

diese ganzen Verhältnisse ausführlicher erörternden Mitteilung von Bodenstein und Fink gezeigt werden soll.

Um die allgemeine Gültigkeit der Formel $-\frac{dC}{dt} = kC^p$ und die Veränderlichkeit des Exponenten p mit der Temperatur zu prüfen, wird der eine von uns (Stock) noch weitere Versuche über die Antimonwasserstoffersetzung bei anderen Temperaturen als 25° vornehmen. Wie aus Tafel I, Fig. 1 der vorigen Abhandlung hervorgeht, scheidet sich das Antimon in reinen Glasgefäßen anscheinend in Form einer konstant bleibenden Zahl gleichmäßig wachsender Krystalle ab. Die ebenfalls beabsichtigte quantitative Verfolgung des Antimonwasserstoffzerfalles in reinen Gefäßen wird vielleicht (durch Ermittlung der Potenz, mit welcher die Masse des abgeschiedenen Antimons in die Reaktionsgleichung eingeht) nähere Aufschlüsse über die Wirkung der Antimonoberfläche geben.

82. O. Wallach: Über Terpinen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

I. Über halogen- und hydroxylhaltige Verbindungen der Terpinen-Reihe.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich bezüglich des Terpinens eine Reihe von neuen Tatsachen mitgeteilt, die ich heute noch in einigen Punkten ergänzen kann.

Zunächst war nachgewiesen worden, daß es neben den lange genau bekannten Additionsprodukten des Limonens (bezw. Dipentens) zu den Halogenwasserstoffsäuren eine Parallelreihe von Verbindungen gibt, die sich aus Terpinen herstellen lassen. Die einander entsprechenden Glieder beider Verbindungsreihen sehen sich untereinander aber so ähnlich, daß die Existenz der Verbindungen aus Terpinen lange ganz übersehen bzw. in den wenigen Fällen, wo sie augenscheinlich schon vorgelegen hatten, mit den Dipentenverbindungen verwechselt worden waren. Um die besondere Natur der Terpinenverbindungen ganz sicher zu stellen, sind viele recht mühsame Versuche nötig gewesen, denen ich mich in der Meinung unterzogen habe, damit der Terpinenchemie einen wenn auch bescheidenen Dienst erweisen zu können. Nun hat Hr. Semmler sich neulich

¹⁾ Ann. d. Chem. **350**, 141 [1906].

über diese Arbeit, deren neu gewonnene experimentelle Resultate er nichtsdestoweniger sofort zu verwerthen begonnen hat, in sehr unfreundlicher Weise geäußert¹⁾. Bei der Gelegenheit sind Hrn. Semmler einige Behauptungen und meines Erachtens ganz unzutreffende Darstellungen untergelaufen, denen gegenüber ich mich genötigt sehe, gelegentlich der nachfolgenden kleinen Mitteilungen mit allem Nachdruck Verwahrung einzulegen.

Meine Untersuchungen hatten bis dahin folgendes ergeben:

Das Terpinen liefert bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren u. a. feste Verbindungen, die im Vergleich zu denen der Dipentenreihe folgende Schmelzpunkte aufweisen:

	Terpinen	Dipenten
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	51—52°	49—50°
$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$	58—59°	64°
$C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$	76°	77° und 78—79°.

Auch bei Anwendung des reinsten Terpinens, welches man zurzeit herstellen kann, resultieren bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoff neben den relativ hochschmelzenden festen Verbindungen auch erst bei sehr niedriger Temperatur erstarrende. Ich habe die Vermutung ausgesprochen, daß man es in den hochschmelzenden Halogenverbindungen mit *trans*-, in den niedrig schmelzenden mit *cis*-Modifikationen zu tun habe. Versuche, welche über die Zulässigkeit dieser Annahme allein endgültig entscheiden können, stehen allerdings noch aus. Nach den Erfahrungen, welche bei den Dipentenverbindungen vorliegen, war als selbstverständlich anzunehmen, daß unter gegebenen Bedingungen sich in den flüssigen Producten auch Monohalogenverbindungen vorfinden können²⁾. Ferner liegen die Verhältnisse dadurch besonders verwickelt, daß bei einem gewissen Dipentengehalt im Terpinen die bei Zimmertemperatur festen Halogenverbindungen unter gewöhnlichen Bedingungen überhaupt nicht zur Abscheidung zu bringen sind, denn Gemenge z. B. des Dihydrochlorids aus Terpinen und aus Dipenten schmelzen sehr niedrig, und es hat der Anwendung eines neulich schon beschriebenen besonderen Kunstgriffes bedurft³⁾, um über die Natur solcher Gemenge überhaupt etwas ermitteln zu können.

Hr. Semmler glaubt nun, Zweifel an der »Einheitlichkeit« der von mir beschriebenen Verbindungen wachrufen zu dürfen (loc. cit., S. 4417). Das kann ich auf sich beruhen lassen.

So charakteristisch die reinen, von Limonenverbindungen (da, wo solche überhaupt vorhanden sein konnten) natürlich auf das sorg-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4414 [1906].

²⁾ Darüber siehe auch die folgende Mitteilung.

³⁾ l. c., S. 160.

fältigste befreiten Halogenderivate mir auch entgegneten, so habe ich mir doch von vornherein gesagt, daß man ihre Eigenart erst dann würde zur Evidenz erwiesen haben, wenn es gelänge, auch das zugehörige Glykol, das Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, zu isolieren.

Das war auch zur Zeit meiner letzten Mitteilung bereits gelungen, und zwar auf dem Wege der direkten Umsetzung von Terpinenbichlorid mit Kali (l. c., S. 155). Bei dieser Reaktion war u. a. ein neues Terpeneol, $C_{10}H_{17}.OH$, entstanden (von dem in einer der folgenden Mitteilungen noch die Rede sein wird) und ein neues, bei $136.5-137.5^\circ$ schmelzendes Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

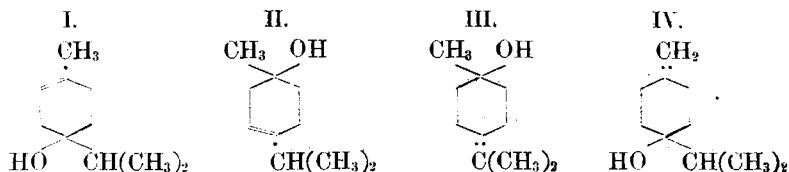
Die Reaktion, welche zur Entdeckung dieser beiden Substanzen führte, verlief allerdings insofern unerwartet, als neben den neuen Verbindungen auch ein anderes Terpeneol auftrat (das γ -Terpeneol zu sein schien) und außerdem gewöhnliches *cis*-Terpin (Schmp. 117°) und *trans*-Terpin (Schmp. 156°).

Die Erklärung für den Vorgang bot die Auffassung, welche man sich auf Grund der bis dahin ermittelten Tatsachen von der Konstitution der Terpinenhalogenverbindungen vorläufig machen durfte.

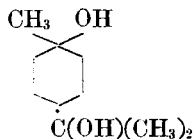
Kam nämlich dem bei 52° schmelzenden Chlorid die Formel



zu, so konnte es einerseits durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl ein neues Terpin liefern, andererseits unter Abspaltung des einen Chloratoms als Salzsäure und Austausch des zweiten gegen Hydroxyl in die Terpeneole übergehen:



Von diesen ist III identisch mit dem von v. Baeyer entdeckten, bei 69° schmelzenden γ -Terpeneol. Dieses war vielleicht geneigt, durch Addition von Wasser in gewöhnliches Terpin



sich zu verwandeln.

Die experimentelle Beantwortung der Frage, ob letzterer Vorgang tatsächlich sich abspielen kann, hat damals auf meine Veranlassung Hr. F. Boedecker sofort in Angriff genommen, und es hat sich herausgestellt, daß γ -Terpineol nicht nur beim Schütteln mit Säuren besonders leicht ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Terpin gibt, sondern daß es, wenn auch langsamer, in dieselben Verbindungen überzugehen vermag, wenn man es mit Kalilauge unter genau denselben Bedingungen durchschüttelt, welche bei der Umsetzung des bei 52° schmelzenden Chlorids in Anwendung gekommen waren.

Damit schien der beobachtete, teilweise anormal verlaufende Reaktionsvorgang vorläufig genügend erklärbar.

Inzwischen ist es ferner gelungen, das neue, bei 137° schmelzende Terpin noch auf anderen Wegen und in so reichlicher Menge zu gewinnen, daß ich die Einschränkung, welche ich neulich bei der Niederschrift meiner Abhandlung in bezug auf die neue Verbindung noch machen mußte, nämlich die (S. 144), »das Terpin des Terpinens ist vor der Hand außerordentlich schwer zu erhalten und scheidet daher für diagnostische Zwecke vorläufig aus«, daß ich diese Einschränkung schon jetzt nicht nur fallen lassen kann, sondern gerade die Bildung des Terpins vom Schmp. 137° als besonders geeignet zur Diagnose der Anwesenheit einiger Verbindungen hinstellen darf.

Man kann das neue Terpin, abgesehen von dem schon erwähnten, nicht bequemen Wege, leicht auch auf andere Weise erhalten, nämlich durch Behandlung der der Terpinenreihe zugehörigen Terpene-nole¹⁾ (sowohl der synthetisch herstellbaren, als auch der z. B. im Cardamomenöl und Majoranaöl natürlich vorkommenden) mit verdünnter Schwefelsäure, oder auch durch Schütteln von Sabinen mit derselben Säure, wovon in der folgenden Mitteilung die Rede sein wird. Es war mit Sicherheit zu erwarten, daß man auch aus Thujen leicht das neue Terpin würde herstellen können. Dahingehende Versuche sind in der Tat positiv ausgefallen.

Über die Eigenschaften des Terpinen-Terpins ist bisher folgendes ermittelt: Die ganz reine Verbindung schmilzt bei 137—138° und siedet bei 250° (unkorr.) unter spurenweiser Zersetzung, was sich aber nur dadurch bemerklich macht, daß die destillierte Verbindung etwas nach Terpeneol riecht, während das Terpin selbst geruchlos ist. Beim vorsichtigen Erhitzen des Präparats sublimiert es in schönen,

¹⁾ Zur bequemen Unterscheidung von den bekannten Terpeneolen bezeichne ich die neuen Verbindungen, welche sich aus dem Terpin vom Schmp. 137° ableiten lassen, als Terpinenole.

weißen Blättchen. Das Terpin läßt sich aus kochendem Wasser, besser aber aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren. Man erhält es aus Lösungsmitteln stets in charakteristischen Blättchen, während die schon bekannten Terpene ganz andere Formen aufweisen. Es ist optisch inaktiv.

Bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoffsäure, am besten in Eisessiglösung, verwandelt sich das bei 137° schmelzende Terpin glatt in das bei 52° schmelzende Terpinenbilydrochlorid. Was von den Einwendungen Semmlers bezüglich dieser Verbindung zu halten ist, ergibt sich danach von selbst. Beim Erwärmen mit wäßrigen Säuren (schon mit verdünnter Oxalsäurelösung) spaltet das Terpin leicht Wasser ab und geht in ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und ungesättigtem Alkohol über.

Der Verlauf dieser Umsetzungen ist augenblicklich noch Gegenstand eingehenderer Studien. Auch behalte ich mir ausdrücklich vor, die Arbeiten über das neue Terpin und das neulich schon erwähnte Terpinenol (siehe auch die folgende Arbeit über das Terpinenol des Majoranaöls) namentlich in der Richtung der Konstitutionsermittlung fortzusetzen.

II. Über die Konstitution des Terpinen-nitrosits und des Terpinens.

Daß die bei der Addition von N_2O_3 zu Terpinen entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_3$ ein wahres Nitrosit ist, also die Gruppe $O.NO$ enthält, habe ich mit aller Schärfe schon 1887 nachgewiesen¹⁾; durch Austausch der Nitritgruppe gegen basische Radikale habe ich eine große Anzahl von Nitrolaminen dargestellt, in deren Zahl sich u. a. das bei 154° schmelzende Piperidid, $C_{10}H_{16}(NO)(NC_5H_{10})$, durch Leichtigkeit der Bildung und Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Auch die Produkte der Einwirkung vom Alkali auf Terpinen-nitrosit wurden seinerzeit schon studiert, die Versuche aber erst neulich²⁾ veröffentlicht und dabei angegeben, daß meine Beobachtungen in vollständigem Widerspruch zu Angaben stehen, welche Semmler über denselben Gegenstand gemacht hat³⁾.

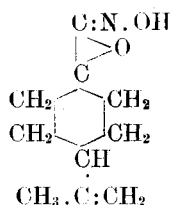
Während Semmler bei der Umsetzung von Terpinennitrosit mit alkoholischem Kali in »quantitativer Ausbeute« eine Verbindung

¹⁾ Ann. d. Chem. **241**, 316.

²⁾ Ann. d. Chem. **350**, 173.

³⁾ Diese Berichte **34**, 715 [1901].

$C_{10}H_{15}NO_2$ vom Schmp. ca. 85° erhalten haben will, in welcher er ein Oxydoxim von der Formel



erblickt, erhielt ich, zwar nicht in quantitativer, aber in befriedigender Ausbeute bei derselben Umsetzung eine bei $163\text{--}164^\circ$ schmelzende Verbindung, deren Analyse auf die Formel $C_{20}H_{31}N_3O_4$, stimmende Resultate gab.

Versuche über die Reduktion des Terpinennitrosits mit Natrium und Alkohol, welche ich im Anschluß an entsprechende, erfolgreiche Versuche mit α -Phellandrennitrit in Gemeinschaft mit H. Lauffer 1900 begonnen hatte¹⁾, führten damals zu dem Resultat, daß bei dieser Art der Reduktion ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, von reinem Carvongeruch und eine Base entstehen. Diese Verbindungen konnten seinerzeit noch nicht identifiziert werden. Zu der angekündigten Fortsetzung der damaligen Versuche mit dem Zweck, »die Beziehungen jener Körper zu schon bekannten womöglich festzustellen«, habe ich bei der Fülle anderer Aufgaben, die sich inzwischen geboten hatten, erst jetzt kommen können. An die einzulösende Schuld wurde ich besonders durch eine Arbeit von T. Amenomiya erinnert²⁾, welcher die für den Gegenstand wichtige Beobachtung mitteilte, daß bei der Reduktion von Terpinennitrosit mit Zink und Alkohol Carvenon-oxim (oder auch Carvenon) gewonnen werden kann, allerdings in so geringer Menge, »daß sie auch als ein Produkt der Umlagerung bei der Reduktion angesehen werden könnte«. Da nun für die von mir seinerzeit gewonnenen Produkte die Zugehörigkeit zur Carvonreihe bereits sehr wahrscheinlich war, so lag auf Grund der Beobachtung von Amenomiya die Vermutung nahe, daß infolge der angewandten energischeren Reduktion wir auch Carvenon unter Händen gehabt hatten, verunreinigt mit höher hydrierten Verbindungen. Die von den früheren Versuchen her, wenn auch nur in spärlicher Menge noch vorhandenen Präparate haben es erlaubt, die Richtigkeit jener neulich schon von mir ausgesprochenen Vermutung zu prüfen und zu bestätigen. Das seinerzeit bei der Reduktion des Terpinennitrosits direkt erhaltene Keton war nicht ganz reines Carvenon, die gleichzeitig erhaltene Base bestand

¹⁾ Ann. d. Chem. **313**, 361 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 2730 [1905].

wesentlich aus Tetrahydrocarvylamin, welches bei der Umsetzung mit salpetriger Säure Carvomenthon in auch noch nicht ganz einheitlichem Zustand geliefert hatte. Deshalb waren die Schmelzpunkte der zugehörigen Oxime etwas niedriger gefunden worden, als für die reinen Verbindungen angegeben ist.

Gleichzeitig wurde jetzt aber eine Methode ausgearbeitet, welche es erlaubt, vom Terpinen-nitrosit ausgehend, eine so reichliche Menge Carvenon zu gewinnen, daß man sie fast unter die Darstellungsmethoden für Carvenon rechnen kann.

Man bekommt schon reichlichere Mengen von Carvenon, wenn man Terpinennitrosit nicht in alkoholischer Lösung, sondern in Eisessiglösung, erst bei 0° und dann bei Wasserbadtemperatur, reduziert. Wenn man statt Terpinennitrosit das aus diesem bei der Umsetzung mit alkoholischem Alkali entstehende, bei 163° schmelzende Produkt für die Reduktion anwendet, so erhält man gleichfalls Carvenon.

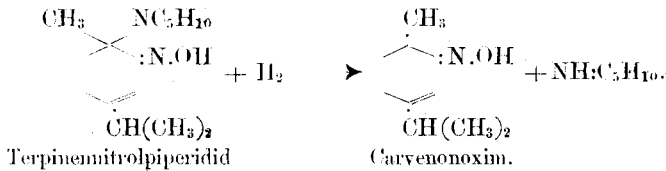
Ich hoffte nun, daß man noch besser zum Ziele kommen würde, wenn man den bei der Reduktion jedenfalls störenden Einfluß der (O.NO)-Gruppe eliminieren und statt vom Terpinennitrosit von einem zugehörigen Nitrolamin ausgehen würde. Der Versuch hat die Richtigkeit der Überlegung erwiesen.

Wenn man das schön krystallisierende, bei 154° schmelzende Terpinen-nitrolpiperidid unter den angegebenen Bedingungen reduziert, so erhält man dabei leicht über 60 % der theoretischen Ausbeute an Carvenon vom richtigen Sdp. 231—232°. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe des Semicarbazons (Schmp. 202°), des Oxaminooxims (Schmp. 161—162.5°) und der Benzoylverbindung des Oxims (Schmp. 68—69°). Während alle aufgeführten Verbindungen beim Vergleich mit den entsprechenden, aus reinem Carvenon anderer Herkunft dargestellten, im Schmelzpunkt vollkommen übereinstimmten, zeigten sich beim Oxim, das früher allein zur Identifizierung herangezogen war, wiederum Abweichungen¹⁾. Das Präparat schmolz nicht bei 91° (dem Schmelzpunkt des Carvenonoxims), sondern niedriger: 86—87°, 78—79° oder noch tiefer. Auch häufiges Umkrystallisieren änderte daran nicht viel. Worauf diese Abweichungen beruhen, die bei der benzylierten Verbindung wieder verschwunden waren, hat sich noch nicht ganz klarstellen lassen. Die Tatsache ist aber insofern erwähnenswert, weil sie darauf hinweist, daß das Oxim für die Identifizierung des Carvenons nicht die geeignetste Verbindung ist.

Die Bildung des Carvenons aus dem Nitrolamin erfolgt natürlich unter gleichzeitigem Austritt von Piperidin und intermediärer Ent-

¹⁾ Ann. d. Chem. **313**, 363 [1900].

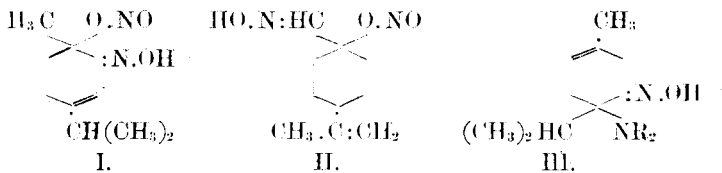
stehung von Carvenonoxim, welches bei der Reaktion hydrolytisch gespalten wird. Die folgenden Formeln verdeutlichen den wahrscheinlichen Verlauf des Vorganges:



Es war nach diesen Erfahrungen nun denkbar, daß man durch einfaches Erhitzen eines Nitrolaminsalzes unter intramolekularer Aminabspaltung zu einem Ketoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}:\text{N.OH}$, (eventuell zu Isocarvoxim) würde gelangen können.

Die Reaction verläuft aber etwas anders. Es wurde das trockne Chlorhydrat des erwähnten Piperidids hergestellt¹⁾ und für sich der Destillation unterworfen. Dabei entsteht reichlich Carvacrylamin. Dieselbe Base entsteht beiläufig, wenn man das (aus ätherischer Lösung mit Salzsäure leicht fällbare) Chlorhydrat des Carvenonoxims trocken destilliert. Früher habe ich schon nachgewiesen²⁾, daß sich das Additionsprodukt von Bromwasserstoff an Bihydrocarvoxim beim Erhitzen gleichfalls in Carvacrylaminsalz verwandelt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird wahrscheinlich das Bihydrocarvenonoxim sich zunächst zu Carvenonoxim isomerisieren.

Auf Grund der nunmehr bekannten Tatsachen kann man sagen: Das Terpinemittrosit reagiert wie eine Verbindung der Konstitution I. Das kristallisierte Nitrosit kann seinem Verhalten nach aber



keine monomolekulare Verbindung sein, obgleich vorliegende Molekulargewichtsbestimmungen das vermuten ließen.

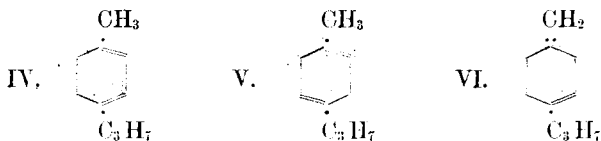
Völlig widerlegt ist die Zulässigkeit der Formel II, welche Semmler³⁾ auf Grund seines oben erwähnten experimentellen Materials für Terpinemittrosit aufgebaut hatte. Obgleich er eine Berichti-

¹⁾ Man erhält die Verbindung fest, wenn man trocknes Salzsäuregas in absolut trockne Lösungen des Piperidids einleitet. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit fällt das Salz ölig aus. Vergl. Ann. d. Chem. **241**, 320.

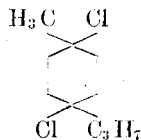
²⁾ Ann. d. Chem. **279**, 383 [1894]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 714 [1901].

gung nicht veröffentlicht hat, darf man allerdings schließen, daß Semmler an die Beweiskraft seiner damaligen Schlüsse selbst nicht mehr glaubt, denn in seinem »Handbuch« finden sich jetzt Formeln für die Terpinen-nitrolamine wie Formel III und die ausdrückliche Bemerkung¹⁾, »daß die Anlagerung der Elemente von N_2O_3 an irgend eine Doppelbindung (im Terpinen) willkürlich angenommen und auch die dabei benutzte Formel für Terpinen willkürlich gewählt wurde«.

Wie ich neulich (l. c., S. 178) schon entwickelt habe, kommen für Terpinen selbst zur Zeit wesentlich drei Formeln in Betracht, nämlich:



Von IV wird man das Nitrosit herleiten dürfen²⁾. V ist von Harries befürwortet³⁾. Formel VI war bisher noch nie erwogen.. man muß sie aber auch in Rechnung ziehen, wenn man für das bei 52° schmelzende Chlorid, das bei der Salzsäure-Entziehung Terpinen liefert, die Formel



einsetzt⁴⁾.

Besonders wichtig ist es, die Zulässigkeit dieser Formel für die Halogenverbindungen noch eingehender zu prüfen und zu begründen.. Vorläufig wird sie vorzugsweise durch den Umstand gestützt, daß Sabinen, Thujen und namentlich auch γ -Terpineol (l. c., S. 160) bei der Behandlung mit Salzsäure das bei 52° schmelzende Chlorid liefern, wie ich (l. c., S. 160, 164, 167) durch meine Versuche nachgewiesen habe.

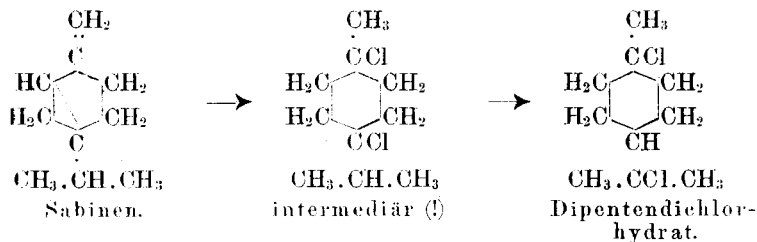
¹⁾ Band III, S. 412 und 420.

²⁾ Vergl. auch Amenomiya, diese Berichte **38**, 2730 [1905].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1169 [1902].

⁴⁾ Nur ganz beiläufig sei erwähnt, daß die Formel VI für Terpinen sich auch nicht unter den 8 Formeln befindet, die Semmler in seinem Handbuch (III, 428) für Terpinen diskutiert. Jetzt entwickelt Semmler sie auch (l. c., S. 4426), ohne auf meine vorhergehende Arbeit Bezug zu nehmen.

Zu meinen diesbezüglichen Ausführungen bemerkt Semmler (l. c., S. 4417), daß man vor Auffindung des Dihydrochlorids vom Schmp. 52° sich »genau dasselbe Bild« von den Umsetzungen des Sabinens, Thujens usw. habe machen können wie nachher¹⁾. Das ist — aber natürlich nur in einem für die Sache ganz gleichgültigen Sinne — richtig. Semmler gibt allerdings in seinem Handbuch (Bd. II, S. 296) folgende Ableitung:



Worauf es ankommt, ist jedoch einzig und allein die Tatsache, daß man vorher an die Existenz des Semmlerschen »intermediären« Chlorids nicht geglaubt, das bei 52° schmelzende Chlorid verkannt, für Dipentenbichlorhydrat gehalten und fälschlich angenommen hat, daß jene Umsetzungen tatsächlich unter Umlagerungen zu Dipentenverbindungen verlaufen — obgleich man sich das »richtige Bild« machen konnte²⁾.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Wilh. Kempe bin ich für den Fleiß und die große Sorgfalt, mit welcher er mich bei allen Untersuchungen über das Terpinen unterstützt hat, zu großem Dank verbunden.

1) Übrigens erläutert Semmler jene Vorgänge nun nochmals durch dieselben Formeln, welche ich l. c. schon gegeben hatte.

2) Es ist keine neue und noch weniger eine jedermanns Geschmack entsprechende Methode, wenn jemand bezüglich einer noch nicht eingehend erforschten Verbindung alle zur Zeit mit einiger Wahrscheinlichkeit konstruierbaren Formeln und Umsetzungsmöglichkeiten auf dem Papier entwickelt, um dann, wenn von anderer Seite eine mühevoll Experimentaluntersuchung über den Gegenstand ausgeführt ist, zu sagen: Das habe ich ja alles schon vorher »gezeigt«. Vorläufig wird man doch wohl daran festhalten müssen, daß ein »richtiges Bild« von einem Vorgang erst gewinnbar ist, nachdem er experimentell wirklich realisiert wurde.