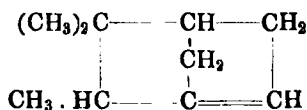


## 563. Ferd. Tiemann und F. W. Semmler: Ueber Pinen.

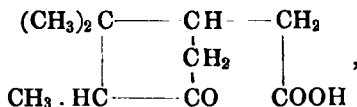
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Eine mehrjährige Untersuchung des Pinens, deren hauptsächlichste Ergebnisse wir vor länger als einem Jahre <sup>1)</sup> mitgetheilt haben, hat uns zu der Ansicht geführt, dass dieser Kohlenwasserstoff nach der Formel:

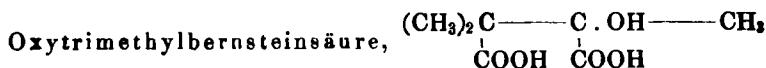
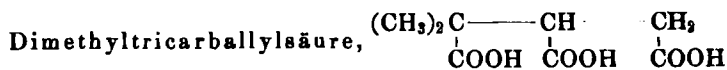
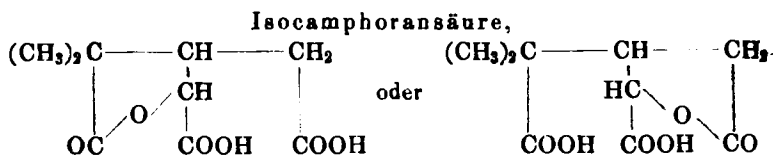
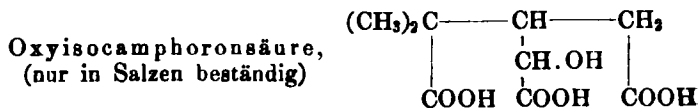
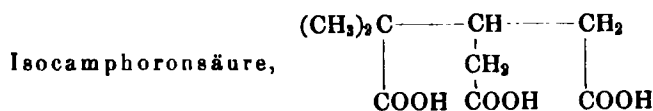
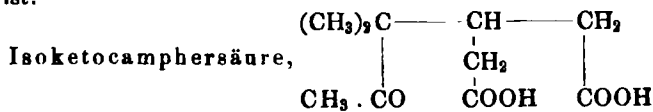


zusammengesetzt ist. Diese Formel ergibt sich aus den nachstehenden Abbauprodukten des Pinens.

Der Kohlenwasserstoff geht bei vorsichtiger Aboxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in Pinonsäure:



über, welche nach einander zu den folgenden Verbindungen abzubauen ist:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1344.

Zur Zeit unserer ersten Veröffentlichung stand die Controlle der für die angeführten Abbauprodukte des Pinens in Betracht gezogenen Formeln noch aus. Diese Lücke ist inzwischen ausgefüllt worden, und es hat sich herausgestellt, dass den oben angeführten Abbauprodukten in der That die chemische Constitution zukommt, welche die dafür aufgestellten Formeln zum Ausdruck bringen. Nur die Oxytrimethylbernsteinsäure, welche bei der Aboxydation des Pinens in äusserst geringen Mengen entsteht, haben wir als solche noch nicht mit aller Schärfe charakterisiren können. Für die Ableitung der Constitution des Pinens ist dieser Umstand ohne Belang, da an der chemischen Constitution der ersten Abbauprodukte des Pinens, der Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f. nicht mehr zu zweifeln ist. Wir dürfen daher die von uns aufgestellte Formel des Pinens nunmehr als sicher nachgewiesen betrachten, insoweit eine Formulirung der Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zur Zeit überhaupt möglich ist. Wir glauben allerdings, dass die Vervollkommnung unserer theoretischen Anschauungen in nicht allzuweiter Ferne zu einer noch schärferen Formulirung des chemischen Sachverhalts führen wird. Auf dem Gebiete auch der Terpenchemie mehren sich die Thatsachen, welche anzeigen, dass unsere derzeitigen Formeln vieler organischer Verbindungen das chemische Verhalten derselben nur unvollkommen zum Ausdruck bringen.

Die Resultate unserer Pinenuntersuchung gedenken wir in einem der nächsten Hefte der Berichte ausführlich darzulegen. Vorher aber wird der Eine von uns die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Campholensäuren, die Verbindungen der Dihydrocampholenreihe und das Camphol mittheilen, da dadurch nach unserem Dafürhalten weiteres Licht auch auf die Abbauprodukte des Pinens geworfen wird.

Wir wollen aber nicht unterlassen, schon heute die Constitution des Pinens vom Standpunkte der jüngsten Veröffentlichungen A. v. Baeyer's und unserer bereits bekannt gegebenen Versuchsergebnisse von Neuem zu erörtern, weil der genannte Forscher eine von der unserigen völlig verschiedene Auffassung des Pinens vertheidigt, zu welcher zuerst G. Wagner auf speculativem Wege ohne wesentliche experimentelle Unterlagen gelangt ist.

A. v. Baeyer hat die Resultate unserer Pinenuntersuchung für so unwahrscheinlich gehalten, dass er alsbald <sup>1)</sup>, ohne die Veröffentlichung unserer ausführlichen Abhandlung abzuwarten, die Controlle unserer Versuche in Angriff genommen hat.

Wir haben das ungewöhnliche Eingreifen in das durch unsere erste Veröffentlichung über Pinen scharf umgrenzte Arbeitsgebiet gleichwohl mit Freuden begrüsst, weil die Bearbeitung ein und des-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1907 u. 2775.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 13, 326.

selben Themas durch mehrere, von verschiedenen Auffassungen ausgehende Forscher eine besonders schnelle Klärung der Sachlage erhoffen liess.

Diese Hoffnung ist, wie wir glauben, in Erfüllung gegangen.

Wir haben bei dem Abbau des äusserst leicht veränderlichen Pinens und seines ebenso leicht veränderlichen ersten Abbauproductes, der Pinonsäure, ängstlich alle Agentien und Bedingungen vermieden, von denen nach dem derzeitigen Standpunkte unserer Kenntnisse eine atomumlagernde Wirkung befürchtet werden durfte.

A. v. Baeyer hat sich in dem Bestreben, uns zu widerlegen, energischerer Mittel bedient. Dadurch sind mehrere sehr interessante Umlagerungen der Pinonsäure und eines ihrer Oxydationsproducte, der von A. v. Baeyer zuerst beschriebenen Pinoylameisensäure<sup>1)</sup>, welcher auch wir bei den Arbeiten über Pinen begegnet sind, aufgedeckt worden.

A. v. Baeyer hat gezeigt, dass durch Schwefelsäure Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon) und noch weit leichter Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure umzulagern ist. Es entstehen dabei Verbindungen, welche sich von den Ausgangssubstanzen durch völlig verschiedenen chemischen Charakter unterscheiden.

A. v. Baeyer hat ferner dargethan, dass aus der Pinonsäure ebenso wie aus der Pinoylameisensäure, welche beide, wie wir wiederholt zu betonen haben, ausserordentlich leicht veränderliche Keton-säuren sind, unter gewissen Bedingungen bei der Oxydation ein und dieselbe zweibasische Pinsäure entsteht, welche sich im gleichen Grade beständig erweist, wie die Ketonsäuren, aus denen sie erhalten wird, unbeständig sind. Die Pinsäure  $C_9H_{14}O_4$  enthält die Atomgruppe  $CH_2 \cdot CO_2H$  und geht bei dem Abbau dieser Gruppe zu der Carboxylgruppe in die ebenso beständige zweibasische Norpinsäure  $C_8H_{12}O_4$  über.

Pinonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , Pinoylameisensäure  $C_{10}H_{14}O_3$ , Pinsäure  $C_9H_{14}O_4$  und Norpinsäure  $C_8H_{12}O_4$  sind gesättigte Verbindungen und müssen demnach sämmtlich einen geschlossenen Kohlenstoffatomring enthalten. Wenn man von der Formel der Norpinsäure  $C_8H_{12}O_4$  die beiden darin vorhandenen Carboxyle abzieht, so bleibt der zweierwerthige Atomcomplex  $C_6H_{10}$  über. Diesen denkt sich A. v.

Baeyer als einen nach der Formel  $(CH_3)_2C < \begin{array}{c} CH- \\ CH- \end{array} > CH_2$  zusammen-

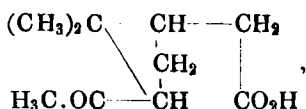
gesetzten dimethylirten Tetramethylenring und nimmt diesen Atomring in gleicher Weise präexistirend in den Molekülen der Pinonsäure, der Pinoylameisensäure, Pinsäure und Norpinsäure an. Es ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1912.

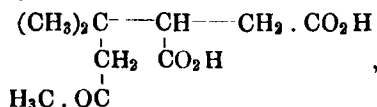
möglich, aber noch keineswegs bewiesen, dass der von A. v. Baeyer angenommene dimethylierter Tetramethylenring sich in den Molekülen der Pinsäure und Norpinsäure vorfindet. Das chemische Verhalten der Pinsäure und Norpinsäure auf der einen Seite und der Pinonsäure und Pinoylameisensäure auf der andern Seite, zumal gegen oxydirende Agentien, ist aber so ausserordentlich verschieden, dass wir der soeben erläuterten Annahme Baeyer's nicht beizustimmen vermögen und vielmehr der Ansicht sind, dass bei dem Uebergang von Pinonsäure und Pinoylameisensäure in Pinsäure bezw. Norpinsäure eine andere Gruppierung der Atome stattfinden muss. Von diesem Punkte gehen die verschiedenen Auffassungen über die Constitution des Pinens und der Pinonsäure aus, zu welchen A. v. Baeyer und wir gelangt sind.

Es lässt sich unschwer beweisen, dass ein dimethylierter Tetramethylenring, wie ihn A. v. Baeyer in der Pinonsäure und Pinoylameisensäure annimmt, in den Molekülen dieser Verbindungen nicht vorhanden sein kann. Sowohl Pinonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , als auch Pinoylameisensäure,  $C_{10}H_{14}O_5$ , sind unter geeigneten Bedingungen zu Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_6$  abzubauen. Aus der Pinonsäure entsteht zunächst Isoketocamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_5$ , welche zu Isocamphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , abzuoxydiren ist.

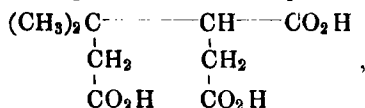
Da A. v. Baeyer in der Pinonsäure einen dimethylierten Tetramethylenring annimmt und dieselbe als nach der Formel:



zusammengesetzt betrachtet, ist er gezwungen, für die sich daraus bildende Isoketocamphersäure die Formel:



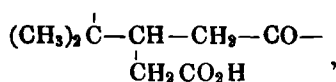
und für das weitere Abbauprodukt, die Isocamphoronsäure, die Formel



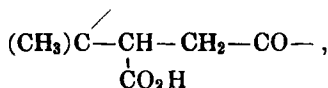
abzuleiten.

Diese Formel kann indessen der Isocamphoronsäure nicht zukommen, da die Säure bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung und Abspaltung von Wasser in Terpenylsäure<sup>1)</sup> übergeht und demnach den Terpenylsäurerest:

<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann, diese Berichte 29, 2612.



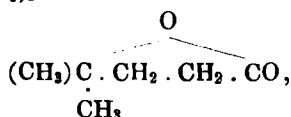
enthalten muss, dagegen nicht, wie A. v. Baeyer annimmt, den Terebinsäurerest:



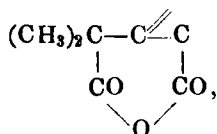
enthalten kann.

Die Reaction, auf welcher die Umwandlung von Isocamphoronsäure in Terpenylsäure beruht, ist durch die unter gleichen Bedingungen in analoger Weise erfolgende Umwandlung von  $\alpha$ -Dimethyl-

glutarsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in Isocaprolacton:

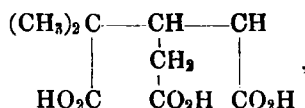


völlig aufgeklärt worden. Sie erfolgt in der Weise, dass aus dem Anhydridring einer dimethylirten Glutarsäure,

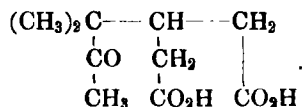


unter dem Einfluss warmer concentrirter Schwefelsäure CO in Form von Kohlenoxyd ausgestossen wird.

Die Isocamphoronsäure ist also thatsächlich nach der Formel:



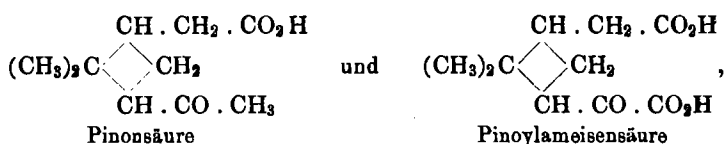
zusammengesetzt und für die Isoketocamphersäure ergibt sich daraus die Formel:



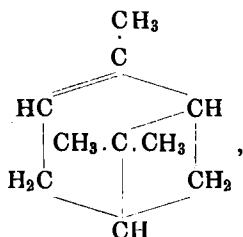
Beide Formeln lassen sich auch aus der Bildung der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure aus Campher bezw.  $\alpha$ -Campholensäure mit Sicherheit ableiten<sup>1)</sup>.

Dadurch ist der Nachweis geführt, dass die für Pinonsäure und Pinoylameisensäure von A. v. Baeyer aufgestellten Formeln:

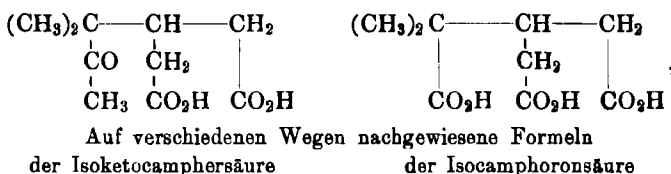
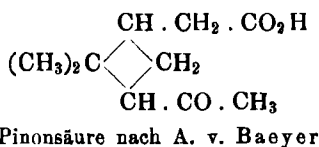
<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann; die vorstehende Mittheilung über Campher.



wie auch die von A. v. Baeyer befürwortete G. Wagner'sche Pinenformel:



nicht länger in Frage kommen können, welche Constitution die aus Pinonsäure und Pinoylameisensäure unter gleichzeitig eintretendem Atomumlagerungen darstellbaren Verbindungen, Pinsäure und Norpinsäure, auch immer haben mögen. Es zeigt z. B. ein Blick auf die nachstehenden Formelbilder:

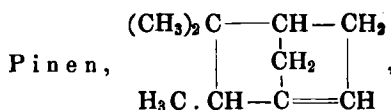


dass Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure sich bei einem einfachen Oxydationsprocess aus einer Verbindung von der Zusammensetzung, wie sie A. v. Baeyer für die Pinonsäure annimmt, nicht bilden können.

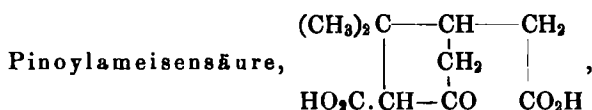
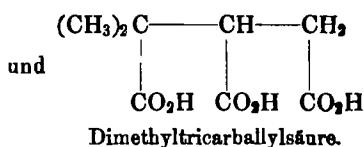
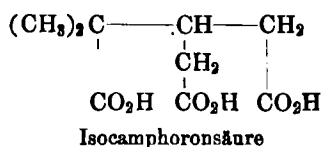
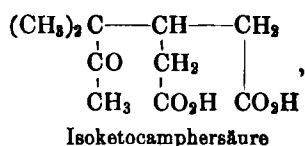
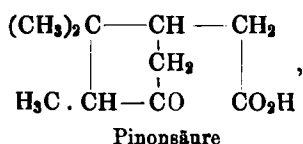
Dagegen ergibt sich der Abbau des Pinens und in Sonderheit auch die Bildung der jüngst von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> aus Pinoylameisensäure dargestellten Verbindungen in klarer, eindeutiger und allen Eigenschaften und Umsetzungen der einzelnen Abbauprodukte scharf Rechnung tragender Weise, wenn man bei der Deutung der Uebergänge von den von uns aufgestellten Formeln für Pinen, Pinonsäure,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2775.

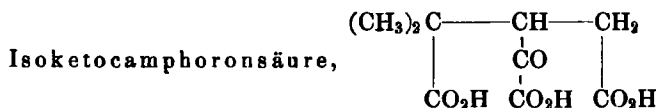
Pinoylameisensäure u. s. f. ausgeht. Es erhellt dies aus der nachstehenden Zusammenstellung:



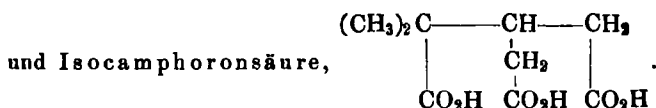
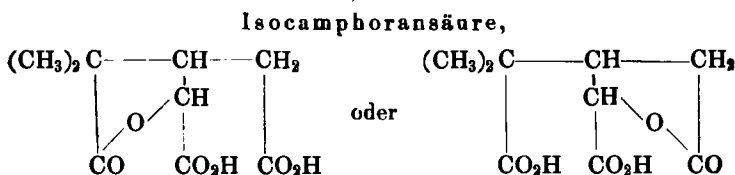
liefert bei dem Abbau nach einander:



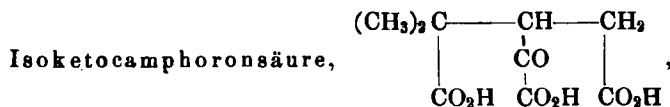
liefert nach A. v. Baeyer bei der Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium



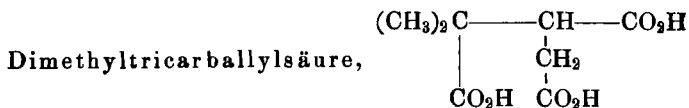
Diese lässt sich nach einander reduciren zu:



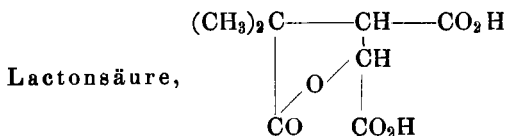
Ferner wird



durch Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydirt zu:



Diese wird durch Erhitzen mit Brom übergeführt in die



welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxalsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  
 und *as*-Dimethylbernsteinsäure,  $(\text{CH}_3)_2$ , liefert.

Durch die von A. v. Baeyer vor Kurzem veröffentlichten Versuchsergebnisse, welche im vollsten Einklang mit unserer Auffassung des Pinens stehen, sind also die von uns zur Ermittlung der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs angestellten Versuche in erwünschter Weise controlirt und ergänzt worden.

Berlin und Greifswald, im December 1896.

#### 564. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

##### Reduction von Nitroketonen.

In meinen drei ersten Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrocarbonsäuren, Nitrosulfosäuren u. A. bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung in Derivate des *p*-Amidophenols übergehen. Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaction zu erweisen, habe ich weitere Nitroderivate anderer Körperklassen in den Bereich der Untersuchung gezogen, und ich möchte in den nachfolgenden Zeilen die mit Nitroketonen ausgeführten Versuche beschreiben.

##### *m*-Nitroacetophenon.

10 g *m*-Nitroacetophenon wurden in ca. 150 g reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und sodann in der bereits mehrfach beschriebenen Weise der elektrolytischen Reduction unterworfen. Nach ca. eintägiger Einwirkung des Stromes ist die Reaction beendet. Da sich das Reductionsproduct aus der schwefelsauren Lösung nicht in fester