

Schwefel reagirt auch leicht mit dem Hydrat; eben desshalb wird Kautschuk leicht von den Dämpfen und der Flüssigkeit angegriffen. Es entsteht eine braunrothe Flüssigkeit, welche Schwefelammonium und Schwefel aufgelöst enthält. Weisser Phosphor giebt nach und nach zu einer gelben, rothvioletten und schwarzen Färbung Veranlassung; ein schwacher Phosphorwasserstoffgeruch ist merkbar. Bei Verdünnung mit Wasser fällt ein schwarzes Präcipitat aus, wahrscheinlich ein fester Phosphorwasserstoff. Auch Natrium wirkt auf das Hydrat ziemlich heftig ein.

Es stimmen diese Reactionen wohl überein mit denjenigen des freien Hydrazins; sie sind theilweise schon studirt worden.

Amsterdam, November 1895. Marinelaboratorium.

#### 599. Edv. Hjelt: Ueber den sogen. Ledumcampher.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> habe ich gemeinschaftlich mit U. Collan eine Mittheilung über das Stearopten des Porschöles (aus *Ledum palustre*) gemacht. Rizza war zu gleicher Zeit mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt und wir haben deswegen damals unsere Arbeit eingestellt. Seine Untersuchung wurde aber durch den Tod abgebrochen<sup>2)</sup>.

Die zahlreichen von Rizza ausgeführten Analysen, mit denen meine späteren Analysen übereinstimmen, führen zu der Formel  $C_{15}H_{26}O$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O$ .

|           |                        |          |
|-----------|------------------------|----------|
| Procente: | C 81.44,               | H 11.71. |
| Gef. »    | (Mittelwerth) » 81.32, | » 11.57. |

Zwei von mir nach der Siedemethode in Aether ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen gaben:

Ber. für  $C_{15}H_{26}O$ .

$M = 222$ .

Gef. • = 221.5, 234.6.

Der Ledumcampher ist also isomer mit Patchoulicampher, Caryophyllenalkohol, Camphacol und anderen Sesquiterpenhydraten.

Aus Alkohol krystallisirt Ledumcampher in langen, weissen Nadeln, welche nur einen schwachen Geruch besitzen. Er schmilzt bei  $104-105^{\circ}$  und siedet bei  $282-283^{\circ}$ . Die Löslichkeit in Alkohol wurde bei  $17.5^{\circ}$  zu 10.4 pCt. bestimmt. Die Alkohollösung des Camphers ist schwach rechtsdrehend. Aus der Bestimmung in 10procentiger Lösung berechnet sich  $[\alpha]_D = 7.98$ . — Nach Versuchen von Prof. E. Sundvik ist der Campher ein starkes, auf das Centralnervensystem wirkendes Gift.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2500.

<sup>2)</sup> *Melanges ph. chim. Bull. Acad. scienc. Petersb. XII, Journ. russ. phys. Ges.* 1887, 319.

Rizza beobachtete, dass Ledumcampher beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  übergeht. Nach meinen Untersuchungen findet diese Bildung eines Sesquiterpens ausserordentlich leicht statt. Die Wasserabspaltung tritt schon durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (1:1) bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Auf der Oberfläche der Säure bildet sich sofort eine Oelschicht. Mit Wasserdampf überdestillirt, abgeschieden und getrocknet, siedet das Oel zum grössten Theile bei  $255^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}$ .

Procente: C 88.24, H 11.74.  
Gef. » » 88.24, » 11.74.

Das Leden nimmt bald eine grüne Farbe an und besitzt einen starken charakteristischen Geruch.

Der Ledumcampher ist somit als ein Sesquiterpenalkohol anzusehen und verbält sich in der That dem Patchoulialkohol ganz ähnlich<sup>1)</sup>. Wie bei diesem lässt sich, in Folge der leichten Wasserabspaltung, das Vorhandensein des Hydroxyls nicht glatt nachweisen.

Erwärmt man den Campher mit Benzoylchlorid, so findet Reaction statt, die Masse wird flüssig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, färbt sich erst blau, dann roth und dunkel. Eine Benzoylverbindung konnte nicht isolirt werden, wohl aber ein Oel, das ohne Zweifel mit Leden identisch war.

Versuche wurden auch mit Phenylcyanat gemacht. Bei höherer Temperatur fand Reaction statt, es bildete sich Diphenylharnstoff in reichlicher Menge, aber ein Urethan wurde nicht erhalten. Bei einem Versuche wurden einige Krystalle erhalten, die bei  $144-145^{\circ}$  schmolzen und vielleicht das Urethan waren, sie konnten aber, der geringen Menge wegen, nicht näher untersucht werden. In Benzollösung fand zwischen Campher und Cyanat keine Reaction statt.

Um eine Chlorverbindung zu erhalten, wurden eine Menge verschiedener Versuche gemacht. Von conc. Salzsäure wird der Campher sofort verflüssigt, das entstandene chlorhaltige Oel war aber keine einheitliche Verbindung. Das beste Resultat wurde erreicht durch Einwirkung von Phosphorchlorid in kleinen Portionen auf eine Lösung des Camphers in Ligroin<sup>2)</sup>. Die Ligroinlösung wurde mit Wasser geschüttelt, abgehoben, getrocknet und zum freiwilligen Verdunsten gestellt, wobei ein gelblich gefärbter Rückstand erhalten wurde. Da dieser nicht krystallisirte, musste er als solcher analysirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{25}Cl$ .

Procente: Cl 14.76.  
Gef. » » 13.83, 14.61, 13.36.

Die Zahlen kommen den berechneten so nahe, als unter solchen Umständen zu erwarten ist, und es findet also in der That ein Aus-

<sup>1)</sup> Tuttle, Dissert. Göttingen 1893, S. 31.

<sup>2)</sup> Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 230, 231.

tausch eines Hydroxyls gegen Chlor statt. Als das Chlorid mit Chinolin erhitzt wurde, entstand ein blaugrün gefärbtes Oel, das bei 255° siedete, also denselben Siedepunkt wie Leden besass.

Bei den Oxydationsversuchen wurden keine fassbaren Producte erhalten. Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure entstand neben Harz nur eine geringe Menge Oxalsäure. Kaliumpermanganat wirkt nicht ein, woraus hervorgeht, dass der Campher ein tertiärer Alkohol ist.

Durch zahlreiche quantitative Versuche wurde festgestellt, dass die ätherischen Stoffe der Porschpflanze vorzugsweise in den Blättern vorkommen. Es wurden aus diesen im Mittel 1.30 pCt. Rohöl und daraus 0.30 pCt. Campher erhalten. Blättertragende junge Triebe gaben im Mittel 0.75 pCt. Rohöl und 0.28 pCt. Campher. Ein bestimmter Einfluss der Vegetationsperiode oder Jahreszeit auf die Menge der ätherischen Stoffe wurde nicht constatirt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

#### 600. Richard Möhlau und F. Kriebel: Ueber 1.2-Dioxy-3-naphtoësäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Der Zweck dieser und der folgenden Arbeit war der, neue Argumente für die Richtigkeit der Auffassung der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° als der 2.3-Oxynaphtoësäure zu erbringen.

Wie schon vor 2 Jahren<sup>1)</sup> angedeutet wurde, war es uns gelungen, dieselbe Amido- $\beta$ -oxynaphtoësäure einerseits durch Reduction der durch Einwirkung von  $\alpha$ -Diazonaphthalinchlorid auf die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure gebildeten Naphthalinazo- $\beta$ -oxynaphtoësäure, andererseits durch Redaction der  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -oxynaphtoësäure zu erhalten. Diese Amidooxynaphtoësäure verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ammoniakaustritt in eine Dioxy-naphtoësäure, welche sich mit der durch Anlagerung von Kohlensäure an  $\beta$ -Naphthohydrochinon entstehenden  $\beta$ -Naphthohydrochinoncarbonsäure identisch erweist.

Aus dem Umstande, dass die in Rede stehende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, folgt für jene Dioxysäure die Constitution der 1.2-Dioxy-3-naphtoësäure, für die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure selbst diejenige der 2.3-Oxynaphtoësäure.

Wir berichten nachstehend über die experimentellen Ergebnisse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3065.