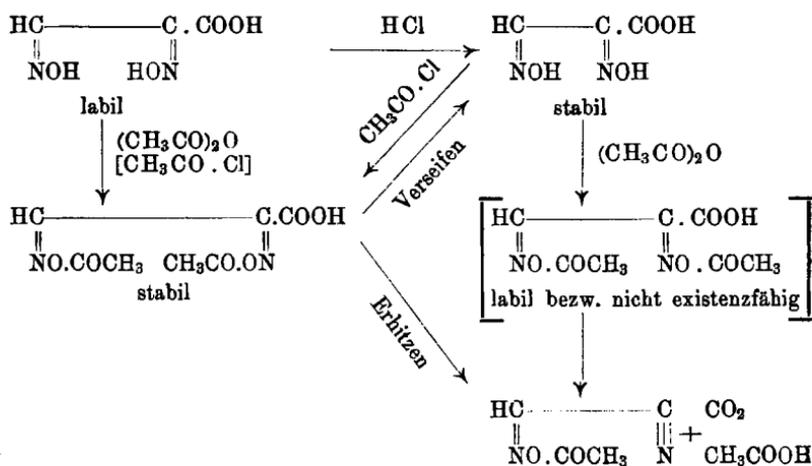


Folgende Tabelle soll die Uebergänge und die Zersetzungen der beiden isomeren Dioximidopropionsäuren veranschaulichen.



Upsala, im März 1892.

136. O. Wallach: Ueber Camphen und Camphersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer seiner sehr umfangreichen Abhandlungen über die Terpene äusserte sich Brühl im Jahre 1888: Die Eigenschaften des Camphens deuteten darauf hin »dass dem bemerkenswerther Weise festen Camphen eine von allen übrigen flüssigen Terpenen gänzlich abweichende Constitution zukommt, dass es ein gesättigter Körper ist, ohne jede Aethylenbindung u. s. w.«¹⁾ und weiter sagt er²⁾: »Alle Thatsachen, die chemischen, wie die physikalischen bestätigen also mit vollkommener Uebereinstimmung den Schluss, dass das Camphen ein gesättigter Körper — ohne Aethylenbindungen — ist, während sich gegen diese Auffassungsweise und für die Anwesenheit von Aethylengruppen nicht ein einziges Argument anführen lässt.«

Auf die Unrichtigkeit dieser Behauptungen von Brühl habe ich bald darauf aufmerksam gemacht³⁾ und nachgewiesen »aus der

¹⁾ Diese Berichte XXI, 158.

²⁾ Diese Berichte XXI, 162.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 208 und 252, 140.

Molecularrefraction ebenso wenig wie aus dem chemischen Befunde lasse sich der Schluss ableiten, dass das Camphen eine völlig gesättigte Verbindung sei.« In seiner interessanten Untersuchung über die Oxydation des Camphens ¹⁾ hat G. Wagner dann noch wichtige, meine Auffassung völlig bestätigende Thatsachen beigebracht. Wenn nun jetzt nach grade vier Jahren Brühl ²⁾ sich gleichfalls von deren Richtigkeit und seinem früheren Irrthum überzeugt hat, so gereicht mir das zu grosser Befriedigung. Auch kann mich der Umstand, dass, meiner Auffassung nach, Brühl mehrfach und namentlich auch auf Seite 160 seiner letzten Abhandlung in diesen Berichten keine ganz zutreffende Darstellung des Sachverhalts giebt, nicht zu einer Entgegnung veranlassen, denn die in Betracht kommenden Abhandlungen sind ja Jedermann, der sich dafür interessiren sollte, zugänglich. Wohl aber sehe ich mich genöthigt, hier einige sachliche Berichtigungen eintreten zu lassen.

Die früher zur Darstellung des Camphens benutzten Methoden mussten als sehr unbequem und zeitraubend gelten. Durch s. Z. mitgetheilte Versuche habe ich festgestellt, dass man die Gewinnung jenes Kohlenwasserstoffs sowohl aus dem Pinen ³⁾, als auch aus dem Borneol zu einer sehr einfach und schnell auszuführenden Operation gestalten kann und bezüglich der Darstellung aus Bornylchlorid angeben ⁴⁾: »Man kann beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt.«

Brühl war nun, als er die von mir vorgeschlagene Methode benutzte, sehr überrascht zu finden »dass die Entziehung von Salzsäure durchaus nicht so rasch von Statten geht, als es der Wallach'schen Angabe zu Folge den Anschein hat. Erst nach vierstündigem (!) Kochen war die Umwandlung grössten Theils erfolgt u. s. w.«

Nun habe ich jene Reaction so oft selbst ausgeführt und von Praktikanten ausführen lassen, dass ich durch den Misserfolg Brühl's auch sehr überrascht worden bin. Ich habe daher Hrn. Stud. Lührig veranlasst, aus Bornylchlorid mit Hilfe von Anilin Camphen zu bereiten und festzustellen, wie lange Zeit man kochen müsse, bis die Reaction eintrete. Der Versuch diese Zeitdauer zu bestimmen ist allerdings vollkommen verunglückt. Als 20 g — selbstverständlich möglichst reines und ganz trocken ⁵⁾ Bornylchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin erwärmt wurde, trat, als der Kochpunkt des Anilins noch kaum erreicht war (genau wie ich das früher

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2310.

²⁾ Diese Berichte XXV, 166.

³⁾ Ann. chem. Pharm. 239, 6.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 233.

⁵⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 230, 232.

beschrieben habe) so plötzlich und energisch eine Umsetzung ein, dass von der Bestimmung einer Zeitdauer für dieselbe keine Rede sein konnte. Die ganze Masse wurde durch die Menge des ausgeschiedenen Anilinchlorhydrats auch gleich so dick, dass nur unter Gefahr für das Kochgefäß das Erhitzen noch drei Minuten weiterzuführen war. Ein noch längeres Erwärmen erschien aber völlig zwecklos, da eine weitergehende Umsetzung unter den obwaltenden Bedingungen überhaupt nicht mehr zu erwarten stand. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wurde das Product nun mit Wasserdampf destillirt. Das ungemein schnell übergehende Camphen ist selbstverständlich nicht gleich chemisch rein und ganz chlorfrei¹⁾. Mit den Wasserdämpfen wird u. A. natürlich auch etwas Salzsäure mitgerissen. Vor starker Verunreinigung des Präparats mit etwa nicht zersetzten Chloriden kann man sich aber dadurch ziemlich gut schützen, dass man nicht zu lange mit Wasserdampf destillirt und die Dampfdestillation ein- bis zweimal wiederholt. Bei dem in Rede stehenden Versuch ist die Dampfdestillation absichtlich nur einmal wiederholt, dann ist das Camphen mit Kali getrocknet und destillirt. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen:

1) bis 161°, 2) 161—168°, 3) über 168°.

Die erste Fraction, in der, wie ich früher schon angegeben habe, das Camphen zu suchen ist, enthielt quantitativ kaum bestimmbare Spuren von Chlor, die zweite 0.72 pCt. Chlor, der dritte, an Menge geringe Antheil allerdings 4.13 pCt. Chlor. Ob dieser Chlorgehalt aber von unverändertem Bornylchlorid herrührt und nicht viel mehr von Verunreinigungen, die dem zur Verwendung gekommenen Bornylchlorid anhafteten, ist sehr zweifelhaft und bleibt noch festzustellen. Die wesentlichste Verunreinigung des aus dem rohen Bornylchlorid erhaltenen Camphen dürfte Borneol sein, welches bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid nicht in Reaction getreten ist oder bei Anwendung von nicht ganz trockenem Anilin für die Zersetzung des Chlorids sich möglicherweise auch zurückgebildet hat. Ueber diesen Punkt habe ich Untersuchungen nicht angestellt. Dass sich ein erheblicher Theil des, wie auch Brühl hervorhebt, so sehr leicht zersetzlichen Bornylchlorids bei der stürmisch verlaufenden Einwirkung des Anilins der Reaction sollte entzogen haben, ist an sich schon recht unwahrscheinlich.

Dass die Ausbeute an reinem Camphen nach dem von mir empfohlenen Verfahren eine quantitative sei, habe ich übrigens

¹⁾ Wie schwer es ist, selbst aus Terpenchlorhydraten, welche leicht Salzsäure abspalten, ganz chlorfreie Producte zu erhalten, darauf habe ich übrigens schon bei früheren Gelegenheiten hingewiesen, Ann. Chem. Pharm 245, 196, 272.

nirgends angegeben, sondern nur, dass man nach meiner Methode schnell grosse Mengen von Camphen bereiten kann. Obwohl bei unserem jetzigen Versuch nur 20 g Bornylchlorid verarbeitet worden sind, ist doch eine erhebliche Quantität bis 161° siedendes und bei 49° schmelzendes Camphen erhalten worden. Früher habe ich viel grössere Mengen mit entsprechendem Erfolg verarbeitet, nur ist die Anwendung sehr grosser Quantitäten auf einmal nicht sehr zu empfehlen, da die Umsetzung des Chlorids mit dem Anilin zu stürmisch verläuft.

Es ist nun auch die Frage experimentell zu beantworten gesucht, warum Brühl zu so abweichenden Resultaten gekommen ist. Es wurde ein Bornylchlorid zur Umsetzung gebracht, das nicht mit der erforderlichen Sorgfalt dargestellt war und in Folge dessen eine [durch anhaftenden Petroleumäther oder vielleicht auch Phosphorverbindungen bedingte] etwas schmierige Beschaffenheit zeigte. Dies Präparat musste allerdings mit Anilin über vier Stunden erhitzt werden, bis die gewünschte Umsetzung einigermaassen eingetreten war. Hr. Brühl hätte demnach, ehe er die Zuverlässigkeit von mir mit besonderem Nachdruck¹⁾ gemachter Angaben beanstandete, vielleicht doch besser gethan, zuzusehen, ob er unter richtigen Bedingungen gearbeitet hat.

Brühl hat den Schmelzpunkt des Camphens aus Borneol nun etwas höher gefunden als ich. Er giebt 53—54° an, ich fand 49°. Es soll nicht im geringsten bestritten werden, dass das Präparat von Brühl sich vielleicht durch einen ganz besonderen Grad von Reinheit auszeichnete. Einen Anhalt dafür finde ich in den vorliegenden Angaben allerdings nicht, denn es wurde ein »chlorhaltiges« Product mit Natriummetall gekocht, welches dabei »sehr lebhaft einwirkte« und bei der Analyse des so erhaltenen, bei 53—54° schmelzenden Präparats wurde 11.70 statt 11.76 pCt. Wasserstoffgehalt in demselben ermittelt, während man etwas zu wenig Wasserstoff selbst in sehr reinen Kohlenwasserstoffen sonst nicht zu finden pflegt. Aber wie dem auch sei, ich möchte, um Irrthümern vorzubeugen, besonders darauf aufmerksam machen, dass man im Allgemeinen immer finden wird, dass wenn man Camphen nach der erörterten Methode darstellt, die unreinen Präparate höher schmelzen als die reinen²⁾. Von den erst erwähnten drei Rohfractionen schmolz die erste und reinste bei 49°, die zweite bei 55—56° (!), die dritte bei 71—72°. Es

¹⁾ Brühl legt mit vollem Recht Werth darauf, dass die betreffende Stelle meiner Angaben durch Cursivschrift hervorgehoben ist.

²⁾ Es versteht sich von selbst, dass hier nur von solchen Präparaten die Rede ist, die durch genügendes Abpressen oder Umkrystallisiren von anhaftenden flüssigen Verunreinigungen völlig befreit sind.

muss also jedenfalls daran festgehalten werden, dass ein Camphen, weil es oberhalb 49° schmilzt, doch nicht besonders rein zu sein braucht.

Schliesslich möchte ich hervorheben, dass alle Versuche, welche ich über das Camphen bisher veröffentlicht habe, nur vorläufige waren. Auf das chemische Verhalten der Verbindung werde ich zurückkommen, wenn Versuche über andere, mit dem Camphen verwandte Kohlenwasserstoffe abgeschlossen sind.

Ueber Camphersäure.

In einigen Abhandlungen, welche der eben erwähnten vorhergehen¹⁾, kommt Brühl zu dem Schluss, dass »die Structur des Camphers und namentlich die in demselben bisher nur vermuthete, aber niemals experimentell nachgewiesene para-Bindung« auf Grund seiner neuesten Besprechungen »als festgestellt gelten muss« und zwar wesentlich deshalb, weil er den Beweis dafür, dass die Ballo-Meyer'sche Camphersäure-Formel die richtige sei, geführt zu haben glaubt. Mir ist es leider nicht gelungen in den Mittheilungen Brühl's einen Punkt zu finden, welcher als neu und gleichzeitig für die Beurtheilung der Constitution des Camphers und der Camphersäure wesentlich bezeichnet werden könnte. Bezüglich des Camphers werde ich Gelegenheit haben mich später zu äussern. Ueber die Camphersäure habe ich letzthin einige Versuche angestellt, welche zu besprechen vielleicht grade im Anschluss an die Arbeit Brühl's geeignet ist.

Brühl bekämpft sehr ausführlich eine Reihe von Formeln für die Camphersäure, welche diese Säure als eine ungesättigte erscheinen lassen. Die Zulässigkeit letzterer Auffassung ist allerdings längst widerlegt. Wenn man z. B. auch nur die so wichtigen Arbeiten von Baeyer's über das Verhalten ungesättigter Säuren gegen Kaliumpermanganat und die Versuche von Bamberger²⁾ über Camphersäure in Erwägung zieht, wird man an der gesättigten Natur der Säure nicht zweifeln. Es erscheint also als selbstverständlich, dass Camphersäureester Brom so wenig addiren kann, wie es die freie Säure thut und dass der für die Molecularrefraction gefundene Werth des Esters ganz dem entspricht, was man von einer gesättigten Verbindung von der empirischen Zusammensetzung erwarten sollte.

Dass aber Camphersäure ein Tetramethylen-Derivat sei³⁾, ergibt sich aus Brühl's Versuchen ganz gewiss nicht. Alles was

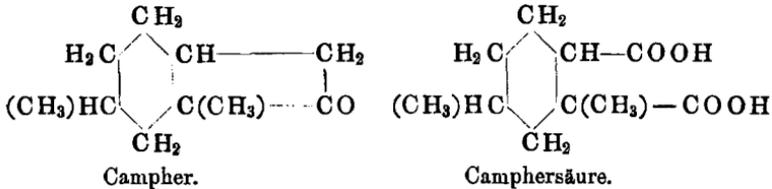
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3373 und 3701.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 218.

³⁾ Ob man, um diesen Gedanken graphisch auszudrücken, im Tetramethylenring die Kohlenstoffatome in die Ecken eines regelmässigen oder eines unregelmässigen Vierecks setzt, ist natürlich gleichgültig. Brühl scheint merkwürdiger Weise anderer Ansicht zu sein. (Vergl. diese Berichte XXIV, 3405, 3415, 3726, 3730 u. s. f.)

Brühl über Campher und Camphersäure neu mitgetheilt hat, lässt sich ebenso gut mit unzähligen anderen Formeln für jene Verbindungen in Einklang bringen, wenn nur keine Aethylenbindung in ihnen enthalten ist.

Man denke nur an die von Armstrong¹⁾ vorgeschlagenen Formeln;



Mit diesen Formeln liessen sich die Brühl'schen Befunde trefflich vereinigen. Die Camphersäure erscheint als eine gesättigte Säure, und als eine zur Anhydridbildung befähigte substituirte Bernsteinsäure²⁾. Aus dieser Formel lassen sich ferner eine Reihe von Thatsachen sehr leicht erklären, die mit der Meyer-Ballo'schen Formel nicht ohne Weiteres in Uebereinstimmung zu setzen sind, von denen Brühl aber nicht spricht. Und doch durfte man erwarten, dass Derjenige, welcher behauptet, die Meyer-Ballo'sche Camphersäure-Formel als die richtige nachgewiesen zu haben³⁾, auch klarstellen würde, in welcher Weise alle bekannten Thatsachen sich mit Hilfe dieser Formel erklären lassen. Das ist nun keineswegs geschehen.

Wenn, wie die Herleitung aus der Bredt'schen Campherformel es unbedingt verlangt, die Camphersäure ein Tetramethylenderivat ist, so sollte sie sich auch unter geeigneten Bedingungen in einen Kohlenwasserstoff überführen lassen, der ein Homologes vom Tetramethylen ist.

Sehr wichtige Versuche über die aus Camphersäure durch Reduction entstehenden Producte liegen nun bereits von Wreden vor⁴⁾. Wreden giebt an, beim Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} erhalten zu haben, welche er auf Grund der mit ihnen angestellten Reactionen als Tetrahydro- und Hexahydro-Metaxylol anspricht.

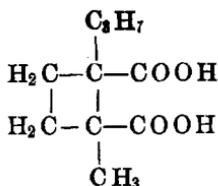
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2260.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3413. Vergl. auch Oddo, Gazz. chim. XXI, 552.

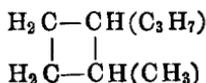
³⁾ Diese Berichte XXIV, 3416.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 156 und 168; diese Berichte V, 608; VI, 1379.

Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus einer Säure:



erscheint auf den ersten Blick schwer möglich. Eine so constituirte Verbindung sollte bei der Reduction nur einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} [nicht aber C_8H_{14}] liefern können¹⁾ und der würde dann kein Hydroxylol, sondern Methyl-Propyl-Tetramethylen:



sein müssen.

Aber — so wenig wahrscheinlich das auch war — Wreden's Angaben konnten ja auf einem Irrthum beruhen. Seine Versuche sind daher wiederholt worden.

Je 2 g Camphersäure wurden mit 1 g rothem Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 sechs bis acht Stunden auf 180—200° erhitzt. Der bei der Reaction gebildete Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Alkali gewaschen, zur Entfernung der anhaftenden Jodverbindungen einige Zeit mit metallischem Natrium digerirt und dann fractionirt.

Die Ausbeute ist nicht ganz schlecht. Zwar wurden nur gegen 40 pCt. von der theoretisch möglichen Menge an rohem Kohlenwasserstoff erhalten²⁾, wenn man aber bedenkt, dass der Kohlenwasserstoff sehr flüchtig ist und dass beim Aufblasen der unter ungeheurem Druck sich öffnenden Einschlussröhren mit den stürmisch entweichenden Gasen unzweifelhaft auch Kohlenwasserstoff mitgerissen wird und verloren geht, so muss man zugeben, dass hier kein gleichgültiges Nebenproduct, sondern ein Hauptproduct der Reduction der Camphersäure vorliegt.

Bei der Rectification siedete die Hauptmenge des erhaltenen Products bei 115—125°. Bei sorgfältiger Destillation mit Dephlegmator wurde aus diesem Antheil eine erhebliche Menge eines constant zwischen 115—118° siedenden Präparats gewonnen, das nun zur Untersuchung kam.

¹⁾ Bei weitergehender Reduction könnte natürlich schliesslich auch ein Octan, C_8H_{18} , entstehen.

²⁾ Wreden hat 50 pCt. der verbrauchten Camphersäure erhalten (diese Berichte VI, 1380), hat die Röhren aber 24 Stunden auf 280° erhitzt.

Das spezifische Gewicht betrug bei $22^{\circ} = 0.764$, der Brechungs-
exponent, $n_D = 1.41900$, bei derselben Temperatur.

Die Analyse ergab:

I. 0.1349 g gaben 0.4202 Kohlensäure und 0.1764 Wasser.

II. 0.1393 g gaben 0.4344 Kohlensäure und 0.1800 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für C_8H_{14}	für C_8H_{16}		
C	87.24	85.68	84.95	85.05 pCt.
H	12.76	14.32	14.56	14.39 »

Die Zahlen stimmen ziemlich gut auf eine Verbindung C_8H_{16}
und ganz mit Wreden's Beobachtungen. Wreden fand für den
Kohlenwasserstoff aus Camphersäure¹⁾ den Siedepunkt $115-120^{\circ}$,
spezifisches Gewicht = 0.784 bei 0° und folgende Zusammensetzung:

C	85.06	85.26 pCt.
H	14.19	14.39 »

Ob dem Kohlenwasserstoff eine gewisse Quantität eines wasser-
stoffärmeren Productes beigemischt ist, lässt sich dem physikalischen
Befund durchaus nicht entnehmen.

Es berechnet sich für

	Molec.-Refr.
C_8H_{16}	36.624
C_8H_{14} $\overline{=}$	36.429

Der für n_D gefundenen Zahl entspricht, wenn man in die Formel
 $M = \frac{(n^2 - 1) p}{(n^2 + 2) d}$ für p das Moleculargewicht von C_8H_{16} einsetzt
 $M = 37.02$, setzt man aber das Moleculargewicht von C_8H_{14} ein,
wird $M = 36.36$.

Auf chemischem Wege liess sich aber leicht nachweisen, dass
der vorliegende Kohlenwasserstoff ganz gesättigt war und auch keine
ungesättigte Verbindung als Verunreinigung enthielt. Auch bei danern-
der Berührung mit einer Kaliumpermanganatlösung blieb letztere näm-
lich unverändert, ebenso wenig wurde eine verdünnte Bromlösung
beim Schütteln mit dem Kohlenwasserstoff entfärbt.

Die Verbindung, C_8H_{16} , konnte ja nun ebenso gut ein Propyl-
methyltetramethylen sein, wie ein Hexahydroxylol. Gegen die erste
Auffassung spricht nur, dass Wreden bei der Reduction von Meta-
xylol einen Kohlenwasserstoff erhalten hat, der mit dem aus Campher-
säure dargestellten in jeder Hinsicht übereinstimmte²⁾, und dass bei
der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure darauf Trinitrometaxylol
entstanden sein soll. Diesen letzteren Versuch zu wiederholen, habe
ich für um so angezeigter gehalten, als mir das Trinitrometaxylol

¹⁾ Diese Berichte VI, 1380.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 170.

von meiner Untersuchung des aus Cineolsäure erhältlichen Bihydro-metaxylois¹⁾ her sehr wohl in seinen Eigenschaften bekannt war.

Salpeterschwefelsäure wirkt nur sehr schwer auf den Kohlenwasserstoff, C_8H_{16} , ein. Man muss ihn andauernd an aufsteigendem Kühler mit dem Gemisch erhitzen, bis die Kohlenwasserstoffsicht ganz verschwindet. Die Ausbeute der in Wasser unlöslichen Nitro-producte ist sehr schlecht. Die Salpetersäure wirkt augenscheinlich auf den gesättigten Kohlenwasserstoff leichter oxydirend als nitirend. Immerhin erhält man beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle zeichneten sich durch grosse Schwerlöslichkeit in Alkohol aus. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Essigäther schieden sich wohl ausgebildete Prismen ab, die bei 180° schmolzen und dem auf anderem Wege erhaltenen Trinitro-*m*-xylois so ähnlich sahen, dass an der Identität gar nicht zu zweifeln ist. Die Angaben von Wreden haben sich also, wie ich vorausgesetzt hatte, als ganz vollkommen richtig erwiesen.

Fehlgeschlagen sind mir bisher — wie ich besonders hervorheben möchte — Versuche, den aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Brom in die charakteristischen Brom-Substitutionsproducte des Metaxylois überzuführen. Dass diese Ueberführung sich nicht glatt bewerkstelligen lässt, ist allerdings auffallend, beweist aber doch auch nichts gegen die Ansicht von Wreden, dass wirklich Hexahydroxylois vorliegt. Ausserdem hat Wreden mit voller Bestimmtheit nachgewiesen, dass bei schwächerer Reduction der Camphersäure Tetrahydroxylois entsteht und denselben Kohlenwasserstoff erhielt er beim Erhitzen von Camphersäure mit Salzsäure.

Man muss nun wohl zugeben, dass die Bildung hydrirter Xylole aus der Camphersäure nicht gerade zu erwarten steht, wenn diese ein Tetramethylenderivat ist und dass es doch in erster Linie auch nöthig ist, zu erklären, wie diese verhältnissmässig glatte Bildung erfolgt, wenn man an jener Auffassung von der Constitution der Säure festhalten will. Unmöglich ist der Vorgang ja nicht. Auch habe ich Gelegenheit gehabt, bei einer Besprechung des Uebergangs der Cineolsäure in Bihydro-metaxylois²⁾ darauf hinzuweisen, »wie wenig zulässig es ist, auch bei scheinbar einfach verlaufenden Reactionen aus der Constitution des Endproducts ohne Weiteres Schlüsse auf die Stellung der Gruppen im Ausgangskörper zu ziehen.« Ebenso wenig darf aber Derjenige, welcher behauptet, eine Formel als richtig bewiesen zu haben, auf Zustimmung rechnen, wenn er über derartige Schwierigkeiten einfach mit Stillschweigen fortgeht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 333.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1573.

Schliesslich möchte ich bei dieser Gelegenheit noch einen anderen Punkt kurz berühren.

In Brühl's und auch in meinen Abhandlungen werden zahlreiche Beobachtungen über das optische Verhalten der zur Untersuchung gelangten Verbindungen mitgetheilt. Ich habe mich nun zwar anderen Orts¹⁾ schon einmal darüber ausgesprochen, welchen Nutzen, meiner Ansicht nach, die Bestimmung der Molecularrefraction nur haben kann. Da Hr. Brühl sich aber letzthin²⁾ über heftige und ungerechte Kritik, welche ich gegen ihn in jener Abhandlung geübt haben soll, beklagt, so sei es mir erlaubt, auch an dieser Stelle meine Ansicht über jene für den Chemiker so wichtige Untersuchungsmethode mit wenigen Worten darzulegen.

Nachdem Brühl seine interessanten Arbeiten über die Abhängigkeit der Refractionsgrösse von dem Sättigungszustand, in dem sich eine Verbindung befindet, veröffentlicht hatte, bin ich alsbald davon überzeugt gewesen, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten für eine neue flüssige Substanz von den Chemikern ebenso wie Siedepunkts- und Schmelzpunktsbestimmung regelmässig ausgeführt werden sollte. Dieser Werthschätzung der Methode habe ich meinerseits deutlich genug dadurch Ausdruck verliehen, dass ich, nachdem Pulfrich sein in der Benutzung so bequemes Refractometer construirt hatte, meinen Schüler Conrady alsbald veranlasste, die Werthe der Atomrefractionen für Natriumlicht zu berechnen³⁾, damit die Feststellung der Constante für chemische Zwecke möglichst bequem gemacht würde.

Bei aller Anerkennung der Anwendbarkeit der refractometrischen Methode, muss man doch aber zugeben, dass ihre Leistungsfähigkeit eine sehr begrenzte ist, insofern sie uns nur den Sättigungszustand einer Substanz zu ermitteln erlaubt, keineswegs aber über deren »Konstitution« oder »Structur« sonst irgend welche Auskunft giebt. Stellt man also z. B. auf physikalischem Wege den Sättigungszustand fest, in dem die Atome in der Camphersäure sich befinden, so ist damit für Beantwortung der Frage nach der Constitution der Camphersäure so gut wie nichts gewonnen. Die gegenseitige Bindung der Atome kann bei demselben Sättigungszustand ja eine unendlich mannigfaltige sein und lediglich chemische Untersuchungen werden darüber Auskunft geben können, wie man diese Bindungen anzunehmen hat.

Neben dieser für den Chemiker selbsterständlichen Einschränkung des Werths der refractometrischen Methode, müssen aber bei deren Anwendung noch andere Momente sorgfältig beachtet werden. Aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 191.

²⁾ Diese Berichte XXV, 168.

³⁾ Zeitschr. für physik. Chemie 3, 210.

der Bestimmung des Brechungsexponenten dürfen Schlüsse auf den Sättigungsgrad der vorliegenden Substanz nur gezogen werden, wenn diese Substanz absolut rein und wenn ihre empirische Formel nicht zweifelhaft ist. Ist es z. B. unsicher, ob eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{14}$ zusammengesetzt ist, oder ob etwa ein Gemenge beider vorliegt, so ist aus Gründen, die ich früher schon angegeben habe¹⁾, irgend ein Schluss aus dem beobachteten Brechungswinkel nicht zu ziehen. Wie grosse Irrthümer unterlaufen können, wenn man aus der Molecularrefraction, die für nicht genügend reine Verbindungen bestimmt wurde, Schlüsse auf den Sättigungszustand ziehen will, davon haben grade Brühl's Arbeiten eine Reihe von Belegen geliefert. Man braucht nur an das Camphen und an das »Lauren«²⁾ zu denken. Die von Brühl nach dieser Richtung gemachten Fehler habe ich mir s. Z. allerdings erlaubt zu kritisiren und zwar, wie Brühl jetzt selbst nochmals experimentell bewiesen hat, mit Recht.

Hat man eine ganz reine flüssige Substanz von bekannter Zusammensetzung unter Händen, so wird man die refractometrische Methode aber immer mit Vortheil benutzen können, um den auf chemischem Wege festgestellten Sättigungsgrad der Verbindung zu controliren, unter Umständen auch, um diesen Sättigungsgrad ohne Anwendung chemischer Hilfsmittel festzustellen. Weiter leistet die Methode indess nichts.

Wer die Abhandlungen Brühl's liest, wird sich ja nun ein Urtheil darüber bilden, ob die Schlüsse, welche er unter Benutzung der refractometrischen Methode zieht, immer einwurfsfrei sind. Ich für meinen Theil habe mich nie gegen die Anwendung jenes werthvollen Hilfsmittels ausgesprochen, sondern nur gegen die falsche Anwendung und die Ueberschätzung seiner Leistungsfähigkeit. Namentlich in seinen ersten Abhandlungen über die Terpene³⁾ theilt Brühl absolut gar keine eigenen chemischen Versuche mit, entwickelt aber trotzdem ausführliche Konstitutionsformeln und für den mit der Sache nicht näher Vertrauten kann der Anschein entstehen, als seien durch Brühl's Arbeiten die »Structurverhältnisse« der den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 100. Man vergleiche auch die weiter oben mitgetheilten Zahlen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 98 und diese Berichte XXV, 551.

³⁾ Diese Berichte XXI, 145, 457. S. 146 heisst es: »Diese Daten (nämlich: Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex) sind nicht allein zur Identificirung, Vergleichung und Classification der Substanzen von grossem Werthe, sie können sogar in manchen Fällen unmittelbar zur Aufklärung der Constitution beitragen.« Vergl. dazu auch S. 178.

Terpenen nahe stehenden Verbindungen »aufgeklärt« oder »erschlossen« worden, während widerspruchslos nur gesagt werden kann, dass er den Sättigungszustand einiger Verbindungen der Reihe auch auf physikalischem Wege bestimmt hat.

137. C. Liebermann und Ludw. Limpach: Ueber ψ -Tropin und einige ψ -Tropöine.

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch die Auffindung und Erkennung des Benzoyl- ψ -Tropöins¹⁾ die Erlangung grösserer Mengen ψ -Tropins, als bisher für chemische Zwecke zur Verfügung standen, ermöglicht war, sind wir durch das schon so oft bewährte Entgegenkommen des Hrn. Dr. F. Giesel in den Besitz von 250 g ψ -Tropin²⁾ gelangt, welche bei den folgenden Versuchen zur Verwendung kamen.

Diese Versuche bezweckten eine genauere Kenntniss des ψ -Tropins einerseits, wie andererseits die Darstellung zweier uns besonders interessirender ψ -Tropöine, des Mandelsäure- und des Tropasäure- ψ -Tropöins.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das ψ -Tropin in schönen messbaren Krystallen gewonnen. So erhält man es, wenn man seine Benzollösung in engen, hohen, oben offenen Reagensgläsern einige Wochen ruhig stehen und dadurch äusserst langsam verdunsten lässt. Es scheidet sich dann in schönen, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen aus. Durch Berührung mit der Luft werden die Flächen leicht matt. Da möglicherweise eine Krystallbenzolverbindung vorliegen konnte, wurde der Gewichtsverlust der Verbindung bei 70° zu ermitteln versucht. Das Gewicht wurde aber in Folge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ -Tropin überhaupt nicht constant; daher wurde schliesslich die Abwesenheit von Krystallbenzol durch eine an den frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung bewiesen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO$
N	10.33	9.93 pCt.

Ueber die Krystallform, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock zu bestimmen die Güte hatte, theilt uns derselbe Folgendes mit:

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XXIV, 374.

²⁾ Hr. Dr. Giesel theilt mir mit, dass, wie er jetzt gefunden, ψ -Tropöine in sehr kleinen Mengen auch in anderen als den javanischen Cocoblättern vorkommen.

Liebermann.