

Für die Bibliothek sind eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 72. (Schluss des Registers.) Breslau 1895.
 742. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 7. Aufl. Neu bearb. v. R. Anschütz. II. Bd.: Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. (Unter Mitwirkung von G. Schroeter.) Bonn 1896.
 766. Remsen, Ira, Einleitung in das Studium der Chemie. Bearb. von Karl Seubert. 2. Aufl. Tübingen 1895.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 i. V.
 W. Will.

Mittheilungen.

1. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

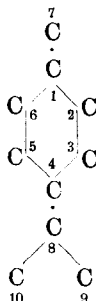
[Dreizehnte ¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 2. Januar.)

Ueber Caron und Pinen.

Theoretischer Theil.

Zum leichteren Verständniss der folgenden Auseinandersetzungen schicke ich denselben eine Formel des Hexahydrocymols (Terpens) voran, bei welcher die von mir stets gebrauchte Numerirung der Kohlenstoffatome angegeben ist:



Einer der grössten Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie besteht in der Erkenntniss, dass das Hydroxyl im Terpeneol

¹⁾ Die zwölf ersten Mittheilungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485; 28, 639, 652, 1586, 2289.

nicht in 4), sondern in 8) steht. Dieselbe ist eine Frucht der Arbeiten von Wallach und G. Wagner, es gebührt aber G. Wagner das Verdienst, in einer am 22. Juni 1894 eingelaufenen Arbeit ¹⁾ diesen Satz zuerst mit Bestimmtheit ausgesprochen zu haben. G. Wagner hat sodann in dieser und einer nachfolgenden Arbeit ²⁾, sowie in einer in russischer Sprache geschriebenen Abhandlung ³⁾, in der ich leider nur die Formeln und die Namen lesen kann, die Consequenzen daraus gezogen. Zunächst zeigte er, dass im Limonen die Doppelbindung in der Stellung 8, 9 befindlich sein muss, weil nach meinen Untersuchungen die Stellung 4, 8, welche sonst auch noch möglich wäre, dem Terpinolen zukommt, und leitete ferner von demselben Gesichtspunkt aus neue Formeln für das Carvon, Dihydrocarvon, Caron und Pinen ab. Tiemann und Semmler haben darauf vor Kurzem in einer Reihe von Abhandlungen den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Wagner'schen Formeln in Betreff des Terpeneols, Terpins, Limonens, Carvons und Dihydrocarvons beigebracht, fanden aber die Pinenformel desselben nicht in Uebereinstimmung mit ihren Experimentaluntersuchungen.

Ich werde nun im Folgenden zeigen, dass sich das Pinen im Gegensatz zu den Versuchen der genannten Forscher bei der Oxydation genau so verhält, wie man es nach der Wagner'schen Formel erwarten sollte, und ferner, dass auch das Caron in seinem Verhalten am besten mit der von diesem Autor aufgestellten Formel übereinstimmt. Es gebührt daher Hrn. G. Wagner meiner Ansicht nach das Verdienst, zuerst richtige Formeln für die Glieder der Terpen- und Pinengruppe aufgestellt zu haben, wenn auch das hierfür notwendige Material grösstentheils von anderen Händen herbeigeschafft worden ist.

Aus der neuen Theorie ergibt sich, dass beinahe alle von mir aufgestellten Formeln unrichtig sind, mit Ausnahme der der Terpinolengruppe. Ferner wird, wie schon G. Wagner ⁴⁾ bemerkt hat, meine Behauptung, die Activität des Limonens stimme nicht mit der van t'Hoff'schen Regel überein, hinfällig. Dagegen bleibt die Theorie der cis-trans-Isomerie für das Terpin und verwandte Substanzen bestehen.

Zunächst ist nämlich das Hexahydrocymol selbst und alle gesättigten Derivate desselben dieser Isomerie fähig, und zweitens sind bei der Vertretung des in 1) befindlichen Hydroxyls durch ein Halogenatom oder umgekehrt alle Bedingungen erfüllt, welche ich für den Uebergang der cis- in die trans-Modification und umgekehrt

¹⁾ Diese Berichte 27, 1652.

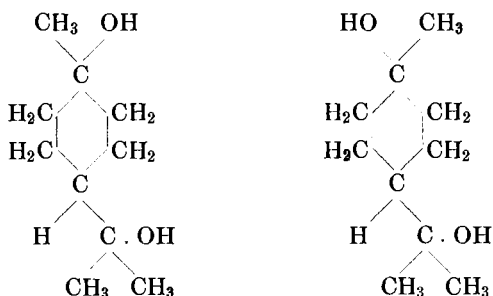
²⁾ Diese Berichte 27, 2270.

³⁾ Warschau, 1894.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1653.

als erforderlich hingestellt habe, nämlich, dass an demjenigen Kohlenstoffatom des Ringes, welches die eine Seitenkette trägt, eine Substitution stattfindet. In der Abhandlung über die Hydroterephthalsäuren ¹⁾ heisst es: »Ferner wird durch eine jede Substitution, welche an einem solchen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, die eine Form in die andere übergeführt, immer aber nur zum Theil«.

Die Formeln des cis- und des trans-Terpins gestalten sich jetzt folgendermaassen:



Der einzige Unterschied zwischen der älteren und der neueren Theorie ist der, dass bei dieser nur die Methylgruppe, bei jener dagegen beide Seitenketten beweglich erscheinen.

Verhältniss des Carons zum Pinen.

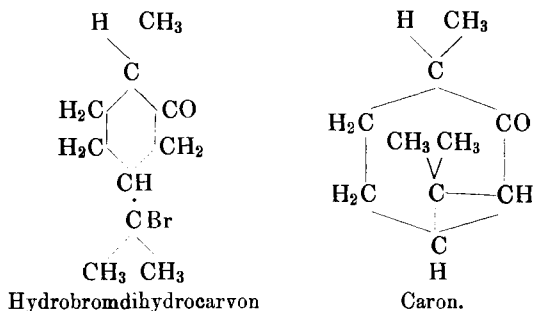
Das Pinen enthält, wie die Addition von Nitrosochlorid zeigt, eine Doppelbindung und ferner einen sprengbaren Ring, wie aus der Bildung des Dipentendihydrochlorids hervorgeht. Da nun das Caron einen ähnlichen sprengbaren Ring, aber keine Doppelbindung enthält, habe ich zunächst die Vorgänge bei der Sprengung des Ringes im Caron eingehender untersucht, um dadurch Anhaltspunkte für das Studium des Pinens zu gewinnen.

Oeffnung und Schliessung des Ringes in der Carongruppe.

Das Caron entsteht durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon. Wenn das Brom in letzterem die Stellung 8) einnimmt, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass dabei ein Trimethylenring gebildet wird, weil nach den Beobachtungen von Claisen und anderen das der Ketongruppe zunächstliegende Kohlenstoffatom der Kohlenstoffcondensation am leichtesten zugänglich ist, und weil der in 1) befindliche der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff im Caron unverändert enthalten ist. Demnach muss die

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 134.

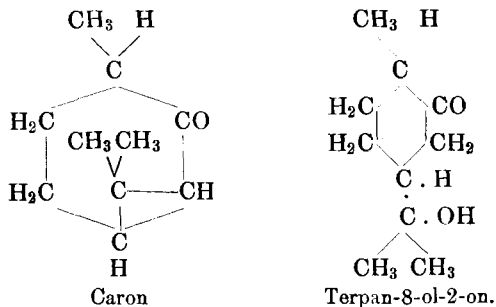
Bildung des Carons nach dem Vorgange von G. Wagner ¹⁾ folgendermaassen formulirt werden:



Ich habe diese Formel auch schon aufgestellt ²⁾, aber eine andere vorgezogen und dabei gesagt: »Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4) des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit dieser Formel für das Caron als bindend betrachten müssen«. Ferner: »Wenn man von der doppelten Bindung $\Delta^{8,9}$ absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte«. Seitdem Tiemann und Semmler für das Dihydrocarvon diesen Nachweis geführt haben, ist meine Beweisführung selbstverständlich hinfällig geworden.

Sprengung des Trimethylenringes im Caron durch Aufnahme von Wasser.

Bromwasserstoff addirt sich mit Leichtigkeit zu Caron und giebt das Hydrobromdihydrocarvon ³⁾, die Muttersubstanz des Carons, sodass hierbei also die einfache Bindung zwischen dem dritten und achten Kohlenstoffatom gelöst wird. In entsprechender Weise wirkt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte unter Addition von Wasser und Bildung von einem Oxytetrahydrocarvon:



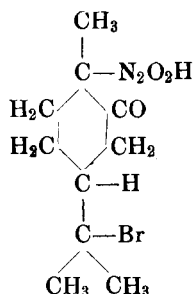
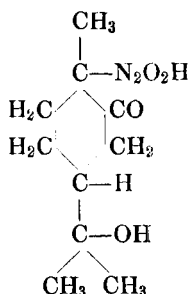
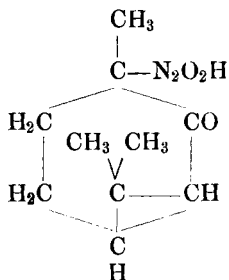
¹⁾ Russische Abhandlung S. 39.

³⁾ Diese Berichte 27, 1920.

²⁾ Diese Berichte 28, 1598.

Die Bisnitrosoverbindungen des Carons verhalten sich dementsprechend. So ist schon ¹⁾ gezeigt worden, dass das Bisnitrosocarone durch Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und Dichlortetrahydrocarvon gespalten wird, welches nach der neuen Theorie das eine Chloratom in der 8)-Stellung enthalten muss.

Beim Kochen mit Wasser nimmt die Caronbisnitrosylsäure unter Sprengung des Ringes die Elemente des Wassers auf und giebt die Bisnitrosylsäure des Terpanolons, genau so wie das Caron bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Terpanolon liefert. Diese Bisnitrosylsäure liefert mit Bromwasserstoff eine in 8) gebromte Bisnitrosylsäure des Tetrahydrocarvons, und diese führt durch Behandlung mit alkoholischem Kali wieder zur Bisnitrosylsäure des Carons zurück.



Der Umstand, dass die am achten Kohlenstoffatom gebromte Bisnitrosylsäure so leicht wieder zum Caron zurückführt, machte es wahrscheinlich, dass auch das Sprengungsproduct des Bisnitrosocarons mit Salzsäure, welches die beiden Halogenatome in denselben Stellungen 1.8 enthält, bei der Behandlung mit Kali ein Caronderivat geben würde. Dies hat sich auch bestätigt, indem dabei unter gleichzeitigem Ersatz des in 1) befindlichen Chloratoms durch Hydroxyl ein Oxy-caron gebildet wurde, welches schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und in einen prächtig krystallisirenden Körper verwandelt wurde, den ich für das Keton des Terpins halte, ebenso wie das ursprüngliche Dichlorid als das Keton des Dipentendihydrochlorids aufgefasst werden kann.

Das Oxy-caron wird durch Salzsäure in das ursprüngliche Dichlorid zurückgeführt; wenn das Ketoterpin dasselbe Verhalten zeigt, was nach vorläufigen Versuchen wahrscheinlich ist, so würde damit auf das Strengste bewiesen sein, dass beide Hydroxyle in der durch Hydrolyse gesprengten Verbindung tertiär sind, woraus folgt, dass das eine die Stellung 1) einnimmt und nicht etwa die Stellung 3).

¹⁾ Diese Berichte 28, 642, 1595.

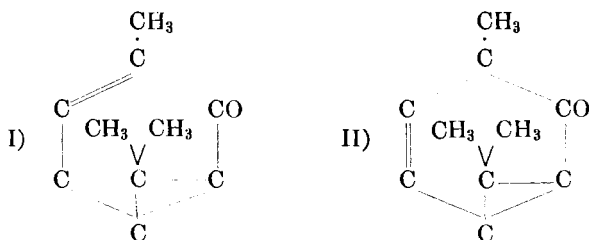
Man könnte nämlich bei der neuen Caronformel, welche zwei tertiäre Wasserstoffatome neben der Ketongruppe enthält, auf den Gedanken kommen, dass die Bisnitrosogruppe im Caron an das dritte Kohlenstoffatom gebunden wäre, woraus weiter folgen würde, dass auch das eine Chloratom im Dichlorid die Stellung 3) einnehmen müsste.

Die Untersuchung des Oxycarons ist übrigens noch nicht beendet, soll aber sofort weitergeführt werden.

Oxydation des Carons und des Eucarvons mittels Permanganat.

Die Oxydationsversuche wurden in der Erwartung unternommen, Säuren mit dem Trimethylenring zu erhalten. Derartige Verbindungen konnten indessen bis jetzt unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden. Caron lieferte z. B. bei der Behandlung mit Permanganat eine Säure, deren Constitution bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

Da das Caron wegen seiner grossen Beständigkeit bei Wasserbadtemperatur oxydirt werden musste, wurde Eucarvon der Oxydation unterworfen, welches möglicher Weise neben einer doppelten Bindung den Caronring enthält. Uebrigens ist die Bildung des Eucarvons aus dem Hydrobromcarvon offenbar keine einfache Reaction, da, wenn dies der Fall wäre, das Eucarvon die Formel I besitzen und mit Chlorwasserstoff behandelt Hydrochlorcarvon zurückbilden müsste, wie Caron unter den gleichen Umständen Hydrochlordihydrocarvon liefert, was nicht der Fall ist. Es findet daher bei der Eucarvonbildung entweder eine Wanderung der doppelten Bindung statt, etwa im Sinne der Formel II oder es gehört dieser Körper überhaupt nicht der Carongruppe an:



Es entstand nun bei der Oxydation des Eucarvons mit Permanganat in reichlicher Menge die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, sodass man, die Richtigkeit der Formel II vorausgesetzt, annehmen muss, dass die Bindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom gesprengt worden ist. Weitergehende Schlüsse aus dieser Reaction zu ziehen scheint mir indessen verfrüht.

Eine auf die Bildung von Hydrochlorcarvoxim gegründete neue Untersuchungsmethode, welche gestattet nachzuweisen, dass Carvon, Limonen, Terpeneol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim *einer* natürlichen Familie angehören.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung, welche ohne Umlagerung gesättigt werden kann, da Wallach gezeigt hat, dass das Pinen-nitroschlorid bei der Abspaltung des Nitroschlorids wieder Pinen regeneriert. Ausserdem ist in diesem Kohlenwasserstoff aber noch ein Ring vorhanden, welcher gesprengt werden kann unter Aufnahme von Halogenwasserstoff bei der Bildung von Dipentendihydrochlorid, oder unter Aufnahme von Wasser bei der Ueberführung in Terpeneol oder in Terpin. Vergleicht man nun diese Sprengungen des Ringes im Pinen mit denen im Caron, so ergibt sich, dass dieselben in Bezug auf Sprengung durch Halogenwasserstoff und durch Wasser genau in demselben Sinne verlaufen wie beim Caron, und auch genau zu den entsprechenden Körpern führen, dass jedoch die Lösung des Ringes schwieriger erfolgt als beim Caron. In Uebereinstimmung hiermit gelingt es denn auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, den dem Pinen eigenthümlichen Ring bei der Oxydation intact zu erhalten, während der des Carons gesprengt wird.

Bei der Erklärung der mit der Sprengung des Ringes im Pinen mittels feuchter Salzsäure verbundenen Vorgänge begegnet man der Schwierigkeit, dass neben dem Dipentendihydrochlorid immer künstlicher Campher gebildet wird, so dass man im Zweifel bleiben kann, ob diese Sprengung eine einfache, oder mit Umlagerungen im Molekül verbunden ist. Dieser Umstand verleiht der Auffassung Tiemann's eine gewisse Berechtigung, welcher die Bildung des Dipentendihydrochlorids einer Umlagerung zuschreibt.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen, habe ich folgende Ueberlegung angestellt:

»Es ist anzunehmen, dass die doppelte Bindung bei der Bildung des künstlichen Camphers eine wesentliche Rolle spielt. Wenn dies der Fall, so muss die Sprengung des Pinens durch Salzsäure nach Sättigung der Doppelbindung glatt in demselben Sinne verlaufen, wie bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids. Eine geeignete gesättigte Verbindung des Pinens ist das Nitroschlorid desselben, dieses muss sich daher, wenn bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids keine Umlagerung erfolgt, gegen Salzsäure genau so verhalten, wie das Limonennitroschlorid, welches einerseits das Nitroschlorid an derselben Stelle enthält wie die entsprechende Pinenverbindung, während andererseits Limonen und Pinen mit Salzsäure dasselbe Product — das Dipentendihydrochlorid — liefern«.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges hat der Versuch im vollsten Maasse bestätigt, jedoch musste vorher die Einwirkung der Salzsäure auf Limonennitrosochlorid einem erneuten Studium unterworfen werden, da der Wechsel der Ansichten in Bezug auf die Constitution des Limonens und die Natur der Nitrosochloridverbindungen eine Revision wünschenswerth machte.

In Bezug auf das Verhalten des Limonennitrosochlorids gegen Salzsäure herrscht Unklarheit. Wallach hat einerseits gefunden, dass Limonennitrosochlorid Salzsäure addirt unter Bildung von dem Hydrochlorid des Limonennitrosochlorids, und andererseits¹⁾, dass durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Limonennitrosochlorid Hydrochlorcarvoxim gebildet wird, welches ein Molekül Chlorwasserstoff weniger enthält als das Limonennitrosochloridhydrochlorid. Wallach schrieb die Bildung dieses Körpers dem Umstande zu, dass sich durch Einleiten des Salzsäuregases die Flüssigkeit erwärmte, wodurch erst Carvoxim gebildet werden sollte, welches dann nach seiner Meinung Salzsäure addirte. Mir schien diese Erklärung sehr unwahrscheinlich, und in der That zeigte sich auch, dass beim Stehenlassen von Limonennitrosochlorid mit einer vorher bereiteten Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol unter Vermeidung einer jeden Erwärmung ganz glatt Hydrochlorcarvoxim entsteht. Die von mir gemachte Hypothese, dass die farblosen Nitrosochloride gar nicht Nitrosochloride, sondern Bisnitrosochloride²⁾ sind, erklärt indessen den obigen Widerspruch vollkommen³⁾. Das Bisnitrosochlorid addirt nämlich, so lange es als solches besteht, Chlorwasserstoff. Durch längere Berührung oder schneller durch Erwärmung mit Salzsäure wird die Bisnitrosogruppe gespalten und in die Oximidogruppe verwandelt, und erst dann findet die Chlorwasserstoffabspaltung statt, weil Verbindungen, welche ein Chloratom in benachbarter Stellung zur Oximidogruppe enthalten, sehr leicht Chlorwasserstoff abspalten. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung die Nitrosochloridverbindung des Menthens.

Menthennitrosochlorid.

Kremers⁴⁾ hat bei der Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthene eine Verbindung erhalten, welche bei 113° schmilzt und sehr leicht Chlorwasserstoff abgibt unter Bildung eines ungesättigten Oxims. Als ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholte, erhielt ich ein ganz anderes Nitrosochlorid, welches bei 146°

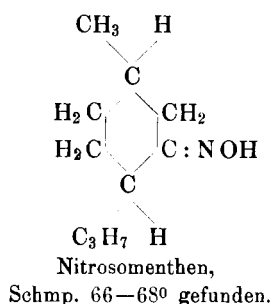
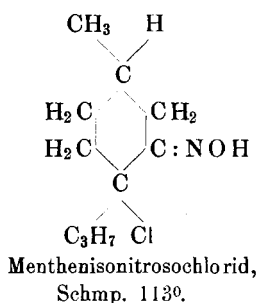
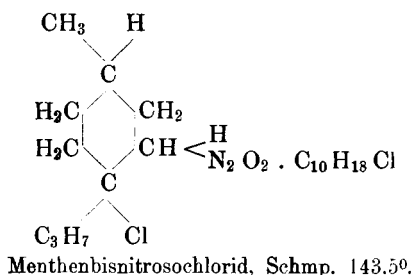
¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 178.

²⁾ Diese Berichte 28, 648.

³⁾ Wallach, diese Berichte 28, 1311, betrachtet die Bimolekularität als physikalisch im Gegensatz zu meiner Auffassung.

⁴⁾ American Chem. Journ. 16, 395.

schmolz¹⁾, und in dem das Chlor sehr fest gebunden war, dagegen wurde der Körper von Kremers mit den von diesem Autor angegebenen Eigenschaften durch Vermischen von Nitrosochlorid mit Menthen gewonnen. Da die grosse Beständigkeit meines Nitrosochlorids auf das Vorhandensein einer Bisnitrosogruppe schliessen liess, wurde dasselbe mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff 6 Tage stehen gelassen, worauf es sich vollständig in das Nitrosomenthen von Kremers verwandelt hatte. Hierbei ist offenbar eine Sprengung der in secundärer Stellung befindlichen Bisnitrosogruppe unter Bildung einer Oximidogruppe erfolgt, und dann in zweiter Linie eine Abspaltung von Chlorwasserstoff. Möglicherweise ist das leicht lösliche und zersetzliche Nitrosochlorid von Kremers das Zwischenproduct.

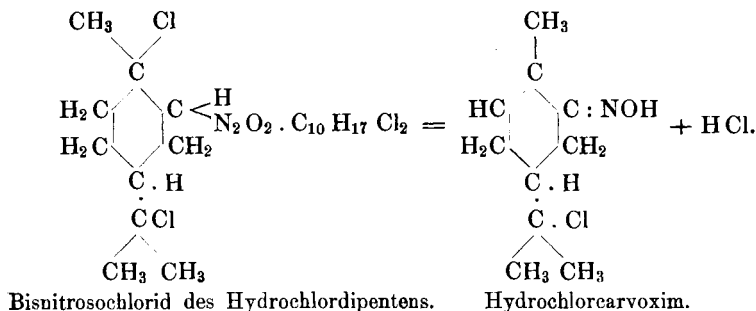


Im Folgenden werde ich nun die der ersten Formel entsprechenden Körper Bisnitrosochloride, die der zweiten Isonitrosochloride nennen und zeigen, dass auch in der Limonengruppe die Bisnitrosochloride beständig sind, während die Isonitrosochloride selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff freiwillig Chlorwasserstoff abspalten.

Dies geht am eclatantesten aus dem Verhalten des Bisnitrosochlorids von Wallach's Dipentenmonochlorhydrat gegen Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 26, 2561. Neuerdings wurde der Schmp. 143.5° gefunden.

hervor. Lässt man diesen Körper drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Lösung von trockenem Chlorwasserstoff stehen, so verwandelt er sich in inactives Hydrochlorcarvoxim, nach folgender Gleichung:



So erklärt sich die anfangs befremdlich erscheinende Thatsache, dass Gegenwart von Salzsäure bei diesen ursprünglich beständigen Verbindungen zur Abspaltung von Salzsäure führt, auf das einfachste.

Bei den im experimentellen Theil beschriebenen Versuchen hat sich herausgestellt, dass alle Verbindungen, welche die Doppelbindung 1.2 enthalten und mit Chlorwasserstoff Dipentendihydrochlorid liefern, das gleiche Verhalten zeigen. So z. B. das Limonen-, Dipenten- und Terpeneolbisenitrosochlorid. Eine Umlagerung oder Wanderung des Halogenatoms findet bei der Bildung des Hydrochlorcarvoxims nicht statt, da Limonenbisenitrosochlorid mit Bromwasserstoff Hydrobromcarvoxim giebt, während fertig gebildetes Hydrochlorcarvoxim von Bromwasserstoff nicht angegriffen wird.

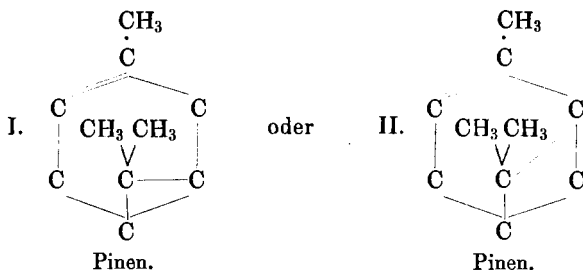
Nach diesen vorbereitenden Studien konnte zu der Behandlung des Pinennitrosochlorids mit Salzsäure geschritten werden. Dasselbe verhielt sich gegen Aether-Chlorwasserstoff genau wie Dipentenbisenitrosochlorid und lieferte nach dreitägigem Stehen ebenso glatt inactives Hydrochlorcarvoxim. Hieraus folgt, dass das Pinen, falls die Möglichkeit einen Körper der Camphergruppe zu bilden ausgeschlossen ist, durch Sprengung des Pinenringes glatt in ein Derivat des Limonens übergeführt wird.

Ferner lieferten die noch wenig untersuchten Körper Nitrosopinen und Isocarvoxim unter den gleichen Umständen Hydrochlorcarvoxim.

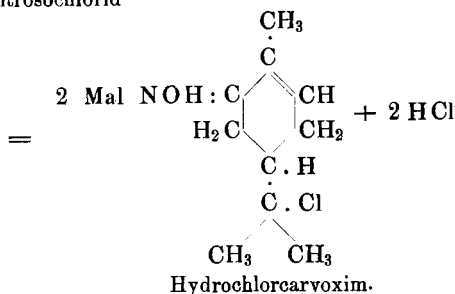
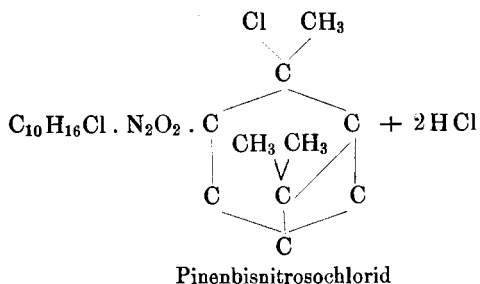
Beziehungen zwischen Pinen und Caron.

Der Pinenring verhält sich demnach genau wie der Caronring, beide liefern bei der Sprengung mit Chlorwasserstoff Verbindungen analoger Natur, es muss daher auch eine einfache Beziehung zwischen beiden stattfinden. Es ergibt sich hieraus die Wahrscheinlichkeit, dass das Pinen entweder einen Trimethylenring, wie das Caron, oder

einen ähnlich construirten Tetramethylenring enthält, entsprechend folgenden Formeln :



In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, dass die Formel II die wahrscheinlichere ist. Unter Zugrundelegung derselben lässt sich die Bildung von Hydrochlorcarvoxim aus Pinenbisnitrosochlorid folgendermaassen erklären:

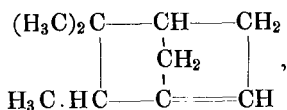


Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.

Tiemann und Semmler¹⁾ haben durch Oxydation von Rohpinen und von dem nach Wallach aus dem Pinennitrosochlorid dargestellten reinen Pinen einen Körper erhalten, den sie Pinonsäure nennen, und welcher folgende Eigenschaften besitzt: Die Säure ist ein zähflüssiges farbloses Oel, welches unter 22 mm Druck bei 193 bis 195° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besitzt. Sie ist

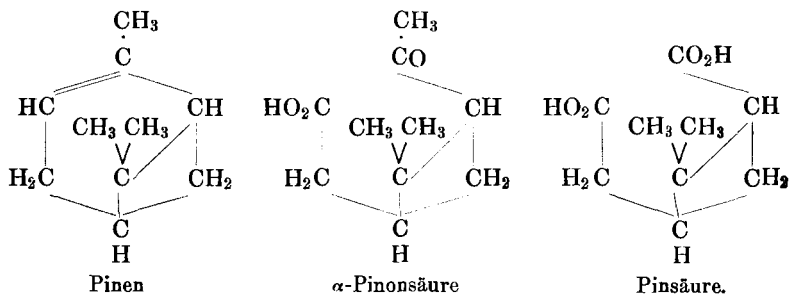
¹⁾ Diese Berichte 28, 1344.

eine gesättigte Ketonsäure, welche nicht durch eine Auflösung von Brom in Alkalilauge unter Abspaltung von Bromoform in eine Dicarbonsäure umgewandelt wird. Aus dem Verhalten der Pinonsäure leiteten sie für das Pinen folgende Formel ab:



welche mir unvereinbar mit dem oben beschriebenen Verhalten des Pinens erschien. Ich habe daher die Versuche wiederholt und unter genauer Befolgung der von diesen Autoren angegebenen Vorschrift sowohl Pinen aus französischem Terpentinöl, als auch reines Pinen aus dem Pinennitrosochlorid mit Permanganat oxydirt. Die von mir erhaltene Säure von dem Siedepunkte, den Tiemann und Semmler angeben, hatte zwar die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und war eine gesättigte Ketonsäure, krystallisirte hingegen sehr leicht und gab, was vor allem wichtig ist, mit Brom und Alkalilauge sofort Bromoform und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$, welche ich Pinsäure nennen will. Dieses Verhalten meiner Pinonsäure ist unvereinbar mit der Formel von Tiemann und Semmler, stimmt dagegen vollständig mit den oben gegebenen Formeln des Pinens überein. Was die Auswahl zwischen diesen beiden Formeln betrifft, so erscheint mir diejenige, welche einen Tetramethylenring enthält, wahrscheinlicher, weil der Pinenring bei der Oxydation mit Permanganat intact bleibt, während der Caronring, wie oben gezeigt worden, unter diesen Umständen gesprengt wird. Diese Pinenformel stimmt überein mit der einen von G. Wagner aufgestellten Formel.

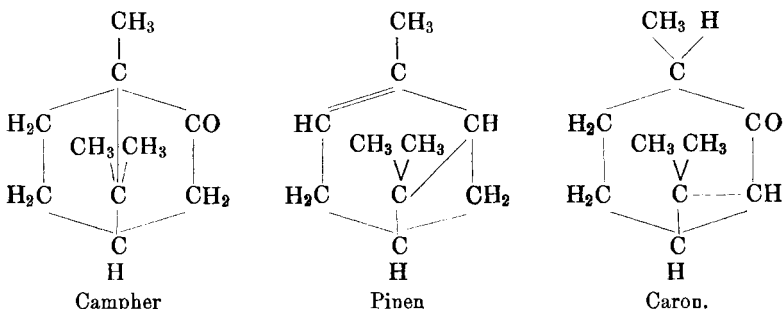
Der Zusammenhang zwischen Pinen, Pinonsäure und Pinsäure ergibt sich aus folgender Tabelle:



Zur Unterscheidung meiner Pinonsäure von derjenigen der Hrn. Tiemann und Semmler werde ich dieselbe α -Pinonsäure nennen. Was die, wie es scheint, noch nie beobachtete Pinsäure betrifft, so werde ich versuchen, ob weitere Bestätigungen der obigen Formel

beizubringen sind. Vorläufig habe ich nur constatirt, dass sie gegen Permanganat gesättigt ist und von Bromwasserstoff bei 100° nicht angegriffen wird.

Die obige Pinenformel von G. Wagner empfiehlt sich übrigens auch durch ihre einfachen Beziehungen zum Caron und Campher, wenn man für letzteren die Bredt'sche Formel adoptirt:



Die Einwendungen gegen die Campherformel von Bredt, welche ich gemacht habe ¹⁾, sind beseitigt worden und zwar durch die neue Caronformel. Ebenso die von Tiemann, welcher sich dabei auf die Pinonsäure und die Campholensäure stützt. Bredt ²⁾ hat nämlich gezeigt, dass Tiemann's Campholensäureformel mit der seinigen identisch und ohne Schwierigkeit von seiner Campherformel ableitbar ist, während ich oben nachgewiesen habe, dass Tiemann's Schlussfolgerungen aus dem Verhalten des Pinens gegen Permanganat nicht hinreichend begründet sind. So lange daher nicht stichhaltigere Gründe gegen die Bredt'sche Campherformel vorgebracht werden können, wird man sie wohl als den besten Ausdruck für die Constitution dieses Körpers ansehen müssen, während Tiemann's Versuch, die Pinen- und Campherderivate von einem mit dem Hexahydrocymol nicht in einfacher Beziehung stehenden Kohlenwasserstoff abzuleiten, vorläufig als nicht geglückt zu betrachten sein dürfte.

Experimenteller Theil.

Wasseraufnahme des Carons.

Ogleich das Caron sich dem Permanganat gegenüber wie eine vollständig gesättigte Substanz verhält, nimmt es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure sehr leicht die Elemente des Wassers auf.

Lässt man Caron mit verdünnter Schwefelsäure und soviel Alkohol, dass etwa die Hälfte desselben in Lösung geht, stehen, so verschwindet

¹⁾ Diese Berichte 28, 1599.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 15.

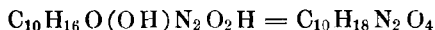
das Oel schon nach wenigen Stunden. Nach 5-tägigem Stehen wurde die Flüssigkeit nach Sättigung mit Ammonsulfat mit Aether extrahirt, und das Extract mit Wasserdampf behandelt. Hierbei gingen nur ein paar Tropfen eines ungesättigten, nach Dihydrocarvon riechenden Oeles über, während die Hauptmenge als dickes, zum Theil in Wasser gelöstes Oel zurückblieb, welches sich leicht in ein Semicarbazon verwandeln liess. Zur Feststellung der Constitution dieses Ketons wurde es mit Natrium und Alkohol reducirt, wobei das sehr leicht krystallisirende Glykol entstand, welches Henrich ¹⁾ aus dem Dihydrocarveol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Behandlung mit Silberacetat erhalten hat. Dieses Glykol krystallisirte aus Aether in Prismen vom Schmp. 112—113°. Henrich fand den Schmp. 112°. Das ursprüngliche Keton musste daher identisch sein, mit dem Oxyketon, welches Henrich durch Oxydation seines Glykols erhalten hatte. In der That glichen sich auch die Semicarbazone beider Substanzen sehr, wie eine Vergleichung zeigte, obgleich der nicht genaue Schmp. circa 149° (Henrich fand 139°) es wahrscheinlich macht, dass in diesem Falle, wie schon öfter beobachtet worden, isomere Semicarbazone entstehen.

Es kann demnach als festgestellt betrachtet werden, dass das Caron bei der Wasseraufnahme ein Oxytetrahydrocarvon liefert, welches mit dem Wasseradditionsproduct des Dihydrocarvons identisch ist und also das Hydroxyl in 8) enthält.

Wasseraufnahme der Caronbisnitrosylsäure.

Caronbisnitrosylsäure wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat auf Kochsalz-Zusatz nicht mehr getrübt wurde. In dem Destillat war ein Oel enthalten, das bei längerem Stehen krystallisirte, aber nicht näher untersucht wurde. Der wässrige Rückstand gab bei Kochsalz-Zusatz eine Abscheidung von Krystallen, welche abfiltrirt, gewaschen und analysirt wurden.

Die Analyse ergab für die Formel



stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 52.17, H 7.83, N 12.17.

Gef. » » 52.11, » 8.12, » 12.41.

Die Substanz ist also durch einfache Wasseraddition zur Caronbisnitrosylsäure entstanden und ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als

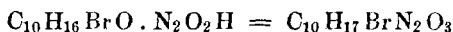
Bisnitrosylsäure des 8) Oxytetrahydrocarvons zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1589.

Dieselbe krystallisirt durch Ausspritzen einer methylalkoholischen Lösung mit Wasser in rhombischen oder sechseckigen Täfelchen, die bei 184° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und besitzt eine grosse Neigung übersättigte Lösungen zu geben, aus denen sie durch Kochsalz ausgefällt werden kann. In Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, löslich in Alkalien und in Soda, aber nicht in Bicarbonat entsprechend dem Verhalten der Bisnitrosylsäuren.

Bisnitrosylsäure des 8) Bromtetrahydrocarbons.

Behandelt man die eben beschriebene Bisnitrosylsäure mit 15 Th. einer gesättigten Eisessigbromwasserstoffsäure, so löst sie sich zuerst auf und bildet dann nach kurzer Zeit einen Krystallbrei. Die Substanz wurde durch Zusatz von Eis ganz ausgefällt und nach dem Waschen mit Wasser aus Aether umkrystallisirt. Aus Alkohol mit Wasser ausgespritzt scheidet sich die Substanz ebenfalls in rhombischen oder sechseckigen Täfelchen aus, die bei 130° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab für die Formel



stimmende Zahlen:

Ber. Procente: N 9.56, Br 27.30.

Gef. » » 9.66, » 26.61.

Es hat also ein einfacher Ersatz eines Hydroxyls durch Brom stattgefunden. Die Constitution dieser Substanz ergab sich durch die leichte Ueberführung derselben in die Caronbisnitrosylsäure mittels alkoholischen Kalis. Die ätherische Lösung wurde in derselben Weise wie bei der Darstellung des Carons aus dem Hydrobromid des Dihydrocarbons vorsichtig mit alkoholischem Kali behandelt, wobei sich momentan Bromkalium abschied. Durch Zusatz von Wasser und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure wurde die Caronbisnitrosylsäure isolirt, welche den Schmelzpunkt 93° unter Gasentwicklung zeigte, und durch Ueberführung in Bisnitrosocaron bei Behandlung mit Chlornatrium identificirt wurde.

Oxycaron und Ketoterpin.

Versetzt man die alkoholische Lösung des aus dem Bisnitrosocaron durch Salzsäure erhaltenen Dichlorids, oder des nach Wallach durch Bromirung des Hydrobromdihydrocarbons gewonnenen Dibromids bis zur Trübung mit Wasser und sodann mit wässriger Natronlauge und wiederholt dies, bis auf Wasserzusatz nicht mehr eine erhebliche Trübung eintritt, so gewinnt man durch Ausäthern der Flüssigkeit ein halogenfreies Oel, welches bei der fractionirten Destillation unter 20 mm Druck bei 125—135° eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Oxycarons liefert. Dass diese Substanz wirklich Oxy-

caron ist, geht daraus hervor, dass sie, obgleich gegen Permanganat beständig, doch zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Dibromids aufnimmt. Höchst charakteristisch ist das Verhalten des Oxycarons gegen Natronlauge, indem es damit eine in Natronlauge unlösliche, in Tafeln krystallisirende Verbindung liefert, welche durch Wasser wieder zersetzt wird. Diese Natriumverbindung bildet sich auch schon beim Zusammenreiben des Dibromids mit concentrirter wässriger Natronlauge.

Schüttelt man das in Wasser nur wenig lösliche Oxycaron mit Schwefelsäure, so wird es unter Erwärmung gelöst und man kann dann mit Aether das prächtig krystallisirende Ketoterpin ausziehen, welches eine ähnliche Natriumverbindung liefert wie das Oxycaron. Hr. Baumgärtel ist mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Oxydation des Eucarvons mit Permanganat.

Frisch dargestelltes Eucarvon wurde mit Wasser durch ein Rührwerk emulsionirt und unter Eiskühlung tropfenweise mit 4 pCt. Permanganatlösung versetzt bis die rothe Farbe stehen blieb. Hierzu wurden auf 50 g Eucarvon 200 g Permanganat verbraucht. Nach Entfernung des Ueberschusses mittels Methylalkohol, wurde die vom Braunstein abfiltrirte, schwach alkoholische Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf $\frac{1}{2}$ L eingedampft und mit Aether extrahirt, welcher nur minimale Mengen eines dicken Oeles aufnahm. Die Flüssigkeit wurde dann fractionirt angesäuert und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Nach dem Verjagen der in reichlicher Menge gebildeten Essigsäure auf dem Wasserbade hinterblieben im Ganzen 30 g Extract. Von den drei Fractionen erstarrten die beiden ersten krystallinisch, die dritte blieb flüssig. Die durch Waschen mit wenig Wasser von der syrupartigen Mutterlauge befreiten Krystalle, lieferten beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmp. $136-139^{\circ}$, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schwer löslich in Aether und in Chloroform. Die Analyse ergab für die Formel $C_6H_{10}O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Proc.: C 49.32, H 6.85

Gef. » » 49.71, » 6.88.

Die Titrirung ergab für 0.1731 g Substanz 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$ ber. 23.7 ccm. Die Säure ist also zweibasisch und erwies sich als identisch mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, deren Schmelzpunkt von Levy und Engländer¹⁾ für die rohe Säure aus Copaivabalsam bei 139° angegeben wird. Mit Acetylchlorid gekocht lieferte sie ein öliges, in

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 195.

der Kältemischung erstarrendes Anhydrid, welches bei Handwärme schmolz. Angegeben wird der Schmp. 29° . Dasselbe Anhydrid bildete sich bei längerem Erhitzen der Säure als ein bei $215-225^{\circ}$ siedendes Oel, welches eine bei $139-142^{\circ}$ schmelzende Säure lieferte.

Die Säure liefert beim Kochen mit Chlorcalcium und Ammoniak ein sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes Kalksalz, giebt nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat einen körnigen Niederschlag, und zeigt demnach alle Eigenschaften der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Eine neue Untersuchungsmethode vermittelt Bildung von Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxim.

I. Actives Hydrochlorcarvoxim.

Um Beobachtungsfehler möglichst zu vermeiden, wurde zunächst nach Goldschmidt's Methode actives Hydrochlorcarvoxim dargestellt. *d*-Carvoxim in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter Abkühlung eingeleitet, eine halbe Stunde stehen gelassen, mit Eis gefällt, auf Thon getrocknet, aus Holzgeist umkrystallisirt. Sechseckige Tafeln vom Schmp. $135-136.5^{\circ}$. Charakteristischer Zersetzungspunkt 171° . Wallach¹⁾ fand den Schmp. 135° .

Bildung von activem Hydrochlorcarvoxim nach Wallach's Methode unter Vermeidung von Temperaturerhöhung aus α - und β -Limonenbisnitrosochlorid.

1.3 g reines α -*d*-Limonennitrosochlorid wurde fein gepulvert mit 13 g 40 procentiger alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Es trat scheinbar keine Veränderung ein, die Masse wurde nicht breiig wie bei Anwendung von β -Nitrosochlorid. Nach 24 Stunden wurden 6 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf nach im Ganzen vier Tagen Alles in Lösung ging. Mit Eis gefällt, Chloroformlösung verdunstet, Rückstand aus Holzgeist umkrystallisirt. Prismen und sechseckige Tafeln vom Schmp. $134-136^{\circ}$, Zersetzungspunkt 171° . Gab mit Hydrochlorcarvoxim aus *d*-Carvoxim inactives Hydrochlorcarvoxim. Mit alkoholischem Kali erwärmt Isocarvoxim, aus Ligroin umkrystallisirt Schmp. $144-146^{\circ}$. Chlorgehalt ber. 17.62, gef. 17.47 pCt.

0.75 g β -*d*-Limonennitrosochlorid wurden mit 7.5 g alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Nach etwa einer Stunde war die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt, der nach 24 Stunden wieder dünnflüssiger wurde. Zur Beschleunigung der Reaction wurden 3 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf Alles nach im Ganzen vier Tagen in Lösung ging. Das erhaltene Product stimmte in allen Stücken mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 178.

dem aus der α -Verbindung gewonnenen überein. Dagegen bleibt das verschiedene Verhalten der α - und β -Nitrosochloride im Anfang der Einwirkung noch aufzuklären.

Verhalten des Hydrochlorcarvoxims gegen Bromwasserstoff.

Hydrochlorcarvoxim in Aetherbromwasserstoff gelöst zeigte nach dreitägigem Stehen den Schmp. 135—137°, Zersetzungspunkt 169° war also unverändert geblieben.

II. Inactives Hydrochlorcarvoxim.

Darstellung aus inactivem Carvoxim wie oben. Aus Holzgeist rhombische oder sechseckige Tafeln und Blätter, prismatisch verlängert. Schmp. 124—126°, Wallach fand 125.5°. Zersetzungspunkt 171°. Isocarvoxim daraus Schmp. 144—145°. Letzteres wird übrigens durch Chlorwasserstoff wieder in das Ausgangsproduct zurückverwandelt. Schmp. 125—127°.

Inactives Hydrochlorcarvoxim erhalten durch Vermischen der activen Verbindungen aus *d*-Carvon und *d*-Limonennitrosochlorid schmolz bei 126—127° und zeigte den Zersetzungspunkt 169°.

Bildung aus Hydrochlordingipentennitrosochlorid aus Monohydrochlordingipenten dargestellt.

2 g Substanz mit 20 g Aetherchlorwasserstoff hatten sich nach zwei Tagen fast ganz gelöst. Das Filtrat gab dicke, rhombische oder sechseckige Tafeln, Schmp. 125—127°. Isocarvoxim hieraus Schmp. 143—145°.

Bildung aus Terpeneolnitrosochlorid.

Als nach Wallach's Vorschrift dargestelltes Terpeneolnitrosochlorid mit 10 Theilen Aetherchlorwasserstoff übergossen wurde, setzte sich auf dem Boden des Gefäßes momentan ein fester Krystallkuchen ab, der zerkleinert wurde. Da nach eintägigem Stehen keine Veränderung zu bemerken war, wurde die abfiltrirte Substanz mit 10 Theilen Essigäther übergossen und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich Alles bis auf eine dünne Krystallkruste gelöst. Die Flüssigkeit lieferte *i*-Hydrochlorcarvoxim, Schmp. 125—126.5°, Zersetzungspunkt 170°, Isocarvoxim, Schmp. 144—146°.

Bildung aus Pinennitrosochlorid.

Pinennitrosochlorid wurde mit 10 Th. bei 0° gesättigtem Aetherchlorwasserstoff stehen gelassen, wobei keine auffallende Erscheinung eintrat. Nach drei Tagen war beinahe Alles gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit war schwach braun gefärbt und gab, wie oben angegeben behandelt, *i*-Hydrochlorcarvoxim vom Schmp. 126—127°, Zersetzungs-

punkt 170°, Isocarvoxim, Schmp. 145—146°. Analyse des *i*-Hydrochlorcarvoxims:

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.62.

Gef. » » 17.41.

Nitrosopinen giebt beim Stehen mit Alkoholchlorwasserstoff dasselbe Product. Schmp. 126°, Zersetzungspunkt 171°.

III. Actives Hydrobromcarvoxim.

Die Hydrobromcarvoxime zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt und eignen sich daher weniger gut als die Hydrochlorverbindungen für die Anwendung dieser Untersuchungsmethode. Das Hauptresultat der Untersuchung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bisnitroschloride ist, dass das Chlor der Nitroschloridgruppe abgespalten wird. Actives Hydrobromcarvoxim aus *d*-Carvoxim, dargestellt durch Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff zur Eisessiglösung des Oxims: sehr dünne sechsseitige Blätter, Schmp. und Zersetzungspunkt 133—134°.

Bildung aus *d*- α -Limonennitroschlorid.

Das Nitroschlorid hatte sich nach 2 tägigem Stehen mit Aether-Bromwasserstoff vollständig gelöst. Nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist dünne, sechsseitige Tafeln, Schmp. und Zersetzungspunkt 128—129°. Die Substanz enthielt Spuren von Chlor, es erklärt sich dies durch Freiwerden von Chlorwasserstoff. Isocarvoxim Schmp. 146—147°.

IV. Inactives Hydrobromcarvoxim.

Darstellung aus Carvoxim wie beim vorigen. Aus Holzgeist dicke, unregelmässig geformte Tafeln. Schmp. und Zersetzungspunkt 127—128°.

Bildung aus Pinennitroschlorid.

Pinennitroschlorid ging nach dreitägigem Stehen mit Aether-Bromwasserstoff in Lösung. Schmp. und Zersetzungspunkt 128—130°. Isocarvoxim 144—146°. Spuren von Chlor.

Bildung aus Terpeneolnitroschlorid.

Behandlung ebenso, ging nach 2½ Tagen in Lösung. Dicke Tafeln, Schmp. und Zersetzungspunkt 128—130°, Isocarvoxim Schmp. 145—147°. Spuren von Chlor.

Während sich hiernach ergibt, dass Carvon, Limonen, Terpeneol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim bei geeigneter Behandlung Hydrohalogen-carvoxime liefern und daher offenbar einer Familie angehören, so ist dies beim Eucarvon nicht der Fall.

Eucarvon und Chlorwasserstoff.

Da Eucarvoxim weder von Aether-Chlorwasserstoff noch von Eisessig-Chlorwasserstoff angegriffen wird, wurde frisch bereitetes

Eucarvon mit 10 Th. Eisessig versetzt und bei 0° Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehen wurde durch Eis ein dickes, nicht mehr nach Eucarvon riechendes, ~~z~~chlorhaltiges Oel gefällt, welches mit Hydroxylamin behandelt ein öliges Oxim gab, das in concentrirter Salzsäure löslich und daraus durch Wasser fällbar war.

Eigenschaften des reinen Pinens.

Wallach ¹⁾ hat bekanntlich reines Pinen durch Abspaltung von den Elementen des Nitrosylchlorids aus dem Pinennitrosochlorid dargestellt, aber, wie mir scheint, nur die physikalischen Eigenschaften und die Rückbildung des Nitrosochlorids studirt. Da nun die Frage, ob reines Pinen bei der Behandlung mit wässriger Salzsäure ebenso wie Rohpinen neben Dipentendihydrochlorid auch künstlichen Campher giebt, für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit ist, wurde reines Pinen mit einer bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von 1 Vol. concentrirter Salzsäure und 3 Vol. Aether versetzt bis Alles gelöst war und einen Tag stehen gelassen. Es bildete sich dabei ein Gemenge von künstlichem Campher und Dipentendihydrochlorid wie bei Anwendung von Rohpinen.

Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Die bei 155—160° siedende Fraction von gewöhnlichem aus einer Droguerie-Handlung bezogenen, französischen Terpentöln wurde nach der Methode von Tiemann und Semmler ²⁾ mit Permanganat oxydirt. Je 100 g Pinen wurden mit 660 ccm Wasser durch ein kräftiges Rührwerk emulsionirt und unter Eiskühlung eine lauwarme Lösung von 233 g Permanganat in 2 L Wasser langsam eingetropft, bis die rothe Farbe stehen blieb. Da die rothe Farbe auch nach 12stündigem Stehen nicht verschwunden war, wurde dieselbe durch Zusatz von wenig Holzgeist beseitigt. Die vom Braunstein abfiltrirte, von 3 Operationen herrührende Flüssigkeit wurde sodann unter Einleiten von Kohlensäure auf 2 L eingedampft, zehnmal mit Aether extrahirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammonsulfat wiederum zehnmal mit Aether extrahirt. Das Aetherextract wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Natriumbicarbonat neutralisirt, wobei sich ein sehr schwerlösliches Natronsalz einer organischen Säure abschied. Das Filtrat wurde darauf von neutralen Substanzen durch zwanzigmaliges Extrahiren mit Aether befreit. Die angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit lieferte bei zehnmaligem Extrahiren mit Aether die Rohsäure. Ausbeute: 300 g Pinen lieferten 25 g neutrale Producte und 150 g Rohsäure. Aus der Rohsäure krystallisirte über Nacht 10 g einer Säure aus. Als

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 344.

²⁾ Diese Berichte 28, 1344.

die flüssige Säure bei 14 mm Druck zweimal fractionirt wurde, zerfiel dieselbe in folgende Portionen:

I. Vorlauf	5.8 g	bis 180°
II.	»	17.5 » 180—187°
III.	»	9.4 » 187—200°
IV.	»	7.8 » 200—230°

V. ein beträchtlicher Rückstand.

II krystallisirte sofort, I und III setzten allmählich Krystalle ab, während IV ein dicker nicht erstarrender Syrup blieb.

Gesammtausbeute an krystallisirter Säure aus 300 g Pinen 30—40 g.

Es geht hieraus hervor, dass der Theil, welcher den von Tiemann und Semmler angegebenen Siedepunkt für die Pinonsäure hat — 193—195° bei 22 mm Druck — (bei 14 mm Druck wurde der Siedepunkt 180—187° beobachtet) zum grössten Theil krystallisirt. Der flüssig bleibende Theil enthält auch noch beträchtliche Mengen der krystallisirten Säure, da das daraus dargestellte Oxim beim Umkrystallisiren aus Essigäther in zweierlei Krystalle zerfiel, von denen die einen die charakteristische Form der ausgezeichnet schön ausgebildeten klaren Krystalle des Oxims der krystallisirten Säure, sowie den Schmp. 146—149°, besaßen. Die krystallisirte Säure ist also offenbar das Hauptproduct bei der Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Der andere, schwerer lösliche Theil des Oxims bildete Warzen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther zwischen 157—162° schmolzen, und daher vielleicht identisch mit dem einen bei 160° schmelzenden Oxim der Pinonsäure von Tiemann und Semmler sind.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct mit wenig Wasser gewaschen, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich werde die Säure zur Unterscheidung von der Säure von Tiemann und Semmler α -Pinonsäure nennen.

α -Pinonsäure.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Tafeln oder Blättchen von beträchtlicher Grösse, der Schmp. liegt bei 103—105°, sie schmilzt aber beim Erhitzen unter Wasser. In heissem Wasser ist sie nicht sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Chloroform löst sie leicht, Aether schwerer, Aethylnitrit fast gar nicht. Dieses letztere Lösungsmittel leistet treffliche Dienste, um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, ja es kann sogar die Säure damit aus der ursprünglichen flüssigen Säure ausgefällt werden. Ich habe so zuerst die α -Pinonsäure aufgefunden und empfehle die Anwendung des Aethylnitrits zu ähnlichen Zwecken.

Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.

Gef. » » 65.04, » 8.74.

Bei der Titrirung wurden für 0.2226 g Substanz 12.15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Normalkalilösung verbraucht, berechnet für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 12.10 ccm.

Die α -Pinonsäure ist also einbasisch. Charakteristische Salze wurden nicht beobachtet, dagegen ist der Ketoncharakter scharf ausgeprägt. Gegen Permanganat ist sie in der Kälte beständig. Sie ist optisch inactiv.

Oxim der α -Pinonsäure.

Nach 24 stündigem Stehen einer mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat versetzten Eisessiglösung der Säure hatten sich grosse Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden aus Holzgeist durch Verdunsten in Fractionen umkrystallisirt. Alle Fractionen zeigten dieselbe Krystallform, grosse durchsichtige dicke Tafeln oder Prismen, und denselben Schmelzpunkt 150° . Das Oxim ist daher einheitlich. Die Analyse gab für die Formel $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.04.

Gef. » » 60.25, » 8.71, » 7.15.

Das Semicarbazon zeigte keine guten Eigenschaften.

Phenylhydrazon der α -Pinonsäure.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Säure ein krystallisirendes Phenylhydrazon giebt. Bringt man eine Eisessiglösung von Pinonsäure mit essigsauerm Phenylhydrazin zusammen, so scheidet sich das Hydrazon als ein Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser krystallisirt. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in farblosen, glänzenden Blättern ab, die unter 100° schmelzen und sich dabei zersetzen. Analysirt konnte die Substanz nicht werden, da sie sich beim Aufbewahren schon innerhalb 24 Stunden freiwillig zersetzt.

Nebenproduct bei der Darstellung der α -Pinonsäure aus Rohpinen.

Tiemann und Semmler haben zwar die Untersuchung der Nebenproducte bei der Verarbeitung des Rohpinens angekündigt, indessen halte ich doch die Mittheilung meiner Beobachtungen für angezeigt, da ihre Beschreibung der Pinonsäure mit meinen Erfahrungen so wenig übereinstimmt.

Aus dem schwer löslichen, oben erwähnten Natronsalz wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine ölige Säure erhalten, welche beim Stehen strahlig krystallisirte.

Nopinsäure.

Die Nopinsäure schmilzt bei 125° und ist ein Isomeres der Pinonsäure. Analyse: für die Formel $C_{10}H_{16}O_3$.

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.

Gef. » » 65.01, » 8.77.

Titrirung: 0.2177 g brauchten 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge, ber. für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 11.83 ccm.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen damit. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in allmählich erstarrenden Oeltropfen aus. Die nicht gereinigte Säure schmilzt gegen 100° . Sie ist keine Ketonsäure, und ist charakterisirt durch ihr Natronsalz, welches so schwer löslich ist, dass es aus der wässrigen Lösung der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird. Die Ausbeute beträgt circa 1 pCt. des Pinens. Da bei der Verarbeitung des reinen Pinens die Bildung dieser leicht erkennbaren Säure nicht wahrzunehmen war, ist es wahrscheinlich, dass sie einem andern Kohlenwasserstoff ihren Ursprung verdankt.

Pinsäure.

15 g Aetznatron wurden in 250 g Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung unter Umschütteln 20 g Brom zugetropft. Zu dieser Flüssigkeit wurde eine Lösung von 5 g α -Pinonsäure in Natronlauge auf einmal zugegeben. Nach kurzer Zeit begaun die Ausscheidung von Bromoform, es wurde nun noch etwas Natronlauge zugesetzt und eine Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit gab eine filtrirte Probe mit Natronlauge nicht mehr eine Trübung, obgleich noch unterbromig-saures Natron vorhanden war (Bleichung von Lackmuspapier an der Luft).

Die ganze Flüssigkeit wurde nun zu einer abgekühlten Mischung von Bisulfit und verdünnter Schwefelsäure gegossen und das ausgeschiedene Bromoform im Scheidetrichter abgelassen. Es wog 6 g, ber. 6.6 g. Die wässrige filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether zehnmal extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 5.5 g eines dicken, vollständig krystallisirenden Oeles. Die Ausbeute ist also quantitativ. Beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in gut ausgebildeten, langen Prismen vom Schmp. $101 - 102.5^{\circ}$ ab. Beim Abkühlen einer heissen Lösung krystallisirte sie weniger gut und schmolz weniger scharf. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Von Permanganat wird sie in der Kälte nicht angegriffen, bei Wasserbadtemperatur langsam, ähnlich wie Hexahydroterephthalsäure.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.

Gef. » » 57.85, 57.84, » 7.51, 7.50.

Bei der Titrirung brauchten 0.2121 g Substanz 23.05 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkallilauge, für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$, ber. 22.81 ccm.

Die Pinsäure ist also zweibasisch.

Sie liefert beim Kochen mit Acetylchlorid nach dem Verjagen des letzteren ein unter Aufbrausen in Bicarbonat lösliches Oel, aus welchem sich allmählich wieder Krystalle der Säure ausschieden. Es entsteht dabei also kein Anhydrid.

Die Pinsäure ist in wässriger Lösung inactiv und wird von wässriger Bromwasserstoffsäure selbst bei 10stündigem Erwärmen auf 100 nicht angegriffen, es ist daher ein Trimethylenring in derselben wohl nicht enthalten.

Mit Ammoniak eingedampft liefert die Säure ein allmählich theilweise krystallisirendes Gummi. Die mit Natronlauge neutralisirte Säure gab mit Calcium- und Baryumchlorid keine, mit Blei- und Silbernitrat weisse Niederschläge. Zinksulfat giebt in der Wärme einen in der Kälte sich wieder lösenden Niederschlag, Kupfersalze einen blaugrünen Niederschlag, der dem camphersauren Kupfer ähnlich sieht.

Oxydation des reinen Pinens mit Kaliumpermanganat.

5 g reines, aus Pinennitrosochlorid dargestelltes, frisch destillirtes, bei 152—153° unc. übergehendes Pinen wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Permanganat oxydirt und in gleicher Weise weiter verarbeitet. Neutrale Producte entstanden nur in minimaler Menge. Das ätherische Extract der angesäuerten Flüssigkeit enthielt wenig Essigsäure und hinterliess nach dem Verjagen derselben auf dem Wasserbad 3 g Rückstand, woraus bei der Destillation im Vacuum 2.3 g Rohsäure erhalten wurden. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit etwa zur Hälfte, die Krystalle wurden mit Aethylnitrit gewaschen und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser vollständig identisch mit der α -Pinonsäure aus Rohpinen. Blätter vom Schmp. 103—105.5°. Zur Identificirung wurde daraus das Oxim und die Pinsäure dargestellt. Das Oxim hatte nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmp. 147—149° (oben gefunden 150°), die Pinsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmp. 99—102°. Im Uebrigen stimmten auch die sonstigen Eigenschaften vollständig überein.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der sich stets gleich bleibenden, ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Villiger zu erfreuen gehabt.