

selbst mit Essigsäure-anhydrid zur Bestimmung von Oxy-säuren acetyliert werden, erscheint mithin nicht zutreffend.

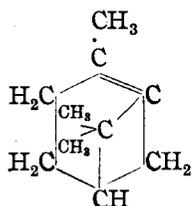
Die Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E. V. Berlin hat einen Teil der im Vorstehenden beschriebenen Versuche durch materielle Zuwendungen in dankenswerter Weise unterstützt.

275. Friedrich Richter und Werner Wolff: Über katalytische Isomerisation des Pinens.

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

Bei Versuchen über katalytische Isomerisation von Pinen mit Hilfe von Palladium hat N. Zelinsky vor längerer Zeit ein „Isopinien“ der nebenstehenden Formel erhalten¹⁾. Seine Konstitution erregte unser Interesse, da sie der Bredtschen Regel²⁾ zu widersprechen schien und das Isopinien in Erörterungen über Fragen der Katalyse mehrfach als Beispiel herangezogen worden ist³⁾. Da die spärlichen experimentellen Angaben von Zelinsky auch andere Deutungen zuzulassen schienen, haben wir seine Versuche mit einem wohldefinierten α -Pinen wiederholt und einwandfrei feststellen können, daß in dem Präparat von Zelinsky lediglich ein Gemisch von α -Pinen und Pinan vorliegt. Mit dieser Auffassung stehen auch Elementar-Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften des Isopinens sowie seine Unfähigkeit, ein krystallisiertes Hydrochlorid zu geben, in bester Übereinstimmung. Das „Isopinien“ ist somit aus der Literatur zu streichen⁴⁾.

Wir haben uns indessen mit diesen Beobachtungen nicht begnügt, sondern auch das β -Pinen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. Hier findet nun in der Tat eine überraschend glatt verlaufende katalytische Isomerisation statt: Schon kurzes Schütteln von wasserstoff-beladenem Palladium mit β -Pinen genügt, um dieses quantitativ in α -Pinen umzulagern; fährt man mit dieser Behandlung fort, so erfolgt Hydrierung zu Pinan. Diese Versuche bilden eine interessante Parallele zu den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von Austerweil⁵⁾, der β -Pinen durch Erhitzen mit Trichlorphenol oder Abietinsäure auf 150° bzw. 170° in das α -Isomere verwandelte. Wie man sieht, ist der gleiche Prozeß schon unter wesentlich milderen Bedingungen bei Zimmer-Temperatur zu erreichen. Belädt man das Palladium nicht mit Wasserstoff, so findet keine Umwandlung in α -Pinen statt. Es ist aber unseres Erachtens unnötig, hieraus auf eine Beteiligung des Wasserstoffs am Reaktionsablauf zu schließen, da die röntgenographisch festgestellte



¹⁾ B. 44, 2782 [1911].

²⁾ B. 35, 1286 [1902]; J. pr. [2] 95, 133 [1917]; A. 437, 1 [1924]; vergl. auch Ruzicka, Helv. 3, 785 [1920]. — Auf einen brieflichen Hinweis des einen von uns teilte uns Hr. Zelinsky am 2. Oktober 1925 mit, daß er neuerdings eine Formel des Isopinens mit tricyclischem Skelett bevorzuge (siehe auch B. 58, 2758 [1925]).

³⁾ z. B. Cusmano, R. A. L. [5] 22, I 713 [1913]; Zelinsky, B. 58, 2758 [1925].

⁴⁾ Die Bezeichnung „Isopinien“ war zudem bereits vergeben für einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ von Aschan (C. 1909, II 26; B. 40, 2750 [1907]), der später von Komppa, Roschier (C. 1917, I 751) als *d, l*- α -Fenchon erkannt wurde

⁵⁾ Bl. [4] 39, 695 [1926].

Verschiedenheit der Gitterstrukturen von Palladium und Palladiumwasserstoff⁶⁾ eine ausreichende Erklärung für das unterschiedliche Verhalten bei der Katalyse geben könnte.

Wir glauben, in dem vorliegenden Fall das erste Beispiel einer wirklichen katalytischen Isomerisation einer organischen Substanz durch ein Edelmetall ohne gleichzeitige Disproportionierung⁷⁾ gegeben zu haben. Jedenfalls kann jetzt die seinerzeit berechnete Ansicht Wallachs⁸⁾ von den „Bedingungen, unter denen jede Umlagerung ausgeschlossen ist“, nicht mehr in vollem Umfang aufrecht erhalten werden⁹⁾. Wir haben inzwischen unsere Untersuchungen auf Sabinen und andere Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung ausgedehnt und werden darüber demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen benötigte Palladiumschwarz wurde zunächst nach den Angaben von Zelinsky¹⁰⁾ dargestellt. Eine salzsaure 5-proz. Lösung von PdCl₂ wurde mit 20–25-proz. Kalilauge in geringem Überschuß versetzt, das ausgeschiedene Hydroxyd mit 50-proz. Ameisensäure in Lösung gebracht und dann durch Erwärmen das Palladium abgeschieden. Ergab ein Probeversuch im Reagensglas, daß das Palladium nicht glatt ausgefällt wurde, so setzte man nochmals Ameisensäure und eventuell Kalilauge zu. Da wir indes nach dieser Vorschrift Katalysatoren von sehr ungleichmäßiger Beschaffenheit erhielten, bereiteten wir uns das Palladiumschwarz später nach dem ausgezeichneten Rezept von Wieland¹¹⁾. Wir stellten den Katalysator für jeden Versuch frisch her und kontrollierten seine Aktivität an dem Verhalten gegen absol. Ameisensäure (Katalysatoren nach Zelinsky entwickelten bei 18° in 20 Min. 12–20 ccm Gas¹²⁾, solche nach Wieland in wenigen Minuten 40–60 ccm pro Gramm).

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche dienten je 3 kg sorgfältig ausfraktioniertes *d*- α -Pinen und *l*- β -Pinen, das uns die Firma Schimmel & Co. in bekannter Generosität zur Verfügung stellte, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei. Beide Präparate wurden nochmals ausfraktioniert und vor jedem Versuch frisch destilliert¹³⁾. Einige Versuche wurden mit einem linksdrehenden, anscheinend weniger einheitlichen Pinen der Firma Kahlbaum ausgeführt.

Bei den Versuchen über das „Isopinen“ sättigten wir in möglichster Anlehnung an die Angaben von Zelinsky den Katalysator in einem kugel-

⁶⁾ Mc Keehan, Phys. Rev. [2] **21**, 334 [1923]; Osawa, Science Rep. Tohoku Imp. Univ. **14**, 43; C. **1925**, II 1332.

⁷⁾ Um eine solche handelt es sich bei den Versuchen von Wieland (B. **45**, 484 [1912]) und Zelinsky (B. **58**, 864 [1925]).

⁸⁾ A. **381**, 53 [1911].

⁹⁾ vergl. in diesem Zusammenhang auch die Beobachtungen von Windaus, B. **52**, 174 [1919], und Waser, Helv. **8**, 117 [1925].

¹⁰⁾ nach freundlicher Privat-Mitteilung.

¹¹⁾ B. **45**, 489 [1912].

¹²⁾ vergl. auch Tausz, v. Putnoky, B. **52**, 1576 [1919].

¹³⁾ Alle Siedepunkts-Bestimmungen wurden im Rechenberg-Kolben (vergl. v. Rechenberg: Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, S. 113, Miltitz 1923; Ber. von Schimmel & Co. **1919**, 103) mit abgekürztem Thermometer ausgeführt. Die Siedepunkte sind also korrigiert. Alle Drehungangaben beziehen sich auf 100 mm Rohrlänge.

förmigen Gefäß, in welches das Gas durch eine Capillare von unten eintrat, unter absol. Äther mit Wasserstoff, gaben dann das Pinen dazu und ließen einige Stunden Wasserstoff hindurchperlen. Wir führen von 8 gleichartig verlaufenen Versuchen 3 hier auf:

1. Angewandt 54 g *d*- α -Pinen (Sdp.₇₆₀ 156.0—157.5⁰; d_4^{20} : 0.8594; n_D^{20} : 1.4652; α_D : +41.7⁰ im 100-mm-Rohr) und 4.4 g Palladium. Versuchsdauer 6 Stdn. Zurückgewonnen unverändertes α -Pinen: Sdp.₇₅₀ 155.8—157.1⁰; d_4^{20} : 0.8585; n_D^{20} : 1.4651; α_D : +40.4⁰.

2. 27 g *d*- α -Pinen (Sdp.₇₅₃ 156.6—157.4⁰; n_D^{20} : 1.4654; α_D : +42.4⁰), 2 g Pd, 6 Stdn. Konstanten des resultierenden Produktes: Sdp.₇₅₃ 156—157.2⁰; n_D^{20} : 1.4638; α_D : +40.3⁰.

3. 28.5 g *l*- α -Pinen von Kahlbaum (Sdp.₇₅₄ 154.4—156.4⁰; d_4^{20} : 0.8656; n_D^{20} : 1.4682; α_D : -42.4⁰), 5 g Palladium, 6 Stdn. Konstanten des resultierenden Produktes: Sdp.₇₆₄ 153.5—158.3⁰ (ohne besonderen Haltepunkt); d_4^{20} : 0.8631; n_D^{20} : 1.4661; α_D : -40.8⁰.

Aus diesen Versuchen ergibt sich mit aller Deutlichkeit, daß von einer Erhöhung des Siedepunktes — und dies ist die einzige positive Eigenschaft des „Isopinens“ (Sdp.₇₆₀ 158.5—159.5⁰) — keine Rede sein kann. Die unbedeutende Erhöhung des Siedepunktes in Versuch 3 findet ihre Erklärung in der geringeren Einheitlichkeit des Kahlbaumschen Pinens, auf die wir unten noch zurückkommen. Aus den nachfolgend nach der Literatur mitgeteilten (auf 20⁰ umgerechneten) Konstanten:

	α -Pinen ¹⁴⁾	β -Pinen ¹⁶⁾	Pinan ¹⁶⁾
Sdp. ₇₆₀	155—156 ⁰	163—164 ⁰	166—168.5 ⁰
d_4^{20}	0.8562	0.8686	0.855—0.860
n_D^{20}	1.4658	1.4849	1.461—1.462
$[\alpha]_D$	+48 ⁰	-19.8 ⁰	+16—+22 ⁰

ersieht man, daß bei der Hydrierung des α -Pinens Dichte, Brechungsindex und Drehung erniedrigt werden, und die minimalen Veränderungen, die unser α -Pinen erlitten hat, werden in diesem Sinne zu deuten sein. Die gewählte Versuchsanordnung ist, worauf auch Vavon¹⁷⁾ gelegentlich hingewiesen hat, für Hydrierungen wenig günstig. Schüttelt man dagegen das *d*- α -Pinen (25 g) in einer Schüttelbirne nach Willstätter¹⁸⁾ unter Atmosphärendruck mit 4 g Palladium (Wieland) und Wasserstoff, so werden die Veränderungen, die ein „Isopin“ vortäuschen, deutlich: das Präparat zeigt nach 1 Stde.: Sdp.₇₆₆ 158.9—161⁰; n_D^{20} : 1.4624; α_D : +33.9⁰. Nach weiteren 4 Stdn. ist Sdp.₇₆₆ 167—169.0⁰; n_D^{20} : 1.4600; α_D : +17.5⁰. Weitere 6-stdg. Behandlung mit frischem Katalysator (3.3 g) ändert an den Daten nichts mehr: Sdp.₇₆₅ 167—169.2⁰; d^{18} : 0.8541; n_D^{17} : 1.4616; α_D : +17.5⁰. Es liegt also reines Pinan vor. Die geringere Einheitlichkeit des Kahlbaumschen Pinens zeigt sich bei gleicher Behandlung: Ausgangsmaterial 25 g (Sdp.₇₇₀ 156.5⁰ bis 158.4⁰; n_D^{20} : 1.4683; α_D : -44.3⁰) und 3.2 g Pd (Wieland). Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. Sdp.₇₇₀ 160.5⁰; n_D^{20} : 1.4629; α_D : -19.5⁰; nach weiteren 3 Stdn. Sdp.₇₇₀ 164.0⁰ bis 167.5⁰; d_{20}^{20} : 0.861; n_D^{20} : 1.4595; α_D : +1.7⁰!

¹⁴⁾ Dupont, Bl. [4] **33**, 1261 [1923]; Les essences de térébenthine, S. 198. Paris 1925. Pariselle, C. r. **172**, 1496 [1921].

¹⁶⁾ Dupont, a. a. O. ¹⁶⁾ Nach der Tabelle bei A. Lipp, B. **56**, 2099 [1923].

¹⁷⁾ A. ch. [9] **1**, 148 [1914].

¹⁸⁾ vergl. Houben, Methoden d. organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. II [Leipzig 1925], S. 494.

Nach Drehung und Elementar-Zusammensetzung enthält das „Isopinen“ von Zelinsky etwa 20–30% Pinan. Bei der großen Löslichkeit des Pinen-Hydrochlorids kann man erwarten, daß ein solches Gemisch beim Sättigen mit Chlorwasserstoff keine krystallinische Ausscheidung mehr geben wird. Versuche mit synthetisch hergestellten Gemischen dieser Zusammensetzung haben unsere Vermutung bestätigt. Sättigt man weiterhin ein reines α -Pinen mit Chlorwasserstoff und fügt dann zu der halbfesten Masse eine entsprechende Menge Pinan, so löst sich das bereits ausgeschiedene Pinen-Hydrochlorid völlig wieder auf. Damit ist auch die Unfähigkeit des Isopinens, „trocknen Chlorwasserstoff zu binden“, dahingehend aufgeklärt, daß Chlorwasserstoff zwar gebunden, das Hydrochlorid aber nicht ausgeschieden wird.

Wir sind dann dazu übergegangen, β -Pinen zunächst unter den Bedingungen von Zelinsky analog zu behandeln. 38.5 g β -Pinen (Sdp.₇₅₈ 164.5⁰ bis 165.8⁰; n_D^{20} : 1.4790; α_D : -21.6⁰) wurden 7 Stdn. der Einwirkung von 3 g Palladium (Zelinsky) und Wasserstoff ausgesetzt. Das resultierende Produkt erweist sich als *l*- α -Pinen: Sdp.₇₅₈ 156.6–156.8⁰; n_D^{20} : 1.4647; α_D : -40.0⁰; Ausbeute 37 g. Dieses α -Pinen wurde zur weiteren Charakterisierung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; Ausbeute an Bornylchlorid 18 g. Ein zweiter Versuch mit 40 g β -Pinen gab nach 6 Stdn. ein α -Pinen mit folgenden Konstanten: Sdp.₇₅₄ 156.5–157.2⁰; d_4^{20} : 0.8571; n_D^{20} : 1.4645; α_D : -40.0⁰.

Unvergleichlich viel rascher erfolgt die gleiche Umwandlung, wenn man das β -Pinen mit dem Katalysator (Zelinsky) in der Birne schüttelt. Bereits nach 1 Stde. ist die Umwandlung beendet: Sdp.₇₅₆ 155.7–157.6⁰; n_D^{20} : 1.4629; α_D : -39.0⁰. Bei fortgesetztem Schütteln mit Palladium und Wasserstoff entsteht schließlich Pinan¹⁹⁾: Sdp.₇₆₀ 168.8⁰; d_4^{20} : 0.8524; n_D^{20} : 1.4605; α_D : -17.9⁰. Wir haben dieses Pinan noch weiter gereinigt durch Schütteln mit 2-proz. Permanganat-Lösung in Gegenwart von Soda und haben aus 21 g Substanz 19 g mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen: Sdp.₇₆₆ 167.0–170.0⁰; n_D^{20} : 1.4594; α_D : -17.6⁰.

Versuche, β -Pinen in Abwesenheit von Wasserstoff (durch Schütteln mit Palladium nach Zelinsky oder Wieland in der Schüttelbirne in Kohlendioxyd oder Stickstoff) umzulagern, schlugen fehl. Dagegen genügt es, das Palladium erst mit Wasserstoff zu sättigen und dann in Stickstoff-Atmosphäre zu schütteln: Sdp.₇₆₈ 157.4⁰; n_D^{20} : 1.4624; α_D : -38.4⁰. Auch wenn man den Äther wegläßt und das Palladium unter reinem β -Pinen mit Wasserstoff in der Schüttelbirne belädt, erfolgt die Umwandlung in α -Pinen, wenn auch anscheinend nicht so rasch²⁰⁾.

Berlin, den 2. Juli 1926; Laborat. d. Hofmann-Hauses.

¹⁹⁾ Ist der angewandte Katalysator sehr aktiv, so verläuft auch die Hydrierung von Anfang an sehr rasch, und man erhält leicht Gemische von α -Pinen und Pinan; es empfiehlt sich deshalb, die Wasserstoff-Absorption am Gasometer zu verfolgen.

²⁰⁾ vergl. die analogen Beobachtungen über das Verhalten von Palladiumwasserstoff bei Zelinsky, B. 44, 2307 [1911].