

bis jetzt überhaupt noch nicht gelingen. Nur diejenigen Oxime bleiben dauernd fest, die vollständig erstarren; je schwieriger das Festwerden eintritt, um so leichter verflüssigt sich nachher der festgewordene Antheil wieder. — Wir glauben für Benzaldoxim, Acetaldoxim und Oenanthaldoxim nachgewiesen zu haben, dass selbst sehr geringe Beimengungen das Festwerden erschweren oder verhindern und andererseits die Wiederverflüssigung der Krystalle begünstigen. Indem man diese Beobachtungen verallgemeinert, kann man die Erklärung für das Verhalten der anderen Oxime gleichfalls in ihrer unzulänglichen Reinheit suchen. Ueber die Natur der Beimengungen selbst wollen wir uns zunächst nicht aussprechen und bemerken nur vorläufig, dass unsere Beobachtungen sich nicht im Widerspruche mit der Annahme befinden, wonach auch diese Beimengungen gleiche procentische Zusammensetzungen mit den von uns als homogen und beständig erkannten Präparaten haben können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

#### 534. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

##### Die Cistransisomerie in der Terpenreihe.

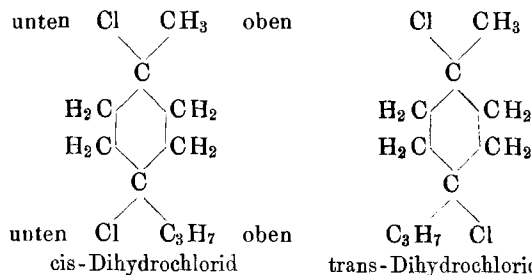
Wenn man die bisher angestellten Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene auf ihre Vollständigkeit prüft, so muss in erster Linie auffallen, dass in der Geschichte des Terpins und seiner Abkömmlinge Beobachtungen über das Vorkommen der Cistransisomerie gänzlich fehlen, während die bei dem Studium der Hexahydrobenzoldicarbonsäuren gemachten Erfahrungen zu der Annahme führen, dass alle gesättigten Derivate des Hexahydrocymols, zu denen das Terpin gehört, diese Art der geometrischen Isomerie zeigen müssen. Bei einer von diesem Gesichtspunkt aus durchgeführten Revision der bisher veröffentlichten Arbeiten konnte denn auch die Cistransisomerie ohne weiteres in allen Fällen nachgewiesen werden.

##### Die Halogenverbindungen.

Halogenwasserstoff addirt sich mit grosser Leichtigkeit zu Limonen und Dipenten unter Bildung eines schön krystallisirten Dihydrochlorids, -Bromids oder -Jodids. Dieselben Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Terpin, Terpeneol und Cineol. Da man früher verschiedene Schmelzpunkte für diese Verbindungen gefunden hatte, wurden die auf verschiedenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen anfangs auch für verschieden gehalten,

bis es gelang, durch Umkrystallisiren alle auf denselben Schmelzpunkt zu bringen. Hierdurch wurde man zu der irrigen Meinung geführt, dass bei allen genannten Reactionen nur eine Art von Halogenverbindungen entstände, während sich in der That in der Regel zwei isomere Formen bilden. Die leichter lösliche bemerkte man nur deshalb nicht, weil sie durch Umkrystallisiren entfernt wurde. Da beide Formen in chemischer Beziehung sich ganz gleich verhalten, in physikalischer aber ähnliche Unterschiede zeigen, wie ich sie bei den geometrisch isomeren Hydrobenzolphosphorsäuren beobachtet habe, ist man berechtigt, sie als Cistransisomere zu betrachten. Die Frage, welche von den beiden der cis-Reihe angehört, d. h. bei welcher Methyl und Isopropyl auf derselben Seite der Ringebene liegen, kann vorläufig nicht beantwortet werden, wie das bei den Hexahydrophthalsäuren möglich war. Ich werde daher, wie ich es bei den Hexahydroterephthalsäuren gethan habe, die leichter lösliche und niedriger schmelzende Form als die cis-Form bezeichnen, und bemerke dabei, dass dies ohne Bedenken geschehen kann, da die Glieder der einen Gruppe alle niedriger schmelzen, als die entsprechenden der andern.

Die Formeln der beiden geometrisch isomeren Chloride sind z. B. folgende:



Die Bildung der trans-Formen findet immer statt, wenn man in der Wärme operirt, indem dieselben offenbar einem Zustande grösserer Stabilität entsprechen. In der Kälte entstehen je nach dem Ausgangspunkt entweder cis- oder trans-Formen oder beide zugleich. Folgende Tabelle, welche so angeordnet ist, dass das folgende Glied immer mehr von der cis-Verbindung liefert als das vorhergehende, giebt eine Vorstellung von der grossen Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Operiren mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte:

Ausgangsmaterial	cis-Dihydrobromid	trans-Dihydrobromid
1) trans-Terpin	+ HBr	—
2) Terpeneol kryst.	+ HBr	—
3) cis-Terpinhydrat	+ HBr	—
4) cis-Terpin	+ HBr	wenig
5) Limonen	+ HBr	wenig
6) cis-Terpin	+ PBr <sub>3</sub>	etwa die Hälfte
7) Cineol	+ HBr	grösstentheils
		fast ausschliesslich
		fast ausschliesslich
		fast ausschliesslich
		viel
		viel
		etwa die Hälfte
		wenig

cis-Dihydrochlorid des Dipentens.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich, dass das Cineol der geeignetste Ausgangspunkt für die Darstellung der cis-Verbindung ist. Wenn frühere Versuche nur zu der trans-Form geführt haben, so liegt dies daran, dass die betreffenden Experimentatoren nicht bei niedriger Temperatur gearbeitet haben.

Ein Raumtheil krystallisirtes Eukalyptol (oder Cineol aus Wurm-samenöl) wird mit dem gleichen Volum Eisessig vermischt und ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff unter guter Kühlung mit Eis eingeleitet. Wenn die Ausscheidung von Krystallen der Cineol-Chlorwasserstoffverbindung aufhört, nimmt man die Flasche aus dem Eiswasser heraus und beobachtet nun bei fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoff erst ein Verschwinden der Krystalle und dann nach etwa zwei Stunden die Abscheidung eines Oeles, dessen Menge nach 5 bis 6 Stunden nicht mehr zunimmt. Giesst man jetzt den Inhalt der Flasche auf Eis, so erstarrt die obere Schicht zu einer weissen campherähnlichen Masse, die schon bei der Wärme der Hand zerfließt. Zur Reinigung wird die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser in Portionen ansgefällt. Die so erhaltenen Fractionen schmolzen bei folgenden Temperaturen: I 24—40°; II 24.5—29° III 24.5—26°.

Da die letzte Fraction bei Wiederholung der Operation den Schmelzpunkt nicht wesentlich ändert, so schmilzt das cis-Dihydrochlorid bei etwa 25°, während der Schmelzpunkt der trans-Form nach Wallach bei 50° liegt. Genauer untersucht wurde das Dihydrobromid.

cis-Dihydrobromid des Dipentens.

Das von Schimmel & Co. bezogene Eukalyptol wird mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnt, sorgfältig mit Eis gekühlt und allmählich mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle der lockeren Verbindung lösen sich beim Zusatz von mehr Bromwasserstoff-Eisessig wieder auf. Plötzlich trübt sich dann die klare Lösung und es beginnt die Ausscheidung einer anderen Art von Krystallen, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Die, wie oben beschrieben, behandelte Masse lieferte Fractionen von folgendem Schmelzpunkte: I 39—55°; II 39—41°; III 38—39°. Die Fraction I war im Verhältniss zu den beiden anderen nur gering, es hat sich also zum grössten Theil die cis-Form gebildet, welche bei circa 39° schmilzt, während die früher bekannte trans-Form nach Wallach bei 64° schmilzt. Als bei der Darstellung nicht gekühlt wurde, zeigte das Product einen Schmelzpunkt von 62—64°, wodurch es erklärlich wird, dass frühere Beobachter das Auftreten der cis-Verbindung nicht bemerkt haben.

Limonen, Terpin, Terpinhydrat, Terpeneol liefern mit Bromwasserstoff-Eisessig ähnliche Gemische, in denen aber die trans-Verbindung vorwaltet. Von diesen Substanzen erzeugt Limonen am meisten, Terpeneol und Terpinhydrat am wenigsten von der cis-Verbindung.

Beispiele: Limonen lieferte Fractionen von folgendem Schmelzpunkt:

I 63—64°, II 63—64°, III 55—64°, IV 40—58°.

Terpin: I 62°, II 62°, III 40°.

Terpinhydrat: I 61—62°, II 63—64°, III 56—59°.

Terpeneol: I 63—64°, II 63—64°, III 61—64°, IV 55—62°.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Fractionen nicht immer von gleicher Grösse waren und die Zahlen daher nur ein annähernder Ausdruck für die Zusammensetzung der Gemische sind.

Oppenheim<sup>1)</sup> hat Angaben über den Schmelzpunkt von den Dihydrochloriden, Bromiden und Jodiden gemacht, welche von ihm durch Einwirkung der Halogenphosphorverbindungen dargestellt worden waren. Da er die Zahl 42° für den Schmelzpunkt des Dihydrobromids gefunden hatte, vermuthete ich, dass sich nach seiner Methode, bei der Wasser und Eisessig ganz ausgeschlossen sind, aus dem Terpin mehr von der cis-Verbindung bilden müsse. Der Versuch hat dies auch bestätigt. Terpinhydrat wurde in kleinen Portionen zu Dreifachbromphosphor bei Eiskühlung gesetzt und die Masse nach einstündigem Stehen auf Eis gegossen. Der erhaltene Krystallkuchen zerfiel bei der fractionirten Fällung in folgende Theile:

I 63—64°, II 61—64°, III 39—55°, IV 38—40°.

Es waren darin also etwa gleich viel von der cis- und von der trans-Form enthalten.

Zur Reindarstellung des cis-Dihydrobromids wurden die niedriger schmelzenden Fractionen aus dem Eukalyptol einer weiterer Fractionirung unterworfen, welche zu folgenden Schmelzpunkten führte:

39—40.5°, 39—40°, 38—40°.

Hiernach kann daher der Schmelzpunkt der Cisverbindung vorläufig als bei 38—40° liegend betrachtet werden.

Das cis-Dihydrobromid krystallisirt in spitzigen Blättern, während die trans-Verbindung rhombische Tafeln bildet. Im trockenen Zustande besitzt die trans-Verbindung Atlasglanz, die cis-Verbindung stellt nur ein Pulver von mattem Glanze dar.

Die trans-Verbindung liefert nach Wallach beim Erhitzen mit Anilin Dipenten. Dasselbe ist bei der cis-Verbindung der Fall.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 129, 152.

7 g der bei 39—40° schmelzenden Verbindung wurden nach Wallach's<sup>1)</sup> Angaben mit 10 ccm Anilin erhitzt und der gebildete Kohlenwasserstoff isolirt. Derselbe siedete bei 178.5 — 180.5° corr. und lieferte ein bei 124° schmelzendes Tetrabromid, während Wallach den Siedepunkt 181—182° und den Schmelzpunkt 124° angiebt. Der Kohlenwasserstoff ist daher Dipenten.

Die Cistransisomerie hat daher keinen Einfluss auf die Bildung des Dipentens, was übrigens der Theorie durchaus entspricht. Andererseits könnte aber die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der beiden Stoffe den Verdacht erwecken, es lägen hier keine geometrisch isomeren, sondern nur physikalisch verschiedene Substanzen vor. Um dies zu prüfen, wurde versucht, die beiden Dibromide in Terpene zu verwandeln, da zu erwarten stand, dass die resultirenden Terpene im Falle der Cistransisomerie verschieden sein müssten. Das, was über die Umwandlungen der Halogenwasserstoffverbindungen in Terpin bekannt war, versprach nicht viel Erfolg, da Flawitzky<sup>2)</sup> beim Stehenlassen des gewöhnlichen Dihydrochlorids mit wässrigem Alkohol auch nur das gewöhnliche Terpinhydrat erhalten hatte. Indessen übertraf diesmal das Ergebniss des Versuches die Erwartung. Ein jedes Dihydrobromid lieferte ein besonderes, von dem andern gänzlich verschiedenes Terpin, wodurch der Beweis des Vorhandenseins der Cistransisomerie in unwiderleglicher Weise geführt ist.

Das neue cis-Dihydrobromid entspricht dem bekannten  
Terpin.

Das bei 39° schmelzende, aus Cineol dargestellte Dihydrobromid wurde in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit einem Ueberschuss von Silberacetat versetzt. Nach einigem Stehen wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt. Das Extract wurde darauf mit alkoholischem Kali verseift und zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen und Terpeneol mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten schied sich nun aus der Flüssigkeit beinahe reines Terpinhydrat aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 117.5° zeigte.

Das alte trans-Dihydrobromid entspricht einem neuen  
Terpin.

Das bei 64° schmelzende alte Dihydrobromid lieferte bei der eben beschriebenen Behandlung mit essigsaurem Silber ein neues Terpin, das sich von dem bekannten durch den viel höheren Schmelzpunkt und den Mangel an Krystallwasser unterscheidet.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 243.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2358.

Da es aus dem höher schmelzenden trans-Dihydromid entsteht und selbst höher schmilzt, soll es als trans-Terpin bezeichnet werden und das alte bekannte als cis-Terpin.

Das trans-Terpin schmilzt bei 156—158<sup>o</sup> ohne Entwicklung von Wasserdämpfen, während das wasserfreie cis-Terpin bei 102—105<sup>o</sup> und das wasserhaltige bei 117.5<sup>o</sup> unter Entwicklung von Wasserdämpfen schmilzt. Das trans-Terpin besitzt wie die cis-Verbindung ein ausserordentlich grosses Krystallisationsvermögen. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser, Aether und Essigäther schwer löslich. Aus letzterem scheidet es sich am schönsten in kurzen Prismen oder sechseitigen Tafeln von starkem Glasglanz aus. Für das gewöhnliche wasserfreie Terpin giebt Wallach den Siedepunkt 258.5<sup>o</sup> an, der Siedepunkt des trans-Terpins wurde in demselben Gefässe 5<sup>o</sup> höher, also bei 263—265<sup>o</sup>, gefunden. Da ich aber sonst für die cis- und die trans-Verbindungen immer den gleichen Siedepunkt gefunden habe, lasse ich dahingestellt, ob der in diesem Falle beobachtete niedrigere Siedepunkt der cis-Verbindung von einem geringen Wassergehalt des, das Wasser so energisch anziehenden, cis-Terpins herührte. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 69.77, H 11.63.  
 Gef. » » 69.57, » 11.59.

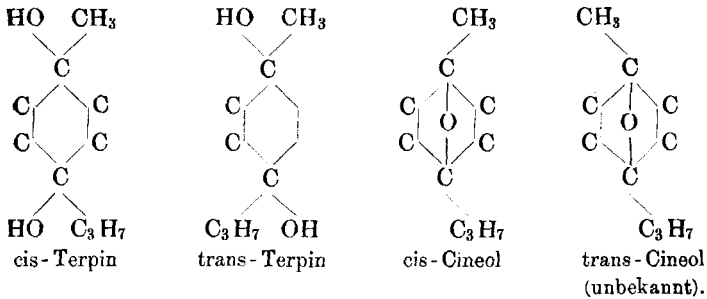
Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich das trans-Terpin genau wie das cis-Terpin, die klare Lösung trübt sich sehr bald unter Abscheidung eines nach Flieder riechenden Oeles, des Terpeneols. Mit Eisessigbromwasserstoff liefert das trans-Terpin ausschliesslich das bei 64<sup>o</sup> schmelzende trans-Dihydrobromid.

Das bekannte Cineol ist eine Verbindung der cis-Reihe.

Da das Cineol (Eukalyptol) in der Kälte fast ausschliesslich das cis-Dihydrobromid liefert, ist anzunehmen, dass das Cineol selbst auch eine cis-Verbindung und daher ein Anhydrid des längst bekannten cis-Terpins ist. Ob ein trans-Cineol existirt, muss dahingestellt bleiben. Es wäre leicht daran zu erkennen, dass es mit Eisessigbromwasserstoff auch in der Kälte das bei 64<sup>o</sup> schmelzende trans-Dihydrobromid geben würde.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Möglichkeit der Existenz für die trans-Verbindung ebenso gross wie für die cis-Verbindung, da in beiden, nach dem Modell zu schliessen, eine gleich grosse Spannung herrscht. Dagegen ist die Möglichkeit der Bildung aus einem Terpin für die cis-Reihe viel wahrscheinlicher als für die trans-Reihe.

Die Formeln dieser Verbindungen sind folgende:



Unter den eben mitgetheilten Thatsachen sind zwei, welche im ersten Augenblick schwer verständlich erscheinen. Erstlich ist es befremdend, dass das Terpin bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure eine geometrische Umwandlung erleidet, während dies bei seinem Anhydrid, dem Cineol, nicht der Fall ist. Zweitens ist es auffallend, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Terpin die geometrische Umlagerung eintritt, während dies bei der umgekehrten Operation, der Rückbildung des Terpins aus dem Dihydrobromid, nicht der Fall ist. Ich möchte diese scheinbaren Anomalien folgendermaassen erklären:

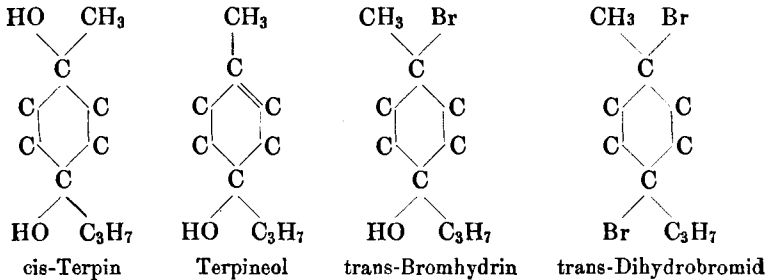
Bei Reactionen, die von gesättigten Substanzen zu gesättigten führen, ist bei niedrigen Temperaturen die Neigung zur geometrischen Umlagerung entweder sehr gering oder gar nicht vorhanden. Deshalb liefert das cis-Dihydrobromid ausschliesslich cis-Terpin und das trans-Bromid ausschliesslich trans-Terpin.

Bei Reactionen, welche dagegen von ungesättigten zu gesättigten Verbindungen führen, ist in dem Falle, wo das die geometrische Isomerie bedingende Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung theilnimmt, die Entstehung einer cis- und einer trans-Verbindung gleich wahrscheinlich. Es wird sich also in diesem Falle hauptsächlich die trans-Verbindung bilden. Wenn daher aus cis-Terpin trans-Dihydrobromid entsteht, so muss angenommen werden, dass als Zwischenproduct eine ungesättigte Verbindung, also Terpeneol oder Dipenten entsteht, welches alsdann erst unter Bromwasserstoffaddition das trans-Dihydrobromid liefert. Wallach<sup>1)</sup> hat bekanntlich das Auftreten von Dipenten bei der Behandlung des Terpins mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 beobachtet und daraus den Schluss gezogen, dass das Dihydrobromid überhaupt nicht direct aus dem Terpin entstände. Bei höheren Temperaturen mag dies auch der Fall sein, bei der Temperatur des schmelzenden Eises und der Anwendung von Eisessigbromwasserstoff findet aber offenbar nur die Abspaltung von einem Molekül Wasser unter Bildung von Terpeneol als Zwischen-

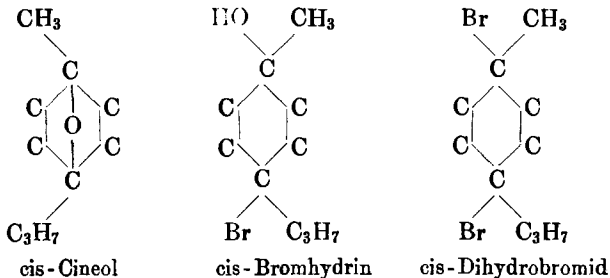
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 18.

vorgang statt. Nimmt man dieses an, so erklären sich alle geschilderten Vorgänge auf das Befriedigendste.

Wenn nämlich *cis*-Terpin in dieser Weise mit Bromwasserstoff behandelt wird, bildet sich Terpeneol, das durch Addition von einem Molekül Bromwasserstoff nach obigen Sätzen fast ausschliesslich das *trans*-Bromhydrin liefern muss, da eine doppelte Bindung aufgelöst wird. Das *trans*-Bromhydrin wird dann durch ein zweites Molekül in das *trans*-Dihydrobromid übergeführt, weil hierbei das Hydroxyl direct ohne Durchgang durch eine doppelte Bindung durch Brom ersetzt wird.



Dass die Wasserabspaltung unter den genannten Umständen nicht bis zur Bildung von Dipenten vorschreiten kann, geht aus dem Verhalten des *cis*-Cineols hervor, welches in diesem Falle ebenso gut *trans*-Dihydrobromid liefern müsste, da bei dem betreffenden Vorgang als Zwischenproduct ein Bromhydrin entsteht. Beim Cineol entsteht kein ungesättigtes Zwischenproduct, es resultirt daher auch bei der Behandlung mit Bromwasserstoff fast ausschliesslich das *cis*-Dihydrobromid, wie folgende Formeln zeigen:



Bei der Einwirkung von Bromphosphor auf *cis*-Terpin wird offenbar weniger Terpeneol gebildet und mehr Hydroxyl direct durch Brom ersetzt, weshalb auch die Ausbeute an *cis*-Dihydrobromid der an *trans*-Dihydrobromid gleich kommt.

Wie man sieht, erklärt diese Theorie das complicirte Verhalten der Terpenderivate bis in die kleinsten Details.



Zum Schlusse stelle ich die gewonnenen Resultate in einer kleinen Tabelle zusammen:

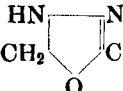
	Cis:	Trans:
Terpin . . . . .	Schmp. 102—105 <sup>o</sup> , alt	Schmp. 156—158 <sup>o</sup> , neu
Cineol . . . . .	Schmp. — 1 <sup>o</sup> , neu	unbekannt
Dihydrochlorid . . .	Schmp. + 25 <sup>o</sup> , neu	Schmp. + 50 <sup>o</sup> , alt
Dihydrobromid . . .	Schmp. + 38—40 <sup>o</sup> , neu	Schmp. + 64 <sup>o</sup> , alt.

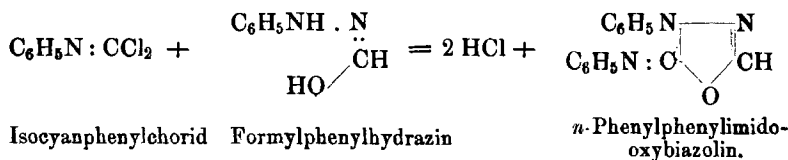
Hrn. Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Wirksamste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

**535. Martin Freund und Eugen König: Ueber die Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins <sup>1)</sup>.**

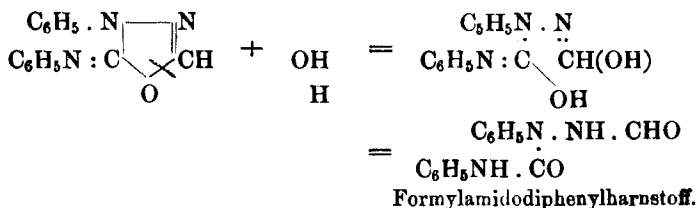
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Wie früher <sup>2)</sup> gezeigt worden ist, treten Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins, wenn man sie mit Phosgen oder Thio-phosgen zusammenbringt, in Form von Hydroxyl- resp. Sulfhydrylverbindungen in Reaction und es entstehen dabei Körper, die sich

vom Oxy- (resp. Thio)biazolin,  herleiten. In ganz derselben Weise wirkt Isocyanphenylchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N : CCl<sub>2</sub> ein, z. B.



Die so entstehenden Verbindungen sind zumeist schwache Basen, welche durch Zuführung der Elemente von einem Molekül Wasser in Körper vom Typus des Harnstoffs verwandelt werden können:



<sup>1)</sup> Vergl. Eug. König, Beiträge zur Kenntniss der Biazolone, Inaug.-Diss. Berlin 1893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2456; 23, 2821; 25, 4178; 26, 2494.