

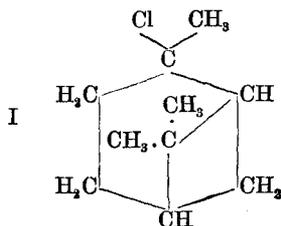
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über das PinenchlorhydratVon **Hans Meerwein** und **Julius Vorster**¹⁾

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 15. Juli 1936)

Im Verlaufe einer Diskussion über den Mechanismus der Bildung von 2,6-Dihalogenamphanen bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Pinen, äußert sich Kondakow²⁾ auch über das wahre tertiäre Pinenchlorhydrat, dessen Entstehung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Pinen bei tiefen Temperaturen O. Aschan³⁾ und wir⁴⁾ unabhängig voneinander nachgewiesen haben. Nach Kondakow kann es noch nicht als festgestellt gelten, ob die von uns erhaltene kristallinische Verbindung das wahre tertiäre Pinenchlorhydrat, d. h. das Anlagerungsprodukt von Salzsäure an die Doppelbindung des Pinen von der Formel



darstellt, oder ob es eine „auf Kosten der Nebervalenz des Pinen entstandene Komplexverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \dots \text{HCl}$ ist“.

In der Tat besitzt das Pinenchlorhydrat in mancher Hinsicht die Eigenschaften einer Molekülverbindung. So zerfällt es beim Auflösen in Äther allmählich in seine Komponenten;

¹⁾ Diss. Königsberg 1923.²⁾ Ber. 62, 152 (1929).³⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III, 629.⁴⁾ Ber. 55, 2521 (1922).

z. B. beträgt die Dissoziation einer 10%igen Pinenchlorhydratlösung bei 0° innerhalb 15 Stunden bereits 10,9%. Irgend eine andere Veränderung des Pinenchlorhydrats findet in ätherischer Lösung nicht statt (s. u.). Es ist uns ferner trotz zahlreicher Versuche nicht möglich gewesen, das Chloratom im Pinenchlorhydrat durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, in ähnlicher Weise wie in so glatter Reaktion das Camphenchlorhydrat in Camphenhydrat übergeführt werden kann. Weder die Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd noch die Hydrolyse mit einer auf -20° abgekühlten Kochsalzlösung unter ständiger Neutralisation der abgespaltenen Salzsäure ergab nachweisbare Mengen von Pinenhydrat. Die Reaktion bestand lediglich in einer Abspaltung von Salzsäure.

Trotzdem lassen eine Reihe anderer Beobachtungen keinen Zweifel darüber aufkommen, daß das Pinenchlorhydrat keine Molekülverbindung, sondern eine normale Valenzverbindung der obigen Formel I darstellt. Wir haben schon in unserer ersten kurzen Mitteilung darauf hingewiesen, daß man das Pinenchlorhydrat ebenso wie das Camphenchlorhydrat und das Triphenylchlormethan durch Zusatz einer hinreichenden Menge Äther derart reaktionsunfähig machen kann, daß es möglich ist, die freie Salzsäure neben dem sonst so überaus reaktionsfähigen Pinenchlorhydrat mit Natriumäthylatlösung zu titrieren. Wir halten es für ausgeschlossen, daß dies bei einer Molekülverbindung $C_{10}H_{16} \dots HCl$ möglich wäre.

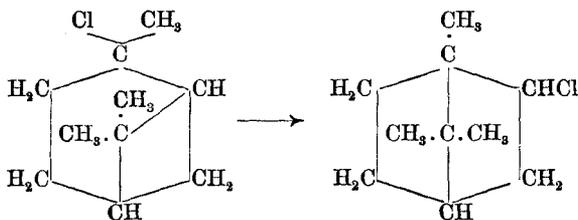
Ganz besonders beweiskräftig scheint uns eine Beobachtung zu sein, die wir bei den erwähnten Hydrolysierungsversuchen des Pinenchlorhydrats mit abgekühlter Kochsalzlösung gemacht haben. Hierbei wurde das in der weiter unten angegebenen Weise dargestellte Pinenchlorhydrat mit einer auf -20° abgekühlten Kochsalzlösung lebhaft turbiniert, wobei wir durch ständiges Zutropfenlassen von Natronlauge dafür Sorge trugen, daß die Kochsalzlösung stets nur ganz schwach sauer reagierte. Es zeigte sich nun, daß bei dem geringsten Alkaliüberschuß die Hydrolyse bzw. die Salzsäureabspaltung fast vollkommen aufhörte, obwohl, wie wir uns ausdrücklich überzeugten, noch der größte Teil des Pinenchlorhydrats unverändert war. Stellt man vorübergehend das Rührwerk ab, so tritt zunächst an der Trennungsfläche nach einigen Minuten

saure Reaktion ein, worauf nach Wiederanstellen des Rührwerks die Hydrolyse mit großer Geschwindigkeit fortschreitet. Diese Erscheinungen sind typisch für die Hydrolyse eines Chlorids, die durch Wasserstoffionen beschleunigt wird und sind völlig unvereinbar mit der Annahme einer Molekülverbindung, die doch zweifellos durch Alkali leichter gespalten werden müßte, als durch Säuren.

Hierzu kommt noch die weitgehende Analogie des Pinenchlorhydrats mit dem Camphenchlorhydrat, dessen Konstitution durch die Überführung in Camphenhydrat bewiesen ist. Diese Analogie erstreckt sich in erster Linie auf die Umlagerungserscheinungen, die diese beiden Chloride auszeichnen.

Es gelang uns durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in mit Petroläther verdünntes, reines Pinen bei -60 bis -70° unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß und Absaugen des sich krystallinisch abscheidenden Pinenchlorhydrats unter gleichen Bedingungen, Präparate zu erhalten, welche einen Gehalt von etwa 70% Pinenchlorhydrat aufweisen. Der Rest besteht aus etwas unangegriffenem Pinen, Bornylchlorid (20 bis 25%) und Limonenchlorhydrat ($5-7\%$). Das so gewonnene Pinenchlorhydrat bildet bei langsamer Krystallisation aus Petroläther lange, große, durchsichtige Krystallnadeln, welche je nach der Reinheit zwischen -25 und -5° schmelzen. Der Eigengeruch des Pinenchlorhydrats läßt sich nicht feststellen, da dasselbe beim Herausbringen an die Luft durch die Feuchtigkeit rasch zersetzt wird.

Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der es sich in Bornylchlorid umlagert:



Bei -60° läßt sich das Pinenchlorhydrat bei Feuchtigkeitsabschluß ohne wesentliche Veränderung aufbewahren. Sobald sich jedoch das Pinenchlorhydrat auf etwa Zimmer-

temperatur erwärmt, findet unter plötzlicher Wärmeentwicklung und lebhafter Salzsäureabspaltung eine fast momentane Umlagerung in Bornylchlorid statt.

Bei einem mit 7,7 g ausgeführten Versuch stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches innerhalb 4 Minuten von -25° auf 0° , in weiteren 6 Minuten von 0 auf $+25^{\circ}$, um dann plötzlich auf $68,5^{\circ}$ emporzuschnellen. Weniger reine Pinenchlorhydratpräparate zeigen diese Umwandlung schon bei tieferen Temperaturen. Ebenso kann man dieselbe bei tieferen Temperaturen durch Zusatz eines Katalysators (SnCl_4) momentan hervorrufen.

Durch Alkohol wird das Pinenchlorhydrat selbst bei tiefen Temperaturen momentan zersetzt. Es titriert sich also in alkoholischer Lösung wie freie Salzsäure. Nach Zusatz von Äther indessen verläuft die Neutralisation durch Natriumäthylat nicht momentan. Vielmehr beobachtet man die gleichen verzögerten Neutralisationserscheinungen wie beim Camphenchlorhydrat und Camphenbromhydrat, d. h. die durch Zusatz von Lauge auftretende alkalische Reaktion verschwindet stets wieder nach kurzer Zeit, bis die Gesamtmenge der Salzsäure abgespalten ist. Durch Zusatz von viel Äther (50 ccm auf 0,5 g) läßt sich, wie schon erwähnt, das Pinenchlorhydrat so weit inaktivieren, daß es durch alkoholische Natriumäthylatlösung nur äußerst langsam zersetzt wird, so daß damit die Möglichkeit gegeben ist, in ätherischer Lösung die freie Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator neben dem Pinenchlorhydrat zu titrieren. Damit ist die analytische Grundlage gegeben, welche es ermöglicht, den Verlauf der Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid kinetisch zu verfolgen. Trotz erheblicher experimenteller Schwierigkeiten, die durch die große Unbeständigkeit des Pinenchlorhydrats bedingt sind, vermochten wir auf diese Weise nachzuweisen, daß eine vollkommene Parallele dieser Umlagerung mit dem Übergang des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid besteht.

Wir untersuchten die Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid bei 0° in folgenden Lösungsmitteln: Äther, Petroläther, Toluol, Chlorbenzol und Anisol. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist aus folgender Figur ersichtlich.

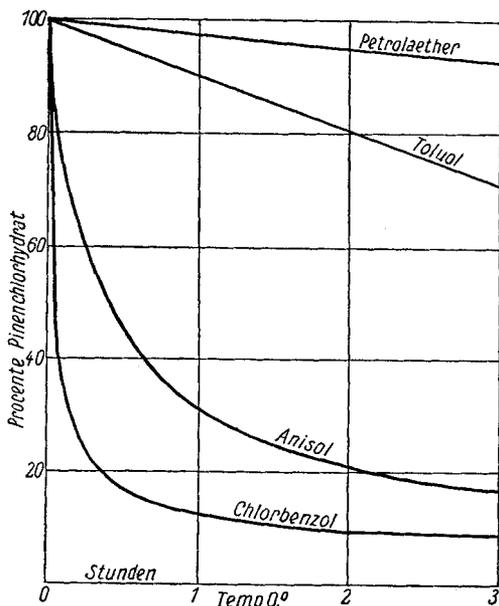


Fig. 1.

Die Umlagerungsgeschwindigkeiten des Pinenchlorhydrats ordnen sich, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt, annähernd in der gleichen Reihenfolge, wie sie bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid festgestellt worden ist; nur der in Chlorbenzol gefundene Wert fällt aus der Reihe heraus.

Lösungsmittel	Pinenchlorhydrat $t = 0^\circ; K$	Camphenchlorhydrat $t = 40^\circ; K$
Äther	sehr klein	sehr klein
Petroläther . .	0,0096	0,00062
Toluol	0,1024	0,00396
Chlorbenzol . .	5,280	0,0123
Anisol	0,995	0,0247

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß bei verschiedenen Versuchen in demselben Lösungsmittel die Geschwindigkeitskonstanten z. T. recht erheblich differieren, was auf geringe katalytische Beimengungen, insbesondere auf kleine Feuchtigkeitsmengen zurückzuführen ist, die sich beim Hantieren mit dem gegen Feuchtigkeit äußerst

empfindlichen Pinenchlorhydrat bei der niedrigen Temperatur kaum vermeiden lassen. Als die wahrscheinlich richtigsten Werte haben wir daher unter den zahlreich ausgeführten Versuchen diejenigen ausgewählt, welche die kleinste Geschwindigkeitskonstante aufwiesen. Daß unter diesen Umständen die Konstanz der K -Werte keine besonders günstige ist, ist nicht weiter verwunderlich. Immerhin lassen die folgenden in Toluol bzw. Petroläther ausgeführten Versuche erkennen, daß es sich auch bei der Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid um eine monomolekulare Reaktion handelt, für die die Gleichung gilt:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} .$$

Lösungsmittel Petroläther.
Temp. 0°

t in Stdn.	Proz. Pinenchlorhydrat	K
0	100	—
12	87,39	0,0112
15	83,48	0,0120
20	82,16	0,0099
68	69,98	0,0052
Mittel:		0,0096

Lösungsmittel Toluol
Temp. 0°

t in Stdn.	Proz. Pinenchlorhydrat	K
0	100	—
0,25	97,82	0,0884
0,5	95,78	0,0861
1,08	91,08	0,0863
1,58	86,71	0,0902
2,08	79,82	0,1083
2,58	74,18	0,1156
3,08	69,65	0,1173
3,58	62,75	0,1270
Mittel:		0,1024

Ebenso wie beim Camphenchlorhydrat verläuft die Umlagerung des Pinenchlorhydrats in ätherischer Lösung unmeßbar langsam. Es ist daher, wie schon erwähnt, möglich, das sonst leicht veränderliche Pinenchlorhydrat durch Zusatz von Äther zu stabilisieren.

Durch diese Versuche dürfte die vollkommene Parallele der beiden intramolekularen Atomverschiebungen: Pinenchlorhydrat \rightarrow Bornylchlorid und Camphenchlorhydrat \rightarrow Isobornylchlorid erwiesen sein. Gleichzeitig scheint uns damit der Beweis erbracht, daß Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat gleichgebauete Verbindungen sind, ersteres also eine normale Valenzverbindung und keine Molekülverbindung darstellt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Pinenchlorhydrats

Als Pinenquelle diente griechisches Terpentinöl, das zur Befreiung von geringen Mengen an Oxydationsprodukten und von Feuchtigkeitsspuren zunächst 1 Stunde mit etwas festem Ätzkali erhitzt und hierauf im Wasserstoffstrom über Natrium destilliert wurde. Es siedete unter 200 mm Druck zwischen 114 und 117° und erstarrte beim Abkühlen mit einer Äther-Kohlensäuremischung zu farblosen, prismatischen Säulen, die bei ungefähr -60° schmelzen. Das so erhaltene Pinen darf sich beim Erwärmen mit pulverisiertem Ätzkali auf dem Wasserbade nicht färben.

Für die Darstellung des Pinenchlorhydrats benutzten wir eine Apparatur, die das Einleiten von Chlorwasserstoff in die petrolätherische Pinenlösung unter beständigem Rühren und unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gestattete. Dieselbe besteht aus einem etwa 25 cm langen und 5 cm weiten Reagensglas, das durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die mittlere Durchbohrung führt das T-förmige Gaseinleitungsrohr, das zugleich als Führung für die Achse des mit einem Quecksilberschluß versehenen Rührers dient. Durch die zweite Durchbohrung ist ein Pentanthermometer eingeführt, das bis in die Reaktionsflüssigkeit hineinragt. Die dritte Durchbohrung trägt ein Gasableitungsrohr mit anschließendem Chlorcalciumrohr. Das Reaktionsgefäß wird durch ein Ätherkohlensäuregemisch abgekühlt, das sich in einem Weinholdschen Gefäß befindet¹⁾. Die Salzsäure wird durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen getrocknet. Als erste Waschflasche dient eine Woulfsche Flasche mit einem mit Quecksilber gefüllten Sicherheitsrohr, durch das die überschüssige Salzsäure entweichen kann. Zur Regulierung des Salzsäurestroms dient ein Quetschhahn, der sich zwischen der letzten Waschflasche und der Woulfschen Flasche befindet.

In ein Gemisch von 27,2 g Pinen und 9 g niedrig siedendem Petroläther wird unter fortwährendem Rühren bei -60

¹⁾ Die Reaktionsflüssigkeit muß beim Eintauchen in die Äther-Kohlensäuremischung unbedingt klar bleiben. Andernfalls ist das Pinen oder der Petroläther wasserhaltig und zur Verwendung ungeeignet.

bis -70° ein langsamer Salzsäurestrom eingeleitet. Sollte durch irgendeinen Zufall der Rührer aussetzen, so ist der Salzsäurestrom sofort zu unterbrechen. Die Absorption der Salzsäure erfolgt momentan. Es ist zweckmäßig, nur etwa 80% der theoretischen Menge Salzsäure einzuleiten, da sonst die Gefahr besteht, daß sich durch einen lokalen Salzsäureüberschuß das gebildete Pinenchlorhydrat in Bornylchlorid umlagert, was man sofort an dem Steigen des eingetauchten Thermometers erkennt. Das Einleiten der Salzsäure dauert etwa $1\frac{3}{4}$ —2 Stunden. Nach ungefähr 1 Stunde beginnt die Abscheidung des in kaltem Petroläther schwer löslichen Pinenchlorhydrats und gegen Schluß des Versuches stellt das Reaktionsgemisch einen ziemlich dickflüssigen Krystallbrei dar, der noch gerade gut mit dem Rührer bewegt werden kann.

Das Absaugen des gegen Luftfeuchtigkeit und gegen Temperaturerhöhung außerordentlich empfindlichen Pinenchlorhydrats erfolgte mit Hilfe einer sorgfältig gereinigten und gut getrockneten Gurocelfilterkerze unter Verwendung einer Einrichtung, wie sie bereits von E. Fischer¹⁾ für ähnliche Fälle beschrieben ist. Da sich das Pinenchlorhydrat bei der Darstellung in sehr fein krystallinischer Form abscheidet, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dasselbe durch Erwärmen auf etwa -10 bis -20° zunächst gerade in Lösung zu bringen, die Gurocelfilterkerze rasch einzuführen, und nun durch vorsichtiges Eintauchen des Reaktionsgefäßes in die Kältemischung das Pinenchlorhydrat langsam auskrystallisieren zu lassen. Unter diesen Bedingungen scheidet sich das Pinenchlorhydrat in langen, großen, durchsichtigen Krystallnadeln ab, von denen sich die petrolätherische Mutterlauge leicht mittels der Filterkerze absaugen läßt. Nach dem Absaugen läßt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Apparatur streichen.

Analytische Bestimmungsmethoden

1. Bestimmung der freien Salzsäure. Etwa 0,5 g der Substanz werden in 50 ccm Äther gelöst und unter Verwendung von Jodeosin als Indicator die freie Salzsäure mit $n/5$ -Natrium-

¹⁾ Ber. 38, 616 (1905).

äthylatlösung titriert. Der Umschlag ist scharf und bleibt nach der Neutralisation noch etwa 10 Minuten bestehen.

2. Bestimmung des Pinenchlorhydrats. Etwa 0,5 g Substanz werden nach Zusatz von 20 ccm Methylalkohol mit $n/5$ -Natriumäthylatlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert.

3. Bestimmung des Limonenchlorhydrats. Dieselbe erfolgt durch 1-stündiges Kochen mit überschüssiger $n/5$ -Natriumäthylatlösung und Rücktitration des unverbrauchten Äthylats mit $n/5$ -alkoholischer Salzsäure. Die Bestimmung erfolgt in der gleichen Probe, die zur Bestimmung des Pinenchlorhydrats gedient hatte.

4. Bestimmung des Bornylchlorids. Die Bestimmung beruht auf der Beobachtung, daß das Bornylchlorid beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumacetat vollständig entchlort wird.

0,3—0,5 g Substanz werden in einem dickwandigen Reagensglas von etwa 15 ccm Inhalt, das mit einem mit Steigrohr versehenen Korkstopfen verschlossen ist, mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumacetat und der 5—6 fachen Menge Phenol 3 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbadess allmählich von 120° auf 220° gesteigert wird. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Reagensglases in viel Wasser gelöst, reichlich Ferriammoniumsulfatlösung hinzugegeben, mit so viel Salpetersäure versetzt, daß die anfänglich auftretende Färbung verschwindet, und das Chlor in üblicher Weise titriert. Von dem so ermittelten Chlorwert ist die bei den Bestimmungen 1—3 gefundene Chlormenge in Abzug zu bringen.

Nachstehend seien die Analysenergebnisse verschiedener im Laufe der Untersuchungen dargestellter Pinenchlorhydratpräparate wiedergegeben, wie sie nach dem Absaugen mittels der Filterkerze erhalten wurden.

Vers.-Nr.	Freie Salzsäure	Pinenchlorhydrat	Limonenchlorhydrat	Bornylchlorid
1	—	75,29	9,31	15,41
2	—	80,30	7,15	12,55
3	3,16	68,93	6,99	20,91
4	2,37	70,63	7,11	19,88
5	0,36	63,45	7,47	28,71

Ausführung der kinetischen Versuche zur Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid

Nach dem Absaugen des Pinenchlorhydrats wurde die Filterkerze herausgenommen, noch etwa anhaftende Krystalle rasch abgekratzt, das große Reagensglas mit einem Gummistopfen verschlossen, gewogen, die 10-fache Menge des Lösungsmittels hinzugefügt und nach gutem Umschütteln das Reagensglas in einen Eisthermostaten gesetzt. Es wurde dann sofort eine Probe von 5 bzw. 10 ccm entnommen, der Gehalt an Pinenchlorhydrat bestimmt und der gefundene Wert als Anfangswert = 100 % gesetzt. In einigen Fällen trat trotz sorgfältigen Arbeitens eine Trübung der Lösung ein, was auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt hindeutet. In diesem Falle wurden bei der Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit anormal hohe Werte erhalten.

Die gefundenen Werte der Umlagerungsversuche sind aus der Figur S. 87 und den Tabellen S. 87 und 88 zu entnehmen.