

wird, gelingt es ohne Mühe, das Dihydrür in ein Diazoderivat überzuführen, dessen Lösung die typischen Eigenschaften aromatischer Diazoverbindungen zeigt.

0.5 g Dihydroanthramin wurden mit 10 g Salzsäure und 0.35 g Natriumnitrit diazotirt. Die Lösung, von unverändertem Chlorhydrat durch Filtration und von salpetriger Säure durch einen kräftigen Luftstrom befreit, gab mit den verschiedensten aromatischen Basen und Phenolen intensive Färbungen, entwickelte beim Erwärmen Stickstoff u. s. w. Zur Ueberführung in Dihydroanthrol wurde sie mit Wasserdampf behandelt. Das Dampfdestillat gab an Aether eine alkalilösliche, in weissen Blättchen krystallisirende Substanz ab, welche sich mit dem oben beschriebenen Hydrirungsproduct des Anthrols identisch zeigte.

578. O. Wallach: Ueber Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

(Eingegangen am 22. December.)

In seiner letzterschienenen¹⁾ höchst interessanten Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe spricht Hr. von Baeyer die Ansicht aus, dass eine geometrische Isomerie innerhalb der Terpenreihe noch nie beobachtet worden sei, obgleich sie sich ohne Weiteres nachweisen lasse. Es werden sodann aus dem Terpin ableitbare isomere Dipenten-dihydrochloride und -dihydrobromide besprochen.

Ich möchte mir im Anschluss daran zunächst erlauben, auf einige, seit längerer Zeit bekannte Thatsachen aufmerksam zu machen, die nicht unerwähnt zu lassen, wie mir scheinen will, im Interesse der Sache liegt.

In der elften Abhandlung über Terpene²⁾ habe ich eine sorgfältige Darlegung complicirter Isomerieverhältnisse, die man in der Limonenreihe findet, zu geben versucht und den Beweis »für die Existenz von zwei verschiedenen inactiven Modificationen von Dipenten-Verbindungen« geführt. In dieser Abhandlung heisst es nun³⁾:

»Nachdem die Existenz zweier Arten von Dipenten-Verbindungen bei den Nitrolaminen ausser Zweifel gesetzt ist, kann man die Frage aufwerfen, ob alle Dipenten-Verbindungen in zwei Modificationen existenzfähig sind, also etwa auch die Additionsproducte des Kohlenwasserstoffes zu den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren?

Die Erwägung dieser Frage bringt eine auffallende Beobachtung in die Erinnerung. Als ich die Darstellung von Dipentendi-hydro-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2861.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 106.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 128.

jodid aus Cineol und aus Terpinhydrat, beschrieb, theilte ich nämlich bereits mit, dass jene Verbindung in zwei Formen auftritt. Die eine, welche bei 77° schmilzt, krystallisirt rhombisch, die andere krystallisirt monoklin und zeigt einen Schmelzpunkt von 78—79°¹⁾. Schon damals machte ich darauf aufmerksam, dass diese Thatsache in besonderen Isomerieverhältnissen ihre Ursache haben könnte. Jetzt wird man der Voraussetzung Raum geben dürfen, dass jene beiden Modificationen des Dihydrojodids den erst beschriebenen α - und β -Dipentenverbindungen entsprechen. Gewissheit wird man über diesen Punkt aber erst erhalten, falls es gelingt, jene beiden Formen des Jodids aus Componenten der Limonenreihe synthetisch herzustellen. Bisher ist das nicht möglich gewesen, weil noch keine Methode zur Verfügung steht, active Additionsproducte von Limonen zu 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure zu bereiten. Bekanntlich hat man z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure im Ueberschuss auf Limonen immer gleich das bei 50° schmelzende inactive Dipentendihydrochlorid erhalten. Die jetzt vorliegenden Erfahrungen ermuthigen natürlich zu neuen Experimenten in dieser Richtung, und solche sind auch bereits in Angriff genommen worden u. s. w.«

Selbstverständlich musste ich nach der Entdeckung der Thatsache, dass sich aus Terpin zwei ganz verschiedene, gut charakterisirte Dipentendijodhydrate erhalten lassen, zu der Ueberzeugung gelangen, dass es auch zwei verschiedene Dichlor- und Dibromhydrate geben müsse. Wenn ich über Versuche zu deren Isolirung bisher nichts Eingehendes mitgetheilt habe, so liegt der Grund dafür darin, dass es mir allerdings nicht hat gelingen wollen, Präparate zu erzielen, welche mit derselben Schärfe, wie es bei den Jodiden möglich war, die Isomerien hervortreten liessen, und ich in meinen Abhandlungen über die Terpene principiell nur solche Verbindungen zur Besprechung brachte, für die ich ganz scharfe Merkmale glaubte aufstellen zu dürfen. Das ist mir für niedriger schmelzende Chloride in der That nicht geglückt. Ich habe nie ein niedrig schmelzendes Chlorid von constantem Schmelzpunkt erhalten können. Ich behielt daher den Verdacht, dass die niedrig schmelzenden Producte z. Th. Fremdstoffen ihre Eigenthümlichkeiten verdankten, zumal sich das in einem Falle constatiren liess, in dem ich schon sicher glaubte, ein niedrig schmelzendes Chlorid rein isolirt zu haben. Aus den Laugen eines sylvestrenhaltigen Terpentinöls, aus denen das Sylvestren in Form des Chlorhydrats möglichst entfernt war, wurde nämlich »in sehr bedeutender Quantität eine niedrig (meist zwischen 30—40°) schmelzende Krystallmasse erhalten, die aus Aether häufig in charakteristischen, das Aussehen einer einheitlichen Substanz bietenden, langen, faserigen Nadeln heraus-

¹⁾ Genaue Messungen der beiden Modificationen s. Ann. d. Chem. 239, 13.

kam. Die Untersuchung dieser niedriger schmelzenden Antheile hat aber gezeigt, dass sie aus einem Gemenge von Sylvestren- und Dipentenhydrochlorid bestehen u. s. f. (1).

v. Baeyer hat nun die Schwierigkeiten des Beweises dafür, dass in den niedrig schmelzenden Halogen-Wasserstoffverbindungen des Dipenten wirklich Isomere enthalten sein können, in glücklichster Weise dadurch überwunden, dass es ihm gelungen ist, daraus zwei verschiedene, gut charakterisirte Terpene herzustellen.

Ich meinerseits habe, um jene von mir vorausgesetzten Isomerieverhältnisse weiter zu verfolgen, zunächst einen anderen Weg eingeschlagen, dessen Richtung in der zwanzigsten Abhandlung (2) vorgezeichnet ist. Unter Anderem ist folgendermaassen verfahren worden.

Es wurden die Monochlorhydrate des Limonens und Dipentens, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, hergestellt und genau charakterisirt. Zu diesen Körpern wurden andere Bestandtheile ($NOCl$, $(NO)NHR$, u. s. f.) addirt und auf diese Weise sind physikalisch Isomere gewonnen, welche mit demselben Recht wie das aus Terpin dargestellte Jodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ als gesättigte Derivate eines vollständig hydrirten Kohlenwasserstoffs (Hexahydrocymol) betrachtet werden durften. Es lag weiter in meinem Plan, die Monochlorhydrate mit feuchter Jodwasserstoffsäure in Berührung zu bringen, um zu gemischten Verbindungen $C_{10}H_{16} \cdot HCl \cdot HJ$ zu kommen und auf diesem Wege den beiden inactiven Jodiden $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ ganz analoge und möglicher Weise active Verbindungen darzustellen u. s. w.

Wie in der eben citirten, erst vor anderthalb Jahren erschienenen Arbeit ausdrücklich hervorgehoben ist, haben diese Versuche ihren Abschluss noch nicht erreicht. Es ist eben leider nicht möglich, das so ausserordentlich ausgedehnte Gebiet in allen Theilen gleichmässig zu fördern. Gegen den etwaigen Vorwurf, das thatsächliche Vorhandensein oder gar die Möglichkeit geometrischer Isomerie bei den Hydrocymol-Derivaten der Terpen- und speciell auch derjenigen der Terpin-Reihe übersehen zu haben, glaube ich aber Verwahrung einlegen zu dürfen.

Wenn ein besonderer Hinweis meinerseits darauf, dass diese Isomerien sich theilweise mit der von v. Baeyer bei den hydrirten Bicarbonsäuren des Benzols nachgewiesenen decken müssen, für die Terpinverbindungen nirgends gefunden wird, während ich in anderen Fällen, wie noch jüngst bei Besprechung der isomeren Menthylamine (3) Gelegenheit hatte auf die klassischen Arbeiten von Baeyer hinzuweisen, so liegt das einfach daran, dass ich beabsichtigte, in Kürze auf den Gegenstand zurückzukommen, sobald von einer ganz sicher

1) Ann. d. Chem. 239, 26.

2) Ann. d. Chem. 270, 171.

3) Ann. d. Chem. 276, 299.

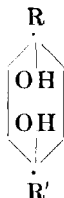
gestellten Formel für das Dipenten und Terpin ausgegangen werden konnte¹⁾. Darauf beziehen sich aber gerade meine in allerletzter Zeit veröffentlichten Versuche.

Auch in diesen letzten Publicationen ist Manches vorläufig nur andeutungsweise berührt worden, was in seiner theoretischen Bedeutung erst später ausführlich dargelegt werden sollte. Ich halte es nun für angezeigt, schon bei dieser Gelegenheit im Anschluss an das l. c. Gesagte auf einen Punkt kurz einzugehen, der die Beziehungen der Dipenten Verbindungen zum Terpin betrifft.

Ich habe jüngst darauf aufmerksam gemacht²⁾, dass die Stellung der Aethylenbindungen $\Delta 1.5$ (oder auch 3.5) im Dipenten anzunehmen ein Bedenken haben könnte, das nämlich, dass die Formel



für Dipenten die Beziehung zum Terpin nicht durchsichtig erscheinen lässt, wenn man diesem die wahrscheinlichste Formel



zuertheilt. Dipentendijodhydrat entsteht nämlich ebenso leicht durch Schütteln des Terpins mit Jodwasserstoff, wie beim Zusammenbringen von Dipenten mit Jodwasserstoff. Nimmt man nun an, dass im Terpin bei dieser Reaction Hydroxyl direct gegen Jod ausgetauscht wird und an Dipenten sich Jodwasserstoff an der Stelle der Doppelbindungen anlagert, so sieht man ein, dass auf diese Weise identische Verbindungen nicht entstehen können.

Es ist in meinen früheren Mittheilungen nun aber schon implicite enthalten — wenn auch absichtlich noch nicht näher erörtert —, dass die Anschauung, Dipenten gehe durch directe Addition von Halogenwasserstoff in Terpin-Derivate über, nicht richtig sein kann. Das ergibt sich aus dem sorgfältig studirten Verhalten des trockenen Limonen- und Dipenten-Monochlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$.

Letztere Verbindung entsteht aus den trockenen Kohlenwasserstoffen ungemein leicht, wenn man sie mit trockener Salzsäure behandelt. Zwei Moleküle Salzsäure werden unter diesen Bedingungen

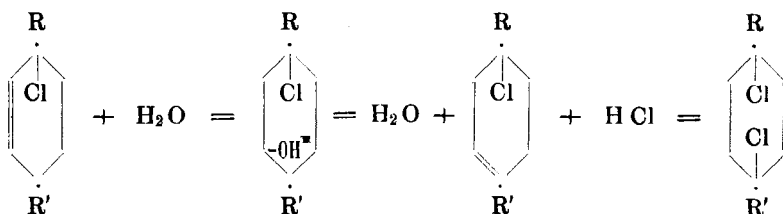
¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 188.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 145.

aber nicht addirt. Dipenten hat also, genau wie Carvon, eine leicht und eine schwer lösliche Doppelbindung¹⁾. Für das Carvon habe ich es nun sehr wahrscheinlich gemacht²⁾, dass die schwer lösliche Bindung die Bindung Δ_5 ist. Die entsprechende Bindung wird man also auch im Dipenten als die schwer lösliche ansehen dürfen. Dann bekommt Dipentenmonochlorhydrat die Formel:



Wird nun Dipentenmonochlorhydrat, das durchaus nicht im Stande ist mit trockener Salzsäure das Dichlorhydrat zu liefern, mit feuchter Salzsäure behandelt, so entsteht sofort das Dichlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$. Offenbar erfolgt hier eine Bindungsverschiebung, wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Allerdings nöthigt diese Auffassung zu der Annahme, dass bei der Salzsäureentziehung aus Dipentenbichlorid unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen auch eine Bindungsverschiebung (vielleicht unter vorübergehender Bildung von Terpinolen) eintritt.

Schliesslich möchte ich noch auf Folgendes hinweisen. Die Stellung (1.4) der Halogenatome in den Bihydrohalogen-Additionsproducten des Dipentens, wie sie eben angenommen ist, lässt für das Bestehen einer Isomerie nicht wohl eine andere Erklärung zu als die der »cis-trans«-Formen im Sinne v. Baeyer's. Solange man aber die Frage offen lässt, ob die Halogene nicht etwa auch in der 2.5- oder 1.3- oder 1.2-Stellung zu einander stehen können, kommen — da dann mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthalten sind — noch ganz andere Fälle in Betracht. Es sind dann nämlich verschiedene inactive racemische Modificationen möglich, entsprechend denen, die ich in der elften Abhandlung für eine Reihe vom Tetra-

¹⁾ Vergl. auch v. Baeyer, diese Berichte 26, 825.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 105; s. auch dort die Bedeutung der gewählten Bezeichnungen.

hydrocymol ableitbarer Dipenten-Derivate nachgewiesen und ausführlich beschrieben habe. Darauf beziehen sich die im obigen Citat gemachten Bemerkungen über die eventuelle Möglichkeit des Aufbaues der isomeren Jodide aus zwei activen Componenten der Limonen-Reihe.

Die eben gegebene Interpretation der Beziehungen zwischen Limonen, beziehungsweise Dipenten-Derivaten und Terpin macht natürlich die Thatsache verständlich, weshalb man die Bildung activer Bihydrohalogen-Additionsproducte des Limonens nie beobachtet hat, während man doch active Limonenhydrochlor-Nitrolamine kennt. In letzteren werden nämlich stets asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen müssen, in ersteren — gemäss obiger Formulirung — nicht. Falls bei der Aufnahme von Halogenwasserstoff durch Limonen nicht beide Halogene an die Kohlenstoffatome treten, welche die Alkylgruppen tragen, ist aber, wie gesagt, die Möglichkeit optisch verschiedener Modificationen auch bei den Bihalogen-Derivaten sofort gegeben. Welche gegenseitige Stellung man den Halogenatomen in jenen Verbindungen zuzusprechen habe, war ja nun erst klarzustellen und deshalb hat mich gerade die Frage der physikalischen Isomerie bei den Bihydrohalogenderivaten der Terpene, wie auch aus den angeführten Citaten hervorgeht, vielfach beschäftigt.

Näher gedenke ich auf diese Dinge, nach wie vor, erst nach Abschluss zusammenhängender Experimentaluntersuchungen in den Annalen einzugehen.

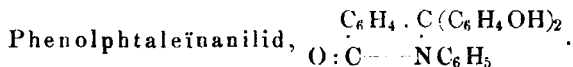
579. R. Albert: Phenolphtaleïnänilid und Orcinphtaleïnänilid.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 28. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 26, 2236) berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp über die Bildung eines farblosen Fluoresceïnänilids, welches sich in Alkalien farblos mit der charakteristischen Fluorescenz des Fluoresceïns löst.

Ich habe nun auf Veranlassung genannter Herren die Einwirkung von Anilin auf andere Phtaleïne studirt und bisher beim Phenolphtaleïn und Orcinphtaleïn farblose Anilide erhalten, welche sich auch farblos in Alkalien lösen und sehr beständige Körper sind.



10 g Phenolphtaleïn wurden mit 40 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin ca. 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Anilin