Über Olibanole;

von *Emil Fromm* und *Richard Klein*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu
Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 8. Januar 1921.)

Pinonsäure ist von v. Baeyer¹⁾ über Pinsäure und Oxypinsäure zur Norpinsäure abgebaut worden. Pinononsäure haben Wagner und Erschtschikowski²⁾ durch Bromlauge in dieselbe Norpinsäure verwandelt. Gegen die Konstitutionsformeln, welche zuletzt von den genannten Autoren festgestellt sind, dürften sich Einwände kaum mehr ergeben.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1911 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 881 (1896).

Pinononsäure wurde gewonnen von Wagner und Erschtschikowski¹⁾ durch Permanganatoxydation des Pinens, von Kerschbaum²⁾ durch Oxydation des Verbenons aus Verbenaöl, von Blumann und Zeitschel³⁾ durch Oxydation von Verbenon und Verbenol, welche sie unter den Autoxydationsprodukten des Pinens fanden, endlich von Fromm und Autin⁴⁾ durch Abbau des Olibanols aus Weihrauchöl. Als Abbauprodukt so verschiedener Naturstoffe ist die Pinononsäure besonders wichtig; um so mehr ist es zu bedauern, daß die Identität der von den verschiedenen Forschern gewonnenen Pinononsäuren nicht mit voller Sicherheit feststeht. Die Säure schmilzt nach Wagner bei 128—129°, nach Kerschbaum bei 127—128°, nach Blumann und Zeitschel in der l-Modifikation bei 124—128°, in der d-Modifikation bei 128—129°, nach Fromm und Autin bei 130°. Ihr Oxim soll nach Wagner und Erschtschikowski bei 178° (wahrscheinlich Schreibfehler) schmelzen und schmilzt nach Fromm und Autin bei 187°. Für das Semicarbazon der Säure geben Kerschbaum den Schmelzp. zu 212°, Blumann und Zeitschel zu 204° und Fromm und Autin zu 209° an. Eine besondere Schwierigkeit erwächst noch aus dem Umstande, daß das Pinonsäuresemicarbazon, wie sich zeigte, ebenfalls den Schmelzpunkt 204° zeigt.

So erschien es notwendig, die aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Pinononsäuren miteinander selbst und in ihren Abkömmlingen zu vergleichen. Blumann und Zeitschel haben nun bereits⁵⁾ festgestellt, daß ein von Kerschbaum ihnen überlassenes Präparat von Pinononsäuresemicarbazon aus Verbenon mit dem ihren aus den Autoxydationsprodukten des

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 885 (1900).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1178 (1913).

⁴⁾ Diese Annalen **401**, 253 (1913).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1183 (1913).

Pinens keine Schmelzpunktsdepression ergab und daß demnach beide Präparate identisch sind. Auch uns hat Herr Dr. Kerschbaum liebenswürdigerweise ein kleines Präparat seines Semicarbazon's überlassen, genug, um damit festzustellen, daß es auch mit dem Pinononsäuresemicarbazon aus Olibanol von Fromm und Autin keine Depression gibt und daß beide Präparate bei genauer Nachprüfung den von Blumann und Zeitschel angegebenen Schmelzp. 204° zeigen. Demnach sind alle diese Stoffe identisch. So bleibt nur noch die Pinononsäure übrig, welche Wagner und Erschtschikowski durch Permanganatoxydation von Pinen erhalten hatten. Diese haben wir uns selbst darzustellen versucht und zu diesem Zwecke reines französisches Pinen von der Firma Schimmel & Co., Siedep. $156-158^{\circ}$, D_{18} 0,8683, sorgfältig auf dem Wasserbade im Vakuum und darauf unter Atmosphärendruck rektifiziert und das so gewonnene Produkt genau nach der Vorschrift von Wagner mit 1prozentiger kalter Permanganatlösung oxydiert. Es ergab sich bei Wiederholung der Oxydation, daß die Ergebnisse sich nicht ändern, wenn man auch mit 5prozentiger Permanganatlösung arbeitet. Die Oxydationsprodukte wurden in einen neutralen und einen sauren Teil zerlegt. Der neutrale Teil enthielt noch viel unverändertes Pinen, welches bei weiteren Oxydationen abgebaut werden konnte. Das Gemenge von Säuren wurde mit je einem Äquivalent Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt, wobei ein Semicarbazon isoliert wurde, welches den gleichen Schmelzpunkt aufwies wie das Pinononsäuresemicarbazon; nämlich 204° . Dennoch war das so dargestellte Semicarbazon nicht das der Pinononsäure, da es mit reinem Pinononsäurecarbazon aus Verbenon von Kerschbaum oder solchem aus Olibanol von Fromm und Autin eine wesentliche Schmelzpunktserniedrigung gab. Seine Zusammensetzung stimmt auf nicht ganz reines *Pinonsäuresemicarbazon*:

0,1380 g gaben 0,2776 CO₂ und 0,1064 H₂O.
 0,1373 g „ 0,2782 CO₂ „ 0,1060 H₂O.
 0,1402 g „ 22 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.
 0,1543 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 23,5° und 743 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N ₃	Gef.	
C	54,75	54,88	55,28
H	7,94	8,63	8,64
N	17,3	17,6	18,09

Das neue Semicarbazon wird leicht bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure gespalten und liefert hierbei ein Gemenge von zwei Säuren, von denen eine bei 100° schmolz und nur in sehr geringer Menge entsteht, während die andere bei 62° wie die *Pinonsäure* schmilzt und auch deren Zusammensetzung hat:

0,1186 g gaben 0,2814 CO₂ und 0,0939 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	65,17	64,73
H	8,76	8,86

Da sich das Semicarbazon der Pinononsäure, wie man sich an anderen Versuchen überzeugen konnte, auch aus Gemischen sehr leicht ausscheidet, so war hier kein Zweifel, daß bei der Oxydation ganz reinen Pinens *Pinononsäure auch nicht in Spuren* entstanden sein konnte. Auch die naheliegende Annahme, daß Wagner und Erschtschikowski die Oxydation so lange weiter geführt hätten, bis die Pinonsäure zu Pinononsäure oxydiert war, ist nicht zu halten; denn es ließ sich leicht zeigen, daß Pinonsäure bei der Oxydation mit Permanganatlösung in der Kälte nicht angegriffen wird, auch nach zweimaliger Nachoxydation wurde aus der Permanganatlösung nur unveränderte Pinonsäure als Semicarbazon isoliert.

Da reines Pinen also bei der Permanganatoxydation keine Pinononsäure liefert, so muß die von Wagner und Erschtschikowski erhaltene Säure aus einer Verunreinigung des Pinens abstammen. Welcher Art diese Verunreinigung gewesen sein mag, läßt sich nach den Untersuchungen von Blumann und Zeitschel leicht

vermuten, nämlich die verbenon- und verbenolhaltigen Autoxydationsprodukte des Pinens.

Dem Verbenon $C_{10}H_{14}O$, welches sich zu Pinononsäure oxydieren läßt, kommt ohne Zweifel die Formel I zu. Die Stoffe $C_{10}H_{16}O$, welche bei der Oxydation Pinononsäure liefern, können nur die Formeln Ia, II, III und IIIa, sowie IV und IVa haben. Verbenol, der Alkohol des Ketons Verbenon I, muß der Formel Ia entsprechen, Dihydroverbenon, das Hydrierungsprodukt des Verbenons, entspricht demnach der Formel IIIa. Da III nur die Enolform von IIIa ist, so bleiben nur noch die Formeln II und IV, sowie die Ketoform des letzteren IVa für das Olibanol von Fromm und Autin, welches gleichfalls bei der Oxydation Pinononsäure liefert, übrig, vorausgesetzt, daß sich Olibanol nicht als identisch mit Verbenol oder Dihydroverbenon erweisen sollte.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurde die Untersuchung des Weihrauchöles wieder aufgenommen und zur Gewinnung von Olibanol 1 kg terpenfreies Weihrauchöl der Firma Schimmel & Co. in Miltitz der fraktionierten Destillation unterworfen. Diese wurde diesesmal abweichend von dem ehemals von Fromm und Autin angewendeten Verfahren in vacuo durchgeführt, und es gelang leicht, wieder eine Fraktion als rein zu erkennen, welche Siedep.₂₂ 117—119°, Siedep. 210—211°, D_{18} 0,9504 zeigte. Das war augenscheinlich das Olibanol von Fromm und Autin, um so mehr als es die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ hatte.

0,1185 g gaben 0,3414 CO_2 und 0,1161 H_2O .

0,1078 g „ 0,3106 CO_2 „ 0,0986 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.	
C	78,88	78,60	78,60
H	10,60	10,96	10,24

Das durch Vakuumdestillation gewonnene Olibanol ließ sich auch wie das von Fromm und Autin mit Permanganat oxydieren und lieferte bei der Oxydation auch saure Produkte, diese enthielten aber erstaunlicherweise keine Spur von krystallisierender Säure, auch ist es auf keine Weise gelungen, mit Semicarbazid ein Semicarbazon daraus abzuscheiden. Kurz, es war überhaupt keine Pinononsäure entstanden. Es zeigte sich bald, daß man das pinononsäureliefernde Olibanol nur dann erhält, wenn man nicht im Vakuum, sondern unter Atmosphärendruck destilliert. Es genügt, das in vacuo erhaltene Produkt einige Male direkt zu destillieren und das Destillat zu oxydieren, um wieder gute Ausbeuten an Pinononsäure zu erhalten. Demnach gibt es zwei Oli-

banole, eines welches sich im natürlichen Weihrauchöl findet und bei der Oxydation keine Pinonsäure liefert — wir nennen es in Zukunft α -Olibanol — und eines, welches erst durch Erhitzen über den Siedepunkt durch Umlagerung aus dem Urprodukt entsteht, welches Pinonsäure bei der Oxydation liefert und in Zukunft β -Olibanol heißen soll.

α -Olibanol kann keiner der oben aufgeführten Formeln I—IVa entsprechen, da es bei der Oxydation keine Pinononsäure liefert, ist demnach bestimmt auch weder mit Verbenol noch mit Dihydroverbenon identisch. Mit Natrium reagiert es nur schwach beim Erwärmen, mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin konnten krystallisierte Produkte bisher nicht gewonnen werden. Auch nach der Oxydation mit Chromsäure war in dem neutralen Produkt eine Carbonylgruppe mit den üblichen Agenzien nicht nachzuweisen. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht, wie bereits erwähnt, keine Pinonsäure, wohl aber eine Säure von honigartiger Konsistenz, welche derjenigen ähnelt, die neben Pinononsäure bei der Oxydation von β -Olibanol entsteht und der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ entspricht. Leider konnte aus Materialmangel und wegen der wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Säure eine Identifizierung bisher nicht ausgeführt werden.

Reduziert man α -Olibanol mit dem 5fachen der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, so entsteht ein *Dihydrooölibanol* $C_{10}H_{18}O$, ein farbloses Öl von salbeiartigem Geruche, Siedep.₂₅ 100—102°.

0,1360 g gaben 0,3848 CO_2 und 0,1380 H_2O .

0,1370 g „ 0,3912 CO_2 .

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$		Gef.
C	77,85	77,19	77,9
H	11,76		11,35

Dieser Stoff hat die Eigenschaften eines Alkohols; denn er ist oxydierbar durch Permanganat, liefert einen Essigsäureester, welcher gegen Permanganat beständig ist, und einen o-Nitrobenzoesäureester, Schmelzp. 135 bis

137°. Das Dihydrooolibanol ist nicht identisch mit dem Dihydroverbenol von Blumann und Zeitschel, welches ähnlich gewonnen wird, der gleichen Summenformel entspricht, aber fest ist und bei 58° schmilzt.

Ein Versuch, β -Olibanol auf dieselbe Art zu reduzieren, zeigte, daß hierbei neben harzigen Produkten nur unverändertes β -Olibanol wiedergewonnen wurde.

0,1309 g gaben 0,3797 CO₂ und 0,1180 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O	Gef.
C	78,88	79,13
H	10,60	10,00

Dies Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als es zeigt, daß β -Olibanol mit Dihydroverbenon und auch wohl mit Verbenol nicht identisch sein kann. Demnach würden für diesen Stoff nur noch die obigen Formeln II, IV und IVa übrigbleiben.

Um mehr Ausgangsmaterial zu erhalten, erbaten und erhielten wir von der Firma Schimmel & Co. eine neue Menge Olibanumöl, diesmal jedoch terpenhaltiges. Als dies Präparat der Destillation in vacuo unterworfen wurde, erhielt man wieder einen Stoff, Siedep.₁₅ 114 bis 116°, D₁₈ 0,9502 von der Zusammensetzung C₁₀H₁₆O.

0,1122 g gaben 0,3231 CO₂ und 0,1055 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O	Gef.
C	78,88	78,56
H	10,60	10,52

Dieser Stoff ist aber leider nicht identisch mit dem α -Olibanol; denn er läßt sich nicht wie dieses reduzieren und liefert beim Erhitzen über seinen Siedepunkt kein β -Olibanol, das zu Pinononsäure oxydiert werden kann. Der neue Stoff mag darum γ -Olibanol heißen. Er liefert bei der Oxydation eine flüssige Säure und reagiert nicht mit Semicarbazid.

In diesem Stadium wurde die Untersuchung durch den Krieg unterbrochen. Das Weihrauchöl, welches das γ -Olibanol geliefert hatte, stand fünf Jahre lang in geschlossenem Gefäße. Nach dieser Frist wurde es aber-

mals untersucht, um festzustellen, ob sich nicht etwa in dem Öle beim Altern α -Olibanol gebildet hatte; diese Untersuchung verlief ohne das genannte Ergebnis, es war auch nach fünf Jahren keine Spur davon gebildet.

Es dürfte jetzt sehr schwer sein, neue Mengen Weihrauchöl zu erhalten; sobald das gelungen sein wird, soll die Untersuchung fortgesetzt werden. Sie wurde mit Mitteln der Wissenschaftlichen Gesellschaft von Freiburg i. B., welcher auch an dieser Stelle für die Unterstützung gedankt sei, durchgeführt.

(Geschlossen den 11. Juli 1921.)