

### 23. Ferd. Tiemann: Zur Terpen- und Campherfrage.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Laufe des vorigen Jahres habe ich in einer Reihe von Mittheilungen über die Ergebnisse einer nach einem bestimmten, leicht erkennbaren Plane auf dem Gebiete der Terpen- und Campherchemie ausgeführten Untersuchung berichtet, bei deren Bearbeitung ich mich nicht nur der eifrigen Unterstützung meiner Assistenten, sondern auch der thatkräftigen und erfolgreichen Mitwirkung meiner langjährigen Mitarbeiter, der HHrn. P. Krüger, R. Schmidt und Fr. W. Semmler, zu erfreuen gehabt und welche ich daher grossentheils in Gemeinschaft mit diesen Herren veröffentlicht habe.

Die betreffenden Veröffentlichungen haben während des letzten Vierteljahres mehrfach zu Erörterungen in den chemischen Fachzeitschriften Anlass gegeben, denen gegenüber ich es für angezeigt halte, den Standpunkt, welchen meine Mitarbeiter und ich zu den discutirten Fragen einnehmen, nochmals darzulegen. Unsere Untersuchung ist inzwischen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden, und ich behalte mir vor, die von uns abgeleiteten Folgerungen in einer Reihe demnächst zu machender Veröffentlichungen weiter zu beleuchten und immer von Neuem auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die Ueberlegungen, welche dem Plane unserer Untersuchung zu Grunde liegen, sind einfacher Natur.

Fr. W. Semmler hat zuerst darauf hingewiesen, dass wichtige Bestandtheile der ätherischen Oele nicht cyclisch, sondern aliphatisch, d. h. Verbindungen mit offener Kette, sind. Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass im Organismus der Pflanzen der Bildung cyclischer Verbindungen die Synthese aliphatischer Substanzen vorausgeht. Es ist mithin von besonderem Interesse, Aufschluss über diejenigen Verbindungen zu erlangen, welche bei dieser Synthese als Bausteine verwendet werden können. Ein häufig beobachtetes Spaltungsproduct aliphatischer Bestandtheile ätherischer Oele, z. B. des Geraniols, Citrals und Linalools etc., ist ein Methylheptenon, welches unter der Einwirkung oxydirender Agentien in Aceton und Lävulin-säure zerfällt und durch diese Zerlegung, sowie durch die Synthese seiner Isomeren als Methyl-2-hepten-2-on-6 charakterisirt worden ist.

Aus der Constitution dieses Methylheptenons ergibt sich in einfacher Weise die Constitution des Geraniols, Citrals und Linalools. Die leicht eintretende Bildung von Cymol aus Citral erfolgt nicht unter einfacher Wasserabspaltung, sondern, indem sich gleichzeitig eine im Molekül des Citrals vorhandene Aethylenbindung verschiebt. Man kann mithin aus der Constitution eines aliphatischen Terpen-

derivats nicht ohne Weiteres Rückschlüsse auf die Constitution des daraus entstehenden cyclischen Terpens ziehen, sondern hat die letztere durch Ab- oder Aufbau des cyclischen Terpens zu controlliren.

Geraniol, Linalool und Pinen stehen in sofern einander nah, als alle drei unter dem hydrolysirenden Einflusse von Mineralsäuren Terpinhydrat liefern, welches in der Terpenchemie bei einer Reihe von Umwandlungen eine gewichtige Rolle spielt.

Ein anderes wichtiges Zwischenglied der Terpenchemie ist das aus dem Terpinhydrat, bezw. Terpin durch Wasserentziehung entstehende Terpeneol, welches wiederum zu dem bekannten Kohlenwasserstoff Limonen und dem bekannten Keton Carvon in naher Beziehung steht.

Pinen lässt sich, wie aus zahlreichen, zumal von französischen Chemikern ausgeführten Versuchen hervorgeht, in Borneol und dieses in Campher überführen.

Will man sich Einblick in die Beziehungen der aliphatischen zu den cyclischen Bestandtheilen der ätherischen Oele und in den Mechanismus der Reactionen verschaffen, welche bei den im Vorstehenden kurz angedeuteten Umwandlungen eintreten, so muss man zunächst Aufschluss auch über die Constitution des Camphers, Pinens, Terpeneols, Limonens und Carvons zu gewinnen suchen. Meine Mitarbeiter und ich sind bemüht gewesen, dieses Ziel auf dem Wege des Abbaues der genannten Verbindungen, bezw. einfacher Derivate derselben, zu erreichen. Hr. O. Wallach, welcher sich eine Aufgabe von so beschränktem Umfange nicht stellt, sondern, wie es scheint, den Anspruch erhebt, die chemische Natur aller Verbindungen, denen er auf dem weiten Gebiete der Terpenchemie begegnet, völlig zu ergründen, ist, wie ich aus einer neuerdings von diesem Forscher gemachten Mittheilung<sup>1)</sup> ersehe, ungehalten darüber, dass wir Terpeneol und mehrere Glieder der Carvonreihe, welche Verbindungen auch er bearbeitet hat, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Dazu bemerke ich, dass ich mit Hrn. O. Wallach die Resultate meiner Untersuchungen wiederholt brieflich erörtert und ihm insbesondere von den mit Dihydrocarveol, Limonen etc. angestellten Versuchen vor ihrer Veröffentlichung in den »Berichten« Kenntniss gegeben habe. Auch ist der Abdruck der Mittheilungen über die Oxydationsproducte des Terpeneols<sup>2)</sup> von mir verzögert worden, bis vorher in demselben Hefte dieser Zeitschrift O. Wallach<sup>3)</sup> über die von ihm zur Constitutions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2703.

<sup>2)</sup> F. Tiemann und W. Semmler: Ueber ein Methoäthylheptanolid, diese Berichte 28, 1778, und F. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpeneol, diese Berichte 28, 1781.

<sup>3)</sup> Diese Berichte loc. cit.

bestimmung des Terpeneols unternommenen Versuche berichtet hatte. Der von mir angestrebte persönliche Meinungsaustausch sollte Hrn. Wallach ausgiebige Gelegenheit bieten, seinen Standpunkt und seine Interessen mir gegenüber zu wahren und, wie ich hoffte, jede Polemik zwischen uns ausschliessen. Hr. Wallach ist auf meinen Wunsch nicht eingegangen und hat es vorgezogen, seinem Unmuth über die von Semmler und mir erhaltenen Resultate öffentlich Ausdruck zu geben. Dieser Sachverhalt verhindert mich nicht, die Verdienste anzuerkennen, welche Wallach sich durch die scharfe Charakterisirung einer grossen Anzahl von Verbindungen der Terpen- und Camphergruppe, sowie durch die sorgfältige Ermittlung zahlreicher Uebergänge zwischen verschiedenen Gliedern dieser Reihen erworben hat. Auch erblicke ich einen schlagenden Beweis seiner fruchtbaren Thätigkeit auf diesem Gebiete unserer Wissenschaft darin, dass kein Chemiker eine grössere Untersuchung über ätherische Oele ausführen kann, ohne dabei auf Substanzen zu stossen, welche Wallach näher untersucht hat. Der Weg von diesen Resultaten bis zu einer allgemein befriedigenden Klärung der Sachlage in der Terpenchemie ist indessen noch ein weiter, wie, trotz des vorliegenden, fast überreichen experimentellen Materials, die noch immer herrschenden, grossen Meinungsverschiedenheiten über die chemische Constitution der wichtigsten Repräsentanten der betreffenden Körperclassen, z. B. des Pinens und Camphers, beweisen. Die Ansicht des Hrn. Wallach, dass die chemische Erforschung der Terpene dem Abschluss nahe ist, dürfte von anderen Fachgenossen kaum getheilt werden. Meines Erachtens handelt es sich zur Zeit darum, die Steine für eine neu zu errichtende Grundmauer zusammenzutragen, nicht aber darum, »die abrundenden Schlusssteine in das Gebäude der Terpenchemie einzufügen«. Auch Semmler und ich sind bei unseren Versuchen häufig Verbindungen begegnet, welche Wallach zuerst dargestellt und charakterisirt hat. Darauf beschränken sich aber auch die Beziehungen zwischen Wallach's und unseren Untersuchungen, da die letzteren, wie ich glaube genugsam dargethan zu haben, von ganz anderen Gesichtspunkten in Angriff genommen und durchgeführt sind, als sie Hrn. Wallach bei seinen Arbeiten geleitet haben. Ich brauche auf den Inhalt der mehrfach citirten letzten Wallach'schen Publication nicht näher einzugehen, da dadurch die Beobachtungen und sachlichen Ausführungen von Semmler und mir nicht berührt werden.

---

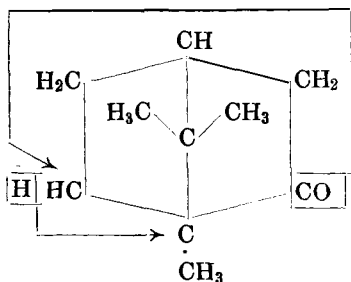
In einer vor wenigen Wochen veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> führt Hr. J. Bredt aus, dass er aus seiner Campherformel schon vor einiger

---

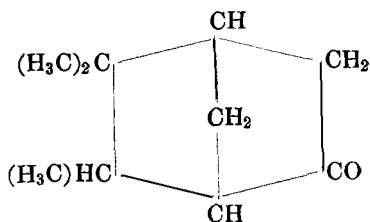
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 15.

Zeit dieselbe Formel für Campholensäure hergeleitet habe, welche sich aus der von mir aufgestellten Campherformel ergebe, und dass aus diesem Grunde die Argumente, welche sich nach meiner Auffassung aus der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim für meine Campherformel ergeben, hinfällig seien.

Die von Hrn. J. Bredt und mir aufgestellten Campherformeln sind, wenn man sie in analoger Weise schreibt, die folgenden:

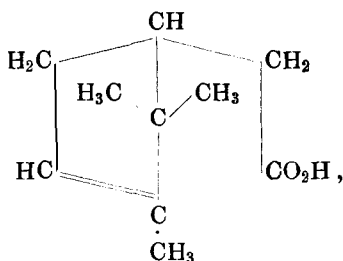


Bredt



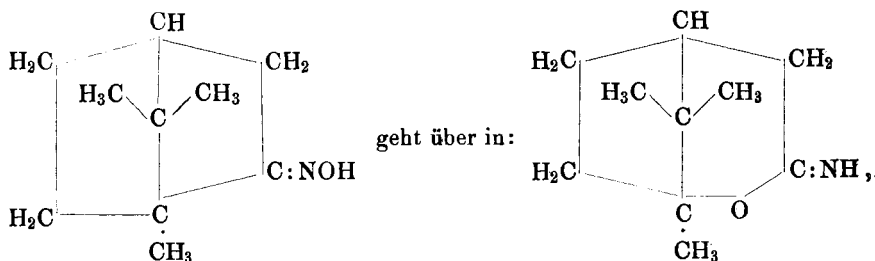
Tiemann.

Ein Blick auf diese Formeln genügt, um die Unterschiede beider einzusehen. Man gelangt von der Bredt'schen Formel zu der meinigen, wenn man darin die CO-Gruppe und 1 Wasserstoffatom in den durch die Pfeile angedeuteten Richtungen verschiebt. Es ist ferner ohne Weiteres klar, dass sich aus der einen oder anderen Formel für Campholensäure dieselbe Formel:

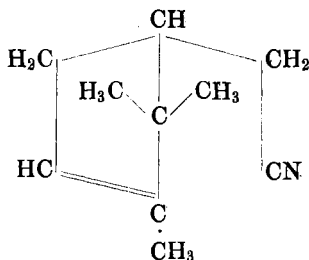


welche ich absichtlich im Styl der Bredt'schen Campherformel schreibe, ergibt, wenn man das Ketoncarbonyl des Camphers nicht von dem benachbarten Methylen, sondern von dem anderen damit verbundenen Kohlenstoffatom trennt und die Aethylenbindung der Campholensäure zwischen der Gruppe C und einem benachbarten, mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom annimmt. Eine ganz andere Frage aber ist, ob die von Bredt gegebene Interpretation des Uebergangs vom Campheroxim in Campholennitril der Kritik Stand hält.

Hr. J. Bredt nimmt an, dass sich bei diesem Uebergange die Atome des Campheroxims nach Art der Beckmann'schen Umlagerungen im Sinne der folgenden Formeln verschieben:

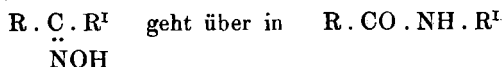


aus welchem hypothetischen Zwischenkörper durch Wasserabspaltung sodann Campholennitril



entstehen soll.

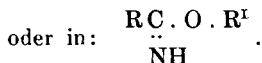
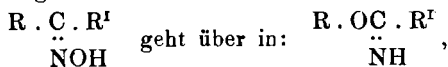
Dazu habe ich zu bemerken: Die Beckmann'schen Umlagerungen erfolgen im Sinne der folgenden Formeln:



oder in

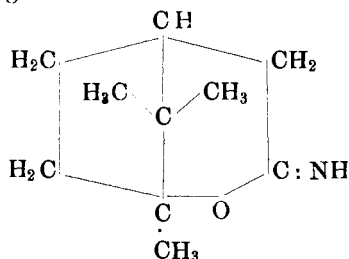


Die von Bredt angenommene Atomverschiebung würde dagegen, in gleicher Weise formulirt, durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck zu bringen sein:



Der von Bredt angenommene Zwischenkörper hat also mit den Beckmann'schen Umlagerungen nichts zu thun, und es ist meines Wissens kein chemischer Process bekannt, bei welchem eine Atomverschiebung stattfindet, wie sie Bredt bei der Bildung seines hypothetischen Zwischenproductes voraussetzt. Andererseits lässt sich aus bekannten Analogien schliessen, in welcher Weise ein solcher Zwischenkörper, wenn er entstände, unter der Einwirkung von Säuren zerfallen würde.

Die Verbindung:



wäre ein Lacton, in welchem der Sauerstoff des Carbonyls durch die Imidgruppe ersetzt ist.

Es ist allgemein bekannt, dass eine so gebundene Imidgruppe nur äusserst lose haftet und, sobald Wasser hinzutritt, als Ammoniak abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wird.

Ich brauche zum Beleg des soeben Gesagten nur an die durch Wasser mit grösster Leichtigkeit zu bewirkende Zerlegung der nach

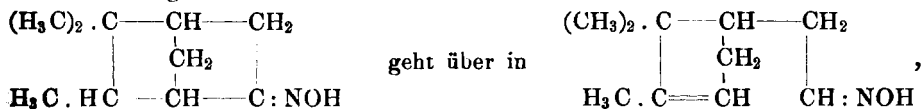
der Formel  $\text{R} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  zusammengesetzten Imidoäther in Ammoniak

und Säureester,  $\text{RCOOC}_2\text{H}_5$ , zu erinnern. Ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dass Campheroxim durch salpetrige Säure in Campherimin,

$\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{C} : \text{NH} \end{array}$ , übergeführt werden kann. Auch in dieser Verbindung

haftet die Imidgruppe so lose, dass alsbald unter Ammoniakabspaltung Zersetzung eintritt, wenn man die Base aus ihren Salzen in Freiheit setzt. Ich habe mich überzeugt, dass andere Oxime in ähnlicher Weise durch salpetrige Säure zu Iminen zu reduciren sind; in der Regel ist aber die Imidgruppe in den Reactionsproducten so lose gebunden, dass die gebildeten Imine als solche nicht zu fassen sind. Der hypothetische Zwischenkörper von Bredt sollte, da er bei Anwesenheit von Wasser entsteht, ein Lacton, nicht aber ein Nitril liefern. Die von J. Bredt versuchte Interpretation der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim ist daher als eine in jeder Beziehung verfehlte zu bezeichnen.

Wer die Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril studirt, gelangt dadurch alsbald zu der Ueberzeugung, dass er es dabei mit einem dem Uebergang von Aldoximen in Nitrile genau analog verlaufenden Vorgang zu thun hat. Diesem Sachverhalt tragen die von mir zur Kennzeichnung dieses Ueberganges benutzten Formeln Rechnung:



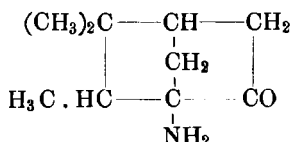
d. h. in das noch hypothetische Campholenaldoxim, welches ebenso wie andere Aldoxime unter Wasserabspaltung ein Nitril liefert. Dass die Wanderung des Wasserstoffs immer nur von einem Kohlenstoffatom an ein benachbartes erfolgen kann, braucht nicht besonders betont zu werden. Ich bin daher nach wie vor der Ueberzeugung, dass bei der Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril die Gruppe C: NOH sich von einem benachbarten, Wasserstoff tragenden Kohlenstoffatom trennt.

Uebrigens zwingen, abgesehen von der Umwandlung des Campheroxims in Campholennitril, noch mehrere andere gewichtige Gründe dazu, die Bredt'sche Campherformel so umzugestalten, wie ich es gethan habe.

Ich will davon noch die folgenden anführen:

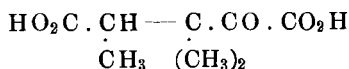
Die Sprengung des Campherringes bei der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim geschieht mit grosser Leichtigkeit. Andererseits gehen, wie dies bereits die ohne jede Schwierigkeit zu bewirkende Umwandlung der Campholensäuren in Dihydrocampholenolacton ersehen lässt, die Glieder der Campholensreihe unschwer in Verbindungen zurück, welche im Molekül einen Doppelring wie der Campher enthalten.

Man darf annehmen, dass der eine Campherring sich bei den erwähnten Uebergängen an derselben Stelle öffnet und schliesst, zumal, wenn dabei eine Verbindung mit typischen Eigenschaften der Campherivate entsteht. Das ist aber bei der Bildung des Isoaminocamphers



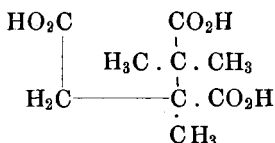
aus den Nitrilen und Amiden der isomeren Campholensäuren der Fall. Abgesehen von der leichten Abspaltbarkeit von Ammoniak aus dem Isoaminocampher ist dieser von dem isomeren, aus Isonitrosocampher dargestellten Aminocampher kaum zu unterscheiden. Die Bildung des Isoaminocamphers ist mit der Bredt'schen Formel nicht vereinbar.

Die von Balbiano durch Oxydation der Camphersäure erhaltene und von F. Mahla und mir noch weiter charakterisirte Trimethylpentanondisäure

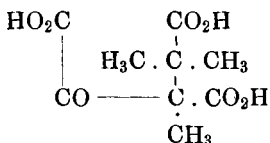


ist auch ein Oxydationsproduct der Camphoronsäure und kann als Camphoronsäure aufgefasst werden, in welcher eine Carboxylgruppe und ein Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind.

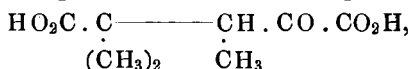
Aus der Bredt'schen Campherformel leitet sich für die Camphoronsäure die Formel:



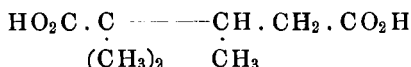
her. Es ist im hohen Grade unwahrscheinlich, aber nicht völlig ausgeschlossen, dass eine solche Verbindung durch Chamäleonlösung zu einer Verbindung von der Formel:



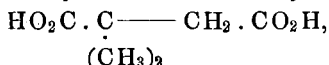
oxydirt wird. Eine so constituirte Ketonsäure, welche eine Carboxylgruppe zum Ketoncarbonyl in  $\beta$ -Stellung enthält, würde aber unter Kohlensäureabspaltung leicht in die Verbindung:



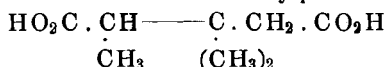
d.h. eine Ketondicarbonsäure von der Bruttoformel der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure übergehen. Eine Säure von der soeben angeführten Formel würde ferner, wenn man darin das Ketoncarbonyl zu einer Methylengruppe reducirt, eine Trimethylpentandisäure von der Formel:



liefern. Eine solche Säure kann bei der Oxydation wohl Dimethylmalonsäure, nicht aber asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



liefern, welche aus der durch Reduction der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure erhaltenen Trimethylpentandisäure

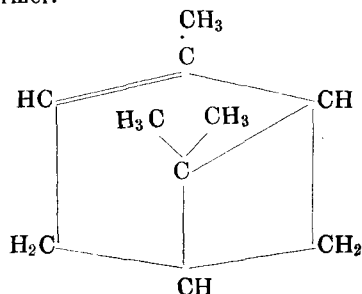


entsteht. Aus diesen Erläuterungen ergibt sich, dass auch die Constitution und die Umwandlungen der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure mit der Bredt'schen Campherformel nicht in Einklang zu bringen sind.

In einer in diesem Hefte der Berichte abgedruckten Mittheilung hat Hr. A. v. Baeyer die von O. Wallach einerseits, und von Fr. W. Semmler, R. Schmidt und mir andererseits nachgewiesene Con-



stitution des Terpeneols, sowie die von Fr. W. Semmler und mir nachgewiesene Constitution der Verbindungen der Carvongruppe und des Limonens als richtig anerkannt und alsdann betont, dass dadurch die von ihm gegen das Zutreffen der van 't Hoff-Le Bel'schen Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom auf cyclische organische Verbindungen vorgebrachten Gründe hinfällig geworden sind. Er ist indessen mit Semmler und mir nicht gleicher Ansicht darüber, inwieweit die Arbeiten von G. Wagner dazu beigetragen haben, diese Erkenntniss herbeizuführen. G. Wagner hat die nunmehr als richtig nachgewiesenen Formeln des Terpeneols, Carvons, Limonens aus Umwandlungen des Pinens abgeleitet, für welches er die Formel:



aufgestellt hat. Semmler und ich haben die Speculationen von G. Wagner als experimentell unbegründet bezeichnet, weil unsere Untersuchungen uns zu einer durchaus verschiedenen Auffassung von der Constitution des Pinens geführt haben.

A. v. Baeyer sucht nun zunächst darzuthun, dass Caron, Limonen, Terpeneol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim einer natürlichen Familie angehören, weil sie alle unter gewissen, von ihm genau ermittelten Bedingungen in Hydrochlorcarvoxim übergehen. Er ist durch diese Versuche zu der Ansicht geführt worden, dass die von G. Wagner für das Pinen aufgestellte Formel die richtige ist und findet diese Ansicht durch die Ergebnisse gestützt, welche ihm Aboxydationsversuche des Pinens geliefert haben.

Er hat bei der Oxydation des Pinens mit Chamäleonlösung unter den von Semmler und mir angegebenen Bedingungen als Product ein zähflüssiges, saures Oel erhalten, welches den von uns beobachteten Siedepunkt zeigt. Es ist ihm gelungen, aus diesem Oel eine krystallisirende, bei 103—105° schmelzende Ketonsäure, die  $\alpha$ -Pinonsäure, von der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zu isoliren, welche durch alkalische Bromlösung unter Bromoformabspaltung in eine zweibasische, bei 101—102.5° schmelzende Säure, welche er Pinsäure nennt, abgebaut wird. Aus dem chemischen Verhalten beider Säuren geht hervor, dass dieselben wesentlich anders constituirt sind wie Isoketo-

camphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballysäure u. s. f., d. h. diejenigen Verbindungen, welche Semmler und ich durch weitere Oxydation der zähflüssigen Pinonsäure dargestellt haben.

Dazu bemerke ich Folgendes:

Unter den von Hrn. A. v. Baeyer als Glieder einer natürlichen Familie angesprochenen Verbindungen befinden sich solche, welche wie Terpeneol und Limonen unzweifelhaft nur einen einfachen sechsgliedrigen Atomring enthalten und andere, in denen Hr. v. Baeyer wie im Caron und Pinen einen Doppelring annimmt. Im Caron sind nach A. v. Baeyer's Meinung ein sechsgliedriger und ein dreigliedriger Ring und im Pinen ein sechsgliedriger und ein viergliedriger Ring mit einander vereint, während Semmler und ich im Pinen einen Doppelring von je fünf Gliedern annehmen.

Bei dem Uebergang des Carons und Pinens in Hydrochlorcarvoxim wird nach A. v. Baeyer's Ansicht der eine Ring geöffnet. Dieser Vorgang ist meines Erachtens ebenso merkwürdig und nicht leichter zu erklären, wie das Oeffnen des einen fünfgliedrigen Ringes und die Erweiterung des zweiten zu einem sechsgliedrigen Ring, welche Semmler und ich gezwungen sind, bei der Umwandlung von Pinen in Hydrochlorcarvoxim anzunehmen. Uns erscheint daher diese Umwandlung ein analoger Vorgang wie die Ueberführung von Pinen in Terpinhydrat zu sein, welchem gegenüber der leichte Uebergang von Pinen in Borneol immer wieder in Betracht zu ziehen ist.

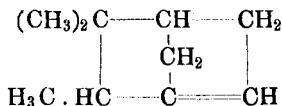
Aus den von A. v. Baeyer mit dem Pinen angestellten Oxydationsversuchen ergibt sich, dass die zähflüssige, nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte Ketonsäure, welche Semmler und ich als Pinonsäure bezeichnet haben, keine einheitliche chemische Verbindung ist, sondern ausser der eigentlichen Pinonsäure, welche bei weiterem Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballysäure u. s. w. liefert, eine isomere Ketonsäure, nämlich die von A. v. Baeyer isolirte, krystallisirte  $\alpha$ -Pinonsäure enthält.

Wenn man nur die chemische Natur der von A. v. Baeyer aus dem Pinen dargestellten Verbindungen auf der einen Seite und der von Semmler und mir aus demselben Ausgangsmaterial erhaltenen Körper auf der anderen Seite in Betracht zieht, so geräth man zunächst in Zweifel darüber, ob die einen wie die anderen aus ein und demselben Kohlenwasserstoff entstehen können.

Anders aber gestaltet sich das Urtheil, wenn man den Bildungsbedingungen der einzelnen Substanzen nachgeht, denn es ist nicht zweifelhaft, dass Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., d. h. die Abbauprodukte der  $\alpha$ -Campholensäure in erheblichen Mengen erhalten werden, wenn man das erste Oxydationsproduct des Pinens, die flüssige Pinonsäure, nach den von Semmler und mir

gegebenen Vorschriften weiter abbaut. Ich hebe besonders hervor, dass wir bei Verarbeitung grösserer Mengen von Pinen auf Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., um dem Einwand möglicher Atomverschiebungen in Folge starker Temperatursteigerungen zu begegnen, auch die rohe, nicht destillierte Pinonsäure direct weiter oxydirt haben.

Solange daher der Nachweis nicht erbracht ist, dass auch unter diesen Umständen Atomverschiebungen eintreten, ergibt sich aus der unter gleichen Bedingungen erfolgenden Bildung der nämlichen Verbindungen einerseits aus Pinen und andererseits aus  $\alpha$ -Campholensäure nach wie vor mit voller Berechtigung der Schluss, dass in den Molekülen des Pinens sowie der  $\alpha$ -Campholensäure und daher auch des Camphers die Atome in gleichartiger Weise angeordnet sind und dass demgemäss dem Pinen die von uns aufgestellte Formel:



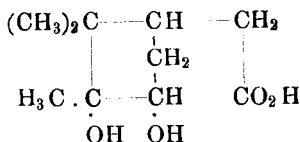
zukommt.

Da ausser den von Semmler und mir als Abbauproducte des Pinens nachgewiesenen krystallisirten Verbindungen: Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., bei ein und derselben Operation, wie A. von Baeyer's Versuche ersehen lassen, in der krystallisirten  $\alpha$ -Pinonsäure eine Verbindung von wesentlich verschiedener chemischer Constitution entsteht, so muss allerdings vor der Bildung dieser oder der zuerst erwähnten Abbauproducte unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen eine theilweise Umlagerung entweder des Pinens oder eines ersten Oxydationsproductes desselben stattfinden.

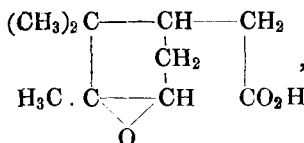
Der Schlüssel für die Aufklärung des Sachverhalts ergibt sich vielleicht aus der folgenden, neuerdings von mir gemachten Beobachtung:

Wenn man die bei  $144^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure trocken destillirt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht eine nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  zusammengesetzte, zähflüssige Ketonensäure, welche den Siedepunkt und alle übrigen Eigenschaften der von Semmler und mir dargestellten Pinonsäure zeigt und voraussichtlich ebenfalls ein Gemenge isomerer Pinonsäuren ist.

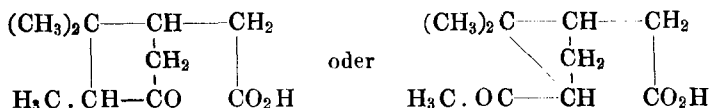
Die Bildung derselben wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



liefert zunächst

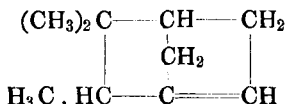


welche Verbindung sich in bekannter Weise und je nachdem das äthylenoxydartig gebundene Sauerstoffatom sich nach der einen oder anderen Seite verschiebt, zu:

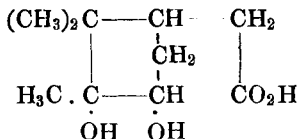


d. h. einer Ketonsäure entweder von der von Semmler und mir für Pinonsäure aufgestellten Formel oder zu einer zweiten isomeren Ketonsäure, welcher die von A. v. Baeyer für die  $\alpha$ -Pinonsäure angenommene Formel zukommt, oder zu beiden umlagert.

Nach Feststellung der Thatsache, dass die bei  $144^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure bei der trockenen Destillation eine flüssige nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  zusammengesetzte Ketonsäure von gleichen Eigenschaften wie die von Semmler und mir aus Pinen gewonnene flüssige Pinonsäure liefert, muss, wie ohne Weiteres einleuchtet, mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass das Pinen:



bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in eine Dioxyssäure von der chemischen Structur der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure



übergeht, bezw. dass eine solche Säure neben Pinonsäure unter den Oxydationsproducten des Pinens auftritt und bei der Destillation ein Gemenge isomerer Pinonsäuren liefert.

Auch erscheint es keineswegs ausgeschlossen, dass eine labile Stereoisomere der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure die oben erwähnten oder ähnliche Umlagerungen bereits beim Erhitzen ihrer Salzlösungen erleidet.

Die Isolirung der  $\alpha$ -Pinonsäure durch A. v. Baeyer bietet meines Erachtens das grösste Interesse dar, weil ihr weiteres Studium die

Entwerrung der soeben erwähnten, nicht ganz einfachen Verhältnisse wesentlich erleichtern dürfte.

Ich bemühe mich zur Zeit, die Pinonsäure zu isoliren, welche beim Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. f. liefert, und auch die einzelnen Bestandtheile, welche sich in dem durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhaltenen, nicht destillirten flüssigen Säuregemenge vorfinden, von einander zu trennen.

Sobald diese Versuche bestimmte Ergebnisse geliefert haben, werde ich dieselben ebenso wie die von Semmler und mir ausgeführte Pinenuntersuchung mit allen experimentellen Einzelheiten veröffentlichen.

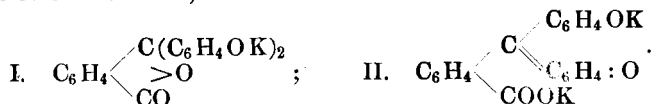
Ich begrüße es mit Freuden, dass auch Hr. v. Baeyer eine Untersuchung begonnen hat, welche auf die Aufklärung der chemischen Constitution des Pinens abzielt.

#### 24. A. Bistrzycki und K. Nencki: Notiz zur Constitution der Phenolphtalein-Alkalisalze.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die jüngst erschienenen Mittheilungen von R. und H. Meyer<sup>1)</sup> und von Herzig und H. Meyer<sup>2)</sup> veranlassen uns, über einen Versuch zu berichten, den wir schon vor mehr als Jahresfrist angestellt haben, jedoch erst im Zusammenhange mit anderen ähnlichen Versuchen veröffentlichen wollten.

Aehnlich wie R. und H. Meyer das Hydrochinonphtalein und Fluorescein, haben wir das Phenolphtalein in alkalischer Lösung benzoylirt, doch geleitet von einer etwas anderen Erwägung: Bekanntlich haben Bernthsen<sup>3)</sup> und Dehnst<sup>4)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass die Alkalisalze des Phenolphtaleins nicht die ihnen früher zugeschriebene Formel I, sondern die Formel II besitzen:



Diese Ansicht erhielt durch P. Friedländer<sup>5)</sup> eine starke Stütze, welcher beobachtete, dass das Phenolphtalein in alkalischer Lösung, entsprechend der Formel II, ein Oxim liefern kann. Wir glaubten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2962.

<sup>2)</sup> l. c. 28, 3258.

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 16 (1892), 1957.

<sup>4)</sup> l. c. 17 (1893), 654.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 172. Ganz neuerdings ist die Constitution des Oxims wieder zweifelhaft geworden; vergl. Herzig und H. Meyer, a. a. O.