

unterlag, seinen Molecularbau verändert, wie sich eben dadurch zeigt, dass gegenüber seinem Verhalten in frischem Zustande sein Absorptionsvermögen für Wasser verringert worden ist. Dies erinnert an die von Spring und Lucion (a. a. O.) beobachtete Erscheinung, dass Kupferhydrat bei längerem Verweilen unter Wasser an Beständigkeit zunimmt, während es gleichzeitig Wasser abgibt; auch das über Schwefelsäure getrocknete Hydrogel hält sein Molekül Wasser noch nahe an 100° fest und besitzt eine verhältnissmässig grosse Widerstandskraft gegenüber den entwässernden Einflüssen von Alkali- und Salzlösungen. Noch beständiger ist das von Bequerel u. A. schon hergestellte krystallinische Hydrat des Kupferoxyds  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches bei 100°, sowie von Alkalien und Salzlösungen nicht entwässert wird. Je nach der Herstellungsweise kann aber dieses Hydrat auch amorph und etwas weniger beständig sein. Während wir in ihm eine wirkliche chemische Verbindung vor uns haben, dürfte das bei der Entwässerung des Hydrogels entstandene Hydrat, welches weniger beständig ist, als das krystallisirte Hydrat, als feste Lösung aufzufassen sein; es zeigt sich hier und in anderen Fällen ein allmählicher, seinem Wesen nach freilich ganz unbekannter Uebergang eines Hydrogels in ein wirkliches chemisches Hydrat.

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber Campholen, von Guerbet (*Compt. rend.* 118, 286—288). Campholen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , (Delalande, Kachler, Zürrer) wird durch Destillation von Campholsäurechlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}$  mit Phosphorsäureanhydrid in einer Ausbeute von 73 pCt. der Theorie erhalten, ist farblos, riecht terpentinähnlich, hat  $d_{20} = 0.8115$ , siedet bei 134°, ist optisch inactiv, liefert ein instabiles, krystallisirtes Jodhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_{16} \cdot \text{HJ}$ , wird bei 280° durch Jodwasserstofflösung (bei 0° gesättigt) zu Hexahydropseudocumol,  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ , (Siedepunkt 132—134°,  $d_{20} = 0.783$ ) reducirt, welches durch Aluminiumbromid und Brom in Tribrompseudocumol vom Schmelzpunkt 233° verwandelt wird. Demnach ist Campholen = Tetrahydropseudocumol. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird das Campholen in Hexahydropseudocumol und Dicumphen,  $(\text{C}_9\text{H}_{16})_2$  vom Siedepunkt 165—168° (30 mm Druck) übergeführt; das von Étard (*diese Berichte* 26, Ref. 492) aus Chlorcampher erhaltene Product kann also nicht Campholen sein, da er es zur Reinigung mit Schwefelsäure behandelt hatte.

Gabriel.

Ueber synthetische Borneole, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 118, 248—250). Bertram und Walbaum haben (siehe das folgende Ref.) das aus Camphen erhältliche Isoborneol als ein Isomeres des gewöhnlichen Borneols erkannt. Zu einem ähnlichen Resultat sind Verff. bezüglich des Borneols aus Terebenten gelangt. Sie bereiten das Camphenborneol schneller (als Bertram und Walbaum), indem sie auf ein Gemisch gleicher Theile Camphen und Eisessig  $\frac{1}{3}$  Gewichtstheil Schwefelsäure (mit Essigsäure verdünnt) einwirken lassen; dabei entsteht fast nur der Essigeste neben einigen Proc. einer neueren Verbindung von Camphen mit Borneol,  $C_{20}H_{34}O$  (Sdp.  $187^{\circ}$  bei 20 mm Druck). Die Camphenborneole sind in Petroläther leichter löslich als die Terebenten- und natürlichen Borneole, bilden kleinere Krystalle, sublimiren freiwillig (Unterschied von den Terebentenborneolen), sind unbeständiger als ihre Isomeren, zerfallen schon oberhalb  $250^{\circ}$ , liefern dagegen bei der Oxydation dieselben Campher, welche auch aus anderen Borneolen entstehen.

Gabriel

Ueber Isoborneol, von J. Bertram und H. Walbaum (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 1—15). Werden 100 g Camphen mit 250 g Eisessig und 10 g 50 procentiger Schwefelsäure auf  $50$ — $60^{\circ}$  erhitzt so lange, bis Lösung eingetreten ist, so entsteht der Essigsäureester eines Alkohols,  $C_{10}H_{18}O$ . Dieser wird durch Wasser gefällt und durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift; nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt man mit Wasser und krystallisirt aus Petroläther um. Der so gereinigte Alkohol ist dem Borneol sehr ähnlich und wird Isoborneol genannt; er schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei  $212^{\circ}$ ; sein Siedepunkt konnte wegen der grossen Sublimationsfähigkeit des Körpers nicht bestimmt werden. Er bildet federartige Blättchen, welche dem hexagonalen System angehören und unterscheidet sich vom Borneol durch seine grössere Löslichkeit in Benzol und Petroläther und ferner durch seine krystallographischen Eigenschaften. Das aus Isoborneol entstehende Isobornylphenylurethan schmilzt gleich dem Bornylphenylurethan bei  $138$ — $139^{\circ}$ ; durch alkoholisches Kali bei  $160^{\circ}$  werden aber die entsprechenden Alkohole zurückgebildet. Ferner verbindet sich Isoborneol mit Borneol zu einem bei  $71$ — $72^{\circ}$ , Borneol hingegen zu einem bei  $98$ — $99^{\circ}$  schmelzenden Körper; die entsprechende Chloralverbindung des Isoborneols erstarrt nicht, die des Borneols schmilzt nach Haller bei  $54$ — $56^{\circ}$ . Isobornylformiat siedet unter 14 mm Druck bei  $100^{\circ}$ , spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 1.017$ ; Isobornylacetat siedet unter 13 mm Druck bei  $107^{\circ}$ ; spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 0.9905$ . Durch Alkylschwefelsäuren lässt sich im Gegensatz zum Borneol das Isoborneol leicht in Aether verwandeln. Isobornylmethyläther siedet unter 15 mm Druck bei  $192$ — $193^{\circ}$ , spec. Gew. ( $15^{\circ}$ ) = 0.9265; Isobornyläthyläther siedet bei  $203$ — $204^{\circ}$ , spec. Gew. ( $15^{\circ}$ ) = 0.907. Wasser entziehende

Mittel, Chlorzink oder verdünnte Schwefelsäure, verwandeln Isoborneol in Camphen zurück, während sie Borneol unverändert lassen. Durch Oxydation entsteht aber aus beiden derselbe Campher, sodass auf diese Weise Isoborneol in Borneol übergeführt werden kann. Bei der Reduction des Camphers zu Borneol entsteht jedoch kein reines Borneol; das dabei sich bildende Product schmilzt stets einige Grade höher als reines Borneol, und dies liess sich darauf zurückführen, dass bei obigem Reducationsvorgang nicht unerhebliche Mengen von Isoborneol entstehen, deren Trennung vom Borneol freilich nicht ohne Schwierigkeiten gelang. Im rohen Borneol wurde schon von Montgolfier und später von Haller (*diese Berichte* 22, Ref. 635) das dem Borneol ähnliche Isocamphol aufgefunden, und es zeigte sich, dass es unzweifelhaft dieselbe Verbindung ist, wie das oben beschriebene Isoborneol.

Foerster.

**Ueber das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen,** von J. Bertram und H. Walbaum (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 15 bis 19). In der Ueberführung in Isoborneol (vergl. das vorangehende Referat) ist ein sehr geeignetes Mittel zur Erkennung von Camphen gegeben. Dasselbe ist bisher nur aus der bei 162° siedenden Fraction des flüchtigen Oeles von *Pinus sibirica* abgeschieden worden. Verff. haben nun Camphen in dem bei 157—164° siedenden Theile des Citronellöles, ferner in dem bei 155—167° siedenden Antheile des Ingweröles und den bei 159—164° siedenden Bestandtheilen des Kessoöles aufgefunden, während im Campheröl der genannte Kohlenwasserstoff nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Der eingeschlagene Weg zur Auffindung des Camphens mit Hülfe von Isoborneol bietet bei solchen ätherischen Oelen übrigens stets Schwierigkeiten, welche gleichzeitig Pinen in reichlicher Menge enthalten.

Foerster.

**Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren,** von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 20—25). In Verfolg der früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand (*diese Berichte* 20, Ref. 258; 24, Ref. 636 und 25, Ref. 158) werden zunächst einige Versuche über die Addition von Natriummalonsäureester an Dicarbonsäureäther der Acetylenreihe beschrieben; die betreffenden Aether liess man in ätherischer Lösung längere Zeit auf einander wirken, setzte dann Wasser und Schwefelsäure hinzu, schüttelte durch, reinigte mit Soda und verseifte nach dem Abdestilliren des Aethers die entstandenen Ester mit Barytwasser, wobei die anfänglich vorhandene Tetracarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung in eine Tricarbonsäure überging. So entstand aus Natriummalonsäureäther und Acetylendi-carbonsäureäther Tricarballylsäure, aus Phenylpropiolsäureäther und Natriummalonsäureäther wurde eine in kaltem Wasser schwer lös-

liche, in zugespitzten Platten krystallisirende Säure,  $C_{11}H_{10}O_4$ , vom Schmp.  $154-155^\circ$  erhalten, welche nach Analogie zu schliessen, als

Phenylglutaconsäure,  $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot COOH$   
 $CH_2 \cdot COOH$ , aufzufassen ist. Auch

Acetylendicarbonsäureäther und Natriumäthylntricarbonsäureäther gaben ein Additionsproduct. Werden ferner Natriumacetessigester und Benzalacetone in ätherischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich bald eine weisse Masse ab, aus welcher nach Zersetzung durch Säure und Krystallisation der dabei erhaltenen Verbindung aus Eisessig oder Aceton weisse Nadeln oder Prismen vom Schmp.  $155-157^\circ$  und der Zusammensetzung  $C_{16}H_{20}O_4$  erhalten werden. Durch Kali erhält man daraus ein im Vacuum bei  $197-198.5^\circ$  siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O$ .

Foerster.

**Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen stickstoffhaltigen Verbindungen**, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 26-43). Verf. hat bei ausgedehnteren Untersuchungen über die Leichtigkeit der Bildung von Ringen und deren Beständigkeit das Guanidin wegen seiner grossen Fähigkeit zur Ringbildung mit einer Anzahl anderer Verbindungen, zumal mit Estern, condensirt und theilt diesen Theil seiner Arbeit mit. Lässt man Natriumäthylat und Guanidinhodan in alkoholischer Lösung auf Kohlensäureäthylester einwirken, so erhält man den von Nencki schon vor längerer Zeit beschriebenen Guanidodicarbonsäureäther,  $CN_3H_3(COOC_2H_5)_2$ , und das Guanolin,  $CN_3H_4 \cdot COOC_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$ ; es erfolgt also in diesem Falle keine Ringschliessung. Aus Oxalsäureäthylester und Malonsäureäthylester und Guanidin entstehen, sei es dass man freies Guanidin als solches, sei es, dass man Guanidinhodan und Natriumäthylat anwendet, Oxalyl- und Malonylguanidin, welche kürzlich von W. Traube (*diese Berichte* 26, 2551) näher beschrieben wurden. Beide Körper bilden sich auch, wenn festes Guanidincarbonat mit den Äthylestern von Oxalsäure bzw. Malonsäure erhitzt wird; dabei tritt aber im ersteren Falle in überwiegender Menge das Guanidinsalz der Äthylloxalsäure,  $COOC_2H_5 \cdot COOH \cdot NHC(NH_2)_2$  auf, welches für sich erhitzt in Oxalylguanidin übergeht. Gleich dem Guanidin condensirt sich auch Schwefelharnstoff in der Wärme mit Oxalsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat bzw. mit Natriummalonsäureester zu den Natriumsalzen der Thioparabansäure bzw. Thiobarbitursäure,  $(+ 2H_2O)$ , aus welchen die entsprechenden Säuren leicht abzuschleiden sind; diese krystallisiren aus Wasser in gekreuzten prismatischen Platten bzw. sechsseitigen Blättern. Bernsteinsäureäthylester giebt mit Guanidinhodan und Natriumäthylat einen in prismatischen Nadeln vom Schmp.  $190-191^\circ$  krystallisirenden Körper,  $C_7O_3N_3H_{13}$ , in welchem keine Ringschliessung anzunehmen ist. Freies Guanidin aus dem Chlorhydrat und Bernstein-

säureäther vereinigen sich zu dem Guanidinsalz des sauren Guanids der Bernsteinsäure,  $C_5H_9N_3O_3$ , welches daraus in Nadeln vom Schmp. 184—185° erhalten wurde. Durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Bernsteinsäureäther auf Guanidincarbonat entsteht das Guanid des Bernsteinsäuremonoäthyläthers, welches grosse, in Wasser lösliche Prismen vom Schmp. 136—138° bildet. Die bei den vorbeschriebenen Versuchen wiederholt angewandte alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Guanidinrhodanat und Natriumäthylat kann häufig an Stelle von freiem Guanidin vortheilhaft zu Synthesen angewandt werden; so giebt sie mit Acetessigester leicht Methylamidouracil, aus Phenylisocyanat und Guanidin entsteht so die Verbindung  $HN:C(NHCONHC_6H_5)_2$ , (dünne Prismen vom Schmp. 174—175°), aus Phtalsäureanhydrid das saure Guanid der Phtalsäure (rhombische Prismen vom Schmp. 202 bis 203°) und aus Benzil der Körper  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C : N_2H_3$ , welcher oberhalb 300° schmilzt und Mineralsäuren gegenüber sich wie eine Base verhält.

Foerster.

**Ueber Allylmethyläthylcarbinol und das daraus sich bildende Heptylglycerin**, von N. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 49—51). Ein Gemisch von 300 g Methyläthylketon und 750 g Jodallyl liess man unter Eiskühlung auf gekörntes Zink fliessen und destillirte nach eintägigem Stehenlassen der Mischung und Zersetzung der entstandenen Zinkverbindung mit Wasser das dabei ausgeschiedene Oel ab. Aus diesem wurden 70 g Carbinol erhalten, aus welchem 20 g reines Allylmethyläthylcarbinol gewonnen wurden; dieses siedet bei 139°,  $d_{40}^{00} = 0.85865$ ,  $d_{30}^{20} = 0.84315$ ; sein Essigäther siedet bei 158—160°,  $d_{40}^{00} = 0.8943$ ,  $d_{20}^{20} = 0.8798$ . Durch Oxydation mit Permanganat geht das Carbinol in Heptylglycerin über, welches gleich seinem Essigsäureäther ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel ist; in Wasser ist die letztere Verbindung im Gegensatz zum Heptylglycerin schwer löslich.

Foerster.

**Ueber Allylmethylhexylcarbinol und das daraus sich bildende Hendekatylglycerin**, von A. Bojanus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 52—54). Aus Methylhexylketon, Jodallyl und Zink wurde in der üblichen Weise (vergl. auch das vorhergehende Referat) Allylmethylhexylcarbinol (Sdp. 215—216°) dargestellt und durch Kaliumpermanganat in Hendekatylglycerin übergeführt, welches gleich seinem Essigester die bei den Glycerinen bekannten Eigenschaften zeigt.

Foerster.

**Ueber Methyläthylpropyläthylenglycol**, von J. Panfiloff (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 54—58). Methylidipropylcarbinol wurde in das entsprechende Chlorid und dieses durch Abspaltung von Chlor-

wasserstoff in Methyläthylpropyläthylen (Sdp. 118—121<sup>0</sup>) übergeführt. Letzteres wurde mit Permanganat oxydirt; aus der noch die Manganoxyde enthaltenden Flüssigkeit wurden durch Wasserdampf die unveränderten Theile des Kohlenwasserstoffes entfernt und alsdann nach dem Abfiltriren der Manganoxyde die angesäuerte Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. So erhielt man ein Oel, aus welchem durch Fractioniren das bei 215—220<sup>0</sup> siedende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Methyläthylpropyläthylenglycol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , abgeschieden wurde. Nebenher entstanden bei der Oxydation des Methyläthylpropyläthylens Essigsäure und Propionsäure, welche auch von Sokoloff (*diese Berichte* 22, Ref. 486) mit Hülfe von Chromsäure daraus erhalten waren.

Foerster.

**Ueber Isoerucasäure**, von P. Alexandroff und N. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 58—63). Ebenso wie aus Oelsäure Isoölsäure zu erhalten ist (*diese Berichte* 19, Ref. 541 und 21, Ref. 398), kann auch Erucasäure in eine Isoerucasäure übergeführt werden. Zu dem Zweck wird jene in Jodbehensäure verwandelt, welche alsdann, wenn sie zu einer auf dem Wasserbade erwärmten, alkoholischen Lösung des gleichen Gewichtes Aetzkali hinzugetropft wird, unter Verlust von Jodwasserstoff Isoerucasäure liefert. Diese wird aus der dabei erhaltenen Kaliseife durch Schwefelsäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet glänzende Täfelchen vom Schmp. 54<sup>0</sup>, welche sich schwierig in Alkohol und Aether lösen; ihr Natriumsalz scheidet sich aus Alkohol beim Eindampfen krystallinisch ab; Kalk-, Baryt- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Beim Bromiren entsteht eine Dibromisoerucasäure vom Schmp. 44 bis 46<sup>0</sup>, während Dibrombrassidinsäure bei 54—55<sup>0</sup> schmilzt. Mittels Jodwasserstoff geht Isoerucasäure wieder in die ursprüngliche Jodbehensäure über und kann durch Vermittelung dieser Säure mit Hülfe von Zink und Salzsäure in Behensäure verwandelt werden. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt Isoerucasäure, wenn eine ihr gleiche Menge Kali zugegen ist, Dioxyisoerucasäure (Schmp. 86—88<sup>0</sup>), von welcher das Natron- und das Silbersalz dargestellt wurden. Bei der vom Verf. aufgestellten Ableitung der Constitution der Isoerucasäure aus derjenigen der Erucasäure ist auf die neueren Arbeiten von Baruch (*diese Berichte* 26, 1869) und von Fileti und Ponzio (*diese Berichte* 26, Ref. 811 u. 941) nicht Rücksicht genommen.

Foerster.