

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

[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 18. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Campherarten.

2. Theil.

In einer neulichen Abhandlung ¹⁾ habe ich über einige den Campherarten zugehörige Verbindungen und deren Abkömmlinge Versuche mitgeteilt, welche bezweckten, die Constitution dieser Körper mittelst chemischer Methoden festzustellen. Hand in Hand mit diesen Arbeiten hat auch eine spectrometrische Untersuchung der dargestellten Verbindungen stattgefunden und der Nutzen einer solchen Combination chemischer und physikalischer Hilfsmittel hat sich gerade bei dieser Gelegenheit besonders deutlich erwiesen. In manchen Fällen konnten Erscheinungen, die sonst einer mühsameren Nachforschung bedurft hätten, durch gleichzeitige Anwendung beider Methoden leicht aufgeheilt und alsbald die Wege gefunden werden, auf welchen das entscheidende Experiment einzusetzen hatte. Es ist dies auch in der vorgenannten Abhandlung an geeigneten Orten angedeutet und in einigen Fällen das Ergebniss der physikalischen Ermittlung, jedoch ohne Zahlenangaben, bereits erwähnt worden. Im Nachstehenden sollen nun diese spectrometrischen Untersuchungen nebst einigen anderen physikalischen Beobachtungen im Einzelnen mitgeteilt werden.

Zur Bestimmung der Brechungsindices standen mir drei Apparate zur Verfügung: Ein Pulfrich'sches Totalreflectometer (sogen. Refractometer für Chemiker), ein wegen seiner Einfachheit, Zuverlässigkeit und Wohlfeilheit für den täglichen Laboratoriumsgebrauch besonders empfehlenswerthes Instrument ²⁾. Ferner benutzte ich ein Spectrogoniometer von R. Fuess in Berlin, welches den Brechungsindex auf vier Decimalen sicher anzeigt und endlich ein prachtvolles Spectrometer von Max Hildebrand in Freiberg in Sachsen. Dieses für meine Zwecke besonders angefertigte und auch für höhere Temperaturen adaptirte Instrument soll später näher beschrieben werden. Es giebt 10 Secunden direct an und gestattet bequem 5 Secunden zu schätzen, so dass der Brechungsindex sogar bis in die fünfte Decimale genau

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 (1891).

²⁾ Preis 150 Mark, Verfertiger Max Wolz in Bonn. Erreichbare Genauigkeit des Brechungsindex: Ungefähr eine Einheit der vierten Decimale.

bestimmbar ist. Es wurden in vielen Fällen die Beobachtungen zur Controlle mit zwei der genannten Instrumente, einem Spectrometer und dem Totalreflectometer, durchgeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts bediente ich mich, wo dies nur anging, des schon seit Jahren von mir benutzten, nach dem Sprengel'schen Princip gebauten Pyknometers ¹⁾, bei weniger liquiden Substanzen brauchte ich das gewöhnliche, enghalsige Maassfläschchen und bei besonders zähflüssigen, deren mehrere zur Untersuchung kamen, das erst vor Kurzem von mir beschriebene Vacuumpyknometer ²⁾.

Die Einzelheiten des Beobachtungsverfahrens brauchen hier nicht mehr beschrieben zu werden, da dies bereits in meinen anderweitigen Mittheilungen geschehen ist ³⁾.

Es bedeutet im Folgenden d_t^4 das bei der Temperatur t bestimmte, auf Wasser von 4^0 und den leeren Raum bezogene specifische Gewicht. Dasselbe wurde stets bei 20^0 gemessen, und dieser Werth d_4^{20} ist zuerst angeführt, ferner auch bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Brechungsindices festgestellt wurden. Dieselben sind mit n bezeichnet, unter Angabe der betreffenden Lichtart. Benutzt wurde in der Regel die mit Kalium, Lithium, Natrium und Thallium gefärbte Flamme, ferner die vier Linien des durch den Inductionsfunken zum Glühen erhitzten Wasserstoffs: H_α , H_β , H_γ und meist auch H_δ . Das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$ ist in der Regel für die Linien H_α , Na und H_γ angeführt, ebenso die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$. Es bedeutet zum Beispiel \mathfrak{N}_α und \mathfrak{M}_α das specifische und das mit dem Moleculargewicht P multiplicirte Molecularbrechungsvermögen für den Strahl α des Wasserstoffspectrums. Als specifische Dispersion bezeichne ich die Differenz des specifischen Brechungsvermögens für den Strahlungsbezirk H_γ bis H_α , also

$$\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d} - \frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d} = \mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$$

demnach den Werth $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}\right) \frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$.

Zur Ermittlung der »berechneten« Molecularrefractionen und Moleculardispersionen dienten die sogenannten »Saturationsformeln« der Körper, welche die Bindungsverhältnisse ausdrücken. Es bedeutet O''

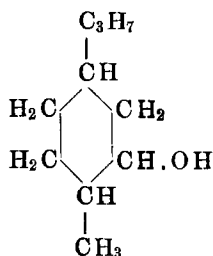
¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 4 (1880).

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 182 (1891).

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286 und 644 (1891); auch Ann. Chem. Pharm. 200, 139 und 203, 1 (1880).

Zu denselben Ergebnissen führte auch schon die Untersuchung des Menthols selbst und die des Menthons. Aus den Messungen von Gladstone und Dale ergibt sich für Menthol $M_\alpha = 47.52$, während die Rechnung für die Surationsformel $C_{10}H_{20}O'$ 47.22 liefert. Für Menthon ist nach Atkinson und Yoshida's Beobachtungen $M_\alpha = 45.93$, während die Rechnung für $C_{10}H_{18}O''$ 45.83 verlangt¹⁾. Beckmann²⁾ giebt für die der rothen Wasserstofflinie ($H_\alpha = C$) nahe benachbarte Lithiumlinie die Molecularrefraction des Menthons zu 46.10 an, was also mit der Theorie gleichfalls gut übereinstimmt.

Die aus den chemischen Eigenschaften der Mentholabkömmlinge gezogene Schlussfolgerung, dass diese Körper als Derivate des Hexahydrocymols aufzufassen sind, wird also durch die Molecularrefraction in allen Fällen bestätigt und der Constitutionsformel



für das Menthol selbst kommt demnach ein sehr hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu³⁾.

Von besonderem Interesse ist auch die Vergleichung der gemessenen mit der berechneten Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$. Ich habe vor Kurzem gezeigt⁴⁾ dass diese Constante sich bei den kettenförmigen Verbindungen der Fettreihe ebenso aus der Zusammensetzung voraus berechnen lässt wie die Molecularrefraction. Bei den olefinischen und überhaupt bei denjenigen Körpern, welche Aethylenbindungen enthalten, ist dies mit hinreichender Genauigkeit zur Zeit noch nicht möglich, da das Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung nicht unveränderlich, sondern von verschiedenen constitutiven Einflüssen, die noch nicht genügend erforscht sind, abhängig ist. Es war nun von Wichtigkeit zu erfahren, wie sich die ringförmigen Gebilde in Bezug auf die Dispersion verhalten, ob etwa die Ringschliessung ebenfalls einen Dispersionszu-

¹⁾ Man vergleiche meine 2. Mittheilung über die Terpene und deren Abkömmlinge, diese Berichte XXI, 457 (1888). Oben sind für die »berechneten« Werthe die neuen Atomreactionen benutzt worden.

²⁾ E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 329 (1889).

³⁾ Die Orthostellung des Sauerstoffs zum Methyl ist noch nicht entschieden.

⁴⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 140; diese Berichte XXIV, 1823 (1891).

wachs hervorbringt, wie die Aethylen- und Acetylenbindung. In diesem Falle würde das Zerstreuungsvermögen der Körper eine so verwickelte Zustandsäusserung darstellen, dass an eine praktische Verwerthbarkeit derselben für chemische Zwecke nicht so bald zu denken wäre. Glücklicher Weise ist dem aber nicht so, vielmehr hat sich ergeben, dass die Moleculardispersion sich gegenüber der Ringschliessung gerade so verhält wie die Molecularrefraction, so dass sich beide Constanten in erwünschtester Weise controlliren.

Die Thatsache, dass die Molecularrefraction eines Körpers durch eine ringschliessende Bindung nicht oder kaum merklich beeinflusst wird, ist bekanntlich zuerst am Benzol und seinen Abkömmlingen nachgewiesen worden ¹⁾. Die aromatischen Körper, überhaupt alle diejenigen cyclischen, welche Aethylengruppen enthalten, eignen sich aber nicht zur Untersuchung des Einflusses der Ringschliessung auf die Dispersion, wegen der vorher erwähnten unregelmässigen Einwirkung der Aethylenbindung. Die Abkömmlinge der Terpene sind dagegen für den genannten Zweck besonders werthvoll, indem eine stattliche Anzahl dieser Körper nicht nur aus monocyclischen, sondern sogar aus polycyclischen Gebilden ohne Aethylengruppen besteht. Mit Hilfe dieser Verbindungen hat sich denn auch die erwähnte Frage entscheiden lassen.

Der Menthyläthyläther ist ein monocyclisches Gebilde. Aus der Formel $C_{12}H_{24}O^<$ berechnet sich ohne Berücksichtigung der Ringschliessung die Moleculardispersion $M_7 - M_\alpha$ zu 1.34. Hätte man es im vorliegenden Falle nicht mit einem ringförmigen, sondern mit einem olefinischen Gebilde zu thun, wäre also die Saturationsformel $C_{12}H_{24}O^<|_2$, so müsste nach allen derzeitigen Erfahrungen die Moleculardispersion viel höher, nämlich um *ungefähr* 0.23 (genau lässt sich dies aus den oben angeführten Gründen nicht feststellen) gefunden worden sein, demnach zu etwa 1.57, während die Beobachtung $M_7 - M_\alpha = 1.38$ ergab. Die Abweichung überschreitet bei weitem die möglichen Versuchsfehler, welche 2 bis 3 Einheiten der vierten Decimale im specifischen Zerstreuungsvermögen erreichen können, bei dem Moleculargewicht 184 des Menthyläthyläthers sonach für die Moleculardispersion nur beiläufig 0.05 betragen dürfte.

Nimmt man dagegen die Saturationsformel $C_{12}H_{24}O^<$, welche der obigen Structur des Menthyläthers entspricht, an, so weicht die berechnete Moleculardispersion 1.34 von der beobachteten 1.38 nur um 0.04 ab, hält sich also innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Aus dieser Uebereinstimmung ist also zu ersehen, dass die im vorliegenden Körper enthaltene ringschliessende Bindung in der That ohne wahrnehm-

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. **200**, 139 (1880): Zeitschr. für physik. Chem. **1**, 307 (1887).

baren Einfluss auf die Moleculardispersion ist, gerade so wie in solchem Falle auch keine Einwirkung auf die Molecularrefraction stattfindet.

Dass diese Erscheinung keineswegs auf Kohlenstoffringe beschränkt ist, sondern auch bei den aus Sauerstoff und Kohlenstoff zusammengeführten statthat, geht aus den neulich ¹⁾ von mir discutirten Beobachtungen für Paraldehyd und für Epichlorhydrin hervor. Die Moleculardispersion dieser Körper entspricht ebenso wie ihre Molecularrefraction den betreffenden Saturationsformeln $C_6H_{12}O_3^<$ und $C_3H_5ClO^<$, ohne irgend einen Einfluss der Ringschliessung erkennen zu lassen.

Die einfachen Bindungen eines cyclischen Gebildes unterscheiden sich also in nichts von denjenigen eines kettenförmigen Gebildes. Bei der Ableitung der Moleculardispersion aus der Elementarzusammensetzung kommen beide Bindungsarten eben so wenig in Rechnung wie bezüglich der Refraction.

Dieses Resultat war nicht mit Bestimmtheit voraus zu sehen. Seine Feststellung giebt uns in der Moleculardispersion ein neues Mittel an die Hand, um in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, ob ein Körper von der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ oder $C_n H_{2n} - x H_2$ ein kettenförmig olefinisches, ein alicyclisches oder ein arocyclisches Gebilde darstellt. Im Folgenden werden wir dies Resultat bestätigt und erweitert finden.



Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung Erwähnung fand, ist der Campher bereits mehrfach in Bezug auf seine Molecularrefraction untersucht worden, jedoch wegen seines hohen Schmelzpunktes stets nur in Lösungen. Dass aber derartige Messungen nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind und zuweilen ganz irre führen können, lässt sich gerade in der Terpengruppe in einigen Fällen nachweisen. So hat z. B. Kanonnikoff ²⁾ aus Versuchen an Lösungen von Campher und von Monobromcampher in Benzol und in Weingeist den Schluss gezogen, dass in dem Campher keine Aethylenbindung vorhanden sei, aber wohl im Monobromcampher. Dieser in Bezug auf den letzteren Körper durch keine andere Thatsache gestützte Schluss wird aber hinfällig durch die in der vorigen Abhandlung angeführte Umwandlung des Bromcamphers in Camphocarbonsäure mittelst Natrium und Kohlensäure. Denn die Camphocarbonsäure enthält, wie aus meiner vorigen Abhandlung und namentlich auch aus dem Folgenden ersichtlich, bestimmt keine Aethylenbindung. Kanonnikoff ³⁾ untersuchte auch den flüssigen Aethylcampher und fand

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 656 (1891)

²⁾ J. Kanonnikoff, Journ. pr. Chem. 31, 344 und 503 (1885).

³⁾ Derselbe a. a. O. 352 und 503.

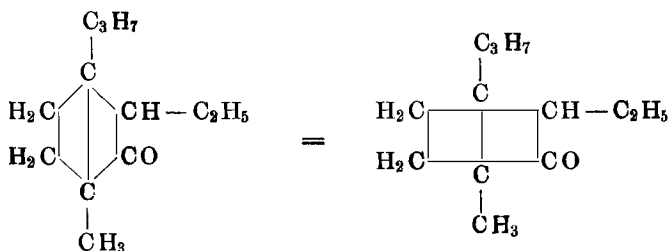
in demselben keine Aethylenbindung. Ich habe es für wünschenswerth erachtet, diesen Versuch zu wiederholen und kann die Angabe des genannten Forschers bestätigen.

Es gelingt, wie ich in der vorhergehenden Mittheilung darlegte, schwer, den Aethylcampher im Zustande vollendeter Reinheit zu erhalten. Das von mir dargestellte Präparat destillirte bei 39 mm Druck zwischen 131—136° und enthielt wahrscheinlich eine kleine Menge Diäthylcampher. Es wurden bei der spectrometrischen Untersuchung folgende Resultate erhalten:

Dichte	Brechungsindices n bei 24.3°.						
	K		Li		Na		
d_4^{20}	1.46356		1.46584		1.46624		
0.9372	1.46356		1.46584		1.46624		
$d_4^{24.3}$	Tl		H_β		H_γ		
0.9340	1.47131		1.47453		1.47938		
\mathfrak{N}_α	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_γ	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_γ	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2967	0.2980	0.3038	0.0071	53.40	53.64	54.69	1.29
berechnet für $C_{12}H_{20}O$ ":				52.77	53.32	—	1.27

Ein Vergleich der beobachteten Molecularrefraction \mathfrak{M}_α mit der für die Saturationsformel $C_{12}H_{20}O$ berechneten ergibt einen Unterschied von 0.63. Da das specifische Brechungsvermögen in der Regel bis auf ca. 3 Einheiten der dritten Decimale genau ist, so würde bei dem Moleculargewicht 180 des Aethylcamphers der Versuchsfehler in Bezug auf die Molecularrefraction ungefähr 0.54 betragen. Die gefundene Differenz überschreitet demnach den möglichen Versuchsfehler nicht wesentlich. Noch besser ist die Uebereinstimmung für Natriumlicht. Zwischen dem beobachteten Werth von \mathfrak{M}_{Na} und dem berechneten erreicht die Discrepanz nur den Betrag von 0.32.

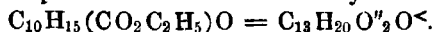
Im Aethylcampher ist daher bestimmt keine Aethylenbindung enthalten. Da nun diese Substanz der Reihe $C_nH_{2n}O - 2H_2$ angehört, so folgt daraus, dass sie ein bicyclisches System darstellt, entsprechend der aus dem chemischen Verhalten des Camphers abgeleiteten Constitutionsformel:



Für die Saturationsformel $C_{12}H_{20}O$ berechnet sich die Moleculardispersion zu 1.27, während die Beobachtung für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ den

praktisch identen Werth 1.29 lieferte. Hieraus ergibt sich, dass die Schliessung des Sechsrings, wie auch bei dem Menthyläther, auf die Dispersion ohne Einfluss ist und desgleichen die Bildung zweier Tetramethylenringe. Oder mit anderen Worten: *Eine Parabindung im Benzolsechseck übt auf die moleculare Farbenzerstreuung ebenso wenig einen sichtbaren Effect aus, wie auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen.* Um diesen Satz von fundamentaler Bedeutung über allen Zweifel sicher zu stellen, wurde zunächst das folgende, leicht in tadelloser Reinheit darzustellende Campherderivat untersucht.

C a m p h o c a r b o n s ä u r e ä t h y l e s t e r ,



Das bei 21 mm Druck zwischen 166.8 bis 167.8° übergegangene Präparat ergab folgende Resultate:

Dichte	Brechungsindices n bei 24.3°.				
d_4^{20}	K	Li	H _z	Na	
1.0563	1.46830	1.47067	1.47106	1.47356	
$d_4^{24.3}$	Tl	H _β	H _γ	H _δ	
1.0528	1.47628	1.47962	1.48454	1.48753	
\mathfrak{N}_{Li}	\mathfrak{N}_x	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{Tl}	\mathfrak{N}_γ	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_x$
0.2653	0.2655	0.2667	0.2680	0.2720	0.0065
\mathfrak{M}_{Li}	\mathfrak{M}_x	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{Tl}	\mathfrak{M}_γ	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_x$
59.43	59.48	59.75	60.04	60.93	1.45
berechnet:	59.12	59.78	—	—	1.41 für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}''_2\text{O}^<$

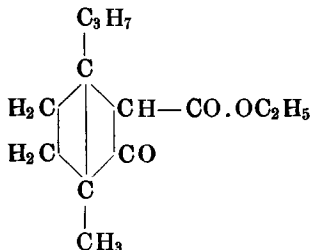
Zur Controlle wurden die Messungen bei einer anderen Temperatur und mit anderen Instrumenten wiederholt und hierbei Folgendes gefunden:

Dichte	Brechungsindices n bei 26.7°.		
$d_4^{26.7}$	Li	Na	Tl
1.0509	1.46971	1.47277	1.47521
\mathfrak{N}_{Li}	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{Tl}	
0.2654	0.2668	0.2680	
\mathfrak{M}_{Li}	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{Tl}	
59.44	59.77	60.04	

Ein Vergleich des specifischen Brechungsvermögens \mathfrak{N} , oder des molecularen \mathfrak{M} für die zu beiden Versuchsreihen benutzten Lichtarten, Li, Na, Tl, ergibt eine fast absolute Identität der Resultate.

Vergleicht man nun für rothes Wasserstoff- und für Natriumlicht die gefundenen Molecularrefractionen \mathfrak{M}_x und \mathfrak{M}_{Na} mit den entsprechenden, unter Zugrundelegung der Saturationsformel $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}''_2\text{O}^<$

berechneten Werthen, so ergibt sich in beiden Fällen eine ausgezeichnete Uebereinstimmung. Der Camphocarbonsäureester enthält also ebenfalls keine Aethylenbindung und ist als ein bialicyclisches Gebilde aufzufassen, entsprechend der in der vorigen Abhandlung chemisch begründeten Constitutionsformel:



Da nun auch die beobachtete Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ mit der für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}''_2\text{O}'$ berechneten, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, nahezu ganz identisch ist, so hat der vorher beim Aethylcampher ausgesprochene Satz von der optischen Indifferenz der Ringschliessungen und der Parabindung eine vollkommene Bestätigung erfahren.

Camphocarbonsäurekohlenensäureäthylester,

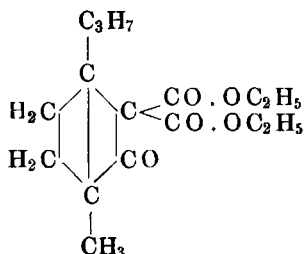


Das aus Camphocarbonsäureester, Natrium und Chlorkohlenensäureester dargestellte, bei gewöhnlichem Druck undestillirbare, bei 20 mm zwischen 179.5° und 181.5° (F. i. D.) übergegangene Präparat stellt ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Liquidum dar. Es ergab folgende Werthe:

Dichte	Brechungsindices n bei 19.4° .						
	K	Li	H $_\alpha$	N $_\alpha$	\mathfrak{N}_α	\mathfrak{N}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
d_4^{20}							
1.0759	1.46818	1.47088	1.47147	1.47417			
$d_4^{19.4}$	Tl	H $_\beta$	H $_\gamma$	H $_\delta$			
1.0765	1.47734	1.48140	1.48729	1.49098			
	\mathfrak{N}_α	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_γ	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
	0.2599	0.2611	0.2673	0.0074	76.92	77.30	79.12
	berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_3\text{O}'_2$:				74.61	75.47	—
	berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_2\text{O}'_3 \text{ } =:$				75.77	76.57	—

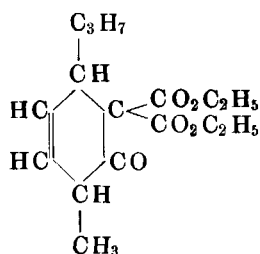
Der vorliegende Körper wurde nach seiner Bildung zuerst als ein Bicarbonsäureester des Camphers angesehen und ihm, da die

Struktur des Camphers inzwischen festgestellt worden war, die Constitutionsformel

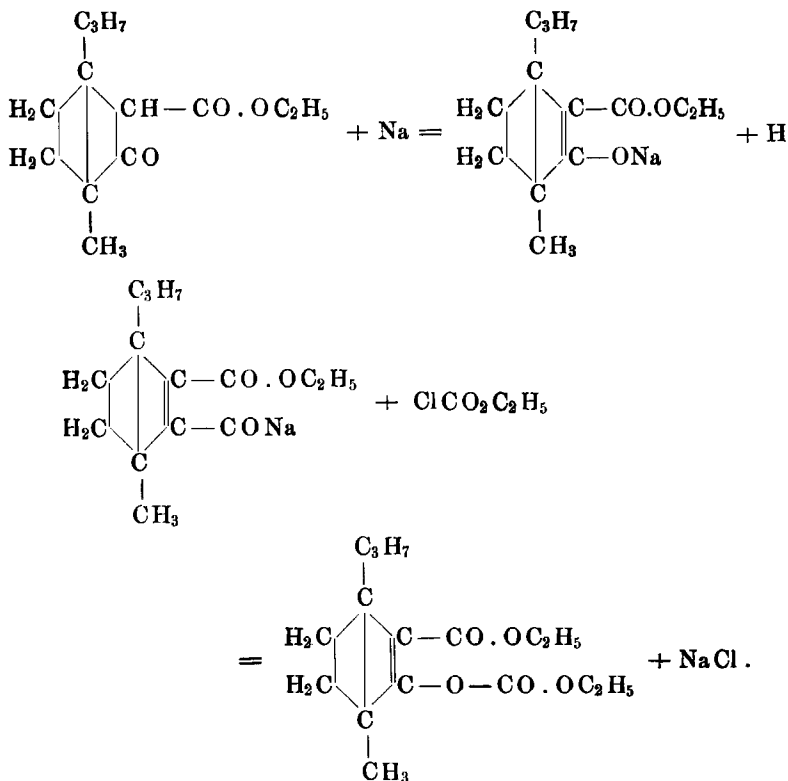


zugeschrieben. Die Bestimmung der Molecularrefraction und Moleculardispersion ergab indessen sofort, dass diese Annahme unmöglich richtig sein könne. Denn die Surationsformel wäre dann also $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_3\text{O}^<_2$ und die für eine solche berechneten Werthe der Molecularrefraction stimmen weder für den Strahl α des Wasserstofflichtes noch für die Natriumlinie, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, auch nur in erster Annäherung mit der Beobachtung überein. Ebenso wenig findet zwischen der beobachteten Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ und der für jene Formel berechneten eine Uebereinstimmung statt. Die beobachteten Werthe sind in allen Fällen beträchtlich höher als die berechneten und weisen deutlich auf die Anwesenheit einer Aethylen-Gruppe in dem vorliegenden Körper hin.

Die Annahme, es sei bei der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf Camphocarbonsäureester eine Umwandlung der Parabindung im Campherkernel zu einer Aethylenbindung erfolgt, und ein Camphodicarbonsäureester, etwa von der Form



entstanden, erschien von vornherein wenig plausibel. Als wahrscheinlicher durfte eine Tautomerisation, wie solche bei Ketonen und Keton-säuren (Carvol, Phloroglucin, Acetessigester etc.) leicht erfolgen, angenommen werden. Bei der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester würden sich in diesem Falle successive die folgenden Prozesse abgespielt haben:

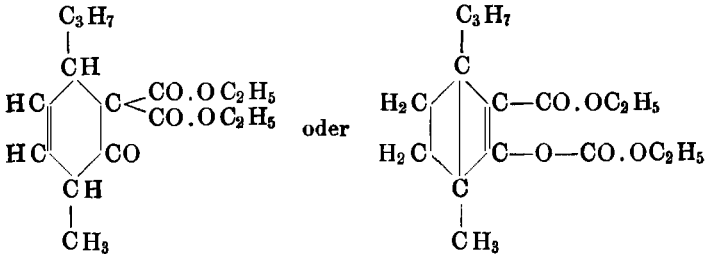


Dem Endproduct käme sonach die Saturationsformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_2\text{O}^<_3$ zu.

Vergleicht man nun die mittelst dieser Formel berechneten Molecularrefractionen \mathfrak{M}_α und \mathfrak{M}_{Na} mit den beobachteten Werthen, so ist die Uebereinstimmung in der That sehr viel besser als unter Zugrundelegung der Saturationsformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_3\text{O}^<_2$. Immerhin beträgt aber die Differenz in Bezug auf \mathfrak{M}_α 1.15 und in Bezug auf \mathfrak{M}_{Na} 0.73. Bedenkt man indessen, dass der vorliegende Körper das enorme Moleculargewicht 296 besitzt, unter welchen Umständen die Versuchsfehler in Bezug auf die Molecularrefraction ungefähr auf den Betrag von 0.9 anzuschlagen sind, so erscheint die Abweichung in Bezug auf die Natriumlinie als eine vollkommen zulässige und auch in Bezug auf den Strahl α des Wasserstofflichtes ist die Discrepanz nicht übermässig und durch Versuchsfehler wohl erklärlich.

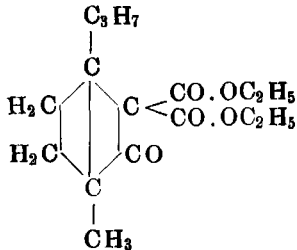
Was die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ anbelangt, so lässt sich dieselbe aus den vorhin angegebenen Gründen bei den Substanzen, welche Aethylenbindungen enthalten, nicht zuverlässig berechnen. Doch bestätigt, wie gesagt, auch die Höhe der Moleculardispersion die Gegenwart einer Aethylenbindung.

Durch die beiden Werthe M_α und M_{Na} der Molecularrefraction und ebenfalls durch die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ war also übereinstimmend festgestellt worden, dass der fragliche Körper nicht mehr als einfaches Campherderivat zu betrachten sei, dass er vielmehr im Gegensatz zum Campher eine Aethylengruppe enthalte. Welche der beiden möglichen Constitutionsformeln



der vorliegenden Verbindung zukommt, bedurfte aber noch einer näheren Prüfung ¹⁾.

Die Richtung, in welcher das Experiment einzusetzen hatte, um diese Frage zu entscheiden, war gegeben: es brauchte nur festgestellt zu werden, ob die Substanz ein Dicarbonsäureester oder ein gemischter Carbonsäure-Kohlensäureester sei. Der Versuch hat, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde, für die letztere Structurformel entschieden. Damit war auch die anfänglich in Betracht gezogene Constitutionsformel



¹⁾ Die Stellung der Aethylenbindung zu den Seitenketten wäre in der ersteren Formel noch unbestimmt. Der Bindungsvertheilung entspräche in diesem Falle die Saturationsformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_3\text{O}'_2$ und mit einer solchen würden die beobachteten Constanten noch besser übereinstimmen als mit der Saturationsformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}''_2\text{O}'_3$, welche dem zweiten der obigen Structurschemata zukommt. Die für diese beiden Saturationsformeln berechneten optischen Constanten sind aber nicht verschieden genug, um so auf optischem Wege eine sichere Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Atomconfigurationen zu ermöglichen.

beseitigt. Diese Auffassung hat dann noch durch anderweitige That-
sachen, namentlich auch durch die Synthese der Menthodicarbonsäure
Bestätigung gefunden. Hierdurch war zugleich der Schlüssel zum
richtigen Verständniss der Baubigny'schen Synthese der Campho-
carbonsäure und Borneolkohlensäure gefunden und der Weg vorge-
zeichnet, um dieses Verfahren wesentlich zu verbessern. Es ist nicht
unnütz, darauf hinzuweisen, dass die Anregung hierzu in erster Linie
durch das spectrometrische Verhalten des Körpers $C_{16}H_{24}O_5$ ge-
geben war.

Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5 = C_{12}H_{22}O^<$.

Von diesem Körper wurden zwei auf verschiedene Weise darge-
stellte Präparate untersucht. Das erste war aus reinem Borneol,
Natrium und Jodäthyl gewonnen worden, destillirte bei 20 mm Druck
bei 97^0 , bei 48 mm bei 120^0 , bei 750 mm bei $204-204.5^0$ und lieferte
folgende Constanten:

Dichte		Brechungsindices n bei 24.7^0 .					
d_4^{20}		K	Li	H_α	Na		
0.9008		1.45069	1.45289	1.45329	1.45554		
$d_4^{24.7}$		Tl	H_β	H_γ	H_δ		
0.8969		1.45819	1.46131	1.46591	1.46858		
N_α	N_{Na}	N_γ	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_{Na}	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
0.3015	0.3028	0.3088	0.0073	54.88	55.11	56.19	1.31
berechnet für $C_{12}H_{22}O^<$:				54.30	54.81	1.27	

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur
folgende Brechungsindices gefunden worden:

Li	Na	Tl
1.45283	1.45560	1.45816

welche mit den vorstehenden bis auf einige Einheiten der fünften
Decimale übereinstimmen.

Das andere, aus Campher nach Baubigny dargestellte Präparat,
bei 37 mm Druck bei 109^0 siedend, bei 750 mm zwischen $203-204.5^0$,
ergab:

Dichte		Brechungsindices n bei 26.6^0 .					
d_4^{20}		K	Li	H_α	Na		
0.9022		1.44975	1.45192	1.45232	1.45462		
$d_4^{26.6}$		Tl	H_β	H_γ	H_δ		
0.8967		1.45715	1.46024	1.46488	1.46758		
N_α	N_{Na}	N_γ	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_{Na}	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
0.3010	0.3024	0.3082	0.0072	54.79	55.03	56.10	1.31
berechnet für $C_{12}H_{22}O^<$:				54.30	54.81	1.27	

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur die Brechungsindices

Li	Na	Tl
1.45181	1.45454	1.45706

beobachtet worden, also wieder mit den im Spectrometer gemessenen fast ganz gleich.

Die beiden Präparate sind, wie die fast vollkommen zusammenfallenden specifischen Gewichte und spectrometrischen Constanten ergeben, identisch.

Vergleicht man nun die beobachteten Molecularrefractionen mit den für die Saturationsformel $C_{12}H_{22}O^<$ berechneten Werthen von M_α und M_{Na} , so findet man in allen Fällen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Der Bornyläthyläther enthält also, wie nach dem bei den Campherderivaten ermittelten nicht anders zu erwarten war, keine Aethylenbindung. Dem entsprechend finden wir auch eine nahezu vollkommene Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Moleculardispersion mit dem berechneten Werthe von $M_\gamma - M_\alpha$.

Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}OCH_3 = C_{11}H_{20}O^<$.

Das als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natriumborneolat auf Methylenjodid gewonnene Präparat zeigte bei einem Druck von 38 mm den Siedepunkt $96.5-99.5^0$ und bei 752 mm $193-195^0$. Es wurde beobachtet:

Dichte	Brechungsindices n bei 23.4^0 .						
	d_4^{20}	K		Li	H_α	Na	
0.9162		1.45719		1.45952	1.45992	1.46237	
$d_4^{23.4}$		Tl		H_β	H_γ		
0.9135		1.46508		1.46838	1.47329		
M_α	M_{Na}	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_{Na}	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2998	0.3012	0.3073	0.0075	50.36	50.59	51.62	1.26
berechnet für $C_{11}H_{20}O^<$:				49.73	50.21	1.16	

Ein Vergleich der gefundenen Molecularrefractionen mit den für die Saturationsformel $C_{11}H_{20}O^<$ berechneten ergibt für M_α eine befriedigende, für M_{Na} eine noch bessere Uebereinstimmung. Es wird hierdurch bestätigt, dass auch dieses Borneolderivat keine Aethylenbindung enthält. Zwischen der beobachteten und berechneten Moleculardispersion ist im vorliegenden Falle eine etwas grössere Abweichung wie bisher vorhanden, sie beträgt 0.10, während die Versuchsfehler hier, bei dem Moleculargewicht von 168, auf etwa 0.05 zu schätzen wären. Immerhin deutet auch die Moleculardispersion auf die Abwesenheit einer Aethylenbindung hin, da anderenfalls ein beträchtlich höherer Werth hätte gefunden werden sollen.

Bornylmethylenäther, $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2 = C_{21}H_{36}O_2$.

Der Körper war aus Natriumborneolat und Methylenjodid dargestellt worden. Er wird aus Lignoïn in sehr gut ausgebildeten wasserhellen Krystallen erhalten, die bei $167-168^{\circ}$ schmelzen und bei $167-166.5^{\circ}$ erstarren.

Eine eingehende krystallographische und namentlich auch krystalloptische Untersuchung dieser schönen Verbindung war für mich von besonderem Interesse, und auf meine Bitte hat Hr. Dr. Ernst Wülfing, Privatdocent in Tübingen, diese umfangreiche Arbeit freundlichst ausgeführt. Hr. Wülfing war so gefällig, mir das folgende Resumé zur Verfügung zu stellen.

»Bornylmethylenäther. Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.9134 \pm 0.0003 : 1 : 0.565 \pm 0.001.$$

Die Krystalle sind prismatisch entwickelt und zeigen ausser dem Prisma und der Endfläche noch ein Brachydoma 011. Durchkreuzungszwillinge nach einem anderen Brachydoma, welches als 031 aufgefasst wurde, treten zuweilen bei Krystallen auf, die etwas schnell zur Ausscheidung gelangten, während bei langsamer Krystallisation solche Zwillinge seltener beobachtet wurden.

Es sind im Ganzen 13 Krystalle, darunter 3 Zwillinge, untersucht und die in Colonne I aufgeführten Winkel als Mittelwerthe gefunden worden. Die unter der Klammer [] aufgeführten Symbole beziehen sich auf das Individuum in Zwillingstellung, unter w sind die wahrscheinlichen Fehler und unter n die Anzahl der Kanten, an denen die Winkel gemessen wurden, aufgeführt.

		I	w	n	II
1.	$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$84^{\circ} 48'$	$2\frac{1}{2}'$	14	$84^{\circ} 49.0'$
2.	$011 : 001$	$29^{\circ} 26'$	$4'$	10	$29^{\circ} 28.0'$
3.	$011 : 110$	$70^{\circ} 36'$	$3'$	5	$70^{\circ} 37.5'$
4.	$110 : [1\bar{1}0]$	$71^{\circ} 8'$	$6'$	10	$71^{\circ} 1.2'$
5.	$\bar{1}\bar{1}0 : [1\bar{1}0]$	$40^{\circ} 4'$	$3'$	8	$40^{\circ} 5.0'$

Gleicht man die ersten drei Winkel unter einander ab, indem man dabei ihre Fehlergrösse mit in Rechnung zieht, so erhält man die unter Colonne II aufgeführten Werthe, aus denen sich das oben angeführte Axenverhältniss berechnet. Aus den um die wahrscheinlichen Fehler vermehrten Mittelwerthen unter I erhält man alsdann die unter \pm beigefügten Fehler; dieselben betragen also in der a-Axe 3 Einheiten der 4ten und in der c-Axe eine Einheit der 3ten Decimale.

Dass wirklich die gegen die c-Axe steiler gerichtete Fläche 031 als Zwillingfläche aufzufassen ist und nicht die darauf senkrecht stehende, geht aus dem Vergleich der Winkel dieser beiden Flächen zur Basis mit dem Winkel des beobachteten flachen Domas zur Basis hervor. Vereint man die beiden Winkel 4 und 5, so berechnet sich für die steilere der beiden den Zwilling symmetrisch halbirenden Flächen ein Winkel von $59^{\circ} 31.5'$ zur Basis, während für die andere Fläche demnach das Complement also $30^{\circ} 28.5'$ folgt. Nun stimmt ersterer Winkel sehr nahezu mit dem Winkel von 031 : 001 überein, der sich zu $59^{\circ} 27.6'$ aus dem obigen Axenverhältniss berechnet, während der letztere um $1^{\circ} 0.5'$ von dem für 011 berechneten Winkel abweicht.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen liegt im Brachypinakoid und zwar ist:

$$\begin{aligned} a &= c \\ b &= \bar{b} \\ c &= a \end{aligned}$$

c ist spitze Bisectrix, der Körper ist also optisch positiv.

Die Substanz erlaubte alle drei Brechungsexponenten nach der Methode von Brögger-Ramsay¹⁾ durch Eintauchen in Wasser zu bestimmen. An einem recht gut ausgebildeten Krystall von etwa 1 cm Länge und ca. 2 mm Dicke wurde der spitze Prismenwinkel (Prisma I) $\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$ zu $84^{\circ} 45.5'$ gefunden und der stumpfe Prismenwinkel (Prisma II) $110 : \bar{1}\bar{1}0$ zu $95^{\circ} 14.5'$. Diese Messungen können eventuell bis $0.5'$ falsch sein.

Bei Prisma I wurden in Wasser von 21° bei Na-Licht für die Brechungsexponenten α und β folgende Minimalablenkungen gefunden:

$$\begin{aligned} \alpha & 23^{\circ} 20.2' \pm 0.4 \\ \beta & 23^{\circ} 54.6' \pm 0.1 \end{aligned}$$

und an Prisma II:

$$\begin{aligned} \alpha & 29^{\circ} 24.2' \pm 0.5 \\ \gamma & 31^{\circ} 30.5' \pm 0.3. \end{aligned}$$

Ferner wurden an Prisma I bei 16° folgende Minimalablenkungen gefunden:

	Li	H α	Na	Tl	H β
α	23 14.0	23 14.7	23 21.4	23 29.4	23 41.0
β	23 48.1	23 48.9	23 55.7	24 4.2	24 15.6.

Die Maximalfehler betragen nach je mindestens 3 Ablesungen $0.3'$ von obigen Mittelwerthen. Man erkennt deutlich, dass die Doppel-

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie.

brechung mit Abnahme der Wellenlänge zunimmt. Die Werthe, welche sich auf Tl-Licht beziehen, fallen ein wenig aus der Reihe heraus, so dass es geboten erscheint, deren Zahlen innerhalb der Fehlergrenze, nämlich um 0.2', zu corrigiren, so dass dieselben nach der Correctur lauten:

	Tl
α . . .	23° 29.6'
β . . .	24° 4.0'

Bei Prisma II wurden in Wasser von 23° folgende Ablesungen gemacht:

	Li	H α	Na	Tl	H β
α	29 14.7	29 15.9	29 26.0	29 36.8	29 51.2
γ	31 20.3	31 21.6	31 32.3	31 43.9	31 59.2.

Die Fehler können 0.5' betragen.

Aus diesen Werthen berechnen sich folgende Brechungsexponenten:

	Li	H α	Na	Tl	H β
α	1.53467	1.53516	1.53787	1.54053	1.54465
α	1.53393	1.53446	1.53725	1.53994	1.54396
β	1.53913	1.53964	1.54234	1.54504	1.54915
γ	1.54590	1.54640	1.54926	1.55198	1.55604.

Die Messungen, welche an einem zweiten Prisma angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

	Na
α . . .	1.53745
α . . .	1.53727
β . . .	1.54200
γ . . .	1.54935.

So dass man für die definitiven Werthe erhält:

	Li	H α	Na	Tl	H β
α	1.53426	1.53475	1.53746	1.54012	1.54424
β	1.53896	1.53947	1.54217	1.54487	1.54898
γ	1.54594	1.54644	1.54930	1.55202	1.55608.

Diese Zahlen können in Bezug auf den Brechungsindex bis 4 Einheiten der 4ten Decimale falsch sein, in Bezug auf die dispersirende Kraft (Differenz der Indices) um 5 Einheiten der 5ten Decimale.

Der Winkel der optischen Axen wurde an einem nicht sehr guten Präparat in Wasser zu 90 $\frac{1}{2}$ ° gefunden, die Dispersion ist $\rho > v$.

Aus der letzteren Messung berechnet sich der wirkliche Axenwinkel
 $V = 37^{\circ} 52'$,
 während man aus den Brechungsexponenten für Na-Licht $39^{\circ} 9'$ ableitet.«

Das specifische Gewicht des Bornylmethylenäthers war mein hiesiger College, Hr. Prof. Alfred Osann, so gefällig zu bestimmen, und zwar nach dem von den Mineralogen geübten Auswahl- und Schwimmverfahren, das sich für aus Lösungen krystallisirte Körper wegen der nie fehlenden flüssigen Einschlüsse am meisten empfiehlt. Hr. Osann theilt mir das Folgende mit:

»Die mikroskopische Untersuchung der Krystalle des Bornylmethylenäthers ergab, wie vernuthet, zahlreiche Einschlüsse von Mutterlauge, es ist deshalb das specifische Gewicht derselben ziemlich bedeutend verschieden. Die genaue Bestimmung eines der schwersten, also wohl an Einschlüssen freiesten Krystalles ergab das specifische Gewicht 1,0735 (bei Zimmertemperatur, bezogen auf Wasser von 4°), doch dürfte diese Zahl, da die Mutterlauge leichter ist als die Krystalle, noch unter dem wirklichen Gewicht zurückbleiben.«

Es war mir von besonderem Interesse, die Molecular-Refraction und -Dispersion des krystallisirten Bornylmethylenäthers zu ermitteln, und namentlich zu diesem Zwecke hatte ich mir die Hülfe meiner krystallkundigen Freunde erbeten. Obwohl die von Hrn. Wülffing gemessenen Brechungsindices nicht genau bei derselben Temperatur bestimmt wurden wie das von Hrn. Osann ermittelte specifische Gewicht, so würde dies doch kein Hinderniss bilden, da beide Constanten bei den festen Körpern nur sehr wenig von der Temperatur abhängig sind. Die Schwierigkeit liegt aber darin, dass bisher keinerlei theoretische Anhaltspunkte für die Auswahl unter den drei Hauptbrechungsexponenten eines wie der vorliegende Körper rhombisch krystallisirenden, also optisch nach drei Elasticitätsaxen sich verschiedenartig verhaltenden Individuums vorhanden sind.

Ich habe den Versuch gemacht, ob ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung des Bornylmethylenäthers und seinem Refractionsvermögen im amorphen und im krystallisirten Zustande aufzufinden sein würde für den Fall, dass man unter den drei Hauptbrechungsexponenten des Krystalles den *kleinsten* auswählen und den Rechnungen zu Grunde legen würde. Diese Wahl hat sich als eine überraschend glückliche erwiesen.

Von den oben als α , β , γ unterschiedenen Hauptbrechungsexponenten sind die mit α bezeichneten für alle Lichtarten die kleinsten. Benutzt man also zur Ermittlung der specifischen und molecularen Refraction diese Werthe und das vorher erwähnte specifische Gewicht des Krystalles, so ergibt sich Folgendes:

Dichte d	Hauptbrechungsexponent α . Werthe von n:						
	Li	H α	Na	Tl	H β	H γ extrapol.	
1.0735	1.53426	1.53475	1.53746	1.54012	1.54424	1.54973	
	\mathfrak{N}_{Li}	$\mathfrak{N}_{H\alpha}$	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{Tl}	$\mathfrak{N}_{H\beta}$	$\mathfrak{N}_{H\gamma}$	$\mathfrak{N}_{H\gamma} - \mathfrak{N}_H$
	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967	0.0068
	\mathfrak{M}_{Li}	$\mathfrak{M}_{H\alpha}$	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{Tl}	$\mathfrak{M}_{H\beta}$	$\mathfrak{M}_{H\gamma}$	$\mathfrak{M}_{H\gamma} - \mathfrak{M}_H$
berechnet	92.70	92.77	93.16	93.54	94.14	94.93	2.16
für C ₂₁ H ₃₆ O ₂ :		92.68	93.72				2.14

Vergleicht man die beobachtete Molecularrefraction mit der für die Saturationsformel C₂₁H₃₆O₂ berechneten, so findet man sowohl in Bezug auf rothes Wasserstofflicht, $\mathfrak{M}_{H\alpha}$, als auch für das gelbe Natriumlicht, \mathfrak{M}_{Na} , eine, namentlich in Anbetracht des enormen Moleculargewichts von 320, geradezu erstaunlich genaue Uebereinstimmung. Dass hier nicht etwa der Zufall eine Rolle spielt, wird sich aus dem weiter unten Mitgetheilten ergeben.

Noch interessanter als die Refractionsverhältnisse des krystallisirten Bornylmethyläthers sind aber die Dispersionsverhältnisse. Zur Ableitung der specifischen und molecularen Brechung bedienten wir uns des kleinsten der Hauptbrechungsexponenten willkürlich, es lag kein bestimmtes Hinderniss vor dem mittleren Brechungsindex β oder dem grössten γ den Vorzug zu geben. Die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung lassen sich aber hier durch ein Zusammentreffen besonders günstiger Umstände frei von jeder arbiträren Auswahl verfolgen.

Die dispergirende Kraft, das ist die Differenz der Brechungsindices für zwei verschiedene Wellenlängen, ist nämlich meistens bei den nicht regulär krystallisirenden Körpern für die betreffenden Hauptbrechungsexponenten keineswegs gleich. Zum Beispiel ist beim Kalkspath die dispergirende Kraft für den ordentlich gebrochenen Strahl viel bedeutender als für den ausserordentlich gebrochenen. Bei dem in orthorhombischen Prismen krystallisirenden Schwefel ist für alle drei Hauptbrechungsexponenten α , β , γ die dispergirende Kraft ganz verschieden, wie aus folgenden Beobachtungen von Schrauf¹⁾ zu ersehen ist:

Brechungsindices n
für die Linien

	B	E	E—B
α	1.9365	1.9643	0.0278
β	2.0210	2.0544	334
γ	2.2215	2.2588	373.

¹⁾ Landold-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen 1883, S. 219.

Es gehört zu den seltenen Fällen, dass die Hauptbrechungsindices gleiche dispergirende Kraft anzeigen, wie dies beispielsweise beim klinorhombischen Gyps nach Quincke's¹⁾ Messungen annähernd sattfindet:

	C	F	F—C
α	1.51768	1.52567	0.00799
β	1.51992	1.52808	816
γ	1.52679	1.53531	852.

Eine solche Gleichheit der dispergirenden Kraft für die verschiedenen Hauptbrechungsexponenten ist nun in noch vollkommenerer Annäherung bei den Krystallen des Bornylmethylenäthers vorhanden. Denn stellt man für die äussersten der beobachteten Strahlen, nämlich für Lithiumlicht und die grüne Wasserstofflinie die entsprechenden Werthe zusammen:

	Li	H β	H β —Li
α	1.53426	1.54424	0.00998
β	1.53896	1.54898	1002
γ	1.54594	1.55608	1014,

so ergibt sich ungeachtet des grösseren Wellenlängenintervalls und der beträchtlich stärkeren dispergirenden Kraft, dass dieselbe bei den drei Exponenten α , β , γ in maximo nur um etwa eine Einheit der vierten Decimale abweicht — ein sehr kleiner und vielleicht noch zum Theil von den unvermeidlichen Versuchsfehlern herrührender Unterschied.

Praktisch genommen, kann also die dispergirende Kraft des krystallisirten Bornylmethylenäthers als gleich für alle drei Hauptbrechungsexponenten des Krystalls angesehen werden. Diesem günstigen Umstande ist es zu verdanken, dass man die Dispersion des vorliegenden Körpers auf exacte Weise und ohne jede Willkür mit seiner chemischen Zusammensetzung in Beziehung bringen kann. Denn was für den einen Hauptbrechungsexponenten abgeleitet wird, das gilt auch für die beiden anderen.

Da ich als Maass des specifischen Dispersionsvermögens die Differenz der Refractionsconstanten für die blaue Wasserstofflinie H γ und die rothe H α

$$\left(\frac{n_{H\gamma}^2 - 1}{(n_{H\gamma}^2 + 2)d} \right) - \left(\frac{n_{H\alpha}^2 - 1}{(n_{H\alpha}^2 + 2)d} \right) \\ = \mathfrak{N}_{H\gamma} - \mathfrak{N}_{H\alpha} \text{ oder abgekürzt } \mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$$

¹⁾ loc. cit. S. 216.

benutze und den entsprechenden mit dem Moleculargewicht P multiplicirten Werth

$$\mathfrak{N}_{H_{\gamma}} \cdot P - \mathfrak{N}_{H_{\alpha}} \cdot P = \mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$$

als Maass der Moleculardispersion, so war der Brechungsindex für die Linie H_{γ} , welchen Hr. Wülfing der Kleinheit der Krystallprismen halber nicht messen konnte, abzuleiten. Dies kann auf einem bereits früher¹⁾ von mir angedeuteten Wege ohne jede Dispersionsgleichung, sehr einfach und hinreichend zuverlässig gechehen.

Zu diesem Zwecke vergleicht man die dispersirende Kraft (Differenz der Brechungsindices) des betreffenden Körpers für das ganze vorliegende Intervall mit derjenigen eines anderen optisch möglichst gleichartigen Körpers, bei welchem auch die Messung für den im ersteren Fall fehlenden Strahl vorhanden ist.

Um den Brechungsindex für H_{γ} des Bornylmethylenäthers zu finden, waren mir zwei, dieser Verbindung chemisch wie optisch ganz nahestehende Substanzen zur Verfügung, nämlich der Bornylmethyläther und der Bornyläthyläther. Aus den Messungen

Bornylmethyläther		Bornyläthyläther	
1.46838 = $n_{H_{\beta}}$	1.47329 = $n_{H_{\gamma}}$	1.46131 = $n_{H_{\beta}}$	1.46591 = $n_{H_{\gamma}}$
1.45952 = n_{Li}	1.46838 = $n_{H_{\beta}}$	1.45289 = n_{Li}	1.46131 = $n_{H_{\beta}}$
0.00886	0.00491	0.00842	0.00460
Bornylmethylenäther			
Hauptbrechungsexponent α			
1.54429 = $n_{H_{\beta}}$			
1.53426 = n_{Li}			
0.00998			

und den Proportionen

$$886 : 998 = 491 : x$$

$$x = 553$$

$$842 : 998 = 460 : x$$

$$x = 545$$

ergibt sich x, das ist die Differenz der Brechungsindices $n_{H_{\gamma}} - n_{H_{\beta}}$ für den Bornylmethylenäther in Einheiten der fünften Decimale. Indem man diese Differenz zu dem beobachteten Brechungsindex $n_{H_{\beta}}$ des Bornylmethylenäthers addirt, ergibt sich $n_{H_{\gamma}}$ für diesen Körper

	I.	II.
$n_{H_{\beta}}$	= 1.54424	1.54424
$n_{H_{\gamma}} - n_{H_{\beta}}$	= 553	545
$n_{H_{\gamma}}$	= 1.54977	1.54969

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 2452 (1891).

je nachdem man zu den Vergleichen den Bornylmethyläther oder den Bornyläthyläther benutzt. Diese beiden Werthe unterscheiden sich, wie man sieht, von einander nur um 8 Einheiten der fünften Decimale. Das Mittel 1.54973 für den Brechungsindex n_{H_γ} des Bornylmethylenäthers weicht wahrscheinlich von der Wirklichkeit kaum mehr ab als die direct gemessenen Brechungsindices.

Mit Hilfe der obigen Einzelwerthe von n_{H_γ} , der Dichte d und dem Moleculargewicht P ergibt sich für diesen Lichtstrahl

$$\begin{array}{rcl} \text{I.} & \text{II.} & \\ 0.2967 & 0.2966 & = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}_\gamma \\ 94.93 & 94.92 & = \frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_\gamma \end{array}$$

Für die specifische und die moleculare Refraction in Bezug auf die Linie H_γ findet man also fast absolut identische Werthe, welchen der beiden Körper man auch zu der Berechnung benutzt. Das Mittel für \mathfrak{M}_γ ergibt sich sonach zu 94.925.

Man kann natürlich die Molecularrefraction \mathfrak{M}_γ auch ohne vorerst den Brechungsindex abzuleiten direct durch eine analoge Vergleichung der Moleculardispersionen $\mathfrak{M}_{H_\gamma} - \mathfrak{M}_{Li}$ und $\mathfrak{M}_{H_\gamma} - \mathfrak{M}_{H_\beta}$ der drei Aether des Borneols berechnen und gelangt dann für \mathfrak{M}_γ zu dem Werth 94.94 wenn der Bornylmethyläther zur Berechnung angewandt wird und zu 94.91 bei Benutzung des Bornyläthyläthers. Das Mittel 94.925 ist mit dem obigen identisch.

Zieht man von diesem letzteren Werthe die beobachtete Molecularrefraction \mathfrak{M}_α des Bornylmethylenäthers ab, so ergibt sich die Moleculardispersion

$$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 94.93 - 92.77 = 2.16.$$

Es ist das derjenige Werth, welcher in der obigen Tabelle figurirt.

Diese Moleculardispersion ist abgeleitet worden für den Hauptbrechungsexponenten α des krystallisirten Bornylmethylenäthers. Wie aus Vorstehendem ersichtlich, gilt aber dieser Dispersionswerth für alle drei Hauptbrechungsexponenten des genannten Körpers.

Während also die beobachtete Moleculardispersion zu 2.16 festgestellt wurde, führt die Saturationsformel $C_{21}H_{36}O_{<2}$ zu dem Werthe 2.14. Diese frappante Uebereinstimmung bestätigt also die schon aus den Molecularrefractionen \mathfrak{M}_α und \mathfrak{M}_{Na} zu ziehende Schlussfolgerung, dass in dem Bornylmethylenäther, welcher seiner empirischen Formel nach vier Aethylenbindungen enthalten könnte, keine solche vorhanden ist.

Es ist meines Wissens hier zum ersten Male gelungen die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ und die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ eines nicht regulär krystallisirten Körpers mit seiner chemischen Zu-

sammensetzung und Constitution in Zusammenhang zu bringen. Hinsichtlich der Dispersion hat man bisher bei festen Körpern überhaupt keinerlei chemisch optische Beziehungen gekannt. Um so mehr ist die Hoffnung berechtigt, dass in Zukunft solche aufzufinden auch bei anderen Körpern gelingen werde, da es hier in einem verhältnissmässig so verwickelten Falle, bei einem drei optische Elasticitätsachsen besitzenden Krystallindividuum, geglückt ist.

Als eine reizvolle Aufgabe erschien es nun weiter, das optische Verhalten des Bornylmethylenäthers im *amorphen* Zustande zu untersuchen. Wegen des hohen Schmelzpunktes (167—168°) ist eine Bestimmung der Constanten für den geschmolzenen Körper technisch unausführbar und man musste sich daher auf eine Feststellung derselben in Lösungen beschränken.

Als zweckmässigstes Lösungsmittel erwies sich leicht flüchtiges Ligroin, welches den Körper etwa zu 12 pCt. aufnimmt. In 26.1032 g Ligroin (g.) wurden 2.9030 g Substanz (g) aufgelöst und somit 29.0062 g der Lösung (G) erhalten.

Das Ligroin ergab folgende Daten:

Dichte $d_4^{18.2}$	Brechungsindices n_i bei 18,2°.					
	K	Li	H $_{\alpha}$	Na	Tl	H $_{\beta}$
0.6721	1.37608	1.37794	1.37822	1.38023		
	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H $_{\delta}$		
	1.38226	1.38486	1.38870	1.39097		
	Li	H $_{\alpha}$	Na	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$
$\frac{n_i^2-1}{(n_i^2+2)d_i} = 0.3430$	0.3430	0.3432	0.3448	0.3465	0.3486	0.3517
$\left(\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\right)\frac{g_i}{d_i} = 8.953$	8.953	8.959	9.001	9.004	9.099	9.179

Die Lösung lieferte nachstehende Constanten:

Dichte $D_4^{18.2}$	Brechungsindices N bei 18,2°.					
	K	Li	H $_{\alpha}$	Na	Tl	H $_{\beta}$
0.6966	1.38463	1.38649	1.38684	1.38876		
	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H		
	1.39099	1.39375	1.39771	1.40007		
	Li	H $_{\alpha}$	Na	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$
$\frac{N^2-1}{(N^2+2)D} = 0.3376$	0.3376	0.3378	0.3393	0.3411	0.3432	0.3463
$\left(\frac{N^2-1}{N^2+2}\right)\frac{G}{D} = 9.792$	9.792	9.800	9.843	9.893	9.955	10.043

Bezeichnet man mit n und d den unbekanntem Brechungsindex und die unbekanntem Dichte des gelösten Bornylmethyläthers, so ergibt sich das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ desselben aus obigen Beobachtungen nach einer der Biot-Arago'schen Summationsgleichung nachgebildeten Formel:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \cdot g + \frac{n_i^2-1}{(n_i^2+2)d_i} \cdot g_i = \frac{N^2-1}{(N^2+2)D} \cdot G$$

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \left[\frac{N^2-1}{(N^2+2)D} \cdot G - \frac{n_i^2-1}{(n_i^2+2)d_i} \cdot g_i \right] \cdot \frac{1}{g}$$

Man erhält auf diese Weise folgende Werthe für das spezifische Brechungs- und Dispersionsvermögen des gelösten Bornylmethyläthers, welchen zur Vergleichung auch die vorher für den Hauptbrechungs-exponenten α des krystallisirten Körpers abgeleiteten Zahlen an die Seite gestellt werden mögen:

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	Li	H α	Na	Tl	H β	H γ	H γ -H α
f. d. gelöste Substanz	0.2890	0.2897	0.2900	0.2925	0.2949	0.2976	0.0079
f. d. krystallisirte »	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967	0.0068.

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehrt, dass die Uebereinstimmung des spezifischen Brechungsvermögens bei der gelösten und bei der krystallisirten Substanz für alle sechs Lichtarten eine geradezu glänzende ist. Die grösste Abweichung beträgt nur eine Einheit der dritten Decimale, während die durch Versuchsfehler veranlasste Unsicherheit selbst bei homogenen Substanzen, deren Brechungsvermögen sich bekanntlich schärfer feststellen lässt als dasjenige gelöster, drei Einheiten der dritten Decimale und manchmal noch mehr erreichen kann.

Diese seltene Genauigkeit der Messungen hat indessen noch nicht genügt, um auch in Bezug auf das Dispersionsvermögen eine befriedigende Uebereinstimmung in beiden Aggregatzuständen hervorzubringen. Wir finden freilich, dass auch die spezifische Dispersion der gelösten und krystallisirten Substanz bis auf eine Einheit der dritten Decimale übereinstimmt (genau elf Einheiten der vierten). Wie aber schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, darf die Abweichung des spezifischen Dispersionsvermögens von dem wahren Werth nicht mehr als etwa drei Einheiten der vierten Decimale betragen, wenn zwischen der beobachteten und der aus der chemischen Zusammensetzung a priori berechneten Moleculardispersion eine hinreichende Uebereinstimmung erzielt werden soll. Es geht daher schon aus den vorstehenden Zahlen hervor, dass für die gelöste Substanz eine solche Uebereinstimmung zwischen der chemischen Beschaffenheit und der Dispersion, wie sie vorher für den krystallisirten Körper festgestellt wurde, nicht nachzuweisen ist. Ein derartiges Resultat war indessen

vorauszusehen. Denn die Atomdispersionen der Elemente sind aus homogenen flüssigen Verbindungen abgeleitet worden, während wir hier die spezifische Dispersion aus einer Lösung ermittelt haben, die nur ca. 10 pCt. der Substanz enthält. Der allergeringste Versuchsfehler in der Bestimmung der spezifischen Refraction \mathfrak{N}_α oder \mathfrak{N}_γ musste demnach, verzehnfacht zur Geltung kommend, auf die Differenz $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, das spezifische Dispersionsvermögen, von ausserordentlichem Einfluss sein, um so mehr, da diese Differenz einen sehr kleinen Zahlenwerth darstellt.

Wäre, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, für das der Linie H_γ entsprechende Refraktionsvermögen 0.2976 nur ein um eine Einheit der dritten Decimale kleinerer Werth als der factisch gemessene, also 0.2986 gefunden worden, so würde alsdann die Differenz $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha = 0.0069$ mit dem Dispersionsvermögen für den krystallisirten Körper, 0.0068, nahezu ganz identisch geworden sein. Eine so geringe Abweichung im Refraktionsvermögen läge aber, wie gesagt, noch durchaus innerhalb der Fehlergrenzen¹⁾.

Aus diesem hier geflissentlich eingehend discutirten Einfluss der Versuchsfehler ergibt sich also, dass für gelöste Substanzen die auf die Dispersion bezüglichen Constanten schwerlich mit genügender Schärfe ableitbar sein können, oder nur für den Fall, dass sehr concentrirte Lösungen herstellbar sind.

Bei Erörterung der spectrometrischen Verhältnisse des gelösten Bornylmethylenäthers müssen wir uns also auf die Refraction beschränken. In dieser Hinsicht findet aber, wie wir sahen, zwischen dem gelösten und dem krystallisirten Körper die vollkommenste Uebereinstimmung statt. Und zwar ist dies der Fall, wenn für den Krystall der kleinste der Hauptbrechungsponenten, α , zur Vergleichung benutzt wird. Nimmt man statt dessen die Werthe β oder γ , so ist die Uebereinstimmung bei weitem nicht so gut, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$$

		Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ
gelöste Substanz		0.2890	0.2897	0.2900	0.2925	0.2949	0.2976
krystallisirte Substanz	α	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967
	β	0.2918	0.2920	0.2932	0.2945	0.2963	0.2988
	γ	0.2949	0.2952	0.2965	0.2977	0.2995	0.3019

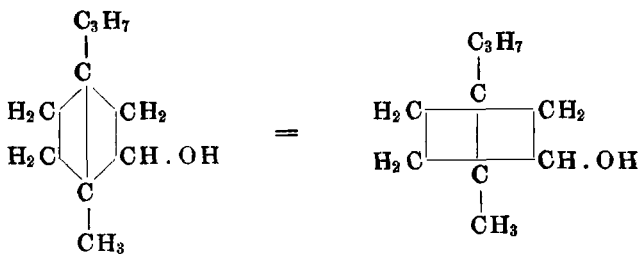
¹⁾ Die Rechnung zeigt, dass die obige Zahlenverschiebung eingetreten wäre zum Beispiel für den Fall, dass der Brechungsindex für H_γ bei dem Lösungsmittel (Ligroin) um 8 Einheiten der fünften Decimale grösser und für die Lösung um eben soviel kleiner gefunden worden wäre. Eine solche Unsicherheit liegt aber schon in der Genauigkeitsgrenze des angewandten Foucault'schen Spectrometers, welches den Brechungsindex nur auf vier Decimalen genau ergibt.

Ob dieser Erscheinung eine allgemeinere Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, d. h. ob das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ einer Substanz im amorphen (gelösten) und im krystallisirten Zustande, falls dieselbe nicht im regulären System krystallisirt, sich dann und etwa nur dann als gleich oder annähernd gleich ergibt, wenn der kleinste Hauptbrechungsexponent des Krystalls zur Vergleichung kommt, wäre wohl werth einer näheren Untersuchung unterzogen zu werden.

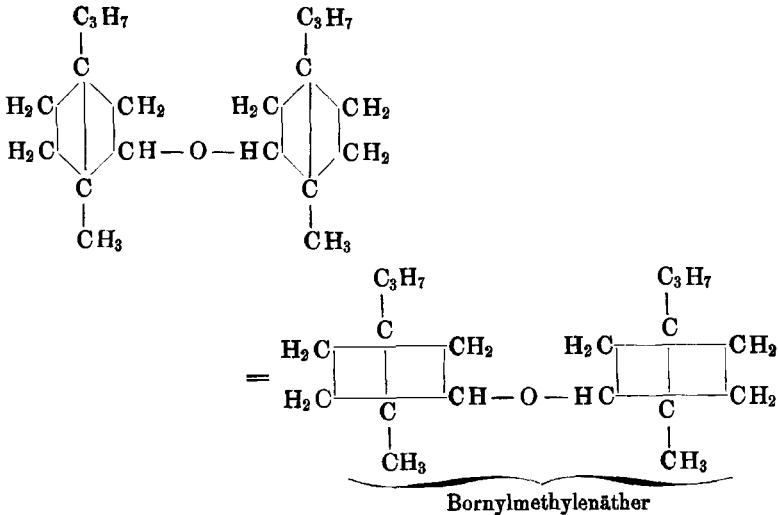
Die numerischen Beziehungen, welche sich zwischen der Molecularrefraction in beiden Aggregatzuständen, der Moleculardispersion in der Krystallform und der chemischen Beschaffenheit des Bornylmethyläthers ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$	Li	H _α	Na	Tl	H _β	H _γ	H _γ -H
die gelöste Substanz	92.48	92.70	92.81	93.59	94.36	95.24	—
» krystallisirte »	92.70	92.77	93.16	93.54	94.14	94.93	2.16
berechnet für C ₂₁ H ₃₆ O ₂ :	92.68	93.72					2.14

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen in allen Fällen eine vollkommen befriedigende ist. Da nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ein gelöster Nichtelektrolyt, und ein solcher ist der Bornylmethyläther sicherlich, als quasi im Gaszustande befindlich aufzufassen ist, so darf angenommen werden, dass dieser Körper in allen drei Aggregatzuständen die aus seiner chemischen Beschaffenheit abgeleitete Molecularrefraction und Moleculardispersion besitzt. Beide physikalischen Eigenschaften weisen aber in Uebereinstimmung mit dem chemischen Verhalten des Borneols selbst und seiner Abkömmlinge darauf hin, dass in diesen Körpern keine Aethylenbindungen vorhanden, dass dagegen im Borneol eine, im Bornylmethyläther zwei Parabindeungen enthalten sind, der erstere Körper daher aus zwei, der andere aus vier alicyclischen Ringen gebildet ist, wie durch die Constitutionsformeln

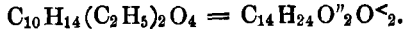


Borneol



ausgedrückt wird.

Neutraler Camphersäureäthylester,



Die Camphersäure ist bereits von Gladstone¹⁾ und von Kannonnikoff²⁾ spectrometrisch untersucht worden, und zwar in Lösung. Die beiderseitigen Resultate widersprechen sich aber vollständig. Gladstone findet aus alkoholischen Lösungen den Werth $(n-1)\frac{P}{d}$ (die ältere Constante für die Molecularrefraction) zu 80.79, während Kannonnikoff aus einer einprocentigen (!) wässrigen Lösung den Werth 85.30 ableitet. Der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ entspricht die Molecularbrechung 83.20, mit welcher also keine der Beobachtungen übereinstimmt. Nach Kannonnikoff's Zahl wäre in der Camphersäure eine Aethylenbindung anzunehmen, während Gladstone's Resultat sich gar nicht deuten lässt, da es hinter dem kleinsten möglichen Zahlenwerth noch weit zurück bleibt.

Unter solchen Umständen war eine erneute Prüfung nothwendig und es zeigte sich alsbald, dass in Wirklichkeit die Sachlage eine ganz andere ist. Obwohl ich gar nicht daran zweifle, dass man die spectrometrischen Constanten der Camphersäure auch aus Lösungen mit hinreichender Genauigkeit ableiten könnte, zog ich es doch vor, die Frage an homogenen flüssigen Verbindungen der Camphersäure zu untersuchen, zu welchem Zwecke der neutrale und der saure Aethyl-ester dargestellt wurden.

¹⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 45, 247 und 249. (1884.)

²⁾ J. Kannonnikoff, Journ. für prakt. Chem. 31, 344 und 348. (1885.)

Der angewandte neutrale Ester ging bei 36 mm Druck zwischen 175.8 und 176.8°, bei 752 mm zwischen 285—286° (F. i. D.) über und lieferte bei den Messungen folgende Zahlen:

Dichte	Brechungsindices n bei 26°.				
	K	Li	H $_{\alpha}$	N $_{\alpha}$	
d_4^{20}					
1.0298	1.44866	1.45083	1.45127	1.45354	
$d_4^{26.2}$	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H $_{\delta}$	
1.0244	1.45597	1.45906	1.46347	1.46601	
\mathfrak{N}_{Li}	\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{Tl}	\mathfrak{N}_{γ}	$\mathfrak{N}_{\gamma}-\mathfrak{N}_{\alpha}$
0.2628	0.2630	0.2641	0.2653	0.2691	0.0061
\mathfrak{M}_{Li}	\mathfrak{M}_{α}	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{Tl}	\mathfrak{M}_{γ}	$\mathfrak{M}_{\gamma}-\mathfrak{M}_{\alpha}$
67.27	67.32	67.62	67.93	68.89	1.57
	67.55	68.15			1.61

berechnet
für $C_{14}H_{24}O^<_2O''_2$

Zur Controlle wurden die Messungen (die Brechungsindices mit dem Totalreflectometer) bei etwas anderer Temperatur wiederholt und hierbei gefunden:

Dichte	Brechungsindices n bei 27°.		
	Li	Na	Tl
$d_4^{27.7}$			
1.0232	1.45021	1.45279	1.45537
\mathfrak{N}_{Li}	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{Tl}	
0.2628	0.2641	0.2654	
\mathfrak{M}_{Li}	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{Tl}	
67.27	67.60	67.93	

Die Uebereinstimmung der beiden Beobachtungsserien ist, wie man bemerkt, eine nahezu vollständige.¹⁾

Es ergibt sich ferner, dass zwischen den für die Satisfactionsformel, $C_{14}H_{24}O^<_2O''_2$, berechneten Werthen der Molecularrefraction \mathfrak{M}_{α} und \mathfrak{M}_{Na} und den entsprechenden Beobachtungsergebnissen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung stattfindet und das Gleiche gilt auch in Bezug auf die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_{\gamma}-\mathfrak{M}_{\alpha}$. Hieraus ergibt sich also, in Bestätigung des chemischen Befundes, dass im neutralen Camphersäureäthylester keine Aethylenbindung vorkommt, sondern dass dieser Körper ein alicyclisches Gebilde darstellt.

¹⁾ Die Ursache, dass, obwohl \mathfrak{N}_{Na} in beiden Fällen absolut gleich ist, \mathfrak{M}_{Na} doch einen Unterschied von 0.02 aufweist, und dass auch bei \mathfrak{N}_{Tl} und \mathfrak{M}_{Tl} etwas Aehnliches stattfindet, liegt darin, dass die logarithmisch berechneten Werthe im Schlussresultat auf vier Ziffern abgerundet wurden.

Saurer Camphersäureäthylester,
 $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4 = C_{12}H_{20}O''_2O<O'$.

Das Verfahren welches zur Reindarstellung dieses undestillirbaren Körpers eingeschlagen wurde, ist in der vorigen Abhandlung beschrieben worden, woselbst auch die Analyse, welche die vollkommene Reinheit des Präparats ergab, mitgetheilt ist.

Der saure Camphersäureäthylester ist eine der zähflüssigsten Substanzen, welche mir noch vorgekommen sind. Sie ähnelt in dieser Beziehung manchen Harzen, wie dem Terpentin oder Elemi. Zur Bestimmung der Brechungsindices konnte denn auch das Hohlprisma nicht in der gewöhnlichen Weise durch Eingiessen durch die Thermometerbohrung gefüllt, vielmehr musste das Präparat bei entferntem Deckglas mittelst des Spatels eingeführt werden. Eine Verflüssigung des Körpers durch Erwärmen ist unstatthaft, da er sich hierbei zersetzt. Nach längerem Stehen des gefüllten Hohlprismas im evacuirten Exsiccator waren alle Luftbläschen entfernt und der Prismeninhalte erschien vollkommen klar und durchsichtig.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Körpers mit den bisherigen Hilfsmitteln war wegen seiner Viscosität unansführbar und ich sah mich daher genöthigt, zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat, das kürzlich von mir beschriebene¹⁾ Vacuumpyknometer, herzustellen. Dasselbe hat sich sehr gut bewährt und ist seitdem in ähnlichen Fällen immer zur Anwendung gekommen.

Da Herr Scheibler die Genauigkeit dieses Instruments gegenüber der von ihm zu gleichem Zwecke empfohlenen Hahnpipette bezweifelt hat²⁾, so will ich hier die Originalwägungen an dem sauren Camphersäureester anführen, welcher durch seine ausserordentliche Zähflüssigkeit gerade besondere Schwierigkeiten darbietet.

Das Pyknometer hat bei 20° C. einen Wasserinhalt von 11.3984 g. Bei 16° enthielt der mit dem Ester gefüllte Apparat:

1. Wägung . . .	12.5870 g
2. » . . .	12.5858 »
Mittel . . .	12.5864 »

Bei 20° enthielt das Instrument an Ester:

1. Wägung . . .	12.5589 g
2. » . . .	12.5588 »
Mittel . . .	12.55885 g

Hieraus ist ersichtlich, dass man mittelst dieses Pyknometers das specifische Gewicht mit Leichtigkeit auf vier Decimalen genau,

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 182. (1891.)

²⁾ C. Scheibler, a. a. O. 357; man vergleiche hierzu J. W. Brühl, loc. cit. 2455.

und wenn man will, auch auf fünf Decimalen feststellen kann, und mehr leistet wohl kein anderes Instrument; es wäre auch zwecklos, die Genauigkeit weiter zu treiben.

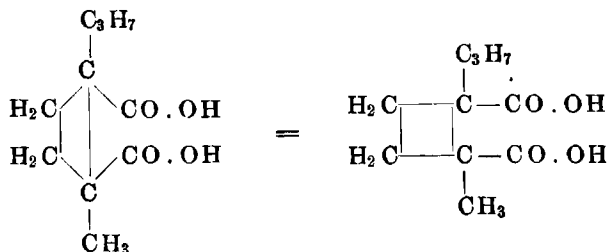
Die obigen Wägungen dienten zur Berechnung der im Folgenden angeführten, auf Wasser von 4° und den leeren Raum bezogenen specifischen Gewichte d_4^{10} .

Der saure Camphersäureäthylester lieferte nachstehende Constanten:

Dichte		Brechungsindices n bei 16.8°.					
d_4^{20}		K	Li	H _z	Na		
1.09977		1.46846	1.47080	1.47126	1.47372		
$d_4^{16.8}$		Tl	H _β	H _γ	H _δ		
1.10235		1.47628	1.47955	1.48431	Absorption		
\mathcal{M}_α	\mathcal{M}_{Na}	\mathcal{M}_γ	$\mathcal{M}_\gamma - \mathcal{M}_\alpha$	\mathcal{M}_α	\mathcal{M}_{Na}	\mathcal{M}_γ	$\mathcal{M}_\gamma - \mathcal{M}_\alpha$
0.2537	0.2548	0.2597	0.0060	57.84	58.10	59.21	1.37
		berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O'O'O'' ₂ :		58.26	58.80	—	1.39

Vergleicht man die für die Molecularrefraction \mathcal{M}_α und \mathcal{M}_{Na} beobachteten Werthe mit den entsprechenden, für die Saturationsformel C₁₂H₂₀O'O'O''₂ des sauren Camphersäureäthylesters berechneten, so ergibt sich in beiden Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung. Auch bei dem auf Natriumlicht bezogenen Werthe \mathcal{M}_{Na} , bei welchem die grössere Abweichung vorkommt, überschreitet dieselbe nicht die zulässigen Versuchsfehler. Noch besser ist die Uebereinstimmung hinsichtlich der Moleculardispersion. In der That ist die beobachtete Constante $\mathcal{M}_\gamma - \mathcal{M}_\alpha$ mit der berechneten nahezu absolut identisch.

Aus der Molecularrefraction wie aus der Moleculardispersion ergibt sich demnach mit Sicherheit, dass auch in dem sauren Aethylester der Camphersäure eine Aethylenbindung nicht vorhanden ist, dass vielmehr auch dieser Körper ein gesättigtes, ringförmiges Gebilde darstellt. Da bei dem neutralen Ester der Befund der nämliche war, so ist also die aus dem chemischen Verhalten der Camphersäure und ihrer Ester abgeleitete Constitutionsformel:



für die Camphersäure auch auf spectrometrischem Wege bestätigt worden.

Zu demselben Resultat führt, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, sowohl die Esterificirungsgeschwindigkeit, als auch das optische Drehungsvermögen der Camphersäure. Die vorstehende Constitutionsformel derselben wird somit durch alle chemischen und physikalischen Eigenschaften bestätigt und sie steht ferner in vollem Einklange mit dem ganzen Befunde in der Camphergruppe.

Nichtsdestoweniger habe ich mir das nicht genügen lassen, sondern danach gesucht, ob sich nicht dennoch Einwände gegen diese Auffassung geltend machen liessen und es könnte denn auch in der That ein solcher in dem elektrischen Leitvermögen der Camphersäure gefunden werden.

Ostwald hat nämlich in seiner bekannten Untersuchung über die Affinitätsgrössen organischer Säuren ermittelt¹⁾, dass die Camphersäure ein sehr kleines Leitvermögen besitzt, eine ungemein schwache Säure ist, und er schliesst daraus: »dass die beiden Carboxyle derselben sehr weit von einander entfernt sein müssen.« Dem widerspricht aber die obige Auffassung der Camphersäure als Tetramethylenorthobicarbonensäure. Noch auffallender wird dieser Conflict, wenn man bedenkt, dass nach der vorstehenden Structurformel die Camphersäure zu gleicher Zeit als vierfach substituirte Bernsteinsäure erscheint. Denn nach den bisherigen Erfahrungen ist die Constante K des Leitvermögens bei allen substituirten Bernsteinsäuren grösser als bei der Bernsteinsäure selbst, bei welcher $K = 0.00665$, während bei Camphersäure K viel kleiner, nämlich $= 0.00225$ gefunden wurde.

Dieser Einwand gegen die obige Constitution der Camphersäure bedarf daher jedenfalls einer Aufklärung. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, dass derselbe hier nicht als Ausschlag gebend zu betrachten ist, und zwar aus folgenden Gründen.

Schon als Ostwald zum ersten Mal das elektrische Leitvermögen der organischen Säuren mit ihrer chemischen Beschaffenheit in Vergleichung zog, ergab es sich, dass ganz allgemein gültige Beziehungen nicht aufgestellt werden können, sondern Regeln, denen nicht selten zur Zeit unerklärliche Ausnahmen gegenüber stehen. Eine bekannte Thatsache ist es zum Beispiel, dass die Oxycarbonsäuren stärkere Säuren sind als die entsprechenden Carbonsäuren und diese Regel findet auch ihre Bestätigung in dem Leitvermögen, insofern dasselbe grösser ist bei den Oxysäuren, so bei den Aepfel- und Weinsäuren grösser als bei der Bernsteinsäure. Allein diese Regel ist keine allgemeine, die Oxymalonsäure (Tartronsäure) zeigt zum Beispiel ein viel kleineres Leitvermögen als die Malonsäure. Derartige unerklärliche Ausnahmen finden sich wie gesagt schon anlässlich der ersten Untersuchung dieses Gegenstandes durch Ostwald und er selbst macht

¹⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 402. (1889.)

wiederholt auf dieselben aufmerksam. Je mehr nun seither dieses Gebiet bearbeitet worden ist, desto verwickelter erscheinen die Beziehungen zwischen der Constitution und dem Leitvermögen.

Die Malonsäure und Bernsteinsäure schienen sich Anfangs auch in ihren Alkylderivaten ganz verschieden zu verhalten, bei der ersteren nimmt das Leitvermögen oder die Acidität durch Alkylierung ab, bei der anderen dagegen zu. Das ist auch schon von Ostwald festgestellt und dann von Bethmann¹⁾ weiter bestätigt worden. Letzterer versuchte diese auffallende Erscheinung durch geometrische Vorstellungen zu erklären, wie wenig dieselben aber stichhaltig sind, lässt sich an seinen eigenen Versuchen leicht nachweisen. Es zeigen sich zum Beispiel innerhalb der Malonsäurereihe folgende Verhältnisse:

	K.	K.	
Malonsäure	0.171	0.171	Malonsäure
Methylmalonsäure	0.087	0.127	Aethylmalonsäure
Dimethylmalonsäure	0.077	0.167	Aethylmethylmalonsäure.

Durch Methylierung der Malonsäure nimmt also das Leitvermögen ab, durch Aethylierung findet dasselbe statt; durch Methylierung der Aethylmalonsäure sollte demnach das Leitvermögen ebenfalls abnehmen, es erfolgt aber das gerade Gegenteil. Neuerdings hat Walden²⁾ nachgewiesen, dass die Complication thatsächlich noch grösser ist; es giebt eine ganze Anzahl von Alkylmalonsäuren, welche stärker als die Muttersubstanz leiten, während man früher glaubte, dass immer das Entgegengesetzte stattfindet. Wie verschieden der Einfluss so nahe stehender Gruppen wie Methyl und Aethyl ist, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung nach Walden:

	K.
Dimethylmalonsäure	0.076
Malonsäure	0.163
Diäthylmalonsäure	0.74

Es leitet also Dimethylmalonsäure ungefähr zwei Mal schwächer als Malonsäure, Diäthylmalonsäure dagegen etwa fünf Mal stärker. Dabei ist, wie vorher angeführt wurde, das Leitvermögen der Malonsäure grösser als dasjenige der Methylmalonsäure, Aethylmalonsäure und Aethylmethylmalonsäure. Diese Verhältnisse können selbstverständlich durch keine stereochemischen Annahmen erklärt werden.

Derartige Erscheinungen sind keineswegs auf die Malonsäure beschränkt, wiederholen sich vielmehr in allen Reihen. Bei der homologen Glutarsäure $\text{C}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ zum Beispiel bewirkt die Ein-

¹⁾ H. G. Bethmann, Zeitschr. physik. Chem. 5, 402 (1890).

²⁾ P. Walden, loc. cit. 8, 433. Octoberheft 1891.

führung von ein oder zwei Methyl- oder Aethylgruppen ein geringes und fast gleiches Anwachsen des Leitvermögens, die Einführung des dritten Methyls hat dagegen ein bedeutendes Sinken, bis unter den Werth der Muttersubstanz, zur Folge, wie sich aus den folgenden Messungen Bethmann's ergibt:

K.	
Glutarsäure	0.00475
α -Methylglutarsäure	0.0054
α -symm. Dimethylglutarsäure	0.0053
β -symm. Dimethylglutarsäure	0.0055
α -symm. Diäthylglutarsäure	0.0055
Trimethylglutarsäure ¹⁾	0.00348

Auch bei den Derivaten der Bernsteinsäure wiederholen sich derartige, zur Zeit unerklärliche Erscheinungen, wie Walden ausführlich nachgewiesen hat. So zeigte er, an zahlreichen Beispielen, dass die malenoiden Formen zuweilen ein stärkeres, zuweilen aber auch ein schwächeres Leitvermögen besitzen als die fumaroiden. Er fasst seine Erfahrungen in folgender Weise zusammen²⁾:

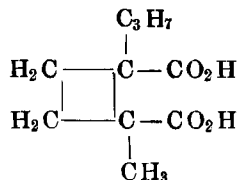
»Am Schlusse meiner Betrachtungen über die alkylsubstituirten Bernsteinsäuren angelangt, erübrigt mir nur noch, einige Worte zu sagen bezüglich der Versuche, unter Zugrundelegung der Daten für die elektrische Leitfähigkeit, die räumliche Gruppierung der verschiedenen Bausteine der Molekeln zu construiren — wie es z. B. Bethmann gethan hat. Sind alle derartigen Gebilde im Einklang mit den That-sachen der Leitfähigkeit, so stehen sie im Widerspruch mit den chemischen Analogien; — umgekehrt entsprechen die aus chemischen That-sachen abgeleiteten räumlichen Gebilde ebenfalls nur bedingungs-weise oder gar nicht den Forderungen der Dissociationsconstanten. Beispiele dieser Art sind schon oben bei den Weinsäuren angeführt worden; ich setze hierher noch den Fall mit den beiden Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren: beide hochschmelzenden (Para) Säuren zeigen das gleiche chemische und auch physikalische Verhalten; beide niedrighschmelzenden (Anti-) Säuren lassen die beste Analogie erkennen; — es lässt sich da doch wohl annehmen, dass je die beiden Para- und je die beiden Anti-Säuren die gleiche Anordnung in ihren Molekeln, die gleiche Constitution besitzen: auf Grund der Leitfähigkeits-ergebnisse muss dies verneint, muss den sonst gleichen Säuren eine verschiedene Constitution gegeben werden; andererseits zeigen wiederum Säuren von ganz verschiedenem chemischen Verhalten, von ganz verschiedener Zusammensetzung, in Bezug auf die Leitfähigkeit ein gleiches

¹⁾ Wurde zuerst für Dimethyladipinsäure gehalten; Bethmann a. a. O. 406 und 417, Fussnoten.

²⁾ Loc. cit. 477.

oder nahezu gleiches Verhalten, wie z. B. die Aethylmethylbernsteinsäure und die Antiweinsäure. Ob eine derartige Verwendung der K- Werthe berechtigt, und welcher Werth solchen Raumbildern zukommt, kann sich hiernach jedermann selbst sagen.«

Bisher ist, wie gesagt, noch kein Fall beobachtet worden, dass eine alkylirte Bernsteinsäure ein geringeres Leitvermögen besäße, als die Bernsteinsäure selbst. Die vorstehend mitgetheilten Erfahrungen an der Glutarsäure und an der Malonsäure berechtigen aber keineswegs zu der Annahme, dass jenes überhaupt nicht möglich wäre. Vielleicht ist die Camphersäure, deren Leitvermögen in der That kleiner ist, nur der erste Fall, dem bei weiterer Nachforschung sich weitere hinzugesellen werden. Denn dass die Camphersäure sich anders verhält, als die bisher untersuchten Bernsteinsäureabkömmlinge, ist nicht überraschend, wenn man die eigenthümliche Constitution dieser Säure, welche wesentlich abweicht von der Structur aller andern bisher untersuchten Bernsteinsäureabkömmlinge, in Erwägung zieht. Die Champhersäure erscheint in der Formel



als ein alicyclisches, ein Tetramethylengebilde¹⁾, während alle bisher auf das electriche Leitvermögen untersuchten Bernsteinsäurederivate offene, kettenförmige Gebilde darstellen, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff in der Bernsteinsäure durch einwerthige Alkyle. In der Camphersäure sind aber zwei Wasserstoffatome des Bernsteinsäuregerüstes durch ein zweiwerthiges Alkyl substituiert. Man bedenke nun, wie verschieden die chemischen Functionen zweier einwerthiger Alkyle und diejenigen eines zweiwerthigen Alkylens sind. Die ersteren bilden mit Sauerstoff die indifferenten Aether, die anderen dagegen die ausserordentlich reactionsfähigen Verbindungen wie Aethylenoxyd, Propylenoxyd etc., welche namentlich durch ihre Wirkung als ungemein

¹⁾ Ich möchte hier bemerken, dass die von W. H. Perkin jun. dargestellten Körper, welche er für Trimethylen- und Tetramethylencarbonsäuren hält, möglicherweise gar keine solchen, sondern olefinische Verbindungen sind. Eine gleiche Annahme machte bekanntlich schon Fittig bei der sogenannten Vinaconsäure, welche er als $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ auffasst, während sie

Perkin als Trimethylenbicarbonsäure $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$ betrachtet. Ich stütze

mich hierbei auf das spectrometrische Verhalten der Perkin'schen Verbindungen, auf welches ich bei anderer Gelegenheit näher einzugehen beabsichtige.

kräftige Basen ausgezeichnet sind. Da der Sauerstoff den Aethern und den Alkylenoxyden gemeinsam ist, so rührt die alkalische Reaction der letzteren Körper im Wesentlichen von den Alkylenen her und so erklärt sich vielleicht die geringe Acidität der Camphersäure durch

die Anwesenheit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}- \\ | \\ \text{H}_2\text{C}- \end{array}$ in diesem Körper wie im Aethy-

lenoxyd. Jedenfalls kann es bei dem ausgesprochen constitutiven Charakter der Affinitätsconstante K nicht überraschen, dass die Camphersäure einen ganz anderen Werth ergibt, als die substituirten Bernsteinsäuren, in welchen nur einwerthige Alkyle vorhanden sind.

Ich glaube daher, dass man das scheinbar anomale elektrolytische Verhalten der Camphersäure als Argument gegen die obige Auffassung ihrer Constitution nicht betrachten darf, dass man vielmehr ein eigenthümliches Gebaren dieser Säure gerade aus ihrer besonderen Structur hätte vorhersagen können. Denn die Natur der Leitfähigkeits- und Affinitätsconstante K lässt sich nicht prägnanter charakterisiren, als es Ostwald¹⁾ selbst gethan hat:

»Was man allgemein über constitutive Eigenschaften sagen kann, dass sie niemals vollständig sich durch ein Schema darstellen lassen können, weil das ihrer Natur widerspricht, gilt ganz besonders für die Affinitätsconstanten. Die ganze Mannigfaltigkeit der Natur macht sich in ihnen geltend und erzeugt im Rahmen der grossen und allgemeinen Gesetzmässigkeiten die feinste Individualisirung.«

Der Ansicht Ostwald's wird man wohl gewiss beistimmen dürfen, dass nämlich die Affinitätsconstante ein höchst werthvolles Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution darstellt, indessen wird man so weit nicht gehen können, eine durch das ganze chemische und das vielseitigste physikalische Verhalten eines Körpers begründete Constitutionsformel nur deshalb zu verwerfen, weil sich in Bezug auf die Leitfähigkeit eine bisherige Regel nicht bestätigt. Denn diese Regeln sind eben, je nach der Natur der betreffenden Körper, der Modification fähig. Dieser Anschauung hat auch offenbar Ostwald Ausdruck geben wollen in den Worten²⁾: »Ich bin keinen Augenblick im Zweifel, dass es langer und mühsamer Arbeiten bedarf, bevor solche Messungen« (der Leitfähigkeit) »zu Ergebnissen führen werden, welche ein allseitig zureichendes Bild von der Gestalt der Molekeln geben werden.«

Ich habe es für nützlich erachtet, die von mir angenommene Constitution der Camphersäure auch noch auf thermischem Wege zu prüfen und auf meine Bitte war Hr. Professor Stohmann

¹⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 416 (1889).

²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 415 (1889).

in Leipzig so gütig, von den ihm übersandten, sorgfältigst gereinigten Präparaten von Camphersäure und ihrem Anhydrid die Verbrennungswärmen zu bestimmen. Dieselben ergaben sich wie folgt:

Camphersäure	1243.6 Cal.
Camphersäureanhydrid	1252.4 »

Schon früher hat Stohmann¹⁾ auch andere Orthobicarbonensäure und ihre Anhydride untersucht. Es ist interessant, die Resultate mit den bei der Camphersäure erhaltenen zu vergleichen:

	Mol. Verbr. Wärme bei const. Druck. Cal. Säuren	Differenz	Mol. Verbr. Wärme bei const. Druck. Cal. Anhydride.
Bernsteinsäure	356.8	12.9	369.7
Phtalsäure	772.9	11.1	784.0
Maleinsäure	326.3	7.8	334.1
Itaconsäure ²⁾	475.9	5.9	481.8
Camphersäure	1243.6	8.4	1252.4

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass bei der Bildung des Anhydrids aus 1 Mol. Bernsteinsäure und aus 1 Mol. Phtalsäure ungefähr gleiche Wärmemengen absorbiert werden. Kleinere Wärmemengen werden zur Bildung der Anhydride aus 1 Mol. Maleinsäure, 1 Mol. Itaconsäure und aus 1 Mol. Camphersäure verbraucht.

Der Arbeitsaufwand bei der Anhydrisirung stellt sich, ausgedrückt in Procenten der Verbrennungswärmen der Säuren, wie folgt dar:

Bernsteinsäure	3.6 pCt.
Phtalsäure	1.4 »
Maleinsäure	2.4 »
Itaconsäure	1.2 »
Camphersäure	0.7 »

Aus beiden Arten der Vergleichung ergibt sich also übereinstimmend, dass zur Erzeugung des Anhydrids bei der Camphersäure ein viel geringerer Arbeitsaufwand erforderlich ist als bei der Bernsteinsäure. Es scheint mir dies eine kräftige Stütze für die Annahme zu sein, dass, im Gegensatz zu dem, was man aus dem Leitvermögen geschlossen hat, die Carboxyle in der Camphersäure einander nächst benachbart sind, sich in Orthostellung befinden. Der durch die thermischen Constanten documentirte, äusserst geringe Arbeitsaufwand bei der Bildung von Camphersäureanhydrid steht auch in vollem Einklange mit dem in der vorigen Abhandlung durch chemische Reactionen nachge-

¹⁾ F. Stohmann, loc. cit. 6, 346 und 348 (1890).

²⁾ Nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Stohmann.

wiesenen, ganz ausserordentlich starkem Bestreben der Camphersäure zur Anhydridbildung, welches Bestreben sich sogar auf ihre Ester erstreckt. Die bekannte Thatsache, ebenfalls schon in der vorhergehenden Abhandlung besprochen, dass die Neigung der Bernsteinsäure zur Anhydridisirung um so grösser wird, je mehr Alkyle eingeführt werden, erhält ferner in den Verbrennungswärmen einen zahlenmässigen Beleg, wenn man die Camphersäure als substituirte Bernsteinsäure auffasst. Bei der Itaconsäure als zweifach substituierter Bernsteinsäure



steht der zur Anhydridisirung erforderliche relative oder procentige Arbeitsaufwand zwischen demjenigen bei der Bernsteinsäure und dem bei der Camphersäure, dem vierfach substituerten Derivat der Bernsteinsäure ¹⁾).

Nach alledem darf die obige, so vielseitig begründete Constitutionsformel der Camphersäure wohl als eine sehr wahrscheinliche bezeichnet werden. Gerade bei der Camphersäure habe ich aber danach getrachtet, die Frage nach der Constitution mit möglichster Sicherheit zu beantworten, weil diese Frage aufs Engste zusammenhängt mit derjenigen nach der Structur in der ganzen grossen Gruppe der Terpene und Campherarten — wie dies in meiner vorigen Mittheilung näher dargelegt worden ist.

Ueerblicken wir nun das gesammte Ergebniss der vorliegenden Experimentalarbeit, so darf der am Schlusse der letzten Abhandlung ausgesprochene Satz, »dass alle die auf das chemische Verhalten der untersuchten Körper gegründeten Schlussfolgerungen betreffs ihrer Atomconfiguration durch das ganze spectrometrische Verhalten dieser Körper auf das Glänzendste bestätigt werden,« wohl als dem Thatbestande vollkommen entsprechend bezeichnet werden.

Es sei mir schliesslich gestattet, den befreundeten Forschern, welche an den vorstehenden Untersuchungen thätigen Antheil genommen haben, nämlich den Herren A. Osann, F. Stohmann und E. Wülfing, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Heidelberg, im November 1891.

¹⁾ Der absolute Arbeitsaufwand bei der Anhydridisirung der Itaconsäure, 5.9 Cal., ist auffallend klein, was wohl von der Anwesenheit einer Aethylenbindung herrühren dürfte. Denn die olefinischen Orthobicarbonsäuren zeigen eine besondere Neigung zur Anhydridisirung. Manche derselben, wie Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäure) und Xeronsäure (Diäthylmaleinsäure) existiren überhaupt nur in Form der Anhydride.