

des Camphers mittelst Chromsäure überzeugt, dass die von Hrn. Kachler und mir angegebenen Produkte nicht die einzigen sind, sondern, je nach Umständen, auch noch andere gebildet werden können. Bedenkt man, dass der Campher mit dem Oxydationsgemisch nur an der Oberfläche in Berührung kommt, während die Oxydationsprodukte sich in demselben auflösen und desshalb unter dem Einfluss der ganzen, noch unzersetzten Chromsäure stehen, so wird man es begreiflich finden, dass ein stets gleicher Verlauf des Processes kaum, oder nur sehr schwer hervorgerufen werden kann.

So erhielt ich bei einer Oxydation aus dem Syrup nach längerer Zeit als einziges, festes Produkt einige, zur näheren Untersuchung unzureichende Krystalle von stark sauren Eigenschaften, welche, aus Wasser umkrystallisirt, beim Erhitzen nicht schmolzen, sondern sich zwischen 150—175° C. nach und nach verflüchtigten. Die wässrige, mit Ammoniak gesättigte Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Sie ist desshalb weder Oxalsäure, noch Camphoronsäure, noch Adipinsäure. Ein zweites Mal erhielt ich diese Säure nicht, so sehr ich mich darum mühte.

67. M. Ballo: Eine neue Eigenschaft des Camphers.

(Vorgetragen in der ung. Akademie der Wissenschaft am 14. Februar.)

(Eingegangen am 16. Februar.)

Es ist bekannt, dass Campher mit Salz-, Salpeter- und schwefeliger Säure flüssige Verbindungen eingeht. Die Angabe, dass es auch mit Weingeist eine flüssige Verbindung eingeht, finde ich nirgends verzeichnet. Wenn man überschüssigen Campher mit Weingeist von gewisser Concentration erhitzt, so schmilzt der ungelöst gebliebene Theil desselben und sammelt sich je nach dem spec. Gewicht des Weingeistes, entweder an der Oberfläche der Campherlösung, oder am Boden des Gefässes an.

Die zur Bestimmung der Concentrationsgränzen jenes Weingeistes, in welchem der Campher schmilzt, gemachten Versuche, stelle ich in nachfolgender Tabelle kurz zusammen.

| Ver- such No. | Spec. Ge- wicht des Weingeistes | Siedepunkt der Campherlösung | Schmelzpunkt des Camphers | Specifisches Gewicht des geschmolzenen Camphers |
|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---|
| 1) | 0.8844 | 83.7° C. | über 83.7° C. | grösser als das der Lösung |
| 2) | 0.8927 | 85 - | - 85 - | - - - - |
| 3) | 0.9055 | 82 - | - 71 - | bein. gleich dem - - |
| 4) | 0.9277 | 85 - | - 69 - | kleiner als das - - |
| 5) | 0.9598 | 86-87 - | - 66-67 - | - - - - |
| 6) | 0.9763 | 89 - | - 89 - | - - - - |

Die gesuchten Gränzen befinden sich demnach zwischen 0.8927 und 0.9055 einerseits und 0.9598 und 0.9763 andererseits. Ueberschüssiger Campher schmilzt demnach auf Weingeist, wenn der Gehalt desselben an Alkohol rund zwischen 36—65 pCt. liegt. Eine Verbindung des Camphers mit Alkohol von einer und derselben Zusammensetzung scheint hierbei nicht zu entstehen. Hierauf deutet der Schmelzpunkt derselben, welcher zwischen 66 und 71° je nach der Concentration des Weingeistes schwankt.

Nach dem Erstarren ist der über Weingeist verflüssigte Campher vom gewöhnlichen äusserlich kaum zu unterscheiden. Bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet, enthält er kaum Spuren von Alkohol mehr. Seine Schmelztemperatur ist alsdann grösser als jene, bei welcher er sich bildete.

Auf die Siedepunkte der Lösungen, wegen des fortwährend verdampfenden Lösungsmittels schwer bestimmbare Grössen, ist kein grosses Gewicht zu legen, und deshalb nehme ich den im 2. Versuche zur Verwendung gekommenen Weingeist nicht als solchen an, in welchem der Campher am löslichsten wäre. Zu dieser Bemerkung sehe ich mich deshalb veranlasst, weil im Versuche 2 der Siedepunkt der Lösung höher als im Versuche 1 gefunden wurde.

68. M. Ballo: Ueber Isobutylallylmalonsäure.

[Vorgetragen in der ung. Akad. der Wissensch. am 14. Februar.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Ich habe einige Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphersäure angestellt, über deren einen ich hiermit berichten möchte.

Zunächst habe ich versucht, die mit der Camphersäure isomere Isobutylallylmalonsäure darzustellen, in welcher ein Kohlenstoffatom mit allen vier Valenzen an vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist.

Malonsäureäthyläther wurde nach dem Vorgange von Conrad mit 2 Mol. Natriumäthylat in die Verbindung $\text{CNa}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ übergeführt und dann mit 1 Mol. Isobutyljodid und mit 1 Mol. Allyljodid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden war.

Der Malonsäureäther wurde nach Conrad's Vorschrift dargestellt und jener Theil desselben benutzt, welcher zwischen 190—210° destillirte. Das Isobutyljodid stammte aus der Kahlbaum'schen Fabrik, und das Allyljodid habe ich selbst aus Glycerin auf bekannte Weise dargestellt.