umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer solchen Lösung sieht man sehr schön ausgebildete Krystalle einer Base entstehen, welche bei 71 bis 72° schmilzt. Die Auflösungen der Base sind stark rechtsdrehend.

Das Chlorhydrat des Nitrolamins erhält man am besten, wenn man in die ätherische Lösung der Base Salzsäure einleitet. Das Salz läßt sich aus Wasser gut umkrystallisiren.

0,1995 g der trocknen Verbindung gaben :

0,0920 AgCl = 0,02275 Cl = 11,40 pC. Cl (berechnet : 11,49 pC. Cl).

Die Auflösungen des Chlorhydrats sind rechtsdrehend.

Um zu zeigen, wie vorzüglich sich die Nitrolaminbasen eignen, um die wichtigsten Terpene zu charakterisiren und zu unterscheiden, möchte ich zum Schluß dieses Capitels die Eigenschaften der nunmehr bekannten isomeren Benzylamin-Verbindungen zusammenstellen.

<i>Nitrol-Benzylamine, C₁₀H₁₆NONHC₇H₇,</i>			
aus :	Drehungs- Vermögen	Schmelzpunkt :	Form :
Pinen	0	122 bis 123°	rhombisch-hemiëdr. Prismen
Limonen (α)	+ oder —	92 bis 93°	spröde Nadeln
Dipenten (α)	0	109 bis 110°	monosymmetrische Prismen
Terpinen	0	137°	weiche, atlas- glänzende Blätter
Sylvestren	+	71 bis 72°	grofse Prismen

Ueber die Molecularrefraction des Camphens;

von *O. Wallach.*

Brühl hat bekanntlich die Behauptung aufgestellt*), dafs die chemischen wie die physikalischen Thatsachen zu dem

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 158, 177.

Schluss drängen, daß das Camphen ein gesättigter Körper sei. Demgegenüber habe ich bereits vor einem Jahr darauf hingewiesen, daß die bekannten chemischen Thatsachen nicht grade geeignet sind diese Behauptung zu stützen*) und habe außerdem einige in Gemeinschaft mit C. Pulfrich ausgeführte Versuche mitgetheilt, welche es sehr wahrscheinlich machten, daß Brühl's Ansicht auch bezüglich des physikalischen Verhaltens des Camphens irrthümlich sei.

Während Brühl nämlich annimmt, daß dem Camphen eine wesentlich andere Molecularrefraction zukomme als dem Pinen, schien aus unseren Versuchen hervorzugehen, daß die Molecularrefraction von Camphen und von Pinen nahezu zusammenfällt**).

Als vollkommen beweisend haben wir unser damaliges Resultat allerdings nicht angesehen, da es unter nicht gewöhnlichen Versuchsbedingungen erhalten wurde. Der Gegenstand ist damals nicht weiter verfolgt worden, weil man der Ansicht sein mußte, Brühl würde sich beeilen seine Angaben selbst zu berichtigen oder zu stützen, zumal sich die für diese Versuche nöthige Menge Camphen leicht in wenigen Tagen darstellen läßt. Da nun jetzt mehr als ein Jahr vergangen ist, ohne daß in dieser Hinsicht etwas geschehen ist und die falschen Angaben bereits in die Lehrbücher überzugehen beginnen***), so sehe ich mich veranlaßt einen Versuch mitzuthellen, welcher, wie ich glaube, geeignet ist, das Unrichtige der Brühl'schen Ansicht definitiv zu erweisen.

Bei dem Versuch selbst war folgende Ueberlegung leitend. Wegen des verhältnißmäfsig hohen Schmelzpunkts des Camphens ist eine directe Bestimmung seiner Brechungsverhält-

*) Diese Annalen **245**, 209.

) Daselbst **245, 210.

***) Z. B. Richter, Organische Chemie, 5. Aufl., S. 976.

nisse im verflüssigten Zustand mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Vor allen Dingen ist der wünschenswerthe directe Vergleich seines Brechungsexponenten mit den bekannten, gewöhnlich bei 20° bestimmten, Brechungsexponenten anderer Kohlenwasserstoffe unmöglich gemacht. Nun wird aber das Camphen schon durch verhältnißmäfsig geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe, z. B. auch von Pinen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig gehalten.

Wenn man jetzt von einem durch einen Pinen-Zusatz verflüssigten Camphen den Brechungsexponenten bestimmt, so wird man ein verschiedenes Resultat erhalten, je nachdem die Molecularrefraction des Camphens von der des Pinens verschieden ist, oder mit dieser übereinstimmt. Im ersteren Fall muß eine ziemlich starke Abweichung von den für reines Pinen gefundenen Werthen sich bemerklich machen, im letzteren Fall werden diese Werthe zusammenfallen oder (da dies wegen der etwas von einander abweichenden specifischen Gewichte beider Kohlenwasserstoffe nicht zu erwarten ist) wenigstens nur so unerheblich differiren, wie es durch die verschiedenen Dichten bedingt wird.

Der Versuch ist nun ausgeführt worden und zwar mit Camphenen verschiedener Herkunft, welche von Herrn Stud. Conrady im Zustand außerordentlicher Reinheit bereitet waren.

Zum Versuch I diente ein Camphen aus Bornylchlorid*), zum Versuch II Camphen, das nach der von mir angegebenen Methode aus Pinenhydrobromid**) gewonnen war.

Versuch I.

Ein aus 3,76 g Pinen und 7,26 g Camphen bereitetes Gemisch, welches also 65,9 pC. reines Camphen enthielt, zeigte bei 20° :

*) Diese Annalen **230**, 233.

) Dasselbst **239, 7.

spec. Gewicht $d = 0,8680$,

Brechungsexponent $n_D = 1,47067$.

Daraus berechnet sich mit zu Grundelegung der Lorenz-schen Formel als Molecularrefraction :

43,77.

Die Brühl'sche Regel würde mit Benutzung der für die Linie D berechneten Atomrefractionen *) verlangen :

$C_{10}H_{16} = 41,83$; $C_{10}H_{16}|^{\overline{=}} = 43,54$; $C_{10}H_{16}|^{\overline{=}}^2 = 45,25$.

Versuch II.

Ein Gemisch aus 2,51 g Pinen und 6,19 g Camphen, welches also 71,15 pC. Camphen enthielt, ergab bei 20° :

spec. Gewicht $d = 0,8680$,

Brechungsexponent $n_D = 1,47047$.

Daraus Molecularrefraction : 43,74.

Für das Pinen, welches zur Verflüssigung des Camphens verwendet worden war, wurden folgende Werthe ermittelt :

spec. Gewicht $d = 0,8622$,

Brechungsexponent $n_D = 1,46900$ bei 20°.

Daraus Molecularrefraction des Pinens : 43,92.

Wie aus diesen Versuchen erhellt, kommt die Molecularrefraction des Camphens der des Pinens sehr nahe und unter keinen Umständen ist zwischen der Molecularrefraction beider Kohlenwasserstoffe ein Unterschied, welcher dem „Refraktions-increment für eine Aethylenbindung“ auch nur annähernd entspricht. Dieser Unterschied beträgt nämlich (bezogen auf die D-Linie) 1,707 Einheiten, während der thatsächlich beobachtete Unterschied nur 0,2 Einheiten aufweist.

Dies Resultat stimmt nun auch vollkommen mit dem von Pulfrich und mir früher für das reine Camphen bei höherer Temperatur erhaltenen überein.

*) C = 2,501; H = 1,051; $|^{\overline{=}} = 1,707$. Vergl. E. Conrady, Zeitschr. f. phys. Chemie.

Aus der Molecularrefraction ebensowenig wie aus dem chemischen Befunde läßt sich also der Schluß ableiten, daß das Camphen eine völlig gesättigte Verbindung sei — qu. e. d.

Bei meinen in neuerer Zeit ausgeführten Beobachtungen ist mir nun aber außerdem aufgefallen, daß die Werthe, welche man für die Molecularrefraction des Pinens findet, von den nach der Brühl'schen Regel berechneten immer um einige Zehntel (etwa um 0,4) abweichen und zwar *stets zu hoch* ausfallen.

Betrachtet man ferner die Zahlen, welche Brühl in seiner tabellarischen Uebersicht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 148) als für die Molecularrefraction des Pinens gefunden aufführt, so ergibt sich, daß da *ausnahmslos* derselbe Umstand sich bemerklich macht. Das Mittel aus den zehn von Brühl mitgetheilten Beobachtungszahlen, welche die Molecularrefraction des Pinens wiedergeben, beträgt 43,624. Berechnet ist (bezogen auf die C-Linie) 43,22. Auch hier ist also der Betrag um 0,4 zu hoch.

Mir scheint daraus hervorvorzugehen, daß Beobachtung und Theorie doch nicht vollkommen übereinstimmen und daß es sehr wohl möglich ist, daß die Unterschiede, welche die verschiedenen Arten der Terpene bezüglich ihrer Molecularrefraction zeigen, nicht *lediglich* durch das Mehr oder Weniger vorhandener Aethylenbindungen bedingt sind, sondern daß auch abgesehen von den Aethylenbindungen die Art der sonstigen Kohlenstoffverkettung das Brechungsvermögen der Substanzen beeinflussen kann.