

230. Gustaf Hellsing: Ueber das Chrysean.

(Eingegangen am 17. Mai.)

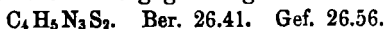
Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte wässrige Cyankaliumlösung erhielt Wallach¹⁾ einen Körper der Zusammensetzung: $C_4H_5N_3S_2$, den er Chrysean nannte.

Seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über die Constitution dieser Substanz beschäftigt, wurde ich zur Vermuthung geleitet, dass das Chrysean nicht direct durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyankalium, sondern erst mittelbar durch intermediäre Reactionsproducte gebildet werde.

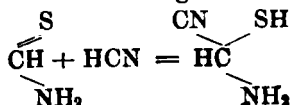
Wenn man annimmt, dass der Schwefelwasserstoff hier analog wirkt wie auf Cyan und einige Nitrile, sollte man zunächst Thioformamid erhalten. Doch ergaben die Versuche, die ich anstellte, um aus einer Cyankaliumlösung, in welche ich einige Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet hatte, Thioformamid zu isoliren, kein Resultat.

Um zu erforschen, ob dessen ungeachtet Chrysean aus Thioformamid gebildet werden kann, wurde folgender Versuch gemacht. Zu Thioformamid, nach Hofmann²⁾ dargestellt, wurde eine concentrirte Cyankaliumlösung gesetzt, wobei schon nach einigen Minuten das Ganze zu einem Krystallbrei unter Erwärmen und starker Entwicklung von Ammoniakgas erstarrt. Die Krystalle, die mit kaltem Wasser, worin sie beinahe unlöslich sind, gewaschen wurden, stellten sich sowohl durch ihre Eigenschaften als durch die Reactionen, welche von Wallach für das Chrysean angegeben sind, als mit dieser Substanz identisch heraus.

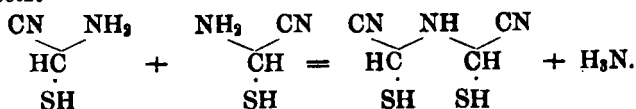
Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe:



Aus dieser Bildungsweise des Chryseans kann auch seine Constitution mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit hergeleitet werden. Man muss ja annehmen, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Cyankaliumlösung Thioformamid das erste Reactionsproduct ist. Dies addirt jetzt Cyanwasserstoff folgendermaassen:



Diese letztere Substanz aber scheint nicht für sich existiren zu können, sondern wird folgendermaassen in Chrysean und Ammoniak umgesetzt:

¹⁾ Diese Berichte 7, 902.²⁾ Diese Berichte 11, 340.

Dass diese letztere Constitution dem Chrysean wirklich zukommt, bekräftigen alle bisher gewonnenen Resultate meiner Untersuchungen über diese Substanz, über welche Untersuchungen ich bald ausführlich berichten zu können hoffe.

Upsala, Universitätslaboratorium.

231. W. Jagelki: Ueber Camphenilon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure haben Marsh und Gardner¹⁾ nach Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit als Hauptproduct die dreibasische Camphoylsäure, $C_{10}H_{14}O_6$, erhalten, welche durch spätere, von Bredt und Jagelki²⁾ angestellte Untersuchungen auf Grund der Bredt'schen Camphenformel³⁾ als Carboxylapocampfersäure angesprochen wurde. Unterwirft man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, ohne vorheriges Eindampfen, der Destillation mit Wasserdampf, so enthält das Destillat eine Reihe interessanter Reactionsproducte, und zwar bis zu einer Ausbeute von 35–40 pCt.

Folgende Körper wurden isolirt:

1. Eine ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_2$. Unlöslich in Wasser; krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen. Schmp. 147° ; Sdp. 145° (bei 12 mm). Diese Säure scheint mit der von Wagner⁴⁾ durch Dehydratation der Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, gewonnenen Dehydrocamphenylsäure, Schmp. 147.5 – 148° , identisch zu sein. In Folge der geringen Ausbeute von 0.8–1 pCt. war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich.

2. Das Keton, $C_9H_{14}O$. Camphenilon. Dasselbe erwies sich identisch mit einem von Wagner⁵⁾ durch Oxydation der Camphenylsäure dargestellten Keton. Das auf diese Weise erhaltene Product, Sdp. 81° (bei 15 mm), Schmp. 36° , enthielt stets Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz beigemengt. Es ist dem Campher in sehr vielen Eigenschaften ähnlich, besitzt starken Campher-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1891 (I), 648; 1896 (I), 74.

²⁾ Chem.-Zeitung 20 (1896), 842.

³⁾ Diese Berichte 26, 3047.

⁴⁾ Chem. Centr.-Blatt 1897 (I), 106.

⁵⁾ ibid.