

Luft verdampft, octaedrische Kristalle, welche diese beiden Basen enthalten; (zweibasische Säure?).

Mit *Bleioxid* bildet die Buttersäure ein neutrales leichtlösliches und ein basisches schwerlösliches Salz mit 3 At. Bleioxid. Das *buttersaure Kupferoxid* zerlegt sich beim Sieden der wässrigen Auflösung unter Bildung eines blauen, bald braun werdenden Niederschlags.

Nach einer Angabe in *Löwig's Chemie der organischen Verbindungen* I. Bd. S. 115 ist die Formel der Buttersäure in dem trocknen Barytsalz $C_7 H_{12} O_5$. Durch Destillation desselben erhält man *Butyron*, zusammengesetzt nach der Formel $C_6 H_{12} O$. (*Kraus.*) (?)

Capronsäure (*Acide caproïque*).

Das Capronsäurehydrat stellt eine wasserklare öartige Flüssigkeit dar, riecht sauer, nach Schweifs, schmeckt beissend, hintennach süßlich nach Aepfeln, ein Tropfen davon auf die Zunge gebracht hinterläßt einen weissen Fleck; spec. Gewicht bei $26^\circ = 0,922$, wird bei -9° nicht fest, verdampft an der Luft, von höherem Siedpunkt als Wasser. Für sich destillirt wird sie zersetzt, sie löst sich in 96 Wasser von 7° . Mit Alkohol, Aether, Oelen mischbar, sowie in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, wiewohl in geringer Menge löslich; entzündlich, mit rußender Flamme verbrennend. Durch die Analyse derselben erhielt *Chevreul* 68,33 Kohlenstoff, 9,00 Wasserstoff, 22,67 Sauerstoff für die Zusammensetzung derselben im Bleisalz, was der Formel $C_{12} H_{18} O_5$ entspricht; das Hydrat enthält 1 At. Wasser.

Capronsaure Salze.

Die capronsauren Salze besitzen den Geruch der Säure, sie werden durch trockne Destillation unter Rücklassung von Kohle zersetzt; das *Kali-*, *Natron-*, *Ammoniak-*, *Strontian-* und *Barytsalz* sind in Wasser löslich.

Capronsaurer Baryt. Dieses Salz kristallisirt in sechsseitigen Blättchen von Perlmutterglanz im feuchten Zustande, beim Liegen an der Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig und talkartig; das Salz schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung in der Hitze, 100 Th. Wasser von $10,5^\circ$ lösen 8,02 capronsauren Baryt.

Caprinsäure.

Formel der Säure in dem Bleisalz: $C_{18} H_{28} O_5$ (*Chevreul*).

Das Caprinsäurehydrat ist bei 18° in seinen Eigenschaften den vorherbeschriebenen ähnlich; ihr spec. Gewicht ist bei dieser Temperatur 0,9103; bei $11,5^\circ$ geschüttelt gerinnt sie zu einer Masse von feinen Nadeln, welche bei $16,5^\circ$ ihren Zustand behaupten und bei 18° vollkommen flüssig werden; sie riecht wie die Capronsäure, mit einem Beigeruch nach Ziegenböcken; sie löst sich in 6 Th. Wasser von 20° , in Alkohol in allen Verhältnissen. 100 Theile an Bleioxid gebundene Caprinsäure geben 74 Kohlenstoff, 9,75 Wasserstoff und 16,25 Sauerstoff (*Chevreul*).

Caprinsaurer Baryt kristallisirt aus kaltgesättigten Auflösungen an der Luft in hanfkörnergroßen rundlichen Kristallen, aus gesättigt heißen Auflösungen in feinen glänzenden, sehr leichten Schuppen, von Fettglanz, welche in der Leere ihren Glanz behalten; die Kristalle besitzen einen schwachen Geruch nach Caprinsäure; schmeckt schwach alkalisch, bitter, nach Caprinsäure; löst sich in 200 Th. Wasser von 20° , die Auflösung reagirt alkalisch und wird an der Luft durch Bildung von kohlensaurem Baryt trübe, in verschlossenen Gefäßen zersetzt sie sich, es schlägt sich kohlen-saurer Baryt nieder und die rückständige Flüssigkeit riecht genau wie Roqueforter Käse; das Salz enthält 36,08 Baryt (*Chevreul*).

Hircinsäure.

Zusammensetzung unbekannt. Entdeckt von *Chevreul* in dem Bockstalg.

Man verföhrt zur Darstellung der Hircinsäure genau, wie bei der vorhergehenden Bereitung der Buttersäuren angegeben ist. Das wässrige Destillat der nach Zersetzung der Bockstalgseife erhaltenen sauren Flüssigkeit wird mit Baryt gesättigt, die Auflösung abgedampft und das trockne Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wo sich Hircinsäurehydrat in Gestalt eines Oels abscheidet. Dieses Hydrat ist noch bei 0° flüssig, leichter als Wasser, von saurem Bocksgeruch, wenig löslich in Wasser, bildet mit Baryt und Kali lösliche Salze.

Phocensäure.

Synonyme: *Delphinsäure.*

Formel der Säure im Bleisalz: $C_{10}H_{14}O_5$ (*Chevreul*).

Formel des Delphinsäurehydrats: $C_{10}H_{14}O_5 + aq.$

Entdeckt von *Chevreul* in dem Fischthran und den Beeren von *Viburnum Opulus*.

Zur Darstellung der Phocensäure wird die Fischthranseife mit einem Ueberschuß von Weinsäure zersetzt und die wässrige, hierbei erhaltene Flüssigkeit, nachdem sie von den abgeschiedenen fetten Säuren getrennt ist, der Destillation unterworfen; aus dem Destillate stellt man sich durch Sättigung mit Barytwasser phocensauren Baryt dar, aus dem sich durch Behandlung mit verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure Phocensäurehydrat abscheidet. Durch Rectifikation im Wasserbade erhält man es rein, wiewohl wasserhaltig. Durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium wird es vom Wasser befreit.

Das reine Delphinsäurehydrat ist farblos, dünnflüssig, ölarartig, von stark saurem Geruch nach Thran und ranziger Butter (keinen Käsegeruch), und brennend saurem, ätherartigem Geschmack, es bringt auf der Zunge einen weissen Fleck hervor, wird bei -9° nicht fest, von 0,932 spec. Gewicht bei 28° , sein Siedpunkt liegt über 100° , es brennt wie ein flüchtiges Oel. Wird bei längerer Berührung mit der Luft verändert, ebenso bei Destillation in lufthaltigen Gefäßen; es löst sich in 18 Th. Wasser von 30° und wird durch concentrirte Phosphorsäure und Chlorcalcium daraus wieder abgeschieden. Die wässrige Auflösung zersetzt sich bei Luftzutritt und nimmt den Geruch von eingeschmiertem Leder an; es löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, wenig in starker Salpetersäure, in beiden, dem Anschein nach, ohne Veränderung.

Phocensaure Salze.

Metallisches Eisen löst sich bei Luftzutritt in wässriger Phocensäure mit brauner Farbe. Das *Barytsalz* kristallisirt in regelmässigen, oft zollgroßen, durchsichtigen, farblosen, fettglänzenden, leicht zerreiblichen, zwischen den Zähnen knirschenden Kristallen, von schwachem, der Säure ähnlichem Geruch und stechend erwärmendem, alkalinischem, süßlichem Geschmack nach Phocensäure; es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser bei 20° , leichter in heissem; verliert im leeren Raume über Schwefelsäure 2,41 p. c. Wasser und damit seine Durchsichtigkeit, in diesem Zustande enthält es 44 p. c. Baryt. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter Schwärzung ein gelbes, in Kalilauge unlösliches, stark riechendes flüchtiges Liquidum, sodann kohlen-saures Gas und Kohlenwasserstoff.

Phocensaures *Kali*, *Natron*, *Strontian*, *Kalk* und *Bleioxid* besitzen eine dem Barytsalz ähnliche Zusammensetzung. Das Natronsalz ist zerfließlich; die Phocensäure bildet mit Bleioxid ein basisches Salz mit 3 At. Basis.

Die Analyse des neutralen Bleisalzes lieferte *Chevreul* für die Zusammensetzung der an Bleioxid gebundenen Säure 65 Kohlenstoff, 8,25 Wasserstoff und 26,75 Sauerstoff.

Sabadillsäure.

Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt.

Der Same von *Veratrum Sabadilla* giebt, in der Wärme mit Aether behandelt, an diesen ein fettes Oel ab, was nach der Verdampfung des Aethers zurückbleibt. Wird dieses Oel mit kaustischem Kali verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt, und die wässrige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen, so erhält man in der Vorlage eine Auflösung von Sabadillsäure in Wasser, welche, mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne verdampft, sabadillsauren Baryt hinterläßt. Wird dieses Salz mit syrupdicker Phosphorsäure destillirt, so sublimirt die Sabadillsäure in weissen, perlmutterglänzenden, bei 20° schmelzbaren Nadeln; sie besitzen den Geruch der Buttersäure und lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Crotonsäure.

Syn.: *Jatrophasäure*. *Acide jatrophiqne*. Entdeckt von *Pelletier* und *Caventou*.

Das in dem Samen von *Croton tiglium* enthaltene fette Oel giebt, ganz auf die nemliche Weise wie das Oel des Sabadillsamens behandelt, eine feste, äusserst flüchtige Säure von durchdringendem eckelhaftem, Nase und Augen heftig reizendem Geruch; sie röthet Lackmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äussert giftige Wirkungen. Das Crotonöl enthält freie Crotonsäure.

Man kann zur Darstellung dieser Säure nach *Buchner* und *v. Valta* die zerstoßenen Samen geradezu mit Kali verseifen, und aus dieser Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure in schwachem Ueberschufs und Destillation, wässrige Crotonsäure erhalten.

Die crotonsaurigen Salze sind geruchlos; das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Crotonsauriges Kali kristallisirt in rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Prismen; es ist in Alkohol schwerlöslich. Crotonsäure Magnesia ist in Wasser sehr schwerlöslich, körnig, kristallinisch. Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden von den löslichen crotonsaurigen Alkalien gefällt.

Camphorsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{14}O_3$. Symb.: Ca (*Malaguti*, *Laurent*, *Walter*).

Formel des Camphorsäurehydrats: $C_{10}H_{14}O_3 + aq$. Symb.: Ca, aq.

Entdeckt von *Kosegarten*. Die wasserfreie Säure wurde zuerst dargestellt und untersucht von *Malaguti* und *Laurent*. Die Camphorsäure entsteht durch Behandlung des Camphors mit Salpetersäure.

Darstellung. Uebergießt man in einer Retorte Camphor mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure, so schmilzt er beim Erwärmen zu einer dunkelgelben öartigen Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Digestion, unter häufiger Erneuerung der Säure, nach und nach völlig verschwindet. Die Salpetersäure hinterläßt alsdann beim Abdampfen oder Abkühlen kristallisirte Camphorsäure, die man mit Wasser zum Sieden bringt und nach und nach so viel kohlenensaures Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust. Es scheidet sich hierbei meistens eine

Portion nicht oxidirten Camphors ab, den man von derselben trennt; man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, vermischt sie mit überschüssiger Salpetersäure und läßt erkalten, wo Camphorsäure auskristallisirt. Man wäscht die Kristalle mit Wasser ab und reinigt sie völlig durch wiederholte Kristallisationen.

Eigenschaften des Camphorsäurehydrats. Das Camphorsäurehydrat kristallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen, farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, von saurem, hintennach bitterem Geschmack; es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich, sowie in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt beim Erhitzen bei 170° C., ohne Verlust zu erleiden. Bei trockner Destillation wird es zersetzt in Wasser und eine kristallinische Substanz, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Camphorsäure besitzt; es bleibt hierbei ein schwacher Rückstand von Kohle. Das Camphorsäurehydrat löst sich in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure ohne Veränderung.

Camphorsaure Salze.

Die in Wasser löslichen camphorsauren Salze geben bei Zusatz von Säuren, im concentrirten Zustande, einen weißen kristallinischen Niederschlag von Camphorsäurehydrat. *Camphorsaures Kali* und *Natron* sind äußerst löslich, schwierig kristallisirbar. *Camphorsaurer Baryt*, *Strontian*, *Bittererde*, *Manganoxidul* sind leicht löslich, kristallisirbar. Die meisten übrigen Metallsalze geben mit camphorsauren Alkalien schwerlösliche Niederschläge.

Camphorsaures Ammoniak. $\overline{\text{Ca}}$, AdH_2O (*Malaguti*). Man erhält dieses Salz durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trockenem Ammoniakgas; es ist leichtlöslich in Wasser, geschmack- und geruchlos, die wässrige Auflösung reagirt schwach sauer.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Camphorsäurehydrat mit doppelt kohlen saurem Ammoniak und dampft gelinde ab, so erhält man kleine, sehr weißse, in kaltem Wasser leichtlösliche Prismen, von saurer Reaction und Geschmack; es ist nach der Formel $3\overline{\text{Ca}}$, $\left. \begin{matrix} 2\text{AdH}_2\text{O} \\ \text{aq} \end{matrix} \right\} + 9\text{aq}$ zusammengesetzt und verliert in einem trocknen Luftstrom bei 100° 9 Atome = 19 p. c. Wasser. (*Malaguti*.)

Camphorsaures Aethyloxid, saures. $2\overline{\text{Ca}}$, $\left. \begin{matrix} \text{AeO} \\ \text{aq} \end{matrix} \right\}$ (*Malaguti*). Zur Darstellung des sauren camphorsauren Aethyloxids werden 10 Theile Camphorsäurehydrat, 20 Theile Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die Hälfte der Masse überdestillirt ist, man gießt alsdann Wasser auf den Rückstand in der Retorte, wo sich die Verbindung in Gestalt einer öartigen syrupdicken Flüssigkeit niederschlägt; sie kann durch Auflösung in einer schwachen Kalilauge, in der sie löslich ist, und Zusatz von Salzsäure, wodurch sie gefällt wird, Waschen mit Wasser und Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäurehydrat rein erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das saure camphorsaure Aethyloxid durchscheinend, farblos, von Syrupconsistenz; sein spec. Gewicht ist 1,095 bei 20,5°; es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und bitteren unangenehmen, nicht sauren Geschmack; es röthet nach längerer Zeit Lackmus, ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch Kochen mit Wasser wird es in Camphorsäurehydrat und Camphoräther zersetzt. Es verliert bei 130° nichts an seinem Gewichte, geräth bei 196° ins Sieden, wobei es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird. Es destilliren Alkohol und brennbare Gase und ein flüchtiger weißer kristallinischer Körper von der Consistenz der Spiesganzbutter über, welcher, in siedendem Alkohol gelöst, beim Er-

kalten Kristalle von sog. wasserfreier Camphorsäure giebt, während eine Mutterlauge bleibt, die neutrales camphorsaures Aethyloxid enthält.

Das saure camphorsaure Aethyloxid bildet mit Alkalien und Metalloxiden eine Reihe Doppelverbindungen, in denen das Atom Wasser, was sie enthalten, durch ein Aequivalent Metalloxid ersetzt wird. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen können in Gestalt von schwerlöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Camphorsaures Aethyloxid-Kupferoxid, was man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxid mittelst camphorsaurem Aethyloxid-Ammoniak erhält, ist ein anderthalb basisches Salz mit 4 At. Wasser (?).

Camphorsaures Aethyloxid-Silberoxid, $2\bar{Ca}, \begin{matrix} \text{AeO} \\ \text{AgO} \end{matrix} \left\{ \right.$ (*Malaguti*), ist wasserfrei; es stellt einen weissen, gallertartigen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

Camphorsaures Aethyloxid, neutrales. \bar{Ca}, AeO (*Malaguti*). Das in heissem Alkohol gelöste Destillat des sauren camphorsauren Aethyloxids setzt beim Erkalten, wie oben erwähnt, Kristalle von wasserfreier Camphorsäure ab; werden die alkoholhaltigen Mutterlauge weiter verdampft, und, wenn sie keine Kristalle mehr geben, mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein schwerer ölartiger Körper nieder; dies ist neutrales camphorsaures Aethyloxid. Zu seiner völligen Reinigung von anhängender Säure mufs es mit einer schwachen Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und einer Rectifikation unterworfen werden.

Reines camphorsaures Aethyloxid ist flüssig, ölartig, von etwas dunkler Farbe und höchst unangenehmem bitterm Geschmack, sein Geruch ist eigenthümlich, in Dampfgestalt unerträglich eckelhaft; sein spec. Gewicht bei 16° ist 1,029; es siedet bei 285—287°, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; es ist schwer entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Brom, Iod und Ammoniakgas, die sich im Camphoräther reichlich lösen, scheinen keine zersetzende Wirkung auszuüben. Mit Chlor behandelt, entsteht Chlorcamphoräther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$ (*Malaguti*).

Camphorsaures Silberoxyd. \bar{Ca}, AgO (*Malaguti*). Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Wasserfreie Camphorsäure.

Formel der kristallisirten Säure: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (*Malaguti, Laurent*).

Was die Constitution der sog. wasserfreien Camphorsäure betrifft, so fehlen alle Untersuchungen darüber. Die Existenz von wasserfreien organischen Säuren ist höchst unwahrscheinlich, und ihre Annahme offenbar daraus entsprungen, dafs man die wahre Constitution ihrer Hydrate nicht kennt. Aus dem Verhalten des Brechweinsteins und der Existenz des von *Fehling* entdeckten bernsteinsäuren Bleioxids geht offenbar hervor, dafs die als wasserfrei betrachtete Weinsäure und Bernsteinsäure noch eine gewisse Quantität durch Basen ersetzbares Wasser enthalten. Auf ähnliche Weise mag es sich mit der sog. wasserfreien Camphorsäure verhalten. Alle diese sog. wasserfreien Säuren stehen zu ihren Hydraten offenbar in einem ähnlichen Verhältnifs wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure; es geht wenigstens aus der Untersuchung von *Malaguti* hervor, dafs die sog. wasserfreie Camphorsäure mit Basen Salze mit andern Eigenschaften bildet.

Darstellung. Man erhält reine wasserfreie Camphorsäure, wenn das feste butterartige Destillat des Camphorsäurehydrats oder des sauren

camphorsauren Aethyloxids mit kaltem Alkohol abgewaschen, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen wird.

Eigenschaften. Die wasserfreie Camphorsäure bildet farblose, glänzende, lange, platte, prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, von 1,194 spec. Gew. bei 20,5°; sie ist nicht sauer, geschmacklos, verursacht beim Verschlucken ein Kratzen im Schlunde wie Benzoesäure; in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heissem löslich; die siedend gesättigte wässrige Auflösung setzt den Ueberschufs in kleinen weissen wasserfreien Kristallen beim Erkalten wieder ab. Mit Wasser zwei Stunden lang gekocht, wird sie nicht in Hydrat verwandelt (*Mataguti*); setzt man das Kochen mehrere Stunden lang fort, so löst sie sich zuletzt auf und verwandelt sich in Camphorsäurehydrat (*Laurent*). In kaltem Alkohol ist sie leichter wie in Wasser, in siedendem in grosser Menge löslich. Sie schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 130° in schönen weissen Nadeln ohne Rückstand. Beim Pulvern werden die Kristalle sehr elektrisch. In einen Strom Ammoniakgas destillirt, giebt sie eine nicht weiter untersuchte gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Masse erstarrt, welche um so mehr einer Untersuchung werth ist, da sie, mit Kali gekocht, kein Ammoniak entwickelt. Dasselbe gilt von ihrer (nicht untersuchten) Verbindung mit Aethyloxid.

Verbindungen der sogenannten wasserfreien Camphorsäure mit Basen.

Die Salze der wasserfreien Camphorsäure unterscheiden sich von denen des Camphorsäurehydrats in ihrer Form und in vielen ihrer Eigenschaften. Eine weingeistige Auflösung von wasserfreier Camphorsäure fällt z. B. nicht das essigsäure Bleioxid, so wie dies von dem Hydrate geschieht; Kupfer-, Blei- und Silbersalze werden von dem Ammoniaksalz der wasserfreien Säure ebenfalls nicht gefällt.

Das *Ammoniaksalz der wasserfreien Säure* erhält man bei der Auflösung der letzteren in kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak bei gelindem Abdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt; ihre Zusammensetzung wird genau durch die Formel $C_{10}H_{14}O_5 + AdH_4O = C_{10}H_{22}O_4N_2$ ausgedrückt (*Mataguti*). Diese Verbindung ist schmelzbar bei 100°, leichtlöslich in Wasser; bei Zusatz von Mineralsäuren wird kein Camphorsäurehydrat daraus gefällt, sondern eine terpeninähnliche saure Masse, welche bald erhärtet und sich leicht in Alkohol löst.

Das *Kalisalz der wasserfreien Säure* besitzt alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen camphorsauren Kali's, allein es kristallisirt in breiten perlmutterartigen Flittern, während das letztere in feinen zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln anschießt. Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Kupferoxid, welche man durch Fällung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxid erhält, ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O_5, CuO$ zusammengesetzt (*Mataguti*).

Verhalten der wasserfreien Camphorsäure zu rauchender Schwefelsäure.

Walter beobachtete, daß feingepulverte wasserfreie Camphorsäure sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu einer farblosen, zuweilen strohgelben Flüssigkeit löst. Wird diese gesättigte Auflösung im Wasserbade erwärmt, so stellt sich eine heftige Entwicklung von reinem Kohlenoxidgase ein; wenn die Entwicklung dieses Gases völlig aufhört, so läßt sich die saure Flüssigkeit mit Wasser ohne Trübung mischen, vor diesem Zeitpunkte scheidet sich beim

Zusatz von Wasser Camphorsäure aus. Nach *Walter* entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche die Elemente von gleichen Atomen wasserfreier Schwefelsäure und Camphorsäure minus 1 At. Kohlenoxid enthält, eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt; es trennt sich nach seiner Voraussetzung 1 At. Kohlenstoff von der Camphorsäure, die sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxidgas verbindet. Diese Entwicklung erklärt das Freiwerden von schwefeliger Säure nicht, welche sich bei der ersten Auflösung bildet.

Die bis zur beendigten Gasentwicklung erhitze Auflösung der Camphorsäure in rauchender Schwefelsäure ist braun oder blaugrün gefärbt; mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bleibt das Barytsalz der ebenerwähnten neuen Säure in Auflösung; wird aus dieser Flüssigkeit der Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt, so hat man eine saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Kristalle giebt, sie wird übrigens beim Abdampfen in der Wärme oder in der Leere zersetzt und freie Schwefelsäure gebildet, von der man nicht weiß, wo sie herkommt.

Die Zusammensetzung der Säure in den Salzen wird von *Walter* durch die Formel $C_9 H_{14} O_5 SO_2$ ausgedrückt, hiermit stimmt weder die Analyse des Kali- noch des Kalksalzes überein. Das Barytsalz gab bald 11 — 19 — 20 — 27 — 28 p. c. Kohlenstoff (berechnet 28,01 p. c.), das Bleisalz 22,1 — 23,5 (berechnet 23,9), das Kalisalz 31,31 p. c. (berechnet 33,3 p. c. Kohlenstoff), das Kalksalz 34,6 (anstatt 37,5) p. c. Kohlenstoff. Die Quantität der in allen diesen verschiedenen Salzen durch die Analysen erhaltenen Basen stimmte genau mit der berechneten Menge. Die Salze sind nicht kristallisirbar, in Wasser löslich, die Auflösung des Baryt- und Bleisalzes reagirt sauer, beide werden beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelsäure frei wird. Es ist wahrscheinlich, daß man durch die Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure eine beständigere und hauptsächlich reinere Verbindung erhält.

Anhang zu Camphorsäure.

Camphoröl und Camphor.

In dem auf Sumatra und Borneo wachsenden Camphorbaum (*Dryobalanops camphora*), so wie im Camphorbaum von Japan (*Persea Camphora*) findet sich kristallinischer Camphor und Camphoröl, gewöhnlich an den Stellen in dem Innern der Bäume, die bei harzreichen mit Harz ausgefüllt sind. Der Camphor führende Baum wird in Stücke gespalten, und der Camphor herausgenommen; die größten Mengen gewinnt man durch Destillation des zerschnittenen Holzes mit Wasser. Ganz auf gleiche Weise wird das Camphoröl erhalten.

Camphoröl. Formel $C_{20} H_{32} O$ (*Martius, Macfarlane*). Das im Handel vorkommende rohe Oel ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, den es beim Verdunsten an der Luft in Kristallen absetzt. Durch oft wiederholte Rectifikationen erhält man es wasserklar, dünnflüssig, von stark lichtbrechender Kraft, und starkem Geruch zwischen Camphor- und Cajeputöl; sein spec. Gewicht ist 0,910, sein Siedpunkt ist höher wie der des Wassers, es hinterläßt beim Verdunsten keine Camphorkristalle, absorbiert an der Luft Sauerstoffgas. Mit Salpetersäure lange bei gelinder Wärme digerirt, entwickelt sich salpetrige Säure und es geht bei der Destillation kristallisirter Camphor über. Camphoröl und kristallisirter Camphor unterscheiden sich beide durch 1 At. Sauerstoff, den der letztere mehr enthält. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure erhält man Camphorsäure. Das Camphoröl verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, buttersartigen, wachsgelben, neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Alkohol mischbaren, durch Destillation zersetzbaren

Verbindung. Das Camphoröl mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen, Aether und Alkohol. Es löst Phosphor, Iod und Schwefel auf, vereinigt sich mit gepulvertom Copal zu einer festen Gallerte.

Camphor.

Formel: $C_{10}H_{16}O$ (*Dumas, Blanchet & Sell*).

Die aus Lavendelöl sich absetzende kristallinische Substanz ist nach *Dumas* identisch mit dem gewöhnlichen Camphor.

§. 175. Der im Handel vorkommende gereinigte Camphor stellt eine weiße, feste, zusammenhängende, etwas zähe, durchscheinende, in kleinen Stücken durchsichtige, häufig kristallinische Masse dar von starkem eigenthümlichen Geruch; er kristallisirt bei der Sublimation oder aus gesättigten alkoholischen Auflösungen in Octaedern oder sechsseitigen Octaedersegmenten; er ist schwer für sich, leicht bei Benetzung mit Alkohol zu Pulver zu zerreiben; sein spec. Gewicht ist 0,9857 — 0,996; er schmilzt bei 175° und siedet bei 204° , wobei er ohne Rückstand sublimirt; das spec. Gewicht seines Gases ist 5,317 (*Dumas*). An der Luft verdampft er leicht, bei $15,5^{\circ}$ ist seine Tension im leeren Raume 4 Millimeter. Auf Wasser geworfen verdampfen Camphorstücke schneller wie an der Luft, sie kommen in eine ziemlich rasche rotirende Bewegung, eine Folge der gleichzeitigen Bildung von Wasser und Camphorgas; angezündet brennt er mit rufsender Flamme.

Der Camphor löst sich in 1000 Th. Wasser; aus der gesättigten Auflösung schlägt Kalilauge Camphor nieder. Unter einem hohen Druck mit Wasser im Sieden erhalten soll er sich vollständig lösen, 10 Theile Alkohol von 0,806 lösen 12 Th. Camphor bei 12° , die Auflösung wird durch Wasser gefällt; er löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Branntwein (Camphorspiritus), in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, und löst sich mit Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Mit Iod vereinigt er sich zu einer braunen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung. In Chlorgas wird er flüssig, ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Der Camphor löst sich in concentrirter Schwefelsäure in großer Menge und wird bei Zusatz von Wasser zum großen Theil wieder gefällt. Beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich schwefeligsaurer Gas und es destillirt ein nach Pfeffermünze und Camphor riechendes leichtflüssiges Oel; er löst sich in Salpetersäurehydrat ohne Veränderung zu einem ölähnlichen Gemisch, aus welchem Wasser Camphor fällt. Beim Sieden mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure, welche sich im Wasser löst. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskristallisiren der Camphorsäure bleibt, ist syrupartig; mit Ammoniak neutralisirt schlägt sie Bleisalze nieder, bei der Destillation geht eine ölartige Flüssigkeit, zuletzt wasserfreie Camphorsäure über (*Laurent*). Die ersten Kristalle von Camphorsäure, die sich aus der Salpetersäure absetzen, riechen in ihrer heißen wässrigen Lösung nach Camphor; sie ändern ihre Zusammensetzung bei weiterm Kochen mit Salpetersäure, bis dann zuletzt Camphorsäurehydrat entsteht, was durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. *Berzelius* bemerkt hierzu, daß der Camphorsäure wahrscheinlicher Weise die Bildung einer intermediären Oxidationsstufe z. B. $C_{10}H_{16}O_2$ vorangehe, die man freilich auch aus 1 At. Camphor und 1 At. Camphorsäure zusammengesetzt betrachten könne. Da der Camphor im Allgemeinen die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Säuren einzugehen, in denen seine Löslichkeit in Wasser zunimmt, so ist wohl letztere Ansicht die wahrscheinlichste.

Der Camphor löst sich in seinem halben Gewicht Eisessig, absorbirt, indem er flüssig wird, 144 Vol. Chlorwasserstoff; er läßt sich mit Aetzsublimat zusammenschmelzen zu einem in Alkohol leicht löslichen Gemisch.

Prüfung auf seine Reinheit. Er muß schön weiß und durchsichtig, nicht gelb gefärbt seyn, sich leicht und vollständig verflüchtigen, und die übrigen angeführten Eigenschaften besitzen.

Anwendung. Der Camphor wird innerlich in Pulverform und Mixturen gegeben. Man muß ihn mit wenig Weingeist abreiben, und zu wässrigen Mixturen muß er mit Gummischleim, Eidotter u. s. w. gebunden werden. Außerlich wird er für sich, oder mit Species gemengt, oder auf Leinwand u. s. w. gerieben, angewendet. Wird außerdem öfters Salben, Pflastern zugesetzt, oder in Essig, Weingeist (s. o.), Aether u. s. w. gelöst, angewendet. — Er vermehrt die Löslichkeit des Sublimats in Alkohol und Aether; auch die Löslichkeit des Copals in Alkohol, daher man ihn dem geistigen Copalfirnis zusetzt.

Camphron.

Treibt man die Dämpfe von Camphor über gebrannten Kalk, welcher zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, so erhält man unter andern Produkten eine schwachgefärbte ölige Flüssigkeit, welche bei fortgesetzten Rectifikationen von einem constanten Siedpunkt erhalten wird; sie ist in diesem Zustande farblos, leichtflüssig, siedet bei 75° , von starkem, von dem Camphor verschiedenen Geruch (*Fremy*). Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{50}H_{42}O$ ausgedrückt. *Fremy* erhielt in der Analyse 85,9 Kohlenstoff, 10,24 Wasserstoff, 3,86 Sauerstoff und berechnet hierauf die Formel $C_{50}H_{44}O$, welche mehr Wasserstoff als die Analyse giebt (10,3 p. c.). Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit identisch mit dem ölartigen Produkt, was man durch Destillation des Camphors mit 6 Theilen Thon, oder beim Durchtreiben des Camphors durch eine glühende Porcellanröhre erhält.

Wird Camphor über Aetzkalk bei einer der Weißglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man Kohlenoxidgas, Kohlenwasserstoff und als bemerkenswerthes Produkt eine große Menge farbloses und reines Naphthalin. Das Naphthalin enthält auf die nemliche Menge Kohlenstoff halbsoviel Wasserstoff wie der Camphor. Vier Atome Camphor $C_{40}H_{64}O_4$ enthalten die Elemente von 1 At. Naphthalin $C_{20}H_{16}$, 8 At. ölbildendem Gas C_8H_{16} , 8 At. Sumpfgas C_8H_{16} und 4 At. Kohlenoxid C_2O . (*Fremy*.)

Baldriansäure.

Synonyme: Valeriansäure, *Acidum valerianicum*.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{18}O_5$. Symb. \overline{Va} (*Ettling, Dumas*).

Formel des Baldriansäurehydrats: $C_{10}H_{18}O_5 + aq$. Symb. $\overline{Va} + aq$.

Die Baldriansäure findet sich in dem wässrigen Destillate der Baldrianwurzel. Durch Behandlung des Kartoffelfuselöls (siehe Amyloxidhydrat) mit kautischen Alkalihydraten in der Wärme entsteht baldriansaures Kali (*Dumas & Stass*), indem zwei Aequivalente Wasserstoff in dem Amyloxid $C_{10}H_{22}O$ abgeschieden und ersetzt werden durch 2 Aeq. Sauerstoff $C_{10}H_{22}O + O_2 - H_4 = C_{10}H_{18}O_5$. Der Sauerstoff wird bei dieser Zersetzung von dem Wasser des Alkalihydrats geliefert, dessen Wasserstoff sich ebenfalls als Gas entwickelt.

Zur Darstellung des Baldriansäurehydrats aus Baldrianwurzeln werden diese (50 — 100 \mathcal{E}) auf gewöhnliche Weise mit einer gehörigen Menge Wasser der Destillation so lange unterworfen, als die übergehende Flüssigkeit noch Lackmus röthet. Das Destillat wird sodann bei gelinder Wärme mit gebrannter Bittererde oder kohlensaurem Natron genau neutralisirt und zur Trockne, zuletzt im Wasserbade abgekampft. Das trockne