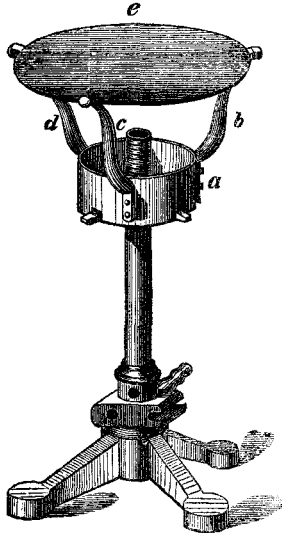


Die Enden der drei Arme liegen in einer Ebene und sind, wie die Zeichnung erkennen lässt, oben soweit ausgefeilt, dass sich die Eisenplatte *e* leicht und fest in diese Einschnitte einfügt. Die Platte endlich trägt die betreffenden Apparate, die erhitzt werden sollen.

Fig. 2.



Sehr passend sind folgende Maasse: für die Höhe des Ringes *a* 20^{mm}, für seine Dicke 1^{mm}, für die Höhe der Arme *b*, *c* und *d* über dem Ringe *a* 60^{mm}, den Durchmesser derselben 7^{mm}, für den Durchmesser der Eisenplatte *e* 115^{mm}, die Dicke derselben 2—3^{mm}.

Hat man Niederschläge, die leicht Stossen verursachen, mit sehr wenig Flüssigkeit längere Zeit zu erhitzen, so empfiehlt sich, entweder eine stärkere Eisenplatte, oder deren zwei gleichzeitig zu gebrauchen. Ausser auf den Bunsen'schen Lampen, die zu diesem Zwecke mit Dreifüssen versehen sind, werden diese Apparate auch auf Maste'schen Lampen seit zwei Jahren in meinem Laboratorium benutzt, und haben sich während dieser Zeit als Ersatz der Wasserbäder besonders bei der quantitativen Analyse trefflich bewährt.

495. J. Kachler: Zur Kenntniss der Oxydationsprodukte des Camphers.

(Eingegangen am 14. December.)

In meiner ersten Abhandlung über die Verbindungen aus der Camphergruppe ¹⁾ wies ich nach, dass in der Mutterlauge der bei der

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 281. Diese Berichte, IV, 381.

Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehenden Camphersäure eine neue Säure die Camphoronsäure enthalten sei, und dass man die Camphresinsäure Schwane rt's in Camphersäure und Camphoronsäure zerlegen könne. Um diese Letztere abzuscheiden, hat man nur nöthig, die durch Abdampfen möglichst von Salpetersäure befreite terpenartige Masse zu lösen, mit Ammoniak zu übersättigen, mit Chlorbaryum zu versetzen und die nöthigenfalls filtrirte Lösung zum Kochen zu erhitzen. Dabei fällt das Barytsalz der Camphoronsäure in Gestalt eines schweren, sandigen Niederschlages zu Boden; derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, und die vom schwefelsauren Baryt befreite Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten die Camphoronsäure in Gestalt eines dicken Syrupes, der für sich langsam, bei Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zur concentrirten wässrigen Lösung desselben aber leicht krystallisirt.

Wird nun das Filtrat von dem Barytsalz ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert, vom niederfallenden schwefelsauren Baryt getrennt und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben ebenfalls ein dicker, saurer Syrup zurück, der manchmal schon in kurzer Zeit Krystalle liefert, die leicht als Camphersäure zu erkennen sind. Versucht man diesen Rückstand in Wasser zu lösen, so bleibt ein ziemlicher Theil als schwere, ölige Schicht am Boden, die sich nur durch wiederholtes Kochen mit vielem Wasser ganz in Lösung bringen lässt. Beim Abkühlen dieser Letzteren scheidet sich die grösste Menge der darin enthaltenen Camphersäure ab, und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen nur noch geringe Mengen von Camphersäure, dafür aber lässt sich mittelst Ammoniak und Chlorbaryum noch etwas Camphoronsäure abscheiden, deren Vorhandensein durch die übrigens geringe Löslichkeit des camphoronsauren Barytes in Ammonsalzen bedingt ist.

Bei weiterer Untersuchung der durch Ausschütteln mit Aether von Camphersäure und der kleinen Menge in Lösung gegangener Camphoronsäure befreiten Flüssigkeit zeigte sich, dass dieselbe noch ziemliche Mengen von organischer Substanz enthält.

Nach vielen Versuchen dieselbe abzuscheiden schlug ich folgenden Weg ein. Die saure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade von dem darin noch enthaltenen Aether befreit, mit Ammoniak alkalisch gemacht und eingedampft. Während das überschüssige Ammoniak verdunstet, scheiden sich bald bedeutende Mengen von Salmiak und schwefelsaurem Ammon ab, die entfernt werden. Die so erhaltene braune Lösung giebt nun, mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt, nach einigem Rühren und Stehenlassen einen dicken bläulichgrünen, gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit dichter wurde und sich leicht mit heissem Wasser

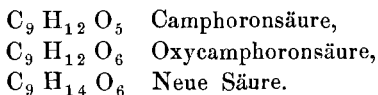
waschen liess. Mit Schwefelwasserstoff unter warmen Wasser zerlegt, war es trotz wiederholtem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht möglich, die Flüssigkeit kupferfrei zu erhalten; es gelang erst, nachdem die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung sammt dem darin befindlichen Niederschlage auf dem Wasserbade beinahe vollständig zur Trockene eingedampft war und wieder mit Wasser aufgenommen wurde.

Dabei blieb das Schwefelkupfer als eine schwarzblaue Masse zurück. Das fast farblose Filtrat lieferte nach dem Abdampfen farblose, zu Gruppen vereinigte Krystallnadeln, die endlich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Sie wurden abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Es erschienen bald schön ausgebildete, farblose, bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange, prismatische Krystalle ¹⁾, die bei 164.5° C. schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Die wässerige Lösung dieser neuen Säure reagirt stark sauer, zersetzt leicht kohlen saure Salze und giebt mit Ammoniak und Chlorbaryum selbst beim Kochen keine Fällung; ebenso verhält sich Chlorcalcium.

Mit essigsauerm Kupfer entsteht für sich kein Niederschlag, wohl aber beim Kochen oder vorhergegangenem Neutralisiren mit Ammoniak. Das entstehende Kupfersalz ist blaugrün von Farbe, in Wasser unlöslich, in Essigsäure aber löslich. Essigsäures Blei giebt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; salpetersaures Silber erzeugt nur in concentrirten Lösungen eine weisse, krystallinische Fällung, die aber in heissem Wasser löslich ist.

Nach vorläufiger Analyse der Säure, sowie einiger ihrer Salze hat dieselbe die Formel $C_9 H_{14} O_6$, stünde also in einer einfachen Beziehung zu der von mir beschriebenen Camphoronsäure und Oxycamphoronsäure. Man hätte:



Mit der weiteren Untersuchung dieser Letzteren, sowie einer weiteren in der Mutterlauge der neuen Säure enthaltenen Substanz bin ich noch beschäftigt.

Prag, Laboratorium des Prof. Lieben.

¹⁾ Hr. Oberberggrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, dieselben einer näheren krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, und wird am geeigneten Orte das Nähere mittheilen.