

silberchlorid muss ganz ausgeschlossen werden. Man halte die Lösung mit Salzsäure sauer, jedoch nur soviel, dass blaues Lakmus sichtbar sich röthet, und benutze als Aussaat Sporen von *Penicillium glaucum*, das man in demselben Raum auf reinen Fruchtsäften cultivirt. Eine Temperatur von 15—20° ist vortheilhaft, weil Parasiten bei grösserer Wärme sich leichter entwickeln. Von Sterilisiren durch die Wärme und Cultiviren in geschlossenem Raum liess ich ab, weil man die Substanz beständig untersuchen und bearbeiten muss, und weil ich mehrmals während der Cultur beobachtete, dass die Luft neue Sporen gebracht hatte, die besser wuchsen als der schon entwickelte Pilz.

Wird der Pilz grau und geht die Cultur zu Grunde, wie es bei Marckwald und bei mir nur zu oft geschehen, so lasse man von dem Unternehmen nicht ab, denn die Ursache ist meist eine Krankheit des Pilzes, welche von parasitischen Bacterien herkommt (de Seynes). Das *Penicillium* lebt dann nur noch von dem zugegebenen Liebigextract und ist nicht mehr fähig, eine Trennung zu bewirken. H. Tanret, dem Aehnliches begegnete, setzte Silberblättchen in die Flüssigkeit; ich fand in der That dadurch eine gewisse Verbesserung und bemerkte, dass sich das Silbersalz vorzugsweise auf den Bacterien ansetzt, ebenso wie Methylenblau. Ich liess jedoch wieder vom Silberzusatz ab, und sobald die grau gewordene Cultur nicht mehr wachsen wollte, filtrirte ich mit Thierkohle und dann mit zerriebenem Thon. Dadurch wird es möglich, nach Zusatz von etwas Liebigextract von Neuem zu cultiviren. Drei bis vier Versuche waren nothwendig, um schliesslich beim  $\beta$ -Chlorid grüne Culturen und Drehung zu bekommen. Auch mit Isobutylpropyläthylamyl- und mit Aethylpropylamylmethylammonium-Chloriden wurden dieselben Schwierigkeiten dadurch glücklich überwunden. Wenn man einmal weiss, wie die Substanz der verdorbenen Culturen wieder brauchbar gemacht werden kann, so wird man allerdings etwas langsam, aber nicht mit zu grosser Arbeit das Ziel erreichen.

### 163. Ossian Aschan: Ueber Camphan.

(Eingegangen am 5. April.)

Eine im letzten Hefte dieser Zeitschrift publicirte<sup>1)</sup> Arbeit von F. W. Semmler über Borneol und Isoborneol berührt in einigen Punkten ein von mir in der letzten Zeit bearbeitetes Gebiet, weshalb ich mir erlaube, folgende vorläufige Mittheilung zu machen.

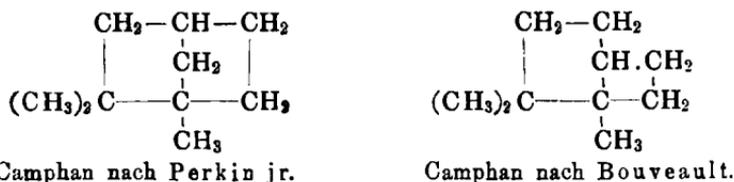
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 774.

In einer vor einigen Jahren publicirten grösseren Arbeit<sup>1)</sup>, betitelt: »Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe«, habe ich den Versuch gemacht, unter Anwendung von Erwägungen stereochemischer Art der viel umstrittenen Frage über die Constitution des Camphers näher zu treten. Diese Arbeit behandelte hauptsächlich die Raumverhältnisse der Camphersäure. Schon zu dieser Zeit war ich mit dem Gedanken beschäftigt, auf folgendem Wege eine gewisse Entscheidung betreffs der Formel des Camphers herbeizuführen.

Wenn man von dem activen Campher oder Ketocamphan,  $C_{10}H_{16}O$ , unter Ersetzung des Ketonsauerstoffs durch zwei Wasserstoffatome zu dem entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{18}$ , übergeht, so wird sich diese Verbindung entweder activ oder inactiv zeigen, je nachdem der molekulare Bau derselben unsymmetrisch oder symmetrisch ist; es ist hierbei selbstverständlich, dass bei dieser Umwandlung nur solche Reactionen in Betracht kommen, bei denen sterische Umlagerungen ausgeschlossen sind. Wenn dieser Gedanke experimentell ausführbar wäre, würde er uns ein Mittel in die Hand geben, zwischen einigen wichtigeren, neueren Campherformeln die Wahl zu treffen. Während z. B. die von Bredt<sup>2)</sup> vorgeschlagene, viel benutzte Formel zu einem symmetrischen Camphan (Hydrocamphan) führt, welches folglich inactiv sein muss:



würden einige andere, wie die chemisch wenigstens ebenso gut begründete Formel von Perkin jr.<sup>3)</sup>, oder die von einigen französischen Forschern bevorzugte neuere Campherformel von Bouveault<sup>4)</sup> die Bildung eines activen Camphans voraussetzen:



Zur experimentellen Behandlung der Frage bin ich aus äusseren Gründen erst in der letzten Zeit gekommen. Dabei hat es sich herausgestellt, dass es nicht gelingt, vom Borneol ausgehend, über die

<sup>1)</sup> Acta Societatis Scient. Fenn., Tom. XXI, No. 5, S. 1–227 (1895).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3047.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1899, I, 111.

<sup>4)</sup> Ibid. 1897, II, 855.

daraus darstellbaren Bornylhalogenverbindungen zu dem entsprechenden Camphan zu gelangen, weil jene so äusserst leicht in Camphen und Halogenwasserstoff zerlegt werden. Erst nach dem Erscheinen der letzten wichtigen Arbeit von Wagner und Brickner<sup>1)</sup> über die Halogenwasserstoffverbindungen des Pinens, welche sich als die wahren Haloidäther des Borneols herausgestellt haben, sind meine Versuche ihrem Endziel einen guten Schritt näher geführt worden.

Bevor ich zur Erörterung derselben übergehe, möchte ich bemerken, was Semmler nicht erwähnt, dass ähnliche Versuche zur Darstellung von hydrirten Camphenen resp. Pinenen<sup>2)</sup> schon mehrmals gemacht worden sind. Nachdem Letts<sup>3)</sup> und Montgolfier<sup>4)</sup> solche Reductionsproducte des Pinenhydrochlorids unter den Händen gehabt haben, gelang es Kachler und Spitzer<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf eine kochende Benzollösung von Bornylchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Camphen, einen hydrirten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{10}H_{18}$  darzustellen, dessen Schmelzpunkt zu  $152^{\circ}$  angegeben wird; er siedete bei  $157-158^{\circ}$  und zeigte sich optisch inactiv. Ferner hat v. Rosenberg<sup>6)</sup> ähnliche Versuche mit *l*-Pinenhydrochlorid und *d*-Bornylchlorid ausgeführt und dabei durch Anwendung von Natrium und Alkohol eine inactive Verbindung  $C_{10}H_{18}$  erhalten, welche bei  $155^{\circ}$  schmilzt und bei  $159^{\circ}$  siedet, also offenbar mit dem Kohlenwasserstoff von Kachler und Spitzer identisch ist. Denselben hat nun auch Semmler (l. c.) nach derselben Methode unlängst erhalten; dieser Forscher giebt für den Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt ca.  $155^{\circ}$  und den Siedepunkt ca.  $160-162^{\circ}$  an.

Für meine Zwecke waren die obigen Methoden nicht anwendbar, weil bei ihrer Anwendung einerseits die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen war, und man sich andererseits wohl denken könnte, dass sich etwa zuerst, wie bei den Versuchen von Kachler und Spitzer, Camphen bilden würde, welches dann einer weiteren Hydrirung unterliegen könnte. Ich ging von dem Pinenhydrojodid von Wagner und Brickner aus, welches ich mir aus reinem, bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2302.

<sup>2)</sup> Aus der citirten Arbeit von Wagner und Brickner folgt ohne Weiteres, dass das Reductionsproduct des aus Pinen erhältlichen, wahren Bornylhaloidäthers das wahre Camphan darstellt. Es empfiehlt sich, letztere Bezeichnung für den so erhaltenen Kohlenwasserstoff zu benutzen, nicht die bisher üblichen Namen Hydrocamphen und Dihydrocamphen, da es meiner Ansicht nach nicht sicher feststeht, dass Camphan denselben Kern enthält wie Campher.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 793.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 87, 840.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 13, 615, 2236.

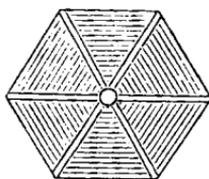
<sup>6)</sup> Richter-Anschütz, Organische Chemie, 7. Aufl. (1896), Bd. II, S. 319.

155.5—156.5° siedendem *d*-Pinen aus amerikanischem Terpentinöl genau nach der Angabe der genannten Forscher darstellte. Das unter vermindertem Druck dargestellte, ölige, in einer Kältemischung leicht erstarrende Product zeigte den richtigen Jodgehalt und den richtigen Verflüssigungspunkt von  $-3^{\circ}$ , aber merkwürdiger Weise den relativ viel höheren Siedepunkt von 162—164° bei 26 mm Druck, während Wagner und Brickner den Siedepunkt zu 118—119° bei 15 mm angeben.

Leider übte dieses Pinenhydrojodid nur eine schwache Wirkung auf das polarisirte Licht aus, sodass ich im Zweifel bin, ob die beobachtete Drehung von dem Körper selbst oder etwa von einer in kleinen Mengen vorhandenen Verunreinigung herrührt. Zu seiner Reduction haben sich alkoholische Salzsäure und verkupfertes Zink (das Zinkkupferpaar), welches sich sonst für ähnliche Zwecke vorzüglich eignet, sowie Zinkstaub und Essigsäure nicht anwendbar gezeigt. Dagegen kommt man leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zum Ziele, wenn man den in Eisessig gelösten Körper mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure behandelt.

Das gebildete Camphan bleibt bei der Wasserdampfdestillation des sich in fester Form abscheidenden Reactionsproductes in dem Kühler als feste, krystallinische Masse zurück, welche, von Wasser durch Abpressen befreit, durch Umkrystallisiren aus kochendem Methylalkohol sich leicht reinigen lässt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Körper mit den Dämpfen des siedenden Alkohols sehr leicht flüchtig ist. Beim raschen Verdunsten kleinerer Mengen der alkoholischen Lösung an der Luft bilden sich sehr charakteristische, regelmässig sechsseitige Blätter der nebenstehenden Form.

Als eine gesättigte, methylalkoholische Lösung einmal einige Tage in mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas stehen blieb, bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein einziger Krystall derselben Form, dessen Durchmesser 6 cm betrug. In der Lösung bildeten sich ausserdem compacte, stark lichtbrechende, prismatische Krystalle; wenn der Kohlenwasserstoff einige Zeit in einer geschlossenen Flasche verweilt, setzen sich grosse, glänzende Krystalle an die Wände.



Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung liegt bei 153—154°; steigert man die Wärme des Bades auf 160°, so entleert sich das Röhrchen momentan; der Siedepunkt liegt also ungefähr bei dieser Temperatur. Gegen Kaliumpermanganat und Brom zeigt sich der Kohlenwasserstoff beständig. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ .

Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.73, » 13.08.

Bei der Prüfung der 10-procentigen, absolut-alkoholischen Lösung im 1 dm-Rohr zeigte sich der Kohlenwasserstoff inactiv. Er ist allem Anschein nach mit dem Körper von Kachler und Spitzer, sowie mit dem von v. Rosenberg identisch.

Für die Hauptfrage ist dieser Versuch nicht entscheidend, weil ich die optische Activität des Ausgangsmaterials nicht sicher feststellen konnte. Da bei der Destillation des Pinenhydrojodids immerhin eine Inactivirung möglich ist, sollen die Versuche mit nicht destillirtem Jodid, sowie mit Pinenjodid aus linksdrehendem Pinen, bezw. mit den entsprechenden Bromiden wiederholt werden.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

#### 164. H. Ley: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. II<sup>1)</sup>.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. März.)

#### Quecksilbersalze von Ketonsäuren und Umwandlung derselben in Quecksilberketonsäuren.

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gemeinschaftlich mit H. Kissel gezeigt, dass sich die Mercurisalze einer Reihe von Säuren ihrer molekularen elektrischen Leitfähigkeit nach in dieselbe Reihenfolge einordnen lassen, wie die Säuren selbst<sup>2)</sup>, und dass man diese Eigenschaft sogar benutzen könne, um die Stärke einer in Form ihres Mercurisalzes gut definirten Säure wenigstens der Grössenordnung nach festzustellen. Wir constatirten genannte Thatsache an Mercurisalzen einiger Fettsäuren und ihren Substitutionsproducten und stellten in Aussicht, auch andere Säuren auf die Gültigkeit genannter Regel zu prüfen.

Ich habe nun die Versuche zunächst auf Mercurisalze von Ketonsäuren ausgedehnt und theile die hier gewonnenen, noch nicht abgeschlossenen Resultate schon jetzt mit, da eine einfache physikalisch-chemische Beobachtungsmethode, nämlich die Prüfung der Ionenreaction, wie weiter unten angegeben wird, zur Auffindung einer Thatsache von rein chemischem Interesse geführt hat.

Von den in Frage kommenden Säuren untersuchte ich vorläufig genauer die Lävulinsäure, da deren Mercurisalz mit grösster

<sup>1)</sup> Erste Abhandlung: H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357.

<sup>2)</sup> Dieselbe Thatsache stellte später Dittrich, Zeitschr. f. physikal. Chem. 32, 449, für Uranylsalze fest, ohne auf unseren analogen Befund bei den Mercurisalzen hinzuweisen.