

zende Säure direct durch die Anlagerung von Wasserstoff entsteht, während das höher schmelzende Isomere aus derselben durch die Einwirkung von Natriumhydrat, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen gebildet wird. Die beiden Säuren liefern mit Brom schön krystallisirende Additionsproducte, die bei 145° resp. 207° schmelzen und sich ohne bemerkbare Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Die erste Verbindung enthält alsdann ein, die zweite dagegen zwei Moleküle Wasser.

$C_6H_6Br_2O_5 \cdot H_2O$. Ber. Br 47.60, H_2O 5.36.

Gef. » 47.72, » 5.45.

$C_6H_6Br_2O_5 \cdot 2 H_2O$. Ber. Br 45.17, H_2O 10.18.

Gef. » 45.04, » 10.03.

Die Einzelheiten der weiter fortgesetzten Untersuchungen werden an anderer Stelle erscheinen.

Harvard University, 13. April 1899.

185. J. W. Brühl: Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper.

(Eingegangen am 13. April.)

Die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen sind bereits vor mehreren Jahren gesammelt worden. Sie verdanken ihre Entstehung einer Anregung des Hrn. Ad. v. Baeyer, welcher das physikalische Verhalten des von ihm entdeckten Carons und Dihydroeucarvons kennen zu lernen und mit demjenigen des Dihydrocarvons und Carvenons (Carveols) verglichen zu sehen wünschte. Ihm verdanke ich auch die genannten, für die Zwecke physikalischer Untersuchung rein dargestellten Präparate. Die Ergebnisse meiner Beobachtungen liessen es wünschenswerth erscheinen, noch zwei andere Isomere des Camphers zum Vergleich heranzuziehen, nämlich das dem Caron an die Seite zu stellende Tanacetone und das dem Carvenon ähnliche Carvotanacetone. Diese beiden Verbindungen wurden mir von dem Entdecker derselben, Hrn. F. W. Semmler, freundlichst zur Verfügung gestellt. Ausser den erwähnten sechs Isomeren des Camphers kamen noch das um zwei Wasserstoffatome ärmere Carvon und sein Umlagerungsproduct, das Carvacrol, zur Untersuchung. Die beiden Substanzen war Hr. Dr. J. Bertram von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig so gefällig, für mich frisch darzustellen. Da man neuerdings gewisse Campher-

arten als Trimethylen-, andere als Tetramethylen-Verbindungen auf-
fasst, so hielt ich es für zweckmässig, bei dieser Gelegenheit auch
einige einfache Repräsentanten dieser cyclischen Gebilde zu unter-
suchen¹⁾. Hr. W. H. Perkin jun. war so freundlich, mir reine
Trimethylencarbonsäure und Tetramethylencarbonsäure zu übersenden.

In den folgenden Tabellen sind die beobachteten Eigenschaften
dieser Körper zusammengestellt. Einige Constanten sind schon von
anderen Forschern bestimmt worden, jedoch in keinem Falle in der
hier vorliegenden Vollständigkeit.

Ausser meinen eigenen Beobachtungen führe ich hier noch die
von F. Stohmann herrührenden Verbrennungswärmen für sechs der
untersuchten Verbindungen an. Diejenigen für Carvon und Carvacrol
beziehen sich auf nicht von mir untersuchte Präparate und die be-
treffenden Angaben sind den früheren Publicationen Stohmann's
entnommen. Die Verbrennungswärmen für Caron, Dihydrocarvon,
Dihydroeucarvon und Carvenon sind dagegen an denselben Präparaten
ausgeführt worden, welche zu meinen Messungen gedient haben und
von Baeyer dargestellt worden sind. Stohmann hat seine dies-
bezüglichen Beobachtungen nicht mehr veröffentlichen können, ich
entnehme dieselben einem an mich gerichteten Briefe des Verstorbenen
vom 16. November 1894.

Die Tabelle 1 enthält die Brechungsindices für sechs verschiedene
Lichtarten, ferner die Dichte, bezogen auf 4° und das Vacuum, und
zwar sowohl für diejenige Temperatur t^0 , bei welcher die Indices
bestimmt worden sind, als auch bei 20°. Die letzte Spalte enthält
die Bemerkungen über Darstellung, Siedepunkt und sonstige Eigen-
schaften des Beobachtungsmaterials. Diese Tabelle umfasst drei Ab-
theilungen.

In der ersten Abtheilung findet man die Constanten aller hier
untersuchten Campherarten und die des Carvacrols, in der zweiten
sind die Messungen an der Trimethylencarbonsäure und der Tetra-
methylencarbonsäure angeführt, die dritte Abtheilung enthält die Er-
gebnisse von Bestimmungen, welche zur Ableitung der Molekular-
refraction und Molekular dispersion einer Lösung von Caron in wäss-
rigem Alkohol gedient haben.

Betrachtet man zunächst in der ersten Abtheilung die Constanten
für Carvon und Carvacrol, so ergibt sich, dass die Umwandlung des
erstgenannten Ketons, $C_{10}H_{14}O''=\bar{2}$, in das entsprechende Enol, das
Phenol $C_{10}H_{14}O''=\bar{3}$, ein bedeutendes Anwachsen der Dichte und der
Brechungsindices nach sich zieht.

¹⁾ Eine Trimethylenverbindung, nämlich das Dichlortrimethylen, $C_3H_4Cl_2$,
war bereits früher von mir untersucht worden, diese Berichte 25, 1952 (1892).

Tabelle 1.

| | Temperatur t° | Dichte bei | | Brechungsindex n bei der Temperatur t° | | | | | Bemerkungen | |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|---|--------------|--------------|---------|-------------|-------------|--|
| | | t° d_4^t | 20° d_4^{20} | Li | H_{α} | N_{α} | Tl | H_{β} | | H_{γ} |
| | | | | | | | | | | |
| <i>d</i> -Carvon | 18.2 | 0.9626 | 0.9608 | 1.49543 | 1.49614 | 1.49994 | 1.50429 | 1.50978 | 1.51824 | Aus d. H_2S -Verbindung, aus Kümmelöl, frisch dargest. Farbl. Oel. Sdp. 104° , B. 11 mm. |
| Carvacrol | 18.6 | 0.9774 | 0.9760 | 1.51926 | 1.52009 | 1.52450 | 1.52950 | 1.53581 | 1.54550 | Farbl., schwach phenolartig riechend., in Kälte krystallis. Oel, Sdp. 113° , B. 10 mm. Frisch dargestellt aus Carvon, mittels H_2SO_4 . In 1-proc. Natronlauge klar lösl. Sehr dickflüssig. |
| Tanacetone I | 18.6 | 0.9694 | 0.9682 | 1.45660 | 1.45710 | 1.45954 | 1.46229 | 1.46562 | 1.47051 | Ca. 3 Jahre altes Präpar.; aus Tanacet. vulg. mittels d. Bisulfitverb. dargest. Grüngelbl. Oel. Geruch mentholartig u. an Carvon erinnernd. Entfärbt $KMnO_4$ fast momentan. |
| Tanacetone II | 17.6 | 0.9182 | 0.9162 | 1.44938 | 1.44986 | 1.45220 | 1.45492 | 1.45808 | 1.46279 | Frisch dargest., wie I. Ganz farblos. Geruch mentholartig. Entfärbt $KMnO_4$ momentan. |

| | | | | | | | | | | |
|--|------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| Tetraacetone III | 15.9 | 0.9197 | 0.9163 | | 1.45064 | 1.45297 | | | 1.46384 | Präparat II, nach 10 Monaten von neuem untersucht. Farblos geblieben, aber schwache Fluorescenz acquirit. |
| α -Caron I | 18.8 | 0.9577 | 0.9567 | 1.47548 | 1.47597 | 1.47877 | 1.48187 | 1.48560 | 1.49122 | Farbl. Oel. Sdp. 99 — 100°, B. 15 mm. |
| Dihydrocarvon | 17.5 | 0.9273 | 0.9253 | 1.46840 | 1.46884 | 1.47175 | 1.47490 | 1.47870 | 1.48449 | Farbl.Oel. Sdp. 101°, B. 18 mm. |
| Dihydrocarvon | 18.9 | 0.9282 | 0.9222 | 1.46412 | 1.46455 | 1.46739 | 1.47046 | 1.47406 | 1.47965 | Aus d. Semicarbazidverb. Farbl. Oel, Sdp. 96.5°, B. 29 mm. |
| Carvotanacetone | 20.0 | | 0.9351 | 1.47669 | 1.47730 | 1.48056 | 1.48430 | 1.48887 | 1.49606 | Aus d. Oxim; frisch dargest. Farbl.Oel, nach Carvon riechend. Sdp. 228—228.5°, B. 764 mm. |
| Carvenon (Carveol) . . | 19.1 | 0.9271 | 0.9263 | 1.47958 | 1.48017 | 1.48377 | 1.48781 | 1.49289 | 1.50087 | Aus d. Semicarbazidverb. Farbl. Oel, Sdp. 121°, B. 27 mm. |
| Trimethylen-carbonsäure . | 17.1 | 1.0907 | 1.0879 | 1.43450 | 1.43488 | 1.43754 | 1.44035 | 1.44363 | 1.44856 | Farbl. Flüssigk., propionsäureartig riech., Sdp. 181—182.5°. |
| Tetramethylen-carbonsäure | 16.6 | 1.0570 | 1.0538 | 1.44101 | 1.44151 | 1.44393 | 1.44652 | 1.44976 | 1.45453 | Farbl. Flüssigk., buttersäureartig riechend, Sdp. 135°, B. 760 mm. |
| Caron II | 18.8 | | | 1.47548 | 1.47604 | 1.47878 | 1.48183 | 1.48569 | 1.49146 | Präparat I, nach 3 Monaten wiederholt untersucht. |
| Wässriger Aethylalkohol | 20.2 | 0.8887 | | | 1.36165 | 1.36348 | | | 1.37121 | Ca. 60 pCt. Alkohol enthaltend. |
| Lösung von Caron in wässrigem Alkohol. . | 20.0 | 0.9130 | | | 1.40576 | 1.40801 | | | 1.41773 | Enthaltend 41.725 pCt. Caron. |

Vom nächstfolgenden Körper, dem Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, liegen drei Bestimmungen vor, von welchen I an einem drei Jahre aufbewahrten Präparate ausgeführt wurde, während II und III sich auf ein anderes Specimen beziehen, II auf ein frisch dargestelltes, III auf das nämliche Präparat, aber nach zehnmonatlichem Lagern (eingeschmolzen und unter Lichtabschluss). Die Constanten bei II und III sind innerhalb der Beobachtungsfehler identisch und das Präparat hat also binnen der angegebenen Zeit keine wesentliche Veränderung erfahren. Dagegen weicht das Präparat I in allen Constanten von II und III sehr bedeutend ab, insbesondere hinsichtlich der Dichte, sodass zweifellos eine veränderte Substanz vorliegt.

Betrachten wir zunächst die Constanten des Tanacetons II und III und vergleichen wir dieselben mit denjenigen des weiter unten angeführten isomeren Carvotanacetons, welches aus dem frischen Tanaceton II dargestellt und unverzüglich untersucht worden war. Es ergibt sich, dass sowohl die Dichte, als auch die Brechungsindices des Carvotanacetons ganz erheblich höher sind. Die Unterschiede sind zwischen Tanaceton und Carvotanaceton annähernd die nämlichen wie zwischen Carvon und Carvacrol und von gleichen Vorzeichen. Die Bildung von Carvotanaceton aus Tanaceton erfolgt auch in ähnlicher Weise wie die Umwandlung von Carvon in Carvacrol. Hiernach und zu Folge der gleichartigen Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices würde man auch die Ueberführung von Tanaceton in Carvotanaceton als einen Enolisationsvorgang auffassen können.

Das, wie vorher schon bemerkt, ganz eigenartige und von den früheren Bestimmungen Semmler's sehr verschiedene Constanten aufweisende, 3 Jahre alte Tanaceton I ist jedenfalls nicht in Carvotanaceton übergegangen, denn es zeigt eine noch sehr viel höhere Dichte als dieses, während die Brechungsindices zwar etwas grösser sind, als die des frischen Tanacetons, aber diejenigen des Carvotanacetons lange nicht erreichen.

Vergleichen wir nun die Constanten des Carons mit denen des Carvenons. Diese beiden Isomeren von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, stehen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten, namentlich die Ueberführbarkeit des ersten in das zweite, in dem gleichen Verhältnisse wie die beiden Campherarten $C_{10}H_{16}O$, Tanaceton und Carvotanaceton, und wie die Desmotropen von der Formel $C_{10}H_{14}O$, das Carvon und Carvacrol. Carvon, Tanaceton und Caron stellen die labilen, umlagerungsfähigen Systeme dar, Carvacrol, Carvotanaceton und Carvenon die stabilen, nicht umlagerungsfähigen. Während aber Carvon und Carvacrol auch physikalisch in demselben Verhältniss stehen wie Tanaceton (II und III) und Carvotanaceton, ist dies bei den Isomeren Caron und Carvenon durchaus nicht der Fall. Während dort das labile System viel kleinere Dichte und viel geringere Brechungsindices aufweist als das stabile, zeigt umgekehrt das labile Caron eine ausserordentlich viel grössere Dichte als das

Carvenon, und nur sehr wenig kleinere Brechungsindices. Es kann hiernach kein Zweifel sein, dass zwischen Caron und Carvenon ganz andere Constitutionsbeziehungen obwalten, als zwischen Tanaceton (II und III) und Carvotanacetone oder zwischen Carvon und Carvacrol. Einige Aehnlichkeit mit dem Caron hat das 3 Jahre aufbewahrte Tanaceton (I), insofern bei beiden die Dichte eine ganz aussergewöhnlich hohe ist; in den Brechungsindices findet aber keine Uebereinstimmung statt. Das Caron hat die kleinere Dichte, jedoch die grösseren Brechungsindices.

In der ersten Abtheilung der Tabelle 1 findet man noch die Constanten der beiden Campherarten $C_{10}H_{16}O$: Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon. Dieselben sind mit Caron und Carvenon nahe verwandt und in Bezug auf Stabilität intermediäre Stufen. Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon zeigen eine sehr annähernde Gleichheit in allen physikalischen Constanten, welche um so auffallender ist, als den beiden Körpern neuerdings eine ganz verschiedenartige Structur zugeschrieben wird. Die Dichte dieser Verbindungen unterscheidet sich zwar auch nur wenig von derjenigen des Carvenons, dagegen sind alle Brechungsindices beim Carvenon erheblich grösser. Die Isomerie zwischen Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon wird zur Zeit als »Cyclomerie« aufgefasst (vergl. das Folgende). Auf alle Fälle kann es keine Sättigungsisomerie sein, denn dies wäre mit der Gleichheit der Dichte und der Refraction absolut nicht vereinbar. Einer Verschiedenheit der cyclischen Systeme (Sechsring resp. Siebenring) bei gleichem Sättigungsgrade würde das beobachtete physikalische Verhalten hingegen nicht gerade widersprechen, denn diese Art von Isomerie, welche ich als »Cyclomerie« bezeichne, wäre nur eine besondere Art von Stellungsisomerie, und wie bekannt, sind in solchem Falle Dichte und Brechungsindices zuweilen annähernd gleich. Immerhin wäre es sehr merkwürdig, dass die, nach den gegenwärtigen Annahmen so verschiedenartige Structur der beiden Körper sich in ihren Dichten und Brechungsindices kaum merklich äussern sollte.

Die zweite Abtheilung der Tabelle 1 umfasst die Constanten der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure. Der erstere Körper zeigt die grössere Dichte und die kleineren Brechungsindices. Es wird aber zweckmässiger sein, die physikalischen Beziehungen dieser beiden Verbindungen an der Hand der in der Tabelle 2 enthaltenen molekularen Constanten näher zu besprechen.

Die in der dritten Abtheilung der Tabelle 1 angeführten Messungsergebnisse enthalten das Material, aus welchem das physikalische Verhalten des gelösten Carons abgeleitet und mit den Eigenschaften der homogenen Verbindung verglichen werden kann. Die geeigneten Handhaben hierzu bieten die molekularen Constanten der Tabelle 2, zu deren Erörterung wir uns jetzt wenden.

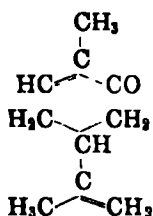
Tabelle 2.

| | Verbrennungs- wärme pro Gr.-Mol. Cal. | Mol.-Vol. bei 20° P | $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2d)} = \eta$ | | | $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ | | | Für die betreffenden Sättigungs- formeln berechnet: | | | |
|-------------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------------|---|---------------------|-----------------------------------|--|---------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | | | η_a | η_{Na} | $\eta_t - \eta_a$ | \mathfrak{M}_a | \mathfrak{M}_{Na} | $\mathfrak{M}_t - \mathfrak{M}_a$ | \mathfrak{M}_a | \mathfrak{M}_{Na} | $\mathfrak{M}_t - \mathfrak{M}_a$ | |
| Carvon | 1374.7 ^{b)} | 156.1 | 0.3042 | 0.3055 | 0.0107 | 45.64 | 45.83 | 1.60 | 45.09 | 45.45 | 1.44 | $C_{10}H_{14}O'' \equiv_3$ |
| Carvacrol | 1354.8 ^{b)} | 153.7 | 0.3111 | 0.3133 | 0.0126 | 46.66 | 46.99 | 1.90 | 46.11 | 46.36 | 1.60 | $C_{10}H_{14}O' \equiv_3$ |
| Tanacetone I | | 157.0 | 0.2810 | 0.2823 | 0.0071 | 42.71 | 42.91 | 1.08 | | | | |
| Tanacetone II | | 165.9 | 0.2926 | 0.2939 | 0.0072 | 44.47 | 44.68 | 1.11 | | | | |
| Tanacetone III | | 166.0 | 0.2926 | 0.2939 | 0.0073 | 44.47 | 44.67 | 1.12 | | | | |
| Caron I | 1429.8 | 158.9 | 0.2945 | 0.2960 | 0.0080 | 44.76 | 44.99 | 1.22 | 42.80 | 43.35 | 0.99 | $C_{10}H_{16}O'$ |
| Caron II (in Lösung) | | | 0.2962 | 0.2978 | 0.0084 | 45.02 | 45.26 | 1.28 | 43.63 | 44.11 | 1.05 | $C_{10}H_{16}O''$ |
| Dihydrocarvon | 1423.7 | 164.3 | 0.3002 | 0.3018 | 0.0086 | 45.64 | 45.88 | 1.30 | 44.64 | 45.05 | 1.22 | $C_{10}H_{16}O' \equiv$ |
| Dihydroeucarvon | 1427.8 | 164.8 | 0.2992 | 0.3008 | 0.0083 | 45.48 | 45.72 | 1.26 | 45.46 | 45.82 | 1.28 | $C_{10}H_{16}O'' \equiv$ |
| Carvotanacetone | | 162.5 | 0.3023 | 0.3041 | 0.0101 | 45.95 | 46.22 | 1.54 | 46.48 | 46.76 | 1.45 | $C_{10}H_{16}O' \equiv_2$ |
| Carvenone (Carveol) | 1417.0 | 164.1 | 0.3065 | 0.3085 | 0.0112 | 46.59 | 46.89 | 1.70 | | | | |
| Trimethylenecarbonsäure | | 79.1 | 0.2392 | 0.2405 | 0.0065 | 20.57 | 20.68 | 0.56 | 19.91 | 20.12 | 0.48 | C_4H_6O'' |
| Tetramethylenecarbonsäure | | 94.9 | 0.2501 | 0.2513 | 0.0064 | 25.01 | 25.13 | 0.64 | 24.48 | 24.72 | 0.59 | C_3H_5O'' |

^{b)} Beobachtungen von Stollmann an anderen Präparaten, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 348 und 342 (1890).

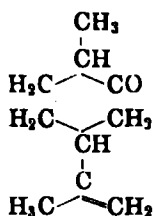
Die Tabelle 2 enthält die Verbrennungswärme der betreffenden Untersuchungsobjecte, soweit dieselbe bestimmt worden ist, das Molekularvolum bei 20°, die beobachtete spezifische Refraction und Dispersion \mathfrak{N} und $\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_1$ und die molekulare Refraction und Dispersion \mathfrak{M} und $\mathfrak{M}-\mathfrak{M}_1$, welche optischen Werthe sich aus den in Tabelle 1 verzeichneten Constanten ergeben. Ferner sind noch die für die verschiedenen möglichen Sättigungszustände (Saturationsformeln) der betreffenden Verbindungen berechneten Molekular-Refractionen und -Dispersionen angeführt.

Was die Constitution der hier erörterten Körper anbelangt, so ist dieselbe mit Bestimmtheit bekannt für das Carvacrol, die Trimethylen-carbonsäure und die Tetramethylencarbonsäure. Für die übrigen Verbindungen sind folgende mehr oder weniger zuverlässige Structurbilder aufgestellt worden:



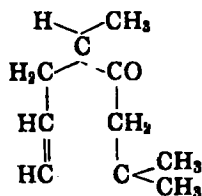
Carvon.

Tiemann & Semmler, Ber. 28, 2145 (1895).



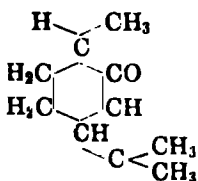
Dihydrocarvon.

Tiemann & Semmler, loc. cit.: Baeyer, Ber. 31, 1405 (1898).



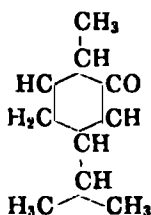
Dihydroeucarvon.

Baeyer, Ber. 31, 2068 (1898).



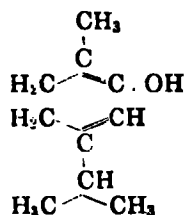
Caron.

Baeyer, loc. cit.



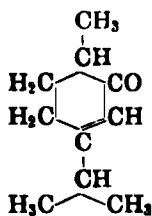
Tanaceton.

Semmler, Ber. 27, 896 (1894), 30, 437 (1897).



Carvotanaceton.

Semmler, loc. cit.



Carvenon.

Tiemann & Semmler, Ber. 31, 2889 (1898).

Für das Carvotanacetone wird ausser der obigen Enolform auch die entsprechende Ketoform, mit nur einer Aethylenbindung, in Betracht gezogen. Diese Ketoform wäre dann also identisch mit derjenigen des Carvenons. Worauf in solchem Falle die Verschiedenheit der beiden Körper beruhen soll, ist bisher nicht erörtert worden.

In der zweiten Spalte der Tabelle 2 findet man für eine Reihe der hier besprochenen Körper die molekulare Verbrennungswärme. Es ergibt sich zunächst, dass bei dem Carvon der Wärmewerth erheblich grösser ist, als bei dem Carvacrol, und zwar um ca. 20 Calorien oder rund 1.5 pCt. Es ist dies eine Bestätigung der bekannten Erscheinung, dass chemische Labilität und Wärmeinhalt correlativ sind. Von den beiden desmotropen Verbindungen ist die Ketoform, das Carvon, die labilere, und demgemäss auch ihr Wärmewerth grösser, als derjenige des stabilen Enols, des Carvacrols. Ganz das nämliche zeigt sich auch bei den folgenden vier Campherarten der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$: das Caron hat die höchste Verbrennungswärme, das Carvenon die niederste, Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon stehen in der Mitte. Dem entspricht auch die chemische Labilität dieser Campherarten: Nach Baeyer geht das Dihydrocarvon durch Addition und darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff in Caron über; Dihydrocarvon und Caron geben mit concentrirter Schwefelsäure Carvenon; Caron geht auch durch blosses Erhitzen in Carvenon über. Vom chemischen Gesichtspunkte aus zeigt also das Caron die stärkste Spannung, Carvenon die schwächste; Dihydrocarvon (und Dihydroeucarvon) liegen in der Mitte. Es ist auffallend, dass Caron und Dihydroeucarvon, welche nach der gegenwärtigen Auffassung eine so total verschiedene Constitution haben sollen, doch in Bezug auf thermodynamische Energie nur einen verschwindend kleinen Unterschied (ca. 0.1 pCt) aufweisen. Auch die Verbrennungswärme des Dihydrocarvons weicht, ungeachtet der wieder ganz andersartigen Constitutionsformel, wenig (0.3 bis 0.4 pCt.) ab. Bemerkenswerth ist ferner, dass der gewöhnliche Japancampher nach früheren Beobachtungen Stohmann's eine Verbrennungswärme von 1414.3 Cal. bei constantem Druck ergab, also einen Wärmewerth, welcher noch um etwas geringer ist, als derjenige des stabilsten der vorgenannten vier isomeren Campherarten, nämlich des Carvenons mit 1417.0 Cal. Der natürlich vorkommende Japancampher, welcher eine geringere Wärmeenergie, als irgend eine der isomeren Kunstproducte aufweist, zeichnet sich auch durch seine besonders grosse Beständigkeit aus. — Nach alledem darf man mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen, dass die Verbrennungswärme des sehr labilen Tanacetons von derselben Grössenordnung wie die des Carons sein wird, und die Verbrennungswärme des Carvotanacetons eine ähnliche wie die des

Carvenons — denn thermische und chemische Energie sind correlative Zustandsäusserungen.

Eine ganz andere Stufenleiter ergibt, wie wir sehen werden, das spectrische Verhalten der Campherarten, weil eben die optische Energie nicht wie die thermische eine Aeusserung der inneren Spannung (Reactionsfähigkeit) ist, sondern eine Aeusserung der inneren (wahren) molekularen Dichtigkeit, welche Eigenschaften wohl oftmals, aber keineswegs immer parallel gehen — wie ich dies in früheren Arbeiten¹⁾ speciell nachgewiesen habe.

Ebenfalls ein Characteristicum der Dichtigkeit, aber nicht der inneren, intramolekularen oder wahren, sondern der äusseren, intermolekularen oder scheinbaren, bildet der Quotient aus specifischem Gewicht in das Molekulargewicht der Körper, das gewöhnliche, richtiger scheinbare Molekularvolum. Diese Constante ist daher, wie ich dies ebenfalls früher im Einzelnen gezeigt habe, häufig, jedoch wieder keineswegs immer, mit der Molekularrefraction, einem Kennzeichen der inneren Dichte der Molekel, correlativ. Es ist in mehrfacher Beziehung von Interesse, das Molekularvolum der hier untersuchten Körper einerseits mit ihrem Wärmewerth, andererseits mit ihren optischen Molekularconstanten zu vergleichen. Die dritte Spalte der Tabelle 2 enthält das bei 20° bestimmte Molekularvolum.

Bei dem ersten Paare der desmotropen Systeme, Carvon und Carvacrol, finden wir, dass der grösseren Wärmeenergie des Carvons auch das grössere Molekularvolum entspricht. Dagegen stehen die optischen Werthe durchgehends im umgekehrten Verhältniss. Dem grösseren Wärmehalt entspricht also im vorliegenden Falle zwar auch ein weiterer Molekularabstand, dagegen engere Zusammendrängung der Atome innerhalb der Molekularsphäre.

Das nächste Paar Desmotroper, das Tanaceton (von welchem wir zunächst nur die Präparate II und III in Betracht ziehen) und Carvotanaceton ergibt die nämlichen Beziehungen wie Carvon und Carvacrol. Denn das Molekularvolum der ersteren labilen Verbindung ist das grössere, und so gut wie sicher ist, wie oben erörtert, auch die Verbrennungswärme des Tanacetons die höhere, während die optische Energie sich beim Tanaceton überall als die kleinere erweist.

Ganz andere Beziehungen ergeben sich dagegen bei den vier zusammen gehörigen Camphern: Caron, Dihydrocarvon, Dihydroeucarvon und Carvenon. Wie schon erwähnt, ist der Wärmewerth der labilsten dieser Verbindungen, des Carons, am grössten, derjenige der stabilsten, des Carvenons, am kleinsten, Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon stehen sowohl hinsichtlich der Stabilität als der Wärmeenergie in der Mitte. Das Molekularvolum ist aber umgekehrt gerade beim Caron

¹⁾ Diese Berichte 24, 650, 656 (1891); 25, 1952, 2638 (1892).

das kleinste, während die drei übrigen Isomeren ein viel grösseres und unter einander wenig abweichendes Molekularvolum aufweisen. Die optische Energie geht im vorliegenden Falle weder parallel mit dem Molekularvolum, noch mit dem Wärmeinhalt. Denn die Refractions- wie die Dispersions-Constanten sind beim Caron die kleinsten, beim Carvenon die grössten, während sie bei Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon in der Mitte liegen, und nahezu gleich sind.

Ueberblickt man die gesammten Beziehungen der verschiedenen physikalischen Zustandsäusserungen bei den hier erörterten Campherisomeren und dem desmotropen Paare Carvon-Carvacrol, so ergeben sich recht mannigfaltige und verwickelte Verhältnisse: Denn bei Carvon-Carvacrol entspricht der grösseren Wärmeenergie das grössere Molekularvolum und die kleinere optische Energie, bei Tanaceton-Carvotanaceton ebenso der grösseren Wärmeenergie das grössere Molekularvolum und die kleinere optische Energie; bei Caron-Dihydrocarvon-Dihydroeucarvon-Carvenon entspricht der grössten Wärmeenergie das kleinste Molekularvolum und die kleinste optische Energie, der kleinsten Wärmeenergie entspricht hier die grösste optische Energie, nicht aber zugleich das grösste Molekularvolum.

Bei den beiden letzten Körpern, der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure, findet man, wie bei dem Zuwachs von CH_2 in den eigentlichen homologen Reihen, eine Erhöhung der Refractions- und Dispersions-Constanten. Die molekularen Zahlenwerthe zeigen sogar, was sehr bemerkenswerth ist, fast ganz genau dieselben Incremente, welche sich im Durchschnitt aus den aliphatischen Reihen ergeben, nämlich:

| | M_{Na} | M_a | $M_\gamma - M_a$ |
|--|----------|-------|------------------|
| Incremente von CH_2 in aliphatischen homologen Reihen | 4.57 | 4.60 | 0.11 |
| Incremente von Tetramethylen- — Trimethylen-Carbonsäure | 4.44 | 4.45 | 0.08 |

Die Unterschiede zwischen diesen beiden Arten von Incrementen liegen durchaus innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Dieser Thatbestand bildet eine neue Bestätigung der vor nahezu 20 Jahren von mir aufgefundenen Gesetzmässigkeiten; er zeigt wieder, dass die Ringschliessung an sich und die abweichenden Spannungsverhältnisse der verschiedenen cyclischen Systeme auf die optische Energie von keinem besonderen, sicher nachweisbaren Einfluss sind.

Uebrigens ergibt sich hier Aehnliches auch in Bezug auf das Molekularvolum. Zwischen Tetramethylen- und Trimethylen-Carbonsäure beträgt die Volumdifferenz 15.8 Einheiten bei 20° . Nach Horstmann¹⁾ sind aber die Volumdifferenzen bei 0° in den Reihen der Olefine im Mittel 15.9 für CH_2 und in den Paraffinreihen 16—17 Ein-

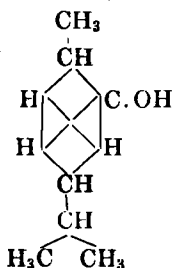
¹⁾ Graham-Otto, Lehrb. d. Chem. I. 3, S. 411 und 421 (1898).

heiten, je nach der Natur der betreffenden Reihe. Die Erweiterung eines Ringsystems durch Einschaltung einer CH_2 -Gruppe bringt also annähernd denselben Volumeffect hervor, wie die Einfügung einer CH_2 -Gruppe in offene Ketten.

Zum Schluss ist es noch von Interesse, die beobachtete Molekular-Refraction und -Dispersion der hier erörterten Körper mit denjenigen Werthen zu vergleichen, welche sich aus den in Betracht kommenden Saturationsformeln durch Rechnung ergeben. Diese berechneten Werthe findet man, nebst den betreffenden Saturationsformeln, in den letzten Spalten der Tabelle 2.

Es mag zunächst nochmals daran erinnert werden, dass wo zwischen beobachteter und berechneter Molekular-Dispersion eine Uebereinstimmung überhaupt zu erwarten wäre, eine solche lediglich näherungsweise stattfinden kann bei denjenigen Substanzen, welche Aethylenbindungen, namentlich deren mehrere, enthalten, da das Dispersionsäquivalent dieser Bindungsart nur in ziemlich roher Weise als constant gelten darf. Dies zeigt sich gleich bei dem ersten desmotropen Paare, Carvon und Carvacrol, und insbesondere bei dem letzteren Körper, welcher drei Aethylenbindungen enthält. Viel vollkommener ist hier die Uebereinstimmung in Bezug auf die molekulare Refraction. Die Versuchsfehler können hier, bei dem Molekulargewichte $P = 150$, ungefähr den Betrag von 0.45 erreichen, und wie man sieht sind die Abweichungen zwischen der beobachteten und der aus der Saturationsformel berechneten Molekularrefraction nicht erheblich stärker. Bemerkenswerth ist dies namentlich bei dem Carvon. In diesem Körper soll nach der jetzt geltenden, oben angegebenen Structurformel eine Aethylenbindung einer Carbonylgruppe benachbart sein. In solchen Fällen beobachtet man eine merkliche Erhöhung der spectrischen Constanten und dies findet hier ja auch in der That statt, jedoch in Bezug auf die Refraction nicht in sehr beträchtlichem Maasse.

Das Tanaceton I, das 3 Jahre gelagerte Präparat, lieferte Werthe, welche mit der Semmler'schen Formel eines gesättigten Ketons absolut nicht übereinstimmen, sehr gut dagegen mit der desmotropen eines gesättigten Alkohols, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}'$, welche etwa einer Structur



oder einer ähnlichen entsprechen würde. Ob hier derartige wirklich vorliegt, bedürfte natürlich weiterer Bestätigung.

Viel höher und unter einander praktisch gleich sind die beobachteten Molekular-Refractionen und -Dispersionen des frisch dargestellten und des nur 10 Monate aufbewahrten Tanacetons II und III. Die betreffenden Werthe zeigen eine bessere Uebereinstimmung mit denjenigen, welche die Rechnung für die Semmler'sche Ketonformel $C_{10}H_{16}O''$ ergibt, als bei Tanacetone I, indessen sind die beobachteten Constanten hier durchgehends grösser, als dieser Saturationsformel entspricht und nähern sich mehr denjenigen Werthen, welche die Enolform $C_{10}H_{16}O' \rightleftharpoons$ fordern würde. Hiernach scheint das Tanacetone aus einer Mischung der gesättigten Ketoform und der ungesättigten Enolform zu bestehen, in welcher die letztere vorwaltet. Das chemische Verhalten, namentlich gegenüber Permanganat, welches von einer Tanacetone-lösung augenblicklich entfärbt wird, ist damit wohl vereinbar.

Die Molekular-Refraction und -Dispersion des homogenen Carons (I) ist noch etwas grösser, als diejenige des Tanacetons II und III und ergibt eine vorzügliche Uebereinstimmung mit den einem Enol $C_{10}H_{16}O' \rightleftharpoons$ entsprechenden Constanten. Um zu sehen, ob das Caron, welches sich bekanntlich chemisch wie ein Keton verhält, etwa im gelösten Zustande ketisirt ist, wurde die Verbindung auch in einer wässrig-alkoholischen Lösung untersucht. Diese Beobachtungen sind in der Tabelle 2 unter denjenigen des homogenen Carons verzeichnet. Es ergibt sich jedoch keinerlei Merkmal der Ketisirung, in welchem Falle eine Abnahme der optischen Werthe stattfinden müsste. Man findet im Gegentheil die aus der Lösung abgeleiteten Zahlen durchgehends sogar noch etwas grösser, als bei dem homogenen Körper. Es wiederholt sich also hier beim Caron die auch beim Tanacetone (II und III) und auch sonst schon mehrfach beobachtete Erscheinung, dass eine chemisch als Keton charakterisirte Verbindung sich hinsichtlich ihrer optischen Energie wie ein Enol verhält.

Die nämliche Erscheinung ist schon früher auch beim Carvotanacetone und beim Carvenone bemerkt worden und meine Versuche bestätigen dies. Beiden Körpern kommt nach ihren chemischen Reactionen die Zusammensetzung eines ungesättigten Ketons, $C_{10}H_{16}O'' \rightleftharpoons$, zu. Die bei dem Carvotanacetone gefundenen optischen Werthe würden zwar mit dieser Auffassung noch vereinbar sein, doch sind sie immerhin merklich höher; indessen ist die Abweichung hier nicht beträchtlicher, als bei dem Carvone zwischen den beobachteten und den für die Ketoform berechneten optischen Werthen. Beim Carvenone dagegen sind die Messungsergebnisse in keinem Falle mit der Ketoform vereinbar, sie sind überall viel grösser und stimmen mit den für die Enolform $C_{10}H_{16}O' \rightleftharpoons$ berechneten Zahlen sehr gut überein. In Bezug auf das optische Verhalten nähert sich also das Carvotanacetone mehr

dem Charakter eines Ketons, oder es scheint eine grössere Menge dieser desmotropen Form zu enthalten als das Carvenon. Das letztere verhält sich überdies nach Drude's¹⁾ Beobachtungen auch in Bezug auf Absorption elektrischer Schwingungen wie ein Enol. In kryoskopischer Beziehung fand dagegen W. Biltz²⁾ sowohl beim Carvenon, wie beim Tanaceton ketonartiges Verhalten. Das Carvotanacetone ist leider kryoskopisch nicht geprüft worden³⁾.

Worauf die Erscheinung beruht, dass gewisse, namentlich der Terpenreihe zugehörige Verbindungen sich chemisch als Ketone, optisch dagegen als Enole charakterisiren, ist bisher noch nicht genügend aufgeklärt. Dass hier ganz eigenartige constitutive Ursachen vorliegen müssen, geht daraus hervor, dass die erwähnte Erscheinung sich bei den Terpenketonen keineswegs regelmässig zeigt. So finden wir denn auch bei dem Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon der Tabelle 2 eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung der beobachteten optischen Energie mit den für die Ketoform $C_{10}H_{16}O$ berechneten Molekularconstanten dieser chemisch als Ketone charakterisirten und als cyclomer (Sechsring und Siebenring) betrachteten Körper⁴⁾.

Dass eine wenn auch nicht wesentliche, so doch immerhin merkliche Erhöhung der optischen Energie nicht nur durch gewisse Situationen von Aethylenbindungen, z. B. durch die Nachbarschaft mit Carbonylgruppen, hervorgerufen wird, sondern auch durch anderweitige Structureigenthümlichkeiten, bei Abwesenheit jeglicher Aethylenbindung, das ergibt die Untersuchung der Trimethylen-carbonsäure und der Tetramethylen-carbonsäure. Auch diese beiden, die Tabelle 2 abschliessenden Verbindungen weisen nämlich etwas erhöhte Werthe auf, welche freilich nur so wenig von den berechneten abweichen, dass über die Constitution dieser Körper und die Abwesenheit von Aethylenbindungen kein Zweifel bestehen kann. Es wäre hiernach vielleicht nicht unmöglich, dass die Gegenwart des Trimethylen- oder des Tetramethylen-Ringes auch innerhalb der Molekeln gewisser

¹⁾ Diese Berichte 30, 957 (1897).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 527 (1898).

³⁾ Es wird nicht überflüssig sein zu bemerken, dass die anscheinend widersprechenden Ergebnisse kryoskopischer und optischer Bestimmungen vielleicht doch ganz wohl vereinbar sein könnten. Denn bei tautomerisirebaren Gebilden hängt das Bestehen oder Vorwalten der Enol- resp. der Keto-Form, wie sicher festgestellt ist, von der jeweiligen Beobachtungstemperatur ab, ebenso auch von der Natur des Lösungsmittels.

⁴⁾ Dass chemisch, und zwar in Lösungen, durch Hydroxylamin etc., als Ketone charakterisirte Verbindungen noch keineswegs als Ketone im homogenen Zustande (ungelöst) erwiesen sind, dafür sprechen schon viele vorliegende Beobachtungen. Ich werde auf diesen Gegenstand demnächst mit einem neuen, überzeugenden Thatachenmaterial zurückkommen.

Campherarten eine kleine Erhöhung der optischen Energie bewirken könnte, obwohl die bisherigen Erfahrungen kaum dazu berechtigen, die beobachteten, zum Theil viel erheblicheren Ueberschüsse der optischen Energie mancher Campherarten der Gegenwart solcher drei- oder vier-gliedriger Ringsysteme zuzuschreiben. Denn auch das früher schon untersuchte Dichlortrimethylen¹⁾ hatte nur wenig grössere Refractions- und Dispersions-Werthe ergeben, als die tricyclische Structur dieses Körpers verlangt.

Heidelberg, im April 1899.

186. H. Wichelhaus: Ueber α - und β -Naphtalinindigo.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April.)

Die grünen Indigoarten, die ich vor einiger Zeit beschrieb²⁾, waren nach meinem Verfahren so schwierig herzustellen, dass die Benutzung unterbleiben musste.

Inzwischen hat Hr. Rabin Blank ein Verfahren zur Darstellung von Indigo mitgetheilt³⁾, welches mit Naphtalin-Verbindungen besonders gut durchzuführen ist. Ich habe daher die so zu erzielende Ausbeute an β -Naphtalinindigo, dem besseren grünen Farbstoff, durch einige Versuche festgestellt. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende β -Naphtylamidomalonsäureester lieferte reinen Naphtylindoxylsäureester (Schmp. 157°) in einer Menge, welche 83.5 pCt. der theoretischen Ausbeute betrug.

Die Darstellung von Indigo aus diesem Ester will einigermaassen geübt sein. Die Ausbeute hängt auch von der Stärke der alkalischen Lösung ab.

Das beste Ergebniss wurde mit 30-procentiger Lösung erzielt und zwar 54 pCt. der Theorie. Das Product ist von guter Beschaffenheit, was namentlich durch Untersuchung einer grösseren Menge, welche die Firma L. Casella & Co. in Frankfurt a/M. mir bereitwilligst zur Verfügung stellte, bestätigt wurde. Während die Hauptmenge dieses Fabrikproductes in Anilin löslich war und daraus leicht krystallinisch erhalten wurde, blieben nur unbedeutende Verunreinigungen zurück, die sich in Alkohol mit brauner Farbe lösten.

Das Verhalten des β -Naphtalinindigos beim Färben und die Echtheit der Färbung hat Hr. Regierungsrath Dr. Lehne die Güte gehabt festzustellen.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1952 (1892).

²⁾ Wichelhaus, diese Berichte 26, 2547.

³⁾ Blank, diese Berichte 31, 1812.