

existe entre les composés instables produits par les deux catalyseurs. D'un côté, j'admets qu'il se forme un hydrure du métal, de l'autre, que l'alcool se combine par addition avec l'oxyde pour donner une sorte d'éther-sel que la chaleur scinde de suite en eau, carbure éthy-lénique et oxyde régénéré.

S'il en est ainsi, cette espèce d'éther-sel sera susceptible de réagir chimiquement sur divers corps mis en sa présence. L'expérience a pleinement vérifié mes prévisions: au contact d'oxyde de thorium, les vapeurs des alcools réagissent directement sur l'acide sulfhydrique pour donner des thiols, sur le gaz ammoniac pour engendrer des amines, sur les phénols pour fournir des oxydes mixtes, sur les acides forméniques pour produire les éthers-sels de ces acides.

Cette idée d'une combinaison temporaire instable a été le phare directeur de toutes mes recherches sur la catalyse. Sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés inattendues se lèveront plus puissantes, mais les faits qu'elle a indiqués demeureront acquis.

Mon savant compatriote, le mathématicien Poincaré a écrit ce précepte que je répète volontiers parce que je le trouve profondément vrai: »Une théorie est bonne tant qu'elle est utile.« Les théories passent comme les hommes, les faits restent.

Mon ambition sera pleinement satisfaite, si dans les travaux successifs dont je viens de vous exposer le développement, j'ai pu apporter au progrès de la Chimie une contribution utile, capable de devenir le point de départ de nouveaux efforts.

Je n'ai plus, Messieurs, qu'à remplir l'agréable devoir de vous remercier de l'aimable attention que vous m'avez accordée avec tant de complaisance.

259. A. Hantzsch: Widerlegung von E. Biilmanns Auffassung der Homochromisomerie als Polymorphie.

(Eingegangen am 24. Juni 1911.)

Als Homochromisomerie habe ich eine neue Isomerie bezeichnet, die sich durch optische Identität der betr. Isomeren charakterisiert und somit das optische Gegenstück zur Chromoisomerie darstellt¹⁾.

Hr. Biilmann glaubt nun auf Grund einiger Impfversuche mit den beiden homochromisomeren Methylphenylpikramiden und ihrer hierdurch nachgewiesenen wechselseitigen Überführbarkeit sowie mit Hilfe von sehr ausführlichen theoretischen Betrachtungen einen nach

¹⁾ B. 48, 1651 [1910].

seiner Meinung gültigen Beweis dafür zu erbringen, daß »die von Hantzsch behauptete neue Isomerieart bis auf weiteres nur als Polymorphie anzusehen ist«¹⁾. Diese Behauptung ist jedoch, wie einwaudfrei gezeigt werden kann, nur ein Beweis dafür, daß Hr. Biilmann vom wesentlichen Inhalt meiner Arbeiten über Homochromisomerie, deren Ergebnis er annulliert zu haben glaubt, keine Kenntnis genommen hat.

Als Homochromisomere habe ich bisher folgende Stoffe nachgewiesen:

Erstens die isomeren Chlortoluchinonoxime und ihre Salze. Da deren Verschiedenheit nach allgemein geteilter Auffassung auf Stereoisomerie beruht, kommt Polymorphie überhaupt nicht in Frage. Daß Hr. Biilmann diese Tatsache, die allein schon zur Widerlegung seiner Auffassung von der Homochromisomerie als Polymorphie genügt, nicht bemerkt hat, ist um so erstaunlicher, als sie in derselben Abhandlung wie die von ihm angegriffene Homochromisomerie der Methylphenylpikramide enthalten ist²⁾.

Zweitens sind nach meinen Versuchen homochromisomer die von Willstätter entdeckten isomeren Azophenole in Lösung³⁾. Von denselben ist im festen Zustande das eine rot, das andere grün. Ihre Lösungen sind optisch identisch, enthalten aber sicher nicht identische oder polymorphe Stoffe, da die Lösung des roten Azophenols stets wieder das rote, die des grünen Azophenols stets wieder das grüne Azophenol regeneriert, und da beide nur sehr schwierig in einander umgelagert werden können. Die festen Azophenole sind also Chromoisomere, liefern aber wie alle Chromoisomere optisch identische Lösungen. Danach erfolgt beim Lösungsvorgang notwendig eine Isomerisation. Das eine chromoisomere, und zwar das grüne Azophenol geht hierbei in ein (nur in Lösung existierendes) rotes Azophenol über, das dem auch im festen Zustand stabilen roten Azophenol homochromisomer ist⁴⁾. Jedenfalls ist aber Hrns. Biilmanns Behauptung, daß Homochromisomerie vorläufig nur eine Polymorphie sei, auch für die Azophenole unrichtig.

Drittens sind nach meinen Arbeiten⁵⁾ verschiedene Nitroaniline als Homochromisomere anzusehen. Bei diesen liegen die Verhältnisse allerdings etwas anders. Da sich Hr. Biilmann nur mit diesen befaßt, könnte sich seine Behauptung, daß die Homochromisomerie

¹⁾ B. 44, 827 [1911]. ²⁾ B. 43, 1656 [1910]. ³⁾ B. 43, 2512 [1910].

⁴⁾ Natürlich könnte es sich hierbei auch um partielle Isomerisation der beiden festen Chromoisomeren und in Lösung um Gleichgewichte zweier Paare von Homochromisomeren (je zwei roten und grünen Formen) handeln.

⁵⁾ B. 43, 1651, 1662 [1910].

vorläufig nur als Polymorphie zu betrachten sei, höchstens auf diesen dritten Fall beziehen — was von ihm freilich mit keinem Worte angedeutet worden ist. Die Homochromisomerie würde also selbst dann noch bestehen bleiben, wenn Hrn. Biilmanns Einwände gegen die Homochromisomerie der Nitraniline stichhaltig wären. Sie sind aber, wie gezeigt werden kann, auch hier nicht stichhaltig. Nach Dr. J. Lister und mir bestehen vom *o*-Tolyl-dinitranilin vier Formen¹⁾, die kurz als stabiles Gelb, stabiles Orange, labiles Gelb und labiles Orange bezeichnet werden können. In Lösung werden sie sämtlich optisch identisch. Wenn aber Hr. Biilmann (l. c. S. 833) unter Auslassung des wesentlichen Wortes »optisch« schlechtthin sagt »Hantzsch hat gefunden, daß die Lösungen der vier Modifikationen identisch sind«, so ist dies unrichtig. Denn wie l. c. S. 1666 ausdrücklich von mir hervorgehoben ist, sind zwei dieser optisch identischen Lösungen doch dadurch von einander verschieden, daß die eine unter bestimmten Bedingungen stets das stabile Orange, die andere unter gleichen Bedingungen stets das labile Orange ergibt, ohne daß der von Biilmann (l. c. S. 830) mit Recht betonte »Zwang«, also im vorliegenden Falle eine Verschiedenheit der Ausscheidungsbedingungen vorhanden ist. In diesen beiden optisch identischen Lösungen sind daher nach meiner Ansicht nicht polymorphe, sondern chemisch verschiedene, also homochromisomere Nitraniline vorhanden — woraus indirekt auch auf Homochromisomerie zwischen den zwei festen gelben Formen und den zwei festen orangen Formen geschlossen werden darf. Daß dieser Schluß berechtigt ist, sei im Folgenden an dem zweiten, noch charakteristischeren Beispiele der zwei dunkelroten Formen des Methylphenylpikramids gezeigt, dem einzigen Fall, mit dem sich Hr. Biilmann experimentell etwas beschäftigt hat.

Die erste Form vom Schmp. 108° werde in Folgendem als 108°-Amid oder als A, die zweite vom Schmp. 128° als 128°-Amid oder als B bezeichnet.

Die Angabe Biilmanns, daß bei der Darstellung des Methylphenylpikramids aus Pikrylchlorid und Methylanilin nicht stets das 108°-Amid, sondern bisweilen auch das 128°-Amid erhalten wird, kann bestätigt werden, vor allem bei Anwendung nicht ganz reinen Ausgangsmaterials. Richtig ist auch, daß das 108°-Amid nicht ohne weiteres durch Benzol, sondern erst beim Eindampfen seiner Benzollösung in das 128°-Amid übergeht. Unzulässig ist es aber, dies als einen Irrtum von Lister und mir hinzustellen. Die längeren hierauf bezüglichen Erörterungen Biilmanns wären durch eine direkte An-

¹⁾ B. 44, 1665 [1911].

frage gegenstandslos geworden. Denn auch wir haben aus dem 108°-Amid niemals durch einfaches Umkrystallisieren aus Benzol das 128°-Amid erhalten. Es handelt sich also, wie sich auch aus dem Zusammenhang (l. c. S. 1652) ergibt, einfach um ein Versehen bei der Niederschrift, wonach auf Zeile drei von unten statt »erhitzt oder aus Benzol« hätte stehen sollen: »erhitzt oder durch Abdampfen aus Benzol.«

Wir kommen nun zum Kardinalpunkt der Frage: ob die in Lösung optisch identischen Methylphenylpikramide gemäß meiner Auffassung isomer, oder nach Biilmann nur polymorph sind. Der Tatbestand ist folgender. A und B lassen sich in einander umwandeln; teils, was bereits von Lister und mir festgestellt worden war, durch Erhitzen, oder durch Umkrystallisieren aus bestimmten Medien, teils, was Biilmann unseren Beobachtungen als einzig neues Moment hinzugefügt hat, durch Impfen.

Hierbei ist zunächst gerade das zu betonen, was von Hrn. Biilmann als unwesentlich hingestellt wird. Sowohl A als auch B lassen sich aus verschiedenen Lösungsmitteln unverändert umkrystallisieren; da nun beide nach Dr. Listers Bestimmungen monomolekular gelöst sind und da auch bei großer Verdünnung die ursprünglichen Stoffe, z. B. durch Ausfällen mit Wasser aus Alkohollösung zurückerhalten werden, so ist schon hiernach nach meiner Überzeugung sowohl die Existenz größerer (assoziierter) Molekularkomplexe in Lösung als auch Polymorphie ausgeschlossen. Denn letztere ist schon der Definition nach auf den festen Zustand beschränkt; auch sind in verdünnten Lösungen sicher keine Polymolekeln mehr vorhanden. Folglich sollten monomolekulare Lösungen zweier polymorpher Stoffe sich unter absolut gleichen Bedingungen, also auch beim Übergang in den festen Zustand, absolut gleich verhalten. Da dies nicht der Fall ist, vielmehr A und B hierbei ihre Individualität konservieren, so ist diese Tatsache mit Biilmanns Annahme von Polymorphie unvereinbar. Sie wird nur verständlich durch die Annahme, daß diese Individualität in Lösungen (bei Ausschluß von katalytisch wirkenden Fremdkörpern) erhalten bleibt, daß sie also nicht auf intermolekularer, sondern auf intramolekularer Verschiedenheit, oder mit anderen Worten auf Isomerie beruht.

Hierzu kommt zweitens: Gewisse Lösungen von B, vor allem Alkohollösungen, die frisch bereitet bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdunsten oder Ausfällen mit Wasser immer wieder B erzeugen, ergeben, wie l. c. S. 1652 bereits bemerkt und bestätigt worden ist, erst nach längerem Kochen oder nach tagelangem Stehen das A-Amid. Aber auch die umgekehrte Verwandlung von A in B beim Schmelzen vollzieht sich nicht sofort. Denn das gerade nur geschmolzene und dann erstarrte 108°-Amid schmilzt beim Wiedererhitzen nie schon bei

128°, sondern unscharf zwischen 108° und 128°; es muß erst einige Minuten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, bis der höchste Schmelzpunkt und damit die totale Umwandlung in 128°-Amid erreicht ist. Somit sind sogar die ursprünglichen Schmelzflüsse der beiden nach Biilmann angeblich Polymorphen nicht identisch, sondern enthalten sogar anfangs im flüssigen Zustande die beiden Formen neben einander; sie werden erst nach einiger Zeit identisch und bestehen erst dann beide aus dem 128°-Amid.

Auch diese Tatsachen, die von Biilmann gar nicht gewürdigt worden sind, sind für die Frage von fundamentaler Bedeutung; denn sie besagen: die Umwandlung von B in A im gelösten Zustande sowie die von A in B im geschmolzenen Zustande sind Zeitphänomene, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt. Beide charakterisieren sich dadurch als rein chemische Reaktionen, beweisen also, daß es sich hier wirklich um Isomerisationen und bei den Stoffen A und B auch im gelösten und geschmolzenen Zustande um Isomerie handelt; mit Biilmanns Auffassung von Polymorphie sind sie wiederum unverständlich und unvereinbar.

Alle diese Tatsachen und Gründe für die Homochromisomerie der zwei Methylphenylpikramide sind in meiner Arbeit bereits enthalten, obgleich sie natürlich erst jetzt zu Gegenbeweisen gegen Polymorphie gestaltet worden sind. Wenn daher Hr. Biilmann (l. c. S. 834) »in den Beobachtungen von Hantzsch ganz und gar nichts finden kann, was die Annahme einer neuen Isomerieart begründen könnte«, so ist dies nur dadurch zu erklären, daß Hr. Biilmann ganz und gar nicht danach gesucht hat, obgleich dies vor einer derartigen Kritik derselben wohl hätte erwartet werden dürfen.

Drittens: wie auch bereits kurz bemerkt, erhält man aus den frisch bereiteten Lösungen nach kurzem Aufkochen oder kürzerem Stehen, also vor den vollendeten Umlagerungen, Produkte, die bei raschem Erhitzen unscharf zwischen 108—128° schmelzen. Die Vermutung, daß es sich hierbei um Gemische von A und B handelt, ist jetzt dadurch bestätigt worden, daß sie auch aus den mit einander vermischten Alkohol-Lösungen von A und B beim Ausfällen mit Wasser erhalten werden. Die Unschärfe des Schmelzpunktes ist besonders charakteristisch, weil A bei raschem Erhitzen sehr scharf bei 108°, B ebenso scharf bei 128° schmilzt. A und B behalten also in gelöstem Zustande neben einander ihre Individualität bei und können auch danach nicht polymorph sein.

Hrn. Biilmanns »Beweis (l. c. S. 832), daß die beiden Formen, weil sie nach seinem Befunde durch Schmelzen und Impfen glatt und quantitativ in einander verwandelt werden können, bis auf weiteres

nur als dimorph aufgefaßt werden müssen«, ist also schon durch den Nachweis annulliert, daß die unveränderte Abscheidung der beiden Formen aus ihren Lösungen, und ihre Koexistenz im gelösten Zustande sowie die Zeitphänomene bei ihrer Umwandlung in Lösung mit der Annahme von Dimorphie logisch unvereinbar sind, daß aber Impferscheinungen, also Umwandlungen durch Berührung mit festen Stoffen, mit der Annahme von Isomerie sehr wohl vereinbar sind und zwar auf Grund der folgenden, bereits bekannten, aber von Hrn. Biilmann auch nicht berücksichtigten Tatsachen.

Nach Gattermann¹⁾ besteht das Nitro-*p*-acetyluid in einer farblosen und einer gelben Modifikation. Dieselben sind den gelben und roten Formen der Nitraniline vergleichbar, die auch nach Biilmann (l. c. S. 832) »schon wegen ihrer Farbe als isomer zu betrachten sind«. Sie gehören tatsächlich, wie später gezeigt werden wird, zu den Chromoisomeren, deren Existenz auch von Biilmann anerkannt wird, und nicht zu den Homochromisomeren, deren Existenz von ihm bestritten wird. Und dennoch läßt sich der aus beiden Formen hervorgehende Schmelzfluß durch einen gelben Keim in gelbes, durch einen farblosen Keim in farbloses Nitracetyluid umwandeln.

Ebenso sind nach K. Schaum²⁾ die zwei Modifikationen des Benzophenons auch in ihren Schmelzflüssen physikalisch verschieden, also sicher nicht polymorph — und lassen sich dennoch ebenfalls durch Impfen wechselseitig in einander überführen.

Zuletzt kann noch ein direkter positiver physikochemischer Beweis gegen die Polymorphie der Methylphenylpikramide auf Grund der folgenden Löslichkeitsversuche geliefert werden, wobei ich übrigens Hrn. Prof. Schaum für seine freundlichen Hinweise bestens danken möchte.

Das höher schmelzende 128°-Amid ist nämlich in gewissen Medien, vor allem in Äthylalkohol, nicht, wie zu erwarten, schwerer, sondern leichter löslich als das niedriger schmelzende 108°-Amid, wie die folgenden dreimal kontrollierten Resultate dartun:

108°-Amid	in 25 ccm	C ₂ H ₆ O	bei 18°	0.0800	0,0813	0.0814	
128°-	»	»	»	18°	0.1016	0.1020	0.1044
Löslichkeit g/ccm von 108°-Amid im Mittel				0.0032			
»				128°-	»	»	0.0042

Diese Tatsache stimmt damit überein, daß das 128°-Amid sich unter Alkohol langsam in das 108°-Amid umwandelt. Daß aber danach eine Form vom höheren Schmelzpunkt zugleich die größere Lös-

¹⁾ B. 18, 1483 [1885].

²⁾ A. ch. [4] 8, 652 und C. 1902, II, 339.

lichkeit besitzt, ist nach den hier nicht zu begründenden, allgemein anerkannten Theorien mit der Annahme von Polymorphie völlig unvereinbar. Auch hieraus folgt also:

Die beiden Methylphenylpikramide sind nicht polymorph, sondern isomer.

Um so bemerkenswerter ist es, daß derartige Homochromisomere in Lösung nicht nur gleiche Dichten, gleiche Absorption und gleiche Molekularrefraktion, sondern auch gleiche innere Reibung besitzen. Dies wurde an den Toluollösungen der beiden Methylphenylpikramide bei 25° festgestellt, die beide nach den Versuchen die ursprünglichen Amide A und B regenerirten. Angewandt je 10 ccm 5-prozentiger Toluollösung in demselben Apparate.

Reibungszeit (Mittel aus 10 Versuchen) für Lösung des 108°-Amids: 132.2 Sekunden.

Reibungszeit (Mittel aus 10 Versuchen) für Lösung des 128°-Amids: 131.4 Sekunden.

Aus alledem folgt also bezüglich der Impferscheinungen mit Sicherheit nur das folgende: Die Bedeutung derselben ist von Biilmann und anderen weit überschätzt werden. Dergleichen wechselseitige Umlagerungen können nicht Beweise für Polymorphie oder Gegenbeweise gegen Isomerie liefern. Sie sind die Folge von rein katalytischen Effekten, die auch intramolekulare Umlagerungen rückläufig oder wechselseitig (enantiotrop) hervorrufen oder auslösen können, wenn nur die Energiedifferenzen der betreffenden Isomeren und die zu überwindenden inneren Widerstände gering genug sind. Daß derartige merkwürdige Kontaktwirkungen durch eine Art chemischer Resonanz nach Skraup, Bredig, J. Traube u. a. hervorgebracht werden können, ist wohl die plausibelste Vorstellung, die aber für die vorliegende Frage nicht wesentlich ist.

Wie leicht und unerwartet sich die Stabilitätsverhältnisse bei den isomeren Methylphenylpikramiden durch Kontaktwirkung verschieben, zeigt sich daran, daß ihre Lösungen gegen Krystallkeime der festen Stoffe überaus empfindlich sind. So konnten die beiden Amide zwar anfangs, also in keimfreien Räumen, ohne Schwierigkeit neben einander dargestellt und umkrystallisiert werden; je länger aber mit den beiden Stoffen bereits gearbeitet, je mehr also die Laboratoriumsluft mit Infektionskeimen geschwängert worden war, um so schwieriger war dies möglich. So gelangen z. B. die oben angeführten wichtigen Löslichkeitsversuche nur dann sicher, wenn die Versuche mit einem durch längeres Erhitzen frei vom 108°-Amid erhaltenen 128°-Amid in anderen Räumen und von anderen Personen angestellt wurden, als die analogen Versuche mit 108°-Amid. Ohnedem wurde häufig auch für das

128°-Amid anscheinend die geringere Löslichkeit des 108°-Amids gefunden; aber dann bestand auch der Bodenkörper nach dem mehrstündigen Schütteln mit Alkohol aus 108°-Amid, das auch aus der Lösung durch Wasser ausfiel, also auch in ihr vorhanden war: dann war eben durch Keime von 108°-Amid das 128°-Amid in 108°-Amid isomerisiert worden.

Diese Erscheinungen erinnern durchaus an das Verhalten der labilen Zimtsäure-Modifikation, die bekanntlich durch Impfen und Keime ähnlich leicht in einander übergehen. Deshalb darf aber auf Grund der obigen Tatsachen auch erklärt werden:

Auch für die Zimtsäure-Modifikationen ist keineswegs durch Biilmanns Impfversuche, wie derselbe annimmt, die Polymorphie bewiesen und die Isomerie widerlegt. Eine objektive Beurteilung des Tatbestandes spricht sogar eher zugunsten von Isomerie; so z. B., daß aus den Alkalilösungen in keimfreier Atmosphäre stets die niedrigst schmelzende Form erhalten wird, die hiernach als das alkalistabilste, also sauerste Isomere erscheint, u. a. m. Kurz, die angeblich nur polymorphen labilen Zimtsäuren sind vielleicht, zufolge ihrer von Stobbe nachgewiesenen optischen Identität, doch Homochronisomere, wie die Methylphenylpikramide.

Zum Schluß noch eine allgemeine Bemerkung über Polymorphie und Isomerie.

Polymorphie beruht, wie auch Biilmann annimmt, auf intermolekularen Unterschieden; Isomerie, Polymerie und Assoziation beruhen auf intramolekularen Unterschieden. Da man aber für intermolekulare Unterschiede nach Biilmanns eigenen Worten (l. c. S. 834) »nur sehr unsichere Erklärungen hat«, nach meiner Ansicht aber überhaupt keine Erklärung hat, so wird man in Zukunft vielleicht auch die äußersten Konsequenzen ziehen: daß es schließlich gar keine intermolekulare, sondern nur intramolekulare Verschiedenheiten, d. i. gar keine Polymorphie geben könnte, die nicht in letzter Instanz auf Isomerie oder Polymerie bezw. Assoziation zurückzuführen wäre. So könnten z. B. die zwei Formen des Mercurijodids polymer, und zwar das gelbe monomolekular, das rote dimolekular sein. Letzteres würde entsprechend der Formel $(\text{HgJ}_4) \text{Hg}$ das Analogon des ebenfalls roten Cupromercurijodids $(\text{HgJ}_4)\text{Cu}_2$ darstellen, dessen Umwandlungspunkt (bei dem es sich dunkel färbt) tatsächlich nur die Dissoziation in HgJ_2 und 2CuJ anzeigen könnte. Die Bemerkung Biilmanns (l. c. S. 832), daß die »Polymorphie für manche Körper eine Art Quarantäne (vor ihrer Zulassung zum Gebiete der Isomerie) sein muß«, ist wohl auch als Annäherung an meinen Standpunkt aufzufassen.

Jedenfalls steht aber fest: Es existieren nicht nur Chromoisomere, sondern auch Homochromisomere. Zu letzteren gehören außer den

stereoisomeren Chinonoximen und den Azophenolen in Lösung auch die Methylphenylpikramide. Da letztere in Lösung nicht nur gleiche Absorption, sondern auch gleiche Dichte, gleiche Molekularrefraktion und gleiche innere Reibung besitzen, sich also nur in festem Zustande durch Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden, könnten diese Homochromisomeren am besten als »lösungsidentische Isomere« bezeichnet werden. Derartige Isomere können bisweilen wie gewisse Chromoisomere durch Impfen wechselseitig in einander verwandelt werden. Impferscheinungen oder gegenseitige Umwandlungen durch Keime sind daher nicht, wie Biilmann angenommen hat, ausschließlich charakteristisch bzw. beweiskräftig für Polymorphie. Deshalb ist auch nicht bewiesen, daß die labilen Zimtsäure-Modifikationen nur polymorph und nicht isomer sind.

Meinem Privatassistenten Dr. J. Lifschitz statue ich für seine Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

260. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Identität des aliphatischen Terpens aus Hopfenöl mit Myrcen. II. Über einige Methylester von Dicarbonsäuren. III. Die Gewinnung von Isobornylformiat.)

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

I. Myrcen im Hopfenöl.

Gelegentlich einer auf einem anderen Gebiete liegenden Arbeit wurde das Hopfenöl (*Humulus Lupulus* L.) von uns untersucht und daraus ein schon von anderen Forschern, so von Chapman¹⁾ beschriebenes olefinisches Terpen isoliert. Außer diesem aliphatischen Terpen ist im Hopfenöl noch ein bicyclisches Sesquiterpen vorhanden, von dem Deussen²⁾ in letzter Zeit nachwies, daß es identisch sei mit dem inaktiven α -Caryophyllen des Nelkenöles. Mit dem aliphatischen Terpen, $C_{10}H_{16}$, hat sich Chapman³⁾ eingehender beschäftigt, so daß er schließlich die Vermutung ausspricht, daß es mit dem Myrcen nahe verwandt oder identisch sei; eine Identifizierung dieses aliphatischen Terpen ist bisher aber nicht erfolgt.

¹⁾ Chem. N. 68, 97; C. 1893, II, 650; Soc. 67, 54 und 780.

²⁾ J. pr. 83, 483 [1911].

³⁾ Soc. 83, 505 [1903]; Pharm. Rev. 21, 155 [1903]; P. Ch. S. 19, 72 [1903].