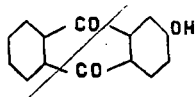


405. C. Liebermann und J. Dehnst: Nachtrag zur Kalispaltung der Oxyanthrachinone.

(Eingegangen am 5. August.)

Die in der Kalischmelze der Anthrachinonmonosulfosäure neben Benzoë- und Protocatechusäure entstehende, in unserer letzten Abhandlung nur flüchtig angedeutete Säure haben wir jetzt als Paraoxybenzoësäure erkannt. Sie entsteht offenbar, allerdings in verhältnissmässig kleiner Menge, aus dem Zerfall des Monooxyanthrachinons.

Man könnte hieraus die Constitution der letzteren Verbindung ableiten, da nur ein Oxyanthrachinon der folgenden Formel:

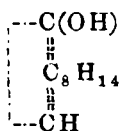


Paraoxybenzoësäure liefern kann. Indess scheint wegen der mangelhaften Ausbeute bei diesem Schluss Vorsicht geboten.

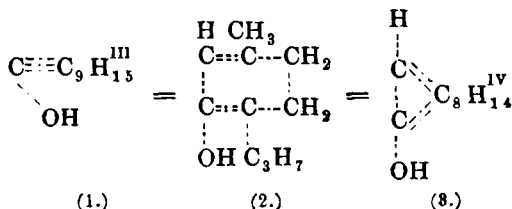
406. M. Ballo: Zur Constitution der Campherverbindungen.

(Eingegangen am 6. August.)

An einem anderen Orte (Ann. Chem. Pharm. 197, 321) habe ich die Gründe angegeben, welche mich veranlassten, den gewöhnlichen Campher, über dessen Constitution bisher soviel geschrieben wurde, dass ich auf eine Wiedergabe der einschlägigen Literatur verzichten muss, von der V. Meyer'schen Formel

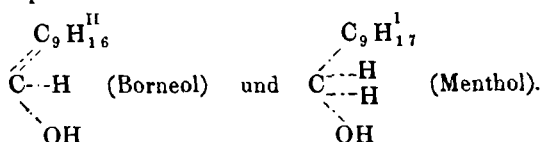


ausgehend, als einen tertiären Alkohol mit der Constitutionsformel:



zu betrachten.

Dieser Ansicht gemäss wäre das Borneol ein secundärer, und das Menthol ein primärer Alkohol:



Ueber die Alkoholnatur des Borneols besteht heutzutage kein Zweifel mehr. Dass derselbe ein secundärer Alkohol sein muss, folgt daraus, weil bei seiner Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ nicht entsteht. Nach Kekulé ist diese Campherart ebenfalls ein secundärer Alkohol; denn er betrachtet den gewöhnlichen Campher, in Folge seiner Umwandlung mit nascirendem Wasserstoff in Borneol, als eine ketonartige Verbindung.

Der schwer wiegendste unter allen Einwürfen gegen meine Ansicht ist, so weit ich den Gegenstand gegenwärtig überblicke, eben die Bildung des Borneols aus dem gewöhnlichen Campher nach Art der secundären Alkohole aus den Ketonen; denn obgleich die Bildung einer gesättigteren Verbindung aus einer weniger gesättigten nichts Befremdendes an sich hat, so darf doch nicht vergessen werden, dass bei der Oxydation des Borneols mit Salpetersäure wieder Campher und dann dessen Oxydationsprodukte gebildet werden sollen (Neues Handwörterbuch Bd. II, S. 154).

Ein zweiter Einwurf ist, dass das allgemeine Oxydationsprodukt des Camphers die Camphersäure ist, während doch die tertiären Alkohole Säuren von genügendem Kohlenstoffgehalt liefern. Es ist nun zwar bekannt, dass bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure neben Camphersäure auch Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt entstehen (Kachler's Camphoronsäure etc.), allein ihre Menge ist im Vergleich zur gebildeten Camphersäure sehr gering. Dies und die Thatsache, dass die Salpetersäure ungemein langsam auf den Campher einwirkt, lassen vermuthen, dass die Camphersäure nicht als Endprodukt der Oxydation des Camphers zu betrachten ist. Indem ich hierzu ein anderes Oxydationsmittel, die energischer wirkende Chromsäure, wählte, fand ich meine Vermuthung bestätigt, und es wird dadurch der zweite Einwurf gegen meine Theorie entkräftet.

Die Einwirkung der Chromsäure auf den Campher wurde bisher nur von Fittig und Tollens (Ann. Chem. Pharm. 129, 371) untersucht und gefunden, dass sie bei der Siedetemperatur des Wassers ohne Einwirkung ist. Nach meiner Erfahrung findet eine solche bei etwas höherer Temperatur statt, wenn man nämlich Campher mit dem Oxydationsgemisch über freiem Feuer, resp. im Sandbade erhitzt.

Um eine weiter gehende Oxydation zu verhüten, habe ich die Einwirkung des Oxydationsgemisches unterbrochen, als noch in der

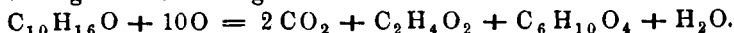
Retorte unangegriffener Campher vorhanden war. Während dem Erhitzen entwich viel Kohlensäure und das Destillat reagirte stark sauer, roch nach Essigsäure und gab auch die bekannte Eisenreaction. Mit kohlensaurem Baryt abgesättigt und die abfiltrirte Lösung bis zur Syrupdicke abgedampft, erhielt ich nach einiger Zeit wasserhelle Krystalle, welche sich bei der Analyse als essigsaurer Baryt erwiesen.

Der Retorteninhalt wurde filtrirt und dann unter Zusatz des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis die Dämpfe nicht mehr stark sauer rochen. Die grüne Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein zäher Syrup, aus welchem nach längerem Stehen sich ein krystallinischer Körper ausschied. Der Krystallbrei wurde zwischen Fließpapier ausgepresst, die Krystalle aus Alkohol gereinigt und aus dem Papier der Syrup mit Wasser ausgelaugt. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen dicken Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirt; er reagirt stark sauer und wurde bisher nicht weiter untersucht.

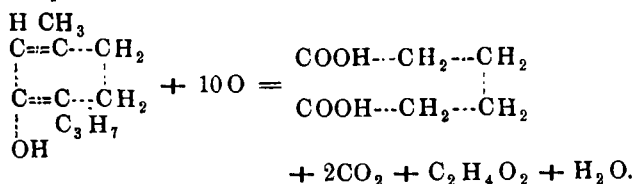
Der krystallinische, aus Alkohol gereinigte Körper erwies sich als Adipinsäure. Er schmilzt genau bei 148° , löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Hr. Vangel erhielt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

| | Theorie | Versuch | |
|---|---------|---------|-------|
| C | 49.31 | 49.50 | 49.64 |
| H | 6.84 | 6.79 | 6.72. |

Die Oxydation des Camphers mit Chromsäure erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



Diese Reaction spricht auch für die Richtigkeit meiner Campherformel. Bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäure werden zunächst die zwei exponirten Kohlenstoffatome (s. o. Formel 3) zu Carboxylen, und alsdann die Seitenketten, und zwar die eine (Methylgruppe) zu Kohlensäure, die andere (Propylgruppe) zu Kohlen- und Essigsäure und Wasser oxydirt; nach Hinwegnahme der Seitenketten verbleibt Adipinsäure:



Die Salpetersäure vermag die Oxydation nicht weiter als bis zur Carboxylierung der zwei exponirten Kohlenstoffatome zu führen.

Meine Campherformel vermag, wie ich glaube, genügende Aufklärung über die Bildung gewisser aromatischer Verbindungen aus

dem Campher einerseits, und dann eine solche gewisser in die Fettreihe gehörender Körper andererseits zu geben. Sie enthält einen sozusagen unfertigen Benzolkern, welcher eben deshalb unter Umständen leicht zerrissen, resp. fertig gebildet werden kann.

Hr. Kachler hat (Ann. Chem. Pharm. 164, 90) aus dem Camphren, $C_9H_{14}O$, mittelst Chromsäure dieselben Produkte erhalten, wie ich aus dem Campher. Dies lässt mich in dem Camphren ein Homologes des Camphers vermuthen, um so mehr, als die bisher bekannten Eigenschaften dieses Körpers seine alkoholische Natur nicht verkennen lassen. Gegenwärtig lasse ich mich jedoch auf diesen Gegenstand nicht weiter ein, da ich hoffe, mich in der nächsten Zeit damit weiter beschäftigen zu können.

407. Adolf Baeyer: Ueber das Verhalten von Indigweiss zu pyroschwefelsaurem Kali.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 6. August.)

Das Indican des Harnes ist nach Baumann's¹⁾ Untersuchungen nicht ein Glykosid wie das Pflanzenindican, sondern gehört in die Klasse der von diesem Forscher entdeckten Kalisalze von Phenolschwefelsäuren. Die in demselben enthaltene organische Substanz soll²⁾ ferner ein noch hypothetisches hydroxylirtes Indol sein, während man allgemein annimmt — und Baumann hat dem meines Wissens nicht widersprochen — dass in dem Pflanzenindican Indigweiss enthalten ist.

Da nun in dem Verhalten der beiden Indicane kein Grund zu finden ist, welcher zu der Annahme zwingt, dass diesen im Ganzen doch so ähnlichen Verbindungen zwei so verschiedene Substanzen wie das Indigweiss und das allerdings noch ganz hypothetische Indoxyl zu Grunde liegen, und da ferner in den Abhandlungen Baumann's und seiner Mitarbeiter³⁾ keine ausreichende Discussion dieses Gegenstandes enthalten ist, habe ich zu meiner eigenen Belehrung Versuche darüber angestellt. Dieselben haben ergeben, dass es in der That eine Indigweissverbindung giebt, welche im Allgemeinen die Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kalis von Baumann besitzt, und zugleich der Art der Entstehung nach ein phenolschwefelsaures Salz ist.

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie I, 60.

²⁾ E. Baumann. Die synthetischen Processe im Thierkörper. Berlin, Hirschwald, 1878, S. 16.

³⁾ E. Baumann und L. Brieger, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, III, 254; Baumann und Tiemann, diese Berichte XII, 1098; 1192.