

diamin enthaltende Probe zunächst rötlich und ist nach 24-stdg. Stehen intensiv rotviolett geworden. Die das Fluoren-Derivat enthaltende Probe dagegen zeigt nach 10 Min. eine schön blaugrüne Färbung, die über Nacht in gelb umschlägt. Noch mehr zugunsten des Diamino-fluorens fällt die Probe aus, wenn es sich um abgekochte Milch handelt. Diese gibt selbst nach 2-stdg. Stehen mit dem Fluoren-Derivat keine Färbung, und auch nach 24 Stdn. ist nur eine ganz schwache Gelbfärbung sichtbar. Wird dagegen Phenylendiamin angewandt, so ist nach 24 Stdn. das Reaktionsgemisch genau so stark rotviolett gefärbt, wie wenn als Untersuchungs-Objekt ungekochte Milch benutzt worden wäre. Bei beiden Reaktionen wurde beobachtet, daß in stark essigsaurer Lösung die Farbreaktion viel später eintritt und in Gegenwart von Mineralsäuren ganz ausbleibt. Am besten säuert man zur Ausführung dieser Proben die Milch nur schwach mit Essigsäure an. Über die Konzentration der Reagens-Lösung und des angewandten Wasserstoffperoxydes gilt das beim Blut-Nachweis Mitgeteilte.

Stuttgart, im Dezember 1931.

19. A. Blumann und F. Hesse: Über einen neuen Sesquiterpen-alkohol.

[Aus d. Laborat. d. Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg.]

(Eingegangen am 27. November 1931.)

In dem flüchtigen Öl von *Pinus maritima* entdeckte G. Dupont¹⁾ ein Sesquiterpen der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$. Der Forscher machte darauf aufmerksam, daß in dem ätherischen Öl der Aleppo-Föhre wahrscheinlich derselbe Kohlenwasserstoff enthalten ist, nur mit dem Unterschiede, daß der letztere links dreht. Die von Dupont festgestellten Kennzahlen konnten wir bestätigen. Außer einem bei 109–110° schmelzenden Nitrosit wurden keine weiteren Derivate von ihm hergestellt.

Wir fanden nun, daß dieser Kohlenwasserstoff, welcher uns in reichlichen Mengen zur Verfügung steht, recht reaktionsfähig ist. Mit Eisessig-Schwefelsäure wandelt er sich in ein Sesquiterpen von gleicher Zusammensetzung, aber viel höherem spez. Gewicht und starker Linksdrehung um. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure geht er leicht in einen Sesquiterpen-alkohol über, welcher bald erstarrt und sich durch Umkrystallisieren bequem rein erhalten läßt. Wir nahmen zunächst an, daß dieser sekundärer Natur ist, da er sich mit Essigsäure-anhydrid quantitativ verestern läßt und wasser-abspaltenden Mitteln starken Widerstand entgegensetzt. Andererseits aber ist es nicht möglich, ihn mit Phthalsäure-anhydrid in den Phthal-ester überzuführen, und auch die Oxydation mit Chromsäure verläuft ohne Ergebnis. Dagegen gelingt es, nach der ausgezeichneten Vorschrift von H. Wienhaus²⁾ einen schön krystallisierenden Chromsäure-ester zu gewinnen, wodurch einwandfrei festgestellt wurde, daß es sich um einen tertiären Sesquiterpen-alkohol handelt. Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit gegen anorganische Säuren. Selbst bei Behandlung mit konz. Salpetersäure wird der Alkohol nicht verändert, und auch alkohol. Schwefelsäure greift ihn nicht an.

¹⁾ Les essences de Térébenthine, S. 234.

²⁾ B. 47, 322 [1914].

Beschreibung der Versuche.

100 g Sesquiterpen ($d^{15} = 0.918$, $\alpha_D = +9^\circ 50'$) werden mit 200 g 50-proz. Schwefelsäure bei 35° 5 Tage intensiv verrührt. Die Masse wird dabei immer dickflüssiger und scheidet schließlich Krystalle ab, welche abgesaugt werden. Der feste Teil beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge. Er wird aus der gleichen Menge Leichtbenzin mehrfach umkrystallisiert und schmilzt dann bei $95.5-96.4^\circ$.

Sdp.₂₀ $162-165^\circ$, $d_{400}^{180} = 0.936$; α_D in 25-proz. alkohol. Lösung: $-1^\circ 0'$, d^{15} der 25-proz. alkohol. Lösung: 0.849 ; $[\alpha]_D = -4.71^\circ$.

4.205 mg Sbst.: 12.510 mg CO₂, 4.440 mg H₂O.

C₁₆H₂₆O. Ber. C 81.01, H 11.79. Gef. C 81.14, H 11.81.

Aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Einengen weiteren Alkohol, der bei $92-93.5^\circ$ schmilzt.

Der flüssige Anteil wird fraktioniert:

Sdp. ₂₀		Dichte
1.) bis 139°	12 g	0.937 (bei 15°)
2.) $139-144^\circ$	43 g	0.924 (bei 35° , bezog. auf Wasser von 15°)
3.) 144°	26 g	—
4.) $144-165^\circ$	49 g	0.960 (bei 35° , bezog. auf Wasser von 15°)
5.) 165°	16 g	—

Die einzelnen Fraktionen sind dickflüssig. Nach einigen Tagen krystallisiert aus den Fraktionen 4 und 5 ein fester Körper aus, der sich als der gleiche Alkohol erweist, da er nach 1-maligem Umkrystallisieren bei $92-93^\circ$ schmilzt.

Acetylierung: a) 170 g Alkohol, 170 g Essigsäure-anhydrid und 34 g Natriumacetat werden $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rücklauf erhitzt. Nach der Vakuum-Destillation werden erhalten: 2 g Vorlauf, 176 g Acetat, in schönen Nadeln krystallisierend, Sdp.₁₀ $170-172^\circ$, $d^{42} = 0.992$. Aus Lignoïn umkrystallisiert, bildet es lange Nadeln vom Schmp. $43-43.5^\circ$.

Verseif.-Zahl (nach 10-stdg. Verseifung): 209.1 (ber. 212 für C₁₇H₂₆O₂).

α_D in 25-proz. alkohol. Lösung: $+8^\circ 35'$, d^{15} der 25-proz. alkohol. Lösung: 0.8485 ; $[\alpha]_D = +40.46^\circ$.

4.401 mg Sbst.: 12.400 mg CO₂, 4.260 mg H₂O. — 4.298 mg Sbst.: 12.180 mg CO₂, 4.100 mg H₂O.

C₁₇H₂₈O₂. Ber. C 77.21, H 10.68. Gef. C 76.83, 77.27, H 10.83, 10.68.

b) 20 g Alkohol, mit 20 g Eisessig und 5 g Schwefelsäure erhitzt, geben kein Acetat; es verbleibt vielmehr unveränderter Alkohol vom Schmp. $93-94^\circ$ (mit dem ursprünglichen Alkohol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung).

Oxydation mit Chromsäure: Beim Erwärmen mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung auf $50-60^\circ$ erhält man fast allen Alkohol unverändert zurück. Schmp. (ohne Umkrystallisation) $92-93^\circ$, Misch-Schmp. mit reinem Alkohol $92.5-93.5^\circ$.

Verschiedene Prüfungen: Der Alkohol erweist sich als gesättigt. Eine Prüfung auf phenolisches Hydroxyl fällt negativ aus; ebenso die Behandlung mit Ameisen-, Oxal- oder Salpetersäure bei 100° und das Erwärmen mit 25-proz. alkohol. Schwefelsäure.

Erhitzt man 20 g Alkohol mit 10 g wasser-freiem Chlorzink, so tritt bei $100-140^\circ$ Wasser-Abspaltung ein. Das Produkt ist flüssig, Sdp.₁₉ 128 bis 132° , $d^{15} = 0.923$, $n_D^{20} = 1.4986$, $\alpha_D = -5^\circ 40'$; es hat einen nur schwachen Geruch.

2-stdg. Behandlung von 20 g Alkohol mit 7 g Phosphorpentoxyd bei 250° ergibt 14 g eines juchten-artig riechenden, flüssigen Produktes; Sdp.₁₇ 128–130°, $d^{16}_4 = 0.929$, $n^{20}_D = 1.4995$, $\alpha_D = +2^\circ 20'$; Säure-Zahl = 1.9, Ester-Zahl (nach dem Acetylieren) = 7.5.

Chromsäure-ester: 50 g Alkohol werden in 550 g Petroläther mit Chromtrioxyd im Überschuß unter öfterem Umschütteln etwa 8 Stdn. behandelt. Es entsteht sofort eine intensive Gelbfärbung. Nur geringe Mengen eines flockigen Niederschlages werden abgeschieden. Die petrol-ätherische Lösung wird bei Zimmer-Temperatur, zuletzt im Vakuum, eingengt. Der leuchtend orange gefärbte Rückstand bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, schöne, dicke, orangerote Krystalle, welche sich als Chromsäure-ester des Alkohols erweisen. Schmp. 116–116.5°.

0.2063 g Sbst.: 0.0293 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{23})_2\text{CrO}_4$ (526.4). Ber. Cr 9.88. Gef. Cr 9.72.

Die Krystalle verändern sich nach einiger Zeit, indem sie sich olivgrün verfärben (besonders in gepulverter Form). Der Schmelzpunkt sinkt gleichzeitig.

20. F. Arndt: Über *N*- γ '-Pyridyl- γ -pyridon.

(Eingegangen am 5. Dezember 1931.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde ein dimolekulares Anhydrid des γ -Oxy-pyridins beschrieben, das aus dem *O*-Acetyl- und *O*-Toluolsulfonyl-ester des Oxy-pyridins durch Disproportionierung entsteht und daher leicht durch Kochen von Oxy-pyridin mit Essigsäure-anhydrid erhalten wird. Die Verbindung wurde damals als γ , γ '-Pyridyl-oxyd („Pyridyläther“) (I) angesprochen. Inzwischen zeigte E. Koenigs²⁾, daß beim bloßen Stehenlassen von Pyridin mit Thionylchlorid das γ -Kohlenstoff-Atom einer Pyridin-Molekel mit überraschender Leichtigkeit quaternär an den Stickstoff einer zweiten Pyridin-Molekel tritt. Hiernach war damit zu rechnen, daß auch bei den obigen Ester-Disproportionierungen das γ -Pyridyl nicht an den Sauerstoff, sondern an den Stickstoff der zweiten Molekel tritt, daß das Anhydrid also *N*- γ '-Pyridyl- γ -pyridon (II) ist, oder richtiger „Zwischenform“ zwischen II und IIa. Die bisher beschriebenen Eigenschaften sind mit beiden Formeln I und II vereinbar. Eine Entscheidung wurde jetzt erbracht durch Behandlung in Toluol-Lösung mit Phosphorpentasulfid: Hierbei wird das Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, was bei I kaum so leicht eintreten würde; das Schwefel-Isologe ist rötlichgelb und bildet mit 1 Äquiv. Säure farbige, mit 2 Äquiv. Säure farblose Salze. All dies ist charakteristisch für *N*-substituierte γ -Pyridone und stärker basische γ -Pyrone: deren Thio-derivate sind gelb bis orange gefärbt, bilden aber farblose Salze³⁾, indem das Säure-Proton an den Schwefel tritt und dadurch den Rest von thioketon-artiger Bindung in die rein aromatische Mercaptan-Struktur verwandelt. Bei dem Schwefel-Isologen von II tritt das erste Säure-Proton an den (linken) Pyridin-Stickstoff, was die Farbe nicht ändert; erst das zweite Säure-Proton bildet das farblose Salz III.

¹⁾ Arndt u. Kalischek, B. **63**, 589, 592 [1930].

²⁾ E. Koenigs u. H. Greiner, B. **64**, 1049 [1931].

³⁾ siehe z. B. Arndt u. Kalischek, a. a. O., S. 592.