

liches, in Eisessig schwer lösliches Dinitroderivat geben werden. Beim Nitrieren von 2- und 4-Nitro-acridin werden aus jeder Verbindung eine in Eisessig schwerlösliche und eine leichtlösliche Verbindung erhalten. Letztere schmelzen über 200° und sind verschieden voneinander, während die ersteren vielleicht identisch sind. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Das α -, also 2-Amino-acridin, ist von R. Anschütz¹²⁾ hergestellt worden.

4-Amino-acridin: 2.24 g fein zerriebenes 4-Nitro-acridin wurden in 20 ccm 2-mol. Zinnchlorür-Eisessig-Lösung eingetragen. Das gelbe Zinndoppelsalz wurde am folgenden Tage abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem kalten Filtrat wurde die Base mit der eben hinreichenden Menge Ammoniak gefällt und unter möglichstem Luft-Abschluß filtriert und getrocknet. Das feuchte 4-Amino-acridin oxydiert sich an der Luft schnell. Mit Methylalkohol gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 125°.

0.1535 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 17.85 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₃H₁₀N₂. Ber. C 80.37, H 5.20, N 14.44. Gef. C 80.15, H 5.25, N 14.60.

Die Salze mit Mineralsäuren krystallisieren in roten Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das dunkelrote Pikrat (Prismen) ist sehr schwerlöslich in Wasser.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sei für freundliche Überlassung von *o*-Chlor-benzaldehyd bestens gedankt.

Aus dem Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Hannover.

247. Otto Zeitschel und Harry Schmidt: Über die beiden raumisomeren Dihydro- α -terpineole; Vorkommen der *trans*-Form im amerikanischen Pine-Öl.

[Aus d. Laborat. d. Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 13. Mai 1927.)

Seit etwa 20 Jahren gelangt unter der handelsüblichen Bezeichnung „Pine-Öl“ ein amerikanisches Holz-Terpentinöl¹⁾ auf den Markt, das heute fast ausschließlich als Ausgangsmaterial für die Terpeneol-Fabrikation dient. Das Pine-Öl siedet oberhalb 200° und enthält in der Hauptsache die sauerstoff-haltigen Bestandteile des ursprünglichen Holz-Terpentinöls, unter denen das α -Terpineol mit etwa 50–60% die Hauptrolle spielt.

Bei der betriebsmäßigen Verarbeitung dieses amerikanischen Pine-Öls auf Terpeneol über das Terpinhydrat hinweg werden große Mengen von Abfallprodukten erhalten, die durch fraktionierte Destillation in unterhalb 200° siedende und in oberhalb 200° siedende Anteile zerlegt werden können. Während die ersteren in der Hauptsache aus Terpenen bestehen, enthalten die höher siedenden Fraktionen die sauerstoff-haltigen Körper, von denen in Holz-Terpentinöl schon vor längerer Zeit Campher, Fenchylalkohol, Borneol, Methyl-chavicol und Terpeneol nachgewiesen

¹²⁾ B. 17, 437 [1884].

¹⁾ vergl. Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Öle, 2. Aufl., II., S. 102. Ber. von Schimmel & Co., April 1910, S. 102.

worden sind; von letzteren können sich natürlich nur die Anteile hier vorfinden, soweit sie sich der Umwandlung in Terpinhydrat entzogen haben. Wie im Folgenden dargelegt werden soll, ist noch ein anderer tertiärer, aber gesättigter Alkohol zugegen, nämlich das feste, bei 35° schmelzende Dihydro- α -terpineol, das bis heute noch unbekannt geblieben ist.

Zur nachstehenden Untersuchung diente eine Fraktion des erwähnten Abfallproduktes mit den Siedegrenzen von etwa 205–220°, die ungefähr je zur Hälfte aus alkoholischen und nicht-alkoholischen Anteilen bestand. Durch Überführung der Alkohole in die schwerflüchtigen Borsäure-Ester, Abdestillieren der indifferenten Anteile und Rückspaltung der Borate konnten die anwesenden Alkohole isoliert werden. Aus dem so erhaltenen Alkohol-Gemisch wurden durch weitere Behandlung, aber mit entsprechend dosierten Mengen Borsäure, die sekundären Alkohole (Borneol und Fenchylalkohol), als am besten reagierend, abgetrennt, so daß schließlich die tertiären (Terpineol und Dihydro-terpineol) übrig blieben. Die Trennung der beiden letzteren geschah durch Abbau mittels Kaliumpermanganats, wobei das ungesättigte Terpeneol rasch aufgezehrt wurde, während das gesättigte Dihydro- α -terpineol sich als beständig erwies und durch Abblasen mit Dampf aus dem Manganschlamm rein erhalten werden konnte.

Der so gewonnene, schön krystallisierende, im Aussehen und Geruch dem krystallisierten α -Terpineol sehr ähnliche Körper erwies sich auch bei der Brom-Titration als gesättigt.

Bezüglich seiner Konstitution wurde vermutet, daß genetische Beziehungen zum α -Terpineol, das ja sehr reichlich im Pine-Öl vorkommt und dem es geruchlich nahesteht, vorhanden sein dürften, so daß wir den neuen Körper von Anfang an als ein hydriertes α -Terpineol ansprachen. Wir wurden in dieser Annahme weiterhin bestärkt, als wir den Schmelzpunkt des Phenyl-urethans in Übereinstimmung fanden mit dem von O. Wallach²⁾ aus einem hydrierten α -Terpineol erhaltenen (Schmp. 117–118°). Während Wallach seine Hydrierung mit Palladium durchgeführt hatte, hydrierte A. Béhal³⁾ fast gleichzeitig mit Wallach das α -Terpineol mit Nickel. Auffälligerweise zeigte aber sein aus dem Hydrierungsprodukt hergestelltes Phenyl-urethan im Gegensatz zu Wallach nur einen Schmelzpunkt von 94–95°. Diese Unstimmigkeit klärte Wallach⁴⁾ weiterhin dahin auf, daß in Béhals Phenyl-urethan ein Gemisch von einem niedriger schmelzenden (89–91°) mit einem höher schmelzenden (116°) Urethan vorliegt, und nimmt an, daß beide auf zwei stereoisomere Formen des hydrierten α -Terpineols zurückzuführen sein dürften. Die Isolierung dieser beiden möglichen Stereoisomeren (*cis*- und *trans*-Form) gelang jedoch weder dem einen noch dem anderen Forscher.

Nach diesen Vor-Veröffentlichungen durften wir jetzt annehmen, in unserem krystallisierten Naturprodukt aus Pine-Öl die eine der beiden möglichen Modifikationen in reinem Zustande in Händen zu haben. Um dies zu beweisen, hydrierten wir reines α -Terpineol und unterzogen das flüssige Hydrierungsprodukt einer sorgfältigen fraktionierten Destillation. Die ersten Fraktionen erstarrten beim Abkühlen nach dem

²⁾ A. 381, 55 [1911].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1762; C. 1910, II 645.

⁴⁾ A. 381, 93 [1911].

Impfen mit unserem festen Produkt aus Pine-Öl teilweise. Durch Absaugen konnten wir so schöne Krystalle abscheiden, die sich als vollkommen identisch mit unserem Naturprodukt erwiesen.

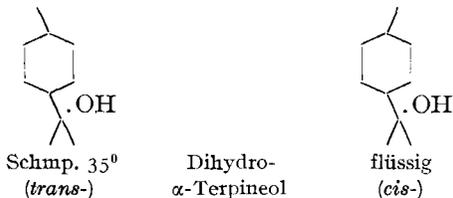
Zur weiteren Trennung des flüssigen Hydrierungsproduktes in die beiden *cis-trans*-Isomeren stellten wir das Phenyl-urethan-Gemisch dar und schied es durch fraktionierte Krystallisation in bei 115–118° einerseits und in bei 90–91° andererseits schmelzende Anteile. Durch Verseifen der so erhaltenen beiden Phenyl-urethane konnten nun auch die zugehörigen reinen Alkohol-Formen erhalten werden, und zwar entstand aus dem höher schmelzenden Urethan die feste, aus dem niedriger schmelzenden eine flüssige Modifikation. Die beiden so erhaltenen stereoisomeren Alkohole ergaben rückwärts wieder in ganz glatter Weise die entsprechenden, verschieden schmelzenden Phenyl-urethane und erwiesen damit ihre Reinheit.

Inwieweit die physikalischen Konstanten der beiden Isomeren voneinander abweichen, mag durch folgende kleine Tabelle veranschaulicht werden:

	Schmp.	Sdp. ₇₅₀	d_{20}^{20}	α_D	n_D^{20}	M _D	EM _D	Phenyl-urethan Schmp.
Dihydro- α -terpineol fest	+ 35°	209°	0.9010	± 0	1.46300	47.74	+ 0.04	117–118°
Dihydro- α -terpineol fl.	fl.	210°	0.9124	± 0	1.46550	47.40	- 0.30	90–92°

Auch geruchlich unterscheiden sich die beiden Dihydro-terpineole. Die *trans*-Verbindung hat einen blumigen, sehr kräftigen Terpeneol-Geruch, während die *cis*-Verbindung stechend und unangenehm muffig riecht.

Auf Grund der physikalischen Konstanten⁵⁾ kommen den beiden isomeren Dihydro- α -terpineolen gemäß der v. Auwers-Skitaschen Regel⁶⁾, nach der in Vergleichs-Paaren derartiger Moleküle die entsprechende *cis*-Form ausnahmslos einen höheren Brechungsindex und eine höhere Dichte zeigt als die zugehörige *trans*-Modifikation, folgende Raumformeln zu:



Ein hydriertes Terpeneol ist bisher in ätherischen Ölen nicht aufgefunden worden. Daß in der Pflanze neben Oxydations-⁷⁾ und Hydrations-Produkten

⁵⁾ Etwa gleich große Unterschiede in den Dichten fanden wir, B. 59, 2298 [1926], beim Menthol und Iso-menthol.

⁶⁾ A. 410, 287 [1915], 420, 91 [1920].

⁷⁾ Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, daß in amerikanischem Pine-Öl auch geringe Mengen Verbenon vorkommen und durch Abschütteln mit neutraler Sulfid-Lösung aus den Fraktionen mit entsprechendem Siedepunkt isoliert werden konnten: $d_{15} = 0.980$, $\alpha_{100} = +128^\circ$ (vergl. Blumann und Zeitzschel, B. 46, 1188 [1913]); wir zweifeln daher nicht, daß auch der zugehörige Alkohol, das Verbenol, zugegen ist und gelegentlich nachgewiesen werden wird.

aus Pinen auch Reduktionsprodukte entstehen können, bietet vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus ein nicht unerhebliches Interesse.

Beschreibung der Versuche.

Abscheidung von festem Dihydro- α -terpineol aus Pine-Öl.

Das Abfallöl von der Terpeneol-Fabrikation (siehe oben) wurde zur Entfernung der unterhalb 200° siedenden Anteile im Vakuum fraktioniert. Die höher siedenden Anteile wurden zur Abtrennung der vorhandenen Alkohole (50–60%) erschöpfend mit Borsäure behandelt⁸⁾, die nichtalkoholischen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und die schwerflüchtigen Borate durch Kochen mit Soda-Lösung zerlegt. Das so erhaltene Alkohol-Gemisch wurde rektifiziert, wobei sich schon ein Teil des anwesenden Borneols krystallinisch abschied und abgesogen wurde.

Im Ablauf (1.055 kg) mit $d_{15} = 0.955$, $\alpha_{100} = +1.00^{\circ}$, Sdp. 205–220° dürfte nach den erwähnten Veröffentlichungen außer in Lösung befindlichem Borneol noch Fenchylalkohol und als einziger tertiärer Alkohol das Terpeneol vermutet werden. Dieses Alkohol-Gemisch wurde nun schrittweise mit entsprechend gewählten Mengen Borsäure behandelt, um nur die leichter reagierenden, sekundären Alkohole in die schwerflüchtigen Borate überzuführen und dadurch eine Isolierung des schwerer reagierenden, tertiären Terpeneols zu bewirken. Durch 3-maliges „Borieren“ wurden so mit insgesamt 90 g Borsäure 663 g sekundäre Alkohole in Form einer halb-festen Masse isoliert, die durch Absaugen in:

$$\begin{array}{r} 367 \text{ g festes Borneol und} \\ 296 \text{ g flüssigen Ablauf} \\ \hline 663 \text{ g} \end{array}$$

zerfielen.

Der Ablauf bestand in der Hauptsache aus Fenchylalkohol, neben wenig Borneol und Terpeneol.

Das von den Boraten abdestillierte indifferente Öl sollte nun im wesentlichen aus Terpeneol bestehen. Es war durch schrittweise Entfernung der schwereren sekundären Alkohole immer leichter geworden und zeigte im 5-mm-Vakuum folgendes Destillationsbild:

1.	82–85° = 30 g,	$d_{15} = 0.9210$,	$\alpha_{100} = +0.20^{\circ}$.
2.	85–91° = 90 g,	„ = 0.9285,	„ = +0.30°.
3.	91–93° = 131 g,	„ = 0.931,	„ = +0.35°.
4.	93–95° = 83 g,	„ = 0.935,	„ = +0.45°.
		334 g	

Die Fraktionen wollten auch bei Winterkälte nicht erstarren, was doch bei Anwesenheit von viel α -Terpineol der Fall sein sollte. Auffallend war ferner das für Terpeneol zu leichte spez. Gewicht.

Zur Prüfung auf vielleicht noch anwesende sekundäre Alkohole wurden 12 g der Fraktion 3 mit kalter Kaliumpermanganat-Lösung abgebaut. Es zeigten sich dabei ca. 3 g beständig ($d_{15} = 0.914$), die aber nicht nach Borneol oder Fenchylalkohol, sondern durchaus terpeneol-artig rochen. Jetzt wurden weitere 200 g der 2. und 3. Fraktion in gleicher Weise ab-

⁸⁾ A. Deppe Söhne und O. Zeitschel, Französ. Pat. 601935; engl. Pat. 252570 [1926].

gebaut, wobei 119 g mit $d_{15} = 0.9165$, $\alpha_{100} = \pm 0^{\circ}$ erhalten wurden. Falls noch etwas Borneol oder Fenchylalkohol zugegen sein sollte, wurde zur Sicherheit nochmals mit 3 g Borsäure behandelt, wobei sich noch 22 g reagierende Anteile mit $d_{15} = 0.931$ entfernen ließen. Es restierten 73 g beständige Alkohole, die bei 4–5 mm im Vakuum destilliert wurden:

1. 77–79 $^{\circ}$ = 19 g, $d_{15} = 0.906$, $\alpha_{100} = \pm 0$.
 2. 79–80 $^{\circ}$ = 28 g, „ = 0.907, „ = ± 0 .
 3. 80–82 $^{\circ}$ = 22 g, „ = 0.9075, „ = ± 0 .
- 69 g

Jetzt krystallisierten die Fraktionen beim Abkühlen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus leichtsiedendem Petroläther wurden mentholartige, harte Nadeln erhalten mit folgenden Eigenschaften:

Sdp.₇₆₀ = 209.3–209.5 $^{\circ}$, $\alpha_{100} = \pm 0^{\circ}$, $d_{20}^{20} = 0.901$ (unterkühlt). — Schmp. = +34.6 $^{\circ}$ bis 35.2 $^{\circ}$, Erstarr.-Pkt. = +34.8 $^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1.46300$, ber. $M_D = 47.70$, gef. $M_D = 47.74$.

Beim Zusammenschmelzen mit α -Terpineol trat eine Depression des Schmp. auf 28–30 $^{\circ}$ ein.

Als tertiärer Alkohol läßt sich das Dihydro- α -terpineol in normaler Weise nicht quantitativ acetylieren; man erhält um 220 herum schwankende A.-V.-Z., etwa 78% Ester entsprechend. — Brom wird nicht addiert.

Phenyl-urethan: Die Reaktion geht nur langsam vor sich, und das Urethan wird erst nach ca. 2 Tagen fest. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bildet es lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 117–118 $^{\circ}$.

Wir schätzen die Menge des in Pine-Öl vorkommenden Dihydro- α -terpineols auf 3–5%.

Hydrierung von α -Terpineol.

500 g α -Terpineol aus Pine-Öl (Schmp. = +35 $^{\circ}$, $d_{15} = 0.939$, $\alpha_{100} = +8.90^{\circ}$) wurden mit einem Nickel-Katalysator bei gewöhnlichem Druck hydriert. Nach dem Abbau von ungesättigten Anteilen mittels Permanganatlösung und Entfernung nicht unerheblicher Mengen Kohlenwasserstoff (Menthan?) durch Destillation zeigte das Hydrierungsprodukt:

$$d_{15} = 0.9125, \alpha_{100} = \pm 0^{\circ}.$$

Nach 3-maligem Fraktionieren im Vakuum wurden 8 dem Gewicht nach gleiche Fraktionen aufgefangen, die in ihren Dichten von 0.909–0.915 (bei 15 $^{\circ}$) gleichmäßig anstiegen. Aus den ersten 4 Fraktionen ließen sich durch Abkühlen und Impfen mit dem festen Dihydro- α -terpineol aus Pine-Öl 20 g festes Dihydro- α -terpineol abscheiden, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther folgende Konstanten aufwies:

Sdp.₇₆₀ = 209–209.5 $^{\circ}$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$, $d_{20}^{20} = 0.901$ (unterkühlt), $n_D^{20} = 1.46310$; Schmp. = +35 $^{\circ}$, Erstarr.-Pkt. = +34.7 $^{\circ}$.

Das Phenyl-urethan hatte den Schmp. 117–118 $^{\circ}$. Das Aussehen der langen, glänzenden Krystallnadeln glich vollkommen denen des Phenyl-urethans aus dem Dihydro-terpineol des Pine-Öls. Beide Urethane vermischt, ergaben keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Phenyl-urethan des rohen, flüssigen Hydrierungsproduktes und Spaltung in die beiden Isomeren.

10 g flüssiges Dihydro- α -terpineol gaben, mit der gleichen Menge Phenylisocyanat versetzt, ein zum größten Teil festes Phenyl-urethan. Beim Krystallisieren aus Petroläther schieden sich zunächst lange Nadeln ab,

deren Schmelzpunkt bei etwa 115° lag. Die Mutterlaugen des Phenyl-urethans enthielten noch niedriger schmelzende Anteile, aus denen nach 5-maligem fraktioniertem Krystallisieren ein Phenyl-urethan isoliert wurde, das aus Petroläther in warzenförmig gruppierten, kleinen, harten Nadeln krystallisierte und bei $90-92^{\circ}$ schmolz. Ausbeute je 4 g der beiden Phenyl-urethane.

Zerlegung der Phenyl-urethane: 15 g Phenyl-urethan vom Schmp. $90-92^{\circ}$ wurden mit starker alkohol. Kalilauge (10 g KOH in 30 g Alkohol) 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Dampf destillierte Verseifungsprodukt wurde mit konz. Citronensäure-Lösung so lange geschüttelt, bis alles Anilin entfernt war. Zur weiteren Reinigung wurde der Alkohol mit 1-proz., eiskalter Permanganat-Lösung mehrere Stunden behandelt und nochmals mit Dampf destilliert. Ausbeute 6 g Alkohol.

Sdp.₇₅₀ = $210-210.5^{\circ}$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$, $d_{15}^{15} = 0.9164$, $d_{20}^{20} = 0.9124$, $n_D^{20} = 1.46550$, ber. $M_D = 47.70$, gef. $M_D = 47.40$.

Erstarrte nicht beim Abkühlen auf -15° .

Mit Phenylisocyanat reagierte das flüssige Dihydro-terpineol wieder unter Bildung des bei $90-92^{\circ}$ schmelzenden Phenyl-urethans; bei der Zerlegung des bei 115° schmelzenden Phenyl-urethans wurde das feste Dihydro- α -terpineol zurückgewonnen. Die alkohol. Verseifung hat also keinerlei Veränderungen der beiden raumisomeren Dihydro- α -terpineole hervorgerufen.

248. R. Wizinger: Über Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe. (Über Auxochrome und Anti-auxochrome, I.; unter experimenteller Mitarbeit von J. Fontaine.)

(Eingegangen am 14. Mai 1927.)

Seit über einem halben Jahrhundert bildet die Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen den Gegenstand zahlreicher Erörterungen. Durch die vor kurzem veröffentlichte Diltheysche Chromophor-Theorie¹⁾ sind nun endlich die Chromophore klar und scharf erkannt: Farbige organische Verbindungen enthalten ein oder mehrere koordinativ ungesättigte Atome; der Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms in den ionoiden Zustand ist von sprunghafter Farbvertiefung begleitet.

So sind z. B. $(C_6H_5)_3CH$ und $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3CH$ beide für das Auge farblos, während $(C_6H_5)_3C$ und $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C$, bei denen das zentrale C-Atom koordinativ ungesättigt ist, orangegelb sind.

Triphenyl-chlor-methan und zahlreiche seiner Homologen sind farblos. Das zentrale C-Atom ist koordinativ gesättigt. Wird auf geeignete Weise Ionisation hervorgerufen, d. h. wandert das Cl-Atom aus der Bindungssphäre des Zentralatoms als Chlor-Ion fort, so tritt sprunghaft Farbe auf, denn es ist ein positiv geladenes Triphenyl-methyl-Ion mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom³⁾ entstanden, z. B.:

¹⁾ W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 273 [1925]; C. **1925**, I 2687.

²⁾ H. Wieland, B. **55**, 1821 [1922].

³⁾ Hierbei werden als „koordinativ gesättigt“ bezeichnet die Atome, welche eine ihrer maximalen Koordinationszahl entsprechende Zahl von Liganden in erster Sphäre gebunden enthalten (bei C also 4). Nach dieser Bezeichnungsweise ist im Triphenyl-methyl-Ion u. a. das Zentralatom „koordinativ einfach ungesättigt“, nicht aber wird von der „Koordinationszahl 3“ gesprochen.