

Bazler, Max,
 Osthelder, Franz,
 Kless, Friedrich,
 Stindt, Heinrich,
 Böhm, Gottfried,
 Ekstein, Ferdinand,

Technische Hochschule, München
 (durch W. v. Miller u. J. Plöchl);

Barendrecht, H. P., cand. chem., Weespenijole, Amster-
 dam (durch H. v. Hoff und L. Th. Reicher);

Stierlein, Dr. R., Gr. Hünigen i/E. (durch W. Pukall
 und G. Wichmann);

Markwald, Dr. L., Katzbachstr. 22, SW., Berlin (durch
 W. Markwald und A. Wohl).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

431. Von Prof. Stanislao Cannizzaro: Regia Università degli studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguite nell' anno scolastico 1890—1891. Roma. 1891.

Der Vorsitzende:

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

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

[V. Abhandlung.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Terpene und verwandte Kohlenwasserstoffe.

1. Theil.

Unter Mitwirkung von H. Biltz, A. Cantzler und L. Reuter.

Obwohl meine Versuche über die hierher gehörigen Verbindungen zum Theil schon vor längerer Zeit in Angriff genommen worden sind, haben sie doch wegen anderweitiger Arbeiten noch wenig gefördert werden können. Ich sehe mich indessen aus gewissen Gründen veranlasst, vorläufig die bisherigen Ergebnisse zu veröffentlichen und hoffe in der Folge weitere Mittheilungen machen zu können.

Menthen.

Dieser Kohlenwasserstoff steht in derselben Beziehung zum Menthon wie das Camphen zum Campher. Aus dem Alkohol des Camphers, dem Borneol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, kann Camphen, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserabspaltung erhalten werden. Ebenso liefert der Alkohol des Menthons, das Menthol, $C_{10}H_{19} \cdot OH$, das Menthen, $C_{10}H_{18}$.

Das zu den Versuchen benutzte Menthol war von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Es stellte vollkommen farblose und ölfreie Nadeln dar, welche nach längerem Verweilen über Schwefelsäure bei 43° schmolzen. Das Menthol verliert ausserordentlich leicht 1 Mol. Wasser, viel leichter als das Borneol. Es wird angegeben, dass Menthol durch Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder concentrirte Schwefelsäure glatt in Menthen übergeht. Diese Angaben kann ich nur zum Theil bestätigen. Die beiden erstgenannten Reagentien wirken in der That in der erwähnten Weise ein, während concentrirte Schwefelsäure, selbst in der Kälte, nur ganz geringe Mengen Menthen, in der Hauptsache aber ein noch nicht näher untersuchtes Product von hohem Siedepunkt, wahrscheinlich Polymenthene enthaltend, liefert. Die Wasserabspaltung vollzieht sich mit Phosphorsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Chlorzink durch mehrstündiges Kochen. Das letztere Verfahren scheint die bessere Ausbeute und das reinere Präparat zu geben.

Die Wasserabspaltung erfolgt sogar, und kaum schwieriger, wenn das Menthol mit weissem anhydrischem Kupfersulfat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt wird.

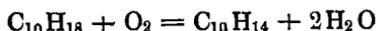
Die Entfernung der letzten Spuren von Menthol geschieht am besten durch Erhitzen mit Natrium im Oelbade und Abdestilliren über Natrium im Vacuum. Als Siedepunkt des Menthens wird 165° angegeben. Es zeigte sich jedoch, dass die bei weitem grösste Menge des nach einer der genannten Methoden gewonnenen, zwischen 162 und 172° übergelenden Rohproductes bei 167.1° siedet (F. i. D.), B_0 768.6 mm. Die Analyse dieser Fraction lieferte folgende Werthe:

0.2089 Substanz gaben 0.6652 CO_2 und 0.2485 H_2O

| | Gefunden (Cantzler) | Berechnet für $C_{10}H_{18}$ |
|---|---------------------|------------------------------|
| C | 86.84 | 86.96 pCt. |
| H | 13.21 | 13.04 » |

Obwohl das Menthen, als ein den Terpenen sehr nahe stehender Körper einiges Interesse verdient, ist dasselbe noch wenig untersucht. Es soll dies jetzt, nachdem eine reichliche Menge des Kohlenwasserstoffs rein dargestellt worden ist, geschehen. Zunächst kann ich mittheilen, dass die Substanz sehr leicht oxydirbar ist und dabei gewöhnliches Cymol liefert. Als Oxydationsmittel wurde wasserfreies Kupfersulfat angewandt, mit welchem das Menthen beim Erhitzen auf ca.

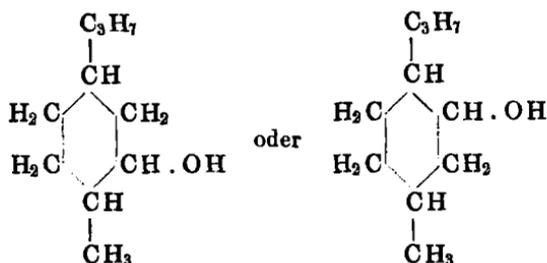
250° im Einschlussrohr, ebenso wie das Menthol¹⁾, ziemlich glatt in Cymol umgewandelt wird. Die Reaction vollzieht sich also nach der Gleichung:



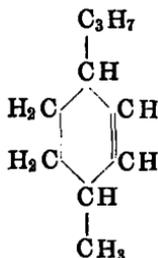
Die Identificirung des gebildeten Cymols geschah wie in der früheren Mittheilung beschrieben wurde.

Da wie erwähnt, das Menthol schon beim Kochen mit anhydriischem Kupfersulfat unter Wasserverlust in Menthen übergeht, so erfolgt die Bildung des Cymols aus Menthol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht direkt, sondern unter intermediärer Entstehung von Menthen.

Die ungemein leicht erfolgende Abspaltung des Wassers aus dem Menthol schliesst wohl schon die Annahme aus, dass Hydroxyl und Wasserstoff in anderer als in Orthostellung austreten. Da nun dem Menthol eine der folgenden Constitutionsformeln zukommt²⁾:



so würde dem Menthen das Structurschema



entsprechen. Dasselbe wird denn auch in der That, wie aus der nächsten Abhandlung zu ersehen ist, durch das physikalische Verhalten dieses Körpers auf das vollkommenste bestätigt.

Terebenthen (Linkspinen).

Zur Vergleichung der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers mit den isomeren Camphenen stellte ich mir mit der grössten Sorg-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3374, (1891).

²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. 3400.

falt eine beträchtliche Menge möglichst reinen Terebenthens dar. Es ist dies insofern nicht so ganz leicht wie man denken sollte, als das als Ausgangsproduct dienende französische Terpentingöl nicht immer in befriedigender Qualität im Handel vorkommt. Von zwei zu verschiedenen Zeiten durch Vermittelung von Schimmel & Co. bezogenen Posten ging der eine grösstentheils um 156° über, der andere dagegen erst von 160° ab und dieser entwickelte merkwürdiger Weise bei der Destillation schweflige Säure. Vermuthlich war zum Blankmachen dieses Oeles englische Schwefelsäure angewandt worden, welchem Umstande wohl auch der erhöhte Siedepunkt zugeschrieben werden dürfte. Diese Sorte wurde nicht benutzt. Von der ersteren, tadellosen, wurden 3 kg in Arbeit genommen. Es wurde zunächst anhaltend mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Staugennatron getrocknet und so lange mit Natrium im Oelbade unter Luftabschluss gekocht, bis das Metall vollkommen unangegriffen blieb. Hierauf wurde über Natrium mittelst einer hohen Le Bel-Henninger'schen Colonne fractionirt. Die Hauptmengen gingen bei einem Druck von B_0 748.9 mm zwischen 155.4 — $155^{\circ}.8$ und von 155.8 — $156^{\circ}.1$ (F. i. D.) über. Dieselben wurden zur Darstellung des weiter unten erwähnten Terecamphens benutzt. Sie dienten ferner zu der in der folgenden Mittheilung zu besprechenden physikalischen Untersuchung. Die erste Fraction wurde analysirt und ergab hierbei:

0.2114 g Substanz gaben 0.6856 g Kohlensäure, 0.2289 g Wasser.

| | Gefunden (Biltz) | Ber. für $C_{10}H_{16}$ |
|---|------------------|-------------------------|
| C | 88.46 | 88.24 pCt. |
| H | 12.03 | 11.76 » |

Terecamphen.

Das zur Gewinnung dieses Körpers dienende Monohydrochlorid $C_{10}H_{16}HCl$ wurde aus dem wie oben beschrieben gereinigten Terebenthens wie folgt dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff wurde in dem von mir construirten Ausfrierapparate¹⁾ bei -20° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Von der grösstentheils erstarrten Masse wurde die Mutterlauge bei -20° durch Luftdruck abgepresst, alsdann drei Mal mit 50 procentigem Sprit gedeckt, wieder abgesaugt, der Krystallkuchen in flüchtigem Ligroin gelöst, von abgeschiedenen Wassertröpfchen abgegossen und zur Verdunstung gestellt. Die ausgeschiedenen, blendend weissen Krystalle besaßen den Schmelzpunkt 125° . Aus der im Ausfrierapparat fallenden Mutterlauge wird durch nochmalige Behandlung in der angegebenen Weise noch eine ansehnliche Menge des Hydrochlorids gewonnen. Die alsdann abfallende Lauge enthält immer noch von

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXII, 236 (1889); XXIII, 1460 (1890).

dem festen Körper gelöst. Derselbe kann nahezu vollständig gewonnen werden, indem man diese Flüssigkeit mit Dampf destillirt, das breiige Destillat wieder auf -20° abkühlt und bei dieser Temperatur abpresst. Es hinterbleibt schliesslich ein ungefähr zwischen $170-200^{\circ}$ siedendes Oel in geringer Menge, welches nicht weiter untersucht wurde. Etwa 1 kg des reinen Terebenthenhydrochlorids wurde auf diesem Wege binnen wenigen Tagen dargestellt.

Das von Berthelot¹⁾ entdeckte Terecamphen wurde von ihm aus dem obigen Hydrochlorid zuerst durch Erhitzen mit stearinsaurem Natron erhalten. Später ist von mehreren Forschern eine ganze Reihe modificirter Darstellungsmethoden angegeben worden. Ersetzt man das stearinsäure Salz durch benzoösaures oder essigsäures, so wird durch die frei werdende stärkere Säure anstatt des activen inactives Camphen gebildet. Da Säuren bei höheren Temperaturen auch anderweitig verändernd auf dieses Terpen einwirken, so habe ich bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Gegenwart freier Säuren geflissentlich vermieden.

Alkoholisches Kali liefert nach Riban²⁾ beim Erhitzen mit Terebenthenhydrochlorid actives Terecamphen, doch ist diese Darstellungsmethode eine sehr zeitraubende, indem ein 75stündiges Digeriren auf 180° erforderlich ist.

Alkoholisches Ammoniak fand ich selbst bei 200° als unwirksam.

Anilin, mit molecularen Mengen von $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ während mehreren Stunden auf ca. 200° erhitzt, giebt eine violette Masse, aus der durch Dampfdestillation das Hydrochlorid grösstentheils wiedergewonnen wurde. Bildung von Camphen konnte nicht beobachtet werden. Hiernach ist die Angabe von Lauth und Oppenheim³⁾ zu berichtigen, welche auf diesem Wege Camphen erhalten haben wollen. Aus dem Bihydrochlorid des Terpentins, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, entsteht dagegen, wie dieselben Forscher fanden, thatsächlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das »Terpilen«, welches später Wallach in gleicher Weise darstellte⁴⁾ und »Dipenten« benannte. In dem Monohydrochlorid ist sonach die Salzsäure viel stärker gebunden als in dem Bihydrochlorid.

Essigsäures Kali mit dem Monohydrochlorid und Anilin (letzteres zur Bindung frei werdender Essigsäure) zu molecularen Mengen in Alkohol gelöst und mehrere Stunden auf $150-180^{\circ}$ erhitzt, liefert nur sehr wenig Camphen, neben unzersetztem Hydrochlorid und Essigester.

¹⁾ M. Berthelot, Compt. rend. 47, 266 (1858), 50, 496, (1860).

²⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. (5) 6, 353 (1875).

³⁾ Ch. Lauth & A. Oppenheim, Bull. soc. chim. (2) 8, 6 (1867).

⁴⁾ O. Wallach, Lieb. Ann. 227, 286 (1885); 245, 196 (1888).

Phenylhydrazin und α -Naphthylamin mit dem Hydrochlorid in offenem Gefäss gekocht, scheinen gar kein Camphen zu bilden.

Dieser Kohlenwasserstoff kann dagegen erhalten werden durch Erhitzen des Hydrochlorids mit essigsauerm Kali und Kalihydrat in alkoholischer Lösung auf 180—200°. Die Umwandlung ist indessen selbst nach 15 stündiger Digestion noch keine vollständige.

Sehr gute Resultate werden aber erzielt wenn man anstatt der Kalium-, die Natriumverbindungen zur Anwendung bringt. Moleculare Mengen Terebenthenhydrochlorids (17.3 g) und krystallisirten Natriumacetats (14 g) werden mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumhydroxyd (statt 4 g, 5 g Stangennatron) und 40 ccm 96 pCt. Spirit in einer Glasröhre 6—8 Stunden auf 180—200° erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht dann das Camphen leicht über. Je nach der Dauer des Erhitzens und je nach der eingehaltenen Temperatur variirt der Schmelzpunkt des Rohproducts etwas, zwischen 42—50°. Bei einem quantitativen Versuch mit drei Röhren, 52 g $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ enthaltend, wurden 35 g trocken abgepresstes Camphen, bei ca. 50° schmelzend, gewonnen, also ungefähr 87 pCt. der theoretischen Ausbeute. Auf diese Weise wurden 300 g Rohproduct dargestellt und einer sorgfältigsten Reinigung unterzogen.

Zur Entfernung nie fehlender öliger Nebenproducte erwies sich zunächst ein zweimaliges Lösen in Spirit und Fällen mit wenig Wasser als vortheilhaft, indem hierdurch ein grosser Theil des Oeligen in Lösung bleibt. Die abgepresste Substanz ergab am Kupferdraht noch eine deutliche Chlorreaction, sie wurde daher im geschmolzenen Zustande mit Stangennatron entwässert und alsdann so lange mit Natrium gekocht, bis dasselbe vollkommen unangegriffen blieb. Bei der darauf folgenden fractionirten Destillation ging alles zwischen 158 und 160° über, etwa dreiviertel des ganzen bei 158.5—159.5 (F. i. D.) und war völlig chlorfrei. Da der Schmelzpunkt des so erhaltenen Camphens noch ziemlich niedrig war, so wurde es in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung versetzt und durch Eintauchen in eine Kältemischung krystallisirt. Dieses Ausfrieren wurde so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant 51—52° blieb, alsdann wurde nochmals mit Dampf destillirt, abgepresst, mit caustischem Natron und schliesslich mit metallischem Natrium getrocknet. Die klar abgessene Flüssigkeit zeigte nach dem Festwerden den unveränderten Schmelzpunkt 51—52° (im Capillarrohr) und erstarrte ganz scharf bei 50°. Nach Riban soll das Terecamphen zwischen 45 bis 48° schmelzen und bei 156—157° sieden. Es wurden so aus den 300 g Rohproduct 80 g reinen Camphens gewonnen und fast die doppelte Menge minder reinen aus den alkoholischen Mutterlaugen.

0.2666 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0.8586 g Kohlen-säure und 0.2899 g Wasser.

| | |
|------------------|-------------------------|
| Gefunden (Biltz) | Ber. für $C_{10}H_{16}$ |
| C 87.83 | 88.24 pCt. |
| H 12.08 | 11.76 „ |

Bornecamphen.

Diesen von Riban ¹⁾ entdeckten und aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit alkoholischem Kali erhaltenen Körper stellte ich mir nach der von Wallach ²⁾ verbesserten Methode dar. Das zur Verwendung gekommene ganz reine Borneol war, wie in meiner III. Abhandlung beschrieben, aus borneolkohlensaurem Natrium gewonnen und aus Ligroin umkrystallisirt worden. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Borneol und die Reinigung des entstandenen Bornylchlorids geschah genau in der Weise, wie sie Wallach ³⁾ beschreibt, und ich fand seine diesbezüglichen Angaben durchaus bestätigt. Dieses Chlorid ist ein wenig beständiger Körper. Riban theilt bereits mit, dass es schon beim Liegen im Exsiccator Chlorwasserstoff verliert und ich habe dieselbe Beobachtung gemacht. Um so mehr war ich überrascht, dass die vollständige Abspaltung des Chlorwasserstoffs keineswegs so leicht erfolgt, als nach dem erwähnten Verhalten zu erwarten war. Wallach sagt: »Man kann beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt« ⁴⁾. Demgemäss wurden 130 g Bornylchlorid auf einmal in Arbeit genommen und durch Kochen mit Anilin in Camphen übergeführt. Dabei zeigte sich aber, dass die Entziehung von Salzsäure durchaus nicht so rasch von Statten geht, als es der Wallach'schen Angabe zufolge den Anschein hat. Erst nach 4stündigem Kochen war die Umwandlung grösstentheils erfolgt. Aber das durch wiederholte Wasserdampfdestillation gereinigte Product war noch immer chlorhaltig. Es wurde mit Natron entwässert und unter Rückfluss so lange mit Natriummetall gekocht, bis dieses blank blieb. Dabei wirkte das Natrium sehr lebhaft ein. Es wurde nun destillirt und so 31 g ganz chlorfreien Camphens vom Schmelzpunkt 53,5—54° und Erstarrungspunkt 53—52,5° erhalten. Riban giebt den Schmelzpunkt des Bornecamphens zu 48°, Wallach zu 48 bis 49° an. Die Analyse des wie angegeben dargestellten Präparats ergab die Reinheit desselben.

0.2067 g Substanz lieferten 0.6682 Kohlensäure und 0.2176 Wasser.

| | |
|------------------|------------------------------|
| Gefunden (Biltz) | Berechnet für $C_{10}H_{16}$ |
| C 88.16 | 88.24 pCt. |
| H 11.70 | 11.76 „ |

¹⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. (5) 6, 353 (1875).

²⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 233 (1885).

³⁾ Derselbe, loc. cit. pag. 231.

⁴⁾ Die betreffende Stelle ist a. a. O. ebenfalls durch Cursivschrift hervorgehoben.

Die Beziehungen der beiden Camphene zu einander und ihre Constitution zu erörtern wird sich in der nächsten Abhandlung, bei Besprechung der physikalischen Eigenschaften, Gelegenheit finden.

C y m o l.

Obwohl dieser Körper schon vielfach hinsichtlich seines physikalischen Verhaltens studirt worden ist und auch unter meinen früheren Untersuchungen eine solche über Cymol mitgetheilt ist¹⁾, schien es mir doch wünschenswerth, diese für die Terpengruppe fundamentale Verbindung einer nochmaligen Bearbeitung zu unterziehen, um so mehr, als bekanntlich die vollkommene Reindarstellung von Cymol nicht gerade ganz leicht ist.

Herr L. Reuter versuchte zunächst auf meine Veranlassung Cymol synthetisch darzustellen und zwar aus Parabromtoluol und Isopropyljodid. Mittelst Natrium ist wie bekannt diese Umsetzung ungeachtet von verschiedenen Forschern angestellter Versuche nicht gelungen, weil dieses Metall auf Isopropyljodid zu langsam reagirt. Wir hofften durch Anwendung haarfeinen Kaliumdrahtes zum Ziele zu kommen. Das Isopropyljodid wird alsdann allerdings sehr energisch angegriffen und die Einwirkung wird nach Verlauf kurzer Zeit so stürmisch, dass von vornherein sorgfältige Eiskühlung nothwendig ist. Es wird auch in der That auf diesem Wege Cymol gebildet, wie durch den Siedepunkt und den charakteristischen Geruch sicher nachgewiesen wurde, indessen entsteht doch hauptsächlich Diisopropyl, Ditolyl, Stilben und andere hochsiedende Producte und die Ausbeute an Cymol ist eine derartige, dass die Reindarstellung des auf diesem Wege gebildeten Körpers sich zu einer zu kostspieligen gestalten würde. Auch die neuerdings von Oskar Widman²⁾ wiederholte Synthese von Cymol aus Parabromcumol, Jodmethyl und Natrium liefert zu geringe Ausbeute, um mit Aussicht auf Erfolg die Gewinnung synthetischen Cymols in demjenigen Grade von Reinheit, der zur Feststellung der physikalischen Constanten erforderlich ist, zu versuchen. Ich habe mich daher begnügen müssen, zwei aus Naturproducten dargestellte Exemplare von Cymol möglichst sorgsam reinigen zu lassen und physikalisch zu vergleichen, nämlich das Cymol aus Campher und dasjenige aus dem aetherischen Oel von Cuminum Cyminum.

a) Cymol aus Campher.

Das Präparat war von Schuchardt in Görlitz bezogen und erwies sich bereits als nahezu rein. Es ging innerhalb weniger Grade über und liess sich mit Leichtigkeit und vollständig in das in grossen Blättern krystallisirende Salz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$,

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 19 ff. (1886).

²⁾ Oskar Widman, diese Berichte XXIV, 449 (1891).

überführen. Die weitere Reinigung wurde daher von Hrn. Reuter darauf beschränkt, dass zuerst mit kaustischem Natron, dann mit Natriummetall, bis dieses unangegriffen blieb, gekocht und endlich eine wiederholte Fractionirung mit hohem Colonnenapparat vorgenommen wurde. Die Hauptmenge hatte sich hierbei zwischen 175—176° (die Feststellung des Luftdrucks war durch einen Zufall verabsäumt worden) angesammelt und diese wurde zu den physikalischen Messungen benutzt. Die Analyse dieser Fraction ergab:

| | | |
|---|-------------------|-------------------------|
| 0.3050 Substanz, 0.9988 Kohlensäure, 0.2934 Wasser. | | |
| | Gefunden (Reuter) | Ber. für $C_{10}H_{14}$ |
| C | 89.31 | 89.55 pCt. |
| H | 10.69 | 10.45 » |

b) Cymol aus Cuminöl.

100 g auf meinen Wunsch aus dem aetherischen Oel von Cuminum Cyminum frisch dargestellten Cymols verdanke ich dem bekannten freundlichen Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. Dieselbe theilte mir über das Gewinnungsverfahren mit: »Man entfernte den Cuminaldehyd durch Behandeln des Oeles mit saurem schwefligsaurem Natron und unterwarf das zurückbleibende wiederholt der fractionirten Destillation, wobei die zwischen 175—176° übergehenden Antheile gesondert aufgefangen wurden.« Um das Präparat von etwa noch anhaftenden Spuren von Aldehyd und namentlich auch Terpen durch Verharzung und Polymerisation zu befreien, wurde es zuerst viele Stunden lang mit kaustischem Natron am offenen Rückflusskühler gekocht, wodurch freilich auch ein Theil des Cymols verharzt und alsdann so lange mit Natrium unter Luftabschluss erhitzt, bis dasselbe vollkommen unangegriffen blieb. Nach dreimaligem Fractioniren über Natrium mit hoher Colonne wurden schliesslich 13 g bei 752 mm Druck zwischen 174.5—175.02 und 15 g bei 175.2—175.09 (F i. D) siedenden Oeles erhalten, von welchen beiden Fractionen sich Proben glatt und vollständig in das tafelförmige, $(C_{10}H_{10}SO_3)_2 Ba + 3H_2O$, überführen liessen. Beide Fractionen wurden zur Bestimmung der physikalischen Constanten angewandt, die zweite auch analysirt.

| | | |
|---|------------------|-------------------------|
| 0.1748 Substanz gaben 0.5725 Kohlensäure und 0.1699 Wasser. | | |
| | Gefunden (Biltz) | Ber. für $C_{10}H_{14}$ |
| C | 89.32 | 89.55 pCt. |
| H | 10.80 | 10.45 » |

γ -Methylinden.

Diesen mir von Hr. W. Roser¹⁾ schon vor einigen Jahren übersandten und auf seinen Wunsch alsbald zur physikalischen Untersuchung

¹⁾ Man vergl. über γ -Methylinden: W. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 159 (1888).

gelangten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ mit den Terpenen und dem Cymol zu vergleichen, bot schon wegen derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche diese Körper enthalten, Interesse. Nachdem nun neuerdings von Wallach ¹⁾ auf die Beziehungen aufmerksam gemacht worden ist, welche zwischen den Indenen und den Terpenen bestehen könnten, gewinnt eine solche physikalische Vergleichung erhöhte Bedeutung. Das nach Hr. Roser's brieflicher Mittheilung ganz reine und constant zwischen $205-206^{\circ}$ siedende, absolut farblose Präparat wurde ohne weiteres zu den Messungen verwandt. Diese liess, da ich selbst zu jener Zeit verhindert war, auf meine Bitte mein verehrter Freund Prof. Landolt in seinem Laboratorium ausführen. Die in der nächsten Abhandlung angeführten Resultate sind aus den mir mitgetheilten Ablesungsdaten von mir berechnet worden.

Heidelberg, im December 1891.

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

[VI. Abhandlung.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Terpene und verwandte Kohlenwasserstoffe.

2. Theil.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung der Körper, deren Reindarstellung in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde, zusammengestellt.

Menthen, $C_{10}H_{18}$ $\overline{\overline{=}}$.

Das bei einem Druck $B_0 = 768.6$ mm bei $167^{\circ}.1$ destillirende Präparat ergab nachstehende Constanten.

| Dichte | Brechungsindices n bei $20^{\circ}.4$. | | | |
|--------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | K | Li | H_{α} | Na |
| d_4^{20} | | | | |
| 0.8064 | 1.44263 | 1.44512 | 1.44562 | 1.44813 |
| $d_4^{20.4}$ | Tl | H_{β} | H_{γ} | H_{δ} |
| 0.8060 | 1.45117 | 1.45484 | 1.46026 | 1.46344 |

¹⁾ O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1577 (1891).