang nicht über  $240^{\circ}$  erhitzt wird, ein Gemenge von  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  mit  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  liefert. Andererseits giebt Berthelot (Bull. Soc. ch. Par. 1869, Févr., 106) an, er habe nach 24-stündiger Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure derselben Stärke (60 Gwth.) bei  $270^{\circ}$  auf Camphersäure nur den bei  $118\text{--}120^{\circ}$  siedenden Grenzkohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  erhalten. Vergleicht man die beiderseitigen Angaben,

so stellt sich heraus, dass bei derselben Temperatur von  $280^{\circ}$  Campher- und Jodwasserstoff-Säure den Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  rein liefern, wenn von letzterer 12 oder 16 Gwth. auf 1 Gwth. ersterer genommen werden und die Einwirkung zweimal 24 Stunden unterhalten wird — oder  $C_8H_{18}$ , wenn 60 Gwth. Jodwasserstoffsäure 24 Stunden auf 1 Gwth. Camphersäure einwirken. Man wird daher annehmen müssen, um die Abwesenheit einer Beimengung von  $C_8H_{18}$  in dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  zu erklären, dass bei Gegenwart geringerer Quantitäten von Jodwasserstoffsäure der Grenzkohlenwasserstoff  $C_8H_{18}$  von dem bei der Reaction ausgeschiedenen Jod zu  $C_8H_{16}$  zurückoxydirt wird.

Die Schwierigkeit, mit welcher sich die Kohlenwasserstoffe aus Camphersäure in grösseren Quantitäten darstellen lassen, sowie andere unvorhergesehene Umstände haben mich am Abschluss meiner Untersuchungen über die Camphersäure zeitweilig verhindert; doch habe ich dieselben gegenwärtig wieder aufgenommen. In einer vorläufigen Notiz in diesen Berichten (V, 765) bezeichne ich die Camphersäure als Tetrahydroisoxylol-Bicarbonensäure, ohne weiter auf die Isomerieverhältnisse derselben einzugehen. Da die von mir ausgesprochene Ansicht mit den gegenwärtig herrschenden über die Constitution des gewöhnlichen Camphers nicht in Einklang zu bringen ist, worauf verschiedenerseits hingewiesen worden ist, so seien mir bis Abschluss des factischen Theiles der Untersuchungen folgende erläuternde Bemerkungen gestattet.

Als Camphersäure werden gegenwärtig 5 isomere Körper bezeichnet, von welchen die Mesosäure, sowie die unlösliche Säure von Chautard (Chem. Centralbl. 1863, 858) ein von der Rechtssäure so abweichendes Verhalten zeigen, dass deren Verhältniss zum gewöhnlichen Campher vollkommen unaufgeklärt bleibt<sup>1)</sup>. Sie müssen anders constituirt, als die gewöhnliche Camphersäure sein.

Destillirt man camphersaures Kupferoxyd, so erhält man bekannterweise den bei  $105^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ ; erhitzt man Camphersäure mit Jod-, Chlorwasserstoffsäure (oder bei entsprechenden Zersetzungen der Camphersäure), so erhält man das bei  $119^{\circ}$  siedende isomere Gemenge  $C_8H_{14}$ , welches zur Hälfte aus Tetrahydroisoxylol besteht. Diese Thatsachen geben der Vermuthung Raum, es entspreche

<sup>1)</sup> Bezüglich der Mesosäure muss ich bemerken, dass ich dieselbe anfänglich für eine Hydrocamphersäure gehalten habe; diese Annahme habe ich aber darauf berichtigt (Jour. d. Russ. Ch. Ges. III. 235), indem ich in wörtlicher Uebersetzung sage: „in der vorläufigen Mittheilung (Jour. d. Russ. Ch. Ges. 1870, 130) ist diese Säure irrtümlich als Hydrocamphersäure bezeichnet.“ H. Kachler's chronologische Zusammenstellung meiner bezüglichen Angaben (Ann. Ch. Phrm. 169, 197) glaube ich daher mit Stillschweigen übergehen zu dürfen.

der bei  $105^{\circ}$  siedende Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  der gewöhnlichen Camphersäure, während das Tetrahydroisoxylol einer von den inactiven Säuren entsprechen wird, wahrscheinlich der Mesosäure, um so mehr, als die erwähnten Reagentien, welche die Camphersäure bis zum Kohlenwasserstoff zersetzen, bei gelinderer Einwirkung dieselbe in die inactive Mesosäure überführen, welche auch von Kachler (Ann. Ch. Phrm. 169, 179) bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure, sowie von Jungfleisch (d. Ber. VI, 268) beim Erhitzen von Rechtsamphersäure mit Wasser auf  $170^{\circ}$  dargestellt worden ist<sup>1)</sup>. Wie demnach drei isomere Camphersäuren von wesentlich verschiedenem Verhalten bekannt sind, so tritt auch der Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  aus Camphersäure zum wenigsten in drei wohl zu unterscheidenden Formen auf. Die chemische Isomerie der Säuren findet in diesem Umstande eine genügende Erklärung; zugleich folgt aus demselben, dass die Tetrahydroisoxylolcamphersäure in einem bis jetzt noch nicht aufgeklärten complicirten Verhältniss zum Methylpropyl- oder Rechtsampher stehen kann, dass Schlüsse über die Constitution desselben für die inactiven Camphersäuren nicht massgebend zu sein brauchen.

Warschau, Universitätslaboratorium den 12./24. October.

## Correspondenzen.

### 379. R. Gerstl: Die Chemie auf der 43. Versammlung der British Association in Bradford.

[Schluss.]

Der Eröffnungsvortrag des Vorsitzenden der chemischen Section, Dr. Russel's, war der Hauptsache nach ein in interessanter Weise dargelegter historischer Rückblick auf all' die Arbeiten, die schliesslich durch Graebe und Liebermann auf die Ausbildung der künstlichen Alizarinbildung hinausliefen.

Gleichzeitig wurde auch Liebig's gedacht, und es wurde besonders das Verhältniss desselben zur Brit. Assoc. und jener Arbeiten Erwähnung gethan, die von ihm zu den Versammlungen dieses Vereins beigesteuert worden sind. Zweimal war er persönlich zugegen. Das erste Mal war es 1837 in Liverpool, wo er seine Arbeit über die Zersetzungsprodukte der Harnsäure und die von ihm in Gemeinschaft mit Wöhler gemachte Entdeckung der künstlichen Bildung jener Säure vorbrachte. Es war auf diesem Meeting, dass er aufgefordert ward, einen Bericht über den Stand der derzeitigen Kenntniss

<sup>1)</sup> Diese Ansichten sind von mir im Märzheft 1873 des Jour. d. Russ. Ch. Ges. (S. 98) entwickelt worden.