

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 <sup>1)</sup> 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	$H_{\alpha}$	Na
$d_4^{20}$ 0.8064	1.44263	1.44512	1.44562	1.44813
$d_4^{20.4}$	Tl	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$	$H_{\delta}$
	0.8060	1.45117	1.45484	1.46026

<sup>1)</sup> O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1577 (1891).

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$			$\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d} = \mathfrak{M}$				
$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{N_\alpha}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{N_\alpha}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3306	0.3322	0.3400	0.0094	45.62	45.85	46.92	1.30
Berechnet für $C_{10}H_{18}$   = :				45.34	45.64		1.27

Die für die Saturationsformel  $C_{10}H_{18}$  berechneten Molecularrefractionen für rothes Wasserstoff- und für Natriumlicht,  $\mathfrak{M}_\alpha$  und  $\mathfrak{M}_{N_\alpha}$ , sind, wie man sieht, mit den beobachteten Werthen in trefflicher Uebereinstimmung.

Wie in meinen früheren Mittheilungen dargelegt worden ist, zeigt die Aethylenbindung in Bezug auf Dispersion kein constantes Verhalten. Man kann demnach die Moleculardispersion von Körpern, welche derartige Bindungen enthalten, im Allgemeinen nicht mit genügender Annäherung voraus berechnen. In manchen Fällen, so namentlich bei einfach constituirten Kohlenwasserstoffen, scheint dies indessen bis zu einem gewissen Grade möglich zu sein.

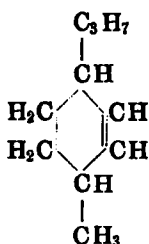
Für die empirische Formel  $C_{10}H_{18}$  ergibt sich das Dispersionsäquivalent zu 1.04, während für das Menthen die Moleculardispersion zu 1.30 beobachtet wurde. Die Differenz 0.26 entspräche also in diesem Falle dem Dispersionswerth der vorhandenen Aethylenbindung, während früher <sup>1)</sup> als Durchschnittswerth 0.23 gefunden wurde, mit dem also die obige Zahl gut übereinstimmt. Würde man diesen letzteren Schätzungswerth 0.23 für die Aethylenbindung benutzen, um die Moleculardispersion des Körpers  $C_{10}H_{18}$  a priori zu berechnen, so erhielte man  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 1.27$ , während für das Menthen, wie wir sahen, thatsächlich der sehr angenäherte Werth 1.30 gefunden wurde.

Im vorliegenden Falle bestätigt also auch die Moleculardispersion mit hinreichender Genauigkeit den aus den Molecularrefractionen mit Sicherheit folgenden Schluss, dass das Menthen, als ein Körper der Zusammensetzung  $(C_n H_{2n+2}) - 2 H_2$  ein ringförmiges Gebilde mit einer Aethylenbindung darstellt. Läge dagegen ein olefinischer Kohlenwasserstoff der Saturationsformel  $C_{10}H_{18} =_2$  vor, oder ein bialicyclisches Gebilde (ähnlich dem Campher), dessen Saturationsformel also mit der empirischen  $C_{10}H_{18}$  zusammenfallen würde, so hätten die Molecularrefractionen und auch die Moleculardispersion ganz anders gefunden werden müssen. In meiner II. Abhandlung <sup>2)</sup> habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass ein derartiges Resultat auch schon aus den älteren Messungen von Atkinson und Yoshida abzuleiten ist.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. VII, 179 (1891).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 457 [1888].

Die aus dem chemischen Verhalten des Menthols gefolgerte Constitution des Menthens:



wird also durch den ganzen spectrometrischen Befund auf das bestimmtste bestätigt.

#### Therebenthen (Linkspinen).

Die physikalischen Constanten der bei einem Drucke  $B_0 = 748.9$  mm zwischen 155.4 bis 155<sup>o</sup>.8 (F. i. D.) übergegangenen Fraction wurden bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Instrumenten festgestellt. Die Dichte wurde bei 20<sup>o</sup>, bei 23<sup>o</sup>.5 und bei 24<sup>o</sup>.1 mittelst meines nach dem Sprengel'schen Princip construirten Capillarypknometers bestimmt, bei den höheren Temperaturen mit Hülfe des eughalsigen Maassfläschchens. Die Brechungsindices wurden bei 23<sup>o</sup>.5 mit einem Spectrogoniometer von R. Fuess in Berlin, bei den höheren Temperaturen mit dem Pulfrich'schen Refractometer gemessen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

(Siehe Tabelle — Resultate — auf Seite 154.)

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass der Brechungsindex für die rothe Wasserstofflinie  $H_\alpha$  nur bei 23<sup>o</sup>.5 direct bestimmt wurde, bei den höheren Temperaturen wurde er aus den Indices für Lithium- und Natriumlicht mittelst der Cauchy'schen Dispersionsgleichung interpolirt. Diese Ableitung ist, wie aus der Tabelle selbst unzweifelhaft hervorgeht, eine sehr genaue. Der mögliche Fehler kann nur einige Einheiten der fünften Decimale betragen.

Die Dichte ist bei fünf verschiedenen Temperaturen und in einem Intervall von 41<sup>o</sup>.4, nämlich von 20 bis 61<sup>o</sup>.4, bestimmt worden, die Brechungsindices bei vier Temperaturen und innerhalb eines Intervalls von 37<sup>o</sup>.5, nämlich zwischen 23.5 und 61<sup>o</sup>.4. Es giebt  $\Delta_{61.4}^{20}$ , resp.  $\Delta_{61.4}^{23.5}$  die Differenzen der Dichte bzw. der Brechungsindices zwischen den äussersten Temperaturgrenzen an.  $\Delta_{1^o}$  bezeichnet die Differenz der betreffenden Constanten für 1<sup>o</sup>, aus den beiden äussersten Beobachtungen abgeleitet.

Temperatur $t^\circ$	Dichte $d_4^t$	Brechungsindizes n								
		K	Li	H <sub>α</sub>	Na	Tl	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>	
20	0.8598	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23.5	0.8570	1.45940	1.46202	1.46252	1.46526	1.46836	1.47202	1.47779	—	1.48122
24.1	0.8565	—	1.46180	1.46227	1.46506	1.46819	—	—	—	—
53.2	0.8327	—	1.44903	1.44952	1.45239	1.45542	—	—	—	—
61.4	0.8259	—	1.44477	1.44523	1.44797	1.45081	—	—	—	—
20	0.0339	23.5 } 61.4 }	0.01725	0.01729	0.01792	0.01755	—	—	—	—
61.4	—	—	0.000417	0.000418	0.000418	0.000424	—	—	—	—
61.4	0.000819	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$t^\circ$	$n_{Li}$	$n_{H\alpha}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H\gamma}$	$n_{Ti} - n_{Li}$	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$
23.5	0.3208	0.3211	0.3227	0.3246	0.3302	0.0038	0.0091
24.1	0.3209	0.3211	0.3228	0.3247	—	0.0038	—
53.2	0.3221	0.3224	0.3242	0.3261	—	0.0040	—
61.4	0.3221	0.3224	0.3241	0.3259	—	0.0038	—
23.5 } 61.4 }	0.0013	0.0013	0.0014	0.0013	—	0.0000	—

$t^\circ$	$n_{Li}$	$n_{H\alpha}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H\gamma}$	$n_{Ti} - n_{Li}$	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$
23.5	43.63	43.67	43.89	44.14	44.90	0.51	1.28
24.1	43.64	43.67	43.90	44.15	—	0.51	—
53.2	43.81	43.85	44.09	44.35	—	0.54	—
61.4	43.81	43.85	44.08	44.32	—	0.51	—
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> =	43.13	43.13	43.54	—	—	—	1.20

Man sieht, dass die Aenderung der Dichte mit der Temperatur ungefähr doppelt so stark ist, als die Aenderungen der Brechungsindices. In dem Strahlungsbezirk Li bis Na ist die Variabilität der Brechungsindices kaum merklich verschieden, etwas grösser, nämlich um 6 Einheiten der sechsten Decimale, ist die Differenz bei Thalliumlicht. Wahrscheinlich nimmt auch bei dem Terebenthen die Variabilität des Brechungsindex mit der Temperatur mit abnehmender Wellenlänge der Lichtart noch weiter zu, wie dies in der Regel der Fall ist.

Das specifische Brechungsvermögen  $\mathfrak{N} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$  zeigt für alle beobachteten Lichtarten eine merkliche und gleich grosse Zunahme mit der Temperatur, welche Zunahme ungefähr eine Einheit der dritten Decimale in dem benutzten Temperaturintervall beträgt. Die specifische Dispersion innerhalb des Strahlungsumfanges Tl bis Li, also  $\mathfrak{N}_{Tl} - \mathfrak{N}_{Li}$ , ist dagegen innerhalb der Versuchsfehler constant, von der Temperatur unabhängig. Das analoge ergibt sich selbstverständlich für die moleculare Refraction und Dispersion.

Hieraus folgt, dass man die beobachtete Molecularrefraction mit der berechneten bei möglichst derselben Temperatur zu vergleichen hat, für welche die Atomrefractionen abgeleitet wurden, also bei 20° oder einer nicht sehr viel davon entfernten Temperatur. Bei der Moleculardispersion ist dies dagegen nicht nöthig.

Nimmt man, entsprechend dem chemischen Verhalten des Terebenthen, welches nur eine Molekel Halogen oder Halogenwasserstoff zu addiren vermag, an, dass dieses Terpen nur eine Aethylenbindung enthält, also einen Doppelring darstellt, dem die Saturasionsformel  $C_{10}H_{16} =$  zukommen würde, so ergibt sich zwischen den berechneten Molecularrefractionen und den beobachteten eine genügende Uebereinstimmung. Bei 23°.5 wurde die Molecularrefraction  $\mathfrak{M}_x$  zu 43.67 gefunden, während die Rechnung 43.13 ergibt. Die Abweichung beträgt + 0.54, während der Versuchsfehler bei dem Moleculargewicht 136 auf etwa 0.4 anzuschlagen ist. Die gefundene Abweichung ist somit nur wenig grösser, als durch die unvermeidlichen Versuchsfehler veranlasst werden kann. Für Natriumlicht ist bei 23°.5 beobachtet  $\mathfrak{M}_{Na} = 43.89$ , berechnet 43.54, die Discrepanz + 0.35 liegt also hier noch ganz innerhalb der Fehlergrenzen <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich habe schon früher (Untersuchungen über die Terpene u. s. w. I. Mittheilung, diese Berichte XXI, 156 [1888]) darauf aufmerksam gemacht, dass auch aus den Messungen anderer Beobachter für das aus den verschiedensten ätherischen Oelen gewonnene Pinen stets etwas grössere Molecularrefractionen gefunden werden, als die Rechnung für die Saturasionsformel  $C_{10}H_{16} =$  verlangt, was davon herrühren könnte, dass dem Pinen noch leicht geringe Mengen der Terpene  $C_{10}H_{16} =_2$  beigemischt bleiben. Es ist aber

Für die empirische Formel  $C_{10}H_{16}$  ist das berechnete Dispersionsäquivalent 0.97, während  $M_\gamma - M_\alpha = 1.23$  gefunden wurde. Das Increment für die vorhandene Aethylenbindung wäre sonach hier 0.26, was wieder mit dem früher erwähnten Durchschnittswerth 0.23 gut übereinstimmt. Die Moleculardispersion würde mit Benutzung dieses letzteren Werthes für  $C_{10}H_{16}$  zu 1.20 zu berechnen sein, was der Beobachtung sehr nahe kommt. Diese Beziehungen gelten, aus vorstehenden Gründen, nicht nur für die Temperatur von  $23^{\circ}.5$ , sondern, soweit die Beobachtungen reichen, auch für alle anderen Temperaturen.

Eine andere Fraction des Terebenthens, bei  $B_0 = 748.9$  mm zwischen  $155.8$  und  $156^{\circ}.1$  destillirend, ergab folgende physikalischen Constanten:

(Siehe Tabelle — Constanten — auf Seite 157.)

Die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Constanten unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der vorher gehenden Tabelle. Hieraus ergibt sich, dass die beiden Fractionen des untersuchten Terebenthens in ihrer chemischen Beschaffenheit nahezu identisch sind.

Namentlich characteristisch ist der Einfluss der Temperatur auf die Constanten. Die Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices erscheinen in beiden Tabellen fast gleich. Das geringe Wachstum der Variabilität der Brechungsindices mit der Temperatur bei abnehmender Wellenlänge bestätigt sich auch in der letzteren Tabelle bei  $Li, H_\alpha$  und  $Na$ . Dass die Differenzen  $\Delta$  bei Thalliumlicht nicht noch weiter zunehmen, sondern sogar etwas abnehmen ist wohl nur Versuchsfehlern zuzuschreiben. Das spezifische Brechungsvermögen  $\mathfrak{R}$  und das molekulare  $\mathfrak{M}$  zeigt sich auch hier mit wachsender Temperatur schwach zunehmend und die Zunahmen sind wieder für die

---

selbstverständlich auch möglich, dass den Terpenen  $C_{10}H_{16}$  = thatsächlich und auch im absolut reinen Zustande eine etwas höhere Molecularrefraction zukommt, als diese Formel verlangt, da bekanntlich nicht lediglich das Mehr oder Weniger vorhandener Aethylenbindungen auf den Werth der Molecularrefraction von Einfluss ist, sondern auch die sonstige Atomconfiguration eine wenn auch meist nur untergeordnete Wirkung ausübt. Wenn Hr. Wallach (Ann. Chem. Pharm. 252, 140 [1889] auf diesen Umstand besonders aufmerksam machen zu sollen glaubt, so möchte ich dazu bemerken, dass dies von mir selbst von jeher ausdrücklich betont worden ist, unter anderem: (Ann. Chem. Pharm. 200, 150 u. f. [1880], 235, 69 [1886], Zeitschr. physik. Chem. 1, 315 u. f. [1887] u. s. w.) Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie kommt doch übrigens niemals und nirgendwo vor und kann natürlich auch nicht in Bezug auf die Molecularrefraction erwartet werden.

## Berechnungsindices n

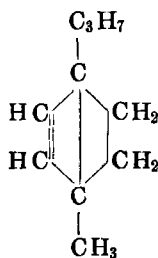
Temperatur		Berechnungsindices n									
$t^\circ$	Dichte $d_t$	K	Li	H <sub>2</sub>	Na	Tl	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>		
20	0.8606	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20.7	0.8600	1.46119	1.46381	1.46434	1.46714	1.47027	1.47405	1.47978	1.48320		
21.0	0.8598	—	1.46382	1.46429	1.46707	1.47032	—	—	—		
54.0	0.8322	—	1.44886	1.44933	1.45205	1.45528	—	—	—		
60.5	0.8269	—	1.44630	1.44676	1.44944	1.45293	—	—	—		
20 } Δ 60.5 }	0.0337	20.7 } Δ 60.5 }	0.01751	0.01758	0.01770	0.01734	—	—	—		
Δ 1°	0.000832	—	0.000440	0.000442	0.000445	0.000486	—	—	—		
$t^\circ$		$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{H_2}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{R}_{Tl} - \mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$			
20.7	0.3207	—	0.3211	0.3227	0.3246	0.3302	0.0039	0.0091			
21.0	0.3208	—	0.3211	0.3228	0.3247	—	0.0039	—			
54.0	0.3222	—	0.3225	0.3242	0.3262	—	0.0040	—			
60.5	0.3227	—	0.3230	0.3246	0.3268	—	0.0041	—			
20.7 } Δ 60.5 }	0.0020	—	0.0019	0.0019	0.0022	—	0.0002	—			
$t^\circ$		$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{H_2}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{R}_{Tl} - \mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$			
20.7	43.62	—	43.66	43.89	44.14	44.91	0.58	1.25			
21.0	43.63	—	43.67	43.90	44.16	—	0.58	—			
54.0	43.82	—	43.86	44.09	44.36	—	0.54	—			
60.5	43.88	—	43.92	44.15	44.45	—	0.56	—			
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ =:											
			43.13	43.54	—	—	—	1.20			

verschiedenen Lichtarten annähernd gleich. Ebenso ergeben sich auch hier die Dispersionsconstanten von der Temperatur nicht oder nur sehr wenig abhängig.

Die wichtigsten Werthe, die Molecularrefractionen  $\mathfrak{M}_\alpha$  und  $\mathfrak{M}_{Na}$  und die Moleculardispersionen  $\mathfrak{M}_{T_1} - \mathfrak{M}_{L_1}$  und  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  sind in beiden Tabellen für correspondirende Temperaturen nahezu ganz identisch.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilte physikalische Untersuchung des Hauptbestandtheils des französischen Terpentins, welche meines Wissens in ähnlicher Vollständigkeit bisher noch nicht ausgeführt worden ist, finden meine früher<sup>1)</sup>, auf Grund der Beobachtungen anderer Forscher, ausgesprochenen Anschauungen über die Bindungsvertheilung in dem Pinen ihre vollkommenste Bestätigung. Die Annahme, dass dieses Gebilde als ein Abkömmling des Bihydrocymols aufzufassen ist, in welchem eine innere, einen Doppelring schliessende Bindung (Parabindung) vorkommt, erhält eine weitere Stütze durch den neuerdings<sup>2)</sup> von mir geführten Nachweis der Constitution der Camphersäure und des Camphers, welche als Tetramethylenverbindungen aufzufassen sind. Hierdurch wird die Parabindung im Campher direct erwiesen und daher wohl auch für das nahe stehende Pinen sehr wahrscheinlich gemacht. Zugleich ist damit auch die a priori nicht unmögliche Annahme einer Metabindung beseitigt.

Aehnliche Anschauungen sind übrigens schon früher von Kanonnikoff und dann auch von Wallach geäußert worden. Kanonnikoff legte den s. g. Terpenen (Pinenen) das Schema

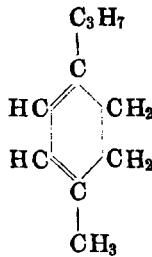


bei und er erkannte auch bereits, dass den s. g. Isoterpenen, denen er das Schema

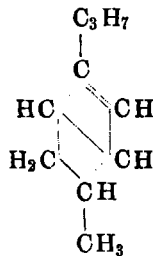
<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge, I. Abhandlung, diese Berichte XXI, 174 (1868).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 (1891).

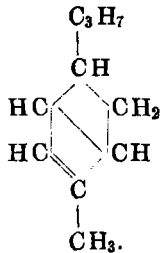




zuschrieb, zwei Aethylenbindungen zukommen <sup>1)</sup>. Wallach <sup>2)</sup> hat für das Pinen anfänglich die Constitution



aufgestellt und neuerdings <sup>3)</sup> die Formel



Diese Auffassung der Structur des Pinens steht somit nicht nur mit allen bekannten chemischen Thatsachen, sondern auch mit dem

<sup>1)</sup> J. J. Kanonnikoff, Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Körper. Monographie in russischer Sprache, Kasan 1884, Seite 192; Journ. pract. Chem. 32, 517 (1885). In denselben Abhandlungen, S. 182 resp. S. 511, finden sich auch schon für den Campher und das Borneol die s. g. Diagonalformeln, so dass die Priorität für diese zugleich auf die Terpene und auf ihre Abkömmlinge ausgedehnte Anschauungsweise unstreitig Kanonnikoff gebührt. J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 226, 261 (1884), hat eine solche Annahme nur bezüglich des Camphers gemacht. Hiernach ist meine Angabe, diese Berichte XXIV, 3399 (1891), betreffs des Antheils Bredt's an diesem Gegenstande zu ergänzen.

<sup>2)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 239, 49 (1887).

<sup>3)</sup> O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1539 (1891).

ganzen spectrometrischen Verhalten des hier discutirten Terebenthens (Linkspinens) in bester Uebereinstimmung.

#### Terecamphen.

In meiner ersten Abhandlung über die Terpene<sup>1)</sup> habe ich es als »wahrscheinlich« — niemals aber als sicher hingestellt, dass die Camphene keine Aethylenbindung enthalten und sich also in dieser Beziehung von allen anderen Terpenen unterscheiden. Diese »Vermuthung« glaubte ich sowohl auf Grund des chemischen, als auch namentlich des physikalischen Verhaltens der Camphene aussprechen zu dürfen. Unter den physikalischen Argumenten schienen mir insbesondere die auf das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Camphens gegründeten von Wichtigkeit zu sein.

Die Messungen des Brechungs- und des Zerstreuungsvermögens des Camphens, auf welche ich mich stützte, rühren von Gladstone<sup>2)</sup> her. Dieselben sind nicht an dem homogenen Kohlenwasserstoff, sondern an Lösungen desselben in Alkohol ausgeführt worden. Es liegen vier derartiger Bestimmungen an zwei verschiedenen Präparaten in Lösungen verschiedener Concentration vor und alle diese Beobachtungen führen zu dem übereinstimmenden Resultate, dass sowohl die Refraction als auch die Dispersion des Camphens bedeutend geringer ist als die entsprechenden Constanten des Pinens. Nun sind bekanntlich jene optischen Constanten aus Lösungen nicht immer mit genügender Genauigkeit ableitbar und ich hatte mir daher gleich vorgenommen und dies auch, Seite 160, ausgesprochen, die Messungen an reinem geschmolzenem Camphen selbst zu controlliren. Bald darauf hat Hr. Wallach, anlässlich einer gegen mich gerichteten Polemik, solche Bestimmungen mitgetheilt und zwar zuerst an Camphen in geschmolzenem Zustande<sup>3)</sup> und später auch an Lösungen in Pinen<sup>4)</sup>. Die erste derselben betrachtete er selbst, wegen der Unzulänglichkeit der ihm zu Gebote gestandenen instrumentellen Hilfsmittel und der Schwierigkeit der Bestimmung der Brechungsindices wie des specifischen Gewichts bei höheren Temperaturen für nicht genügend sicher, die späteren, an Lösungen angestellten Messungen hält er dagegen für entscheidend. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen. Denn wenn die Resultate Gladstone's, die aus alkoholischen Lösungen abgeleitet wurden, unrichtig sein sollten, so liegt von vornherein keine Veranlassung vor die Ergebnisse Wallach's, die aus Lösungen in Pinen ermittelt wurden, als richtig anzunehmen.

1) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 158 u. f. (1888).

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

3) O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 210 (1888).

4) O. Wallach, Lieb. Ann. 252, 136 (1889).

In Betracht der Wichtigkeit, welche einer einwandfreien Feststellung der physikalischen, insbesondere der optischen Eigenschaften der Camphene für die chemische Constitution dieser merkwürdigsten aller Terpene zukommt, habe ich es für angezeigt gehalten, mich durch eigene Versuche vom Thatbestande zu überzeugen. Ich habe mir daher zu diesem Zwecke die betreffenden Präparate mit möglichster Sorgfalt dargestellt und ferner eigens für die vorliegende Aufgabe einen Apparat construirt, welcher die optischen Constanten bei höheren Temperaturen leicht und sicher zu bestimmen gestattet. Es ist mir auch gelungen die übrigens nicht bedeutenden Schwierigkeiten, welche sich der genauen Bestimmung des specifischen Gewichts der Camphene bei höheren Temperaturen entgegen stellen, so vollständig zu überwinden, dass ich die weiter unten angeführten Zahlen für nicht minder sicher halten darf als die für flüssige Körper bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielenden. Um das physikalische Verhalten der Camphene mit demjenigen des Pinens unter analogen Umständen vergleichen zu können und ebenso auch den Einfluss der Verschiedenheit der Präparate festzustellen, sind die im vorstehenden angeführten Messungen an den beiden Fractionen des Terebentheus auch bei ähnlichen Temperaturen ausgeführt worden wie die Bestimmungen der Camphene.

Zur Messung der Brechungsindices bediente ich mich desselben Instruments, welches auch für das Terebenthen gedient hatte, nämlich eines von mir sorgfältigst geprüften Pulfrich'schen Totalreflektometers. Zur Erzielung höherer Temperaturen und zur Constanthaltung derselben benutzte ich den bereits vor einiger Zeit von mir beschriebenen Apparat <sup>1)</sup>, welcher sich seither auch in anderen Fällen bewährt hat.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts bediente ich mich eines enghalsigen Flaschenpykuometers, welches bei 20° 12.8297 g Wasser fasste. Das Fläschchen wurde nahezu bis zur Marke in ein grosses, geheiztes Wasserbad eingesenkt und mittelst der in nebenstehender Skizze



dargestellten Klammer festgehalten. Das Wasserbad war mit einer Metallplatte bedeckt, in welcher sich eine kleine Oeffnung für das in fünfteil Grade getheilte Thermometer und unmittelbar daneben eine grössere für das Maassfläschchen befand. Diese letztere Oeffnung wurde durch zwei halbkreisförmige Metallscheiben bedeckt, die in der

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286 (1891).

Mitte so weit ausgeschnitten waren, um gerade den Hals des Pyknometers hindurchzulassen. Um die Erstarrung des Camphens im Halse des Pyknometers zu verhindern, wurde die Klammer von Zeit zu Zeit durch eine kleine Lampe leicht angewärmt. Das Wasserbad wurde unter Umrühren auf einige Grade über die gewünschte Beobachtungstemperatur gebracht, dann das Pyknometer eingetaucht und das Ganze langsam erkalten lassen. Wie genau man auf diese Weise auch bei höheren Temperaturen das spezifische Gewicht geschmolzener und wie die Camphene sehr leicht erstarrender Körper feststellen kann, zeigen die nachstehenden geringen Differenzen bei wiederholten Gewichtsbestimmungen.

$t^{\circ}$	Terecamphen		$t^{\circ}$	Bornecamphen
54.0	10.8311 g	1. Bestimmung	58.6	10.7792 g
54.0	10.8318 g	2. »	58.6	10.7789 g
54.0	10.83145 g	Mittel	58.6	10.77905 g
63.4	10.7372 g	1. Bestimmung	68.7	10.6737 g
63.4	10.7369 g	2. »	68.7	10.6748 g
63.4	10.73705 g	Mittel	68.7	10.67425 g

Die aus diesen Zahlen abzuleitende Dichte der Camphene ist also in den vier ersten Decimalen sicher und auch noch die fünfte ist nicht ohne Bedeutung.

Das zur Untersuchung benutzte Terecamphen destillierte zwischen 158.5 bis 159.<sup>05</sup> (F. i. D.), es schmolz bei 51 bis 52<sup>0</sup> und erstarrte scharf bei 50<sup>0</sup>. Bei raschem Abkühlen grösserer Mengen erstarrt dieser Körper zu einer vollkommen durchsichtigen, glasigen Masse, die beim Anwärmen plötzlich krystallinisch und undurchsichtig wird. Die folgenden Constanten wurden für das Terecamphen bestimmt:

Temper. $t^{\circ}$	Dichte $d_4^t$	Brechungsindices $n$			
		Li	$H_{\alpha}$ <sup>1)</sup>	Na	Tl
54.0	0.84224	1.45200	1.45246	1.45514	1.45826
63.4	0.83473	—	—	—	—
63.7	0.83449 <sup>2)</sup>	1.44775	1.44820	1.45085	1.45377
$\Delta$ 54.0	0.00775	0.00425	0.00426	0.00429	0.00449
63.7	0.00775	0.00425	0.00426	0.00429	0.00449
$\Delta$ 1.	0.000799	0.000438	0.000439	0.000442	0.000463

<sup>1)</sup> Aus den Brechungsindices für Li und Na mittelst Cauchy's Formel interpolirt.

<sup>2)</sup> Aus den Beobachtungen für 54.0 und 63<sup>0</sup>.4 extrapolirt.

$t^{\circ}$	$\mathfrak{N}_{Li}$	$\mathfrak{N}_{H\alpha}$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{Tl} - \mathfrak{N}_{Li}$
54.0	0.3203	0.3206	0.3222	0.3241	0.0038
63.7	0.3206	0.3209	0.3226	0.3244	0.0038
$\Delta$ 54.0 63.7	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0000

$t^{\circ}$	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$
54.0	43.56	43.60	43.82	44.08	0.52
63.7	43.61	43.65	43.87	44.12	0.51

Berechnet für  $C_{10}H_{16}$   $\rho =$  : 43.18      43.54.

Vergleicht man diese Constanten mit denjenigen des Terebenthens, so ergibt sich Folgendes. Bei correspondirenden Temperaturen, zum Beispiel bei circa  $54^{\circ}$  oder um  $60^{\circ}$ , ist übereinstimmend die Dichte des Terecamphens die grössere, um etwa eine Einheit der zweiten Decimale, also in nicht unbeträchtlichem Maasse. Auch die Brechungsindices sind höher bei dem Camphen, jedoch nur um ungefähr drei Einheiten der dritten Decimale. Die Veränderlichkeit dieser Constanten mit der Temperatur, und zwar die Werthe für  $1^{\circ}$  ( $\Delta 1^{\circ}$ ), sind bei beiden Körpern annähernd gleich. Diese Werthe sind in den beiden Fällen nicht aus einem gleich grossen Temperaturintervall abgeleitet, daher auch nicht strenge, sondern nur approximativ vergleichbar. Das spezifische Brechungsvermögen  $\mathfrak{N}$  ist bei dem Camphen für alle Wellenlängen übereinstimmend um 0.0018 bis 0.0020 kleiner als bei gleicher Temperatur beim Terebenthen. Die Dispersionsconstante  $\mathfrak{N}_{Tl} - \mathfrak{N}_{Li}$  ist dementsprechend für beide Körper dieselbe und sie ist in beiden Fällen von der Temperatur unabhängig. Die Refractionsconstante  $\mathfrak{N}$  ändert sich mit der Temperatur beim Camphen in annähernd dem nämlichen Maasse wie bei der zuerst angeführten Fraction des Terebenthens, und zwar wächst diese Constante etwas mit steigender Temperatur, um ungefähr 0.0003 für  $1^{\circ}$ . Die Molecularrefraction ist, wie aus Vorstehendem von selbst hervorgeht, bei dem Camphen und Terebenthen nur wenig verschieden und zwar für alle Lichtarten etwas kleiner beim Camphen. Bei ca.  $54^{\circ}$  beträgt der Unterschied 0.25 bis 0.27. Die Molecularrefraction  $\mathfrak{M}_{\alpha}$  wie  $\mathfrak{M}_{Na}$  ergibt also unzweifelhaft die Anwesenheit einer Aethylenbindung im Terecamphen wie im Terebenthen und zwar ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung beim Camphen eine noch bessere. Wie sich bei dem Terebenthen (1. und 2. Fraction) zeigte, bewirkt ein Wachstum der Temperatur um ca.  $40^{\circ}$  eine Zunahme der Molecularrefractive werthe um etwa 0.20—0.30. Nehmen wir das Mittel 0.25 auch für das Camphen an, was nach dem Obigen zulässig ist, so wird die Mole-

cularrefraction des Camphens bei  $20^{\circ}$  mit einem Fehler von wenigen Einheiten in der zweiten Decimale bestimmbar, und sie ergibt sich dann:

$\mathfrak{M}_{\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$
43.40	43.62

während die Rechnung für  $C_{10}H_{16}$  = verlangt:

43.13	43.54
-------	-------

Die Differenzen  $+ 0.27$   $+ 0.08$  sind verschwindend klein.

Zu demselben Resultate führt auch die Moleculardispersion. Beim Terebenthen ergab die Constante  $\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$  ebenfalls die Anwesenheit einer Aethylenbindung. Da nun der Werth  $\mathfrak{M}_{T_1} - \mathfrak{M}_{L_1}$  bei Camphen und Terebenthen identisch gefunden wurde, so wird dasselbe jedenfalls auch für den Werth  $\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$ , welcher beim Camphen nicht direct gemessen wurde, sehr annähernd stattfinden. Auch die Moleculardispersion des Terecamphens bestätigt sonach die Saturationsformel  $C_{10}H_{16}$  =.

#### B o r n e c a m p h e n .

Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei  $53.5 - 54^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt bei  $53 - 52.5$ . Ungleich dem Terecamphen erstarrt das geschmolzene Bornecamphen beim raschen Abkühlen niemals amorph, sondern immer sofort krystallinisch. Es ist spröde, krümelt, zwischen den Fingern gepresst, während das Terecamphen weich und plastisch ist. Auch der Geruch ist ein anderer, beim Terecamphen ähnlich, aber schwächer wie beim Terebenthen, beim Bornecamphen entfernt an Borneol erinnernd und zugleich fruchtartig, an Himbeeren erinnernd. Noch sei erwähnt, dass beide Camphene gegen den Luft-sauerstoff viel weniger empfindlich sind als das Terebenthen, welches sich bekanntlich, namentlich bei höherer Temperatur, an der Luft sehr rasch oxydirt. Man kann das durch die rapide Aenderung, welche die Lichtbrechung des während der Beobachtung im Totalreflectometer auf eine höhere Temperatur erhitzten Terebenthens zeigt, ganz auffällig nachweisen. Das Terecamphen wurde zur Vergleichung circa 8 Stunden im Totalreflectometer auf  $54^{\circ}$  erhitzt, ohne dass hierdurch eine bemerkbare Aenderung in der Ablenkung des Lichtes eintrat. Selbst längeres Erhitzen auf ungefähr  $70^{\circ}$  ist ohne merkliche Einwirkung. Aehnlich verhält sich auch das Bornecamphen. Beide Camphene erscheinen also auch durch dieses Verhalten als beträchtlich stabilere Verbindungen als die Pinene.

Das Bornecamphen lieferte bei der physikalischen Untersuchung folgende Resultate.

Temper.	Dichte	Brechungsindices n			
		Li	H <sub>α</sub> 1)	Na	Tl
t°	d <sub>t</sub>				
58.6	0.83808	1.44983	1.45031	1.45314	1.45611
68.7	0.82973	1.44535	1.44579	1.44842	1.45143
Δ					
58.6	0.00835	0.00448	0.00452	0.00472	0.00468
68.7					
Δ <sub>10</sub>	0.000827	0.000444	0.000448	0.000467	0.000463
t°	n <sub>Li</sub>	n <sub>H<sub>α</sub></sub>	n <sub>Na</sub>	n <sub>Tl</sub>	n <sub>Li</sub> - n <sub>Tl</sub>
58.6	0.3205	0.3208	0.3226	0.3244	0.0039
68.7	0.3210	0.3213	0.3229	0.3248	0.0038
Δ					
58.6	0.0005	0.0005	0.0003	0.0004	0.0001
68.7					
t°	M <sub>Li</sub>	M <sub>H<sub>α</sub></sub>	M <sub>Na</sub>	M <sub>Tl</sub>	M <sub>Tl</sub> - M <sub>Li</sub>
58.6	43.59	43.63	43.87	44.12	0.53
68.7	43.65	43.69	43.91	44.17	0.52
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> $\overline{\text{=}}$ :		43.13	43.54		

Stellen wir zunächst fest, dass die Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices mit der Temperatur bei beiden Camphenen nahezu die gleichen sind, so können wir weiter mittelst der Differenzen  $\Delta_{10}$  constatiren, dass sowohl die Dichte der beiden Camphene, als auch ihre Brechungsindices für ein und dieselbe Temperatur sehr nahe übereinstimmen. Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass auch alle übrigen Constanten bei gleicher Temperatur für beide Camphene nahezu ganz zusammenfallen, wie es auch in der That die Tabelle zeigt. Also auch im Bornecamphen wird die Gegenwart einer Aethylenbindung sowohl durch die Molecularrefractionswerthe, als auch durch die Moleculardispersion auf das bestimmteste nachgewiesen. Beide Körper sind demnach mit dem Terebenthin sicher nicht sättigungs-isomer, sondern nur stellungs-isomer. Die Molecularrefractionen der Camphene sind nur um etwa 0.25 bis 0.27 kleiner als die entsprechenden Werthe des Terebenthins, ein Unterschied, der noch ganz innerhalb der Fehlerquellen liegt und in Bezug auf das Mehr oder Weniger der vorhandenen Aethylenbindungen, also für die abgeleitete Satisfactionsformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>  $\overline{\text{=}}$ , ohne jede Bedeutung ist. Die nahezu absolute Uebereinstimmung der Molecularrefractionen M<sub>α</sub> und M<sub>Na</sub> bei beiden Camphenen, für gleiche Temperatur höchstens Differenzen von 0.01 bis 0.02 erreichend, deutet allerdings darauf hin, dass die zwischen diesen Verbindungen einerseits und dem Terebenthin andererseits gefundenen Abweichungen von 0.25 bis 0.27 in der Molecularrefraction thatsächlich nicht von Versuchsfehlern herrühren, sondern in Wirklich-

1) Aus den Beobachtungen für Li und Na mittelst Cauchy's Formel interpolirt.

keit bestehen. Diese geringen Abweichungen werden daher wohl dem Einfluss der verschiedenartigen Gruppierung der Atome in den Camphenen einerseits und in dem Terebenthen andererseits zuzuschreiben sein. Die Moleculardispersionen sind in allen drei Körpern kaum merklich verschieden.

Hiernach sind die vorher erwähnten Beobachtungen Wallach's als richtig anzuerkennen. Die Bestimmungen Gladstone's sind dagegen als weniger genau zu bezeichnen. Unterschiede von dem Grade, wie sie Gladstone zwischen dem Pinen und den Camphenen in Bezug auf die Molecularrefraction und auch in Bezug auf die Moleculardispersion gefunden haben will, existiren thatsächlich nicht.

Durch die Molecularrefractionen für zwei Lichtarten und ebenso durch die Moleculardispersion ist es also zweifellos nachgewiesen, dass die Camphene, deren Zusammensetzung der empirischen Formel  $C_{10}H_{16}$  entspricht, eine und zwar nur eine Aethylenbindung enthalten, dass diese Körper demnach bicyclische Systeme darstellen.

Dagegen kann ich der Ansicht Wallach's <sup>1)</sup> nicht beitreten, dass dieses Resultat bereits aus dem chemischen Verhalten der Camphene mit Bestimmtheit hervorgehe. Die Camphene bilden freilich mit Salzsäure Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , deren Stabilität aber verhältnissmässig gering ist, so dass das Vorliegen von Molecularverbindungen nicht von vornherein ausgeschlossen war. Es giebt bekanntlich Molecularverbindungen genug, die sogar recht beständig sind. Wenn Wallach die Thatsache, dass das Bornylchlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , welches möglicher Weise mit Camphenhydrochlorid identisch ist, aus Borneol,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ , und Phosphorchlorid entsteht, für ein entscheidendes Argument zu Gunsten der atomistischen Auffassung der Verbindung  $C_{10}H_{16} \cdot HCl = C_{10}H_{17}Cl$  hält, so kann auch dieses Argument nicht als einwandfrei gelten, denn es bildet sich bei jener Reaction Salzsäure, welche sich sehr wohl in statu nascendi an das unter Wasserabspaltung entstehende Camphen anlagern und die Molecularverbindung  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  liefern könnte. Die Thatsache, dass ungesättigte Körper, wie Phellandren, Terpinen, Carvol, Carvoxim etc. sich mit Halogenwasserstoff garnicht oder nicht in dem ihrem Sättigungsgrade entsprechenden Maasse vereinigen, zeigt doch deutlich, dass die Additionsfähigkeit gegenüber Halogenwasserstoff keineswegs ein immer hinreichendes Kriterium des Saturationszustandes eines Körpers ist. Ebenso wenig ist bekanntlich die Additionsfähigkeit gegenüber Brom ein untrügliches Diagnosticum. Ausser den eben genannten Körpern, welche sich gegen Brom ähnlich wie gegen Halogenwasserstoff verhalten, ist gerade das Camphen dafür ein classischer Zeuge. Denn es addirt, wie Wallach selbst gezeigt hat, kein Brom, sondern giebt damit ein Substitutionsderivat.

<sup>1)</sup> O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 209 (1888), 252. 140 (1889).



Die Gegenwart einer und uur einer Aethylenbindung in den Camphenen halte ich nach alledem durch das chemische Verhalten dieser Körper nicht mit Bestimmtheit erwiesen, sondern erst durch die spectrometrische Untersuchung.

Ich möchte mich aber hier ausdrücklich dagegen verwahren, dass Hrn. Wallach's<sup>1)</sup> Beschuldigung, ich hielte nicht nur in besonderen Fällen die chemische Untersuchungsmethode bezüglich der Constitutionsfragen in der Terpengruppe als nicht immer sicher entscheidend, sondern ich bezeichnete die chemische Methode im Allgemeinen für weniger wichtig als die physikalische, oder für »minderwerthig«, meiner Ansicht entspreche. Ich bestreite es entschieden jemals eine derartige Ungeheuerlichkeit geäußert zu haben.

Den mir von Hrn. Wallach<sup>2)</sup> in den Mund gelegten Satz, dass die Structurverhältnisse der Terpene *»aus den chemischen Thatsachen abzuleiten als geradezu unmöglich bezeichnet werden muss«* habe ich in dieser Form nie ausgesprochen. Der Satz lautet vielmehr wörtlich *»Diese«* (nämlich die Structurverhältnisse der Terpene) *»aus den chemischen Thatsachen allein abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden.«* Jeder wird anerkennen, dass der Sinn dieser Ausdrucksweise ein ganz wesentlich anderer ist als derjenige des um das Wort »allein« gekürzten Wallach'schen Citates. Und dies wird um so zweifelloser, wenn man diesen Satz nicht aus dem Zusammenhange herausreißt, sondern auch die ihn erläuternden vorausgehenden und folgenden Sätze mit berücksichtigt, welche lauten: *»Durch das vorstehende ist es nun wohl auch zur Genüge nachgewiesen, wie werthvoll, ja wie nothwendig nicht nur das Studium der chemischen Eigenschaften, sondern auch dasjenige der physikalischen Beziehungen der Terpene zur Aufklärung ihrer Structurverhältnisse ist. Diese aus den chemischen Thatsachen allein abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden. Man ist ja vielfach nicht einmal im Stande den Sättigungszustand der Verbindungen aus ihren chemischen Reactionen mit Bestimmtheit festzustellen, d. h. anzugeben, ob und wie viele Aethylengruppen in der Molekel vorhanden sind.«* Folgen die vorher genannten Beispiele, Phellandren, Terpinen u. s. w., dann einige Zeilen weiter: *»Zur Entscheidung der Frage, ob und wie viele Aethylengruppen in einem Terpen oder Abkömmling desselben vorkommen, ist aber die Bestimmung der Molecularrefraction ein zuverlässiges Hilfsmittel, immer werthvoll zur Controlle der auf chemische Thatsachen gestützten Annahmen, häufig aber das einzige Mittel zur Lösung der genannten Aufgabe.«*

<sup>1)</sup> O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 212 (1888).

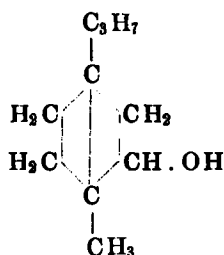
<sup>2)</sup> O. Wallach, loc. cit., S. 201.

In diesen Sätzen, welche meine I. Mittheilung über die Terpene<sup>1)</sup> beschliessen, ist meine Auffassung über die Benutzbarkeit der Molecularrefraction für Constitutionsbestimmungen deutlich genug ausgedrückt. Ich brauche heut, nach vier an neuen Entdeckungen in dem Gebiete der Terpene reichen Jahren, kein Wort von dem oben angeführten zurück zu nehmen. Die jetzt in der Terpengruppe ganz allgemein gewordene und erfreulicher Weise auch von Hrn. Wallach nicht verschmähte Anwendung der optischen Untersuchungsmethode hat den Beweis geliefert, dass meine Empfehlung dieser Methode in eben jener, von Hrn. Wallach so heftig kritisirten Abhandlung bei den Fachgenossen nicht fruchtlos geblieben ist. Von einer Herabsetzung des chemischen Untersuchungsverfahrens und der Wallach'schen Verdienste, welche niemand rückhaltloser als ich anerkannt, wird der Unbefangene in keiner meiner Arbeiten auch nur die Spur entdecken und wenn es Hrn. Wallach dennoch gelungen ist, so beruht dies offenbar auf einem vollkommenen Missverständnis.

Was nun die Constitution der Camphene anbelangt, so darf man diese Frage zunächst in Bezug auf das Bornecamphen jetzt als mit grosser Wahrscheinlichkeit gelöst betrachten.

Nachdem durch meine neulich mitgetheilten Versuche<sup>2)</sup> die Structur des Camphers und seines Alkohols, des Borneols, sowohl auf chemischem wie auf physikalischem Wege als mit Wahrscheinlichkeit festgestellt betrachtet werden darf und nachdem es nun zweifellos ist, dass das Bornecamphen ein bicyclisches System mit einer Aethylenbindung darstellt, ergibt sich seine chemische Constitution ohne weiteres.

Ans dem Borneol

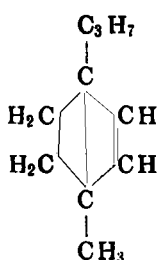


entsteht das Camphen direct oder durch Vermittlung des Bornylchlorids unter Wasserabspaltung. Da hierbei eine, im Borneol nicht vorhandene, Aethylenbindung gebildet wird, so treten OH und H in Orthostellung heraus. Da zur Annahme einer Atomumlagerung hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 178 (1888).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 und 3701 (1891).

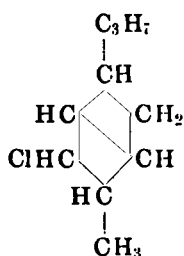
nicht die geringste Veranlassung vorliegt, so ergibt sich aus dem erwähnten die Constitution



für das Bornecamphen.

Es ist dies dieselbe Formel, welche bereits früher von Wallach <sup>1)</sup> als möglich hingestellt wurde. Als experimentell erwiesen betrachtete sie indessen Wallach selbst bis dahin nicht, da die Constitution des Camphers, der Muttersubstanz des Camphens, nicht zuverlässig begründet war. In diesem Sinne hat sich der genannte Forscher auch noch gelegentlich seines vor der Gesellschaft gehaltenen Vortrages »über Terpene und Campher« <sup>2)</sup> ausgesprochen. Nunmehr darf aber sowohl die Constitution des Camphers und Borneols als auch diejenige des Bornecamphens als experimentell beglaubigt bezeichnet werden. Man wird die für diese Körper chemisch und physikalisch begründeten Strukturformeln so lange als richtig betrachten dürfen, bis neue Thatsachen, die etwa unsere Anschauungen über die Natur des Camphers in ganz andere Bahnen lenken, bekannt werden.

Eine andere Frage ist es nun, ob das Bornecamphen mit dem Terecamphen identisch ist. Wallach nimmt dies an und unmöglich ist es freilich nicht, dass aus dem Terebenthenhydrochlorid



durch Entziehung von Salzsäure ein Kohlenwasserstoff von der obigen Structure des Bornecamphens entsteht, indessen ist dann, wie auch

<sup>1)</sup> O. Wallach, Lieb. Ann. 230, 269 (1885).

<sup>2)</sup> Derselbe, diese Berichte XXIV, 1555 (1891).

Wallach bemerkt, die Annahme einer Atomumlagerung unumgänglich. So viel geht nun aber aus dem Vorstehenden sicher hervor, dass Terecamphen und Bornecamphen nicht sättigungsisomer sind, sondern höchstens stellungsisomer. Ob aber überhaupt Isomerie stattfindet oder Identität, lässt sich nach den gegenwärtigen Beobachtungen nicht mit Bestimmtheit feststellen.

Im chemischen Verhalten ist bisher zwischen den beiden Camphenen kein Unterschied wahrgenommen worden. Im physikalischen Verhalten findet zum Theil ebenfalls eine sehr nahe Uebereinstimmung statt, zum Theil aber auch eine merkliche Verschiedenheit. Die Dichte beider Camphene ist wie gesagt nahezu identisch, ebenso ihre Brechungsindices für alle benutzten Lichtarten und daher auch alle übrigen optischen Constanten. Dagegen sind die Schmelz- und Erstarrungspunkte nach meinen Beobachtungen um circa je  $3^{\circ}$  verschieden; abweichend ist ferner der Geruch, die Aggregatform, in welcher sie erstarren (amorph oder krystallinisch) und auch der Cohäsionszustand (Sprödigkeit oder Plasticität.) Dass diese Abweichungen auf einer ungleichen Reinheit der Präparate beruhen, ist nicht wahrscheinlich, denn sonst könnten die specifischen Gewichte und die Brechungsindices, diese sehr empfindlichen Constanten, nicht so nahe gleich sein.

Um ein weiteres Kriterium zu gewinnen, habe ich die zu meinen Untersuchungen benutzten Präparate Herrn Prof. Stohmann in Leipzig übersandt und derselbe hatte die grosse Güte die Verbrennungswärme der Substanzen zu bestimmen. Hr. Stohmann theilt mir hierüber das folgende mit:

Mol.-Verbr.-Wärme  
bei const. Druck  
Cal.

»Terecamphen	1466.7	(Mittel aus 3 Bestimmungen)
Bornecamphen	1470.3	» » »

Beide scheinen demnach nicht identisch zu sein. Die Verschiedenheit gab sich auch in der Art des Verlaufs der Verbrennung zu erkennen. Während Terecamphen unter gewöhnlichen Bedingungen ganz normal und glatt verbrannte, fand beim Bornecamphen unter den gleichen Umständen eine starke Russbildung statt, welche dann durch besonderen Kunstgriff verhindert werden musste.

Die immerhin und auch in den Verbrennungswärmen relativ geringen Unterschiede im physikalischen Verhalten der beiden Camphene machen es nicht gerade wahrscheinlich, dass dieselben structurisomer sind. Wohl aber liegt der Gedanke einer Stereoisomerie nahe, der hier um so mehr in Betracht kommen kann, als das Camphen nach der obigen Constitutionsformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome

enthält. In der That sind denn auch schon bisher drei optisch verschiedene Bornecamphene bekannt und ebenso leiten sich von den Pinenen ein rechtsdrehendes, ein linksdrehendes und ein inactives Camphen ab.

Hr. Stohmann hat auf meine Bitte auch die Verbrennungswärme des von mir untersuchten Linkspinsens (Terebentens) bestimmt und wie er mir mitzuthellen die Freundlichkeit hatte den Werth 1480.4 Cal. für constanten Druck gefunden. Diese Zahl weicht von derjenigen der Camphene um 10.1 bis 13.7 Cal. ab, während diese letzteren unter einander nur um 3.6 Cal. differiren. Die Verbrennungswärme führt demnach zu demselben Ergebniss wie die Dichte und die optischen Constanten, dass nämlich das Terecamphen und das Bornecamphen einander viel näher stehen als dem Terebenthen, wie es auch durch den anderen Aggregatzustand des letzteren Körpers evident ist. Die Camphene sind mit dem Terebenthen sicher structurisomer und zwar, wie es die vorhererwähnten Thatsachen und Structurformeln ergeben, stellungsisomer. Es ist von Interesse, dass eine derartige Stellungsisomerie einen so beträchtlichen Unterschied in den Verbrennungswärmen hervorbringen kann.

#### Cymol aus Cuminöl.

Es wurden zwei Fractionen des, wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, gereinigten Cymols aus dem Oel von Cuminum Cyminum untersucht. Die erste, bei einem Druck  $B_0 = 752$  mm zwischen 174.5 bis 175.<sup>02</sup> übergegangene Hauptfraction ergab folgende Zahlen:

Dichte		Brechungsindices $n$ bei 23.8°.					
$d_4^{20}$		K	Li	$H_z$	Na		
0.8557		1.47529	1.47866	1.47925	1.48303		
$d_4^{23.8}$		Tl	$H_3$	$H_T$	$H_6$		
0.8527		1.48713	1.49222	1.50017	1.50508		
$n_x$	$n_{Na}$	$n_T$	$n_T - n_x$	$n_x$	$n_{Na}$	$n_T$	$n_T - n_x$
0.3327	0.3349	0.3450	0.0123	44.58	44.88	46.23	1.65
Berechnet für $C_{10}H_{14} =_3$ :				44.60	44.84	—	1.58

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur die folgenden Brechungsindices beobachtet worden:

Li	Na	Tl
1.47860	1.48292	1.48706

welche mit den obigen in maximo um eine Einheit der vierten Decimale differiren.

Die beobachteten Molekularrefractionen stimmen, wie man sieht, mit den berechneten ausgezeichnet überein, und auch die Molekulardispersion zeigt, namentlich in Anbetracht der Unstetigkeit des Dispersionsäquivalents der Aethylenbindung, eine genügende Uebereinstimmung.

Die zweite, bei  $B_0$  752 mm zwischen 175.2 bis 175.09 übergegangene Hauptfraction des Cymols ergab die folgenden Werthe:

Dichte		Brechungsindices $n$ bei 22.6°.					
$d_4^{20}$		K	Li	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	Na
0.8551		1.47676	1.48026	1.48091	1.48091	1.48091	1.48466
$d_4^{22.6}$		Tl	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$	$H_\epsilon$	$H_\zeta$
0.8530		1.48885	1.49409	1.50207	1.50207	1.50207	1.50696
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3336	0.3358	0.3464	0.0128	44.70	45.00	46.41	1.71
		Berechnet für $C_{10}H_{14}$ $\bar{m}_3$ : 44.60 44.84 — 1.58					

Das Totalreflectometer ergab bei derselben Temperatur die Brechungsindices:

Li	Na	Tl
1.48018	1.48465	1.48888

die mit den obigen bis auf einige Einheiten der fünften Decimale übereinstimmen.

Die Dichte, die Brechungsindices und die übrigen optischen Constanten stimmen mit den entsprechenden Werthen der vorigen Fraction sehr nahe überein. Die Dispersion ist etwas stärker.

#### Cymol aus Campher.

Das zwischen 175—176° aufgefangene Destillat ergab nachstehende Resultate:

Dichte		Brechungsindices bei 24°.					
$d_4^{20}$		K	Li	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	Na
0.8569		1.47953	1.48309	1.48379	1.48379	1.48379	1.48773
$d_4^{24.5}$		Tl	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$	$H_\epsilon$	$H_\zeta$
0.8533		1.49218	1.49773	1.50630	1.50630	1.50630	1.51168
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3352	0.3375	0.3484	0.0132	44.91	45.22	46.68	1.77
		Berechnet für $C_{10}H_{14}$ $\bar{m}_3$ : 44.60 44.84 — 1.58					

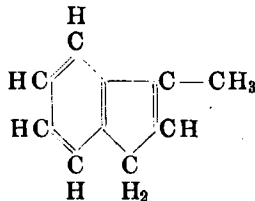
Die Dichte, die Brechungsindices, ebenso das Brechungs- und das Zerstreuungsvermögen sind bei diesem Präparate merklich grösser als bei den beiden vorigen. Immerhin ist auch hier die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Molekularrefractionen noch eine vollkommen genügende. Die Molekulardispersion zeigt von allen Constanten dieser drei Präparate die beträchtlichsten Schwankungen, wie es bei dieser sehr empfindlichen physikalischen Constante nicht anders zu erwarten war. In allen Fällen ist die gefundene Molekulardispersion etwas höher als die (wie gesagt nur näherungsweise anwendbare) Rechnung für  $C_{10}H_{14} \left| \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \right|_3$  verlangt. Bei dem letzten Präparate ist der beobachtete Werth am grössten und der Ueberschuss desselben über den ohne Berücksichtigung der Aethylenbindungen genau berechenbaren Werth für die empirische Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$  stimmt nahe überein mit demjenigen Dispersionszuwachs, welcher früher schon für die meisten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe gefunden wurde <sup>1)</sup>.

#### $\gamma$ -Methylinden.

Das von Hrn. W. Roser erhaltene, bei 205 bis 206° destillirende Präparat ergab die folgenden Constanten:

Dichte		Brechungsindices $n$ bei 27°.					
$d_4^{27}$		Li	$H_\alpha$	Na	$H_\beta$	$H_\gamma$	
0.9682		1.55212	1.55319	1.55907	1.57460	1.58865	
$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3306	0.3335	0.3479	0.0173	42.98	43.36	45.23	2.25
Berechnet für $C_{10}H_{10} \left  \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \right _4$ :				42.02	42.35	—	1.67

Dem  $\gamma$ -Methylinden kommt die Constitutionsformel



zu. Es ist demnach in diesem Körper ein äthylenisch gebundenes Kohlenstoffatom direct mit dem Benzolkern verkettet, wie in dem Styrol, den Cinnamylderivaten, dem Naphtalin u. s. w. Durch eine derartige Atomconfguration findet, wie an zahlreichen Beispielen fest-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 183 (1891).

gestellt worden ist, immer ein sehr beträchtliches Anwachsen der Dispersion und damit auch eine Erhöhung der Refraction statt <sup>1)</sup>. Demselben Umstande begegnen wir auch im vorliegenden Falle. Die Molekulardispersion ist bedeutend höher als die näherungsweise anwendbare Rechnung für die Formel  $C_{10}H_{10}|^{\overline{4}}$  ergibt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes darf der Grad der Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Rechnung in Bezug auf die Molekularrefraction als ein genügender bezeichnet werden. Sowohl der Zahlenwert der Constante  $M_x$  als derjenige von  $M_{Na}$  bestätigen in unzweideutiger Weise, und soweit dies mit Berücksichtigung der erwähnten Atomgruppierung erwartet werden kann, die vorstehende Constitutionsformel des  $\gamma$ -Methylindens.

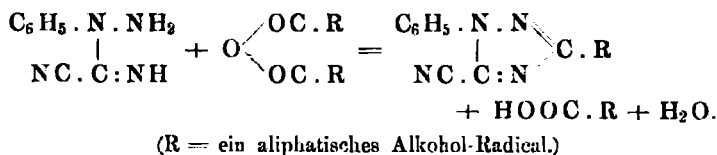
Heidelberg, im December 1891.

## 21. J. A. Bladin: Ueber Phenyläthyl-, Phenylpropyl- und Phenylisopropyltriazolverbindungen.

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

Ich habe früher die Phenylmethyltriazolverbindungen beschrieben<sup>2)</sup> und berichte im Folgenden über drei mit diesen homologe Reihen von Triazolverbindungen.

In gleicher Weise wie Essigsäureanhydrid<sup>3)</sup> und Propionsäureanhydrid<sup>4)</sup> wirken Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Man vergleiche diesbezüglich Zeitschr. physik. Chem. 7, 155 u. f. und 185 u. f. (1891).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1544 u. XIX, 2598.

<sup>3)</sup> Ich habe früher auch gezeigt (diese Berichte XIX, 2599), dass das Phenylmethylcyantriazol überraschend leicht durch Einwirkung der Brenztraubensäure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildet wird. Ueber einige andere Bildungsarten dieser Verbindung werde ich in den folgenden Mittheilungen berichten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1548.