

leicht an der Wasserstrahl-Pumpe ein Jenaer Glasfiltergerät, Porenweite 3. Stärker verdünnt, 0.2 in 200, ist die Lösung unter Druck (1.5 Atm.) durch ein Jenaer Glasfilter < 7 ohne Rückstand filtrierbar. Diese filtrierte Lösung, von der nach Einengen 6 ccm 0.0441 g Substanz enthalten, dreht im 0.5-dm-Rohr $+0.615^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} +167.3^{\circ}$. Von dem ursprünglichen Acetat drehen 0.2575 g zu 25 ccm im 0.5-dm-Rohr $+0.866^{\circ}$; $[\alpha]_D +168.4^{\circ}$.

Infolge der auch bei filtrierten Präparaten vorhandenen schwachen Trübung der Lösung konnte nur in 0.5-dm-Röhren polarisiert werden. Ablesungsfehler bedingen eine Fehlergrenze bis zu 5 % der spezif. Drehung.

Das Acetat entspricht dem von Friese und Smith beschriebenen Acetat aus der Fraktion I ihrer Stärke nach Löslichkeit und Drehung, dagegen nicht dem Acetat der Gesamtstärke.

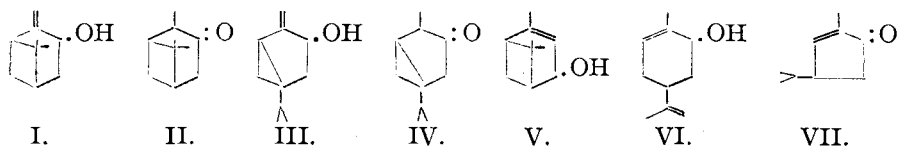
Diese Arbeit wurde wesentlich gefördert durch die dankenswerte Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

11. Harry Schmidt: Umlagerung des Pinocarveols und des Sabinols.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 24. November 1928.)

Erhitzt man die ungesättigten Terpenalkohole Pinocarveol und Sabinol mit geringen Mengen Aluminiumalkoholat auf 150–170°, so tritt plötzlich eine äußerst lebhafte Reaktion ein. Die Masse kommt in heftiges Sieden, und es muß gekühlt werden, damit die Wärme-Entwicklung nicht zu stark wird. Das Ausgangsprodukt ist vollkommen verändert, was sich sofort durch den andersartigen Geruch anzeigt. Aus Pinocarveol (I) entsteht in der Hauptsache Pinocamphon (II) und aus Sabinol (III) Tanacetone (IV). Die beiden ungesättigten Alkohole gehen also überaus leicht in die zugehörigen gesättigten Ketone über. Der Vorgang erinnert an die



Ketisierung der Enole, nur ist hier die Reaktion nicht umkehrbar. Die Umlagerung ist mehr oder weniger vollständig, je nach der Menge des Katalysators und der Zeitdauer des Erhitzens. Immer bilden sich nebenher harzartige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Produkte, und auch eine geringe Wasser-Abspaltung ist nicht zu vermeiden. Das aus dem Sabinol entstehende Tanacetone wird weiterhin teilweise zu ungesättigten Ketonen (Isothujon und wahrscheinlich Carvotanacetone) isomerisiert.

Die ring-ungesättigten Terpenalkohole Verbenol (V) und Carveol (VI), die ebenfalls die Hydroxylgruppe in Nachbarstellung zur Doppelbindung haben, lagern sich unter Einwirkung von Al-Alkoholat nicht in gesättigte Ketone um. Wir haben es demnach bei den semicyclischen ungesättigten Alkoholen Pinocarveol und Sabinol mit besonders instabilen Verbindungen zu tun.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen verwandte, optisch aktive Pinocarveol wurde aus einer Nachlauf-Fraktion von Eucalyptusöl globulus¹⁾ über den schwerflüchtigen Borsäure-ester abgeschieden²⁾: Sdp.₇₅₆ 206–208°, $d^{20} = 0.973$, $\alpha_D - 52^\circ$, Acetyl-Verseif.-Zahl 275; Schmp. des Phenyl-urethan 84–85°, α_D in 10-proz. alkoholischer Lösung -0.20° .

Sabinol wurde ebenfalls über den Borsäure-ester aus Sadebaumöl gewonnen: Sdp.₇₅₅ 207–208°, $d^{20} = 0.946$, $\alpha_D + 7.1^\circ$.

Als Aluminiumalkoholat wurde das leicht darstellbare Al-Isopropylat³⁾ genommen. Dieses Aluminat läßt sich im Vakuum destillieren und erstarrt erst nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse. Man muß das Al-Isopropylat gegen Feuchtigkeit schützen, da es sich sonst zersetzt und schon geringe Mengen Aluminiumhydroxyd wasser-abspaltend auf empfindliche Alkohole wirken.

Umlagerung des Pinocarveols mit Al-Isopropylat.

50 g Pinocarveol wurden mit 2 g kryst. Al-Isopropylat am Rückflußkühler erhitzt. Das Aluminat ging allmählich in Lösung. Als die Temperatur auf ca. 170° gestiegen war, kam die Masse unter Gelbfärbung plötzlich in heftiges Sieden, und der frei werdende Isopropylalkohol verflüchtigte sich aus dem Kühler. Die Reaktion war so heftig, daß nur durch schnelles Kühlen des Kolbens Verluste an Material durch Herausspritzen vermieden werden konnten. Nach beendeter Reaktion wurde noch 3 Stdn. im Sandbade zu schwachem Sieden erhitzt (207°) und nach dem Abkühlen das gesamte Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. 42 g ausgeäthertes Destillat mit folgenden Konstanten: $d^{20} = 0.950$, $\alpha_D + 14.2^\circ$, Acetyl-Verseif.-Zahl 92.3.

Die alkoholischen Anteile wurden über die schwer flüchtigen Borsäure-ester abgeschieden. Das gegen Borsäure indifferente Öl war ein Keton und zeigte nach Destillation im Vakuum und Abtrennen eines geringen Vorlaufes: $d^{20} = 0.955$, $\alpha_D + 16.90^\circ$. Nach weiterer Reinigung über das Semicarbazon und Regenerieren aus dem Semicarbazon durch Kochen mit verd. Schwefelsäure wurden schließlich folgende Konstanten ermittelt: Sdp.₇₅₆ 207°, $d^{20} = 0.9572$, $\alpha_D + 14.20^\circ$.

4.500 mg Stbst.: 13.060 mg CO₂, 4.330 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 79.10, H 10.68.

Semicarbazon: In Methylalkohol schwer löslich. Nadeln vom Schmp. 223°, α_D in 10-proz. alkohol. Lösung $+5.20^\circ$. Der Schmelzpunkt des Pinocamphon-semicarbazons wurde zwischen 215° und 225° gefunden. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch der beiden stereoisomeren Pinocamphone vor.

Oxim: Farbloses, dickflüssiges Öl, das auch nach Destillation im Vakuum nicht erstarren wollte: $\alpha_D + 38^\circ$.

Dibromid: Pinocamphon wurde mit der 10-fachen Menge Chloroform versetzt und ein Überschuß an Brom schnell zugegeben. Aus Alkohol harte Prismen: Schmp. 65–96°.

22.340 mg Stbst.: 28.250 g AgBr. — C₁₀H₁₄OBr₂. Ber. Br 51.88. Gef. Br 52.41.

¹⁾ Der A.-G. Schimmel & Co., insbesondere Hrn. Prof. Dr. Wienhaus, danke ich für Überlassung von Eucalyptus-globulus-Nachläufen.

²⁾ Über die Abtrennung von Alkoholen und Phenolen aus Ölgemischen mittels Borsäure vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 444640 und Zusatzpatent 448419.

³⁾ vergl. W. Ponndorf, Ztschr. angew. Chem. **39**, 138 [1926].

Das Öl, welches zweifellos Pinocamphon ist, hat einen campherartigen Geruch, ist vollkommen farblos und gegen kalte verd. Permanganatlösung längere Zeit beständig⁴⁾.

Umlagerung des Pinocarveols durch Erhitzen mit Natrium.

20 g Pinocarveol wurden mit 0.5 g Natrium erwärmt. Bei ca. 170° trat plötzlich eine heftige Reaktion unter starker Wärme-Entwicklung ein. Die Masse kam ins Sieden, und das Natrium war in kurzer Zeit verbraucht. Es wurde noch 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasserdampf destilliert: 16 g; Sdp.₇₅₆ 207–211°, $d^{20} = 0.955$, $\alpha_D + 3.8^\circ$. Schmp. des Semicarbazons 215°.

Einfluß der Menge des Katalysators und der Zeitdauer des Erhitzens auf die Umlagerungs-Geschwindigkeit des Pinocarveols.

Um zu prüfen, von welchen Faktoren die Umlagerungs-Geschwindigkeit des Pinocarveols in Pinocamphon abhängig ist, wurden je 10 g Pinocarveol mit mehr oder weniger Al-Isopropylat verschieden lange erhitzt. Die Versuchs-Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Al-Iso- propylat (g)	Zeitdauer des Erhitzens	Mit Wasserdampf abgeblasen (g)	d^{20}	α_D	Acetyl- Verseif.- Zahl
1	0.5	1 Min.	9.8	0.959	—14.8°	196
2	0.5	3 „	8.8	0.954	—4°	149
3	0.5	1 Stde.	8.3	0.952	+6°	126
4	0.5	5 „	8.1	0.950	+16°	82
5	0.5	10 Stdn.	8.0	0.950	+14°	80
6	2.0	1 Stde.	8.0	0.951	+16°	90
7	5.0	1 „	7.0	0.935	+15.2°	95

Die Versuche haben ergeben, daß im Reaktionsprodukt um so weniger alkoholische Bestandteile enthalten sind, je länger die Einwirkung des Katalysators dauert, und je längere Zeit erhitzt wird. Es tritt dann aber auch eine größere Verharzung ein.

Umlagerung des Sabinols mit Al-Isopropylat.

30 g Sabinol wurden mit 2 g Al-Isopropylat im Sandbade erhitzt. Als sich das Al-Isopropylat gelöst hatte und die Temperatur auf ca. 160° gestiegen war, setzte, wie bei den früheren Versuchen, eine heftige Reaktion ein. Der Kolben wurde vom Sandbad entfernt und nach 10 Min. das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert: 25 g Destillat; Sdp. 198–228° (Hauptmenge 200–206°), $d^{20} = 0.917$, $\alpha_D + 25^\circ$, Acetyl-Verseif.-Zahl 55. Das Öl wurde über 0.5 g Borsäure destilliert zwecks Entfernung der alkoholischen Bestandteile. Das gegen Borsäure indifferente Öl wurde durch

⁴⁾ Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 244, gibt für inaktives Pinocamphon an: Sdp. 211–213°, $d = 0.959$.

Destillation in zwei Fraktionen zerlegt: 1. Sdp. 198–204⁰, $d^{20} = 0.912$, $\alpha_D + 32.2^0$ (15 g). 2. Sdp. 204–208⁰, $d^{20} = 0.920$, $\alpha_D + 2^0$ (5 g).

Die Öle beider Fraktionen reagierten mit essigsäurem Semicarbazid. Roh-Semicarbazon von Fraktion 1 Schmp. 128–131⁰; Fraktion 2 bildete erst nach längerem Stehen ein festes Semicarbazon, das, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, bei 206⁰ schmolz und in alkoholischer Lösung inaktiv war. Es dürfte das Semicarbazon des Isothujons vorliegen⁵⁾.

Aus dem Roh-Semicarbazon von Fraktion 1 wurde durch Kochen mit verd. Schwefelsäure ein nach Tanacetone riechendes Öl mit folgenden Konstanten gewonnen: Sdp.₇₅₅ 199–202⁰, $d^{20} = 0.914$, $\alpha_D + 36.4^0$.

3.350 mg Sbst.: 9.680 mg CO₂, 3.150 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 78.81, H 10.45.

Der Analyse und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Ketons nach liegt Tanacetone vor.

Semicarbazon: Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schöne Nadeln vom Schmp. 175⁰, α_D in 10-proz. alkohol. Lösung + 17.6⁰. Die aus den Mutterlaugen auskrystallisierenden Semicarbazon-Anteile schmolzen bedeutend niedriger. Da nach Wallach reines Tanacetone ein α_D von + 76⁰ zeigt, liegt in dem aus Sabinol entstandenen Keton wahrscheinlich ein Gemisch von rechtsdrehendem Tanacetone und dem stereoisomeren linksdrehenden Thujon vor, worauf auch das Gemisch der Semicarbazone hindeutet.

Oxim: Farbloses, dickflüssiges Öl, das auch nach Destillation im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb: $\alpha_D + 32^0$.

Tribromid: Aus Alkohol harte Prismen vom Schmp. 121⁰.

Permanganat-Oxydation: 3 g Tanacetone aus Sabinol wurden mit 4-proz. KMnO₄-Lösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Permanganat mehr verbraucht wurde. Das Oxydationsprodukt war α -Thujaketosäure, deren schön krystallisierendes Semicarbazon bei 190⁰ schmolz.

Umlagerung des Sabinols durch Erhitzen mit Natrium.

20 g Sabinol wurden mit 0.2 g Natrium in der üblichen Weise erhitzt; auch hierbei trat bei ca. 160⁰ eine heftige Reaktion ein. Das Produkt wurde nach dem Abkühlen sofort mit Wasserdampf abgeblasen: 12 g Destillat; Sdp. 195–225⁰, $d^{20} = 0.925$, $\alpha_D + 21^0$. Nach Abtrennen der alkoholischen Anteile über die Borsäure-ester und Reinigung des gegen Borsäure indifferenten Öles über das Semicarbazon wurde ein Tanacetone mit folgenden Konstanten gewonnen: Sdp.₇₅₅ 199–202⁰, $d^{20} = 0.913$, $\alpha_D + 24^0$.

In einem weiteren Versuche wurden 20 g Sabinol mit 1 g Natrium nach beendeter Reaktion noch 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt (207⁰). Mit Wasserdampf wurden nur 8.5 g Öl abgeblasen: Sdp. 200–230⁰ (Hauptmenge 215–230⁰), $d^{20} = 0.9204$, $\alpha_D - 3.0^0$. Das Öl zeigte nicht den typischen Tanacetone-Geruch und bildete mit Semicarbazid-Mischung erst nach längerem Stehen ein festes Semicarbazon. Schmp. nach dem Umkrystallisieren 206⁰ (Isothujon-Semicarbazon).

Erhitzen von Tanacetone mit Natrium.

3 g reines Tanacetone der A.-G. Schimmel & Co. (Sdp. 200–202⁰, $d^{20} = 0.913$, $\alpha_D + 66^0$) wurden mit 0.1 g Natrium 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Wasserdampf destillierte Reaktionsprodukt (1.7 g) zeigte:

⁵⁾ vergl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 514.

Sdp. 215–230°, $d^{20}_D = 0.9195$, $\alpha_D = -5.6^\circ$. Das Öl reagierte nur langsam mit Semicarbazid-Mischung. Schmp. des in alkoholischer Lösung inaktiven Semicarbazons 206°. Auch hier dürfte Isothujon-Semicarbazon vorliegen.

Der zuletzt beschriebene Versuch hat gezeigt, daß Tanaceton unter der Einwirkung von Natrium in der Hitze sehr leicht verändert wird. Man muß daher annehmen, daß die aus dem Sabinol unter der Einwirkung von Al-Isopropylat und Natrium entstandenen Ketone sekundär aus dem primären Umlagerungsprodukt Tanaceton gebildet werden.

12. Roland Scholl, Sigfrid Hass und Hans Kurt Meyer: Über Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure und einige einfache und gemischte Anthrachinon-carbonsäure-anhydride.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 23. November 1928.)

Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure ist, obwohl als Ausgangsstoff für mancherlei Synthesen der Beachtung wert, nicht bekannt. Von dem einen von uns war sie mit Christian Seer und Otto Dischendorfer schon vor 15 Jahren aus 1.5-Diamino-anthrachinon dargestellt, aber in so kümmerlicher Ausbeute erhalten worden, daß von einer Beschreibung abgesehen wurde¹⁾. Man kann sie aus 1.5-Diamino-anthrachinon oder aus 5-Nitro-anthrachinon-1-carbonsäure gewinnen. Wir haben neuerdings beide Wege beschritten und den ersten, der früher große Schwierigkeiten bereitete, so geebnet, daß man 1.5-Diamino-anthrachinon jetzt leicht in einer Ausbeute von gegen 60% in reine Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure überführen kann.

Bei Untersuchung dieser Säure haben wir gefunden, daß sie, mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, in ein gemischtes Säure-anhydrid übergeht, das im Gegensatz zu der in organischen Mitteln fast unlöslichen Säure verhältnismäßig leicht löslich ist. Ein gleiches Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid zeigen Anthrachinon-1-carbonsäure und 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure, während Anthrachinon-2-carbonsäure aus siedendem Essigsäure-anhydrid unverändert auskrystallisiert. Beim Erhitzen zerfallen die gemischten Anhydride in Essigsäure-anhydrid und die einfachen Anhydride der entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren, was dem Verhalten des Benzoe-, sowohl als auch des [*o*-Benzoyl-benzoe]-essigsäure-anhydrids u. a. entspricht. Durch Kochen der gemischten Säure-anhydride mit konz. Essigsäure werden die Anthrachinon-carbonsäuren in Freiheit gesetzt.

Es ist die Frage aufzuwerfen, ob diese [Anthrachinon-carbonsäure]-essigsäure-anhydride und die daraus erhältlichen einfachen Anhydride normale Säure-anhydride (I) sind oder einer Oxy-lacton-Form II entsprechen, wie sie für die gemischten Anhydride der Aldehyd- und Keton-säuren (Lävulinsäure, *o*-Benzoyl-benzoesäure u. a.) mit Essigsäure befürwortet wird²⁾

¹⁾ Die damaligen Ergebnisse sind in diese Arbeit übernommen worden.

²⁾ vergl. auch die Anhydrid-Formel von van der Haar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 321 [1928].