

zirkulär verlaufen. V kann in vielen Präparaten fehlen, in anderen aber wieder in großer Menge vorhanden sein.

Bei Raumtemperatur sind die instabilen Formen verhältnismäßig haltbar. Am raschesten wird VI umgewandelt, und zwar meist vom Rand her durch neu gebildete Keime von II; falls aber VI mit V oder I in Berührung ist, wird VI auch von diesen umgewandelt. Beim Erwärmen über 70° gehen in der Regel alle instabilen Formen in die stabile Modifikation über. Bei längerem Liegen der Präparate treten auch bei Raumtemperatur Umwandlungen auf, und zwar wird VI von V, II oder I umgewandelt, IV von II oder I. Außer dem Schmelzpunkt der stabilen Form 129° läßt sich auch bei Form II an geeigneten Präparaten, wenn die Umwandlung in I ausbleibt, das Gleichgewicht¹⁾ bei 116° einstellen. Bei Fehlen der stabilen Form I kann auch der Schmelzpunkt von III, IV und V, da die Umwandlung in II nur sehr langsam fortschreitet, im Gleichgewicht bestimmt werden. Eine annähernde Schmelzpunktbestimmung und vor allem ihre Reihenfolge kann auch durch Auflegen eines Präparates auf den heißen Heiztisch ermittelt werden, wobei die instabilen Formen der Reihe nach schmelzen, ehe sie von der stabilen umgewandelt werden konnten.

Die Sublimation wird vom Objektträger auf ein Deckglas mit einem Abstand von 1—2 mm bei 80—100° durchgeführt. Dabei entsteht häufig zuerst Modifikation VI in dünnen rhombischen Blättchen mit fast gerader Auslöschung (3° γ längs) und lebhaften Interferenzfarben. Bei längerer Sublimationsdauer bildet sich daneben Form II in prismatischen Krystallen mit annähernd gerader Auslöschung und Form I in langen Nadeln mit schiefer Auslöschung (23° α längs). Häufig tritt II und I in Aggregaten auf, wobei II häufig Reihen von parallelgestellten Blättchen mit niedriger (grauer) Interferenzfarbe darstellen, während I strauchartig verästelte Komplexe mit höheren Interferenzfarben bildet. Aus den neben den kristallisierten Phasen häufig entstehenden Kondensationströpfchen können sich die Modifikationen II und IV in Form von kleinen, meist unregelmäßig begrenzten Krystallen abscheiden.

Aus Lösungen können ebenfalls instabile Formen erhalten werden, und zwar bei überhasteter Krystallisation durch rasches Verdunsten eines unbedeckten Tropfens auf dem Objektträger. So entsteht aus Alkohol, Methylalkohol und Essigester vor allem als erstes Krystallisat Modifikation III; sie wird aber bald von der daneben immer sich abscheidenden stabilen Modifikation umgewandelt.

36. Theodor Lennartz: Charakterisierung höherer Terpenalkohole mittels 3-Nitro-phthalsäureanhydrids.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinst. für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

Reagenzien, welche zur Charakterisierung niederer Alkohole geeignet sind, geben vielfach mit höheren, insbesondere mit ungesättigten Alkoholen nicht oder nur schlecht kristallisierte Produkte. So ist in der Reihe der höheren primären aliphatischen Terpenalkohole, beispielsweise vom Phytol, an kristallisierten Derivaten außer dem von Willstätter beschriebenen Silbersalz der Phytol-phthalestersäure¹⁾ vom Schmp. 119°, dem tiefschmelzen-

¹⁾ R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, A. 378, 89 [1910].

den Phenyl-urethan²⁾ (Schmp. 25.8—28.8°) und α -Naphthyl-urethan³⁾ (Schmp. 23.5—29.5°) nur das Phytol-allophanat³⁾ mit dem Schmp. 78° in der Literatur erwähnt. Der von Reichstein mitgeteilte Anthrachinon- β -carbonsäureester des Farnesols⁴⁾ ist wegen seines niedrigen und unscharfen Schmelzpunkts (37—43°) zur Identifizierung zweier Präparate verschiedener Herkunft durch Mischschmelzpunkt nicht gut brauchbar. Deshalb stellten Späth und Vierhapper das Farnesyl-di- β -naphthyl-urethan dar, welches bei 70—71° schmilzt⁵⁾.

Es wurde gefunden, daß 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in einfacher Weise mit höheren primären Terpenalkoholen in feinen Nadeln kristallisierte und scharf schmelzende Monoester der 3-Nitro-phthalsäure gibt. Durch Kochen von Phytol mit 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in Benzol und Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Benzin (Sdp. 90—100°) wurde Phytol-3-nitro-phthalestersäure vom Schmp. 99.5—100°, aus Farnesol unter denselben Bedingungen Farnesol-3-nitro-phthalestersäure vom Schmp. 93—93.5° erhalten. Die Tafel zeigt noch zwei weitere auf gleiche Weise gewonnene Terpen-3-nitro-phthalsäure-monoester mit ihren Schmelzpunkten:

Tafel

3-Nitro-phthalestersäure aus	Formel	Summenformel	Schmp.
Phytol	$\text{H}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}$	99.5—100°
Farnesol	$\text{H}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2]_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$	93—93.5°
Geraniol	$\text{H}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$	109—109.5°
Prenol ⁶⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$	129.5°

Beim Kochen eines Terpenalkohols mit einem Säureanhydrid in Benzol findet als Nebenreaktion stets Wasserabspaltung statt, deren Ausmaß weitgehend von der Kettenlänge und der Lage des Hydroxyls zur Doppelbindung abhängig ist. Deshalb ist es zweckmäßiger, die Einwirkung des betreffenden Terpenalkohols auf 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in Pyridin bei 20° vorzunehmen. Man läßt 1 Mol. des Alkohols mit einer Lösung von 1.1 Mol. 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in Pyridin 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, entfernt das Pyridin aus der äther. Lösung mit verd. Salzsäure und kristallisiert den rohen 3-Nitro-phthalsäure-halbester aus Cyclohexan um.

²⁾ R. Willstätter u. F. Hocheder, A. **354**, 252 [1907].

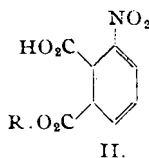
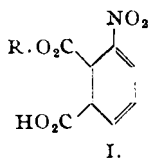
³⁾ A. R. Todd, F. Bergel u. T. S. Work, Biochem. Journ. **31**, 2259 [1937].

⁴⁾ T. Reichstein, Helv. chim. Acta **9**, 805 [1926].

⁵⁾ E. Späth u. F. Vierhapper, B. **71**, 1669, 1672 [1938].

⁶⁾ Für den primären Hemi-terpenalkohol 2-Methyl-buten-(2)-ol-(4) schlagen E. Späth und J. Bruck (B. **71**, 2708 [1938]) die Bezeichnung „Prenol“ vor und nennen den Rest $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ —entsprechend „Prenyl“-Rest, wodurch die enge Beziehung zum Isopren zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Konstitution der 3-Nitro-phthalsäureester ist an Estern aus niedrigmolekularen Alkoholen von verschiedenen Autoren untersucht worden. Wegscheider und Lipschitz⁷⁾ fanden, daß bei der Esterbildung aus Methanol und 3-Nitro-phthalsäure mit Salz- oder Schwefelsäure nur die 1-Estersäure (II) entsteht, während die Einwirkung desselben Alkohols auf 3-Nitro-phthalsäureanhydrid ausschließlich die entsprechende 2-Estersäure (I) liefert.



Marckwald und McKenzie⁸⁾ konnten feststellen, daß sich bei der Reaktion zwischen Pentanol und 3-Nitro-phthalsäureanhydrid neben der 3-Nitro-phthal-2-amylestersäure in geringer Menge auch die entsprechende 1-Amyl-estersäure bildet, welche beim Umkrystallisieren jedoch leicht entfernt werden kann⁹⁾.

Um die beschriebenen 3-Nitro-phthalsäure-halbestere längere Zeit unzersetzt halten zu können, ist es notwendig, sie unter Stickstoff eingeschmolzen im Kühlschranks aufzubewahren.

Beschreibung der Versuche.

Das Anhydrid der 3-Nitro-phthalsäure vom Schmp. 162° ist aus der Säure nach dem von McKenzie¹⁰⁾ angegebenen Verfahren in guter Ausbeute leicht erhältlich.

3-Nitro-phthalestersäure des Phytols.

2 g Phytol [Hoffmann-La Roche, Berlin] wurden mit 1.95 g (1.5 Mol.) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 60 ccm absol. Benzol 7 Stdn. im Ölbad unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Benzols im Vak. gebliebene Rückstand wurde zur Entfernung von nicht umgesetztem Phytol mit tiefsiedendem Petroläther 2-mal verrieben, alsdann in Benzin (Sdp. 90—100°) gelöst, heiß filtriert und erkalten gelassen. Nach 24 Stdn. wurde zentrifugiert, mit Benzin und Petroläther (45°) gewaschen und im Vak. über P₂O₅ getrocknet. Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren 99.5—100°¹¹⁾. Die Phytol-3-nitro-phthalestersäure krystallisiert in winzigen zu Büscheln vereinigten Nadelchen mit schiefer Auslöschung und stellt getrocknet eine farblose bröcklige Masse dar, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Tetrahydrofuran, schwerlöslich in tiefsiedendem Petroläther.

3.560 mg Sbst.: 9.005 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 10.643 mg Sbst.: 0.278 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₈H₄₃O₆N (489.35). Ber. C 68.70, H 8.86, N 2.86. Gef. C 69.03, H 8.96, N 3.01.

⁷⁾ Monatsh. Chem. **21**, 787 [1900].

⁸⁾ B. **34**, 486 [1901].

⁹⁾ Vergl. McKenzie, Journ. chem. Soc. London **79**, 1136 [1901]; B. H. Nicolet u. J. Sacks, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2348 [1925] (C. **1926** I, 181).

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 1137 [1901]; s. auch Org. Syntheses **1937**, 409.

¹¹⁾ Alle Schmelzpunkte unkorrigiert, im Kupferblock.

3-Nitro-phthalestersäure des Farnesols.

2 g Farnesol [Firmenich & Co., Genf] wurden mit 2,6 g (1,5 Mol.) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 80 ccm trockenem Benzol 6 Stdn. im Ölbad auf 90° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. und Verreiben des Rückstands mit Petroläther (45°) wurde aus Benzin (90—100°) 2-mal wie oben umkrystallisiert. Mikrokrystalline, zu Büscheln vereinigte Nadeln (schiefe Auslöschung), nach dem Trocknen im Vak. über P₂O₅ bröcklige Masse vom Schmp. 93—93,5°.

0.119, 6.510 mg Sbst.: 0.192, 0.209 ccm N (23°, 744 mm).

C₂₃H₂₉O₆N (415.24). Ber. N 3.37. Gef. N 3.54, 3.62.

3-Nitro-phthalestersäure des Geraniols.

a) in Benzol: Aus 1 g Geraniol [Schimmel & Co.] und 1,9 g 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 60 ccm absol. Benzol wurden in 4½ Stdn. nach obigem Verfahren glänzende Blättchen vom Schmp. 109—109,5° erhalten.

7.618, 6.770 mg Sbst.: 0.289, 0.260 ccm N (26°, 757 mm).

C₁₈H₂₁O₆N (347.18). Ber. N 4.04. Gef. N 4.31, 4.36.

b) in Pyridin: Man läßt 1 g Geraniol [Schimmel & Co.] mit 1,37 g 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 7 ccm absol. Pyridin 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, versetzt mit Äther, wäscht die äther. Lösung gründlich mit 2-n. HCl, dann mit Wasser und trocknet sie über Na₂SO₄. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben 2,4 g der rohen krystallisierten 3-Nitro-phthalestersäure. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan, wobei die Blättchen jeweils auf einer Glasfilternutsche mehrmals mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen werden, und Trocknen über P₂O₅ im Vak. liegt der Schmp. bei 108—109°.

3-Nitro-phthalestersäure des Prenols.

Durch 3-stdg. Kochen von 1 g Prenol (2-Methyl-buten-(2)-ol-(4)) mit 2 g 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 60 ccm absol. Benzol und Umkrystallisieren des wie oben isolierten Reaktionsproduktes aus wenig Benzol wurden schöne Blättchen vom Schmp. 129,5° (Zers.) gewonnen. Schwerlöslich in Petroläther.

7.573, 7.145 mg Sbst.: 0.341, 0.324 ccm N (28°, 747 mm).

C₁₃H₁₅O₆N (279.1). Ber. N 5.02. Gef. N 5.02, 5.05.

37. Paul Rabe: Konfiguration und Basizität.

{Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität u. d. Vierjahresplaninstitut für organ. Chemie Danzig-Langfuhr.}
(Eingegangen am 30. Januar 1943.)

Die optischen Isomeren einer organischen Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom stimmen in den chemischen Eigenschaften überein. Sind sie Säuren, so haben sie die gleiche Acidität, sind sie Amine, so haben sie oder, genauer, entwickeln sie als Basenanhydride die gleiche Basizität. Demnach sind hier diese Eigenschaften eine Funktion der Konstitution.