

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  $75^{\circ}$ , 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 kohlenurem Natron genau neutralisirt und zur Trockne, zuletzt im Wasserbade abgedampft. Das trockne

Salz übergießt man in einem hohen Cylinderglase mit zur Zersetzung hinreichendem, mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, wo sich bei gelindem Erwärmen Baldriansäure in Gestalt einer ölartigen Schicht abscheidet; sie wird abgenommen und für sich der Destillation unterworfen. Man wechselt die Vorlage, sobald die Säure unbegleitet von Wasser übergeht. (*Trommsdorff*.)

Aus Kartoffelfuselöl wird sie nach *Dumas* und *Stass* dargestellt, indem 1 Theil Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges gleicher Theile Kalihydrat und gebräuntem Kalk in einem verschleißbaren Glasgefäße einer Temperatur von 170° so lange ausgesetzt wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man läßt das Gefäß im verschlossenen Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trocknen Zustande an die Luft gebracht erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder [*Dumas & Stass*]), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure in schwachem Ueberschuß hinzu, bringt die ganze Masse nun in eine Retorte und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft und aus dem erhaltenen trocknen Rückstand von baldriansaurem Natron die Säure, wie oben erwähnt, oder durch Destillation mit wässriger Phosphorsäure abgeschieden.

*Eigenschaften.* Die Baldriansäure bildet zwei Hydrate. Aus der concentrirten wässrigen Lösung von einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden enthält sie 3 At. Wasser, von denen sie 2 Atome verliert, wenn sie für sich der Destillation unterworfen wird. Man erhält im Anfang reines Wasser, was später milchig wird, zuletzt kommt reines farbloses Baldriansäurehydrat,  $\bar{V}a + aq$ .

Das Baldriansäurehydrat ist eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem eigenthümlichen, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln; sie besitzt einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässrigen Auflösung hintennach süßlichen Geschmack, macht auf der Zunge einen weißen Fleck, wird bei  $-21^{\circ}$  nicht fest, und löst sich in 30 Th. Wasser von  $12^{\circ}$  C. Das spec. Gewicht des Baldriansäurehydrats ist 0,937 (*Dumas*), 0,944 (*Trommsdorff*); es siedet bei  $175^{\circ}$  (*Dumas*), (das wasserhaltige?) bei  $132^{\circ}$  (*Trommsdorff*); es ist entzündlich, brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,55 (*Dumas & Stass*). Das zweite Hydrat der Baldriansäure  $\bar{V}a, 3aq$  zerlegt bei der Destillation das Chlorcalcium; es mischt sich in jedem Verhältniß mit Aether, Alkohol und Eisessig; nicht mischbar (das 2te Hydrat?) mit Terpentin- und Olivenöl; es löst Iod und Camphor auf. Wird durch Schwefelsäurehydrat braun, durch Kochen mit Salpetersäure dem Ansehen nach nicht verändert. Durch Chlor wird sie in Chlorvalerosinsäure verwandelt.

### Baldriansaure Salze.

Die baldriansauren Salze sind größtentheils löslich, sie besitzen einen schwachen Geruch nach Baldriansäure, und einen stechenden, hintennach süßlichen Geschmack. Baldriansaures Ammoniak erhält man durch Sättigung der Säure mit trockenem Ammoniakgas; es ist weiß, federartig kristallisirt, verliert in der wässrigen Auflösung abgedampft Ammoniak und wird sauer.

*Baldriansaures Aethyloxid.*  $\bar{V}a, AeO$  (*Otto, Grote*). Unterwirft man eine mit Schwefelsäurehydrat versetzte Auflösung von Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes in Alkohol der Destillation, und setzt dem Destillate Wasser zu, so scheidet sich eine reichliche Menge Baldrianäther ab, den man auf gewöhnliche Weise reinigt. Das baldriansaure Aethyloxid ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch; sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist bei  $13^{\circ}$  0,894, im Dampfzustande 4,534 (*Otto*); in Wasser unlöslich; mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

**Baldriansaures Amyloxid.** Syn.: Valerialdehyd. Entdeckt von *Dumas & Stass*. Dieser Körper, dessen Constitution ungewiss ist, scheidet sich als ölartige neutrale Flüssigkeit aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat, Baldriansäurehydrat und saurem chromsaurem Kali ab. Seine Analyse gab für 100 Theile 69,6 — 69,7 — 70,6 Kohlenstoff, 11,6 — 11,5 — 11,7 Wasserstoff, 18,5 — 18,8 — 17,7 Sauerstoff (*Dumas & Stass*), was mit der Formel  $C_{20} H_{40} O_4 = C_{10} H_{18} O_5 + C_{10} H_{22} O$  übereinstimmt. Das spec. Gewicht seines Dampfes wich von dieser Formel ab. Dieser interessante Körper scheint ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl gebildet zu werden (*Dumas & Stass*). Durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme wird er unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt.

**Baldriansaures Kali und Natron**  $\bar{V}a$ , KO und Va, NaO sind leicht löslich, zerfließlich, schwer kristallisirbar. **Baldriansaures Kali**  $\bar{V}a$ , CaO und **Baryt**  $\bar{V}a$ , BaO (*Trommsdorff, Ettling*) sind leichtlöslich, kristallisirbar, an der Luft unveränderlich, in Alkohol sehr schwerlöslich, leichter in wässrigem Weingeist. **Baldriansaure Bittererde**  $\bar{V}a$ , MgO; verwitternde weisse Nadeln. **Baldriansäure** bildet mit Bleioxid ein neutrales und ein basisches Salz. Das Kupfersalz ist nach der Formel  $\bar{V}a$ , CuO zusammengesetzt (*Ettling*).

**Baldriansaures Silberoxid.**  $\bar{V}a$ , AgO (*Ettling, Dumas*). Dieses Salz erhält man als kristallinischen Niederschlag, wenn mäßig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxid mit einander gemischt werden. Es ist in warmem Wasser löslich und kristallisirt daraus bei gelindem Verdampfen in feinen silberglänzenden Blättchen.

Quecksilberoxid in Baldriansäurehydrat getragen, löst sich darin zu einem rothen durchsichtigen Oel auf, was in der Kälte erstarrt. Mit Wasser gekocht, läßt die Flüssigkeit beim Erkalten zarte weisse Nadeln fallen, und es bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge eine rothe, in Wasser nicht, in Baldriansäure lösliche unbekannte Verbindung.

### Chlorvalerisinsäure.

Wenn man Baldriansäure im Dunkeln zuerst bei Abkühlung, später bei schwacher Erwärmung mit trockenem Chlorgas behandelt, so lange noch Chlorwasserstoffsäure weggeht, und das aufgelöste Chlorgas durch einen Strom kohlenstoffsaures Gas vertreibt, so erhält man reine Chlorvalerisinsäure (*Dumas & Stass*). Man erhält sie in der Form eines durchsichtigen, geruchlosen Syrups, schwerer wie Wasser, von scharfem brennendem Geschmack, welcher bei  $-18^\circ$  nicht fest, bei  $30^\circ$  leichtflüssig und bei  $110^\circ - 120^\circ$  unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Mit Wasser zusammengebracht bildet die Chlorvalerisinsäure eine sehr flüssige, schwach riechende Verbindung, welche bei  $100^\circ$  im leeren Raum einen Theil des aufgenommenen Wassers nicht abgibt. Die frischbereitete wässrige Auflösung dieser Säure schlägt salpetersaures Silberoxid nicht nieder; das Hydrat giebt damit einen reichlichen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt (*Dumas & Stass*) (?).

Nach drei sehr übereinstimmenden Analysen ist die Formel der Chlorvalerisinsäure  $C_{10} H_{14} Cl O_4$ ; vergleicht man diese Formel mit der des Baldriansäurehydrats  $C_{10} H_{20} O_4$ , so ergibt sich, daß die Chlorvalerisinsäure aus dem Baldriansäurehydrat entsteht, indem in dem letzteren 6 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 6 At. Chlor.

## Chlorvalerosinsäure.

Wenn man Baldriansäurehydrat anstatt im Dunkeln, im Sonnenlicht der Einwirkung des trocknen Chlorgases aussetzt, so erhält man unter denselben Umständen eine an Chlor reichere Säure, die Chlorvalerosinsäure; sie ist halbflüssig, von scharfem brennenden, etwas bitterem Geschmack und schwerer wie Wasser; sie bleibt bei  $-18^{\circ}$  flüssig und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und bildet mit 3 Atomen Wasser ein Hydrat. Die wässrige Auflösung dieser Säure fällt salpetersaures Silberoxid erst nach einiger Zeit; sie zerlegt die kohlensauen Alkalien.

Mit den Alkalien bildet die Chlorvalerosinsäure neutrale, den baldriansauren Salzen ähnliche Verbindungen; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali wird sie übrigens augenblicklich zersetzt in Chlormetall und eine bräunliche, nicht untersuchte Materie. Aus mäfsig concentrirten wässrigen chlorvalerosinsauren Salzen scheiden stärkere Säuren Chlorvalerosinsäurehydrat mit 3 At. Wasser aus, welches bei  $-18^{\circ}$  sich unter Scheidung des Wassers trübt. Das chlorvalerosinsäure Silberoxid bildet einen weissen kristallinischen, in Wasser wenig, leicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der, im Dunkeln aufbewahrt, sich nach und nach in Chlorsilber und einen ölartigen Körper verwandelt.

Aus der Analyse des Silbersalzes und des Hydrates dieser Säure ergibt sich für die Formel des ersteren  $C_{10}H_{10}Cl_3O_4Ag$ , oder  $C_{10}H_{10}Cl_3O_3 + AgO$ . Die Chlorvalerosinsäure läfst sich hiernach als Baldriansäure betrachten, in welcher 8 At. Wasserstoff, ohne Aenderung ihrer Constitution, vertreten sind durch 8 At. Chlor. Das Hydrat dieser Säure ist nach der Formel  $C_{10}H_{10}Cl_3O_3 + 3H_2O$  zusammengesetzt.

Die beiden eben beschriebenen, in ihren Eigenschaften überaus merkwürdigen Zersetzungsprodukte der Baldriansäure sind von *Dumas & Stass* entdeckt worden.

## A n h a n g.

In *Löwig's* Chemie der organischen Verbindungen findet sich angegeben, dafs man aus baldriansaurem Kalk durch trockne Destillation ein ölartiges Produkt erhält, was nach der Reinigung durch fortgesetzte Rectifikationen farblos, dünnflüssig, leichter wie Wasser und nach der Formel  $C_9H_8O$  zusammengesetzt ist; *Löwig* nennt es *Valeron*. Derselbe bemerkt ferner, dafs nach seinen Untersuchungen die Baldriansäure in der Wurzel mit Glyceryloxid zu einem eigenthümlichen Fette vereinigt enthalten sey, indem man durch Behandlung der Wurzeln mit kaltem Aether nur Spuren von Baldriansäure ausziehen kann, aber dafs der weingeistige Auszug der mit Aether behandelten Wurzeln bei der Destillation im Vergleich zu den Wurzeln eine nicht unbedeutende Menge Baldriansäure gebe. Ob hierbei in der rückständigen Flüssigkeit in der That Glyceryloxid bleibt, wurde nicht untersucht.

## O e n a n t h s ä u r e.

Formel der wasserfreien Säure:  $C_{14}H_{26}O_2$  (*Pelouze & J. L.*).

Formel des Oenanthsäurehydrats:  $C_{14}H_{26}O_2 + aq$ .

Diese Säure findet sich in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, in dem Getreide-Fuselöl (*Mulder*), namentlich im Wein, in Verbindung mit Aethyloxid. Bei der Destillation des Weins und der Weinhefe (aus Lagerfässern) geht zuletzt mit Wasser eine ölartige leichte Flüssigkeit über, häufig grün gefärbt durch aufgelöstes Kupferoxid; diefs ist önanthsaures Aethyloxid, aus dem man nach seiner Reinigung (siehe diese Verbindung) önanthsaures Kali und daraus die Oenanthsäure darstellt.