

Die zur Behandlung der oberhalb 177° siedenden Destillate benutzte Säure lieferte ein äusserst leicht lösliches Kalksalz und als dieses auf gegen 170° mit Salzsäure erhitzt wurde, zersetzte es sich. Es wurde nur wenig Cymol erhalten; das Hauptprodukt war eine feste, schwarze, zerbrechliche Masse. Ein solches Verhalten zeigt kein einziger von den bekannten, der Benzolreihe angehörigen Kohlenwasserstoffen; aber ein eben solches Verhalten habe ich bei der Untersuchung des gegen 180° siedenden Theils des Rohcolophens bemerkt, und bin ich daher geneigt zu glauben, dass das sogenannte Terpilen auch bei der Einwirkung des Jods auf Terpentinöl gebildet wird<sup>1)</sup>.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass ausser Cymol kein anderer Kohlenwasserstoff der Benzolreihe gebildet wird. Ein ganz anderes Resultat wurde von Preis und Raymann erhalten<sup>2)</sup>, aber bei ihren Versuchen wurde das Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren während 12 bis 14 Stunden auf 230—250° erhitzt, und es sind wohl die von ihnen untersuchten Produkte grösstenteils, wenn nicht ausschliesslich aus dem Cymol entstanden. Es wäre aber denkbar, dass sie auch theilweise aus den oben erwähnten Hydrüren hervorgegangen sind, und ich behalte mir vor, diese Möglichkeit einer Prüfung zu unterziehen.

---

**447. Henry E. Armstrong: Ueber die Bildung des Cymols und des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{20}$  durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpene.**

(Eingegangen am 20. August.)

Als ich vor mehreren Monaten Hrn. Hugo Müller mittheilte, dass ich mit der Untersuchung des Terebens beschäftigt sei, hatte derselbe die Güte, mir ein Produkt zu übergeben, welches er aus einer grossen Menge amerikanischen Terpentinöls durch Behandlung mit Schwefelsäure selbst dargestellt hatte. Nachdem es durch Destillation im Dampfstrome vom Colophen befreit war, betrug seine Menge ungefähr 1500 g. Ich habe es zuerst sorgfältig fractionirt, sodann jede Fraction mit Schwefelsäure behandelt.

Es stellte sich heraus, dass überhaupt kein Tereben, d. h. Camphen, vorhanden sei; durch zu lange fortgesetzte Behandlung mit der Säure war es wohl vollständig polymerisiert worden. Das Meiste be-

---

<sup>1)</sup> Es wäre möglich, dass auch Cymolbhydrür (Cynen) gebildet wird; dessen Siedepunkt soll aber nach Gräbe unterhalb 175° liegen (diese Berichte V, 680). Ich bin damit beschäftigt diesen Kohlenwasserstoff darzustellen, um das Verhalten seiner Sulfosäure kennen zu lernen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 219.

stand aus Cymol, aber ein immerhin bedeutender Theil — gegen 400 g — war in der Säure ganz unlöslich. Es wurde diese unlösliche Substanz hauptsächlich aus den gegen 170° siedenden Fractionen gewonnen, und nachdem dieser Theil durch weiteres Fractioniren gereinigt worden war, stellte er eine fast geruchlose, paraffinartige Flüssigkeit vom Siedepunkt 170—172° dar, welche der Analyse und den Eigenschaften nach identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$ , welcher aus dem Campher von Hrn. Gaskell und mir erhalten wurde.

Es war nun die Frage, wie man sich das Auftreten eines solchen Kohlenwasserstoffs unter diesen Umständen erklären sollte. Am nächsten lag es, anzunehmen, dass er schon ursprünglich im Terpentinöl vorhanden sei. Um vollständig unverfälschtes Terpentinöl zu haben, liess ich mir rohes Terpentin, gerade wie es von den Bäumen herabfliesst, von Bordeaux kommen, und destillirte ich das Oel im Dampfstrome heraus. Dieses Oel wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) behandelt, das Unangegriffene vermittelst Dampfes abdestillirt, nochmals mit einer stärkeren Säure (4 : 1) behandelt und wiederum im Dampfstrome destillirt. Auf diese Weise erhielt ich gegen 5 pCt. einer genau wie Cymol riechenden Flüssigkeit; wurde aber diese mit erwärmer, concentrirter Säure behandelt, so lösten sich nur gegen 90 pCt. auf. Der Rückstand war derselbe Kohlenwasserstoff, welchen ich aus dem Müller'schen Produkt abgeschieden hatte. Aus dem russischen Terpentinöl gewann ich auf ähnliche Weise ungefähr 8 pCt. Cymol und 2 pCt. des paraffinartigen Kohlenwasserstoffs; aus einer Anzahl anderer Oele, welche ich untersuchte, erhielt ich aber ungefähr dieselben Mengen der zwei Verbindungen wie aus dem amerikauischen Terpentinöl.

Bei der Behandlung des Terpentinöls mit Säure von verschiedener Stärke bemerkte ich aber bald, dass die Menge dieser zwei Kohlenwasserstoffe keine constante sei. Z. B. erhielt ich aus 500 ccm Oel, welches mit verdünnter Säure (2 : 1) behandelt wurde, 23.5 ccm eines Kohlenwasserstoffgemenges, von dem gegen 4 ccm unlöslich waren; dagegen erhielt ich aus 500 ccm desselben Oels, welche aber zuerst mit 60 ccm concentrirter Säure behandelt wurden, 59.5 ccm eines Gemenges, von dem 9.5 ccm unlöslich waren. Hiernach war es also kaum zu bezweifeln, dass sowohl das Cymol wie der paraffinartige Kohlenwasserstoff grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich, durch Einwirkung der Säure gebildet wurden. Diese Vermuthung stieg zur Gewissheit, als es mir gelang, dasselbe Resultat mit dem Terpin,  $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ , zu erhalten. Als 400 g dieses Körpers im Zustande vollständiger Reinheit mit verdünnter Säure behandelt wurden, resultirten schliesslich 16.5 ccm einer Flüssigkeit von reinem, cymolartigen Geruch, von der 1.5 ccm in concentrirter Schwefelsäure unlöslich waren. Es erklärt diese Beobachtung das von Hempel sowie von Tilden beobachtete

Auftreten der Toluylsäure und Terephthsäure bei der Oxydation des Terpins.

Es scheint der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  mit besonderer Leichtigkeit aus den Terpenen und damit verwandten Verbindungen zu entstehen. Z. B. ist er von Hrn. Tilden und mir unter den Produkten der Zersetzung des Rohcolophens gefunden worden. Er ist auch ein Bestandtheil der sogenannten Harzessenz, welche durch Destillation des Colophoniums gewonnen wird, und er bildet sich bei der Einwirkung des Natriums auf die Terpentinölbichlorhydrate, wie ich gefunden habe und wie auch neulich Montgolfier beobachtet hat. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

**448. H. F. Wiebe: Ueber die absolute Ausdehnung der flüssigen und starren Körper.**

(Eingegangen am 26. August.)

Die Gay-Lussac'sche Regel bringt bei der Materie im gasförmigen Zustande die ausdehnende Wirkung der Wärme zur klaren Anschauung; die zwischen den Molekülen wirksame Wärme ändert die Abstände derselben in einfachen Verhältnissen, weil die Moleküle so weit von einander entfernt sind, dass sie aufeinander keine Wirkung mehr ausüben. Die flüssigen und starren Körper bestehen aus Molekülgruppen, die offenbar durch diejenigen besonderen Kräfte, welche von den Molekülen ausgehen, gebildet werden.

Diese molekularen Cohäsionskräfte werden durch die Wärmeausdehnung gemessen und zwar steht die absolute Ausdehnung des Atoms, das ist der auf das Atomvolumen bezogene Ausdehnungscoefficient, in Beziehung zu der Anzahl Atome, welche sich zu einer flüssigen oder festen Molekülgruppe vereinigen.

Mittelst dieser Anschauung vermögen wir in den Kern der Ausdehnungsgesetze der flüssigen und starren Körper einzudringen und zu zeigen, wie für die ganze Scala der Aggregatzustände ein gemeinsames Ausdehnungsgesetz gilt. Ueberdies ergeben sich noch andere interessante theoretische Folgerungen, von denen wir aber jetzt nur einige kurz andeuten können.

Beim Siedepunkt sowohl als beim Schmelzpunkt haben alle Körper gleiche Cohäsion. Wenn wir daher die absolute Ausdehnung mit den um den umgekehrten Ausdehnungscoefficienten (0.00365) vermehrten Temperaturen dieser Fixpunkte multipliciren, so erhalten wir vergleichbare Zahlen; diese sind sämmtlich Multipla des Ausdehnungscoefficienten.