

## Über terpenchromogene bzw. terpenochrome Verbindungen

III. Mitteilung:

### Eigenschaften der EM-Farbsalze aus Absinth- und Kamillenöl

Von Arno Müller

(Eingegangen am 19. Juli 1940)

In dieser Arbeit wird berichtet über die Gewinnung und Eigenschaften der bei der „EM-Reaktion“<sup>1)</sup> auftretenden Farbsalze der Terpenchromogene<sup>2)</sup> mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Wie bereits früher<sup>3)</sup> erwähnt, sind die EM-Farbsalze nicht sehr beständig, wie z. B. aus folgenden Versuchen am Absinthöl hervorgeht.

1 g Absinthöl, ital., in 5 ccm Eisessig wurden mit einer Lösung von 0,5 Dm-Aldehyd (= p-Dimethylaminobenzaldehyd) in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Phosphorsäure ( $D_{15} = 1,85$ ) versetzt und 6 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das tiefblaue Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser verdünnt und wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung war schmutzig-braungrün gefärbt, die wäßrig blaue Lösung trübe. Letztere zeigte folgendes Verhalten:

In der Porzellanschale eingedampft, schied sich während des Eindampfens eine fast schwarze Haut ab und der unverdampfte Teil der wäßrigen Lösung war nur noch schwach blau gefärbt. Schließlich ließ sich der Abdampfrückstand mit wäßriger Salzsäure nur noch unvollständig mit blauer Farbe lösen. Der Farbstoff unterliegt also leicht der Verharzung.

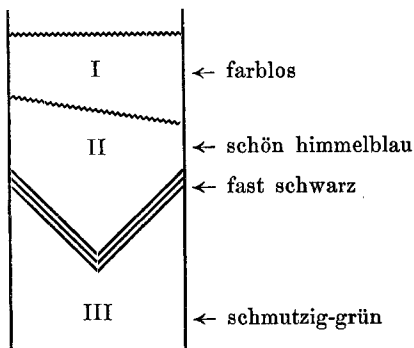
<sup>1)</sup> A. Müller, J. prakt. Chem. [2] 151, 233 (1938); 153, 77 (1939).

<sup>2)</sup> A. Müller, J. prakt. Chem. [2] 151, 242 (1938).

<sup>3)</sup> A. Müller, a. a. O., S. 247.

Empfindlicher war noch dessen Base. Wurde nämlich die blaue wäßrige Farbstofflösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die Farbe nach schmutzig-gelblich umschlug, so trat beim Ansäuern mit Salzsäure eine viel geringere blaue Farbtintensität auf. Die kurze Zeit genügte, um die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Farbbase durch Sauerstoff weitgehend zu verändern.

Die wäßrige blaue Lösung mittels eines Streifens Filtrierpapier capillarisiert, ergab folgendes Bild:



Wurde eine Stelle der Zone von II mit 3<sub>0</sub>-ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> betupft, so trat an den Rändern des Tupfens Aufhellung und rotvioletter Farbumschlag ein.

Ein Teil der blauen Lösung im Cellophanschlauch (Kalle) gegen destilliertes Wasser dialysiert, ergab bereits nach einer Stunde eine deutlich blaue Färbung des umgebenden Wassers, das gegen Lackmus sauer reagierte. Auf Zusatz von Ammoniak trat Entfärbung ein, beim Ansäuern teilweise Rückbildung des blauen Farbstoffs.

Nach 15-stündiger Dialyse änderte sich das Bild vollständig. Die umgebende wäßrige Lösung war kaum gefärbt. Im Cellophanschlauch bemerkte man eine vollkommen klare Flüssigkeit, auf welcher schmutzig-grüne Flocken schwammen. Diese ließen sich gut absaugen, mit Wasser waschen und auf Ton trocknen. Das fahlgrüne, amorphe Pulver, das sich nur wenig in wäßriger Salzsäure löste, gab mit Methylanthranilat nur noch eine schwach gelbe Farbe; enthielt also nur Spuren von Dm-Aldehyd.

Dagegen löste sich das Produkt verhältnismäßig leicht in erwärmtem Alkohol mit schön blaugrüner Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge trat fahlgrüne Aufhellung ein. Salzsäure ließ die blaugrüne Färbung wiederkehren. Das ausgeflockte, nicht dialysierbare Produkt dürfte demnach ein Gemisch verschiedener polymerer Terpenochrome gewesen sein.

Die verschiedene disperse Verteilung des Farbstoffes in der blauen wäßrigen Lösung zeigte sich des weiteren auch in seinem Verhalten gegen eine erstarrte 6<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ige wäßrige Gelatine.

Nach 15-stündiger Berührung beider Schichten hatten sich 3 Phasen gebildet, von denen die obere (7 mm) eine beweglich schmutzig-grüne und trübe Flüssigkeit bildete, die zudem stark sauer war und nach Absinthöl roch. Darunter bemerkte man in der erstarrten Gelatine eine getrübe blaue Zone (etwa 10 mm) und unter dieser noch einen schmalen (2—3 mm) diffus verteilten blauen Streifen.

Die Erscheinungen in der Gelatine gehen somit symbat mit denjenigen im Cellophanschlauch.

#### Versuche mit Kamillenöl

Das Kamillenöl, welches besonders reich an Terpenochromen (Azulen) und Terpenchromogenen ist, schien für die Aufklärung der Natur der Farbsalze ein geeignetes Material zu sein.

Wurden zu 0,5 ccm konz. Phosphorsäure in 10 ccm Eisessig 0,5 g Zinkpulver und einige Tropfen blaues Kamillenöl gegeben, so trat über eine gelbe Reduktionsstufe schnelle Entfärbung ein. (Ein Zuviel von Zn rief beim Erwärmen verstärkte Blaufärbung hervor!) Bei der Filtration wurde das anfangs helle Filtrat bald blau. Wurde zu einem Teil desselben Dm-Aldehyd hinzugesetzt, so trat ebenfalls Blaufärbung ein; jedoch ließ sich die verschiedene Schnelligkeit der Farbstoffbildung schlecht demonstrieren, weil bereits der Luftsauerstoff, wie bereits erwähnt, sehr leicht auf das gebildete Terpenchromogen des Azulens dehydrierend wirkte.

Um den wirklichen Anteil des Dm-Aldehyds an der Reaktion zu zeigen, verfuhr man folgendermaßen:

Zu einer alkoholischen Lösung von blauen Kamillenöl (etwa 2—3 Tropfen in 5—8 ccm Alkohol) setzte man 0,5 g

Zinkpulver und 10 ccm alkoholische Kalilauge (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig). Beim Erwärmen trat beträchtliche Aufhellung ein. Wurde nunmehr filtriert und das schwach blaue Filtrat mit Eisessig angesäuert, so veränderte sich die Farbe nur unbedeutend. Wurde ein Teil desselben mit Phosphorsäure, ein anderer Teil mit Phosphorsäure und Dm-Aldehyd versetzt, so färbte sich nur letzteres Gemisch sehr schnell blau. Nach einer Stunde war der Unterschied besonders auffallend; denn die mit Dm-Aldehyd in Reaktion gebrachte Lösung war jetzt intensiv geworden, der Dm-Aldehyd-freie Teil dagegen nur schwach indanthrenblau gefärbt. — Dieser Unterschied blieb auch während 24 Stunden bestehen.

Daß es sich bei der Bildung des blauen Farbstoffs aus Dm-Aldehyd und Terpenchromogen um einen aller Wahrscheinlichkeit nach chinoid gebauten Farbstoff handelt, geht daraus hervor, daß nach Alkalisierung der wäßrigen Lösung desselben mit Kalilauge die blaue Farbe verschwindet, nach dem Ansäuern mit Essigsäure wiederkehrt. Das Abscheiden der Farbbase und Ansäuern mit Essigsäure zum blauen Farbstoff kann wiederholt durchgeführt werden. Indes wurde auch — wie beim Absinthöl — eine Schwächung der Farbtintensität festgestellt.

Wurden die blauen Lösungen mit Petroläther von den wasserunlöslichen Anteilen des ätherischen Öles befreit, so lassen sich die ersteren unverändert mit Wasser verdünnen. Die Farbsalze sind also gut wasserlöslich.

Diese am Kamillenöl ausgeführten Vorversuche brachten also den fundamentalen Beweis der direkten Reaktion zwischen dem Dm-Aldehyd und dem Terpenchromogen des Kamillenöls.

Es wurde nun versucht, die Farbbase bzw. ihre Salze zu isolieren. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen:

3 g Dm-Aldehyd wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 g konz. Phosphorsäure versetzt und 5 g blaues Kamillenöl (Schimmel & Co.) hinzugegeben, wobei sofort intensiv blaue Färbung eintrat.

Um eine vollkommen homogene Lösung herzustellen, waren noch 25 ccm Eisessig notwendig. Das Ganze wurde mit Paraffinöl überschichtet und 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde alles in einen Schüttelzylinder gegeben, mit Gazolin auf 200 ccm aufgefüllt und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt.

Das Volumen der Säurelösung hatte sich danach auf 13 ccm verringert. Die Gazolinschicht wurde abgetrennt und die Ausschüttelung noch einmal wiederholt. Die blaue Säurelösung war jetzt auf ein Volumen von etwa 5 ccm eingeeengt; sie war zähflüssig und haftete an den Wänden des Zylinders in dicken Tropfen. Die Farbe derselben war mehr blaugrün (aufgehellt).

Die Petrolätherschicht wurde gut abgetrennt, und der im Zylinder verbliebene Rückstand, mit 25 ccm Wasser verdünnt, ließ den nicht in Reaktion getretenen Dm-Aldehyd krystallinisch ausfallen, wobei die Lösung erstarrte. Nach Zusatz von weiteren 25 ccm Wasser trat erneut Verflüssigung ein, völlig gingen die Krystalle indes nicht in Lösung.

Um freies Azulen zu entfernen, wurde die jetzt wieder prächtig indigoblaue Lösung mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt, wobei Emulsion eintrat. Man ließ über Nacht stehen, gab noch 50 ccm Wasser und noch mehr Petroläther hinzu — obgleich kräftig durchgeschüttelt, war eine Trennung beider Schichten gut durchführbar. Der Petroläther-Auszug besaß eine hell schmutzig-grüne Färbung. Die Farbstofflösung wurde erneut mit 50 ccm Wasser verdünnt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Es hatten sich noch Krystalle von Dm-Aldehyd abgeschieden, die entfernt wurden.

Zwecks Abscheidung der Farbbase wurden 50 ccm Chloroform (säurefrei) hinzugefügt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Das Chloroform nahm so leicht die erstere mit dunkel schmutzig-grüner Farbe auf. Man trennte die Chloroformschicht ab, wusch dieselbe mit Wasser und trocknete mit vorgewärmtem Natriumbicarbonat.

Die so vorbereitete Chloroformlösung der Base wurde alsdann mit einer Auflösung von 0,5 Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol versetzt. Es trat Trübung und grünblaue Verfärbung ein.

Nach 24 Stunden zeigte die jetzt dunkelblaugrüne Lösung einen krystallinisch grünscharzen Niederschlag. Um das Pikrat der Base in größerer Menge zu isolieren, wurde das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 30 ccm Alkohol heiß aufgenommen und filtriert. Nach kurzem Stehen schieden sich bereits grünscharze Kryställchen ab, die auf

Ton gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurden.

Das Pikrat<sup>1)</sup> bildet kleine, fast schwarze metallisch glänzende Kryställchen, die wenig von kaltem Wasser aufgenommen werden, dagegen in wäßrigem Alkohol mit grünblauer Farbe in Lösung gehen. Wird letztere mit Natriumcarbonat versetzt, so tritt Umschlag nach Gelb ein, auf Zusatz von Salzsäure tritt ein intensiv blaugrünes Farbsalz auf.

Wird das Pikrat zerrieben, so nimmt es stark elektrische Eigenschaften an. In der Capillare erhitzt, wurde kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet. Bei etwa 120° trat Sinterung (Zersetzung) ein, über der freien Flamme erfolgte Verpuffung.

Um nachzuprüfen, ob auch ohne Zusatz von Dm-Aldehyd ein Pikrat aus dem Kamillenöl zu erhalten ist, welches sich vielleicht ähnlich verhalten könnte, wurde wie folgt verfahren:

5 g konz. Phosphorsäure, 40 g Eisessig und 5 g Kamillenöl wurden gemischt.

Nach 24 Stunden war das Reaktionsgemisch intensiv rotviolett geworden, verhielt sich demnach schon bezüglich der Farbe ganz anders als wie in der Reaktion mit Dm-Aldehyd. Im Schüttelzylinder auf 200 ccm mit Gazolin aufgefüllt und ausgeschüttelt, hinterblieben 13 ccm Säureschicht. Nach Wiederholung der Operation verblieben 7 ccm stark violette Säureschicht, die auf 100 ccm mit Wasser verdünnt und zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt wurden.

Nach Neutralisieren mit Natriumbicarbonat nahm man die ausgeschiedenen dunklen Schmierer in Chloroform auf, wusch und trocknete die Chloroformlösung wie früher angegeben. — Nach Verjagen des Chloroforms verblieben etwa 0,8 g eines dunklen Lackes, der in erneuten Mengen Chloroform aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, weder die charakteristische blaugüne Farbänderung noch ein festes Pikrat bilden ließ.

### Zusammenfassung

1. Die blauen, aus ital. Absinthöl erhältlichen EM-Farbsalze sind nur zum Teil molekular dispers gelöst; sie unter-

<sup>1)</sup> Über weitere Eigenschaften und Analysen des Pikrats und auch anderer Salze wird später berichtet werden.

liegen leicht der Polymerisation bzw. Oxydation. Empfindlicher ist noch die entsprechende Farbbase.

Die kolloid gelösten Anteile ließen sich durch Versuche mittels Capillarpapier, im Cellophanschlauch und durch Diffusionsversuche an erstarrten Gelatinelösungen nachweisen.

2. Die direkte Bildung der Verbindung des Terpenchromogens aus blauem Kamillenöl und p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lösung konnte bewiesen werden. Die gewonnene Farbbase ließ sich in Form ihres Pikrates charakterisieren, das in alkoholischer Lösung grünblau, fest aber fast schwarz gefärbt ist.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, La Plaine.