

294 Malaguti, üb: Kamphersäure, Kampheräther u. s. w.

mit der Sättigungscapacität des Radicals in keinem Verhältnisse steht, enthalten; das Glycerin bestätigt diese Idee.

Endlich wage ich, nach Untersuchung verschiedener organischer Säuren, folgende Regel aufzustellen: Keine Säure kann so betrachtet werden, als sei sie aus Kohlenwasserstoff und Sauerstoff im Ueberschuss hervorgegangen; dieser Kohlenwasserstoff muss immer durch Substitution einen Theil seines Wasserstoffs verloren haben. Mehrere Säuren, wie die Pininsäure, Sylvinsäure, Kamphersäure, Aldehydsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Naphtalinsäure, Chlorophensäure, Stearinsäure, Margarinsäure, Benzoëssäure u. s. w. bestätigen diess. Die Oenanth - Säure, deren Formel $C^{28} H^{26} O^2$ ist, kann auch durch $C^{28} H^{26} + O^2$ oder durch $C^{28} H^{26} O + O$ dargestellt werden.

Die erste Formel ergiebt für das Radical das complicirte Verhältniss 14 zu 13; daher verwerfe ich es. Die zweite giebt ein Verhältniss wie 1 : 1; dieses nehme ich an, und damit findet sich die vorher erwähnte Regel bestätigt. Wenn meine Theorie falsch ist, so führte mich ein sonderbarer Zufall darauf; nimmt man im Glycerin ein Atom mehr oder weniger an, und in der Oenanth - Säure ein Atom Wasserstoff weniger, so fällt mein ganzes Gebäude unmittelbar in sich zusammen,

IV.

Ueber die Zusammensetzung der Kamphersäure und das Product ihrer Aetherbildung (Kampherweinsäure, Kampheräther, wasserfreie Kamphersäure),

Von

J. MALAGUTI.

(Aus den Ann. d. chim. Fevr. 1837.)

Die Uebereinstimmung in den Resultaten, welche Herr A. Laurent erhielt und den 26. Decbr. 1836 der Akademie der Wissenschaften mittheilte, und den meinigen über die Kamphersäure, welche ich der philomatischen Gesellschaft den 17. Decbr. 1836 mittheilte, scheint es überflüssig zu machen, dass ich heute noch über diesen Gegenstand mich ausspreche.

Da aber der wissenschaftliche Gesichtspunct, welcher Hrn. Laurent leitete, und die Mittel, deren er sich bediente, um sein Ziel zu erreichen, von denen verschieden waren, die ich gewählt habe, da ich ferner einige neue Thatsachen mitzutheilen habe, so halte ich meine Arbeit doch nicht für ganz überflüssig. Jedenfalls beweist sie, dass man auf entgegengesetztem Wege zur Ermittlung der Wahrheit gelangen kann.

E r s t e r T h e i l

Die Entdeckung des Kamphrons durch E. Frémy liess mich glauben, dass das Radical des Kamphers nicht Kamphogen (camphène) $C_{40}H_{32}$, sondern wahrscheinlich ein aus $C_{40}H_{38}$ bestehendes Radical sei, und ich zweifelte, dass die Formel der Kamphersäure ($C_{20}H_{15}O_3$) richtig sei. Aus diesem Grunde unterwarf ich sie einer neuen Untersuchung.

Die Arbeiten von Bouillon-Lagrange, Brandes und Liebig über die Kamphersäure haben gezeigt, dass es nicht leicht sei, die Kamphersäure rein zu erhalten, diess bestimmte mich, die Aetherification der Säure als das Mittel zu wählen, um eine von jeder Einmischung freie Kamphersäure zu erhalten.

Ich verwandelte die krystallisirte Kamphersäure in Aether, indem ich in einer Retorte ein Gemenge von 10 Th. Kamphersäure, 20 Th. wasserfreiem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure sieden liess. Nachdem die Hälfte der Masse überdestillirt war, cohobirte ich ein Mal und goss dann Wasser auf den Rückstand in der Retorte. Es bildete sich ein öliger Absatz, der nach Verlauf einiger Minuten die Consistenz eines dicken Syrops annahm. Dieser wurde wiederholt mit Wasser abgewaschen, da aber das Waschwasser immer eine saure Reaction behielt, so setzte ich etwas Kali hinzu, worauf aber der grösste Theil des Absatzes verschwand. Ich fügte noch mehr Kali hinzu, um zu sehen, ob das noch übrige eine gleiche Löslichkeit im Kali besitze. In der That löste sich alles auf. Durch Salzsäure wurde die syrupartige Substanz wieder ausgeschieden, sodann schnell gewaschen, in Alkohol gelöst und unter der Luftpumpe eingedampft, wo sie 15 Tage verblieb.

Da ich mich überzeugt hatte, dass die Substanz nur erst bei ziemlich hoher Temperatur Spuren von Zersetzung zeige

296 Malaguti, üb. Kamphersäure, Kampheräther u.s.w.

so erhitze ich sie vor der Analyse eine halbe Stunde bis zu 130°, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse wurde mittelst Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate angestellt.

1) Substanz 0,333 Gr.

Kohlensäure 763	}	=	Kohlenstoff 63,40
Wasser 266			Wasserstoff 8,86
			Sauerstoff 27,74
			<hr/> 100,00

Berechnung:

2) Substanz 0,501 Gr.

Kohlensäure 1150	}	=	Kohlenstoff 63,47
Wasser 400			Wasserstoff 8,86
			Sauerstoff 27,67
			<hr/> 100,00

}	=	C_6H_5O	Kohlenst. 63,60
			Wasserst. 8,65
			Sauerstoff 27,75
			<hr/> 100,00

Geht man von der angenommenen Formel der Kamphersäure $C_{20}H_{15}O_3$ aus, so lässt sich aus dieser Analyse keine Folgerung ziehen, ich suchte deshalb durch das Studium der Reactionen einige Aufklärung zu erhalten.

Eine Quantität der syrupartigen Substanz wurde in einer Glasretorte über der Spirituslampe erwärmt; sie wurde zuerst sehr flüssig, schwärzte sich dann, entwickelte Alkohol und kohlenhaltige Gase, destillirte und hinterliess ein wenig kohligen Rückstand. Die überdestillirte Substanz hatte die Consistenz von Spiessglanzbutter und ein krystallinisches Ansehen. Ich behandelte sie mit siedendem Alkohol. Beim Erkalten bekam ich sehr lange prismatische Krystalle, die ich durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol reinigte.

Die alkoholischen Mutterlaugen gaben beim Eindampfen von Neuem Krystalle, und beim Zusatz von Wasser lieferten sie einen öligen und flüssigen Absatz, der nach einiger Zeit etwas dick wurde. Ich liess diesen mit etwas Kali kochen, er wurde dadurch sehr flüssig, sehr beweglich, und nachdem er vom Wasser befreit und im luftleeren Raume getrocknet worden war, hatte er mehrere Charaktere der zusammengesetzten Aetherarten.

Die Wirkung der Wärme auf die analysirte syrupartige Substanz hatte also zwei Producte gegeben, von denen das eine fest und vollkommen krystallisirt, das andere flüssig und mit eigenthümlichen Charakteren begabt war. Folgendes ist die Analyse derselben:

0,323 Gr. der gepulverten Krystalle, die in einem Strome trockener Luft bei 100° getrocknet worden waren, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,770
Wasser	0,230

oder:

Kohlenstoff	66,24
Wasserstoff	7,96
Sauerstoff	25,86

ein Verhältniss, welches der Formel $C_{20} H_{14} O_3$ entspricht.

0,319 Gr. ölige Substanz gaben:

Kohlensäure	0,750
Wasser	0,271

oder:

Kohlenstoff	65,88
Wasserstoff	9,43
Sauerstoff	24,69

entsprechend der Formel: $C_7 H_6 O$.

Von allen diesen Analysen entspricht nur die der krystallisirten Substanz einigermaassen der Formel der Kamphersäure.

Da aber das geringe Vertrauen, welches ich zu der Formel hatte, die man für die Kamphersäure aufgestellt hat, das Princip meiner Arbeit war, so erlaubte ich mir die Annahme, dass $C_{20} H_{14} O_3$ die wahre Kamphersäure sei, und mittelst dieser Hypothese suchte ich die anderen Analysen zu interpretiren.

So fand ich, dass das atomistische Verhältniss ($C_6 H_3 O$) des unmittelbaren Products der Aetherification der gewöhnlichen Kamphersäure werden könne: $C_{48} H_{40} O_8 = 2 C_{20} H_{14} O_3 + C_8 H_{10} O + H_2 O$, das heisst, eine freie Weinsäure oder Kampherweinsäure, bestehend aus 2 Atomen Kamphersäure ($C_{20} H_{14} O_3$), einem Atom Aether ($C_8 H_{10} O$) und einem Atom Wasser ($H_2 O$).

Ich sahe ferner, dass das Verhältniss $C_7 H_6 O$, welches die Analyse der öligen Substanz gegeben hatte, die bei der Destillation der muthmasslichen Kampherweinsäure erhalten worden war, werden konnte: $C_{28} H_{24} O_4 = C_{20} H_{14} O_3 + C_8 H_{10} O$, d. h. 1 At. Kamphersäure ($C_{20} H_{14} O_3$) und 1 At. Aether ($C_8 H_{10} O$).

Hieraus folgt, dass die syruartige Substanz, welche unmittelbar bei der Aetherification der gewöhnlichen Kamphersäure erhalten wird, eine Weinsäure ist, die durch die Einwirkung der Wärme sich zersetzt in Kampheräther und in Kamphersäure, deren auffallende Verschiedenheit von der gewöhnlichen Kamphersäure von einer Ursache abhängt, die nur durch die Analyse dieser Säure im möglichst reinen Zustande ermittelt werden kann.

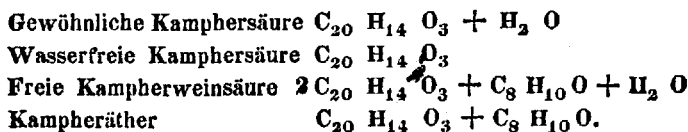
Die gewöhnliche Kamphersäure, welche ich der Analyse unterworfen habe, war durch Sieden von Kampher mit Salpetersäure bereitet worden, so lange sich salpetrige Säure entwickelte. Das Product war vier Mal mit Wasser umkrystallisirt worden. Ihre Auflösung zeigte beim Sieden nicht den geringsten Kamphergeruch.

1) Substanz 311.

Kohlensäure 677	} =	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kohlenst. 60,20} \\ \text{Wasserst. 8,00} \\ \text{Sauerstoff 31,80} \\ \hline 100,00 \end{array} \right\}$	Berechnung:	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kohlenst. 60,48} \\ \text{Wasserst. 7,89} \\ \text{Sauerstoff 31,65} \\ \hline 100,00 \end{array} \right\}$
Wasser 235				
2) Substanz 411.				
Kohlensäure 898	} =	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kohlenst. 60,41} \\ \text{Wasserst. 7,94} \\ \text{Sauerstoff 31,65} \\ \hline 100,00 \end{array} \right\}$		
Wasser 294				

Diese Analyse beweist, dass die gewöhnliche Kamphersäure die Elemente von 1 At. Wasser mehr enthält, als die krystallisirte Substanz, welche ich für die wahre Kamphersäure gehalten hatte, und die nun nach allen Thatsachen als die wasserfreie Kamphersäure betrachtet werden muss.

Verlassen wir die durch den Gang der Untersuchung veranlasste Ordnung, um die durch das Endresultat vorgeschriebene zu befolgen, so haben wir:



Die vier Körper, deren Formel ich blos durch die Elementaranalyse bestimmt hatte, mussten noch auf andere Weise untersucht werden, um zu erfahren, ob diese Formeln rationell

sind. Ich habe diese Untersuchung vorzüglich in der Absicht veranstaltet, um genau die Zusammensetzung und Formel der Kamphersäure zu ermitteln.

Zweiter Theil.

Wasserhaltige Kamphersäure.

Ich brauche die physikalischen und chemischen Eigenschaften der wasserhaltigen Kamphersäure nicht zu beschreiben, da sie schon sorgfältig untersucht und beschrieben sind, ich will blos die Formel der Säure mit Genauigkeit feststellen.

Die Analyse des Kampheräthers reicht, meines Erachtens, hin, um diese Formel zu bestimmen, und wir haben gesehen, wie diese repräsentirt werden kann. Wir werden nun sehen, ob auch andere Salze, wie das kamphersaure Ammoniak und das kamphersaure Kupferoxyd, das Resultat der Analyse des Kampheräthers bestätigen. Ich habe die Analyse des kamphersauren Silbers deshalb nicht vorgezogen, weil dieses Salz etwas löslich in Wasser ist und man beim Auswaschen den grössten Theil desselben verliert.

Da es mir bei anderen Gelegenheiten gelang, neutrale Ammoniaksalze dadurch zu bereiten, dass ich Krystalle von doppeltkohlensaurem Ammoniak in die siedende Lösung einer gegebenen Säure brachte, so suchte ich auch das neutrale kamphersaure Ammoniak auf diesem Wege zu bereiten, aber ich erhielt nur ein anderthalbsaures Salz mit 6 At. Wasser, von denen $4\frac{1}{2}$ durch einen Strom trockner Luft bei 100° ausgetrieben worden. Dieses Salz bildete kleine weisse Prismen, die sehr sauer reagiren, einen schwach säuerlichen Geschmack besitzen, bei einigen Graden über 100° schmelzen und leicht in kaltem Wasser löslich sind. Die Lösung wird von salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei und schwefelsaurem Kupfer gefällt.

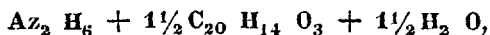
1,200 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes reducirten sich auf 0,971 Gr., als sie einem Strome trockner 100° warmer Luft ausgesetzt worden waren, was einen Verlust von 19 p. C. giebt.

0,481 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Kohlensäure 0,932, Wasser 0,389.

300 Malaguti, üb. Kamphersäure, Kampheräther u. s. w.

0,821 Grm. desselben Salzes bei 100° getrocknet gaben 58 C. C. Stickstoff, welche sich nach angebrachten Correctionen auf 55,067 C. C. reducirten = 0,0698, woraus sich ergibt:

		Berechnet:		Gefunden:
C ₃₀	1146,56	=	Kohlenstoff	54,31 53,57
H ₃₀	187,19	=	Wasserstoff	8,86 8,97
Az ₂	177,03	=	Stickstoff	8,38 8,51
O ₈	600,00	=	Sauerstoff	28,45 28,95
<hr/>		<hr/>		<hr/>
2110,79		100,00		100,00



oder wenn man den Verlust von 19 Th. Wasser auf 100 des Salzes berechnet,



Auf folgende Weise konnte ich neutrales kamphersaures Ammoniak bereiten. Ich setzte 0,561 Gr. wasserhaltige Kamphersäure einem Strome von trockenem Ammoniakgas aus; die Masse erhitze sich und nach Verlauf von 2 Stunden wog sie 0,677 Gr. Ich setzte den Apparat sodann einer Temperatur von 100° aus und liess trockne Luft hindurchstreichen, um das unverbundene Ammoniak auszutreiben. Das Gewicht des Salzes blieb dabei unveränderlich 0,657 oder:

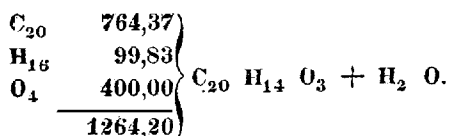
		Gefunden:	Berechnet:	
Kamphersäurehydrat	0,561	100,00	1 At.	100,00 1264,20
Ammoniak	0,096	17,00	1 At.	16,97 214,47.

Dieses Salz, welches das neutrale kamphersaure Ammoniak ($\text{H}_6 \text{Az}_2 + \text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$) darstellt, ist sehr löslich in Wasser, die Auflösung besitzt eine schwach saure Reaction, ist aber geruch- und geschmacklos. Die Silber-, Kupfer- und Bleisalze zersetzen es und geben Niederschläge von kamphersauren Metallsalzen.

Das kamphersaure Kupferoxyd, welches durch Eintröpfeln einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in die Lösung des neutralen kamphersauren Ammoniaks entstanden war, gab, nachdem es bei 100° getrocknet worden war, bei der Verbrennung einen Rückstand von 0,181 Gr. auf 0,603, was entspricht:

		Gefunden:	Berechnet:	
Wasserfreie Säure	100,00	1 At.	100,00	1151,72
Kupferoxyd	42,89	1 At.	43,03	495,69.

Die Menge Ammoniak, welche das Kamphersäurehydrat absorbirte, und das Gewicht des Rückstandes von der Verbrennung des kamphersauren Kupferoxyds stimmen so mit der Analyse des Aethers überein, dass ich die Formel der wasserhaltigen Kamphersäure für vollkommen festgestellt halte.



Diese Formel giebt auf 100 Theile:

		Mittel aus den Versuchen
Kohlenstoff	60,46	60,30
Wasserstoff	7,89	7,97
Sauerstoff	31,65	31,73
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Wasserfreie Kamphersäure.

Man erhält die Kamphersäure durch Destillation der Kampherweinsäure; sie bildet schöne Prismen ohne saure Reaction, die anfangs geschmacklos sind, aber nach einiger Zeit im Schlunde reizen. Sie ist sehr wenig in kaltem, aber etwas mehr in siedendem Wasser löslich und fällt daraus in Gestalt kleiner wasserfreier Prismen nieder. Kalter Alkohol löst mehr davon auf als Wasser, siedender Alkohol löst sie in beträchtlicher Menge auf und lässt sie beim Erkalten in sehr langen Krystallen anschliessen. Kalter Aether löst sie noch reichlicher als Alkohol auf; bei $+130^\circ$ beginnt sie in schönen weissen Nadeln zu sublimiren; bei 217° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit; über $+270^\circ$ siedet sie und destillirt ohne Rückstand über. Das specifische Gewicht der wasserfreien Kamphersäure ist 1,194 bei $20,5^\circ$. In einem Agat- oder Glasmörser gerieben, wird sie wie ein Harz elektrisch; bei zweistündigem Sieden mit Wasser nimmt sie kein gebundenes Wasser auf. Die Auflösung der wasserfreien Kamphersäure wird von neutralem essigsaurem Blei nicht gefällt, während das Hydrat reichlichen Niederschlag damit giebt. Durch die vereinigte Wirkung einer starken Säure und des Alkohols wird sie zur Aetherbildung bestimmt, wie die wasserhaltige Säure. Ei-

302 Malaguti, üb. Kamphersäure, Kampheräther u. s. w.

nem Strome von trockenem Ammoniak ausgesetzt, zeigt sie keine Reaction, und es findet keine Absorption Statt. Erhitzt man bis zum Siedpunkte der Säure, so sieht man eine schwach gelbliche Flüssigkeit destilliren, die zur durchsichtigen, leicht im Wasser und noch mehr im Alkohol löslichen Masse erstarrt. Da diese Substanz aber bei längerem Sieden mit Kali kein Ammoniak entbindet, so habe ich es für überflüssig gehalten, in derselben ein Amid zu suchen, und sie nicht weiter untersucht. Hat sich die wasserfreie Kamphersäure einmal mit Basen verbunden, so kann sie nur im wasserhaltigen Zustande wieder davon abgeschieden werden *), allein die Salze, welche sie mit den Basen bildet, sind nicht immer identisch mit denen der wasserhaltigen Säure. Das kamphersaure Kali z. B. mit wasserfreier Säure bereitet, hat alle Charaktere der gewöhnlichen löslichen kamphersauren Salze, aber es krystallisirt in breiten perlmutterglänzenden Blättchen, während das mit wasserhaltiger Säure bereitete Kalisalz in kleinen zu Gruppen vereinigten Nadeln anschiesst. Besonders das Ammoniaksalz bietet so auffallende Eigenthümlichkeiten dar, dass man annehmen muss, die wasserfreie Kamphersäure gehe einen besondern Verbindungszustand mit den Basen ein, wodurch sie sich von der wasserhaltigen Säure unterscheide.

Ich habe oben gezeigt, dass das Salz, welches man durch Einbringen von kohlensaurem Ammoniak in eine siedende Auflösung von Kamphersäurehydrat erhält, ein anderthalbsaures Salz sei mit 6 Atomen Wasser, und dass es die Auflösungen des Silbers, Kupfers und Bleies zersetze. Das Salz aber, welches man auf gleiche Weise mit der wasserfreien Säure erhält, ist ein neutrales Salz mit 1 At. Wasser, welches nicht die Eigenschaft hat, jene Metallsalze zu zersetzen. Die Auflösung dieses Salzes wird bei langsamer Verdampfung syrupartig und erstarrt nach einigen Tagen zu einer weissen krystallinischen Masse. Dieses Salz hat einen schwach sauren, bittern, sehr vorübergehenden Geschmack und schmilzt bei 100°. Man kann dasselbe Salz durch Anwendung von kaustischem

*) Die untersuchten Salze sind das kamphersaure Kali, Kupfer, Silber und Blei mit wasserfreier Säure bereitet, ich kann aber nicht behaupten, dass es bei allen Salzen Statt finde, denn das Ammoniaksalz macht eine Ausnahme.

Ammoniak statt des kohlensauren erhalten. Zersetzt man es durch eine Säure, so erhält man keineswegs wasserhaltige Kamphersäure im pulverigen Zustande, oder in kleinen Krystallen, wie bei den anderen Salzen der wasserfreien Säure, sondern man bekommt eine klebrige zähe Substanz, die nach Verlauf einiger Zeit erhärtet, sich leicht in Alkohol auflöst, keinen der Charaktere der wasserhaltigen Kamphersäure zeigt und nur das mit der wasserfreien Kamphersäure gemein hat, dass sie vom essigsäuren Blei nicht gefällt wird; es ist diess vielleicht ein saures kamphersaures Salz.

Man kann sich leicht erklären, warum die Lösung der wasserfreien Kamphersäure nicht vom essigsäuren Blei gefällt wird, während das Hydrat eine reichliche Fällung giebt. Nimmt man nämlich an, dass das Wasser des Hydrats dem essigsäuren Blei gegenüber die Rolle einer Base spielt, und die Zersetzung dieses Salzes durch das Hydrat der Säure nur das Resultat einer Wechselzersetzung ist, so sieht man leicht, weshalb die wasserfreie Säure das essigsäure Blei nicht zu zersetzen vermag. Allein diese Erklärung, obwohl sie für die wasserfreie Säure auszureichen scheint, ist keineswegs anwendbar auf das mit wasserfreier Säure bereitete kamphersaure Ammoniak, denn in diesem Falle sind alle Bedingungen für eine Wechselzersetzung gegeben, und dennoch erfolgt diese nicht.

0,370 Gr. kamphersaures Ammoniak mit wasserfreier Säure bereitet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure 0,681

Wasser 0,304.

0,461 Gr. gaben 46,5 C. C. Stickstoff, welche sich nach Anbringung aller Correctionen auf 44 reducirten. Diess giebt:

Gefunden:		Berechnet:		} = $H_6 Az_2 + C_{20}$ $H_{14} O_3 + H_2 O.$
Kohlenstoff	50,89	C_{20}	764,37	
Wasserstoff	9,12	H_{22}	137,27	
Stickstoff	12,14	Az_2	177,03	
Sauerstoff	27,85	O_4	400,00	
	100,00		1478,67	100,00

Das kamphersaure Kupferoxyd durch Eintröpfeln von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine Auflösung von kamphersaurem

304 Maraguti, üb. Kamphersäure, Kampheräther u.s.w.

Kali mit wasserfreier Säure bereitet und bei 100° getrocknet, hinterliess bei der Verbrennung einen Rückstand von 30,14 p.C.

	Gefunden:	Berechnet:
Substanz	0,481 = Säure	0,336 = 1148,67 = 1 At. = 1151,76
Rückstand	0,145 = Basis	0,145 = 495,69 = 1 At. = 495,69.

Diese Versuche beweisen die Gleichheit des Atomgewichts der wasserfreien Kamphersäure und der wasserhaltigen in ihren Salzen. Also

	Gefunden:	Berechnet:
C ₂₀	764,37 = Kohlenstoff	66,36 66,24
H ₁₄	87,35 = Wasserstoff	7,58 7,90
O ₃	300,00 = Sauerstoff	26,06 25,86
	<u>1151,72</u>	<u>100,00 100,00</u>

Ihre Sättigungscapacität ist 8686, d. i. $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Kampherweinsäure.

Die Kampherweinsäure ist das unmittelbare Product der Aetherification der wasserfreien oder wasserhaltigen Kamphersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie Syrupscosistenz, sie ist durchsichtig, farblos, hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, einen bittern, sehr unangenehmen und nicht sauren Geschmack, ist sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 196°, allein das Sieden hört sehr bald auf, denn die Substanz beginnt sich zu zersetzen und der Siedepunct erhöht sich; ihre Dichte ist 1,095 bei 20,6°, sie ist löslich in den Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Lässt man die Auflösung eines kampherweinsäuren Alkalis einige Zeit sieden, so tritt Zersetzung ein, es bildet sich kamphersaures Salz und Kampheräther wird frei. Lackmuspapier wird nur erst nach einiger Zeit von der Säure geröthet. Wasser zersetzt die Säure bei langer Einwirkung oder fortgesetztem Sieden in wasserfreie Kamphersäure und Kampheräther. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt sie wasserfreie Kamphersäure, Kampheräther, Wasser und eine kleine Menge Alkohol und kohlenhaltige Gase. Ich kenne keine andere Weinsäure, welche bei der trocknen Destillation eine Reihe von Producten gäbe, die durch ihre Zusammensetzung direct die Zusammensetzung des Körpers beweisen, aus welchem sie entspringen.

Die weingeistige Auflösung der Kampherweinsäure wird reichlich vom neutralen essigsauren Bleioxyd gefällt. Die Kampherweinsäure verbindet sich mit den Basen und bildet lösliche oder unlösliche Salze, je nach der Natur der Basen. Kampherweinsaurer Baryt, Strontian, Magnesia und Mangan sind löslich; kampherweinsäure Thonerde, Eisenoxyd, Zink, Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber sind unlöslich oder schwer löslich. Das kampherweinsäure Kupferoxyd, welches man durch doppelte Zersetzung erhält, indem man schwefelsaures Kupfer in kamphersaures Ammoniak bringt, ist ein anderthalbbasisches Salz mit 4 At. Wasser; das kampherweinsäure Silber auf gleiche Weise bereitet, ist ein neutrales wasserfreies Salz. Da ich aus der Analyse dieses Salzes das Atomgewicht der Kampherweinsäure bestimmt habe, so will ich über die Bereitung desselben das Nähere angeben.

Das kampherweinsäure Ammoniak wurde durch Eingiessen von flüssigem Ammoniak in eine weingeistige Auflösung von Kampherweinsäure, so dass die Säure im Ueberschusse blieb, bereitet. Um es von überschüssiger Säure zu befreien, wurde Wasser auf die Masse gegossen, welches die unverbundene Säure in der Form eines dicken Oeles fällte.

Diese abfiltrirte Auflösung von kamphersaurem Ammoniak war klar, ohne Ammoniakgeruch und hatte eine alkalische Reaction. In diese Auflösung wurde nun allmählig neutrales salpetersaures Silberoxyd eingetröpfelt und beständig umgerührt, um das kampherweinsäure Silberoxyd, das wie die aus concentrirter Auflösung gefällte Thonerde gallertartig und krümlig ist, so viel als möglich zu zertheilen. Das an der Luft getrocknete kampherweinsäure Silberoxyd verändert bei 100° sein Gewicht nicht, in einem Schälchen erhitzt, schwärzt es sich, schmilzt und verbreitet einen Rauch von sehr angenehmem Geruche.

0,890 Gr. kampherweinsäures Silberoxyd hinterliessen bei der Verbrennung 0,284 Gr. metallisches Silber oder 0,306 Silberoxyd, woraus sich ergibt:

Säure	584	100,00	2770,77
Basis	306	52,39	1451,60.

1,150 Grm. kampherweinsäures Silberoxyd gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

306 Malaguti, üb. Kamphersäure, Kampheräther u. s. w.

Kohlensäure	0,943
Wasser	0,307.

entsprechend:

Gefunden:			Berechnet:
Kohlenstoff	66,00 = C ₄₈	1834,48	66,18
Wasserstoff	8,62 = H ₃₈	237,11	8,55
Sauerstoff	25,38 = O ₇	700,00	25,27
	100,00	2771,59	100,00.

Das gefundene Atom ist also = 2770,77 und das berechnete 2771,59, folglich ist die empirische Formel der Kampherweinsäure = C₄₈ H₃₈ O₇.

Berücksichtigt man das Verhalten der Kampherweinsäure zu den Alkalien oder zu Wasser, oder ihr Verhalten in der Wärme, so muss die empirische Formel in die rationelle 2C₂₀H₁₄O₃ + C₈H₁₀O umgesetzt werden, welche die wasserfreie Kampherweinsäure repräsentirt. Endlich ist die Sättigungscapacität der Kampherweinsäure, der empirischen Formel zufolge, 361 oder $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Kampheräther.

Der Kampheräther ist eins der Producte der Destillation der Kampherweinsäure. Man erhält ihn, wenn man Wasser in die alkoholischen Mutterlaugen giesst, aus welchen die Kampherweinsäure gefällt worden ist. Um ihn rein zu erhalten, muss man ihn mit alkalisirtem Wasser einige Zeit sieden lassen, mit Wasser waschen und im luftleeren Raume trocknen. Der unter diesen Vorsichtsmaassregeln bereitete Kampheräther ist flüchtig, hat öltartige Consistenz, eine blassgelbe Farbe, einen bittern, sehr unangenehmen Geschmack und einen starken Geruch, der erträglich ist, wenn man die Substanz in Masse riecht, aber sehr widrig und fast unerträglich wird, wenn man sie auf Papier bringt. Sein specifisches Gewicht ist bei + 16° = 1,029, er siedet zwischen + 285 bis 287, einige Grade darüber zersetzt er sich, bräunt sich und lässt einen schwarzen Rückstand; aber das Product der Destillation ist, nachdem man es ausgewaschen hat, sehr rein. Bei gewöhnlicher Temperatur entzündet er sich nicht, wenn man ihn einem brennenden Körper nähert, aber bei höherer Temperatur entzündet er sich und brennt mit einer weissen ruhigen Flamme, welche

einen dicken schwarzen Rauch ausstösst, und hinterlässt keinen Rückstand; er ist löslich im Alkohol und Aether, unlöslich im Wasser und vollkommen neutral; nur erst nach langem Sieden mit Kali zersetzt er sich wie die übrigen zusammengesetzten Aetherarten, aber sehr langsam.

Jod löst sich in der Kälte im Kampheräther auf, es verflüchtigt sich daraus zum Theil bei gelinder Wärme, aber ein anderer Theil bleibt mit dem Aether verbunden, und nichts vermag ihn daraus abzusecheiden, ohne den Aether zu zersetzen.

Brom dagegen, obwohl es sich im Kampheräther auflöst, lässt sich vollkommen durch die Wärme daraus vertreiben, und der Aether bleibt mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Das trockne Chlor zersetzt den Kampheräther, indem sich Salzsäure und Essigsäure entbinden; der Rückstand ist neutral, farblos, hat eine klebrige Beschaffenheit und ist nicht flüchtig. Ich werde auf diese Substanz bei Gelegenheit der Mittheilung einer Arbeit über die Wirkung des Chlors auf einige neue Aetherarten zurückkommen.

Bei längerer Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf den Kampheräther habe ich keine Erscheinungen wahrgenommen.

Die Schwefelsäure löst den Kampheräther in der Kälte ohne Zersetzung auf, und man kann ihn wieder abscheiden, wenn man die Auflösung in Wasser giesst; in der Wärme zersetzt sie ihn ohne Bildung von schwefliger Säure und ohne Abscheidung von Kohle. Giesst man die siedende Lösung in Wasser, so sieht man keine Spur von Aether wiedererscheinen, und es zeigt sich ein Geruch, der an Lavendel erinnert.

Salzsäure und Salpetersäure äussern keine Wirkung auf den Kampheräther, weder in der Kälte noch in der Wärme.

Die Zersetzbarkeit des Aethers bei wenigen Graden über seinem Siedepunct macht es unmöglich, das specifische Gewicht seines Dampfes zu bestimmen. Sein Verhalten zu Kali und seine Elementarzusammensetzung beweisen, dass er wirklich ein zusammengesetzter Aether ist, dessen rationelle Formel $C_{20}H_{14}O_3 + C_8H_{10}O$ sein muss. Diess giebt in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	66,06	65,88
Wasserstoff	9,24	9,43
Sauerstoff	24,70	24,79
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Versuche beweisen:

- 1) Dass die der Kamphersäure bisher zugeschriebene Zusammensetzung ungenau war, und dass die wahre Formel derselben in ihren Verbindungen $C_{20} H_{14} O_3$ und nicht $C_{20} H_{15} O_3$ ist.
- 2) Dass die Kamphersäure im freien Zustande theils dieselbe Formel beibehalten kann, in welchem Falle sie wasserfreie Säure ist, theils aber ein Atom Wasser mehr enthalten kann, in welchem Falle sie Kamphersäurehydrat $C_{20} H_{14} O_3 + H_2 O$ darstellt.
- 3) Dass die wasserfreie Kamphersäure in einigen Verbindungen eigenthümliche Charaktere zeigt, welche erlauben, sie von der gleichfalls gebundenen wasserfreien Säure zu unterscheiden.
- 4) Dass diese beiden Säuren die saure Aetherbildung durch die nämlichen Mittel erleiden, welche im Allgemeinen zur Aetherification der übrigen organischen Säuren dienen.
- 5) Dass die Kampherweinsäure der Destillation unterworfen, wasserfreie Kamphersäure, Kampheräther und Wasser liefert, Producte, deren Zusammensetzung direct die der Säure ausdrückt, aus welcher sie entstanden sind, ein Resultat, welches bis jetzt bei der Zersetzung der bekannten Weinsäuren durch die Wärme ohne Beispiel ist.

N a c h s c h r i f t.

Bei Mittheilung von vorstehender Arbeit Malaguti's bemerkt Herr Prof. Liebig (Ann. d. Pharm. 22. 51), dass er die Analyse der Kamphersäure wiederholt, und ganz gleiche Resultate, wie Malaguti, erhalten habe. Die Veranlassung zu der Unrichtigkeit seiner früheren Analyse lag in der damaligen unvollkommenen Methode der organischen Analyse.

d. H.
