

durch salpetrige Säure die Oxysäure regenerirt, eine Arbeit, mit welcher wir beschäftigt sind.

Es mag endlich noch bemerkt werden, dass auch die Zimmtsäure, entgegen den früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> Salzsäure zu addiren vermag. Es soll hier untersucht werden, ob die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Chlor- und Bromhydrozimmtsäuren dieselben oder verschiedene Phenylmilchsäuren und Amidosäuren liefern.

Hannover, den 18. Februar 1881.

### 66. M. Ballo: Ueber die Oxydationsprodukte des Camphers.

[Vorgetragen in d. ung. Akad. d. Wissenschaften am 14. Februar.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

In diesen Berichten (Bd. XII, 1597) habe ich angegeben, dass bei der Oxydation des Camphers mittelst des Chromsäuregemisches, neben Kohlensäure und Essigsäure, auch Adipinsäure und syrupförmige, nicht weiter untersuchte Säuren entstehen. Hr. J. Kachler äusserte sich nun dahin (diese Berichte XIII, 487), dass die von mir erhaltene Adipinsäure nichts Anderes als seine Hydrooxycamphoronsäure sei.

Hr. Kachler selbst hat auf die gleiche Zusammensetzung beider Säuren hingewiesen. Die Unterschiede zwischen der Adipinsäure, wie sie im Neuen Handwörterbuch I, 66, und der Hydrooxycamphoronsäure, wie sie in Hrn. Kachler's Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 191, 143) beschrieben ist, beziehen sich auf den Schmelzpunkt der Säuren und der sauren Ammoniumsalze desselben, sowie auf ihre Basicität.

Bezüglich des Schmelzpunktes meiner Säure muss ich meine früheren Angaben unbedingt aufrechterhalten. Hr. Kachler giebt an, „er habe sich überzeugt“, dass der niedrige Schmelzpunkt meiner Säure von anhängender Mutterlauge herrühre. Ich habe meine von den ersten Versuchen stammende Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und den Schmelzpunkt stets zu 148<sup>o</sup> gefunden. Die Säure von anderen Darstellungen zeigte stets diesen Schmelzpunkt. Es wurde zur Temperaturmessung ein genaues Kapeller'sches Instrument benutzt. Allerdings beobachtete ich, dass grössere Krystalle zunächst einen nur 2—3<sup>o</sup> höheren Schmelzpunkt zeigten, allein so wie die Substanz nach dem Erstarren nochmals geschmolzen wurde, so sank der Schmelzpunkt wiederum auf 148<sup>o</sup> herab. Den höheren Schmelzpunkt verursachte offenbar die zwischen dem Krystall und dem Quecksilber befindliche Luftschicht.

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, diese Berichte XII, 1608.

Hr. Kachler nimmt seine Hydrooxycamphoronsäure als dreibasisch an. Ich muss erklären, dass ich hiefür seiner Abhandlung keine genügend zwingenden Gründe entnehmen kann. Er hat nur das saure Ammoniumsalz (durch Sättigung von  $\frac{1}{3}$  der Säure mit Ammoniak und Hinzufügung der anderen  $\frac{2}{3}$ ) und das saure Calciumsalz („auf dieselbe Weise wie das saure Ammoniumsalz“) dargestellt. Das erstere besitzt nach ihm die Formel:  $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ , das letztere aber nicht, wie mit Recht zu erwarten stand,  $(C_9H_{13}O_6)_2Ca$ , sondern  $C_9H_{13}CaO_6$ .

Dieses letztere Salz, wenn wirklich so zusammengesetzt, wäre der einzige Grund für die von Hrn. Kachler angenommene Basicität seiner Säure. Allein eben die unerwartete Zusammensetzung desselben führte mich zur Vermuthung, dass dies Salz analog dem von Arppe dargestellten Kaliumsalz der Adipinsäure ( $C_6H_8K_2O_4 + C_6H_9KO_4$ ) zusammengesetzt wäre:

	$(C_9H_{13}O_6Ca + 2H_2O)$ verlangt	Hr. Kachler fand	$[C_9H_8CaO_4 + (C_6H_9O_4)_2Ca] + 4H_2O$ verlangt
Ca	13.69	13.59	13.98
H <sub>2</sub> O	12.33	12.55	12.81
			13.65 pCt.
			12.28 -

Ich muss hiernach vermuthen, dass das saure Ammoniumsalz der Hydrooxycamphoronsäure ein Gemenge des sauren Ammoniumsalzes der Adipinsäure mit freier Adipinsäure sei:

	$C_9H_{13}(NH_4)O_6$ verlangt	Hr. Kachler fand	$2C_6H_9(NH_4)O_4 + C_6H_{10}O_4$ verlangt
C	45.96	45.81	45.76 pCt.
H	7.23	7.12	7.62 -
N	5.96	6.12	5.93 -

Das saure Ammoniumsalz der Hydrooxycamphoronsäure schmilzt nach Hrn. Kachler bei  $178^\circ$ . Das saure Ammoniumsalz der Adipinsäure zersetzt sich nach den Angaben des Handwörterbuches bei  $130-150^\circ$  in Wasser, Ammoniak und einen bei  $165^\circ$  schmelzenden Körper. Das saure Ammoniumsalz meiner Säure (erhalten durch Sättigung der einen Hälfte mit Ammoniak und Hinzufügung der anderen Hälfte) schmolz zwischen  $165-166^\circ$ .

In Anbetracht dessen, dass Hr. Kachler das saure Baryumsalz seiner Säure nur in Form einer gummiartigen Substanz erhalten konnte und dass die übrigen Salze seiner Säure auf dieselbe Art erhalten werden können, wie jene der Adipinsäure, und auch genau dieselben analytischen Resultate geben, wie diese, kann ich Hrn. Kachler's Einwendungen in so lange nicht gelten lassen, bis nicht eine schärfere Charakteristik angegeben und eine vergleichende Untersuchung seiner Säure mit der Adipinsäure durchgeführt wurde.

Und selbst dann bleibt die Richtigkeit meiner Angabe nicht ausgeschlossen; denn ich habe mich bei den oft ausgeführten Oxydationen

des Camphers mittelst Chromsäure überzeugt, dass die von Hrn. Kachler und mir angegebenen Produkte nicht die einzigen sind, sondern, je nach Umständen, auch noch andere gebildet werden können. Bedenkt man, dass der Campher mit dem Oxydationsgemisch nur an der Oberfläche in Berührung kommt, während die Oxydationsprodukte sich in demselben auflösen und deshalb unter dem Einfluss der ganzen, noch unzersetzten Chromsäure stehen, so wird man es begreiflich finden, dass ein stets gleicher Verlauf des Processes kaum, oder nur sehr schwer hervorgerufen werden kann.

So erhielt ich bei einer Oxydation aus dem Syrn nach längerer Zeit als einziges, festes Produkt einige, zur näheren Untersuchung unzureichende Krystalle von stark sauren Eigenschaften, welche, aus Wasser umkrystallisirt, beim Erhitzen nicht schmolzen, sondern sich zwischen 150—175° C. nach und nach verflüchtigten. Die wässrige, mit Ammoniak gesättigte Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Sie ist deshalb weder Oxalsäure, noch Camphoronsäure, noch Adipinsäure. Ein zweites Mal erhielt ich diese Säure nicht, so sehr ich mich darum mühte.

#### 67. M. Ballo: Eine neue Eigenschaft des Camphers.

(Vorgetragen in der ung. Akademie der Wissenschaft am 14. Februar.)

(Eingegangen am 16. Februar.)

Es ist bekannt, dass Campher mit Salz-, Salpeter- und schwefeliger Säure flüssige Verbindungen eingeht. Die Angabe, dass es auch mit Weingeist eine flüssige Verbindung eingeht, finde ich nirgends verzeichnet. Wenn man überschüssigen Campher mit Weingeist von gewisser Concentration erhitzt, so schmilzt der ungelöst gebliebene Theil desselben und sammelt sich je nach dem spec. Gewicht des Weingeistes, entweder an der Oberfläche der Campherlösung, oder am Boden des Gefässes an.

Die zur Bestimmung der Concentrationsgränzen jenes Weingeistes, in welchem der Campher schmilzt, gemachten Versuche, stelle ich in nachfolgender Tabelle kurz zusammen.

Ver- such No.	Spec. Ge- wicht des Weingeistes	Siedepunkt der Campherlösung	Schmelzpunkt des Camphers	Specifisches Gewicht des geschmolzenen Camphers	
1)	0.8844	83.7° C.	über 83.7° C.		grösser als das der Lösung
2)	0.8927	85 -	- 85 -	- - -	- - -
3)	0.9055	82 -	- 71 -	bein. gleich dem	- -
4)	0.9277	85 -	- 69 -	kleiner als das	- -
5)	0.9598	86-87 -	- 66-67 -	- - -	- - -
6)	0.9763	89 -	- 89 -	- - -	- - -