

Mittheilungen.

27. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So zahlreich jetzt schon die Arbeiten über Terpene und verwandte Körper sind, weiss man doch über die innere Beschaffenheit dieser merkwürdigen Verbindungen, ihre Molekularstructur, noch immer recht wenig. Zwar sind die Facta in den letzten Jahren nicht unbedeutend vermehrt worden, namentlich hat die Kenntniss des chemischen Verhaltens zugenommen. Aber auch in physikalischer Beziehung ist das vorliegende thatsächliche Material ein recht umfangreiches. Man kennt für eine grosse Menge von Terpenen und deren Derivaten den Siedepunkt, das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, die Dichte, die Brechungsindices und kann daher aus diesen Daten auch das specifische bezw. molekulare Refractionsvermögen ableiten. Bis in die jüngste Zeit sind noch derartige Constanten bestimmt worden. Wenn ungeachtet der fortgesetzten Anhäufung des Thatsächlichen die Aufklärung betreffs der chemischen Natur der Terpene und ihrer Abkömmlinge, ihrer gegenseitigen Beziehungen, ihres atomistischen Baues, verhältnissmässig geringere Fortschritte gemacht hat, so glaube ich, dass die Ursache in der Art der Behandlung dieser Aufgabe zu finden sein dürfte. Denn die Forscher, welche sich bisher mit diesem Gegenstande beschäftigten, haben, mit ganz vereinzelt Ausnahmen, entweder nur die chemischen oder nur die physikalischen Eigenschaften in Betracht gezogen. Nun scheint es mir aber zweifellos, dass in der Reihe der Terpene mehr als in irgend einer anderen Klasse organischer Körper die Verbindung der chemischen und der physikalischen Untersuchungsmethoden zweckmässig, ja geradezu nothwendig ist. Bei Gelegenheit einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit »Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper«¹⁾ hatte ich in dieser Weise unter anderen Substanzen auch einige Repräsentanten der Terpenreihe in Betracht genommen und den Nutzen einer solchen Untersuchungsmethode bewährt gefunden. Dies gab mir Veranlassung zur näheren Beschäftigung mit dieser interessanten Klasse von Körpern und im Folgenden erlaube ich mir zunächst die Resultate, welche das vergleichende Studium der che-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887); Diese Berichte XX, 2288.

mischen und physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe ergab, vorzutragen.

Von den physikalischen Constanten, welche für eine grössere Reihe, sei es in den ätherischen Oelen fertig gebildet vorkommender, sei es künstlich dargestellter Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe bestimmt worden sind, sollen hier erstens in Betracht gezogen werden: der Siedepunkt, die Dichte und der Brechungsindex. Diese Daten sind nicht allein zur Identificirung, Vergleichung und Classification der Substanzen von grossem Werthe, sie können sogar in manchen Fällen unmittelbar zur Aufklärung der Constitution beitragen.

Eine sehr allgemeine Eigenschaft der Verbindungen der Terpenreihe ist ihr Vermögen den polarisirten Lichtstrahl zu drehen. Ebenso bekannt ist aber, dass der zahlenmässige Betrag des Rotationsvermögens dieser Körper je nach der Art der Darstellung und Reinuug des betreffenden Präparates verschieden ausfällt und zwar ganz ausserordentlich wechselt. Als quantitatives Untersuchungsmittel kann daher das Drehungsvermögen hier nicht angewandt werden, wohl aber, und zwar sehr allgemein, als qualitatives. Denn gewisse hierher gehörige Verbindungen sind rechts-, andere linksdrehend und einige sind inactiv. Da nun das Drehungsvermögen eines bestimmten Individuums durch verschiedene Einwirkungen wohl vermindert, aber nur unter besonderen und bekannten Umständen ganz aufgehoben, nach den bisherigen Erfahrungen aber in keinem Falle bezüglich der Rotationsrichtung umgekehrt werden kann, so ist das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, ähnlich wie Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices, nicht nur zur Feststellung der Identität und Herkunft der Körper benutzbar, sondern es vermag auch, wie wir sehen werden, betreffs der Structur derselben wichtige Aufschlüsse zu liefern. Als derartig qualitatives Hülfsmittel soll denn auch das Drehungsvermögen hier angewandt werden und es ist daher in der Folge nur angegeben, ob eine bestimmte Verbindung rechts (+) oder links (—) dreht oder inactiv (0) ist.

Von allen physikalischen Constanten ist aber für chemische Zwecke die aus Molekulargewicht (P), Brechungsindex (n) und Dichte (d) abzuleitende Molekularrefraction entschieden die werthvollste. Nachdem ich in einer, im Jahre 1879 eröffneten Reihe von Arbeiten gezeigt hatte, in welcher Weise der damals als Maass der molekularen Brechung benutzte Ausdruck $(n - 1) \frac{P}{d}$ zu Forschungen bezüglich der chemischen Constitution dienen könne, hat man seither dieses Untersuchungsmittel bereits vielfach und mit Erfolg angewandt. Gladstone, Kanonnikoff, Flawitzky und Andere haben dann in den weiter unten citirten Abhandlungen die von mir empfohlene Methode auch bei Untersuchungen in der Terpengruppe erprobt, ohne indessen die

Verbindungen dieser Reihe zum Gegenstand eines umfassenderen vergleichenden Studiums physikalischer und chemischer Beziehungen zu machen.

Nachdem ich nun in neuerer Zeit nachgewiesen habe, dass der theoretisch begründeten Refractionsconstante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ wie in physikalischer so auch in chemischer Hinsicht grosse Vorzüge vor dem früher gebräuchlichen empirischen Ausdrücke $(n-1) \frac{P}{d}$ zukommen, bediene ich mich als Maass der Molekularbrechung nur noch, und so auch im Folgenden, jener Constante. Nach meinen Erfahrungen treten bei Anwendung derselben auch in der Terpenreihe alle Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Natur der Körper genauer und bestimmter hervor.

In den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ ist hier stets für n der Brechungsindex für die Fraunhofer'sche Linie C, zusammenfallend mit dem Strahl α des Wasserstofflichtes, eingeführt worden. Bei den von Gladstone untersuchten Substanzen konnte dieser nicht gemessene Index häufig aus den Beobachtungen für die Linien A und D mit einer, wie kürzlich nachgewiesen wurde¹⁾, fast absoluten Genauigkeit ermittelt werden. Wo Messungen für die D-Linie fehlen, wurde statt dieser der in Bezug auf H bestimmte Index genommen und auch in diesem Falle n_C mit der empirischen Interpolationsformel Cauchy's abgeleitet. Da die Verbindungen der Terpengruppe ein verhältnissmässig geringes, hinter der Dispersion des Benzols erheblich zurückbleibendes, Zerstreungsvermögen besitzen, so kann auch noch aus dem Spectralintervall A bis H der Brechungsindex für C, wie das folgende Beispiel zeigt, bis auf wenige Einheiten der vierten Decimale genau — also mit völlig genügender Annäherung interpolirt werden.

Terpentinöl

nach van der Willigen, Temperatur 18.12° (Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 206).

	Spectral-Linien			Cauchy's Constanten, aus n_A und n_H berechnet:
	A	C	H	
n beobachtet	1.46627	1.46925	1.49131	A = 1.4570
n berechnet		1.4694		log B = 1.72946
Differenz		0.00015		

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 308 (1887).

I. Abschnitt.

Vergleichung der chemischen und physikalischen
Eigenschaften der Terpene.

In der hier angefügten grossen Tafel sind die vorerwähnten Constanten aller in physikalischer Beziehung untersuchten und als genügend rein anerkannten Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe zusammengestellt. Die Ueberschriften im Kopfe der Colonnen enthalten die erforderlichen Erklärungen.

Eine genaue Vergleichung dieser physikalischen Constanten der Terpene bestätigt die neuerdings wieder von Wallach auf Grund des chemischen Verhaltens betonte Thatsache, dass die Anzahl der in dieser Gruppe vorkommenden Isomeriefälle keine so grosse ist als man früher anzunehmen geneigt war. Gladstone hat übrigens schon 1864 diesen Schluss aus seinen physikalischen Beobachtungen¹⁾ gezogen und gezeigt, dass aus verschiedenen Pflanzen gewonnene ätherische Oele häufig einen identischen Kohlenwasserstoff enthalten. Obwohl nun die Isomerien nicht so zahlreich sind als man ehemals vermuthete, so steht es doch fest, dass mindestens neun oder zehn verschiedene Verbindungen der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ existiren und es ist leicht möglich, dass bei genauerem Studium diese Ziffer sich als noch nicht ausreichend herausstellen wird. Auch in der Reihe der Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, kommen wie es scheint Isomeriefälle vor; betreffs der Polyterpene, $C_{20}H_{32}$, und von höherem Molekulargewicht ist noch nicht näheres bekannt.

Das physikalische Verhalten der vielen, grösstentheils in den ätherischen Oelen vorkommenden, zum Theil aber auch künstlich erhaltenen Kohlenwasserstoffe, gestattet es schon dieselben in eine gewisse Anzahl von Klassen einzuordnen, und mit Zuhülfenahme der chemischen Erfahrungen wird noch eine weitere Unterscheidung und Gliederung ermöglicht. Auf diese Weise haben sich die Terpene in die unsere Tabelle ausfüllenden Gruppen eintheilen lassen, welche nun den Gegenstand näherer Betrachtung bilden sollen.

§ 1.

Citren.

Dieses, neuerdings auch Limonen genannte Terpen wurde zuerst in dem aus den Fruchtschalen der Citronen (*Citrus Limonum*) gewonnenen Oele aufgefunden. Schon allein die aufmerksame Verglei-

¹⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 17, 1.

Tafel der physikalischen Constanten der Terpene.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
Name und Herkunft des Products (äther. Oeles), aus welchem das Terpen gewonnen wurde	Beobachter	Siedepunkt	Rotations- vermögen	Temperatur für Dichte und Brechungs- index	Dichte d	Brechungs- index n_D	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	Beobachtete Mol. Refract. $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$	Theoretische Mol. Refract. $M \cdot R + \gamma \cdot r$	
1. Citren, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Orangenschalenöl (Citrus Aurantium)	Gladstone	(1) 174°	+	20	0.8460	1.4679	0.3285	44.68	für die Satisfactionsformel $C_{10}H_{16} =_2$	
» » »	»	(2) ?	+	?	0.8483	1.4710	0.3293	44.78		
Orangenblüthenölsyn. Neroli (Citr. Aur.)	»	(1) 173	+	20	0.8466	1.4648	0.3264	44.39		
Essence de petit grain (aus Blättern und unreifen Früchten von Citr. Aurant.)	»	(1) 174	+	20	0.8470	1.4651	0.3265	44.40		
Citronenöl (Citrus Limonum)	»	(1) 173	+	20	0.8468	1.4694	0.3291	44.76		
» » »	Kanonnikoff u. Flawitzky	(3) 177	+	21.3	0.8429	1.4706	0.3313	45.06		
Cedratöl (Citrus Medica)	Gladstone	(1) 173	+	20	0.8466	1.4684	0.3286	44.69		
Bergamottöl (Citrus Bergamia)	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	175	+	20	0.8466	1.4653	0.3267	44.44		
Kümmelöl (Samen von Carum Carvi)	Gladstone	(1) 176	+	20	0.8466	1.4679	0.3283	44.65		
Dillöl (Samen von Anethum graveolens)	»	(1) 173	+	20	0.8467	1.4680	0.3283	44.65		
Hollunderblüthenöl (Sambucus nigra)	»	(1) 172	+	20	0.8468	1.4665	0.3274	44.52		
Muscatnussöl (Myristica aromatica)	»	(2) 177-179	+	27	0.8480	1.4705	0.3293	44.79		
2. Dipenten, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Kautschin Diisopren (Destil. v. Kautsch.)	Gladstone	(5) ca. 175	0	16	0.8449	1.4716	0.3312	45.04		für die Satisfactionsformel $C_{10}H_{16} =_2$
Isoterebthen (Erhitzen v. Terpentingöl)	Riban	(6) 175	0	25	0.8392	1.4677	0.3311	45.03		
Cascarillarindenöl (Croton Eluteria)	Gladstone	(1) 172	0	20	0.8467	1.4686	0.3287	44.70		
3. Isoterpen, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Rechts-Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, durch Wasserentziehung	Flawitzky	(7) 178.3	+	15	0.8517	1.4729	0.3293	44.79		
4. Sylvestren, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Schwed. Terpentingöl (Pinus Sylvestris)	Gladstone	(2) ?	+	14	0.8658	1.4746	0.3249	44.19		
5. Pinene, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Amerik. Rechtsterpentingöl (Pinus Aust.)	Gladstone	(5) 160	+	10.2	0.8711	1.4713	0.3210	43.66	für die Satisfactionsformel $C_{10}H_{16} =_2$	
Russisch. Rechtsterpentingöl (Pinus Sylv.)	Flawitzky	(7) 155.5-156.5	+	20.1	0.8598	1.4637	0.3208	43.62		
Wermuthöl (Artemisia Absinthium)	Gladstone	(1) 160	+	20	0.8565	1.4623	0.3212	43.68		
Münzöl (Mentha viridis)	»	(5) 160	+	17.3	0.8646	1.4666	0.3207	43.61		
Französ. Linksterpentingöl (Pinus marit.)	Kanonnikoff u. Flawitzky	(3) 155	-	20.3	0.8581	1.4644	0.3218	43.77		
» » » »	Riban	(6) 156	-	25	0.8561	1.4622	0.3213	43.69		
Thymianöl (Thymus vulgaris)	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	160	-	20	0.8635	1.4647	0.3200	43.52		
Anisöl (Pimpinella Anisum)	» » (1 u. 4)	160	-	20	0.8580	1.4642	0.3217	43.76		
Salbeiöl (Salvia officinalis)	Gladstone	(5) ca. 160	-	24.5	0.8632	1.4640	0.3197	43.48		
Petersilienöl (Apium Petroselinum)	»	(1) 160	-	20	0.8732	1.4699	0.3195	43.45		
6. Lauren und Menthen, $C_{10}H_{16} =_2$.										
Lorbeeröl (Laurus nobilis)	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	173	-	20	0.8510	1.4589	0.3212	43.68		für Cam- phen, $C_{10}H_{16} =_2$
Pfeffermünzöl (Mentha piperita)	Gladstone	(1) 175	-	20	0.8602	1.4610	0.3190	43.38		
7. Camphen- ($C_{10}H_{16}$) haltige Pinene.										
Myrtenöl (Myrtus communis)	Gladstone	(1) 163	+	20	0.8690	1.4597	0.3150	42.84	für Cam- phen, $C_{10}H_{16} =_2$	
Rosmarinöl (Rosmarinus officinalis)	»	(1) 163	+	20	0.8805	1.4614	0.3119	42.42		
8. Sesquiterpene, $C_{15}H_{24} =_2$.										
Cubebenöl (Piper Cubeba)	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	260	+	20	0.9062	1.4983	0.3236	66.02	für $C_{15}H_{24} =_2$	
Nelkenöl (Caryophyllus aromaticus)	» » (1 u. 4)	249	?	20	0.9041	1.4939	0.3219	65.68		
Rosenholzöl (Convolvulus scoparius)	Gladstone	(1) 249	-	20	0.9042	1.4911	0.3204	65.36		
Patschuliöl (Pogostemon Patschuli)	»	(1) 260	?	20	0.9255	1.5042	0.3201	65.29		

1) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 17, 1 (1864).

2) Derselbe, loc. cit. 45, 241 (1884).

3) J. J. Kanonnikoff, im Verein mit F. Flawitzky; des Ersteren Dissertation, Kasan 1880; Journ. pract. Chem. [2] 32, 497 (1885).

4) J. H. Gladstone und T. P. Dale, Phil. Transact. 1863, 317.

5) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 609 (1886).

6) J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 1, 215, 353, 473, (1875).

7) F. Flawitzky, diese Berichte XX, 1956 (1887).

chung der physikalischen Constanten lehrt, dass damit identisch sind die Kohlenwasserstoffe, welche erhalten werden: aus den Fruchtschalen der Orangen (*Citrus Aurantium*), aus den Orangenblüthen oder dem sogenannten Neroliöl, aus der durch Destillation der Blätter und unreifen Früchte derselben Pflanze dargestellten »Essence de petit grain«, ferner aus den Fruchtschalen von *Citrus Medica* (Cedratöl) und *Citrus Bergamia* (Bergamottöl). Ebenso wie in den verschiedenen Theilen der Pflanzen aller bisher daraufhin untersuchten Citrusarten findet man denselben Kohlenwasserstoff auch in den um 175° siedenden Fractionen der ätherischen Oele aus Kümmel- und Dillsamen (*Carum Carvi* und *Anethum graveolens*), aus Hollunderblüthen (*Sambucus nigra*) und aus Muscatnuss (*Myristica aromatica*).

Der Siedepunkt des aus den verschiedenen Oelen dargestellten Citrens ist nicht ganz constant, er liegt, wie aus der Tabelle ersichtlich, zwischen 172 — 179 , im Mittel gegen 175° . Die Ursache dieser Schwankungen wird vermuthlich in einem verschiedenen Grade der Reinheit zu suchen sein. Da alle ätherischen Oele Gemenge von Kohlenwasserstoffen und meist auch Oxydationsproducten derselben sind, so ist es nicht leicht, irgend einen der Componenten durch fractionirte Destillation im Zustande vollendeter Reinheit zu gewinnen, um so mehr, da die Siedepunkte einiger dieser Kohlenwasserstoffe nicht sehr weit, gegen 20° , auseinander liegen. Die hieraus hervorgehenden Verschiedenheiten im Grade der Reinheit machen sich auch in Bezug auf die übrigen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger bemerkbar.

Alle diese Kohlenwasserstoffe sind optisch activ und obwohl die Intensität des Rotationsvermögens sehr verschieden ist, so ist doch die Richtung in allen Fällen dieselbe: das Citren ist stets rechtsdrehend.

Eine bemerkenswerthe Gleichförmigkeit ergibt sich betreffs der Dichte. Mit Ausnahme des Muscatterpens, welches eine etwas grössere Abweichung zeigt, schwankt das specifische Gewicht bei 20° nur zwischen 0.844 — 0.847 , beträgt also im Mittel etwa 0.846 . Das Muscatterpen ist leider nicht bei derselben Temperatur, sondern bei 27° untersucht worden. Nimmt man an, dass die Volumausdehnung dieses Terpens ungefähr dieselbe ist, wie die von Riban¹⁾ für andere Terpene gefundene, also circa 0.001 für je einen Grad Celsius, was der Wahrheit jedenfalls nahe kommt, so würde die Dichte des Muscatterpens bei 20° sein: $0.848 + 0.007 = 0.855$. Die Abweichung von dem vorher für das Citren angegebenen Mittelwerthe 0.846 ist also eine recht merkliche.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich bezüglich des Brechungsindex *nc*. Dieser Werth differirt bei den einzelnen Gliedern der

¹⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 477 (1875).

Citrengruppe nur zwischen 1.465 und 1.47, gemessen bei 20°. Der aus dem Muscatöl gewonnene Kohlenwasserstoff besitzt dagegen wie eine grössere Dichte, so auch einen grösseren Brechungsindex, indem die Beobachtung schon bei 27° den Werth 1.47 lieferte. Diese Abweichungen sind dadurch zu erklären, dass im Muscatöl ein aus annähernd gleichen Theilen bestehendes Gemenge von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Product vorliegt, welches letzteres eine beträchtlich grössere Dichte und grösseren Brechungsindex besitzt. Die vollkommene Trennung dieser drei Substanzen ist schwierig und die untersuchte Fraction enthielt, wie schon der erhöhte Siedepunkt 177 — 179°, andeutet, wahrscheinlich etwas von der Sauerstoffverbindung.

Auch bezüglich des specifischen Brechungsvermögens $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$ zeigt sich bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen der Gruppe befriedigende Uebereinstimmung. Die Werthe schwanken nur zwischen 0.326 bis 0.331 und in dieser Hinsicht schliesst sich auch das Muscatterpen den übrigen an.

Die vorstehende Vergleichung der physikalischen Eigenschaften ergibt also die Identität der in den genannten ätherischen Oelen enthaltenen, um 175° siedenden Terpene. Das chemische Verhalten bestätigt diesen Schluss. Die Kohlenwasserstoffe liefern, so weit sie daraufhin bisher untersucht worden sind, die gleichen Verbindungen mit Halogenwasserstoff und mit Brom. Freilich sind diese chemischen Kriterien weniger zuverlässig als die physikalischen, insofern manche nachweislich isomere Terpene identische Additionsproducte geben.

Es ist bekannt, dass die Verbindungen des Citrens mit Halogenwasserstoff zwei Molekel des letzteren enthalten, im Gegensatz zu anderen Terpenen, die nur eine Molekel aufnehmen. Man darf aber auf Grund dieser Thatsache noch nicht mit Bestimmtheit schliessen, dass im Citren zwei Aethylengruppen vorhanden seien, da wie gesagt aus isomeren Kohlenwasserstoffen das gleiche Additionsproduct erhalten werden kann, und zwar das nach der Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ zusammengesetzte auch aus solchen Terpenen, in denen sicher ursprünglich nur eine, nicht zwei Aethylengruppen vorkommen. Es findet dann in solchen Fällen Isomerisation statt, und dass auch das Citren bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff eine Umlagerung erfährt, ist in der That nachgewiesen. Die Additionsproducte des Citrens mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff sind ident mit den Dipentenverbindungen und durch Abspaltung des Halogenwasserstoffs nach der Methode von Oppenheim, mit Anilin, wird thatsächlich kein Citren regenerirt, sondern man erhält das isomere Dipenten.

Characteristisch für das Citren ist dagegen das von Wallach entdeckte, bei 104° schmelzende, in Lösungen rechtsdrehende Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Das analoge Dipententetrabromid schmilzt dagegen bei 124° und ist inactiv. Die Existenz der genannten Bromverbindung des Citrens spricht also überzeugender für die Anwesenheit zweier Aethylengruppen in dem Kohlenwasserstoffe, als ein vollgiltiger Beweis kann sie indessen auch nicht anerkannt werden. Es ist bisher aus dem Tetrabromid das Citren selbst noch nicht regenerirt worden. Das wäre ein gewichtiges Argument. Bei der labilen Natur der Terpene wäre es aber von vornherein nicht ausgeschlossen, dass auch durch Einwirkung von Brom in der Weise eine Isomerisation stattfände, dass ein sowohl von Citren als auch von Dipenten verschiedener, zwei Aethylenbindungen enthaltender Kohlenwasserstoff gebildet würde. Das Citren selbst könnte dann vielleicht doch nur *eine* Aethylenbindung besitzen. Diesem Zweifel macht die Bestimmung der Molekularrefraction ein Ende.

Für einen Kohlenwasserstoff der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \overline{=}_2$, der also zwei Aethylenbindungen enthält, ergibt sich, wie in Columne X der Tabelle angeführt ist, die theoretische Molekularrefraction 45.00. Ein Blick auf die Spalte IX, welche die aus den Beobachtungen abgeleitete Molekularrefraction enthält, zeigt nun, dass dieser Werth bei sämmtlichen Kohlenwasserstoffen der Citrengruppe dem von der Theorie verlangten nahe, in den meisten Fällen sehr nahe kommt. Das Orangenschalen- und das Citronenöl bestehen zum grössten Theil aus Citren und dieses Terpen kann daher am leichtesten aus den genannten Oelen rein erhalten werden. In der That stimmt denn auch die beobachtete Molekularrefraction bei diesen Kohlenwasserstoffen mit der theoretischen Ziffer 45.00 fast vollständig überein. Etwas geringere Werthe geben manche aus den übrigen Oelen gewonnenen Terpene, was jedenfalls in der unvollkommenen Abscheidung der flüchtigeren Kohlenwasserstoffe und der Oxydationsproducte, die beide ein geringeres Brechungsvermögen besitzen, begründet ist. Die Abweichungen überschreiten übrigens in keinem Falle die durch Versuchsfehler, und zwar hauptsächlich durch nicht vollkommene Reinheit der Substanzen erklärbaren Ungenauigkeiten. Man darf daher die Molekularrefraction sämmtlicher in der Gruppe angeführter Kohlenwasserstoffe als im wesentlichen identisch betrachten und als einen wichtigsten Beweis dafür, dass das Citren zwei Aethylenbindungen in der Molekel enthält.

§ 2.

Dipenten.

Die zweite Gruppe der Tabelle umfasst unter der Ueberschrift »Dipenten« die Beobachtungen an drei Substanzen von der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$: dem Kautschiu syn. Diisopren oder Di-

penten, welches den um 175° siedenden Antheil der Destillationsproducte des Kautschuks bildet und ebenso aus dem Isopren oder Penten C_5H_8 durch Polymerisation dargestellt werden kann; ferner dem Isoterebenthen von Riban, durch Ueberhitzen von rectificirtem, bei 156° siedenden französischen Terpentinöl, und endlich dem durch Destillation der Rinde von Croton Eluteria gewonnenen sogenannten Cascarillaöl. Sämmtliche physikalischen Eigenschaften dieser drei Kohlenwasserstoffe stimmen sehr nahe unter einander überein und mit Ausnahme des optischen Drehungsvermögens, welches hier fehlt ¹⁾, auch mit denen des Citrens. Es ist daher kein Zweifel, dass diesen drei Kohlenwasserstoffen ebenfalls die Saturationsformel $C_{10}H_{16}$ \bar{m}_2 zukommt. Bezüglich des Kautschins und des Isoterebenthens wird dies auch durch das identische chemische Verhalten bestätigt. Beide geben mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff oder mit zwei Molekeln Brom Additionsproducte, die vollkommen gleich sind. Die Verbindungen mit Halogenwasserstoff sind ferner auch identisch mit denjenigen des Citrens, dagegen ist das Tetrabromid des Kautschins resp. Isoterebenthens wie schon oben erwähnt wurde ein anderes, es schmilzt um 20° höher als dasjenige des Citrens, nämlich bei 124° . Diese beiden Kohlenwasserstoffe, Kautschin und Isoterebenthen haben sich als identisch erwiesen mit demjenigen Terpen, welches durch Inversion des Terpentinöls mit feuchter Salzsäure entsteht.

Der bei 172° siedende Antheil des Cascarillaöles, welcher in chemischer Beziehung bisher nicht untersucht worden ist, enthält, wie die physikalischen Eigenschaften ergeben, sehr wahrscheinlich denselben Kohlenwasserstoff, das Dipenten. Neben einigen Terpentinölsorten und, nach Wallach, dem Campheröl bildet das Cascarillaöl eines der wenigen ätherischen Oele, welche ein optisch inactives Terpen, das Dipenten, enthalten.

Das Dipenten unterscheidet sich, wie aus vorstehendem ersichtlich, in physikalischer Beziehung vom Citren nur durch das Fehlen der optischen Activität, in chemischer durch das anders krystallisirende Tetrabromid, welches wie Dipenten selbst inactiv ist und wie gesagt um 20° höher schmilzt, als das rechtsdrehende Citrentetrabromid.

§ 3.

I s o t e r p e n.

Flawitzky hat vor Kurzem aus rechtsdrehendem russischen Terpentinöl durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure ein Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$ (Terpineol) dargestellt und daraus durch Wasser-

¹⁾ Das von Riban aus linksdrehendem französischen Terpentinöl durch Erhitzen erhaltene Isoterebenthen zeigte noch eine schwache Linksdrehung, welche vermuthlich von kleinen Mengen noch nicht invertirten Terpentinöls herrührte.

entziehung (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ regenerirt, welcher mit dem Ausgangsproducte isomer ist und von Fla witzky Isoterpen genannt wird. Die physikalischen Constanten dieses Körpers sind in unserer Tabelle in einer besonderen Gruppe zusammengestellt, obwohl dieselben an sich nicht genügen, um eine Unterscheidung von den vorhergehenden Verbindungen, namentlich vom Citren zu begründen. Im Gegentheil ähnelt das Isoterpen in seinem physikalischen Verhalten vollkommen dem Citren. Es ist wie dieses rechtsdrehend, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex und specifisches bezw. molekulares Brechungsvermögen zeigen ebenfalls die grösste Uebereinstimmung. Dem Isoterpen kommt daher mit Sicherheit die Saturationsformel $C_{10}H_{16} \cdot \frac{1}{2}O_2$ zu und es ist ein dem Citren, wenn nicht identisches, so doch jedenfalls sehr nahe stehendes Terpen. Wie dieses bildet es auch das mit dem Dipentenbichlorhydrid identische, bei 50^0 schmelzende Additionsproduct $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$.

Da indessen nach Wallach's ¹⁾ Beobachtungen durch Einwirkung von Säuren und anderen Wasser entziehenden Mitteln aus Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, je nach dem Reagens und den Versuchsbedingungen verschiedene Terpene entstehen, unter welchen das sogen. Terpinolen gewisse Aehnlichkeit mit dem Citren aufweist, ohne aber damit identisch zu sein, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass auch das Isoterpen ein besonderes, dem Citren wie dem Terpinolen zwar sehr ähnelndes Stellungsisomeres ist.

Bezüglich des Terpinolens ist bisher nur bekannt, dass es zwischen 185 und 190^0 siedet, das bei 50^0 schmelzende Bichlorhydrid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ und ein charakteristisches, bei 116^0 schmelzendes, in Lösungen inactives Tetrabromid liefert. Das Terpinolen besitzt danach vermuthlich die Saturationsformel $C_{10}H_{16} \cdot \frac{1}{2}O_2$. Es ist ein leicht veränderliches, isomerisirtbares Terpen.

§ 4.

Sylvestren.

Im schwedischen, aus *Pinus Sylvestris* gewonnenen Terpentinöl wurde von Atterberg ²⁾ neben dem rechtsdrehenden, bei circa 160^0 siedenden Australen ein bei 174^0 destillirendes, ebenfalls rechtsdrehendes, mit den bisher bekannten isomeres Terpen entdeckt und Sylvestren genannt. Dasselbe liefert ein charakteristisches, bei 72^0 schmelzendes Additionsproduct mit zwei Molekeln Salzsäure, dessen ätherische Lösungen rechts drehen, während das zweite bekannte Ter-

¹⁾ O. Wallach, *Ann. Chem. Pharm.* **230**, 253 ff. (1885); **239**, 17 ff. (1887).

²⁾ A. Atterberg, diese Berichte X, 1202 (1887).

penbichlorhydrid, nämlich dasjenige des Dipentens, inactiv ist. Nach Wallach ¹⁾ giebt das Sylvestren auch charakteristische, in Lösungen ebenfalls rechtsdrehende Verbindungen mit 2HBr, 2HJ und 2Br₂.

Bezeichnend ist auch das spezifische Gewicht des Sylvestrens. Während alle anderen bei circa 175⁰ siedenden und Bichlorhydride bildenden Terpene eine Dichte von annähernd 0.846 bei 20⁰ zeigen, besitzt das Sylvestren nach Atterberg bei derselben Temperatur die Dichte 0.865 (0.861 bei 16⁰).

Das in unserer Tabelle angeführte, von Gladstone untersuchte Präparat, dessen Siedepunkt nicht mitgetheilt ist, besass eine etwas grössere Dichte als von Atterberg gefunden wurde. Es fehlt jede weitere Angabe, aus welcher auf die Reinheit des Präparates geschlossen werden könnte. In der That enthielt dasselbe höchst wahrscheinlich noch beträchtliche Mengen des niedriger siedenden Australens ²⁾.

Berechnet man nämlich aus dem beobachteten Brechungsindex und spezifischen Gewicht die Molekularrefraction, so ergiebt sich, wie aus Spalte IX ersichtlich, die Ziffer 44.19, während ein Terpen von der Saturationsformel C₁₀H₁₆ | $\overline{=}$ ₂ den Werth 45.00 ergeben sollte. Da nun das Sylvestren seiner Additionsfähigkeit nach wahrscheinlich zwei Aethylengruppen enthält, das gefundene molekulare Brechungsvermögen aber den der Saturationsformel C₁₀H₁₆ | $\overline{=}$ ₂ entsprechenden Betrag nicht vollkommen erreicht, so darf man annehmen, dass das Präparat nicht frei war von einer mit geringerem Refractionsvermögen begabten Substanz, nämlich dem isomeren, um circa 15—20⁰ niedriger siedenden Australien oder Rechtspinen, dessen Molekularrefraction, wie weiter unten nachgewiesen wird, in der That eine geringere ist.

§ 5.

Pinene: Australien und Terebenthen.

In einer beträchtlichen Anzahl ätherischer Oele kommen bekanntlich zwischen 155—160⁰ siedende Terpene vor. Das französische, aus *Pinus maritima* gewonnene Terpentinöl enthält grösstentheils einen solchen Kohlenwasserstoff, im englischen, amerikanischen, schwedischen und russischen, aus *Pinus Australis*, *Pinus Sylvestris* und den Pflanzen anderer Pinusarten dargestellten Oelen bildet ein derartiges Terpen ebenfalls einen der Hauptbestandtheile. Diese von

¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 239, 29.

²⁾ Möglicherweise verdankte auch das von Atterberg untersuchte Präparat sein auffallend hohes spezifisches Gewicht einer Beimengung von Australien, sodass alsdann vollkommen reines Sylvestren sich betreffs der Dichte dem Citren gleich verhalten würde. (?)

Wallach Pinene genannten Kohlenwasserstoffe differiren nur in einer Beziehung, dem Drehungsvermögen. Das aus *Pinus maritima* erhaltene, Terebenthen genannte Terpen ist linksdrehend, das Australen, aus *Pinus Australis* und *Pinus Sylvestris*, dagegen rechtsdrehend. Mit diesen beiden Pinenen scheinen nun, wenn auch vielleicht nicht alle, so doch gewiss die grosse Mehrzahl der zwischen 155—160° siedenden Terpene physikalisch und chemisch identisch zu sein. In der fünften Gruppe unserer Tabelle sind die physikalischen Constanten der zwischen jenen Grenzen destillirenden Fractionen einer Anzahl ätherischer Oele zusammengestellt.

Betrachten wir zunächst die Dichte, indem wir wieder (um die bedauerlicher Weise von den verschiedenen Forschern bei ganz beliebigen Temperaturen gemachten Beobachtungen vergleichen zu können) die Ausdehnung gleich 0.001 für 1° C. annehmen. Es ergibt sich dann, dass mit Ausnahme der beiden letzten alle Kohlenwasserstoffe sehr nahe übereinstimmende, und zwar bei 20° zwischen 0.856 bis 0.863 liegende Dichte haben. Nur die aus dem Salbei- und dem Petersilienöl gewonnenen zeigen merklich höhere Werthe, welcher bei dem letzteren bis auf 0.873 steigt. Ob dieses grössere specifische Gewicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist oder die aus den genannten Oelen gewonnenen Terpene charakterisirt, ist bisher nicht zu entscheiden und bedarf einer besonderen Prüfung¹⁾.

Dieselbe Schwierigkeit wie vorher findet man bei der Vergleichung der Brechungsindices, die ebenfalls nicht bei constanter Temperatur bestimmt wurden. So viel lässt sich jedoch feststellen, dass mit Ausnahme des Salbei- und Petersilienterpens, welche wieder etwas höhere Werthe ergeben, der Brechungsindex n_D bei 20° ungefähr zwischen 1.462—1.465 liegt.

Das specifische Brechungsvermögen aller zehn Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe ist sehr nahe übereinstimmend 0.319—0.322.

Von dem vorher erörterten Citren, Dipenten und Isoterpen unterscheiden sich die Pinene durch einen um 15—20° niedrigeren Siedepunkt, eine beträchtlich grössere Dichte und ein geringeres specifisches Brechungsvermögen, während im Brechungsindex kein erheblicher Unterschied vorhanden ist.

Die Molekularrefraction jener erstgenannten Kohlenwasserstoffe nähert sich dem für die Saturationsformel $C_{10}H_{16} \left[\frac{2}{2} \right]$ geforderten

¹⁾ Sowohl das rohe Salbei- als auch das Petersilienöl enthalten Campherarten, welche möglicher Weise noch in geringen Mengen den Terpenen beigemischt waren und die Dichte (und den Brechungsindex) erhöhen konnten. E. v. Gerichten, diese Berichte IX, 258 (1876), findet übrigens für Petersilienterpen $d^{12} = 0.865$, woraus sich $d^{20} = 0.857$, also mit den übrigen Terpenen der Gruppe ganz übereinstimmend ergibt.

theoretische Werthe 45.00, die Pinene dagegen enthalten offenbar nur eine Aethylenbindung, indem die Ziffern für die Molekularbrechung in diesem Falle dem von der Theorie für die Surationsformel $C_{10}H_{16}$ verlangten Betrage 43.22 nahekommen.

Aus demselben Grunde, aus welchem die Molekularrefraction der bei ca. 175° siedenden Terpene in der Regel etwas zu klein ausfällt, wird sie bei den um 160° destillirenden Pinenen etwas zu gross gefunden. Diese enthalten eben noch leicht geringe Mengen jener Kohlenwasserstoffe von stärkerem Refractionsvermögen und vice versa.

Aus dem physikalischen Verhalten der in dieser Gruppe angeführten Kohlenwasserstoffe folgt also, dass mit Rechtspinen oder Australen identisch sind die Terpene aus Wermuthöl (*Artemisia Absinthium*) und Münzöl (*Mentha viridis*). Mit Linkspinen oder Terebenthen sind übereinstimmend die Kohlenwasserstoffe aus den ätherischen Oelen des Thymians (*Thymus vulgaris*) und des gewöhnlichen Anis (*Pimpinella Anisum*)¹⁾. Wahrscheinlich enthält auch das Salbei und das Petersilienöl (aus *Salvia officin.* und *Apium Petroselinum*) das gleiche Terebenthen, doch darf dies noch nicht als ganz sicher hingestellt werden.

Mit diesen aus dem physikalischen Verhalten der genannten Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Schlüssen stimmen die Resultate der chemischen Untersuchung überein. Mit Brom geben diese Terpene flüssige, nicht weiter charakterisirte Additionsproducte, in denen zwei Atome Brom enthalten zu sein scheinen. Mit Halogenwasserstoff, und zwar mit einer Molekel desselben, verbinden sie sich zu dem gleichen krystallisirenden Additionsproduct. Das Chlorid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ schmilzt bei ca. 125° . Ob auch das Petersilienterpen diese Verbindung liefert ist bisher nicht sicher festgestellt. Diese Additionsproducte mit einer Molekel Halogenwasserstoff verhalten sich vollständig als gesättigte Körper und vermögen sich, einmal gebildet, weder mit einer weiteren Molekel Halogen noch Halogenwasserstoff zu vereinigen²⁾. Hierdurch wird also die Surationsformel $C_{10}H_{16}$, welche aus dem spectrometrischen Verhalten abgeleitet wurde, bestätigt: die Pinene enthalten nur eine Aethylenbindung.

¹⁾ Gladstone giebt betreffs des Drehungsvermögens des Anisterpens nichts an, wie mir aber mein Freund H. Landolt mittheilt, ist dasselbe nach seinen Versuchen schwach linksdrehend.

²⁾ Es gelingt bekanntlich unter gewissen Bedingungen auch $2 HCl$ mit Pinen zu verbinden, nämlich durch langandauernde Einwirkung feuchter Chlorwasserstoffsäure. Hierbei wird dieses Terpen aber verändert, nämlich in Dipenten umgelagert. Denn das so aus Pinen dargestellte Bichlorhydrid schmilzt bei 50° und ist mit dem entsprechenden aus Dipenten direct erhaltenen Additionsproduct identisch.

§. 6.

Lauren und Menthen.

Unter dieser Ueberschrift habe ich in der Tabelle die Beobachtungen für die Kohlenwasserstoffe aus Lorbeer- und aus Pfeffermünzöl (aus *Laurus nobilis* und *Mentha piperita*) zusammengestellt. Diese beiden Terpene sind von allen vorher erwähnten sicher verschieden, ob sie unter einander ident sind, lässt sich noch nicht feststellen.

Die Kohlenwasserstoffe besitzen den Siedepunkt 173 bezw. 175°, also nahe übereinstimmend mit Citren, Dipenten, Isoterpen, kurz, mit den nach der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}_2$ zusammengesetzten Terpenen. Ungeachtet dessen gehören sie aber unzweifelhaft nicht zu dieser Klasse, sondern, wie die in Col. IX mitgetheilte Molekularrefraction ergibt, kommt in ihnen nur *eine* Aethylenbindung vor. Sie sind aber auch mit den nach der Formel $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$ zusammengesetzten Pinenen nicht identisch, wie der um 15—20° höhere Siedepunkt ergibt.

Beide Substanzen sind linksdrehend. Das Lorbeerterpen besitzt eine etwas geringere, das Pfeffermünzterpen eine den Pinenen gleichkommende Dichte. Die fast ganz übereinstimmenden Brechungsindices der beiden Kohlenwasserstoffe erreichen beinahe den bei den Pinenen gefundenen Durchschnittswerth. Dasselbe gilt von dem specifischen resp. molekularen Brechungsvermögen.

Die Terpene aus dem Lorbeer- und dem Pfeffermünzöl haben also mit den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}_2$ den Siedepunkt gemein, in dem übrigen physikalischen Verhalten nähern sie sich aber den Kohlenwasserstoffen von der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$, mit welchen sie also stellungsisomer sind. Da jede chemische Untersuchung bisher fehlt, ist noch nicht sicher festzustellen, ob die beiden Terpene identisch oder isomer sind. Aus im zweiten Abschnitte angegebenen Gründen dürfte das letztere eher anzunehmen sein.

Es ist hier der Ort, daran zu erinnern, dass es noch zwei andere Kohlenwasserstoffe giebt, welche sich den eben geschilderten an die Seite stellen, nämlich das vor kurzem von Pesci¹⁾ näher studirte Phellandren (aus *Phellandrium aquaticum* und *Anethum foeniculum*), welches bei ca. 170° siedet und das von Wallach²⁾ dargestellte Terpinen vom ungefähren Siedepunkt 180°. Ungeachtet der höheren Siedepunkte geben diese Kohlenwasserstoffe keine Tetrabromide, wie das Citren, Dipenten und die übrigen Terpene $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}_2$, und es konnten auch keine krystallisirten Additionsproducte mit Halogen-

¹⁾ L. Pesci, Gazzet. chim. ital. 16, 225 (1886).

²⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 260 (1885); 239, 33; 241, 315 (1887).

wasserstoffsäuren erhalten werden. Dagegen verbinden sich beide mit je einer Molekel salpetriger Säure, das Phellandren wahrscheinlich zu einem Körper von der Formel $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$, das Terpinen zu $C_{10}H_{15}(NOH)(ONO)$, welche sich als vollständig gesättigte Substanzen verhalten. Danach dürfte man wohl annehmen, dass auch Terpinen und Phellandren, wie Lauren und Menthen, ungeachtet des erhöhten Siedepunktes mit Pinen stellungsisomer sind, d. h. nur eine Aethylenbindung in der Molekel besitzen.

§ 7.

C a m p h e n.

Das mit den flüssigen Terpenen isomere, feste, bei ca. 47^0 schmelzende, zwischen $156—157^0$ siedende Camphen entsteht am leichtesten durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus den Additionsproducten der Pinene, oder aus dem Bornylchlorid, beide von der Formel $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Je nach dem Ausgangsproducte, rechtsdrehendem Australen-, linksdrehendem Terebenthen-, activem oder inactivem Bornylchlorid und je nach dem angewandten Reagens erhält man rechts- oder linksdrehendes, oder inactives Camphen¹⁾, mit im übrigen immer gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Höchst charakteristisch für diesen Kohlenwasserstoff ist das Additionsproduct, welches er mit Salzsäure liefert. Dasselbe hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}Cl$, besitzt aber gänzlich andere Eigenschaften als das Pinenmonochlorhydrid und die aus den anderen Terpenen erhältlichen Bichlorhydride. Während die Pinenverbindung sehr stabil ist, sogar ohne Zersetzung destillirbar, und auch die Bichlorhydride beständige, z. B. durch Kochen mit Wasser kaum veränderliche Substanzen darstellen, verliert das entsprechende Additionsproduct des Camphens den Chlorwasserstoff theilweise schon spontan, durch Liegen an der Luft, so dass eine Schmelzpunktsbestimmung nur in einer Chlorwasserstoffatmosphäre unter Druck (im zugeschmolzenen Röhrchen) ausführbar ist. Durch kaltes Wasser wird die Salzsäure ebenfalls schon abgespalten und durch Kochen tritt vollständige Spaltung in die Componenten, Camphen und Chlorwasserstoff ein²⁾.

Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass dem bemerkenswerther Weise festen Camphen eine von allen übrigen flüssigen Terpenen gänzlich abweichende Constitution zukommt, dass es ein gesättigter Körper ist, ohne jede Aethylengruppe, und dass das äusserst lockere Additionsproduct mit Chlorwasserstoff als eine Molekularverbindung

¹⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 353 (1875). J. Kachler, Ann. Chem. Pharm. 197, 86 (1879).

²⁾ J. Riban, loc. cit.

aufzufassen sein dürfte. Für diese Annahme spricht denn auch wirklich noch eine ganze Reihe anderer Thatsachen.

Die flüssigen Terpene absorbiren wie erwähnt alle Brom und bilden damit theils flüssige, theils krystallisirte Additionsproducte, in denen eine oder zwei Molekel Halogen enthalten sind. Ganz anders das Camphen. Es liefert nach Wallach's¹⁾ Beobachtungen überhaupt kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, von der Formel $C_{10}H_{15}Br$, verhält sich also wie ein Grenzkohlenwasserstoff.

Während alle flüssigen Terpene durch den Einfluss von Säuren mehr oder weniger leicht verändert werden, widersteht Camphen solcher Einwirkung mit viel grösserer Zähigkeit und documentirt sich also auch hierdurch als ein sehr fest gefügtes (gesättigtes) Atomaggregat.

Diesen chemischen Argumenten lassen sich nun eben so viele physikalische an die Seite stellen.

Gladstone²⁾ hat das Brechungsvermögen des Camphens in Lösungen bestimmt, giebt aber nicht die Beobachtungen selbst, sondern nur den aus ihnen berechneten Zahlenwerth für den Ausdruck $\frac{n_A - 1}{d}$ an. Da es nicht möglich ist, hieraus den der Constante $\frac{n_C^2 - 1}{(n_C^2 + 2)d}$

entsprechenden Betrag abzuleiten, so müssen wir uns damit begnügen, statt dieses von mir bisher benutzten Refractionsmaasses das alte empirische in diesem Falle anzuwenden und die von Gladstone in Bezug auf die Sonnenlinie A mitgetheilten Resultate mit seinen Beobachtungen für die übrigen Terpene zu vergleichen. Für das Citren und Pinen und das in Alkohol gelöste Camphen ergeben sich aus sämmtlichen Messungen Gladstone's von 1864 bis 1886 die folgenden Mittelwerthe:

		$\frac{n_A - 1}{d}$	Differenz
Citren	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	0.549	0.012
Pinen	$C_{10}H_{16} \equiv$	0.537	0.008
Camphen . . .	$C_{10}H_{16}$	0.529	

Man sieht, dass vom Citren zum Pinen und von diesem wieder zum Camphen das Brechungsvermögen abnimmt. Dies muss aber; wie wir wissen, bei successiver Aufhebung der Aethylenbindungen stattfinden. Da nun das Citren zwei, das Pinen eine solche enthält, so darf man aus dem Obigen die Abwesenheit jeder Aethylenbindung im Camphen vermuthen.

¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 235 (1885).

²⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 614 (1886).

Wenn die Differenzen des specifischen Brechungsvermögens zwischen Citren und Pinen und zwischen diesem und Camphen nicht ganz gleich sind, so rührt dies wohl von mehreren Umständen her. Erstens ist die einer Aethylenbindung entsprechende Refractionszunahme bekanntlich überhaupt nicht ganz constant, und dies gilt in Bezug auf den empirischen Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ in noch stärkerem Grade als bezüglich des neuen theoretischen Refractionsmaasses $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Ferner ist auch aus Lösungen keine genaue, sondern immer nur eine angenäherte Bestimmung des Brechungsvermögens möglich, die vorstehend beim Camphen angegebene Zahl ist daher nur als Näherungswerth zu betrachten. Eine Messung an reinem geschmolzenen Camphen, welche ich baldmöglichst ausführen werde, dürfte vermuthlich noch eine gleichmässiger Abnahme des Refractionsvermögens ergeben.

Zu ganz übereinstimmenden Resultaten führt nun auch die Vergleichung der Dispersionsverhältnisse der eben erwähnten Terpene. Im Grossen und Ganzen wirkt nämlich die Aethylenbindung auf die Dispersion der Körper in ähnlicher Weise wie auf ihr Refractionsvermögen. Gladstone¹⁾ hat sogar versucht, eine eben solche Proportionalität zwischen dem Zuwachs der von ihm benutzten Dispersionsconstante $\frac{n_H - n_A}{d}$ und der Anzahl in einem Körper vorhandenen Aethylgruppen nachzuweisen, als dies von mir in Bezug auf die Refraction geschehen ist. Obwohl ich mich nun bisher von einer so allgemein zutreffenden Regelmässigkeit hinsichtlich der Farbenzerstreuung noch nicht habe überzeugen können, so darf doch allerdings zugegeben werden, dass mit der Zu- oder Abnahme der Aethylenbindungen auch die Dispersion, als deren Maass vorläufig der Ausdruck $\frac{n_H - n_A}{d}$ dienen mag, im Grossen und Ganzen wächst oder abnimmt. Namentlich findet dies, wie Gladstone²⁾ gezeigt hat, in Bezug auf die Terpene und verwandte Körper regelmässig statt. Für die drei oben in Betracht genommenen Terpene hat Gladstone folgende Mittelwerthe beobachtet, und zwar wieder Camphen in alkoholischen Lösungen.

		$\frac{n_H - n_A}{d}$	Differenz
Citren	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	0.0332	0.0036
Pinen	$C_{10}H_{16} \equiv$	0.0296	
Camphen . . .	$C_{10}H_{16}$	0.0269	

¹⁾ J. H. Gladstone, Roy. Soc. Proceed. 42, 401 (1887).

²⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 609 (1886).

Diese Kohlenwasserstoffe verhalten sich also hinsichtlich der Farbenzerstreuung in der That ebenso wie in Bezug auf die Brechung: Die Dispersion nimmt vom Citren zum Pinen und von diesem zum Campben, wenn auch nicht in ganz gleichem, so doch immer in sehr beträchtlichem Maasse ab. Man darf also daraus ebenfalls auf einen analogen Unterschied in der Constitution der vorstehenden Terpene schliessen.

Dieses Resultat wird nun endlich auch noch durch die Volumverhältnisse der genannten Kohlenwasserstoffe bestätigt.

Ich habe schon vor längerer Zeit ¹⁾ nachgewiesen, dass die molekulare Raumerfüllung $\frac{P}{d}$ und die Molekularrefractions-Constante $(n-1) \frac{P}{d}$ correlativ seien, und dass sich namentlich der Einfluss der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome in gleichem Sinne, nämlich durch eine Erhöhung beider Zahlenwerthe manifestire. Nimmt man als Maass der Molekularbrechung den anderen Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ so bleiben diese Beziehungen, obwohl numerisch natürlich andere, der Art nach umgeändert, und ich habe neulich ²⁾ besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die theoretische Molekularrefractions-Constante als ein Näherungsausdruck für die wahre Raumerfüllung der Molekel zu betrachten ist. Horstmann, welcher kurz vorher ³⁾ gezeigt hatte, dass die Vergleichung der Molekularvolumina bei den Siedepunkten weder aus theoretischen, noch aus praktischen Gründen der Vergleichung bei 0⁰ oder irgend welcher anderen festen Temperatur vorzuziehen ist, hat nun neulich ⁴⁾ nachgewiesen, dass in der That sowohl bei 0⁰ wie bei den Siedepunkten der Einfluss der sogen. doppelten und auch derjenige der ringförmigen Bindung der Atome auf das Molekularvolum grundsätzlich derselbe ist wie auf die Molekularrefraction. Beide Constanten sind bei sättigungsisomeren Körpern verschieden, und zwar sind sie dort grösser, wo Aethylenbindungen vorhanden sind, und beide Constanten nehmen ab, wenn durch Auslösung solcher Bindungen Ringschliessung erfolgt.

Das Molekularvolumen $\frac{P}{d}$ der Terpene von den drei verschiedenen Saturationsgraden können wir wegen mangelnder Beobachtungen nicht bei den Siedepunkten vergleichen, dagegen gestatten es die hier schon vielfach citirten ausgezeichneten Arbeiten Riban's, das mit dem Dipenten identische Isoterebenten $C_{10}H_{16}$ mit Linkspinen und Linkscampben bei Temperaturen zwischen 0⁰ und 100⁰ zu vergleichen. Aus

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. **203**, 278 ff. (1880); **211**, 162 ff. (1882).

²⁾ Derselbe, diese Berichte XIX, 2557 (1886).

³⁾ A. Horstmann, diese Berichte XIX, 1579.

⁴⁾ Derselbe, diese Berichte XX, 766 (1887).

den von Riban¹⁾ angegebenen Dichten und Ausdehnungscoefficienten habe ich die nachstehenden Werthe berechnet.

		Mol.-Vol. bei 0°	Differenz	Mol.-Vol. bei 25°	Differenz	Mol.-Vol. bei 50°	Differenz	Mol.-Vol. bei 100°	Differenz
Dipenten	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	158.4	3.3	162.1	3.3	166.0	3.2	174.5	3.1
Pinen	$C_{10}H_{16} \equiv$	155.1		158.9		162.8		171.4	
Camphen	$C_{10}H_{16}$	153.1 ²⁾	2.0	156.8 ²⁾	2.1	160.7	2.1	169.1	2.3

Wie man sieht, verhält sich das Molekularvolum dieser isomeren Terpene zwischen 0 und 100° ziemlich gleichmässig und in derselben Weise, wie das Refractions- und Dispersionsvermögen: es findet eine Abnahme von dem Terpen $C_{10}H_{16} \equiv_2$ zu dem Pinen und von diesem wieder zum Camphen statt. Auch hier sind die Differenzen nicht constant, sie streben aber, wie es scheint, mit wachsender Temperatur einer Constanz zu. Die Annahme eines gleichartigen Unterschiedes in der Zusammensetzung dieser drei Terpene wird also auch durch ihr Molekularvolumen wahrscheinlich gemacht.

Alle Thatsachen, die chemischen wie die physikalischen, bestätigen also mit vollkommener Uebereinstimmung den Schluss, dass das Camphen ein gesättigter Körper — ohne Aethylenbindungen — ist, während sich gegen diese Auffassungsweise und für die Anwesenheit von Aethylengruppen nicht ein einziges Argument anführen lässt.

Das Camphen stellt somit wahrscheinlich das erste bekannte Glied einer Reihe gesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n+2}) - 3H_2$ dar.

Camphenhaltige Pinene.

Gladstone hat aus dem Myrten- und aus dem Rosmarinöl bei 163° siedende, rechtsdrehende, mit der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ übereinstimmende Kohlenwasserstoffe gewonnen, die im wesentlichen identisch zu sein scheinen und hier in unserer Tabelle in eine besondere, 7. Gruppe gestellt worden sind. Eine nähere chemische Untersuchung dieser Terpene ist bisher nicht ausgeführt worden und man kennt von ihnen fast nichts mehr, als die von Gladstone bestimmten physikalischen Constanten.

Die Dichte des Myrten- und des Rosmarinterpens ist nicht ganz gleich, die Abweichung ist indessen nicht viel erheblicher, als sie bei verschiedenen Präparaten derselben Verbindung vorkommen kann. Die Dichte ist auffallend gross und bei dem Kohlenwasserstoff des Ros-

¹⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 ff. (1875).

²⁾ Aus den Beobachtungen zwischen 48 bis 100° extrapoliert.

marinöls grösser als bei irgend einem bekannten flüssigen Terpen. Der Brechungsindex der beiden Kohlenwasserstoffe ist nahezu identisch und kleiner als die Indices der übrigen Terpene, mit Ausnahme der fast ganz gleichen Werthe des Lorbeer- und Pfeffermünzterpens. Die specifische und die Molekularrefraction sind demnach bei beiden Kohlenwasserstoffen, namentlich aber bei dem aus Rosmarinöl gewonnenen, beträchtlich kleiner, als die entsprechenden Werthe aller anderen in der Tabelle angeführten Terpene. Die beobachteten Molekularrefractionen erreichen nicht den der Saturationsformel $C_{10}H_{16}$ entsprechenden, sie überschreiten aber den der Camphenformel $C_{10}H_{16}$ zukommenden theoretischen Werth. Die einfachste Erklärung giebt die Annahme, dass in diesen Kohlenwasserstoffen aus Myrten- und Rosmarinöl Gemenge von Pinen und Camphen vorliegen, und es sind denn auch die Beobachtungen für die genannten Substanzen unter einer entsprechenden Ueberschrift in die Tabelle aufgenommen worden. Die Annahme, dass das im Vergleich zum Pinen beträchtlich schwächere Brechungsvermögen von einer Beimengung grösserer Mengen sauerstoffhaltiger Producte herrühre, welche denselben Effect ausüben würden, ist wegen der guten Uebereinstimmung der von Gladstone ausgeführten Analysen mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ weniger wahrscheinlich.

§ 8.

Sesquiterpene.

Die in den ätherischen Oelen sehr verbreiteten Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, sind in chemischer Beziehung noch wenig untersucht worden. Man weiss nichts mehr, als dass einige von ihnen krystallisirte Additionsproducte mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff bilden¹⁾, andere wieder schwer oder gar nicht²⁾.

Gladstone hat Siedepunkt, Brechungsindices, Dichte und in manchen Fällen auch das Rotationsvermögen einer Anzahl solcher Sesquiterpene bestimmt. Einige davon konnten indessen nicht genügend rein dargestellt werden³⁾. In unsere Tabelle sind nur die Constanten derjenigen Präparate (in der 8. Gruppe) aufgenommen worden, welche mir die grösste Garantie der Reinheit zu bieten schienen.

Das Cubeben-, Rosenholz- und Patschuliöl enthalten den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ in Menge, im Nelkenöl dagegen, welches bekanntlich zum wesentlichsten Theil aus Eugenol besteht, bildet er nur einen geringen Bestandtheil. Der Siedepunkt der aus diesen Oelen ge-

¹⁾ Soubeiran und Capitaine, Journ. pharm. XXVI, 74 (1840); Schmidt, Arch. d. Pharm. 191, 22 (1870); Oglialoro, diese Berichte VIII, 1357 (1875); O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 238, 78 (1887).

²⁾ Oglialoro, loc. cit.; Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25, 4 (1872).

³⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25, 6 (1872).

wonnenen Sesquiterpene liegt nach Gladstone zwischen 250—260°¹⁾. Das Rotationsvermögen, soweit es bestimmt wurde, ist bei den einzelnen Sesquiterpenen sehr verschieden und es wechselt auch die Drehungsrichtung. Die Dichte dieser Kohlenwasserstoffe ist bedeutend grösser als diejenige der Terpene $C_{10}H_{16}$, ebenso auch der Brechungsindex. Das specifische Brechungsvermögen dagegen, welches zwischen 0.320 und 0.323 schwankt, fällt mit demjenigen des Pinens fast ganz zusammen. Aus der Molekularrefraction ergibt sich nun, dass die hier angeführten Sesquiterpene je zwei Aethylenbindungen enthalten, dass ihnen somit die gemeinsame Saturationsformel $C_{15}H_{24} \overline{=}_2$ zukommt. Bestätigt wird dies durch das chemische Verhalten bei dem Cubeben- und Patschuliöl, indem dieselben krystallisirte Verbindungen mit zwei Molekeln Salzsäure liefern. Für die Kohlenwasserstoffe aus Nelken- und Rosenholzöl ist dies bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Sesquiterpene sind ferner in den um 260° siedenden Fractionen der Oele aus Vetiverwurzel, aus Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*), Cascarillrinde (*Croton Eluteria*). Calmuswurzel (*Calamus aromaticus*) und dem sogenannten Cedernholze (*Juniperus virginiana*) von Gladstone aufgefunden, aber wie gesagt nicht in vollkommener Reinheit erhalten worden. Aus der hier nicht angeführten Molekularrefraction dieser Kohlenwasserstoffe scheint hervorzugehen, dass dieselben ebenfalls nach der Saturationsformel $C_{15}H_{24} \overline{=}_2$ zusammengesetzt sind, mit Ausnahme des Sesquiterpens aus Sandelholz, dessen Refractivevermögen wesentlich kleiner ist und auf die Gegenwart nur einer Aethylenbindung hindeutet. Von Wallach²⁾ sind Sesquiterpene ferner noch im Oleum Galbani, Ol. Cadinum (Radiöl) und im Ol. Sabinum (Sadebaumöl) nachgewiesen und mit demjenigen Kohlenwasserstoff der Cubeben, welcher sich mit zwei Molekeln Chlorwasserstoff verbindet, ident befunden worden.

Dass es auch in der Reihe der Sesquiterpene nicht nur physikalische (optische), sondern auch chemische Isomerie giebt, und zwar vermuthlich nicht nur Stellungs-, sondern auch Sättigungsisomerie, dafür spricht sowohl das refractometrische Verhalten gewisser Sesquiterpene, wie z. B. dasjenige des Sandelholzöles, als auch die ungleichartige chemische Reactionsfähigkeit. Es wurde schon oben des verschiedenen Verhaltens mancher dieser Kohlenwasserstoffe gegen Salzsäure Erwähnung gethan. Nach Ogialoro³⁾ und nach Schmidt⁴⁾

1) O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **238**, 80 (1887) fand für das Sesquiterpen aus Cubeben und Patschuli den Siedepunkt um 275°.

2) Wallach

3) Ogialoro } a. a. O.

4) Schmidt }

ist z. B. im Cubebenöl neben dem Sesquiterpen, welches sich mit 2 HCl zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, noch ein Isomeres vorhanden, welches ein solches Additionsproduct nicht giebt.

II. Abschnitt.

Versuch einer Theorie der Terpene.

§ 9.

Nachdem wir im vorstehenden die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften der Terpene erörtert haben, können wir es nun versuchen, ein Bild von den hier vorkommenden Structur- und Isomerieverhältnissen zu gewinnen.

Aus dem Umstande, dass gewisse hierher gehörige Verbindungen, wie das Diisopren und das Divalerylen durch Polymerisation bei Ueberhitzung der olefinischen Kohlenwasserstoffe C_5H_8 , des Isoprens und Valerylens, erhalten werden können ¹⁾, und dass man umgekehrt durch Dissociation des Diisoprens und des Pinens bei hohen Temperaturen wieder Hemiterpene, nämlich Isopren und Penten darstellen kann ²⁾, sind weiter keine die Constitution bezüglichen Schlüsse abzuleiten. Denn wie das noch gänzlich unerforschte Divalerylen, so sind auch das Isopren und das Penten betreffs ihrer Structur noch kaum bekannt, und selbst wenn es der Fall wäre, so würde der complicirte Mechanismus dieser bei hohen Temperaturen sich vollziehenden Umsetzungen keine zuverlässige Interpretation ermöglichen. Es ist daher auch die von Berthelot ³⁾ und Anderen auf Grund der erwähnten Umwandlungen gemachte Annahme, dass die Terpene binäre Verbindungen von zwei gleichen Hälften seien, also $C_5H_8 - C_5H_8$, nicht haltbar.

Alle Thatsachen sprechen vielmehr dafür, dass die Terpene Abkömmlinge des Paracymols sind. Das hauptsächliche Argument für diese Annahme bildet bekanntlich die leichte und auf verschiedenem Wege erfolgende Umwandlung sämtlicher nach der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzten und bisher auf diese Umsetzungsfähigkeit geprüften Kohlenwasserstoffe in Paracymol und weiter in Terephtalsäure. Freilich kann aus dieser Bildung nicht ein unmittelbarer Schluss auf die intime Structur irgend eines bestimmten Terpens gezogen werden, indem die verschiedenen Isomeren wie z. B. das Citren, das Pinen u. A. m. in gleicher Weise Paracymol liefern. So

¹⁾ G. Bouchardat, Compt. rend. 80, 1446 (1875); 87, 654 (1878).

²⁾ Greville Williams, Roy. Soc. Proc. X, 516 (1860); W. A. Tilden, Chem. News 46, 120 (1882); Journ. Chem. Soc. 45, 410 (1884).

³⁾ Diction. d. Chim. par Wurtz, Suppl. II, 1527.

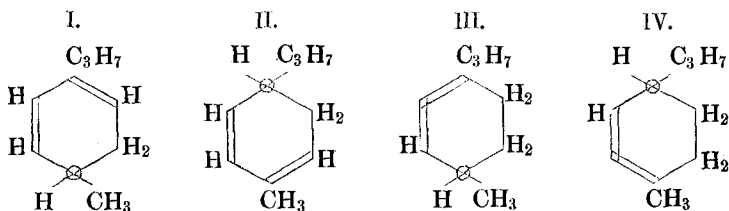
viel darf man aber wohl aus dieser Bildung schliessen, dass die durch Wasserstoffabspaltung sehr leicht in Cymol überführbaren Terpene in den Parastellen durch Methyl und Propyl substituirte Abkömmlinge eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes seien. Die nahe Verwandtschaft mit den Verbindungen der aromatischen Reihe wird auch durch das bei den ätherischen Oelen sehr häufige gemeinsame Vorkommen der Terpene und solcher, und zwar gerade in den Parastellen substituierter Benzolverbindungen, wie Cymol, Thymol, Carvol, Carvacrol, Anethol, Eugenol u. s. w. bestätigt. Kürzlich ist es nun gelungen, auf einem einfachen und neuen Wege, von dem Citren zu einem Benzolderivat, nämlich dem Carvol bezw. Carvacrol zu gelangen und hierdurch nicht allein die Zugehörigkeit dieses Terpens zur aromatischen Reihe auf eine andere Weise zu bestätigen, sondern zugleich seine Constitution hierbei aufzuklären¹⁾. Wir werden weiter unten auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Sowohl aus den chemischen wie aus den physikalischen Eigenschaften der Terpene geht übereinstimmend hervor, dass diese Körper zunächst in drei betreffs der Saturation verschiedene Klassen einzutheilen sind. Die Glieder der ersten enthalten zwei, die der anderen eine und die der letzten keine Aethylenbindung. In jeder dieser Hauptgruppen kommen Isomerien vor, welche bei gleich bleibendem Sättigungszustande auf abweichender Configuration der Atome beruhen. Wir werden nun die Terpene in diese drei Reihen geordnet bezüglich ihrer Constitution untersuchen.

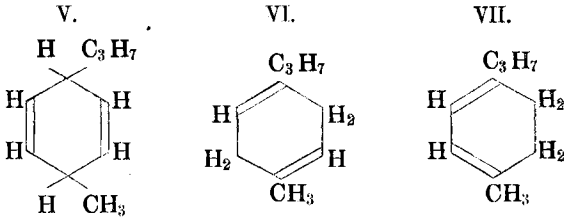
§ 10.

A. Terpene mit zwei Aethylenbindungen, $C_{10}H_{16}$ $\overline{=}_2$.

In diese Gruppe gehört das Citren, Dipenten, Flawitzky's Iso-terpen, Terpinolen und Sylvestren. Nimmt man nun an, dass die Terpene in den Parastellen durch Propyl und Methyl substituirte sechsgliedrige Kohlenstoffringe darstellen, so sind folgende Isomere mit zwei Aethylenbindungen möglich:

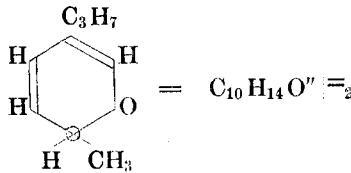


¹⁾ Heinr. Goldschmidt & Rob. Zürrer, diese Berichte XVIII, 1729 und 2220 (1885); H. Goldschmidt, loc. cit. XX, 490 (1887).



In diesen Symbolen ist das asymmetrische Kohlenstoffatom durch einen Kreis angedeutet und solche Bezeichnung wird auch in der Folge benutzt werden. Man sieht nun, dass von der Saturationsformel $C_{10}H_{16} | \equiv_2$ vier optisch active und drei inactive chemische oder Strukturisomere existiren sollten.

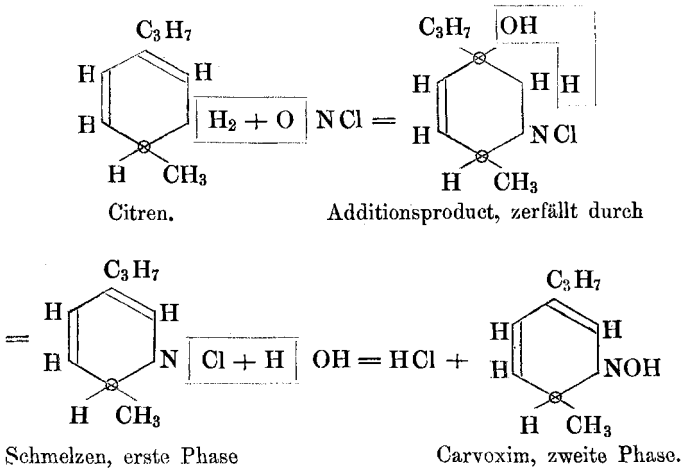
Dem Citren kommt nach den citirten Untersuchungen H. Goldschmidt's des Schema I zu. Derselbe hat nämlich aus dem Citren durch Vermittlung des Additionsproductes mit Nitrosylchlorid Carvoxim und aus diesem durch Erwärmen mit Säuren, Hydroxylamin und Carvol dargestellt. Den letzteren Körper, welcher sich bekanntlich sehr leicht in das isomere Carvacrol umlagert, hält er für die Pseudoform des letzteren und giebt ihm daher die Formel:



Carvol vereinigt sich nun freilich ebenso wie sein Oxim nur mit einer, nicht mit zwei Molekeln Chlorwasserstoff, auch bindet das Carvoxim nur eine Molekel Brom. Dagegen nimmt das Hydrochlorcarvoxim noch Brom auf und liefert damit $C_{10}H_{14} \cdot HCl \cdot NOH \cdot Br_2$. Die Gegenwart zweier Aethylenbindungen im Carvoxim wird dadurch wahrscheinlich. Dass aber dasselbe betreffs des Carvols sicher der Fall ist und diesem Körper die Saturationsformel $C_{10}H_{14}O'' | \equiv_2$ zukommt, habe ich kürzlich mit Hülfe der Molekularrefraction nachgewiesen¹⁾. Die vorstehende Constitutionsformel des Carvols ist damit wesentlich gestützt und dadurch auch die Annahme bestätigt, dass es ein einfaches Oxydationsproduct des Citrens darstellt, in welchem ja die Gegenwart zweier Aethylengruppen, wie aus dem

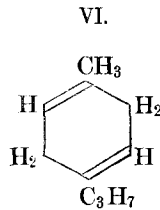
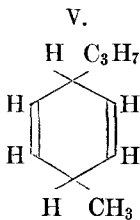
¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 353: diese Berichte XX, 2307 (1887).

vorhergehenden zu entnehmen, ebenfalls, sowohl aus chemischen wie aus physikalischen Gründen, festgestellt ist. Im Kümmelöl kommen Carvol und Citren (syn. Carven) zusammen vor. Die Bildung des Carvols bzw. seines Oxims aus Citren, durch Vermittlung des Nitrosylchlorids, lässt sich in folgender Weise auffassen:

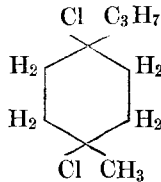


Das **Dipenten** entsteht aus dem Bichlorhydrid des Citrens durch Abspaltung der Salzsäure. Man könnte in Anbetracht der optischen Inaktivität des Dipentens auf die Vermuthung kommen, dass dieser Kohlenwasserstoff ein durch Einwirkung der Salzsäure gebildetes racemisches Gemenge von ursprünglichem rechtsdrehendem und invertirtem linksdrehenden Citren sei. Dipenten wird aber noch auf mannigfache Weise, durch Polymerisation des Isoprens, C_5H_8 | \equiv , durch Einwirkung von Hitze oder Säuren auf Pinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | \equiv und aus anderen Terpenen und ihren Abkömmlingen erhalten. Dass hierbei stets dasselbe Dipenten gebildet wird kann nur daher rühren, dass gerade in diesem Kohlenwasserstoffe sich die Atome in besonders begünstigter Configuration, welche die Stabilität bedingt, befinden. Es wäre nun aber ganz räthselhaft, weshalb eine so unsymmetrisch constituirte, gegen Temperaturerhöhung, Säuren etc. so unbeständige, leicht verharzende Substanz wie das rechtsdrehende Citren durch Inversion zu einem racemischen Gemenge stabil werden, und wie gerade dieses aus den verschiedenartigsten Verbindungen und auf die mannigfaltigste Weise entstehen sollte. Als viel wahrscheinlichere Ursache der festen Gleichgewichtslage der Atome im Dipenten wird man vielmehr eine symmetrische Anordnung derselben annehmen dürfen.

Unter den vorher angeführten Structurformeln für die Terpene $C_{10}H_{16}$ $\left| \right|_2$ befinden sich nun zwei symmetrische, nämlich die Schemata



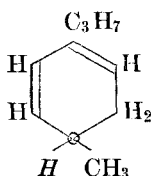
und eines von diesen wird also vermuthlich die Constitution des Dipentens darstellen. Beide Formeln entsprechen wie man sieht optisch inactiven Körpern und würden also in diesem Punkte beide genügen. Das optische Verhalten des Bichlorhydrides, welches ebenso wie die Verbindungen mit 2 HBr, 2 HJ und wie das Dipenten selbst inactiv ist, spricht aber zu Gunsten der Structur VI. Denn aus einem der Formel V entsprechenden Gebilde lassen sich durch Addition von Halogenwasserstoff wie ersichtlich nur Körper erhalten, in welchen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden wären. Zur Erklärung der optischen Inactivität der Producte müsste man also wieder zu der Annahme greifen, dass ein racemisches Gemenge oder aber eine wie die Mesoweinsäure durch »Enanthiomorphismus« der asymmetrischen Kohlenstoffatome optisch neutralisirte Substanz entstanden sei. Diese Annahme ist aber im vorliegenden Falle bisher durch keine Thatsache begründet und sie ist überdies nicht nothwendig. Denn aus einem Körper der Structur VI ist durch directe Anlagerung von Halogenwasserstoff ein Gebilde erhältlich, welches keinen asymmetrischen Kohlenstoff besitzt, also nothwendig inactiv sein muss, und man wird daher die Formel:



als den zur Zeit wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution dieser Additionsproducte des Dipentens mit Halogenwasserstoff betrachten und demnach für den Kohlenwasserstoff selbst das vorstehende, den Thatsachen in einfachster Weise entsprechende Schema VI annehmen dürfen.

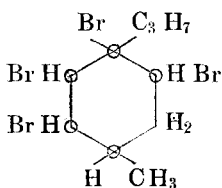
Da die Additionsproducte des Citrens mit den Halogenwasserstoffsäuren denjenigen des Dipentens absolut gleichen, so muss auch

Identität in der Structur vorhanden sein. Nun ist es klar, dass aus dem Citren, welchem die Constitution



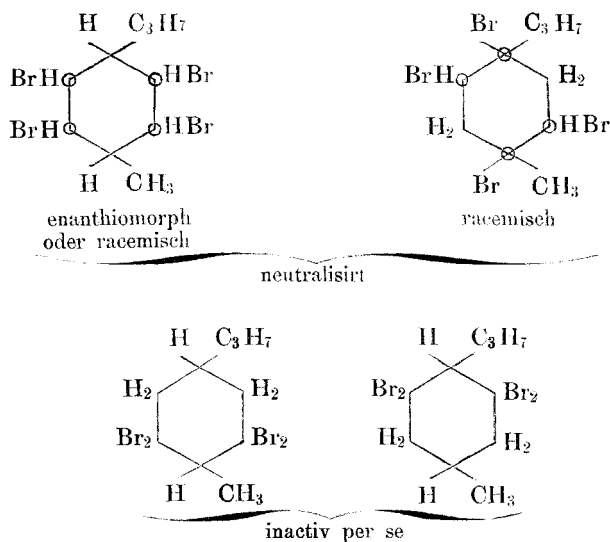
zukommt, nicht das obige Additionsproduct durch unmittelbare Anlagerung von zwei Molekeln Halogenwasserstoff entstehen kann. Man muss vielmehr entweder einen Platzwechsel des mit einem italienischen *H* bezeichneten Wasserstoffatoms, oder eine Umlagerung des Citrens zu Dipenten bei der Einwirkung des Halogenwasserstoffes annehmen. Beides wäre erklärbar durch die Annahme eines Bestrebens der Terpene zur Erzeugung symmetrischer, stabiler Gebilde. Dass überhaupt Isomerisationen der Terpene durch den Einfluss von Säuren leicht stattfinden, ist ja zweifellos, und es wird hierbei häufig nicht nur die Atomconfiguration, sondern sogar der Sättigungszustand geändert. Das Pinen, $C_{10}H_{16}$, geht z. B. je nach den Versuchsbedingungen über in Camphen, $C_{10}H_{16}$, Terpinen, $C_{10}H_{16}$, Terpinolen und Dipenten, beide von der Sättigungsformel $C_{10}H_{16}$.

Das Citren liefert ein krystallisirtes, bei 104° schmelzendes Tetrabromid, welches in Lösungen rechts dreht. Aus der Structurformel des Citrens ergibt sich, dass das Bromid fünf asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, also optisch activ zu erwarten ist:

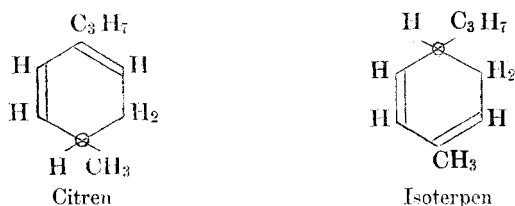


Auch das Dipenten bildet ein Tetrabromid, welches bei 125° schmilzt, aber inactiv ist. Nun ist durch directe Addition weder aus einem Gebilde der Formel V noch VI ein Körper zu erhalten, in dem nicht vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden wären. Als Ursache der optischen Inactivität müsste also in diesem Falle Enantiomorphismus oder Racemität angenommen werden, wenn man nicht die hier wohl minder wahrscheinliche Hypothese einer Atomumlagerung machen will, wodurch nämlich auch in diesem Falle nothwendig

inactive, aber weniger symmetrisch gebildete Configurationen entstehen würden:



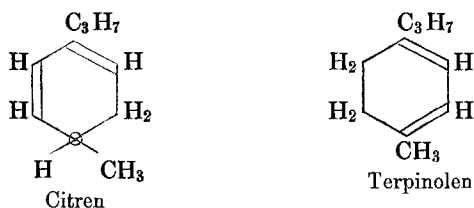
Das Isoterpen Flawitzky's, welches sowohl rechts- als linksdrehend erhalten werden kann, je nachdem es aus dem einen oder dem anderen optisch activen Pinen bezw. Terpeneol, C₁₀H₁₈O, dargestellt wird, ist dem Citren in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich und es verbindet sich wie dieses mit Salzsäure zu dem bei 50° schmelzenden, inactiven Dipentenbichlorhydrid. Das Isoterpen ist daher mit dem Citren entweder identisch oder es besitzt eine ähnliche Structur, als welche sich dann die vorher durch Formel II ausgedrückte ergeben würde:



Die nähere chemische Untersuchung, namentlich auch die Darstellung des Tetrabromids, wird erst sicher ergeben können, ob das Isoterpen mit Citren identisch oder stellungsisomer ist. Das letztere

ist vor der Hand, wegen der Bildungsweise des Isoterpens¹⁾, das wahrscheinlichere.

Das **Terpinolen**, welches von Wallach entdeckt worden ist, steht in mancher Beziehung ebenfalls dem Citren und Isoterpen nahe. Wie das letztere wird es aus Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, durch Wasserabspaltung erhalten und wie das Citren ist es ein leicht veränderlicher, verharzender Körper. Mit Halogenwasserstoff liefert es dieselben Additionsproducte wie die genannten Terpene, nämlich die inactiven Dipentenverbindungen. Mit Brom entsteht dagegen ein charakteristisches, bei 116° schmelzendes, inactives Tetrabromid. Es liegen keine Angaben darüber vor, ob auch der Kohlenwasserstoff selbst optisch inactiv ist, doch dürfte dies als wahrscheinlich anzunehmen sein, da die bisher untersuchten activen Terpene von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ auch active Tetrabromide liefern. Falls nun das Terpinolen nicht ein racemisches Citren darstellt, was sehr wenig wahrscheinlich ist, könnte ihm wohl die dem Citren ebenfalls nahe stehende, aber einem inactiven Körper zukommende Constitutionsformel VII entsprechen:



Als letzten Kohlenwasserstoff dieser Gruppe haben wir noch das rechtsdrehende **Sylvestren** zu erwähnen, dessen charakteristische krystallisirte Verbindungen mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff und mit eben so viel Brom sämmtlich, wie das Terpen selbst, rechts drehen. Für das Sylvestren bleiben nur noch die Structurformeln III und IV



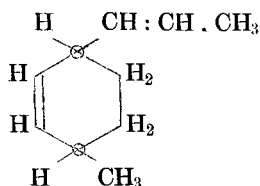
übrig. Diese beiden zunächst gleichberechtigten Formeln unterscheiden sich auf das vollständigste von denjenigen aller anderen Terpene und

¹⁾ Vergl. § 3.

in der That besitzt das Sylvestren auch ganz eigenthümliche chemische und auch physikalische Eigenschaften. Es ist das einzige Terpen, welches charakteristische, optisch active, von den Verbindungen des Dipentens verschiedene Additionsproducte mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff bildet.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, da bisher nur fünf Terpene von der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}_2$ bekannt sind, sieben aber möglich erscheinen, dass man wahrscheinlich noch weitere Stellungsisomere auffinden wird.

A priori sind bei gleicher Saturationsformel $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}_2$ ausser den bisher erörterten Isomeriefällen auch noch andere zu erwarten, nämlich Körper, in welchen nur eine Aethylenbindung im Kern, die andere in der Seitenkette vorhanden wäre, wie z. B.:



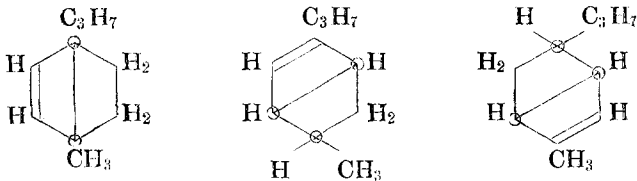
Man hat aber bisher für die wirkliche Existenz solcher Körper keinerlei Anhalt. Dagegen scheint vielmehr zu sprechen, dass in denjenigen ätherischen Oelen, in welchen gerade die Terpene der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}_2$ vorkommen, z. B. in den aus den Pflanzen der verschiedenen Citrusarten gewonnenen Oelen, noch kein anderweitiges Derivat des Propenyl- oder des Allylbenzols, wie Anethol, Eugenol u. s. w. aufgefunden wurde, während solche Verbindungen in den ätherischen Oelen, welche die Terpene $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}$ enthalten, häufig vorhanden sind, so im Fenchelöl, Lorbeeröl und vielen anderen.

§ 11.

B. Terpene mit einer Aethylenbindung, $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}$.

Nimmt man an, dass auch die zu dieser Klasse gehörigen Terpene Verwandte des Paracymols seien — und die Ueberführbarkeit in diesen Körper, sowie die leichte Umwandlung der Terpene von der Saturationsformel $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}$ in solche von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} | \\ \equiv \\ | \end{smallmatrix}_2$ spricht durchaus dafür — so sind zuvörderst also die in Parastellung Propyl und Methyl enthaltenden Kohlenwasserstoffe ins Auge zu fassen. Da diese Körper eine Aethylenbindung weniger besitzen als die vorher beschriebenen Terpene, so ist die nächst liegende und einfachste Annahme wohl die, dass anstatt der mangelnden Aethylen-

eine Parabindung vorhanden ist¹⁾. Es ergeben sich unter dieser Voraussetzung die folgen drei möglichen Isomeriefälle:



Zu dieser Gruppe gehören also die um 160° siedenden **Pinene**: das rechtsdrehende **Australen** und das linksdrehende **Terebenthea**. Welche der obigen drei Formeln aber diesen Kohlenwasserstoffen zukommt ist gegenwärtig noch nicht bestimmbar.

Möglicherweise gehört hierher auch das bei 175° siedende **Menthen**, welches zusammen mit Menthol im Pfeffermünzöl vorkommt. Dasselbe hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ $\overline{=}$, ist also den Pinenen stellungsisomer.

Dagegen ist das **Lauren**, aus Lorberöl, vom Siedepunkt 173 und das nach Pesci bei 171—172° kochende **Phellandren**, aus *Phellandrium aquaticum* und *Anethum foeniculum*, vermuthlich einer anderen Gruppe zuzuzählen.

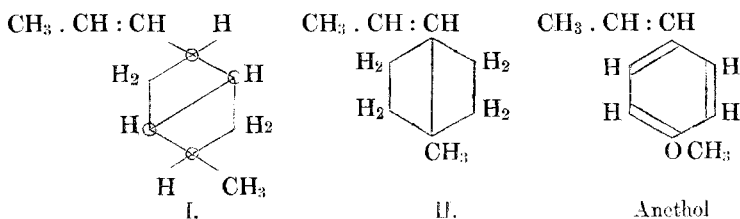
Das **Phellandren** kommt in den genannten Oelen zusammen mit Anethol, $C_6H_4(\overset{1}{CH} : \overset{4}{CH} \cdot CH_3)(O\overset{3}{CH_3})$, vor und der Gedanke liegt daher sehr nahe, dass möglicherweise das Phellandren $C_{10}H_{16}$ sich in den Pflanzen durch Reduction des Anethols $C_{10}H_{12}O$ bildet, oder dieses durch Oxydation des erwähnten Terpens, und dass daher das letztere ebenfalls noch die Propenylgruppe enthält. Gestützt wird diese Vermuthung durch das ähnliche Verhalten des Anethols und Phellandrens gegen salpetrige Säure. Das Anethol liefert, wie Toennies²⁾ gezeigt hat, ein Additionsproduct mit salpetriger Säure von der Formel $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$, und ebenso verhält sich auch Styrol, Phenylbutylen, Furfurbutylen, Amylen u. s. w.; d. h. alle diejenigen Verbindungen, welche eine olefinische Atomgruppe enthalten, vereinigen sich nach den bisherigen Erfahrungen in äquimolekularen Mengen mit N_2O_3 . Von den natürlich vorkommenden Terpenen hat man bisher nur beim Phellandren ein solches Additionsproduct erhalten³⁾, und dies spricht also dafür,

¹⁾ Auf die durch Entstehung von Metabindungen zurückführbaren Isomerieverhältnisse soll hier, der geringeren Wahrscheinlichkeit halber, nicht eingegangen werden.

²⁾ P. Toennies, diese Berichte XI, 1511 (1878); XII, 169 (1879); XIII, 1845 (1880); XX, 2982 (1887).

³⁾ L. Pesci, Gazz. chim. 16, 225 (1886).

dass dieses Terpen von den übrigen durch die Anwesenheit einer olefinischen Seitenkette unterschieden ist. Es sind nun zwei Isomere von der Formel $C_{10}H_{16}$ mit Propenyl und Methyl in der Parastellung möglich, welche ich zugleich mit dem Structurschema des Anethols zusammenstelle:



Von diesen beiden Formeln kann nur die erste dem Phellandren zukommen, denn dasselbe ist optisch activ. Aber auch für das zweite Schema scheint der entsprechende Körper bereits in dem **Terpinen** Wallach's¹⁾ gefunden zu sein. Dieser, ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besitzende, um 180° siedende Kohlenwasserstoff vereinigt sich mit N_2O_3 zu einem Additionsproduct, welches sich auf das vollständigste der entsprechenden Anetholverbindung analog verhält und daher nach Toennies' neuester Publication als Isonitrosnitrit, mit der Seitenkette $—C \begin{matrix} \cdot \\ \cdot \end{matrix} — CH — CH_3$, anzusprechen ist.



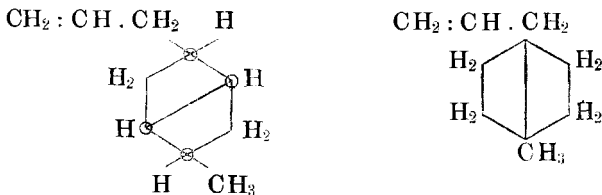
Das Terpinen ist optisch inactiv, wie es in der That die obige zweite Structurformel verlaugt, und auch im übrigen sind die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs mit dieser Formel in bestem Einklang. Das Terpinen sollte sich in diesem Falle, als ein möglichst symmetrisches Gebilde, durch besondere Beständigkeit auszeichnen und dies ist auch thatsächlich der Fall. Nach Wallach sind fast alle Terpene in Terpinen zu überführen, während dieses selbst kaum isomerisierbar zu sein scheint. Auch das Phellandren lagert sich durch Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen um. In diesem letzteren ist die Propenylgruppe wie im Anethol mit einem Kohlenstoffatom vereinigt, welches selbst nur an Kohlenstoff gebunden ist, im Phellandren dagegen ist das Propenyl an eine CH-Gruppe gekettet. In dieser Verschiedenheit beruht möglicherweise das abweichende Verhalten der Additionsproducte der beiden Terpene mit N_2O_3 . Die Phellandrenverbindung scheint nämlich nach Pesci's Untersuchungen nicht ein Isonitrosnitrit wie die Anethol- und Terpinenverbindung, sondern

¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 260 (1885); **239**, 33 (1887); **241**, 315 (1887).

ein Nitrosonitroproduct, mit der Seitenkette $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$, zu
 $\text{NO} \quad \text{NO}_2$

sein¹⁾. Auch diese vollkommene Gleichheit im chemischen Verhalten des Terpinens und des Anethols gegen Salpétrigesäure und die Abweichung, welche das Phellandren zeigt, stimmt also mit den oben angenommenen Constitutionsformeln dieser Kohlenwasserstoffe überein.

In dem aus den Beeren von *Laurus nobilis* gewonnenen, von mir **Lauren** genannten, bei ca. 183° siedenden Terpen liegt vermuthlich wieder ein Isomeres anderer Art vor. Das Lorbeeröl besteht nämlich aus einem Gemenge von Eugenol und Lauren. Nun ist nach Tiemann's²⁾ Untersuchungen das Eugenol nicht eine Propenyl-, sondern eine Allylverbindung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} : \text{CH}_2)(\overset{3}{\text{O}}\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{4}{\text{O}}\text{H})$, und es ist daher sehr leicht möglich, dass in dem Reductionsproduct, dem Lauren, ebenfalls die Allylgruppe vorkommt. Von den beiden möglichen, Allyl und Methyl in Parastellung enthaltenden Structurformeln:



ist die zweite, da sie keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält, ausgeschlossen — denn das Lauren ist optisch activ, nämlich linksdrehend. Das erste der beiden Schemata ist daher als der zur Zeit am meisten wahrscheinliche Ausdruck der Constitution des Laurens zu betrachten. Nicht unmöglich wäre es freilich, dass die Methylgruppe in diesem Terpen wie im Eugenol die Metastellung zum Allyl einnimmt. Darüber müssen besondere Versuche Aufschluss geben.

§ 12.

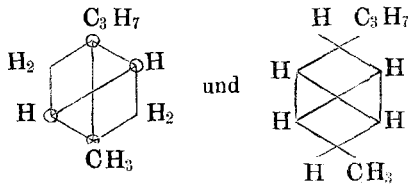
C. Terpene ohne Aethylenbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Die in dieser Klasse vorkommende Anzahl von Isomeriefällen ist weit beschränkter als in den beiden vorher erörterten, ja es ist noch nicht ganz sicher, ob überhaupt mehr als ein chemisch charakterisierter Körper von dieser Art existirt, ob nämlich die optisch verschiedenen Camphene, um welche es sich hier handelt, auch structurverschieden sind.

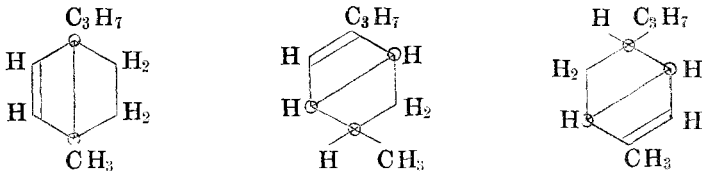
¹⁾ Im Phenylbutylen, Styrol, Furfurbutylen, welche sich nach Toennies ganz wie das Anethol verhalten, ist die olefinische Gruppe ebenfalls an ein nur mit Kohlenstoff verkettetes Kohlenstoffatom gebunden.

²⁾ Ferd. Tiemann und R. Kraaz, diese Berichte XV, 2059 (1882).

Die **Camphene** enthalten, was im ersten Theil dieser Abhandlung nachzuweisen gesucht wurde, wahrscheinlich gar keine Aethylenbindungen und man wird daher an Stelle derselben, wie bisher, am wahrscheinlichsten Parabindungen annehmen dürfen. Es sind dann, immer Propyl und Methyl in den Orten 1:4 vorausgesetzt, nur zwei isomere Terpene möglich, und zwar:



Das optisch active, rechts- oder linksdrehende, Camphen entsteht aus dem Monochlorhydrid der Pinene, des Australens oder Terebenthens durch Entziehung der Salzsäure mittelst alkoholischem Kali oder auch stearinsäurem Alkali. Dem activen Camphen kann nur die erste der vorstehenden Constitutionsformeln zukommen, denn die zweite enthält kein van't Hoff-Le Bel'schen Kohlenstoffatom. Dass ein solches active Terpen aus den Additionsproducten der Pinene mit Halogenwasserstoff bildbar wäre, welche der drei möglichen Structurformeln:



den Pinenen auch zukommen möchte, ist ohne weiteres ersichtlich.

Das *inactive* Camphen entsteht sowohl aus rechtsdrehendem Australen, als auch aus linksdrehendem Terebenthens, wenn den Additionsproducten mit Halogenwasserstoff dieser durch benzoësaures oder essigsäures Alkali entzogen wird. Die hierbei frei werdenden starken Säuren bewirken die optische Inversion, was die schwache Stearinsäure nicht vermag. Man kann nun annehmen, dass die Ursache der optischen Neutralisation in der Erzeugung eines racemischen Gemenges besteht. Ebenso ist es aber möglich, dass die Inactivität eine Folge von Symetrie in der Atomconfiguration des Körpers ist. In solchem Falle würde die oben angegebene zweite Formel die Constitution des inactiven Camphens ausdrücken und die

Entstehung desselben wäre dann durch eine Umlagerung des zuerst auftretenden activen und weniger stabilen Camphens zu erklären. Es fände also hier ein vollkommen analoger Vorgang wie bei der Erzeugung von inactivem Dipenten und ebensolchem Terpinen durch Umlagerung weniger symmetrischer, daher labiler Gebilde, des Pinens, Citrens etc., statt. Die letztere Annahme bezüglich der Constitution des inactiven Camphens halte ich daher zunächst für die wahrscheinlichere, der Versuch wird aber erst darüber entscheiden können, ob hier in der That ein besonderes chemisches Individuum oder ein racemisches Gemenge vorliegt.

§ 13.

Sesquiterpene.

Ueber die Natur dieser Körper ist bisher nichts weiter bekannt, als dass die Mehrzahl derselben nach der Saturationsformel $C_{15}H_{24}$ $\overline{=}_2$ zusammen gesetzt ist. Möglicherweise existiren auch Sättigungs-isomere, z. B. $C_{15}H_{24}$ $\overline{=}$, doch weiss man darüber noch nichts bestimmtes. Eine durch Thatsachen begründbare Ansicht über die Structurverhältnisse der Sesquiterpene lässt sich daher zur Zeit nicht vorbringen.

Obwohl noch gar manche Zweifel über die chemische Constitution der Terpene zu lösen und zu diesem Zwecke noch viele Thatsachen festzustellen sind, so ist doch nunmehr eine Aufklärung in diesem bisher nahezu ganz dunklen Gebiete angebahnt. Wenn auch die hier vorgetragenen Anschauungen, wie zu erwarten steht, sich später als verbesserungsbedürftig herausstellen sollten, so wird, wie ich hoffe, dieser Versuch der Zusammenfassung der zur Zeit vorliegenden Erfahrungen nicht fruchtlos gewesen sein. Die einzelnen Annahmen, welche hier zu einer theoretischen Anschauung verknüpft sind, widersprechen, so weit ich übersehe, keiner der bekannten Thatsachen, sie bringen dieselben vielmehr in gegenseitigen Connex und sind ferner einer experimentellen Prüfung, somit auch einer Fortentwicklung fähig. Demnach leisten sie in der Hauptsache, was man behufs einer theoretischen Zusammenfassung von brauchbaren Hypothesen verlangen kann.

Durch das vorstehende ist es nun wohl auch zur Genüge nachgewiesen, wie werthvoll, ja wie nothwendig nicht nur das Studium der chemischen Eigenschaften, sondern auch der physikalischen Beziehungen der Terpene zur Aufklärung ihrer Structurverhältnisse ist.

Diese aus den chemischen Thatsachen allein abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden. Man ist ja vielfach nicht einmal im Stande, den Sättigungszustand der Verbindungen aus ihren chemischen Reactionen mit Bestimmtheit festzustellen, d. h. anzugeben, ob und wie viele Aethylengruppen in der Molekel vorhanden sind. Denn manche Terpene, wie z. B. das Phellandren und Terpinen, vereinigen sich mit Halogenen oder ihren Wasserstoffsäuren gar nicht oder nicht zu fassbaren Producten, andere in diese Klasse gehörigen Körper addiren nicht in dem ihrem Sättigungsgrade entsprechenden Maasse, wie z. B. Carvol und Carvöxim, die nur eine Molekel Salzsäure oder Brom aufnehmen, obwohl sie zwei Aethylengruppen enthalten. Endlich geben manche Substanzen noch Additionsproducte, ohne mehr Aethylengruppen zu besitzen, wo also die Vereinigung eine ähnliche ist wie mit Krystallwasser, Krystallalkohol u. s. w. So verhält sich z. B. Camphen und noch manche sicher gesättigte Substanzen, wie das Cineol, Borneol etc., auf welche hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Zur Entscheidung der Frage, ob und wie viele Aethylengruppen in einem Terpen oder Abkömmling desselben vorkommen, ist aber die Bestimmung der Molekularrefraction ein zuverlässiges Hülfsmittel, immer werthvoll zur Controlle der auf chemische Thatsachen gestützten Annahmen, häufig aber das einzige Mittel zur Lösung der genannten Aufgabe.

Auch die Dichte, die Brechungsindices und die Rotationsverhältnisse sind, obwohl diese Kriterien ebenso wie der Siedepunkt nur qualitative Kennzeichen darstellen, doch zur Charakterisirung der Terpenverbindungen und in nicht seltenen Fällen auch zur Feststellung ihrer Structurverhältnisse unentbehrlich.

Freiburg im Breisgau, im December 1887.
