

A

VIZ-ELVONÓ TESTEK

BEHATÁSÁRÓL

A KÁMFORSAVRA ÉS AMIDJAIRA.

BALLÓ MÁTYÁSTÓL.

(Előadta a III. osztály ülésén, 1879. márcz. 17.)

BUDAPEST, 1880.

A M. T. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

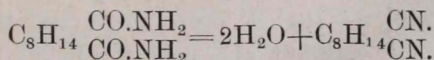
(Az Akadémia épületében.)

A viz-elvonó testek behatásáról a kámforsavra és amidjaira.

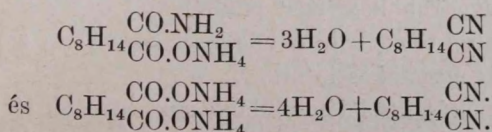
A következő vizsgálat főképen azon czélből eszközöl-
tetett, hogy a kámforsav nitrilja előállíttassék. E nitril a
nicotin tapasztalati összetételével bír, s habár ezzel nem is
lehet azonos, — minthogy a nicotin egy harmadrendü ami-
nalj — mindazáltal ismerete több tekintetben érdekes.

E test előállításához kiindulási pontúl a kámforsav
— idáig tisztán elő nem állított — amidját választottam, mely
Laurent szerint kámforsavanhydridből és ammoniakból, Moi-
tessier szerint kámforsavchlorid és ammoniakból képződik. E
test Laurent szerint szörpszerű, vízben oldhatlan; Berzelius
szerint, ki azt a kámforsavanhydrid, száraz ammoniak gázban
történt lepárlása által nyerte, kihülés után: átlátszó tömeget
képez.

Ez amidnak, hasonlóul más ilynemű vegyületekhez, vízre
és nitrilre kell fölbomlani, ha viz-elvonó testekkel kezeltet-
nek, és pedig a következő képlet szerint:



Az analogia következtében, mind a kámforaminsav-, mind
a kámforsav ammoniumsójának, hasonló viszonyok között, ha-
sonló terményt kell nyújtani:



I. Kísérlet.

Az előadott okoknál fogva, különbös volt reám nézve, vajjon a kámforsavanhydrid és ammoniakból, a kámforsavamidja,aminsava vagy csupán ammoniumsója képződik-e, s e miatt a víz tökéletes távoltartására nem nagy gond fordítatott.

Az anhydrid 95% alkoholos oldata melegítettvén, ammoniak — mely két mézhenger segélyével szárítottatott — vezetett belé, mindaddig, míg a folyadék huzamosabb állás után is ammoniak szagot mutatott. Ekkor az oldat bepárolgatása után egy szörp maradt vissza, mely csak több heti állás után merevült jegeczes tömeggé. A tömegnek csak ez állapotban lehetett légeny tartalmát meghatározni, csak 6.38%-ot tartalmazott abból. A kámforsavanhydridja tehát ily körülmények között részben változott át, vagy a kámforaminsav vagy a kámforsavammonium sójává. A tömeg vízben oldatott s ebből csaknem légenyment jegeczek váltak ki, melyekben:

60.01 % szén és

8.21 » hidrogén

találtatott. Ezek e szerint nem voltak egyebek, mint kámforsavhydrát-jegeczek. Ez eljárás szerint az alkohol csekély vizartalma folytán amid nem képződött.

Az említett szörpszerű test egy része, még mielőtt jegeczedni kezdett volna, víz-elvonó anyagokkal kezeltetett; ezek behatása alkalmával sejthettem, hogy az anhydridből és ammoniakból víz jelenlétében csak hydrat, illetőleg annak tudvalevőleg könnyen bomló ammoniumsója képezetett. — Midőn e szörp körülbelül 8—10-szer annyi megolvasztott zinkchloriddal lepárlásnak vettetett alá, már körülbelül 150° C.-nál habzás mellett kezdődött a behatás. Tetemes gázfejlődés mellett víz, s ezen uszó, sárgás, sajátszerű szagú olaj első része párolódott át; az említett olaj másik része nagyon lassan s tetemesen magasabb hőmérsék mellett volt nyerhető, a már többé nem habzó tömegtől. A hőmérsék 300° C.-ra emelkedvén, a lepárlás megszakasztatott.

A vegyhatás kezdetén elillanó gáz egyenlő térfogatu

szénoxyd és szénsav elegyéből állónak bizonyult be, mely elegy akkor is nyeretett, midőn a kámforsavhydrat Gille *) nyomán szörpsűrű phosphorsavval hevítettett, mely egyenesen az erre vonatkozó tényállás megállapíthatása céljából tétetett.

Az olaj aetherben föloldatott és választó tölcser segítségével a víztől elkülönítettett, az aether csekély hönél elpárologtatván, részletes lepárlásnak vettetett alá. Az olaj legnagyobb része 122—126° C.-nál ment át, vissza csak csekély mennyiségű, a levegőn nem barnuló olaj maradt.

A vegyhatás főterménye szénhydrogén, mely C_8H_{14} vegyjel szerint van összetéve.

0.1962 gr. anyag elégetve adott: 0.2344 gr. vizet és 0.6282 gr. szénsavat, épen úgy 0.2859 gr. anyag 0.3382 vizet; a szénsav elveszett.

100 rész anyag tartalmazott tehát:

	elmélet	találtatott	
C_8	87.27	87.30	—
H_{14}	12.73	13.20	12.9
	100.00	100.50	

E szénhydrogén gőzsűrűsége Hofmann módszere szerint határozatott meg, s nyeretett 3.75, az elmélet pedig 3.81 követel.

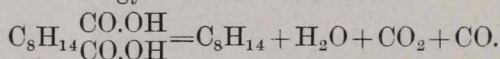
E szénhydrogén szintelen, higfolyó, terpentín és benzól szagu, vízben oldhatlan, ellenben aetherrel és alkohollal bármily arányban elegyedik. Forrpontot az anyag csekélyebb volta miatt nem lehetett pontosan meghatározni; azonban kétségtelenül inkább Gille-féle campholen forrpontjával egyezik, mint az enyímmel hason összetételű szénhydrogénéval, melyet Moitessier a kámforsavas réz lepárlásánál nyert. — Ennek forrpontját Moitessier 105° C.-nál észlelte; többi sajátságai pedig megegyeznek az én vagy Gille szénhydrogénjának sajátságaival, ha tehát az előbbit az enyímmel isomernek tartom, úgy a Gille-félét az enyímmel azonosnak kell elfogadni. Gille kámfolenjét C_9H_{16} összetételűnek találta, azonban az általa nyert számok ($C = 86.93$ és 87.00% és resp. $H = 13.13$ és 12.84%) épen úgy illenek a C_8H_{14} kép-

*) C. Gille, Inauguraldissertation, Göttinga. 1872.

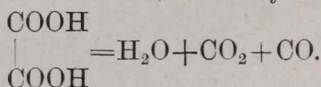
letre, míg ő általa 4.289-nek talált gőzsűrűség sem ingat meg ama nézetemben, hogy az ő szénhydrogénja az enyímmel azonos, mert ő is tapasztalta, hogy a phosphorsavnak kámforsavra történt behatása alkalmával elillanó szénóxyd némi szénsavval van keverve. E kifejezés kétségtelenné teszi, hogy az együtt képződött szénsav mennyilegesen nem határozott meg.

Gille szénhydrogénját kámfolénnek nevezi. Minthogy az, mint már bebizonyítám, az enyímmel azonos, a kámfolén nevet az enyím számára is megtartom. Ama kámfolén pedig, mely kámfolsavból képződik, s mely C_9H_{16} képlet szerint van alkotva, methyilkámfolénnek tartandó. Ugyanez áll hasonló alkatu szénhydrogénról, melyet Weyl *) kámfor és jodhydrogénsavból szénóxyd fejlődés mellett nyert.

A kámforsav bomlása víz-elvonó testek behatása alatt, tehát a következő egyenlet szerint történik:



tehát épen úgy, mint hasonló körülmények között az oxálsav



Hogy más, több vegyértékű savak is hasonló bomlási jelenségeket mutatnak, nem szenved kétséget. **)

II. Kísérlet.

A legközelebbi kísérlet célja volt a nitrilképződéshez szükséges amidot Moitessier ***) után kámforsavchloridból és ammoniakból előállítani.

A chlorid egészen Moitessier nyomán állítottatott elő, kámforsavanhydrid és phosphorpentachloridból, mintegy tiz órai, vízfürdőben hevítés által, mindaddig, míg kihülés után

*) Weyl, Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft. 1, 94.

**) Idevágó, hasonló kísérletekkel Váγγελ Béla ur van laboratoriumomban elfoglalva, s az eredmények közlését annak idején magunknak fentartjuk.

***) Moitessier Liebig Ann. d. Chem. 120. 252.

a folyadékból többé anhydrid nem vált ki. Ekkor képződött phosphorochlorid 150 C fokot meg nem haladó hőmérsékletnél párologtatott le, s a visszamaradt bővebben meg nem vizsgált chloridba, két mézhengerrel szárított ammoniak vezetett mindaddig, míg a tömeg által el nem nyeletett. Ez alkalommal oly tetemes hőfejlődés állt be, hogy a lombikot hideg vízben kellett lehűteni. A termény az ammoniaknak a kámforsavchloridjára gyakorolt behatásból származott sötét, csaknem fekete színű tömeg, mely 95% forró alkohollal kilugoztatott, a sötétbarna oldat a szalmiak főbb tömegéről leszüretett s állati szénnel szintelenített; még egyszer bepárologtatván, a maradék aetherben oldatott föl; az aether elűzése után viaszsárga, sűrű, ragadós, kellemes, gyantásszagu szörp maradt vissza, melynek egy része azonnal szörpsűrű phosphorsavval párologtatott le, a másik része pedig bővebb vizsgálat végett félretétetett.

Ha e szörp phosphorsavval pároltatik le, általában ugyanazon jelenségek észleltettek, mint az előbbi kísérletben leírottak. A lepárlás eredménye pedig sárga, aetherben és alkoholban könnyen oldható olaj, mely más összetétellel bír, mint amaz. Ebből részletes lepárlásnál nem lehetett állandó hőfoknál forró testet nyerni. A higanyoszlop lassan bár, de folytonosan emelkedett 110 C foktól 300 C fok fölé, a nélkül, hogy bármely fokon huzamosb ideig maradt volna. 150 C foknál némi kámfolén ment át, a 150° s 180° közti részlet — melyet *a*-val jelölök — továbbá 250° s 300° közti *b*) s a 300° C fölül *c*), részletek a következő összetételt mutatták:

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
C	84.97	84.25	79.42
H	12.93	11.55	9.90
	97.90	95.80	89.32

Nitrogénnek csak nyomait lehetett kimutatni az utolsó részletben, mely vastag, nehezen folyó, sötét színű folyadékot képezett, a többi részlet nitrogéntől ment volt.

a) és *c*) részlet mennyisége oly csekély vala, hogy tüzetesebb vizsgálatától el kellett állani.

Az olaj főmennyisége 250 és 300 c fok között párlódott át sárgás olaj képében, melyből huzamosabb állás után a

kámforsavanhydrid egyes kristályai rakodtak le. E miatt kalilúggal főzetett, aetherben föloldatott, s az aether elűzése után ismét lepárolgatott, de ekkor sem mutatott állandó forrponotot s e miatt 260—280° C. közt átment részlet vétett vizsgálat alá. E részlet a következő összetételt mutatta:

0·1558 grm. anyag elégetve adott 0·1671 grm. vizet és 0·5066 grm. szénsavat, valamint 0·1101 grm. adott 0·1198 grm. vizet és 0·3630 grm. szénsavat.

	$C_{20}H_{32}$ képlet kiván	találtatott	
C	88·23	88·67	87·85
H	11·77	11·91	12·08
	100·00	100·58	99·93

E test gőzsűrűsége Mayer V. és K. legújabb módszere szerint határozatott meg s 9·61-nek találtatott; képlete $C_{20}H_{32}$ szerint számítva 9·44.

Eme szénhydrogén e szerint polyterpen, én hogy eredetét és összetételét jelezsem, kámfoterpén-nek nevezem. Ez sárgás s gyakori lepárlás által sem színteleníthető olaj. Vízben nem, de aetherben és alkoholban könnyen oldható, közvetlenül a lepárlás után kozmás, később zamatos szagú, a levegőn állva nem sötétedik meg; tehát a legutóbbit kivéve, mindazon tulajdonságokkal bír, melyekkel a Gille által kámforsavból nyert második szénhydrogén föl van ruházva. Azonban Gille nyilván kámforsavanhydrid tartalmu szénhydrogénnal dolgozott (elemzésnél nyert 86·20 és 86·15% C és resp. 11·75 és 11·90% H) innen a tulajdonsági eltérések.

Újabban Preis K. és Raymann B. *) a jodnak terpentín olajra való hatása által, a szénhydrogéneknek egész sorozatát kapták, melyek között a 270—300° C közt átpárolgók a kámfoterpénnel igen hasonló összetétellel bírtak (88·18, 88·28% C és 10·10 és 10·51% H.)

Valószínű, hogy mind az én esetemben, mind a most említettben a legelőbb képződött, illetőleg változatlanul ma-

*) K. Preis und B. Raymann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 12, 219.

radt terpentín-olaj a phosphorsav, illetőleg a jód behatása folytán polymer alakulást szenvedett. Ekképen nem valószínű, hogy minden alkalommal, a hol a kamfoterpén föléptét tapasztaltam közvetlen vegyhatási termékképen, terpén összetételű szénhidrogén veendő föl.

Ha az ammoniak kámforchloridra való behatási terméke, mely a fenn irt módon alkohollal és aetherrel tisztított, egyedül vettetik lepárlásnak alá, egész tömege 270—280° C között párolog át, a párlat egy része már a görebnyakában megmerevült s a maradvány a szedőben egy — olajtól átázott jegezes pép. Kevés aetherrel kimosva, fehér jegezesállomány maradt vissza, mely az elégetésnél kámforsav-anhydridnek bizonyult be; tartalma:

65·80% C és

7·74% H.

Az aetheres oldat olajat hagyott vissza, mely még anhydridet tartalmazott, miért is kalilúggal főzetett, aetherben oldatott, s az oldószer elüzése után lepárlásnak vettetik alá, csaknem állandóan 275° C.-nál szintelen, kellemes, gyantás szagu olaj destillálódott át.

Fájdalom, ez olaj összetétele nem volt kipuhatható, minthogy egy része minden óvatosságunk daczára mindenkor kikerülte az elégetést. Néhány elégetésnél chromsavasólom, másoknál rézoxyd roppant tömegekben alkalmaztatott s az elégesi folyamat mindannyiszor úgy eszközöltetett, hogy 1½—2 órát vett igénybe, mindazáltal az elemzés eredményei oly különbözők voltak, hogy azokat e helyen csak az eset érdekes volta és a miatt idézem, mert belőlök azt következtethetni, hogy a kámforsavchloridból és ammoniakból amid nem képződött. A sok elemzésből a következőket emelem ki:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	64·89	64·62	66·76	68·33	70·09
H	9·04	9·10	9·00	8·88	9·05
N	—	—	—	—	—
	6.	7.	8.	9.	10.
C	70·08	70·72	74·64	—	—
H	9·28	9·54	9·44	—	—
N	—	—	—	3·24	5·02

Több gözsűrűség-meghatározás történt Mayer C. és V. módszere szerint s ezek tömeccsúlynak oly számokat adtak, melyek 300 körül fekszenek. Az amid tömeccsúlya 198. Természetes, ily körülmények között e test formulázásáról szó sem lehet.

III. Kisérlet.

Az első kísérletsor tapasztalatai azt tanították, hogy a kámforsav amidja viz jelenlétében nem képződik, s hogy e test előállítása czéljából mindenekelőtt a viz tökéletes kizárása okvetlen szükséges.

95% alkohol fölös mennyiségű viz-ment rézszulpháttal két napig hagyatott állni s azután oltatlan mézsről száraz szedőbe pároltatott, melyben már a száraz anhydrid volt. Az anhydrid föloldása melegítés által gyorsított és az oldatba azonnal ammoniak vezetett, mely először két üres, hótól környezett Woulf palaczkon, azután két nagy mézhengeren s végre szilárd káli darabokkal töltött U-alaku csövön haladt keresztül. Rövid idő múlva jegeces test kezdett az oldatból kiválni s más nap az egész, még mindig ammoniak szagu folyadék sűrű jegeces péppé vált. A jegecek a folyadékról leszűrtvén, itatós papír között kisajtoltatott s alkoholból jegecsített; a felényire bepárolt anyalúgból a kihülés, sőt még hosszú állás után sem vált ki többé jegeces anyag, mi azonban nem zárja ki ennek létezését, minthogy gyakran volt alkalmam tapasztalhatni, hogy a kámforaminsavas ammoniumnak sokkal nehezebben jegecednek tömör, mint híg oldatai. E só, úgy látszik, nagy hajlammal bír túltelített oldatokat képezni. Az anyalúg teljes bepárlása után sűrű mézsárga szörp maradt vissza, mely hosszabb idő után jegecesen merevedett meg.

A jegeces test mind tulajdonságai, mind összetételére a kámforaminsav ismeretes ammonium sójának bizonyult.

0·1548 gr. anyag elégetve adott 0·0193 légenyt;
0·2492 gr. pedig 0·2053 gr. vizet és 0·5112 gr.
szénsavat.

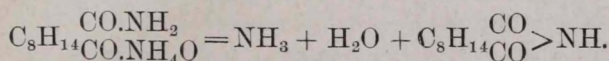
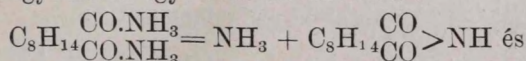
	elméleti szám	találatott	
C ₁₀	55·55	—	55·98
H ₂₀	9·25	—	9·11
N ₂	12·96	12·45	—

Kísérletet tévén a szörpnmű testet lepárlás által elemezhető alakba hozni, erős ammoniak fejlődés mellett, állandóan 297—300° C közt forró párlat képződött, mely a göreb nyakában teljesen jegeczes tömeggé merevült. Ez Laurent kámforsavimidja.

0·2602 gr. anyag elégetve adott 0·1932 gr. vizet és 0·6334 gr. szénsavat; 0·2440 gr. pedig 0·1830 gr. vizet és 0·5934 gr. szénsavat; 0·2784 gr. végre 0·0201 nitrogént adott.

	elméleti szám	találatott		
C ₁₀	66·29	66·38	66·32	—
H ₁₅	8·20	8·26	8·30	—
N.	7·7	—	—	7·22

A kámforsavimid (C₁₀H₁₄O₂NH) könnyen jegecedő test, melynek tulajdonságai Laurent adataival megegyeznek, csak annyit toldanék hozzá, hogy már 150° C.-nál fellengül s pedig olvadás nélkül. Beolvastott csőben 180° C.-nál viztiszta folyadékká olvad s ugyanazon hőfoknál ismét megmerevül. Képződését a szerint, a mint a szörpben kámforsavamid vagy kámforaminsavasammonium jelenlétét vesszük föl, következő egyenletek egyikéből értelmezhető:



E szörp, melyben ezek után amid vagy aminsav jelenléte bebizonyított, most már lehetőleg vizmentes zinkchloriddal vétetett lepárlásnak alá. Habzás és gázfejlődés mellett olaj párologott át, mely már szaga által elárulta a kámfolén jelenlétét. A gáznak kalilúg által el nem nyelt (nem egészen fele rész) része világító lánggal égett. Ez utóbbi kétségen kívül szénoxyd és aethylénből állt, mely aethylén valószínűleg az alkohol utolsó, a szörp által visszatartott maradványokból származhatott,

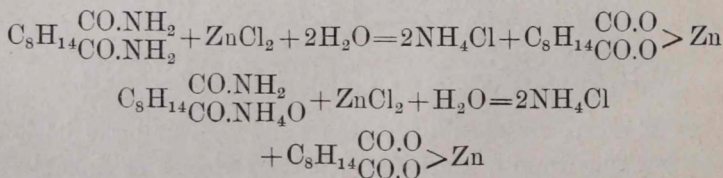
Az olaj legnagyobb része 124—134 között párolgott át, a forrpont azután gyorsan emelkedett egész 200° C fölül s ekkor 260—280° C közt csekélyebb mennyiségű sárga olaj párolgott át. A 124—134° C közt forró részlet csaknem egészen kámfolénből áll; tartalmazott névszerint:

$$\begin{array}{r} 87.03^0 /_0 \text{ C és} \\ 12.94 \text{ » H} \\ \hline 99.97 \text{ »} \end{array}$$

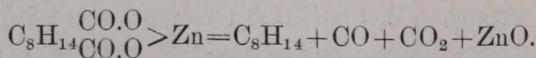
A sárga olaj az elemzés szerint kamfoterpen; tartalmazott:

$$\begin{array}{r} 88.09^0 /_0 \text{ C és} \\ 12.28 \text{ » H} \\ \hline 100.37 \text{ »} \end{array}$$

A kámforaminsavasammonium sem adott (hasonló kezelés mellett) jobb eredményt. Itt is gázfejlődés mellett olaj nyeretett, mely kámfolén és kamfoterpén elegyének bizonyult. Ez eredményt nem lehet másképp értelmezni, mint ha fölvesz-szük, hogy az alkalmazott szerek a ZnCl_2 s a phosphorsavszörp az amidokra szappanosítólag hatnak. S valóban ez történik. A párlati maradványokban tetemes mennyiségű ammoniak mutatható ki, s ha a zínkchlorid maradványokat vízzel kilugozzuk s a hátralékot szerves, ragadós melléktermé-nyek eltávolítása végett alkohollal mossuk ki, jelentékeny mennyiségű zínkoxyd marad vissza. A zínkchlorid az amido-
kat a következő egyenlet szerint szappanosítja:



A képződött kámforsavas zínk a következő egyenlet sze-rint bomlik szét:



A kamfoterpen képződésének magyarázata az eddig leírt vegyhatásoknál hypotesis nélkül mindaddig nem lehet-séges, míg a kámforsavchlorid és ammoniakból képződött oiaj

összetétele nincs kipuhatolva, minthogy eme szénhydrogén az említett olaj főbomlási terméke, viz-elvonó testek behatása alatt. Lehetséges, hogy képződése mélyebbre ható bomlás következménye, mert az állomány egy része mind eme vegy-folyamoknál, főkép pedig a phosphorsav alkalmazása mellett, elszenesedik.

IV. Kísérlet.

Az amidderivatok könnyű elszappanosodása miatt ez úttal kámforaminsavasammonium vízmentes phosphorsav által viz-telenítése kísértetett meg. Ha mindkét test elegye melegítették, a behatás már 50° C-nál kezdődik; a tömeg földuzzad, olvad s a hőmérő állandóan fölfelé emelkedik. Kezdetben vastag gőzök mennek át, melyek nehezen sűrűdnek s erősen benzonitril szagúak. Később mintegy 140° C.-nál csekély mennyiségű jegeczes test s végre olaj megy át; az olaj a jegeczes testtől, mely nem más, mint a keresett nitril, a lehetőség határáig elválasztatott s az után részletes lejárásnak vettetett alá.

Az olaj 150° -ig átment részlete kámfolén. A 150 — 180° között forró részlet az elemzésnél:

86·31% C és

11·16 » H

adott; nitrogént is tartalmazott, benzonitril szagú s kissé zavaros volt. Ha 100-ból hiányzó 2·53% úgy tekintjük, mint nitrilből származó nitrogént, akkor e részlet körülbelül 14% kámforsavnitrilt tartalmaz.

A 180° C fölött átmenő részlet szintén benzonitril szagú volt s valószínűleg jobbadán kámfoterpenből állott, de tüzetesebben nem vizsgálattott.

A nitril kevés alkoholból átjegeczesített s egyidejűleg a sárgás olajtól kisajtolás által lehetőségig megszabadított. További tisztítást az anyag csekély volta miatt (0·2 grnál nem rúgott többre) nem lehetett eszközölni. A mint azt az elemzésnél használnunk kellett, még gyengén sárga színű s benzonitril szagú volt.

0·1572 grm. nitril az elégetésnél adott: 0·1294 grm. vizet és 0·4428 grm. szénsavat;

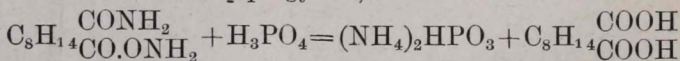
	elméleti szám	találtatott
C ₁₀	74·07	76·82
H ₁₄	8·64	9·14

E szerint, noha e test mintegy 3% kámfoterpénnel volt keverve, az elemzésnél talált számok mégis minden kételyt megszüntetnek, összetételére nézve.

A nitril C₁₀H₁₄N₂ az imidhez igen hasonló jegezes, szintelen test, mely egész tiszta állapotban valószínűleg szagtalan. Vizben nem, alkoholban és aetherben oldható. 125—130° C közt föllengül olvadás nélkül, e közben a jegeczek a higanyon, saját gőzük által vitetve, egészen sajátságos ide-oda mozgást végeztek. Az olvadási pont meghatározására beolvasztott csövekben, a test nem lévén tökéletes tiszta, fölöslegesnek látszott, mert pontosságra igényt nem tarthatott. Káli-lúggal főzve, kétségtelenül elszappanosodás mellett föloldódik.

Szándékom volt a nitrilből s kiváló hidrogénből a megfelelő aljat — a kámforcsoportban az elsőt — előállítani, azonban e szándékomat anyagkészletem teljes fölhasználása miatt végre nem hajthattam.

A nitril csekély mennyisége, mely aránylag tetemes mennyiségű nyers anyagból nyeretett, bizonyítja, hogy a vegyhatásnál keletkezett phosphorsavhydrat az ammoniumsó föl nem bomlott részére ép úgy hat, mint a zinkchlorid:



Az így keletkezett kámforsav azután ép úgy, mint az első kísérletnél vizre szénoxyd, szénsav, kámfolénra s talán kámfoterpénre bomlik.

E szerint előrelátható, hogy még a P₂O₅ jelentékeny fölöslege mellett is az ammoniumsónak csupán némi része változtatik át nitrillé, ekképen a nitrilt legnagyobb mennyiségben úgy lehetne nyerni, ha viz-elvonó szerül annyi phosphorpentachlorid alkalmaztatnék, hogy belőle csak phosphoroxychlorid s nem phosphorsavhydrát képződhetnék.

A benzonitril szagú s a lepárlási termény minden részletében visszakerülő testről adatokat nem közölhetek, mint-hogy e szagot eredetileg a kámforsavnitril sajátosságának tartottam s így bővebb figyelemre nem méltattam.

V. Kísérlet.

Minthogy az eddig nyert eredmények a kámforvegyületek alkatára világot derítettek, ez irányban iparkodtam bővebb adatokat gyűjteni. Ennélfogva a Pfaundler *) által előállított $C_{10}H_{16}Cl_2$ alkotásu cloridot, melyet kámfor és phosphorpentachloridból szabatosan az ő mintája szerint nyertem, forró, tömör salétromsav behatásának vettem alá.

E chlorid élenyülése ugyanazon jelenségek közt történik, mint a kámforé, a chlorid a sav fölületén sárgás olajjá folyik szét s nagyon lassan oldódik vörös gőzök fejlődése közben. A mint a sav hígítottabb lesz, bekövetkezik a pillanat, midőn fajsúlya egyenlő lesz a chloridéval, ekkor az utóbbi a savban kisebb-nagyobb golyók alakjában úszik, melyek súlya végre nagyobb lesz, mint a savé, ekkor azok a sav alatt gyűlnek meg és tetemes lökdösést okoznak. Ezt csak lehetőleg tömény s jelentékeny mennyiségű sav alkalmazása által elkerülhetni.

Miután a chlorid legnagyobb része föloldódott, mihez ép oly hosszú idő szükségeltetik, mint a kámforsavnak kámforból való előállításához, a salétromsavas oldatot bepároltam. Az olajos maradék néhány nap múlva kristályokban merevült meg. A jegeczek a meg nem merevült olajról asbest szűrőn szürettek át s alkoholban oldattak föl. De sem ebből, sem a leszűrt olaj borszeszoldatából nem voltunk képesek ismét jegeczeket nyerni. Ez oldatok szárazra bepárolva szívós szörpök maradtak vissza, melyek szívós, félig szilárd tömegekké száradtak.

E testek erősen savanyu vegyhatásúak, szénsavaskali oldatban pezsgés mellett oldódnak, viz jelenléte mellett szénsavasbarytból is szénsavat üznek ki. Két ily termék elemzése adott:

C	63·29	56·09
H	8·34	7·43
Cl	2·70	4·39

*) Pfaundler. Ann. d. Chem. 115. 29.

A bariumsó kámforsavas bariumnak bizonyult, a megszáritott sóból 40·5^o/_o barium nyeretett.

Ezzel be van bizonyítva, hogy a vegyhatási termék csak legkisebb részben áll chlortartalmu testekből, legnagyobb részben kámforsavból. Ennélfogva lepárlásnak vettettet alá, párlat borszeszben oldatott, az oldat a kijegecedett anhydrittől elválasztatott, bepároltatott, a sötét olajos maradék az anhydrit legutolsó részleteitől kálilúg által megszabadított s végre lepárlásnak vettettet alá. Ekkép sárgás, közönbös, sajátos szagú olajat nyerhetni, mely e képlet $C_{24}H_{35}ClO_3$ szerint látszik összetettnek lenni.

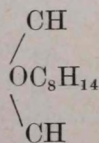
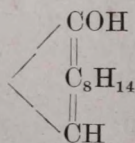
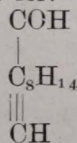
0·1556 gr. anyag elégetve adott 0·4114 gr. szén-savat és 0·1241 gr. vizet; 0·1639 gr. adott 0·0600 AgCl-ot és végre 0·1363 gr. anyag adott 0·0493 gr. ezüstchloridot:

	elméleti szám		kísérlet	
C	71·04	71·10	—	—
H	8·61	8·86	—	—
Cl	8·73	—	9·03	8·94

A salétromsav kámforchloridra gyakorlott behatásának végterméke kámforsav. A chlor kiküszöbölése bonyolódott összetételű chlortartalmu testek képződése mellett történik, melyeket, mint mellékterményeket kis mennyiségben mindig kimutathatni, ha a chlorid nem teljes oldásig kezeltetett salétromsavval.

VI. Elméleti következtetések.

Mayer V. *) egy C_8H_{14} képlet szerint összetett szén-hidrogén létezésére, nemkülönben a kámforsav megállapított aljúságára támaszkodva, következő három kámfor-képletet állított fel:



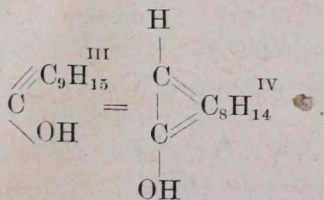
*) Meyer V. Berichte des deutschen chem. Gesellschaft. 3. 116.

Az első képlet szerint a kámfor aldehyd volna, mi természetesen helyben nem hagyható föltevés. A másik képlet értelmében alkohol volna, mi Mayer V. szerint szintén elfogadhatlan föltevés, minthogy sem chloracetylal és eczetsavanhydriddal nem árulta el hydroxyl-hydrogén jelenlétét. Ő tehát a harmadik képletet fogadta el, mely a kámfort nehezen meghatározható vegyületté bélyegzi.

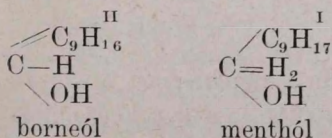
Ámbár sem Baubigny *), sem Meyer a kámfor acetyl-derivatját nem nyerhették, natriumkámfor és ebből nyert methyl- és aethylkámfor létezése minden kétségen kívül helyezi az ilyen aethernemek létezését is. Hogy ilyenek eddig elő nem állíthatattak, ez senkit sem fog meglepni, ha más kámforszármazékok savakkal és vízzel való könnyű elszappanosodását, mint ez fennebb kimutatott tekintetbe veszi. Baubigny kámforaetherei ellenben eléggé bizonyítják, hogy az oxygén a kámforban hydroxyl alakjában van jelen.

Én tehát a Meyer V. második képletéhez fordulok vissza, mert abból egyfelől a kámfor, borneól, menthól, másfelől a többi kámforsavszármazékok közötti összefüggés, minden erőltetés nélkül magyarázható, a mint ezt a következő rövidített képletek mutatják.

E szerint a kámfort *mint harmadrendű alkoholt* kellene fölfogni, mint e három vegyértékű gyök (C_9H_{15}) carbinolját:

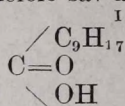


A borneól a másod-, a menthól elsőrendű alkohol volna.

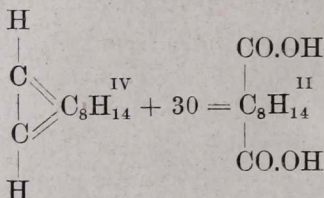


*) Baubigny. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868. 497.

A menthólnak megfelelő sav a kámfolsav volna :

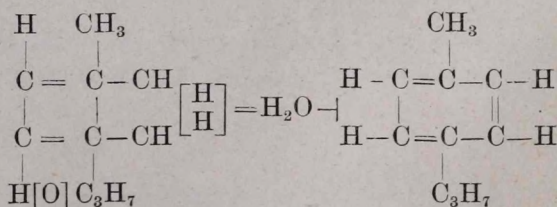


A kámforsav képződése kámforból következő egyenlet szerint megy végbe :

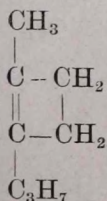


Ez oly magyarázat, mely ép oly egyszerűnek látszik, mint az, melyet a Mayer V. képletével adtunk.

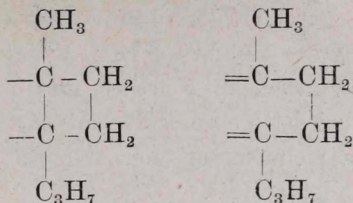
A mi C_8H_{14} gyök összetételét illeti, mely a kámforban négy-, a kámforsavban két vegyértékűnek mutatkozik s szabad állapotban valószínűleg telítettnek veendő, e kérdés eldöntésére eddigelé nincs más tényünk, mint a cymól képződése kámforból, mi az új kámforképlet szerint következőképen menne végbe :



A kámfolén képlete e szerint volna :



Ha a kámfolénben a kettőskapocs részben vagy egészben föloldatik, akkor képződik a két, illetőleg négy vegyértékű gyök :



Végre kellemes kötelességemnek tartom Vängel Béla úrnak buzgó és szakértő segédkezéseért, melyet fenn közlött kísérleteim végrehajtásánál nyújtott, legmelegebb köszönetemet fejezni ki.

VII. A kámforvegyületek alkatáról.

Mint fennebb említettem, a kámfort harmadrendű, a borneólt másod- és a menthólt elsőrendű alkoholnak kell tartanunk.

A borneól alkohol-természete fölött ma már nincs kétség. Hogy másodrendű alkohol, abból következik, hogy oxydálásánál nem képződik $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ összetételű sav. Kékulé szerint e kámfornem szintén másodrendű alkohol, mert ő a közönséges kámfort, minthogy kiváló hydrogénnal borneollá változik, ketónszerű vegyületnek tekinti.

A mennyire e tárgyat jelenleg áttekinthetem, az én fölfogásom ellen a legnyomásabb ellenérv, a borneolnak oly kepződése a közönséges kámforból, mint a másodrendű alkoholoké a ketónokból; mert ámbár telítettebb vegyület képződése kevesbbé telítetből magában véve épen nem meglepő, mindazáltal nem szabad feledni, hogy ha borneól salétromsavval oxydáltatik, ismét kámfor s ennek oxydálási termékei képződnek.

Második ellenvetés az, hogy a kámfor általános s közönséges oxydálási terméke kámforsav, holott a harmadrendű alkoholok kevesebb szént tartalmazó savakat képeznek. Igaz, ismeretes, hogy a kámfornak salétromsavval oxydálásánál kámforsav mellett kevesebb szént tartalmazó savak is (m. pl. Kachler kamphoronsava) állnak elő, de mennyiségük a képződött kámforsavhoz mérve csekély. Ez, s azon körülmény,

hogy a salétromsav szerfölött lassan hat a kámforra, sejtteni engedik, hogy a kámforsav nem tekintendő a kámfor oxydálásáa végtermékének; e célra más oxydálási anyagot, az erélyesebben ható chromsavat használtam, s sejtellem megerősítettet s az elméletem ellen fölhozott második ellenvetés elveszté minden erélyét.

A chromsav kámforra való behatását eddig Fittig és Tollens (Ann. Chem. Pharms. 129. 371.) vizsgálta s azt találta, hogy a víz forrási hőmérsékénél hatástalan. Az én tapasztalatom szerint ez kissé magasabb hőmérsékletnél következik be, ha a kámfor az oxydálásra szolgáló keverékkel szabad tűz fölött, illetőleg homokfürdőben hevítettetik.

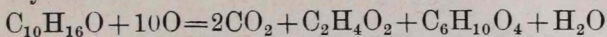
Tovább menő oxydálásnak elejét veendő, az oxydálási keverék behatását félbeszakítottam, midőn még a görebben változatlan kámfor volt jelen. A hevítés alatt sok szénsav illant el, a párlat erősen savanyu kémhatású s eczetsav szagú volt, s az ismeretes vas reactiót mutatta. Szénsavas bariummal telítve, s a leszűrt oldatot szörp sűrűségig bepárologtatva, csekély idő múlva vitziszta jegeczeket kaptam, melyek az elemzésnél eczetsavas bariumnak tüntek ki.

A göreb tartalma leszűretett s az elpárolgó viz pótlása közben addig hevítettett, míg az elszálló gőzök többé nem voltak erősen savanyu szagúak. Azután a zöld folyadék aetherrel rázatott ki. Aether elpárolgása után jegeczes test vált ki. A kristályos pép itatós papir közt kisajtoltatott, a jegeczek alkoholból tisztítottak s a szörp a papirból vizzel kilugoztatott. A vizes oldat bepárologtatásánál sűrű szörp maradt vissza, mely több heti állás után sem jegeczedik, erősen savanyu hatásu, de ez ideig bővebben nem vizsgáltatott. Az valószínűleg pimelínsav.

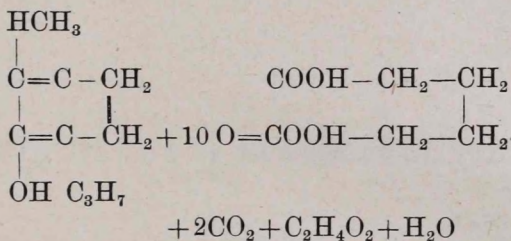
A jegeczes, alkoholból tisztított test adipinsavnak bizonyult, mely 148° C.-nál olvad; vizben, borszeszben, aetherben oldódik. Vángel Béla úr e test elemzésénél a következő számokat talált:

	elméleti szám	találattott	
C	49·31	49·50	49·64
H	6·81	6·79	6·72

A kámfor tehát chromsavval a következő egyenlet szerint oxydálódik:



E vegyhatás az én kámforképlettem helyessége mellett is szól. Ha a kámfor chromsav által oxydáltatik, először is a két exponált szénatóm változik carboxylokká (lásd fenn 3. képlet), azután az oldallánczok, és pedig az egyik methyl-csoport szénsavvá, a másik propyl-csoport szén és eczetsavvá és vízzé oxydálódik, az oldallánczok elvétetvén, marad adipinsav:



A salétromsav az oxydálást csak a két exponált szénatóm carboxylozásáig bírja vinni.

Az én kámfor-képlettem, nézetem szerint, elegendő fölvilágosítást nyújthat bizonyos illatos vegyületeknek kámforból való képződéséről, másfelől bizonyos, a zsiros vegyületek csoportjába tartozó testekről. Úgyszólván nem kész benzól-magvat tartalmaz az, mely ép azért bizonyos körülmények közt könnyen szétszakítható, illetőleg megfordítva, teljes benzól-maggá bővíthető.

Kachler úr (Ann. Chem. Pharm. 164. 90) a kámfrénből: $C_9H_{14}O$, chromsavval ugyanazon termékeket nyerte, mint én kámforból. E körülmény a kamfrénben a kámfor homologját sejteti velem, annál is inkább, mert e test eddig ismert tulajdonságai félreismerhetlenül mutatják alkohol természetét. Most azonban e tárgyat bővebben nem fejtegetem, azonban remélem, hogy a közel jövőben tüzetesebben foglalkozhatom vele.

