

110. A. Blumann und O. Zeitschel: Über Verbenen (Dehydro- α -pinen) und einige seiner Abkömmlinge.

[Aus dem Laborat. der Firma Anton Deppe Söhne, Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 8. Februar 1921.)

In unserer 1913 erschienenen Arbeit »Ein Beitrag zur Autoxydation des Terpentins«¹⁾ kündigten wir an, daß wir demnächst über weitere Untersuchungen in der Verbenen-Reihe berichten würden. Der Ausbruch des Krieges hat diese nicht zum Abschluß kommen lassen. Wenn wir nun heute die noch lückenhaften Ergebnisse unserer mehr denn 6 Jahre zurückliegenden Arbeiten dennoch zur Veröffentlichung bringen, so tun wir es deshalb, weil wir uns zurzeit nach anderer Richtung betätigen und das in wissenschaftlicher Hinsicht so aussichtsvolle Gebiet verlassen müssen.

Wir haben damals gezeigt, daß das Verbenol (I.) schon beim Sieden unter gewöhnlichem Druck, besser aber beim Behandeln mit sauren Mitteln, insbesondere bei Acetylierungsversuchen, leicht Wasser abspaltet und zunächst in ein bicyclisches, doppelt ungesättigtes Terpen: $C_{10}H_{14}$ (II.), das wir als Verbenen²⁾ bezeichneten, übergeht. Die auffällige Leichtigkeit, mit der das Verbenol als sekundärer Alkohol Wasser abspaltet, möchten wir auf stereochemische Verhältnisse zurückführen. Die beiden in Frage kommenden Molekül-Bestandteile H und OH in *cis*-Stellung zur Sechsring-Ebene könnten sich räumlich so nahe kommen, daß sie sich ohne starken Zwang vereinigen und als Wasser abspalten. Wir sind geneigt, diesen Vorgang in Parallele zu setzen mit dem leichten Übergang von Isoborneol in Camphen im Gegensatz zu dem unter entsprechenden Verhältnissen weit stabileren Borneol-Molekül.

Das Verbenen ist ein neues Glied der Terpenreihe $C_{10}H_{14}$ ³⁾ und dem *p*-Cymol (III.) isomer, in welches es durch chemische Mittel, wie Phosphorpentoxyd und Chlorzink, übergeführt werden kann. Es mag zunächst befremden, daß ein solches Gebilde wie das Verbenen beständig sein soll; es hat noch eine Doppelbindung mehr als das α -Pinen, und die in letzterem Molekül vorhandene Spannung müßte darum in unserem Kohlenwasserstoff noch größer sein. Trotzdem möchten wir unsere Formulierung für richtig halten, da sein chemisches Verhalten dafür spricht.

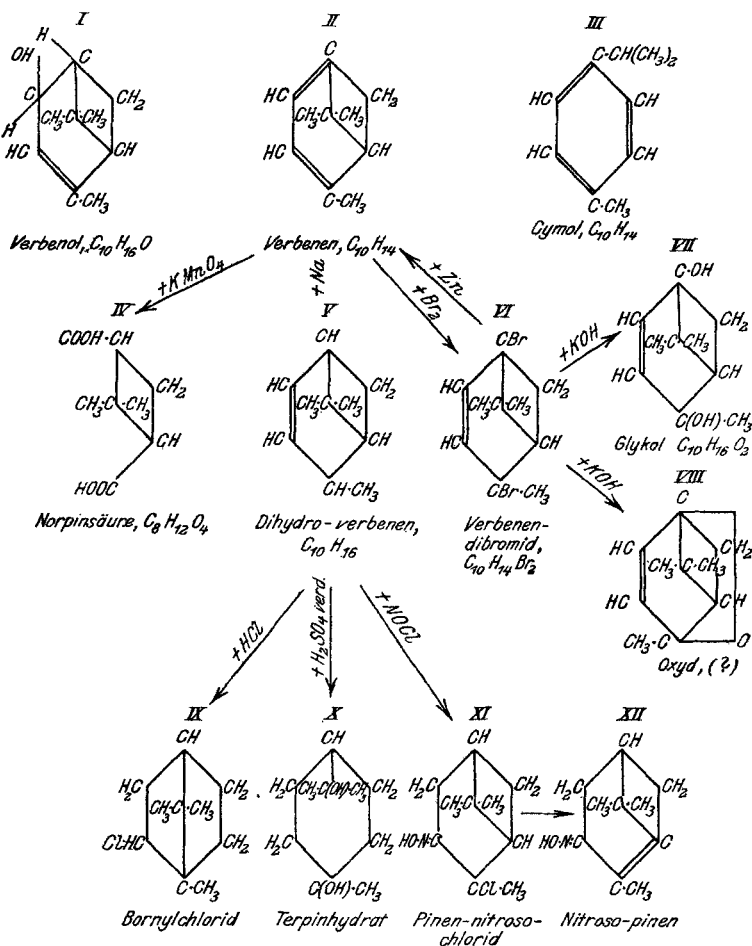
Daß der Vierring noch vorhanden ist, beweist der oxydative Abbau des Verbenens mit alkalischem Permanganat zur *cis*-Norpin-

¹⁾ B. 46, 1198 [1913].

²⁾ *ibid.* 1186.

³⁾ Wallach, A. 264, 27 [1891].

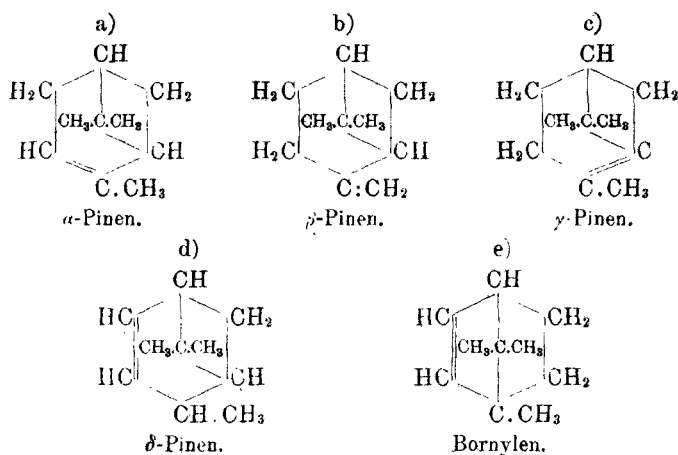
säure (IV.). Auf Grund seiner Bildung und des für die Molrefraktion gefundenen Wertes müssen die Doppelbindungen sich in konjugierter Stellung befinden. Dafür spricht auch das Verhalten des Verbenens gegen Brom. Es nimmt mit großer Leichtigkeit zwei Atome Brom auf, und das in ausgezeichneter Ausbeute in kurzen Prismen von hervorragendem Krystallisationsvermögen erhaltene Dibromid (VI.) ist so charakteristisch, daß es zur Identifizierung des Verbenens als wohlgeeignet gelten kann. Das Dibromid ist stark optisch-aktiv; bei der Überführung des Verbenens in das Dibromid findet Drehungs-umschlag statt. Auffälligerweise verhält sich das Dibromid trotz der vorhandenen Doppelbindung gegen verd. Permanganat-Lösung in der Kälte beständig.



Die beiden Bromatome werden beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, wobei ein schön kristallisierendes, ungesättigtes Glykol (VII.) gebildet wird. Gleichzeitig entsteht dabei ein auscheinend oxydartiger Körper (VIII.), der bei der Behandlung des Dibromids mit alkoholischem Kali vorzugsweise erhalten wird.

So einfach sich der Ersatz der Bromatome gegen Hydroxyl bewirken läßt, so schwierig ist es, sie durch Wasserstoff zu ersetzen. Als wir dieses nach der von Semmler¹⁾ beim Limonen-monochlorhydrat durchgeführten Arbeitsweise versuchten, entstand neben dem oben erwähnten Oxyd nur Verbenen und nicht dessen Reduktionsprodukt. Das Verbenen wurde auch erhalten, und zwar in weit besserer Ausbeute, als das Dibromid mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde.

Wir hofften nun, das Reduktionsprodukt durch Behandlung des Verbenens mit Natrium und Alkohol zu erhalten (vergl. Reduktion des α -Phellandrens nach Semmler²⁾). In der Tat gelingt dies auch, und zwar bereits mit Äthylalkohol, so daß ein weiterer Beweis für das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen erbracht ist. Der entstehende Kohlenwasserstoff müßte große Ähnlichkeit mit den verschiedenen Pinenen zeigen, von denen bisher α - und β -Pinen wohl bekannt sind. Ein Formelbild c) ist von Wallach³⁾ als γ -Pinen bezeichnet worden. Danach wäre unser Dihydroverbennen als ein δ -Pinen aufzufassen, welches dem Bornylen von Wagner und Brickner⁴⁾ an die Seite zu stellen wäre:

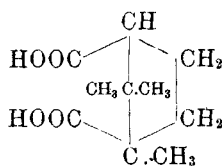


¹⁾ Semmler, B. 36, 1036 [1903].

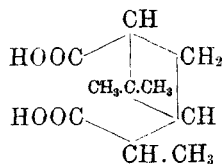
²⁾ ibid. 1035 und 1753.

³⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss. Gött. 1907, 232–259.

⁴⁾ B. 33, 2121 [1900].



Camphersäure.



»isomere Camphersäure«.

Durch oxydativen Abbau mit Permanganat versuchten wir, den Beweis für unsere Formel zu erbringen. Wie das Bornylen bei der Oxydation Camphersäure gibt, so müßte unser Kohlenwasserstoff eine Dicarbonsäure des Pinentyps liefern, nämlich dieselbe, welche Wallach als »isomere Camphersäure« vom Schmp. 186—187° durch Abbau von Pinocamphon erhielt¹⁾. Diese Säure in reiner Form zu gewinnen, gelang uns bisher nicht; es entstand bei der Oxydation ein Säuregemisch, das nach jahrelangem Stehen zwar Krystalle abschied, welche aber nicht einheitlich waren und nicht scharf schmolzen. Daß α -Pinen nicht vorlag, ging daraus hervor, daß das Säuregemisch beim Impfen mit Pinonsäure, dem Abbauprodukt des α -Pinens, nicht fest wurde.

Sowohl in seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften ähnelt jedoch das Dihydro-verbenen dem α -Pinen ganz außerordentlich. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff entsteht Pinen-chlorhydrat (Bornylechlorid) (IX.), ein Vorgang, der ohne weiteres aus unserer Formulierung verständlich ist. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure wird *cis*-Terpinhydrat (X.) gebildet. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid wird in wenig guter Ausbeute (vergl. α -Pinen!) ein Nitrosochlorid (XI.) erhalten, welches durch Abspaltung von Salzsäure in einen Nitrosokörper übergeht, der mit Nitrosopinen (XII.) identisch ist. Es ist darum wohl anzunehmen, daß bei der Einwirkung saurer Mittel auf Dihydro-verbenen zunächst ein Wandern der Doppelbindung (Übergang in α -Pinen) stattfindet.

Versuche.

Verbenen.

Verbenen aus Verbenol.

Wir benutzten für unsere Versuche das nach B. 46, 1197 [1913] dargestellte Verbenen (d_{15}^{20} : 0.8852, α_D : —74.90°, n_D^{20} : 1.49855).

Darstellung des *d*-Dibromids: 1.34 g Kohlenwasserstoff nahmen, in Chloroform gelöst und mit Eis gekühlt, 2 Atome Brom auf. Verbraucht wurden bis zum Stehenbleiben der Bromfarbe 20.8 ccm *n*-Bromlösung (in Chloroform), berechnet 20 ccm. Ausbeute aus einer

¹⁾ A. 346, 236 [1905].

größeren Menge Kohlenwasserstoff 80 $\%$. Es ist aber nicht ratsam, mehr als 20 g auf einmal zu bromieren.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms erstarrt das Bromid völlig; es ist in Petroläther schwer löslich und daraus bequem umzu-krystallisieren. Prächtige, prismatische Krystalle vom Schmp. 70–72°. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes darf nicht zu langsam erhitzt werden. Oft färbt sich das Bromid beim Schmelzen braun. Beim Aufbewahren zersetzt es sich unter Dunkelfärbung, Verflüssigung und Abgabe von Bromwasserstoff. Durch wäßriges Permanganat wird das Bromid nicht angegriffen, auch nicht durch eine Lösung von Permanganat in Aceton.

Das Brom wird sehr leicht abgespalten; 2 $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit alkoholischem Kali bewirkt völlige Entbromung. 2 g Bromid verbrauchten dazu 27 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ -KOH; daraus gef. V.-Z. 378, ber. 381.9.

Brombestimmung (mit chlorfreiem Ätzkalk): 0.1726 g Sbst.: 0.2204 g AgBr.

$C_{10}H_{14}Br_2$. Ber. Br 54.39. Gef. Br 54.34.

Das *l*-Dibromid (aus *d*-Verbenen) wurde in gleicher Weise wie die *d*-Modifikation erhalten. Schmp. 70–72°.

Bestimmung der optischen Drehung:

a) *d*-Bromid: 0.4915 g Sbst., $L = 9.7126$ (Benzol), $p = 4.817^\circ$, $d = 0.9053$, $t = 15^\circ$, $\alpha = +12.98^\circ$, $l = 1$ dm, $[\alpha]_D = +297.65^\circ$.

b) *l*-Bromid: 0.4980 g Sbst., $L = 9.5094$ (Benzol), $p = 4.977^\circ$, $d = 0.9088$, $t = 18^\circ$, $\alpha = -13.50^\circ$, $l = 1$ dm, $[\alpha]_D = -298.50^\circ$.

Durch Mischen gleicher Mengen *d*- und *l*-Bromid wurde die *inaktive* Verbindung erhalten, die aus gekühltem Ligroin (leicht löslich!) in Nadeln vom Schmp. 50–52° krystallisierte.

Umsetzung des Bromids mit Kali.

5.9 g Dibromid (2 Mol.) wurden mit 200 ccm 2-proz. Kalilauge 15 Stdn. geschüttelt. Dabei schied sich ein Öl ab, welches der Lösung mit Petroläther entzogen wurde. Ausbeute 1.7 g. Dem Geruch nach scheint es sich um ein Oxyd zu handeln. Eigenschaften: $d_{15^\circ} 0.997$, α_D in 10-proz. alkoholischer Lösung im 50-mm-Rohr: -4.50° , $[\alpha]_D$ also etwa -100° .

Aus der mit Petroläther extrahierten Flüssigkeit wurden mit Essigäther 0.9 g eines krystallisierten Körpers gewonnen, der sehr wahrscheinlich ein ungesättigtes Glykol darstellt. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 141°.

0.1564 g Sbst.: 0.4077 g CO_2 , 0.1344 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71.37, H 9.59.

Gef. » 71.11, » 9.54.

Darstellung von reinem Verbenen aus dem Bromid.

10 g *d*-Bromid wurden in 100 g Eisessig, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, gelöst, und dann wurde allmählich unter sorgfältiger Kühlung 22 g Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Nach ungefähr 1-stündigem Umschütteln wurde vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und der entstandene Kohlenwasserstoff mit Wasser gefällt. Nach dem Waschen und Neutralisieren wurde er unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp. 45° bei 11 mm, 158—159° bei 745 mm. Er erwies sich als völlig bromfrei. Ausbeute 3.7 g (theor. 4.56 g) = 81 % der Theorie.

0.1224 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.48, H 10.52.

Gef. • 89.35, » 10.80.

	d_{15}°	α_D	$[\alpha]_D$
<i>l</i> -Verbenen (aus <i>d</i> -Dibromid):	0.8866	— 89.20°	— 100.61°
<i>d</i> -Verbenen (aus <i>l</i> -Dibromid):	0.8867	+ 89.30°	+ 100.71°
n_D^{20} : 1.49800. Mol.-Refr. Ber. \bar{v} : 43.05. Gef. 44.57 ¹⁾ .			

Man vergleiche damit die Zahlen für das Ausgangs-Verbenen (s. o.). Es hat sich danach wesentlich nur die Drehung geändert, was leicht zu erklären ist; jedenfalls stellt das früher gewonnene Verbenen schon ein sehr reines Produkt dar.

Beim Zusatz der berechneten Menge Brom zum Rein-Verbenen geht es fast quantitativ wieder in das Dibromid vom Schmp. 70—72° über (keine Schmelzpunktserniedrigung).

Bei längerem Stehen setzt sich aus dem Verbenen eine weiße, undeutlich krystallinische Masse ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, hoch schmilzt und wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt ist.

Oxydation des Verbenens.

3 g reines Verbenen aus dem Dibromid wurden bei Zimmertemperatur mit einer Auflösung von 18 g Permanganat in 600 ccm Wasser unter Zusatz von 6 g Kali bis zur Entfärbung geschüttelt, was etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. dauerte. Durch die Oxydationsflüssigkeit wurde Wasserdampf geblasen, welcher aber nichts Flüchtiges mit sich nahm. Nunmehr wurde der Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von Kohlendioxyd bis zur Trockne verdampft. Die Kaliumsalze wurden mit Alkohol ausgezogen, nach dem Abdestillieren des

¹⁾ Zum Vergleich führen wir die Zahlen für den Wallachschen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄ (Dehydro-dipenten?) hier auf: Sdp. 183°, d^{20} : 0.863, n_D^{20} : 1.4969; Tetrabromid: Schmp. 154—155°.

Alkohols in wenig Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther wurden die in Freiheit gesetzten sauren Produkte isoliert. Der Äther-Auszug hinterließ ein Öl, welches im Vakuum-Exsiccator Krystalle ausschied. Diese wurden durch Abpressen auf Ton vom Öl befreit und aus Wasser umkrystallisiert.

Schmp. 175.5—176.5°. Dieselbe Säure wurde durch Oxydation des nicht über das Bromid gereinigten Verbenens erhalten.

0.1514 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » 55.70, » 6.92.

Die prozentische Zusammensetzung deutete auf Norpinsäure. Zum Vergleich stellten wir uns nach Kerschbaum¹⁾ diese Säure in ihrer *cis*-Form dar, welche mit der unsrigen gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Daß unsere *cis*-Norpinsäure etwas höher schmolz als die früher dargestellten Präparate²⁾, ist wohl darauf zurückzuführen, daß diese wahrscheinlich durch kleine Mengen Brom verunreinigt waren.

Überführung des Verbenens in *p*-Cymol.

3 g Verbenen (d^{15}_D : 0.8855, α_D : — 76.10°) wurden mit 0.5 g Chlorzink einige Minuten zum Kochen erhitzt. Starke Reaktion und Verharzung trat ein. Durch Dampfdestillation wurden 1.2 g flüchtige Produkte erhalten, die mit verd. Permanganatlösung behandelt wurden, bis deren Farbe stehen blieb. Weitere Oxydation mit kochender Permanganat-Lösung nach Wallach³⁾ ergab 0.8 g *p*-[α -Oxy-isopropyl]-benzoesäure vom Schmp. 156—157°.

Reduktion des Verbenens: Dihydro-verbene.

20 g *l*-Verbenen (d^{15}_D : 0.8855, α_D : — 76.50°) wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und mit 10 g Natrium, welches in dünnen Scheiben zugesetzt wurde, reduziert. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde Wasser zugegeben und der gefällte Kohlenwasserstoff mit Dampf übergetrieben. Das Verfahren wurde so oft wiederholt, bis die Drehung sich nicht mehr änderte (3—4-mal); die fortschreitende Reduktion war an der Zunahme der Rechtsdrehung gut zu beobachten:

¹⁾ B. 33, 891 [1900].

²⁾ Baeyer, B. 29, 1910 [1896]; Wagner u. Ertshikowsky, B. 29, 882 [1896].

³⁾ A. 264, 10 [1891].

1. Reduktion	2.	3.	4.	5.	6.
+ 17.20°	+ 25.20°	+ 28.60°	+ 30.60°	+ 31.40°	+ 31.50°
Ausbeute 15 g. Sdp. 158–159° bei 762 mm, d^{15} : 0.865, d^{20} : 0.8625,					
n_D^{20} : 1.4662, $[\alpha]_D$: + 36.52°.					

Mol.-Refr. Ber. 1 43.54. Gef. 43.73.

0.1412 g Subst.: 0.4551 g CO₂, 0.1482 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 87.91, » 11.75.

Der Kohlenwasserstoff hat ausgesprochenen Pinen-Geruch. Er addiert Brom, doch findet dabei kein scharfer Umschlag statt, vielmehr erfolgt anscheinend zugleich Substitution. Das Bromid, welches nach Zutropfen von 2 Atomen Brom in Chloroform erhalten wurde, ließ sich nicht zum Erstarren bringen.

Nitrosochlorid und Nitrosokörper.

5 g Dihydro-verbenen wurden nach der Vorschrift von Wallach¹⁾ in das Nitrosochlorid verwandelt. Ausbeute nur 0.5 g. Schmp. 103–104°.

Die Abspaltung von Salzsäure mittels Natriumalkoholat nach Wallach²⁾ führte zu einem Nitrosokörper, welcher nach dem Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Essigäther bei 131–132° schmolz und sich als identisch mit Nitroso-pinen erwies, da beim Mischen mit letzterem der Schmelzpunkt nicht verändert wurde.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

5 g Dihydro-verbenen wurden in 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter starker Kühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Das ausgeschiedene feste Chlorid wurde abgesaugt. Sein Schmelzpunkt lag bei 130°, nachdem es aus stark gekühltem Petroläther umgelöst war. Ausbeute 1.7 g. Mit Pinen-Chlorhydrat gemischt, zeigte es keine Schmelzpunktserniedrigung.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

3 g Dihydro-verbenen wurden mit 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. geschüttelt. Danach wurde die Lösung neutralisiert, mit Dampf destilliert und auf etwa die Hälfte ihrer Menge eingeeengt. Durch Ausziehen der Lösung mit Essigäther wurden 1.4 g *cis*-Terpinhydrat vom Schmp. 117° erhalten.

Hr. Dr. H. Wienhaus in Göttingen hat es freundlichst übernommen, in der Verbenon-Reihe weitere Arbeiten durchzuführen.

¹⁾ A. 253, 250 [1889].

²⁾ A. 245, 252 [1888].