

148. A. Blumann und O. Zeitschel:
Ein Beitrag zur Autoxydation des Terpentins.

(Eingegangen am 27. März 1913.)

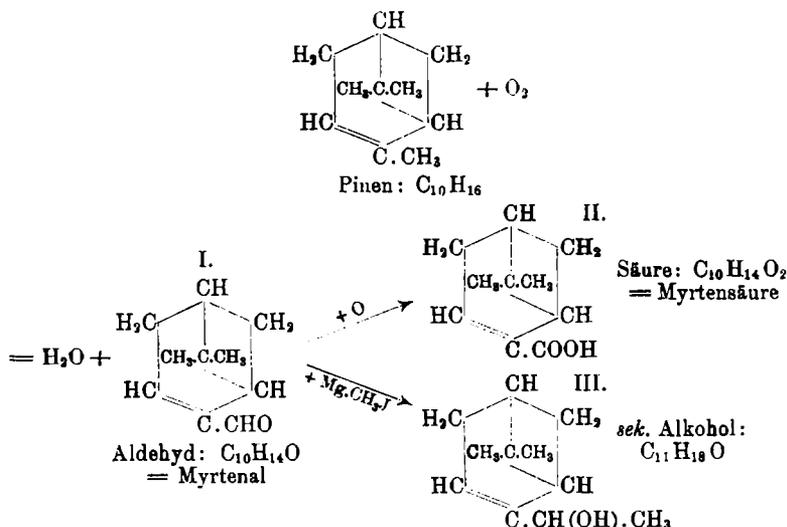
Als wir kürzlich ein durch längeres Stehen an der Luft verharztes griechisches Terpentinsöl zur Gewinnung der flüchtigen Anteile mit Wasserdampf behandelten, machten wir die Beobachtung, daß die zuletzt übergehenden Anteile ganz auffällige Eigenschaften zeigten. Vor allem fiel ihre erhöhte optische Aktivität gegenüber dem ursprünglichen Terpentinsöl auf; aber auch das hohe spezifische Gewicht, der oberhalb 200° liegende Siedepunkt und der süßliche, an Sellerie erinnernde Geruch waren so auffallend, daß wir einer eingehenderen Untersuchung dieser schwer flüchtigen, vermutlich durch innere Autoxydation¹⁾ entstandenen Abbauprodukte des Terpentinsöls nicht widerstehen konnten.

Bei genauerer Untersuchung erwies sich das Öl reich an alkoholischen Bestandteilen und zeigte charakteristische Aldehydreaktionen, indem ammoniakalische Silberlösung und ebenso Fehlingsche Lösung reduziert und fuchsinschweflige Säure gerötet wurde. Analoge Beobachtungen bezüglich der genannten, die Anwesenheit eines Aldehyds anzeigenden Reaktionen wurden schon vor uns von H. Schiff an einem durch Autoxydation verharzten Terpentinsöl²⁾ gemacht, und es ist vielleicht denkbar, daß der genannte Forscher den gleichen Körper in zwar unreiner Form in Händen hatte, über den wir im Folgenden berichten wollen.

Die Ansicht Schiffs über die Aldehyd-Natur des Körpers, indem er den Camphersäure-aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$ vermutete, stellte sich bald als irrig heraus, als es uns gelang, den reinen Körper zu isolieren und zu analysieren. Die Isolierung über das Semicarbazon oder die labile Hydrosulfonsäure hinweg machte keine Schwierigkeit, und die Analyse führte gut stimmend zu einer Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$. Vorausgesetzt, daß bei der Autoxydation das bicyclische Pinen-Skelett erhalten geblieben wäre und damit tiefer gehende Veränderungen nicht stattgefunden hätten, würde sich auf Basis der genannten Bruttoformel für die Entstehung eines Aldehyds ziemlich ungezwungen folgende Formulierung ergeben:

¹⁾ Zur Orientierung über die bedeutende Literatur, die Autoxydation des Terpentinsöls betreffend, verweisen wir auf die Zusammenstellung in Semmlers Handbuch: Die ätherischen Öle, 2. Bd., 216 ff. (Leipzig 1906).

²⁾ B. 16, 2010 [1883]; Ch. Z. 20, 361 [1896].



War diese Formulierung richtig, und war demnach der unbekannte Körper ein Aldehyd (I), so mußte er durch milde Oxydationsmittel, z. B. feuchtes Silberoxyd, in eine entsprechende Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (II) übergeführt werden können. Alle dahin zielende Versuche fielen aber wenig befriedigend aus, indem zwar im Verhältnis zu den angewandten Agenzien eine sehr kleine Menge einer Säure beobachtet wurde, welche aber kaum als primäres Hauptprodukt der Reaktion, sondern wohl als ein sekundäres Abbauprodukt eines primären Zwischengliedes aufzufassen sein dürfte und gelegentlich weiter untersucht werden soll.

Gegen die Aldehydnatur des Körpers sprach ferner seine Beständigkeit gegen Alkali und seine Abneigung Kondensationen einzugehen.

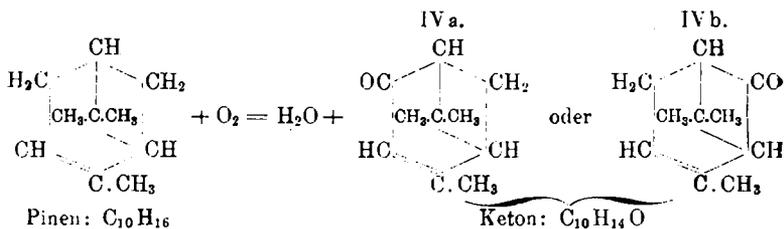
Weiterhin müßte der vermeintliche Aldehyd bei Behandlung mit Magnesiumjodmethyl nach Grignard in einen sekundären Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (III) umgewandelt werden können. Aber auch diese Überführung gelang nicht, sondern es wurde an Stelle des erwarteten Alkohols direkt ein Kohlenwasserstoff erhalten, auf den wir später noch zurückkommen werden.

Nun ist in neuerer Zeit, besonders durch die Arbeiten Wallachs, bekannt geworden, daß Ketone von bestimmter Konstitution sich den Aldehyden bis zu einem gewissen Grade recht ähnlich verhalten können. erinnert sei hier z. B. an das Δ^2 -Isopropyl-cyclohexanon¹⁾.

¹⁾ A. 359, 281 [1908]. Auch das unten beschriebene Methyl-cyclohexanon zeigt nach unserer Beobachtung typische Aldehyd-Reaktionen, indem es z. B. auf ammoniakalische Silberlösung unter prachtvoller Spiegelbildung stark reduzierend wirkt. Ob die Reaktion für alle Homologe dieses Hexanon-Typus gültig ist, war aus der Literatur nicht zu ersehen.

Die Möglichkeit, daß in unserem Falle ebenso ein Keton mit pseudoaldehydischen Eigenschaften vorliegen könnte, war daher nicht von der Hand zu weisen.

Betrachten wir nun in diesem Sinne den unbekanntem Körper als Keton, so fällt es nicht schwer, für obige Bruttoformel geeignete Strukturformeln aufzustellen. Wir brauchen z. B. nur anzunehmen, daß durch Oxydation mittels Luft-Sauerstoffs eine der beiden vorhandenen Methylen-Gruppen im Pinen-Molekül in eine Ketogruppe übergeführt worden wäre, ohne daß der Vierring aufgesprengt würde. Wir erhielten dann die beiden Formelbilder IV a und IV b.



Tatsächlich ist der unbekanntem Körper ungesättigt, denn er entfärbt 1-prozentige eiskalte Permanganat-Lösung momentan, während er sich andererseits beim Einleiten von Sauerstoff unter Bedingungen, die für seine weitere Autoxydation recht günstig sein sollten, durchaus beständig zeigte.

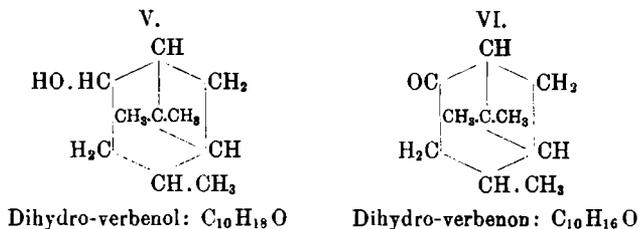
Bei Annahme, der unbekanntem Körper wäre nach IV a oder IV b konstituiert, könnte nur eine Doppelbildung in Frage kommen. Ihre Lage zu bestimmen, mußte unsere weitere Aufgabe sein.

Nun sind aber alicyclische Ketone von der gefundenen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ nur wenige bekannt geworden, und es ergab sich beim Vergleich mit diesen, daß unser Keton bzw. seine Derivate mit dem Verbenon, welches Kerschbaum aus spanischem Verbena-Öl¹⁾ isolierte bzw. mit seinen analogen Abkömmlingen auffällige Ähnlichkeiten aufwies. Gewisse Unterschiede in den Konstanten, besonders bezüglich der optischen Aktivität, erlaubten es uns aber zuvörderst noch nicht, die beiden Ketone als identisch anzusprechen, und es war nötig, weitere Belege für die Identität der beiden Körper zu erbringen.

Da Kerschbaums Verbenon-Analyse eine Entscheidung über die beiden Brutto-Formeln $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ nicht brachte, stellte er dementsprechend auch 2 Strukturformeln auf, von denen die

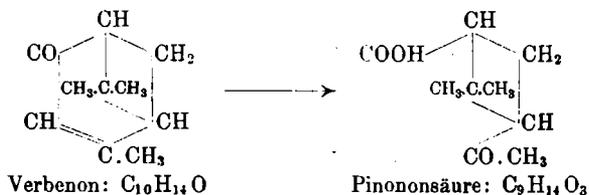
¹⁾ B. 33, 889 [1900].

Formel II entsprechend $C_{10}H_{14}O$ mit der von uns aufgestellten IVa identisch ist. War nun diese Formel richtig, so mußte sich unser Körper als α, β -ungesättigtes Keton einerseits mittels Natrium und feuchtem Äther zum zugehörigen gesättigten sekundären Alkohol V, andererseits nach Paal¹⁾ mittels kolloidaler Palladiumlösung zum entsprechenden gesättigten Keton (VI) reduzieren lassen.



Beide Reaktionen gingen leicht von statten und führten zu den erwarteten neuen Reduktionsprodukten, von denen der Alkohol V als solcher fest und durch seinen Schmp. 58° genügend charakterisiert ist, während das flüssige Keton VI wohl charakterisierte Derivate: Semi-carbazon, Oxim und Benzyliden-Verbindung lieferte.

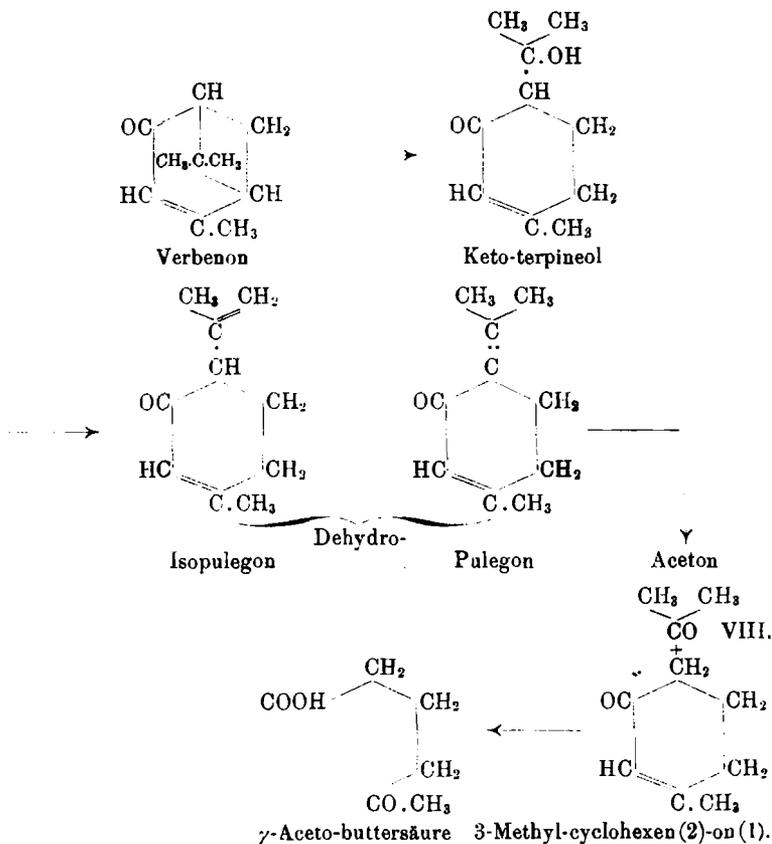
Als wichtiges Argument für die Richtigkeit der Formulierung IVa und damit gleichzeitig für die Identität unseres ursprünglichen Ketons mit dem Verbenon Kerschbaums mußte der oxydative Abbau unseres Ketons gelten, der in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. F. Meister im hiesigen Laboratorium durchgeführt wurde und unter Kerschbaums Arbeitsbedingungen in glatter Weise zur erwarteten Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$ führte:



Eine weitere Stütze für die Richtigkeit des Formelbildes IVa wurde darin gefunden, daß es gelang, das bicyclische System durch Kochen mit 25-prozentiger Schwefelsäure unter Sprengung des Vier-ringes in ein monocyclisches überzuführen, von dem wir allerdings

¹⁾ Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Paalschen Arbeiten findet sich bei Wallach, A. 381, 52 [1911].

bis jetzt nur die Bruchstücke isolieren konnten. Der Reaktionsverlauf dürfte wohl in folgender Weise zu deuten sein:



Es gelang uns zwar noch nicht, die zweifellos primär entstehenden Zwischenprodukte: das Keto-terpineol und das Dehydro-isopulegon bzw. Dehydro-pulegon zu isolieren, dagegen konnten wir als Spaltungsprodukte dieses letzteren die beiden Ketone: Aceton und Cyclohexenon fassen. Das Aceton wurde durch seinen Siedepunkt und sein *p*-Brom-phenylhydrazon, das Cyclohexenon durch sein Semi-carbazon und die als Abbauprodukt entstehende γ -Aceto-buttersäure charakterisiert.

So glauben wir, daß der Konstitutionsbeweis für unser ursprüngliches Keton und seine Identifizierung mit Kerschbaums Verbenon einwandfrei erbracht ist. Wir taten noch ein Übriges und setzten uns mit Hrn. Dr. Kerschbaum wegen Überlassung eines Vergleichs-

präparates seines Verbenons in Verbindung, der uns als Restmaterial eine kleine Menge seines Verbenon-semicarbazons in liebenswürdiger Weise überließ, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Es reichte völlig aus, um die Identität seines Präparates mit dem unserigen festzustellen, denn eine Schmelzpunkts-Erniedrigung trat bei einer Mischprobe der beiden Semicarbazone nicht ein.

Was nun die optische Drehung des Verbenons anlangt, so fand Kerschbaum für sein Präparat im 100-mm-Rohr $+66^\circ$, während wir für das unserige bei 18° und gleicher Rohrlänge: $+64.95^\circ$ bestimmten. In Wirklichkeit ist aber die Drehung des Verbenons viel höher, denn wir beobachteten im 25-mm-Rohr bei 18° einen Drehungswinkel: $+61.20^\circ$, woraus sich für das 100-mm-Rohr der 4-fache Wert, d. h. $+244.80^\circ$ ergibt. Annähernd denselben Wert erhält man übrigens auch, wenn man zu dem im 100-mm-Rohr abgelesenen Winkel — nach unserer Ablesung $+64.95^\circ$ — 180° hinzuzählt: $+64.95^\circ + 180^\circ = 244.95^\circ$. Die geringe Differenz ist wohl auf Rechnung der Versuchsfehler zu setzen. Auch in Lösung werden für das Verbenon entsprechend hohe Drehungswinkel gefunden¹⁾ (cf. experimenteller Teil).

Nachdem somit das *d*-Verbenon als ein normales Abbauprodukt des rechtsdrehenden griechischen Terpentins bei der Autoxydation nachgewiesen war, lag es nahe, aus dem linksdrehenden französischen Terpentinsöl auch die Links-Modifikation des Verbenons darzustellen. Es gelang auch dies, als wir französisches Terpentinsöl, das drei Monate bei Luftzutritt gestanden hatte, in analoger Weise wie oben aufarbeiteten. Durch Abschütteln der mit Wasserdampf schwer flüchtigen Anteile mit neutralem Sulfid und Spaltung der erhaltenen additionellen Verbindung konnte ein *l*-Verbenon erhalten werden, das dann zur Sicherheit noch über das Semicarbazon hinweg gereinigt wurde. Die Analysenzahlen stimmten wieder auf die Formel $C_{10}H_{14}O$; der süßliche, an Sellerie erinnernde Geruch und die physikalischen Konstanten ließen keinen Zweifel am Vorliegen eines *l*-Verbenons.

Nur müssen wir bemerken, daß die optische Drehung nicht so hoch erhalten wurde, wie beim *d*-Verbenon, was seine Erklärung ein-

¹⁾ Einer brieflichen Mitteilung zufolge hatte Herr Dr. Kerschbaum bezüglich der optischen Drehung seines Verbenons auch schon ein »eigentümliches Verhalten« konstatiert, indem nämlich nach seiner Beobachtung eine 10-prozentige Lösung in Citral etwa $+20^\circ$ drehte, während normalerweise nur $+6^\circ$ bis $+7^\circ$ erwartet werden konnte.

fach darin finden dürfte, daß französisches Terpentinöl¹⁾ ja selbst nicht so hoch dreht, wie das griechische, und demgemäß ein Teil der darin enthaltenen Pinen-Moleküle inaktiviert ist. Auch der Schmelzpunkt des Semicarbazon aus dem erhaltenen *l*-Verbenon war dementsprechend unscharf und wurde etwas niedriger (185—190°) gefunden als beim *d*-Verbenon, indem ein Gemisch der beiden optischen Antipoden vorlag. Zum Vergleich stellten wir durch Zusammenmischen der berechneten Mengen *d*- und *l*-Verbenons ein inaktives Präparat her, das dann in das Semikarbazon übergeführt wurde. Es ergab sich für das so erhaltene inaktive Verbenon-Semicarbazon ein durchaus scharfer Schmp.: 180—181°, sodaß die obige Annahme bezgl. der Erniedrigung des Schmelzpunktes des *l*-Verbenon-Semicarbazon zweifellos ihre Berechtigung hat.

Wie schon eingangs (S. 1178) erwähnt, hatte sich das zur Isolierung des *d*-Verbenons dienende Ausgangsöl bei der Acetylierung reich an alkoholischen Bestandteilen erwiesen, die sich nach dem Abschütteln des Verbenons mit neutralem Sulfit im indifferenten Öl natürlich noch angereichert haben mußten.

Nach den genetischen Beziehungen zwischen Pinen und Verbenon (cf. obige Reaktionsgleichung S. 1180) durfte vermutet werden, daß neben dem Keton in 1. Phase des Oxydationsprozesses auch der zugehörige Alkohol, das Verbenol, entstanden sein würde. Zu seiner Isolierung versuchten wir es anfangs mit der bekannten Phthalisierungsmethode, indem wir das gegen Sulfit indifferente Öl im Ölbad bei 140—150° mit überschüssigem Phthalsäure-anhydrid behandelten. Hierbei wurde eine reichliche Wasserabspaltung beobachtet, die anfänglich auf die Anwesenheit von Terpeneol zurückgeführt wurde. Da sich aber andere positive Anhaltspunkte für die Gegenwart dieses tertiären Alkohols nicht ergaben, gleichzeitig auch ein auffälliger Drehungsumschlag des nicht reagierenden Öls — von stark rechts nach links — eintrat, so wurde diese Annahme bald fallen gelassen, und Wasserabspaltung und Drehungsumschlag auf die Anwesenheit eines neuen Alkohols, vermutlich des gesuchten Verbenols, zurückgeführt. Wie sich denn auch später herausstellte, ist dieses letztere gegen saure Mittel sehr empfindlich, indem es unter Wasser-Abspaltung leicht in einen stark

¹⁾ Die höchste Drehung von *l*- α -Pinen: $[\alpha]_D^{19} = -48.63^\circ$ wurde von Smith (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales **32**, 195 [1898]; Ber. Schimmel & Co., April 1899, 22) für ein α -Pinen aus dem Öl von *Eucalyptus laevopinea* bestimmt. Leider stand uns ein so hoch drehendes *l*-Pinen nicht zur Verfügung, und wir begnügten uns mit französischem Terpentinöl.

linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, übergeht, über den wir in einer folgenden Mitteilung berichten werden.

Die Phthalisierung hatte unter den beschriebenen, für die Bildung des Verbenol-phthalats sehr ungünstigen Bedingungen zur Isolierung einer kleinen Menge Borneol — und vielleicht etwas Fenchylalkohol? — geführt, zweier Alkohole, die ja bekanntlich häufig bei der Hydratisierung des Pinens auftreten.

Weit besseren Erfolg hatten wir bei der Isolierung des Verbenols, als wir unter Vermeidung saurer Agenzien das erwähnte indifferente Öl in Pyridinlösung benzoilierten. Das in üblicher Weise durch Abblasen mit Dampf gereinigte Benzoat lieferte bei der Verseifung ein stark rechtsdrehendes Roh-Verbenol, das sich beim Ausfraktionieren als ziemlich einheitlich erwies, insofern als die einzelnen Fraktionen keine erheblichen Unterschiede bezüglich der Konstanten aufwiesen. Die Analyse der Hauptfraktion führte zur Formel $C_{10}H_{16}O$. Die Fraktionen erstarrten beim Abkühlen leicht zu einer blättrigen Krystallmasse, doch gelang eine Reinigung der Krystalle durch Absaugen von der zähflüssigen Mutterlauge nur unvollkommen und unter großen Materialverlusten. Ebenso wenig gelang es uns bisher, ein festes charakteristisches Derivat des Verbenols darzustellen. Trotzdem sind wir aus folgenden Gründen überzeugt, daß der vorliegende Alkohol in der Hauptsache aus dem gesuchten Verbenol besteht; denn erstens ergab die vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in einer Ausbeute von etwa 50% ein *d*-Verbenon mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften, und zweitens wurde bei schärferer Oxydation mittels Permanganat in der von Kerschbaum für Verbenon angegebenen Weise *d*-Pinononsäure erhalten, die mit der aus *d*-Verbenon erhaltenen in jeder Beziehung identisch war. Drittens endlich ist die Entstehung eines stark linksdrehenden, anscheinend einheitlichen Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ bei der Behandlung des Roh-Verbenols mit sauren Agenzien (cf. oben), insbesondere bei der Acetylierung, kaum anders zu deuten, als daß das Verbenol-Molekül leicht Wasser abspaltet, indem es in ein doppelt-ungesättigtes bicyclisches System übergeht. Denn wollte man annehmen, daß der Vierring aufgesprengt worden wäre, so müßte hypothetisch ein 3-fach ungesättigtes Terpen gebildet werden, das, als solches unbeständig, sich sofort in *p*-Cymol umlagern müßte. Im Einklang mit dieser Theorie erhält man diesen letzteren Kohlenwasserstoff, allerdings neben erheblichen Mengen von Verharzungsprodukten, wenn man das Roh-Verbenol mit stark Wasser abspaltenden Mitteln wie Chlorzink oder Phosphor-pentoxyd behandelt. Der Übergang des Verbenols in das neue Terpen

unserem Falle unangegriffene Pinen-Moleküle — verursachen. Nach dieser Regel sollte man also erwarten, daß der hier sich abspielende Oxydationsvorgang — sei er durch primäre oder sekundäre Autoxydation bedingt — an der vorhandenen Doppelbindung, der schwächsten Stelle im Pinen-Molekül, einsetzen würde, wie es z. B. auch nach Wallach bei Abbau des β -Phellandrens durch Luft-Sauerstoff¹⁾ zutrifft. In gleicher Weise erhielt Harries, zwar unter etwas veränderten Bedingungen arbeitend, bei der Autoxydation des Carvons²⁾ unter Aufhebung der entsprechenden Doppelbindung das 1-Methyl-4-propenyl-dihydro-resorcin und erwartete nun analog, vom Pinen ausgehend, zu Wallachs Pinocamphon³⁾ zu gelangen.

Anders geht die Reaktion im vorliegenden Falle, wo die Doppelbindung erhalten geblieben ist und die Oxydation die in Nachbarstellung befindliche CH_2 -Gruppe ergriffen hat. Diese scheinbare Unstimmigkeit zwischen der erwähnten Theorie und unseren Befunden könnte vielleicht darin ihre Erklärung finden, daß intermediär unter Wasseranlagerung an die Doppelbindung z. B. Pinen-hydrat⁴⁾ entstanden wäre, das dann seinerseits der Autoxydation anheimfiele und erst nachträglich das vorher angelagerte Wasser wieder abgespalten würde. Wir werden bemüht bleiben, ein etwaiges Zwischenprodukt dieser Art zu fassen.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit diente ein griechisches Terpentinöl des Handels, das etwa 6 Monate lang in einem eisernen Behälter bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung des Luft-Sauerstoffes ausgesetzt worden war. Dieses so verharzte, schwach saure⁵⁾ Öl wurde mit Dampf rektifiziert, wobei die leicht flüchtigen Anteile, das unveränderte Terpentinöl, von den schwer flüchtigen getrennt aufgefangen wurden. Diese letzteren zeigten bei der Untersuchung folgende Konstanten: $d_{15}^0 = 0.940$, $\alpha_{100} = + 64^0$. Die Acetylierung ergab Verseifungszahl 116.8.

Bei zweimaligem Durchsieden im Vakuum wurden aus 900 g erhalten:

¹⁾ A. **343**, 30. ²⁾ Harries, B. **34**, 2105 [1901].

³⁾ A. **268**, 210; **300**, 287; **313**, 367.

⁴⁾ Wallach und Blumann, A. **356**, 239 [1907].

⁵⁾ Kingzett und Woodcock, Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 791 [1910]; **31**, 265—268 [1912].

		d_{15}°	α_{100}
1.	42— 48° bei 5 mm 102 g	0.866	+ 31.90°
2.	48— 60° » 5 » 89 »	0.870	+ 30.25°
3.	60— 85° » 5 » 61 »	0.881	+ 24.92°
4.	85— 89° » 5 » 105 »	0.950	+ 43.55°
5.	89— 92° » 5 » 129 »	0.964	+ 63.68°
6.	92—105° » 5 » 222 »	0.972	+ 88.60°
7.	105—107° » 5 » 146 »	0.974	+ 110.05°
	dunkler Rückstand 40 »		
	894 g		

d-Verbenon, $C_{10}H_{14}O$ (Formel IVa).

a) Isolierung durch das Semicarbazon: 50 g der letzten Fraktion, in Alkohol gelöst, wurden mit einer wäßrigen Lösung von je 50 g Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach eintägigem Stehen wurden 20 g Semicarbazon erhalten, das aus verdünntem Alkohol in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 208—209° krystallisierte. Durch Kochen des Semicarbazons mit kaltgesättigter Oxalsäurelösung wurde das Keton quantitativ regeneriert. Es ist merklich wasserlöslich.

Eigenschaften: Sdp. 100° bei 16 mm, 227—228° bei Atmosphärendruck. Es erstarrt in der Kältemischung leicht zu derben Krystallen, deren Schmelzpunkt bei + 6.5° liegt. Am Lichte färbt es sich bald gelb. $d_{15}^{\circ} = 0.981$, $d_{20}^{\circ} = 0.9780$, α_D im 25-mm-Rohr bei 18° = + 61.20°; $[\alpha]_D = + 249.62^{\circ}$, α_D im 100 mm-Rohr = + 64.95° bei 18°. Zwischen 20° und 26° nimmt die Drehung für je 1° Temperaturzunahme um 0.2° ab. Drehung in alkoholischer Lösung: 0.9378 g drehen in 9.039-proz. Lösung ($d_{15}^{\circ} = 0.8231$) bei 18° = + 17.08°, also $[\alpha]_D = + 229.60^{\circ}$. Drehung in Benzollösung: 0.9444 g drehen in 8.25-prozentiger Lösung ($d = 0.8901$) bei 18° = + 18.05°; also $[\alpha]_D = + 245.70^{\circ}$. Die Rohrlänge war in beiden Fällen 1 dm.

n_D bei 18° = 1.49928. Mol.-Refr. ber. \bar{V} 43.52 (nach Eisenlohr). Gef. 45.09.

0.1858 g Sbst.: 0.5434 g CO_2 , 0.1560 g H_2O . — 0.1917 g Sbst.: 0.5631 g CO_2 , 0.1654 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 79.94, H 9.39.
Gef. » 79.76, 80.11, » 9.39, 9.65.

b) Isolierung durch die Sulfitverbindung: 50 g der letzten Fraktion wurden mit gesättigter Natriumbisulfit-Lösung 12 Stdn. geschüttelt. Das nicht in Reaktion getretene Öl wurde durch Abheben und Ausäthern entfernt und das Verbenon durch Kochen der Bisulfitlösung mit Soda gewonnen. Ausbeute: 5 g, indifferentes Öl nur 25 g.

Bei der Umsetzung des Verbenons mit Bisulfit entsteht demnach anscheinend auch eine stabile Hydrosulfonsäure.

Wir verwandten darum zu seiner Isolierung eine neutrale Sulfitlösung¹⁾, und zwar wurden 260 g der Fraktion mit einer Lösung von 630 g Natriumsulfit und 225 g Natrium-Bicarbonat in 1800 g Wasser 15 Stdn. geschüttelt. Indifferentes Öl 194 g, Verbenon (durch Dampfdestillation der mit Soda übersättigten Sulfitlösung gewonnen) 60 g. Aus dem indifferenten Öl wurden durch nochmalige Behandlung mit Sulfitlösung weitere 7 g Verbenon gewonnen, so daß die Ausbeute an Verbenon aus dieser Fraktion 26% betrug.

Eigenschaften des durch Destillation im Vakuum gereinigten Produktes: $d_{15}^{\circ} = 0.980$, α_D im 25-mm-Rohr bei 26°: + 57.30°. Schmelzpunkt des Semicarbazons 207—208° unter Zersetzung.

Abbau des *d*-Verbenons (ausgeführt von Hrn. Dr. F. Meister).

Das Verbenon wurde in der von Kerschbaum²⁾ angegebenen Weise mit 2-prozentiger Permanganat-Lösung oxydiert und daraus in guter Ausbeute Pinononsäure vom Schmp. 128—129° erhalten.

0.1229 g Sbst.: 0.2855 g CO₂, 0.0949 g H₂O.

C₉H₁₄O₃. Ber. C 63.50, H 8.30.

Gef. » 63.35, » 8.64.

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons der Pinononsäure wurde trotz wiederholten Umkrystallisierens immer nur zu 204° bestimmt, während Kerschbaum dafür 212° angibt.

d-Verbenon-oxim.

Das bisher noch unbekannte Oxim wurde durch Erwärmen des Ketons mit Hydroxylamin und Kali in alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisiert aus Ligroin in derben kleinen Krystallen vom Schmp. 115°.

0.1425 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₁₀H₁₄NOH. Ber. C 72.65, H 9.15.

Gef. » 72.83, » 9.20.

Wir haben uns ferner überzeugt, daß das Verbenon außerdem noch Additionsprodukte mit Hydroxylamin zu bilden vermag, haben diese aber nicht näher untersucht. Wir kommen später darauf zurück.

Schwefelwasserstoff-Verbindung des *d*-Verbenons.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Verbenon in alkoholischem Ammoniak unter starker Kühlung fiel nach einiger Zeit ein Niederschlag aus. Dabei färbte sich die Lösung intensiv himbeerrot. Bei dem Versuche, den abfiltrierten Niederschlag zwecks Reinigung auf Ton abzupressen, zerlief er bald zu einem rotgelben Öl, das nicht zur Untersuchung einlud.

¹⁾ Tiemann, B. 31, 3319 [1898].

²⁾ B. 33, 890 [1900].

Spaltung des *d*-Verbenons in Aceton, C_3H_6O und Methylcyclohexanon, $C_7H_{10}O$. (Reaktionsgleichung S. 1182.)

Je 12 g reines, aus dem Semicarbazon gewonnenes Verbenon wurden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) 3 Stdn. lang gekocht und dann mit Dampf destilliert. Die Vorläufe enthielten reichlich Aceton, das durch Fraktionieren gewonnen wurde. Es sott bei 56–58° und wurde durch Überführung in das *p*-Brom-phenylhydrazon vom Schmp. 96–97° charakterisiert.

Durch Aussalzen und Ausäthern des Dampfdestillats wurden 6.8 g Reaktionsprodukt gewonnen von $d_{15} = 0.980$, $\alpha_D^{25} = +4^\circ$. Dieses wurde mit Wasser dreimal ausgeschüttelt und zu der wäßrigen Lösung eine Auflösung von 6 g Semicarbazid-chlorhydrat und 6 g Natriumacetat hinzugegeben. Fast augenblicklich fiel ein Semicarbazon aus, dessen Abscheidung bereits nach 15 Minuten beendet schien. Es wurde abfiltriert und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 198° unter Gelbfärbung. Ausbeute an Semicarbazon vom Schmp. 198°: 5.5 g. Aus dem Filtrat schied sich im Verlaufe von 12 Stunden weitere geringe Mengen eines Semicarbazons aus, das aber unscharf bei 165–174° schmolz und noch Verbenon-semicarbazon enthielt, welches mit dem Semicarbazon vom Schmp. 198° starke Schmelzpunktserniedrigung gab.

Das aus diesem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Keton besaß starken Hexanon-Geruch.

Eigenschaften: Sdp. 200–202° bei 760 mm, $\alpha_{100} \pm 0^\circ$, $d_{15} = 0.978$.

0.1610 g Subst.: 0.4512 g CO_2 , 0.1328 g H_2O .

$C_7H_{10}O$. Ber. C 76.31, H 9.15.

Gef. » 76.42, » 9.19.

Der Abbau des Ketons wurde in der von Hagemann¹⁾ bew. Rabe²⁾ beschriebenen Weise mit alkalischem Permanganat ausgeführt. Als Endprodukt der Oxydation wurde eine Säure erhalten, die nach dem Verreiben mit wenig Wasser und Abkühlen in einer Kältemischung bei 36° schmolz und sich dadurch als γ -Aceto-buttersäure erwies. Das Semicarbazon³⁾ schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 173–174° unter Zersetzung.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *d*-Verbenon.

a) In absolut trockener Schwefelkohlenstoff-Lösung: In 10 g Verbenon, gelöst in 10 ccm ganz trockenem Schwefelkohlenstoff, wurde unter sehr guter Kühlung $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nachdem nun im Vakuum die überschüssige Salzsäure und der Schwefelkohlenstoff abgesaugt war, zeigte sich eine Gewichtszunahme von nur 0.34 g.

Siedepunkt des Reaktionsproduktes: 100–105° bei 10 mm, $d_{15} = 0.9945$, α_D im 25-mm-Rohr: = +58.50°. Es erstarrte beim Ab-

¹⁾ B. 26, 884 [1893].

²⁾ B. 40, 2488 [1907].

³⁾ Bentley und Perkin, Soc. 69, 1513.

kühlen nach dem Impfen mit festem Verbenon fast vollständig wieder und erwies sich dadurch als sehr wenig verändert.

b) In feuchter ätherischer Lösung: 5 g Verbenon wurden in 10 ccm feuchtem Äther gelöst. Nach 2—3-stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung wurden Lösungsmittel und Salzsäure abgesaugt; das Produkt erstarrte gleichfalls wieder in der Kältemischung nach dem Impfen.

c) In Eisessig-Lösung: In eine Lösung von 5 g Verbenon in der gleichen Menge Eisessig wurde unter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsprodukt blieb über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wurde die dunkelgefärbte Lösung auf Eis gegossen und im Scheidetrichter das saure, hellbraun gefärbte und grünlich fluoreszierende Wasser abgelassen, welches beim Neutralisieren mit verdünnter Natronlauge starken Geruch nach Methyl-hexanon entwickelte. Es war demnach bereits eine Spaltung des Verbenon-moleküls eingetreten. Das dunkelbraune Öl, in dem wir das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt des Verbenons vermuteten, wurde mit Sodalösung gewaschen und in Äther aufgenommen. Da beim Abdestillieren des Äthers Ströme von Chlorwasserstoff fortgingen, so wurde bei einem zweiten Versuch der Äther im Vakuum fortgesaugt und das Produkt darauf im Vakuum destilliert. Dabei trat auch schon starke Abspaltung von Chlorwasserstoff ein.

Siedepunkt hauptsächlich bei 110° unter 12 mm, $d_{15} = 1.0161$, $\alpha_{100} = +143.52$. Das Produkt ließ sich durch Erwärmen mit Dimethylanilin nicht völlig entchloren.

Die Angaben von Kerschbaum über die Einwirkung von Brom auf Verbenon konnten wir bestätigen. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird durch Verbenon zunächst nicht entfärbt, erst nach längerem Stehen tritt allmähliche Entfärbung ein.

Einwirkung von Essigsäure (und Anhydrid) auf *d*-Verbenon.

5 g Verbenon wurden mit 4.5 g Essigsäure und 0.5 g Anhydrid zunächst 7 Stunden auf 160° und dann noch 5 Stunden auf 180° erhitzt. Nach der Aufarbeitung zeigte sich das Produkt nur wenig verändert. Sdp. $100-102^{\circ}$ bei 10 mm, $d_{15} = 0.982$; $\alpha_{D} 25 \text{ mm} = +55.60^{\circ}$.

Es erstarrte glatt in der Kältemischung nach dem Impfen.

Reduktion des *d*-Verbenons zum Dihydro-*d*-verbenol, $C_{10}H_{18}O$
(Formel V).

20 g Verbenon wurden mit 42 g Natrium in feuchter ätherischer Lösung in 4 Stunden reduziert. Der Äther wurde abdestilliert und das Reduktionsprodukt im Vakuum fraktioniert: Sdp. $100-110^{\circ}$ bei 8 mm. Das Destillat erstarrte sehr schnell zu nadelförmigen Krystallen, die auf Ton abgepreßt wurden. Ausbeute an festem Produkt: 7 g. Durch Extrahieren der Ton-scherben und Behandlung des so gewonnenen Öls mit Natrium und dann mit kalter verdünnter Permanganat-Lösung konnten weitere Mengen des Alkohols gewonnen werden.

Eigenschaften des durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Ausfrieren aus Ligroin gereinigten Produktes:

Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 58°, geruchlich dem Verbenon ähnelnd. Sdp. 218°, α_{100} in 10-prozentiger alkoholischer Lösung + 1° 30'.

0.1400 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77.

Gef. » 77.80, » 11.89.

Der Essigsäureester (mit Essigsäureanhydrid dargestellt), hatte $d_{15}^{20} = 0.9926$, $\alpha_D^{25\text{mm}} = -0.50$, V. Z. 282 entsprechend 98.7 % Ester eines Alkohols C₁₀H₁₈O. Geruch ähnlich dem des Bornylacetats.

Die Phthalestersäure des Dihydro-*d*-verbenols wurde durch 2-stündiges Erwärmen gleicher Mengen des Alkohols und Phthalsäureanhydrids auf 140° dargestellt. Höher darf man mit der Temperatur nicht gehen, sonst tritt Wasserabspaltung ein.

Das in bekannter Weise aufgearbeitete Phthalat schmolz, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bei 127—129°.

0.1506 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₄. Ber. C 71.48, H 7.34.

Gef. » 71.21, » 7.64.

Dihydro-*d*-verbenon, C₁₀H₁₆O (Formel VI).

3 g Dihydroverbenol, in Eisessig gelöst, wurden mit einer Auflösung von 1.8 g Chromsäure in Eisessig unter Kühlung oxydiert. Die grüne Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Soda mit Dampf destilliert und das Keton durch Aussalzen und Ausäthern der Destillationswässer isoliert. Ausbeute 2.3 g. Beim Zusatz von Semicarbazid-Lösung schied sich sofort ein Semicarbazon ab, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 220—221° schmolz.

Dasselbe Keton konnte auch durch Reduktion des *d*-Verbenons mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium nach Paal gewonnen werden. Es stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Dihydro-*d*-verbenol gewonnenen Produkt überein.

Analyse des aus dem Semicarbazon regenerierten Ketons:

0.1216 g Sbst.: 0.3514 g CO₂, 0.1132 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60.

Gef. » 78.81, » 10.42.

Das Keton erinnert im Geruch an Verbenon. Es bleibt beim Abkühlen in einer Kältemischung flüssig.

Sdp. 222° bei Atmosphärendruck. $d_{15}^{20} = 0.9685$, $d_{18}^{20} = 0.966$, $d_{20}^{20} = 0.9642$, $\alpha_D = +50^\circ 25'$ bei 18°, $[\alpha]_D = +52.19^\circ$, $n_D = 1.47535$ bei 20°, Mol.-Ref. ber. 43.99, gef. 44.45.

Die Benzyliden-Verbindung des Dihydro-*d*-verbenons wurde dargestellt aus gleichen Molekülen Benzaldehyd und Keton unter Zugabe von Natriummethylat oder alkoholischem Kali, verdünnter Natronlauge und dergl. Ausbeute 60 %. Derbe Prismen oder Nadeln.

Schmelzpunkt des aus Benzol-Benzin krystallisierten Produkts: 152—153°. Nach 3 Monaten war bei einem Präparat der Schmelzpunkt auf 103—104° (scharf!) gesunken. Man hat es hier anscheinend mit einer Tautomerie-Erscheinung zu tun

0.1622 g Sbst.: 0.5037 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.95, H 8.39.

Gef. » 84.70, » 8.08.

Das Oxim des Dihydro-*d*-verbenons wurde durch Erwärmen des Ketons mit Hydroxylamin-chlorhydrat und alkoholischer Kalilauge dargestellt. Ausbeute 70 %. Unscheinbare Blättchen aus Leichtbenzin, Schmp. 77—78°.

Grignards Reaktion mit *d*-Verbenon.

Zu 2.1 g Magnesiumspänen wurde eine Lösung von 12 g Jodmethyl in 50 ccm trockenem Äther langsam hinzugegeben und die erhaltene Lösung tropfenweise unter gelegentlicher Kühlung mit einer Lösung von 12 g Verbenon in 50 ccm trockenem Äther versetzt. Nach Beendigung der zuletzt durch Erwärmen beschleunigten Reaktion wurde durch die Reaktionsflüssigkeit Wasserdampf geblasen. Die flüchtigen Produkte wurden nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert.

Sdp. 48—55° bei 11 mm 6 g

• 55—62° » 11 » 3.4 »

» 62—100° » 11 » 2.2 »

Die erste Fraktion bestand, nach dem Siedepunkt und dem Geruch zu urteilen, aus einem Kohlenwasserstoff, der durch nochmalige Destillation über Natrium folgende Eigenschaften zeigte:

Sdp. 49° bei 8 mm, 175—176° bei 771 mm, $d_{15} = 0.876$, $d_{20} = 0.872$, $\alpha_D = +0^\circ$, n_D bei 20° = 1.4969. Mol.-Ref. ber. $\sqrt{2}$ 47.67, gef. 49.64.

Verharzt außerordentlich leicht, nimmt begierig Sauerstoff auf.

0.1653 g Sbst.: 0.5382 g CO₂, 0.1574 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.11, H 10.88.

Gef. » 88.80, » 10.66.

Auffällig ist es, daß der entstandene Kohlenwasserstoff völlig inaktiv ist; vermutlich liegt ein Gemisch von Isomeren vor.

l-Verbenon, C₁₀H₁₄O.

1 kg französisches Terpentingöl ($d_{15} = 0.8684$, $\alpha_{100} = -29.92^\circ$) wurde etwa 3 Monate lang in einem nur lose verschlossenen Tontopf

bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt. Das spezifische Gewicht stieg zunächst langsam, dann aber immer schneller. Schließlich hatte das braune, dickflüssige Öl eine Dichte von 0.953 bei 15°.

Bei der Destillation mit Dampf wurden 370 g von $d_{15}^{\circ} = 0.892$, $\alpha_{100} = -30.82^{\circ}$ gewonnen. Dieselben wurden zweimal durchgesotten:

		d_{15}°	α_{100}
50— 52° bei 12 mm	72.8 g	0.8672	— 33°
52— 52° » 12 »	100.6 »	0.8676	— 33.12°
52— 55° » 12 »	40.4 »	0.8694	— 33.20°
55— 70° » 12 »	50.1 »	0.872	— 28.75°
70— 90° » 12 »	48 »	0.9448	— 24.56°
90—100° » 12 »	41.5 »	0.974	— 54°
353.4 g			

Durch Schütteln der letzten Fraktion mit neutralem Sulfit und Bicarbonat wurden 18 g *l*-Verbenon isoliert, das $d_{15}^{\circ} = 0.980$ hatte, aber nur $\alpha_{100} = -126^{\circ}$. Das Semicarbazon schmolz nicht scharf bei 185—190°. Das aus dem Semicarbazon wiedergewonnene *l*-Verbenon hatte folgende Eigenschaften: $d_{15}^{\circ} = 0.980$, $\alpha_{100} = -126.84^{\circ}$, $n_D = 1.4994$.

0.1270 g Subst.: 0.3714 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.94, H 9.39.

Gef. » 79.76, » 9.69.

Die ebenso wie beim *d*-Verbenon durch Oxydation mit Permanganat gewonnene Pinononsäure schmolz bei 124—128°. Äußerlich glich sie der *d*-Modifikation.

Durch Mischung entsprechender Mengen *d*- und *l*-Verbenon wurde inaktives Verbenon erhalten, dessen Semicarbazon scharf bei 180—181° schmolz.

d-Verbenol, C₁₀H₁₆O (Formel IX).

500 g des bei der Behandlung des hochsiedenden verharzten Terpentinöls mit neutralem Sulfit abfallenden indifferenten Öls wurden nochmals mit einer Lösung von 630 g Natriumsulfit und 225 g Bicarbonat in 1800 g Wasser 42 Stunden lang geschüttelt. Das nunmehr durch Abheben und Ausäthern gewonnene indifferente Öl zeigte die Konstanten: $d_{15}^{\circ} = 0.976$, α_{100}° bei 18° = + 67.00°.

Eine Probe wurde 45 Minuten lang acetyliert und hatte dann V. Z. 188, $d_{15}^{\circ} = 0.946$, $\alpha_{100} = -6.54^{\circ}$. Nach zweistündiger Acetylierung betrug die V. Z. 152.8.

Fraktionierung: Siedepunkt ziemlich konstant (95° bei 8 mm).

	d_{15}°	α_{100}
1.	0.9724	+ 65.00°
2.	0.9730	+ 74.24°
3.	0.9730	+ 80.40°
4.	0.9730	+ 60.20°

Versuch, den Alkohol über die Phthalestersäure zu isolieren.

100 g des indifferenten Öls wurden mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid und Benzol 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, da beim Erhitzen auf 150° starke Wasserabspaltung eintrat. Diese war aber auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht zu vermeiden. Ausbeute 13.5 g Alkohol. Beim Durchsieden im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

		d_{15}°	α_{100}	
90—95°	bei 8 mm	4 g	0.972	— 8.32°
95—100°	» 9 »	4 g	0.9731	—21.43°
100—105°	» 9 »	3.5 g	0.9734	—28°

Ein einheitlicher Körper lag also nicht vor. Durch die Einwirkung der Säure hatte eine tiefgreifende Veränderung des Verbenols stattgefunden, was aus der starken Umkehrung der optischen Drehung hervorgeht.

Darstellung des *d*-Verbenols über das Benzoat hinweg.

Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann verlief sehr wenig befriedigend, bessere Ergebnisse wurden nach dem Einhornschen Pyridin-Verfahren erzielt.

100 g indifferentes Öl in 400 g Pyridin gelöst, wurden unter Kühlung mit 100 g Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung blieb 14 Stunden stehen und wurde dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Natriumcarbonat hinzugegeben und solange Wasserdampf hindurchgeblasen, bis schweres, in Wasser untersinkendes Öl im Destillat erschien. Das zurückbleibende Benzoat wog 104 g und hatte $d_{15}^{\circ} = 1.048$. Der daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnene Alkohol hatte $d_{15}^{\circ} = 0.9738$, $\alpha_{100} = +97.40^{\circ}$. Ausbeute 51 g. Er enthält kein Verbenon mehr, da sich mit Semicarbazid-Lösung kein Semicarbazon abscheiden ließ.

Der Alkohol wurde im Vakuum fraktioniert:

		d_{15}°	α_{100}	
100—102°	bei 10 mm	15 g	0.973	+ 90.90°
102—103°	» 10 »	20 »	0.974	+100°
103—106°	» 10 »	11.8 »	0.9745	+107.8°

Alle drei Fraktionen waren dickflüssig und wasserhell, von verbenonähnlichem Geruch. Die beiden letzten Fraktionen erstarrten in der Kälte-

mischung bald zu einer aus großen Blättern bestehenden Krystallmasse, die im Aussehen dem Fenchylalkohol ähnlich war. Die Krystalle ließen sich auf gut gekühlten Tontellern abpressen, wurden aber, der Zimmertemperatur ausgesetzt, bald wieder flüssig.

Eigenschaften des so gereinigten Alkohols: Sdp. 216—218°: unter Wasserabspaltung. $d_{15}^{\circ} = 0.9742$, $d_{18}^{\circ} = 0.9722$, $d_{20}^{\circ} = 0.9702$, n_D im 25-mm-Rohr bei 18° = +32.15°, $[\alpha]_D = +132.30^{\circ}$; n_D bei 20° = 1.4890. Mol.-Ref. ber. $\frac{1}{1} 45.04$; gef. 45.25.

0.1066 g Sbst.: 0.3076 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60.

Gef. > 78.70, > 10.64.

Ein festes Derivat des Alkohols haben wir bisher noch nicht erhalten können. Das Phenyl- wie das Naphthyl-urethan bildeten ziemlich harte, wasserklare, glasartige Massen, die sich in Ligroin, überhaupt in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln spielend leicht lösten und daraus auch beim Abkühlen nicht wieder herauskamen. Auch das Abtreiben des Phenylurethans mit Dampf führte nicht zu einem krystallinischen Produkt.

Das Verbenol läßt sich nicht quantitativ acetylieren. Eine Fraktion von $d_{15}^{\circ} = 0.973$, $d_{100} = +90^{\circ}$ ergab bei der Acetylierung ein Produkt von folgenden Eigenschaften: $d_{15}^{\circ} = 0.940$, $\alpha_{100} = -23.75^{\circ}$, V. Z. 154.

Oxydation des *d*-Verbenols.

a) mit Chromsäure: 15 g *d*-Verbenol ($d_{15}^{\circ} = 0.973$, $\alpha_{100} = +104.50^{\circ}$) wurden in 30 g Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 12 g Chromsäure in 24 g 75-proz. Essigsäure allmählich versetzt. Nach beendeter Oxydation wurde die essigsäure Lösung mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Soda neutralisierte Ätherlösung ergab bei der Dampfdestillation 12.8 g Rohprodukt, dem durch neutrales Sulfit 6 g Verbenon entzogen wurden, dessen Semicarbazon bei 207—208° schmolz. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton hatte $d_{15}^{\circ} = 0.981$, $n_D 25 \text{ mm} = +60.20^{\circ}$ bei 18°.

b) Oxydation mit Permanganat: 5 g desselben Verbenols wurden mit einer 2-prozentigen wäßrigen Lösung von 20 g Permanganat in der von Kerschbaum angegebenen Weise oxydiert. Nachdem alles Permanganat verbraucht war, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geschickt, der eine geringe Menge einer weißen, intensiv nach Fenchon riechenden Masse mit sich führte. Durch Abpressen auf Ton wurde sie gereinigt und erwies sich durch ihren Schmp. 171—174° als unreiner Campher.

Die in bekannter Weise gewonnene Pinononsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 128—129° und gab mit Pinononsäure aus *d*-Verbenon keine Schmelzpunktserniedrigung.

Drehung: S = 0.5266, L (Äther) = 10.3910, $p = 4.823$.

$d = 0.7333$, $\alpha = +1.42^{\circ}$, $t = 18^{\circ}$, $[\alpha]_D = +40.15^{\circ}$.

Wasser-Abspaltung aus *d*-Verbenol

a) Mit Essigsäureanhydrid: *l*-Verbenen, $C_{10}H_{14}$ (Formel IX): 55 g Rohverbenol wurden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat 5 Stunden gekocht. Das in gewohnter Weise erhaltene neutrale Rohprodukt hatte V. Z. 138 und wurde zweimal im Vakuum fraktioniert:

			d_{15}^0	α_{100}	V. Z.	
1)	50—60°	11 mm	12.4 g	0.8908	— 72°	5.6
2)	60—80°	11 »	16.4 g	0.9142	— 41.70°	84
3)	80—105°	11 •	22.4 g	0.9902	+ 29.80°	270

Es besteht also zu 50—55 % aus Kohlenwasserstoff

Nach mehrmaligem Sieden über Natrium zeigte der Kohlenwasserstoff folgende Eigenschaften: Sdp. 159—160° bei 758 mm, $d_{15}^0 = 0.8852$, $d_{20}^0 = 0.8822$, α_D im 100 mm-Rohr bei 19°: — 74.90°, n_D bei 20° = 1.49855. Mol.-Refr. ber. $\sqrt{2}$ 43.05; gef. 44.61.

0.1332 g Sbst.: 0.4368 g CO_2 , 0.1250 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.48, H 10.52.

Gef. » 89.44, » 10.43.

Zur Darstellung des Verbenens ist es übrigens gar nicht notwendig, von einem über das Benzoat gereinigten Verbenol auszugehen; man erhält es in der gleichen Beschaffenheit, wenn man das bei der Gewinnung des Verbenens abfallende indifferente Öl direkt acetyliert.

b) Mit Phosphorperoxyd bzw. Chlorzink: *p*-Cymol, $C_{10}H_{14}$: Als zu *d*-Verbenol in kleinen Mengen vorsichtig Phosphorperoxyd gegeben wurde, trat unter plötzlicher Selbsterwärmung bis zum Sieden eine stürmische Reaktion ein. Etwas weniger heftig verlief diese bei Verwendung von Chlorzink, doch wurden dabei viel polymere Produkte gebildet. Aus 20 g Rohverbenol wurden 8 g Kohlenwasserstoff erhalten, der durch Destillation über Natrium und zweimalige Behandlung mit kalter, 2-prozentiger Permanganatlösung gereinigt wurde.

Sdp. 175—176°, $d_{15}^0 = 0.8615$, α_D im 50 mm-Rohr + 0.10°, also noch nicht ganz frei von aktiven Bestandteilen. Durch Oxydation von 2 g des Kohlenwasserstoffes mit heißer Permanganat-Lösung nach Wallach¹⁾ wurden 2.1 g *p*-[Oxy-isopropyl]-benzoesäure vom Schmp. 156—157° gewonnen, entsprechend 80 % der Theorie. Es lag also *p*-Cymol vor.

***l*-Verbenol.**

Das *l*-Verbenol wurde auf analoge Weise wie die *d*-Modifikation durch Benzoylierung des mit neutralem Sulfit nicht reagierenden, hochsiedenden, verharzten französischen Terpentins gewonnen. (cf. S. 1194).

Aus 100 g wurden auf diesem Wege 50 g *l*-Verbenol erhalten, welches fraktioniert wurde:

¹⁾ A. 264, 10 [1891].

Sdp. 100—101°	12 mm	7.5 g	0.9877	— 31.08°
101—102°	12 »	13 »	0.9802	— 37.90°
102—103°	12 »	18 »	0.9785	— 50.72°
103—104°	12 »	8 »	0.9778	— 61.36°
		R 4 »		
		50 g		

Bezüglich der Drehung verweisen wir auf das beim *l*-Verbenon Gesagte. Die Dichte des *l*-Verbenols weicht von derjenigen des *d*-Verbenols etwas ab, auch im Geruch sind Unterschiede vorhanden. Das erstere durch Ausfrieren zu reinigen, mißlang völlig, da wahrscheinlich das beigemengte *i*-Verbenol das Erstarren verhinderte.

Durch vorsichtige Oxydation von Fraktion 3 mit Chromsäure in Eisessig-Lösung entstand *l*-Verbenon, das mit neutralem Sulfit gereinigt wurde. Sein Semicarbazon schmolz zwischen 185—190°. Das daraus gewonnene *l*-Verbenon hatte $d_{15} = 0.9820$, $\alpha_D = -144^\circ$ im 100 mm-Rohr.

Ferner ließ sich das *l*-Verbenol (Fraktion 3) mit Permanganat glatt zur *l*-Pinononsäure abbauen, die bezüglich ihres Schmelzpunktes völlig mit der aus *l*-Verbenon dargestellten Verbindung übereinstimmte und mit ihr gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Schmp. 124—128°. Die Ausbeute bei den beiden Oxydationsverfahren entsprach etwa der beim *d*-Verbenol erzielten.

Zum Schlusse machen wir darauf aufmerksam, daß wir weitere Untersuchungen in der Verbenon-Reihe in Angriff genommen haben, über deren Resultate wir demnächst berichten werden.

Hamburg-Billwärder, März 1913. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

144. E. Wedekind: Synthese von Boriden im elektrischen Vakuumofen.

(Eingegangen am 29. März 1913.)

Unsere Kenntnisse über Metallboride verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von Moissan¹⁾, welcher in seinem elektrischen Lichtbogenofen die Boride des Eisens, Nickels, Kobalts und Kohlenstoffs darstellte, und zwar meistens durch direkte Vereinigung der Komponenten. Die Boride der Erdalkalimetalle wurden auf einem anderen Wege gewonnen. Im übrigen ist über Metallboride

¹⁾ Le four électrique, Paris 1897, S. 356 ff.; vergl. auch »Nachträge zum elektrischen Ofen«, herausgegeben von Th. Zettel, Halle 1900, S. 32 ff.