

Beschreibung der Versuche.

1.6 g 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-amino-benzol und 1.9 g *n*-Amyljodid wurden 5 Stdn. im Rohr auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt reduzierten wir mit Zinnchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig. Nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge nahmen wir das gebildete 1.2-Dimethyl-4-amino-5-[*n*-amyl-amino]-benzol in Äther auf, trockneten mit Natriumsulfat und verdampften zur Trockne. Das zurückbleibende Diamin wurde in Eisessig gelöst, mit überschüssigem Alloxan versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das reichlich entstandene Flavin wurde nach Verdünnen mit Wasser durch Chloroform vollkommen ausgeschüttelt, das Chloroform getrocknet und verdampft. Zur Reinigung wurde der rohe Farbstoff mit Aluminiumoxyd verrieben und das Gemisch in den oberen Teil eines mit Aluminiumoxyd beschickten Chromatogramm-Rohres gestampft. Zur Entwicklung des „Chromatogramms“ diente ein Gemisch von Xylol und Methanol. Nebenprodukte der Synthese ließen sich so schnell auswaschen, während das Flavin aus der oberen Zone des Rohres nur langsam abwärts wanderte.

Zur Analyse wurde aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, wobei orange-farbige, schmale Stäbchen erhalten wurden, die sich bei 295–300° (korr.) unter Dunkelfärbung zersetzen.

4.068 mg Sbst. (4 Stdn. bei 100° unter 0.5 mm über P₂O₅ getrocknet): 9.735 mg CO₂, 2.36 mg H₂O. — 2.27 mg Sbst.: 0.350 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₂ (312.2). Ber. C 65.35, H 6.45, N 17.95.
Gef. „ 65.27, „ 6.49, „ 18.02.

Im Gegensatz zum Lumi-lactoflavin geht die Substanz auch aus verd. Natronlauge teilweise in Chloroform; sie besitzt ferner kaum bitteren Geschmack, was mit der geringeren Löslichkeit zusammenhängen dürfte. Das licht-elektrisch gemessene Absorptionsspektrum stimmt nach Lage und Höhe der Banden mit demjenigen des Lacto-flavins überein.

383. B. A. Arbusow und W. S. Abramow: Über die Dehydratation des Linalools und die Struktur des dabei erhaltenen Terpens.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Butlerow-Instituts in Kasan.]
(Eingegangen am 22. September 1934.)

Die Dehydratation von Linalool durch Einwirkung von wasser-entziehenden Reagenzien ist bereits von verschiedenen Autoren erforscht worden: Barbier¹⁾ (Kaliumbisulfat), Barbier²⁾-Morin³⁾ (unter Benutzung der entsprechenden Dichloride), Enklaar⁴⁾ (Leiten des Linalools über aktiviertes Kupfer und durch Einwirkung von Phenylisocyanat), Forster und Cardwell⁵⁾ (Einwirkung von Thionylchlorid auf Geraniol oder Linalool), Brooks und Humphrey⁶⁾ (Destillation des Linalools mit Spuren von Jod). In allen

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 691 [1901].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **7**, 396 [1892], **9**, 805 [1893].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **94**, 733 [1882].

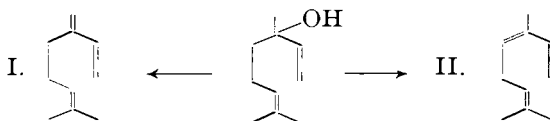
⁴⁾ Chem. Weekblad **9**, 68 [1912] (C. **1912**, I 726).

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1342 [1913].

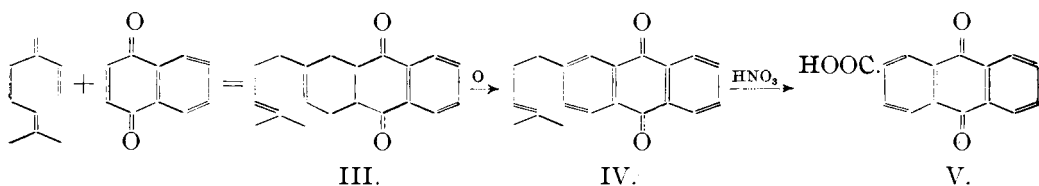
⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 845 [1918].

Fällen soll das erhaltene Terpen mit dem Myrcen identisch gewesen sein, jedoch gibt keiner der Autoren, abgesehen von den physikalischen Konstanten, irgend einen Beweis für die Identität seines Terpens mit dem Myrcen an.

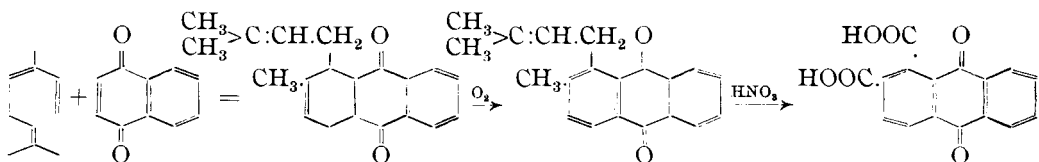
Die Abspaltung des Wassers aus dem Linalool kann, abgesehen von einer Isomerisations-Möglichkeit, in zwei Richtungen verlaufen, wobei Myrcen (I) und 2.6-Dimethyl-oktatrien-(2.5.7) (II) entstehen:



Zur Entscheidung der Frage nach der Struktur des Kohlenwasserstoffs benutzen wir die Dien-Synthese mit α -Naphthochinon von Diels und Alder⁷⁾:



Die Identität des Kohlenwasserstoffs mit dem Myrcen würde bei der Einwirkung von α -Naphthochinon die Bildung des Produkts III ([4'-Methyl-penten-3'-yl]-7-tetrahydro-5,8,9,10-anthracinon) und bei dessen Dehydrierung die Entstehung von IV ([4'-Methyl-penten-3'-yl]-7-anthracinon) bedingen. Die Oxydation des so erhaltenen Anthracinon-Derivats müßte zur Bildung von Anthracinon-2-carbonsäure führen. Falls aber dem Kohlenwasserstoff aus Linalool die Struktur II zukommt, so hätten dieselben Reaktionen zur Bildung von Anthracinon-dicarbon-säure-(1.2) als Endprodukt führen müssen:



Die Dehydratation des Linalools wurde nach Brooks und Humphrey mit einem Jod-Krystall im Vakuum (150—160 mm) durchgeführt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff hatte die folgenden Konstanten: Sdp. 51—51.5° bei 8.5 mm, $d_0^{15} = 0.8047$, $n_D^{20} = 1.4722$. Die Konstanten des Terpens stehen denen des Kohlenwasserstoffs nahe, welchen Kafuka, Oumada und Nischi⁸⁾ vor kurzem auf demselben Wege gewannen: Sdp. 55° bei 12 mm, $d_4^{14} = 0.8030$, $n_D^{20} = 1.4680$.

⁷⁾ B. 62, 2337 [1929].

⁸⁾ Bull. chem. Soc. Japan 8, 144 [1933].

Bei der Einwirkung von α -Naphthochinon auf den gewonnenen Kohlenwasserstoff in alkohol. Lösung bildete sich ein Additionsprodukt vom Schmp. $58.5-59.5^{\circ}$. Die Dehydrierung des letzteren mittels des Sauerstoffs der Luft führte zur Bildung eines Produkts $C_{20}H_{18}O_2$ in Form von gelben Krystallen mit dem Schmp. $80-81.5^{\circ}$. Bei der Oxydation des dehydrierten Produktes mittels Salpetersäure nach Elbs⁹⁾ entstand die Anthrachinon-2-carbonsäure vom Schmp. $285-286^{\circ}$. Die Identität der so erhaltenen Säure wurde durch eine Mischprobe mit synthetischer Anthrachinon-2-carbonsäure und auch durch Mischproben der Äthylester (Schmp. 144°) nachgewiesen.

Daraus wäre zu schließen, daß das Dehydrierungsprodukt des Linalools nach Brooks und Humphrey die Struktur des Myrcens (I), das Additionsprodukt von α -Naphthochinon die Formel III und sein Dehydrierungsprodukt die Struktur IV besitzt.

Um nachzuweisen, daß bei der Dehydratation des Linalools keine Verschiebung der doppelten Bindung im Isopropenylradikal stattfindet, wurde das Terpen aus Linalool mit Maleinsäure-anhydrid kondensiert. Nach Diels und Alder¹⁰⁾ addiert sich das Maleinsäure-anhydrid an Myrcen und bildet das Isohexenyl-4-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid vom Schmp. $122-123^{\circ}$. Auch das Terpen aus Linalool reagiert energisch mit dem Maleinsäure-anhydrid. Die entsprechende Säure $C_{14}H_{20}O_4$ besaß aber, trotz einer ganzen Reihe von Umkrystallisierungen, einen niedrigeren Schmp. als die von Diels erhaltene, nämlich $111-113.5^{\circ}$.

Beim Ozonisieren der Säure wurden, den Angaben von Diels und Alder entsprechend, Aceton und eine Säure, die der Tetrahydro-benzol-1,2-dipropionsäure nahe steht, erhalten.

Der Versuch, die Säure vom Schmp. $111-113.5^{\circ}$ nach den Abgaben von Diels und Alder mittels Bromwasserstoffsäure zu isomerisieren, ergab ein nicht-krystallisierendes Öl und nicht die 1,1-Dimethyl-oktahydro-naphthalin-6,7-dicarbonensäure. Es ist mithin möglich, daß das Myrcen aus Linalool geringe Mengen eines isomeren Terpens von der Limonen-Formel enthält, was die Reinigung der Isohexenyl-4-tetrahydro-phthalsäure und des Produktes ihrer Isomerisation erschwert.

Beschreibung der Versuche.

Dehydratation des Linalools nach Brooks und Humphrey.

Das verwendete Linalool wurde im Vakuum umdestilliert und besaß dann folgende Konstanten: Sdp. $91-92^{\circ}/16$ mm, $n_D^{20} = 1.4618$, $d^{15} = 0.87$, $\alpha_D = -16.5^{\circ}$. Es wurden 45 g dieses Linalools und einige Jod-Krystalle angewendet. Die Abspaltung des Wassers wurde im Vakuum bei $150-160$ mm durchgeführt, Temperatur des Bades $150-160^{\circ}$, der entweichenden Dämpfe $120-130^{\circ}$. Das sich bildende Terpen wurde im Vakuum umdestilliert und das unveränderte Linalool von neuem dehydratisiert. Nach 3-maligem Umdestillieren und einer vierten Destillation über Natrium, besaß das Terpen folgende Konstanten: Sdp. $51-51.5^{\circ}/8.5$ mm, $d_0^{15} = 0.8047$, $n_D^{20} = 1.4722$.

0.1005 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.1069 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.2, H 11.8.
Gef. „ 88.07, „ 11.82.

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **41**, 8 [1890].

¹⁰⁾ A. **470**, 65 [1929].

Die Ausbeute an reinem Terpen betrug 15.2 g = 33.7%.

Addition von α -Naphthochinon: Zu 5 g des Terpens, in 15 ccm Alkohol gelöst, wurden 6 g α -Naphthochinon unter Erwärmen auf dem Wasserbade im Laufe von 3 Stunden hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm eine weinrote Färbung an, die allmählich in braun überging. Nach Verdunsten des Alkohols begann die Krystallisation. Das Additionsprodukt war in Alkohol sehr leicht löslich. Zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, besaßen die farblosen, kleinen Krystalle den Schmp. 58.5–59.5°.

0.1400 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0958 g H₂O.
C₂₀H₂₂O₂. Ber. C 81.63, H 7.48.
Gef. „ 81.64, „ 7.6.

Dehydrierung des Additionsproduktes: Die Reinigung des Anlagerungsproduktes von α -Naphthochinon an das Terpen ist infolge seiner leichten Löslichkeit mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Daher wurde die Gesamtmenge des Produktes der Dehydrierung unterworfen, zumal vorher angestellte Versuche bewiesen hatten, daß das reine Produkt vom Schmp. 58.5–59.5° und das nicht umkrystallisierte zu ein und demselben Ergebnis führen.

1 g Terpen, 5 ccm Alkohol und 1.2 g Naphthochinon wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; zur erkalteten Lösung wurden dann 15 ccm Alkohol, die 0.1 g Ätzkali enthielten, hinzugefügt und 1/2 Stde. Luft durch die Flüssigkeit geblasen (unter gelindem Erwärmen). Nach kurzer Zeit beginnt hierbei die Abscheidung von gelben Krystallen. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit und mehrmaligem Umlösen aus Alkohol zeigten die hellgelben Krystalle den Schmp. 80–81.5°.

0.1389 g Sbst.: 0.4198 g CO₂, 0.0744 g H₂O.
C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.7, H 6.2.
Gef. „ 82.3, „ 5.96.

Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Salpetersäure: 1 g Produkt vom Schmp. 80–81.5° und 15 ccm Salpetersäure ($d = 1.1$) wurden im Rohr zunächst 2 Stdn. auf 170° und dann (nach Ablassen der Gase) noch 3 Stdn. auf 200–220° erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich hellgelbe, nadelförmige Krystalle aus; nach dem Umlösen aus Eisessig schmolzen sie bei 285–286°. Die Mischprobe mit synthetischer Anthrachinon-2-carbonsäure¹¹⁾ hatte den Schmp. 284–285°.

0.0668 g Sbst.: 0.1369 g CO₂, 0.0212 g H₂O.
C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 71.4, H 3.2.
Gef. „ 70.87, „ 3.5.

0.5 g der Säure wurden mit 0.6 g PCl₅ bis zum Schmelzen erwärmt. Beim Erkalten krystallisierte die ganze Masse. Zur Entfernung der Phosphorverbindungen wurde sie mit Wasser behandelt und das erhaltene Chlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade mit Alkohol gekocht. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle des Esters aus. Sie wurden 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert und hatten dann den Schmp. 144°. Eine Mischprobe mit dem Äthylester der Anthrachinon-2-carbonsäure zeigte den Schmp. 143–144°.

¹¹⁾ Organic Syntheses 4, 43. — Oxydation des β -Methyl-anthrachinons nach Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 8 [1890].

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf das Terpen nach Diels und Alder.

Beim Verschmelzen von 2 g Maleinsäure-anhydrid mit 2.7 g des Terpens setzte eine stürmische Reaktion ein, und die Temperatur der Flüssigkeit stieg bis auf 155°. Das Additionsprodukt krystallisierte nicht. Beim Umdestillieren ging der größte Teil bei 186—191°/8 mm über. Das erhaltene Anhydrid wurde durch Einwirkung der berechneten Menge 30-proz. Kalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade und darauf folgende Behandlung mit 10-proz. Schwefelsäure in die entsprechende Säure übergeführt. Letztere schied sich in Gestalt eines Öles ab, welches allmählich krystallisierte. Die Säure löst sich gut in Alkohol und Acetonitril, schlecht in Benzol. Dreimal aus Acetonitril umkrystallisiert, besaß sie den Schmp. 111.5—113.5°.

0.2063 g Sbst.: 0.5047 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.6, H 7.9.

Gef. „ 66.7, „ 7.87.

Ozonisierung des Maleinsäure-anhydrid-Additionsproduktes zum Terpen: 3.2 g des Additionsproduktes wurden in Chloroform-Lösung einer Ozonisierung unterworfen und das gallert-ähnliche Produkt durch Wasserdampf zersetzt. Die Formaldehyd-Probe mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin im Destillat nach der Zersetzung der Ozonide und im Kontrollgefäß bei der Ozonisierung war negativ. Im Destillat wurde Aceton durch Überführung in Dibenzal-aceton (Schmp. 111—112.5°) nachgewiesen (2.1 g). Die Mischprobe schmolz bei 111—112°.

384. B. A. Arbusow: Bemerkung zu den Mitteilungen¹⁾ über die Isomerisation von α -Pinen zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen).

(Eingegangen am 22. September 1934.)

Für den endgültigen Nachweis der Identität des von mir durch Isomerisation von α -Pinen gewonnenen aliphatischen Terpens mit dem Allo-ocimen aus natürlichem Ocimen fehlte der Vergleich ihrer charakteristischen Derivate, als welche im besonderen die Additionsprodukte von Maleinsäure-anhydrid und α -Naphthochinon betrachtet werden können.

Hr. Prof. van Romburgh war so freundlich, mir eine Probe des Additionsproduktes aus Maleinsäure-anhydrid und Allo-ocimen zuzusenden. Die Mischprobe dieses Präparates mit dem Additionsprodukt aus Maleinsäure-anhydrid und dem Terpen aus α -Pinen und auch mit synthetisch nach Fischer und Löwenberg hergestelltem Kohlenwasserstoff ergab keine Depression. Auf diese Weise ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate endgültig festgestellt.

¹⁾ B. 67, 563, 569 [1934].