

Die Versuche wurden im Einverständnisse mit den Herren Professoren Eduard und Hans Buchner unternommen, die Presssäfte von mir im hiesigen hygienischen Institut unter liebenswürdiger Beihülfe des Hrn. Dr. Rapp hergestellt.

Es sei mir gestattet, den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

München, im Juli 1899.

### 320. Georg Wagner und Kazimir Slawinski: Zur Constitution des Pinens.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie des polytechnischen Instituts in Warschau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung über einige Producte, zu welchen er in Gemeinschaft mit A. Ginzberg durch Einwirkung unterchloriger Säure auf schwach rechtsdrehendes Terpentinöl gelangt war, gemacht<sup>1)</sup>. Seitdem ist die Reaction eingehender studirt worden; zu den nachfolgenden Versuchen diente uns französisches Terpentinöl<sup>2)</sup> vom Sdp. 155–156° und  $[\alpha]_D = -37^{\circ}30'$ .

Die Behandlung des Terpentinöls mit unterchloriger Säure wurde in der folgenden modificirten Weise bewerkstelligt. Man gab gewöhnlich 50 ccm des Oels, zusammen mit 2 L 10-proc. Essigsäure, in eine etwa 6 L fassende Flasche, beschickte dieselbe mit Eisstücken und setzte alsdann nach und nach 2-proc. Natriumhypochloritlösung, welche aus Chlorkalk und Soda bereitet war, hinzu. Von der Hypochloritlösung wurde soviel verwendet, dass auf 1 Mol. Pinen etwas mehr, als 2 Mol. Säure zur Einwirkung kommen konnten. Im Anfange ist es nicht rathsam, mehr als 10 ccm auf einmal zu nehmen, später jedoch dürfen die Zugaben bis 100 ccm gesteigert werden, dabei ist aber die Flasche nach jeder Zugabe kräftig zu schütteln und die nachfolgende Zugabe darf erst nach dem völligen Verschwinden des Geruchs nach unterchloriger Säure erfolgen. Nach Beendigung der Operation, welche in der Regel 2½–3 Stunden in Anspruch nimmt, trennte man die entstandene essigsaure Lösung vom rückständigen Oel durch ein mit Talkpulver bestreutes Filter, versetzte das Filtrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 836.

<sup>2)</sup> Dieses Oel verdanken wir der liebenswürdigen Vermittelung des Hrn. Leppert, welcher dasselbe von der Firma »Union Landaise« in Bordeaux für uns bezogen hat.

mit überschüssigem Kalihydrat, liess die Flasche 2–3 Tage ruhig stehen, stumpfte alsdann das Alkali mit Kohlensäure ab, gab Pottasche hinzu und schüttelte endlich das Product mit Aether aus. Die ersten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels beträchtliche ölige Rückstände; später wurden die letzteren nur gering und schliesslich durch feste ersetzt. Das feste, sehr schwer in Aether lösliche Product, in welchem Sobrerytrit erkannt wurde, extrahirt man am besten zuerst mit Alkohol und behandelt dann die Rückstände, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols aus den Auszügen gewonnen werden, mit Aether im Extractionsapparat. Die öligen Rückstände scheiden beim Stehen reichlich Krystalle des schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnten Chlorhydrins vom Schmp. 131–132° aus, riechen intensiv nach Pinoloxyd und entfärben Permanganat in der Kälte momentan. Sobald die Krystallisation sich erschöpft hatte, wurde das Oel im luftverdünnten Raume destillirt und liess sich bei 25 mm Druck in die nachfolgenden Fractionen zerlegen: 1. bis 100°; 2. 100–120°; 3. 120–140°; 4. Rückstand. Der letztere schied beim Verdünnen mit Aether Krystalle einer Verbindung, die wir Nopinolglykol nennen, aus. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit Wasser behandelt, wobei ca. der dritte Theil in Lösung überging. Diese Lösung gab an Aether neue Mengen desselben Glykols ab. Die dritte Fraction gab beim Stehen das Chlorhydrin vom Schmp. 131–132°. Hernach wurde sie mit Wasser behandelt und von demselben zum Theil, unter Zurücklassung weiterer Mengen des Chlorhydrins, aufgenommen. Die Lösung gab ein Destillat, aus welchem wir ein neues Chlorhydrin (B) gewonnen haben, während der Destillationsrückstand in geringer Menge Nopinolglykol lieferte. Die beiden ersten, oben erwähnten Fractionen des Oeles gingen unter gewöhnlichem Druck zwischen 205–220° über, entwickelten einen intensiven Geruch nach Pinoloxyd und erwiesen sich als ein Gemenge von diesem letzteren mit einem noch nicht näher untersuchten, ungesättigten Körper. Zum Zwecke der Reinigung des Oxyds wurde das Rohproduct so lange in der Kälte mit Permanganat behandelt, bis die Farbe längere Zeit hindurch bestehen blieb und dann das Unangegriffene mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Behandlung des Einwirkungsproductes unterchloriger Säure auf Linkspinen in der Kälte mit Kalihydrat sind wir also zu den nachfolgenden Verbindungen gelangt:

1. Pinoloxyd; 2. Sobrerytrit; 3. Chlorhydrin vom Schmp. 131–132°;
4. Chlorhydrin (B); 5. Nopinolglykol; 6. Ungesättigte Verbindungen.

#### 1. *cis*-Pinoloxyd.

Die in oben angegebener Weise rein gewonnene Verbindung ist eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 16 mm bei 92–93° und unter gewöhnlichem Druck bei 206–208°

siedet. Vom Kaliumpermanganat wird sie bei Zimmertemperatur nur sehr langsam angegriffen. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden analytischen Daten:

$C_{10}H_{16}O_2$ . Ber. C 71.42, H 9.52.

Gef. » 71.11, » 9.51.

Als vollständiges Anhydrid des Sobrerytrits gehört sie, nicht nur, wie das Pinol selbst, den Oxyden der  $\gamma$ -Reihe, sondern zugleich auch denjenigen der  $\alpha$ -Reihe an. Deshalb dürfte man erwarten, dass sie sich theilweise schon durch Wasser hydratisiren lassen würde, allein das Experiment hat diese Erwartung nicht erfüllt. Die vollkommen reine Verbindung wird von reinem Wasser selbst nach 6-tägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbade nicht verändert, lässt sich aber leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das zugehörige  $\alpha$ -Glykol überführen, wenn man das Wasser mit einigen Tropfen Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure ansäuert oder mit Schwefelsäure versetzt. Beim Schütteln mit zwei-procentiger Schwefelsäure erfolgt die Hydratation sogar fast momentan, das Pinoloxyd geht schnell in Lösung über, und schon kurze Zeit darauf kann sein charakteristischer Geruch nicht mehr wahrgenommen werden. Das gebildete Glykol lässt sich aus der mit Pottasche versetzten Lösung leicht ätheren und nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten und dem Umkrystallisiren aus Essigester leicht rein gewinnen. Es zeigt dann den Schmp.  $124^{\circ}$ .

$C_{10}H_{18}O_3$ . Ber. C 61.51, H 9.67.

Gef. » 64.39, » 9.69.

Zur näheren Charakterisirung wurde das Glykol einerseits in den bei  $97^{\circ}$  schmelzenden Essigester übergeführt, andererseits mit Permanganat oxydirt. Die Oxydation von 1 ccm Glykol ergab 0.5 g Terpenylsäure, welche im lufttrocknen Zustande bei  $57^{\circ}$  und nach dem Entwässern bei  $90^{\circ}$  schmolz,

$C_8H_{12}O_4$ . Ber. C 55.81, H 6.98,

Gef. » 55.68, » 7.09,

und Essigsäure (gef. Ag 64.38, 64.15).

Dasselbe Pinoloxyd ist zuerst von Wallach<sup>1)</sup> aus *i*-Sobrerolbromid und dann, auf Veranlassung des Einen von uns, von A. Ginzberg aus dem Chlorhydrin, welches durch Anlagerung unterchloriger Säure an Pinol entsteht<sup>2)</sup>, dargestellt worden. Alle drei Präparate verhalten sich bei der Hydratation in gleicher Weise und geben ein und dasselbe Glykol, welches mit dem von Wallach<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 353.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 681. Eine vergleichende Untersuchung hat uns ergeben, dass dieses Pinoloxyd ebenso, wie das aus Pinen erhaltliche, von reinem Wasser bei  $100^{\circ}$  nicht hydratisirt wird.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 259, 311; 268, 222.

aus Pinolbromid erhaltenen identisch ist. Dagegen ist das bei der Oxydation des Pinols mit Permanganat entstehende Glykol, wie schon mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, von jenem verschieden. Zur Bestätigung des Gesagten mag die folgende Zusammenstellung, welche die Resultate einer von dem Einen von uns, auf Veranlassung des Anderen, ausgeführten vergleichenden Untersuchung beider Glykole<sup>2)</sup>, die zu diesem Zwecke aus ein und demselben Pinolpräparat dargestellt waren, zusammenfasst, angeführt werden:

Pinolglykol aus Pinol <sup>3)</sup> ,	Schmp. 129°, Sdp. 157—158° bei 12 mm
» » Pinolbromid,	» 124°, » 157—159° » 12 »
Acetat des ersten Glykols <sup>4)</sup> ,	» 37—38°, » 154—155° » 10.5 »
» » zweiten »	» 97°, » 151—152° » 8.5 <sup>5)</sup> »

Wie man sieht, fallen die Siedepunkte der Glykole und ebenso auch diejenigen ihrer Acetate unter sich zusammen, während in den Schmelzpunkten beträchtliche Verschiedenheiten hervortreten. Da ferner eine vergleichende Untersuchung ergeben hat, dass beide Glykole gegenüber dem Permanganat das gleiche Verhalten offenbaren<sup>6)</sup>, so wird man berechtigt, dieselben für stereoisomere Verbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1644.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 195.

<sup>3)</sup> Dieses Glykol sublimirt leicht und lässt sich, nicht nur unter vermindertem, sondern auch unter gewöhnlichem Druck destilliren. Unter 760 mm liegt der Sdp. bei 281—282°. Die Krystalle des Glykols sind, nach einer gütigen Mittheilung von Prof. Wulff, monosymmetrisch, ohne Symmetrieaxe, nur mit Symmetrieebene. Die beobachteten Flächen sind:

$\{100\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{21\bar{1}\}$ ,  $\{21\bar{1}\}$  : a : b : c = 1.190 : 1 : 1.180 :  $\beta = 94^\circ 55'$ .

Man sieht, dass die Krystalle p-endocubisch sind.

Spaltbarkeit nach  $\{011\}$  sehr vollkommen. Die spitze Bisectrix der optischen Axen steht senkrecht auf  $\{010\}$ .

Bemerkenswerth ist die sehr starke gekreuzte Dispersion der Ebenen der optischen Axen, welche diese Krystalle von allen anderen auffallend unterscheidet. Die Dispersion ist so stark, dass man dieselbe für die verschiedenen Farben des Spectrums quantitativ messen kann.

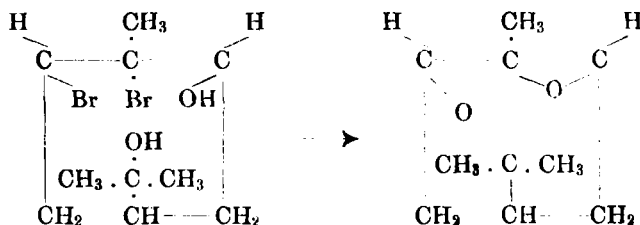
<sup>4)</sup> Dieses Acetat wurde erst nach zweijährigem Aufbewahren fest.

<sup>5)</sup> Diese Beobachtung ist mit den Angaben von Wallach, welcher für das Acetat die Sdp. 127° bei 13 mm und 155° bei 20 mm anführt, nicht zu vereinbaren.

<sup>6)</sup> Die zur Oxydation verwendeten Glykole wurden durch Verseifen ihrer Acetate gewonnen. Je 2 g des betreffenden Glykols wurden in 50 g Wasser aufgelöst und mit gleichen Mengen vierprocentiger Permanganatlösung behandelt. Die Reaction nahm in beiden Fällen 14 Tage in Anspruch. Das Glykol aus Pinolbromid hat 0.90 g Baryumacetat (gef. Ba 53.41) und dasjenige aus Pinol 0.95 g Baryumacetat (gef. Ba 52.83), während zu Folge der

dungen anzusprechen. Wenn man weiter in Betracht zieht, dass das eine Glykol aus dem Dibromid, welches durch Anlagerung von zwei Bromatomen an die Aethylenbindung des Pinols gebildet wird, entsteht, während das andere durch Anlagerung zweier Hydroxyle an dieselbe Bindung zu Stande kommt, so wird man zu der Annahme geführt, dass bei diesen Anlagerungen nur je eine von den beiden, die Aethylenbindung zusammensetzenden, einfachen Bindungen gesprengt wird und zwar bei der Bildung des Bromids eine andere, als bei der Bildung des Glykols. Mit anderen Worten: man wird veranlasst, die Glykole als *cis-trans*-isomere Verbindungen zu betrachten. Dabei entsteht selbstverständlich die Frage, welches Glykol die *cis*- und welches die *cis-trans*-Verbindung vorstellt, aber auch diese Frage lässt sich auf eine befriedigende Weise lösen.

Sobrerol entsteht, wie Wallach gezeigt hat, durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinol und darauffolgenden Ersatz des Bromatoms durch Hydroxyl, ist deshalb für eine *cis*-Verbindung anzusprechen. Addirt man zu Sobrerol zwei Bromatome und behandelt das entstandene Bromhydrin mit Natriummethylat, so geht dasselbe gleichfalls nach Wallach's Beobachtungen, glatt und leicht in Pinoloxyd über. Da aber die Bildung dieser Verbindung voraussichtlich nur dann leicht und glatt erfolgen kann, wenn in dem Bromhydrin die Hydroxyle und die Bromatome sich auf ein und derselben Seite des Ringes befinden, so ergibt sich als die einfachste Annahme, dass das Dibromid und Pinoloxyd ebenfalls *cis*-Verbindungen sind.



Nun entsteht, wie wir gesehen haben, aus dem Pinoloxyd dasjenige Glykol, welches dem Pinolbromid entspricht, folglich ist dieses letztere die *cis*-Verbindung und das bei der Oxydation sich bildende die *cis-trans*-Verbindung.

Theorie in beiden Fällen 1.39 g sich erwarten liessen. Von nicht flüchtigen Säuren wurde aus dem Glykol, welches aus Pinolbromid stammte, nur Terpenylsäure, aus dem anderen aber, neben dieser Säure, auch eine geringe Menge von Terebinsäure erhalten. Die Bildung der letzteren scheint von schwer zu fassenden Bedingungen abzuhängen, denn bei einem Oxydationsversuch, welcher mit demselben Glykol und unter scheinbar denselben Bedingungen ausgeführt war, liess sie sich nicht beobachten.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die bei verschiedenen Darstellungen aus dem Linkspinen gewonnenen Präparate des Pinoloxys in den meisten Fällen optisch inactiv waren, in einigen dagegen eine schwache Linksdrehung kund gaben, aber auch diese optisch activen Präparate lieferten bei der Hydratation stets ein und dasselbe, optisch inactive *cis*-Pinolglykol vom Schmp. 124°.

*cis*-Sobreretrytrit (Menthan-1.2.6.8-tetrol).

Diese Verbindung ist sehr schwer in Aether, leichter in Aceton und ganz leicht in Alkohol wie in Wasser löslich. Sie schmeckt süss, ist optisch inactiv und schmilzt bei 193—194°.

$C_{10}H_{20}O_4$ . Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.65, » 9.89.

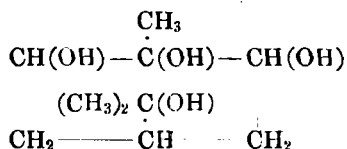
Vom Permanganat wurde sie schon bei Zimmertemperatur leicht angegriffen und lieferte dabei: Terpenylsäure, welche die Schmelzpunkte 57° und 90° hatte,

$C_8H_{12}O_4$ . Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.79, » 7.24,

und Essigsäure (gef. Ag 64.57).

Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass die in Rede stehende Verbindung wirklich Sobreretrytrit ist,



denn nur ein so construirter, viersäuriger Alkohol kann sich zu Terpenyl- und Essig-Säure oxydiren. Ebenso aber, wie Pinolylglykol aus *cis*-Pinoloxyd verschieden von dem durch Oxydation des Pinols erhältlichen ist, unterscheidet sich auch dieser Sobreretrytrit von demjenigen, zu welchem man bei der Oxydation des inactiven Sobrerols<sup>1)</sup> gelangt. Jener bildet nämlich ein Hydrat und schmilzt bei 155.5—156°, während bei diesem eine Neigung zur Hydratbildung sich nicht wahrnehmen liess und der Schmelzpunkt bei einer beinahe 40° höher liegenden Temperatur beobachtet wurde. Da beide Verbindungen optisch inactiv sind, so kann ihre Verschiedenheit offenbar nur auf der *cis-trans*-Isomerie beruhen; dabei ist das durch Oxydation des Sobrerols entstehende Menthantetrol wahrscheinlich als die *cis-trans*-Verbindung anzusprechen, denn es bildet sich auch, wenn man *cis-trans*-Pinolglykol in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt und darauf die entstandene Bromverbindung mit wässriger Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1196.

lauge schüttelt, während der aus Pinen gewonnene Sobrerytrit auf die gleiche Weise aus dem *cis*-Pinolglykol sich darstellen lässt<sup>1)</sup> und durch diese Bildungsweise als die *cis*-Verbindung gekennzeichnet wird. Die Configuration des *cis*-Sobrerytrits fällt mit ihrem Spiegelbilde zusammen und daher rührt wahrscheinlich die optische Inaktivität des aus dem Pinen erhaltenen Präparats her<sup>2)</sup>.

*cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin, optisch actives Pinol und  
*d-cis-trans*-Pinolglykol.

*cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin krystallisirt aus Essigester in grossen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, welche beim Liegen an der Luft trüb werden und bei 131—132° schmelzen. Es wird sehr schwer von Wasser, verhältnissmässig leicht von Alkohol und leicht von Aether und Ligroin aufgenommen, lässt sich sublimiren und geht bei 30 mm unverändert zwischen 138—140° über. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden analytischen Daten.

$C_{10}H_{17}O_2Cl$ . Ber. C 58.68, H 8.32, Cl 17.35.  
Gef. » 58.60, 58.29, » 8.29, 8.31, » 17.83, 17.28.

Die nach der Gefriermethode in Eisessig ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass der Verbindung die einfache Molekularformel zukommt:

Ber. M 204.5. Gef. M 206, 200.

In der früher citirten, vorläufigen Mittheilung hat der Eine von uns mit A. Ginzberg angegeben, dass bei der Behandlung eines schwach rechtsdrehenden Terpentinoles mit unterchloriger Säure ausser dem soeben beschriebenen, noch ein anderes, niedriger schmelzendes, isomeres Chlorhydrin gebildet wird. Später haben die Genannten gefunden, dass aus französischem Terpentinoil (demselben, dessen Producte wir jetzt beschreiben,) hingegen nur das eine, höher schmelzende Hydrin entsteht und dass dieses letztere rechtsdrehend ist, während die bei derselben Temperatur schmelzende Verbindung aus dem Rechts-Pinen ebenso stark nach links ablenkt<sup>3)</sup>.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> des Chlorhydrins vom Schmp. 131—132° aus Links-Pinen + 88°23';  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> » » » » » Rechts-Pinen — 87°39'.

Zugleich haben sie nachgewiesen, dass das niedriger (104—105°) schmelzende Chlorhydrin das Racemat dieser entgegengesetzt drehen-

<sup>1)</sup> Eine noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Universitätslaboratorium.

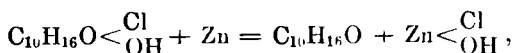
<sup>2)</sup> Wir beabsichtigen, diese Ausführungen durch die Oxydation des activen Sobrerols zu prüfen, denn, wenn sie richtig sind, muss der dabei entstehende Sobrerytrit optisch activ sein und kann daher keine *cis*-Verbindung vorstellen.

<sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 175.

den Chlorhydrine darstellt, denn es ist optisch inactiv und lässt sich aus jenen zusammenstellen. Wenn man nämlich eine Lösung in Ligroin aus gleichen Theilen der beiden optischen Antipoden bereitet, so krystallisirt aus derselben das Chlorhydrin vom Schmp. 104—105° heraus.

Was das chemische Verhalten des Chlorhydrins anbetrifft, so ist zuvörderst die grosse Resistenz, welche es gegenüber wässriger Alkalilauge aufweist, hervorzuheben. Bei Zimmertemperatur wurde es durch dieselbe selbst nach dreiwöchentlichem Schütteln auf der Maschine, nicht verändert; die Einwirkung erfolgte erst beim Erhitzen am Rückflusskühler, verlief aber auch dann nur langsam, sodass die vollständige Entchlorung von 3.5 g Hydrin durch einprocentige Kalilauge erst nach 40-stündigem Erhitzen sich erreichen liess. Beim Ausäthern des Reactionsproductes wurde, neben harzigen, in Aether und Wasser unlöslichen Substanzen, ein gelblicher Syrup erhalten, welcher nach Pinoloxyd roch und ungesättigt war. Um die ungesättigten Verbindungen zu beseitigen, wurde der Syrup in der Kälte mit Permanganat behandelt und dann das Unangegriffene abdestillirt. Es resultirte ein Destillat, welches, mit Schwefelsäure versetzt, nach kurzer Zeit den dem Pinoloxyd eigenthümlichen Geruch einbüsste und, nach Zugabe von Pottasche, beim Ausäthern *cis*-Pinolglykol vom Schmp. 123—124° lieferte.

Ganz besonders bemerkenswerth ist die Umwandlung, welche das Chlorhydrin beim Erhitzen mit Zinkstaub in weingeistiger Lösung erleidet. Auch diese Einwirkung vollzieht sich sehr langsam, dafür aber nur in einer Richtung und liefert als einziges Product — Pinol. Das Zink entzieht also dem Chlorhydrin ein Chloratom und ein Hydroxyl,



ähnlich den Abspaltungen, wie sie in Faworsky's Laboratorium an Chlor- und Brom-Anhydriden der Fettreihe beobachtet wurden<sup>1)</sup>. Die Reaction wurde mit 8 g Chlorhydrin, 80 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub ausgeführt. Das Erhitzen geschah im Wasserbade am Rückflusskühler, drei Wochen hindurch, wobei der Kolben mehrere Male gewechselt und frischer Zinkstaub hinzugegeben wurde. Als dann wurde die weingeistige Lösung von dem Niederschlage getrennt, mit Wasser verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht hob man ab, wusch dieselbe mit gesättigter Kochsalzlösung und entwässerte sie schliesslich über geschmolzener Pottasche. Auf diese Weise wurden 3 g einer leichtbeweglichen Flüssigkeit von einem dem gewöhnlichen Pinol ähnlichen, aber angenehmeren Geruch

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 920, 998.



welche unter einem Druck von 22 mm bei 77° und hernach unter 752 mm ganz constant bei 183—184°, also bei derselben Temperatur, wie das gewöhnliche Pinol, übergang, gewonnen.

$C_{10}H_{16}O$ . Ber. C 78.93, H 10.55.

Gef. » 78.80, » 10.87.

In der Absicht, die Structur dieses Pinols festzustellen, haben wir dasselbe mit Permanganat in der Kälte oxydirt und so ein neues Pinolglykol vom Schmp. 73—74.5° erhalten.

$C_{10}H_{18}O_3$ . Ber. C 64.51, H 9.67.

Gef. » 64.43, » 9.42.

Dieses Glykol erwies sich als optisch activ: eine 0.7 g in 10 ccm haltende alkoholische Lösung zeigte im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von + 8°20'. Es ist sehr leicht in Aether und Essigester löslich und bleibt nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel als ein bald darauf erstarrendes Oel zurück. Eigenthümlich ist das Verhalten seiner Lösung in Ligroin. Löst man es in einer relativ grossen Menge desselben beim Erwärmen auf, so gerinnt die Lösung nach dem Erkalten zu einer Gallerte. Destillirt man dann den grössten Theil des Lösungsmittels ab, so gerinnt der Rückstand beim Erkalten wieder, und erst nachdem man das Ligroin vollständig entfernt hat, beginnt die rückständige amorphe Masse an mehreren Punkten zugleich zu krystallisiren. Es lässt sich also durch Umkrystallisiren nicht reinigen, und wir mussten deshalb zum Zwecke der Reinigung es sublimiren und im luftverdünnten Raum destilliren, welche Operationen leicht gelingen.

Die Constitution dieses Glykols ergibt sich aus seinem Verhalten gegenüber dem Permanganat. Da es durch dasselbe zu Essigsäure (Ag = 64.33) und zu einem Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welche 'vermittelt Chloroform und Aether sich annähernd trennen liessen, oxydirt wurde, so kann es augenscheinlich nichts anderes als die dem *cis-trans*-Pinolglykol entsprechende, optisch active Modification sein. Aus diesem Grunde bezeichnen wir dasselbe als *d-cis-trans*-Pinolglykol und glauben das Pinol, welches dieses Glykol gegeben hat, als die optisch active Modification des gewöhnlichen Pinols ansprechen zu dürfen.

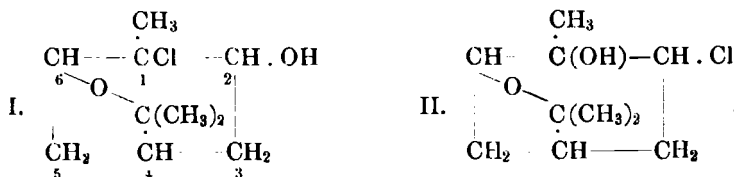
Nach den angeführten Ergebnissen sollte man erwarten, dass auch das Bromadditionsproduct aus dem neuen Pinol die optisch active Form des bekannten sein werde, der Versuch hat aber diese Erwartung nicht bestätigt. Zur Darstellung des Dibromids haben wir die Waschflüssigkeiten, mit welchen das Rohpinol behandelt wurde, mitsammt dem zinkhaltigen Rückstande benutzt. Dieselben lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf ein alkoholisches Destillat, welches energisch Brom entfärbte und deswegen mit diesem Agens in der üblichen Weise behandelt wurde. Die dabei erhaltenen Kry-

stalle schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester bei derselben Temperatur, wie das gewöhnliche Pinolbromid, nämlich bei 94°, hatten auch das gleiche Aussehen und erwiesen sich in alkoholischer Lösung als optisch inactiv.

Ber. Br 51.26. Gef. Br 51.11.

Daraus ist zu schliessen, dass die active Form des Pinoldibromids, welches, wie oben erläutert wurde, der *cis*-Reihe angehört, unbeständig ist und sich leicht inactivirt, während das derselben Reihe angehörige active Chlorhydrin vom Schmp. 131—132° sich umgekehrt durch ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet. Es scheinen hier also dieselben Verhältnisse vorzuliegen wie die, welche Walden<sup>1)</sup> bei den Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren entdeckt hat. Nach den Angaben dieses Fachgenossen ist nämlich die active Chlorbernsteinsäure eine recht beständige Verbindung, die active Brombernsteinsäure geht dagegen sehr leicht und unter verschiedenen Bedingungen in das entsprechende Racemat über.

Die Entstehung des *cis*-Pinoloxys und des Pinols bestimmt in eindeutiger Weise die Structur des untersuchten Chlorhydrins. Dasselbe ist offenbar ein Chlorhydrin des *cis*-Pinolglykols. Nun entsprechen diesem Glykol zwei stellungsisomere Chlorhydrine, deren Structur durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann:



Von diesen beiden Formelbildern kommt das erste dem bei 52—54° schmelzenden Chlorhydrin zu, welches Ginzberg<sup>2)</sup>, auf Veranlassung des Einen von uns, durch Behandlung des gewöhnlichen Pinols mit unterchloriger Säure dargestellt hat, da dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäuremischung das chlorhaltige Keton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ , gegeben hat. Es bleibt daher für das aus Pinen gewonnene Chlorhydrin die zweite Formel übrig; dasselbe ist also als *cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin anzusprechen, während das bei 52—54° schmelzende als *cis*-Pinolglykol-1-chlorhydrin bezeichnet werden muss. Mit dieser Auffassung stimmt auch die grosse Beständigkeit des Chlorhydrins aus Pinen, welche es gegenüber Permanganat aufweist. Wie viele tertiäre Alkohole, kann es wochenlang bei Zimmertemperatur mit demselben in Berührung bleiben, ohne dass eine Reduction des

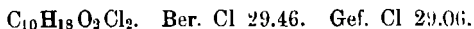
<sup>1)</sup> Dissertation in russ. Sprache.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 681.

Oxydationsmittels sich bemerkbar macht. Zu Gunsten derselben Auffassung spricht auch das Festsitzen des Chloratoms, das sich beim Kochen des Chlorhydrins mit Wasser und bei Behandlung mit wässriger oder weingeistiger Kalilauge kundgibt. Während das aus Pinol erhältliche Chlorhydrin der wässrigen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, bald nach ihrer Bereitung, saure Reaction verleiht und bei 10-stündigem Kochen mit Wasser oder nach kurzem Kochen mit Kalilauge vollständig entchlort wird, erleidet das aus Pinen gewonnene Chlorhydrin unter denselben Bedingungen gar keine, oder nur eine ganz geringe Veränderung. Endlich ist noch zu erwähnen, dass es vom Chromsäuregemisch zwar unschwer angegriffen wird, dabei aber keine fassbaren neutralen Producte giebt. Die Oxydation erstreckt sich nur auf einen kleinen Theil des Chlorhydrins, greift aber dafür sehr tief ein.

Die mehrfach erwähnte, grosse Resistenz des Chlorhydrins vom Schmp. 131–132° machte klar, dass Pinoloxyd und der Sobrerytrit, welchen wir bei der Behandlung der Anlagerungsproducte unterchloriger Säure an das Pinen mit Kalilauge bei Zimmertemperatur begegnet sind, ihr Entstehen demselben und dem ihm entsprechenden Dichlorhydrin nicht verdanken können. Es war deshalb anzunehmen, dass aus Pinen mehrere Chlorhydrine entstanden waren und die Untersuchung hat, wie weiter unten gezeigt wird, diese Annahme gerechtfertigt.

Um die directen Anlagerungsproducte zu fassen, haben wir die in der früher angegebenen Weise gewonnene essigsäure Lösung der Einwirkungsproducte unterchloriger Säure auf Pinen unter Abkühlung und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung vorsichtig mit Soda neutralisirt, dann mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert. So erhielten wir aus 300 g Terpentinöl circa 140 g eines dicken Oels, welches geruchlos war, Kaliumpermanganat in der Kälte selbst nach längerer Zeit nicht entfärbte, den Lichtstrahl schwach nach rechts ablenkte und den Chlorgehalt des Pinendichlorhydrins hatte.



Beim Stehen begann das Oel bald, reichlich Krystalle abzuscheiden. Um dieselben von der dicken Mutterlauge zu trennen, erschien es erforderlich, letztere mit Aether zu verdünnen und dann schnell abzusaugen. Das Filtrat scheidet später eine weitere Krystallisation derselben Verbindung aus, sodass das Absaugen mehrere Male zu wiederholen ist. Vollständig lassen sich die Krystalle auf die angegebene Weise jedoch nicht abtrennen, da die letzten Krystallisationen beim Verdünnen mit Aether sich wieder auflösen. Im Ganzen haben wir deshalb nur 20 g gewinnen können, obwohl von dieser Verbindung in dem rohen Oel beträchtlich mehr enthalten war.

*cis*-Menthan-1.2-dichlor-6.8-diol.

Diese Verbindung, als welche die besagten Krystalle erkannt wurden, lässt sich nur schwer reinigen. Am zweckmässigsten verwendet man dazu das Umkrystallisiren aus siedendem Aether und gewinnt so kleine, undeutlich ausgebildete Kryställchen, welche bei 136—137° schmelzen. Dieser Schmelzpunktsbestimmung darf übrigens kein endgültiger Werth beigemessen werden, da die verschiedenen Präparate, mit welcher sie ausgeführt wurde, für absolute Reinheit nicht bürgen. Deshalb ergab auch eine Reihe von Analysen immer einen etwas grösseren Chlorgehalt, als den berechneten.

$C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ . Ber. C 49.79, H 7.47, Cl 29.46.  
Gef. » 49.37, 49.33, » 7.37, 7.40, » 29.73, 30.08.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefriermethode in Eisessiglösung bestimmt und erwies sich als das der einfachen Formel zukommende:

Ber. M 241. Gef. M 245, 245.

Die mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen der optischen Eigenschaften ergaben keine unter sich übereinstimmenden Resultate: einige waren in alkoholischer Lösung inactiv, andere drehten schwach nach rechts.

Im Gegensatz zu dem Monochlorhydrin vom Schmp. 131—132° lässt das Dichlorhydrin sich leicht entchloren. Um dies zu erzielen, genügt ein vierstündiges Erhitzen der Verbindung mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler. Dabei wird aber ein beträchtlicher Theil verharzt<sup>1)</sup>. Das abdestillirte Reactionsproduct gab sich als Pinoloxyd, dem Spuren ungesättigter Verbindungen, von welchen es durch einige Tropfen Permanganat befreit werden konnte, anhafteten, zu erkennen. Das aus dem Dioxyd gewonnene Glykol schmolz bei 124° und hatte auch sonst die Eigenschaften des inactiven *cis*-Pinolglykols. Aus 10 g Chlorhydrin wurden 3 g Glykol, statt der berechneten 8 g, erhalten.

Auch bei Zimmertemperatur wird das Dichlorhydrin von wässriger Kalilauge unschwer angegriffen, es entsteht aber unter diesen Bedingungen, ausser dem Pinoloxyd, noch ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, krystallinisches Chlorhydrin, welches gesättigt ist und mit demjenigen identisch zu sein scheint, welches wir im Anfange dieser Mittheilung als Chlorhydrin (B) bezeichnet haben. Von diesen Verbindungen lagen uns bisher nur geringe Mengen zur Verfügung vor und wir haben sie deshalb noch nicht näher untersuchen können.

Verhältnissmässig leicht wird das Dichlorhydrin in weingeistiger Lösung auch von Zinkstaub angegriffen. Nachdem 3.5 g desselben

<sup>1)</sup> Ebenso verhält sich beim Erhitzen mit Alkalilauge das Monochlorhydrin vom Schmp. 52—54°.

mit 10 g Zinkstaub, 40 g Alkohol und 10 g Wasser am Rückflusskühler im Wasserbade drei Tage hindurch erhitzt waren, erhielt man ein vollständig chlorfreies Product. Um letzteres zu gewinnen, wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Soda versetzt und das Lösungsmittel im Wasserbade abdestillirt. Dabei waren mit den Alkoholdämpfen nur Spuren einer nach reinem Limonen<sup>1)</sup> riechenden, das Permanganat in der Kälte reducirenden Substanz übergegangen, während das Hauptproduct in dem Siedekolben zurückblieb.

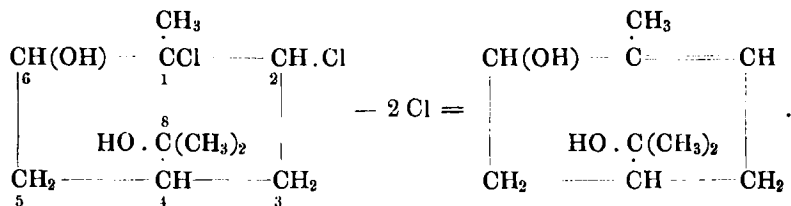
Letzteres wurde ausgeäthert und aus Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle hatten das Aussehen des *i*-Sobrerols, liessen sich, wie jene, leicht sublimiren, entfärbten momentan Permanganat und Brom, schmolzen bei 129—129.5° und wiesen auch die Zusammensetzung des ungesättigten Glykols auf.

$C_{10}H_{18}O_2$ . Ber. C 70.59, H 10.59.

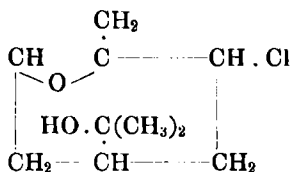
Gef. » 70.29, » 10.69.

Da die Verbindung obendrein auch die bekannte, für das Sobrerol charakteristische, prächtige Rothfärbung mit Schwefelsäure gab, so ist an der Identität beider Glykole nicht zu zweifeln.

Die Entstehung des Sobrerols wird leicht verständlich, wenn man das Dichlorhydrin für die dem Sobreroldibromid entsprechende Chlorverbindung, d. h. für Menthan-1.2-dichlor-6.8-diol, anspricht.



Mit dieser Auffassung seiner Structur stimmt auch die optische Activität und die Umsetzung, welche es mit wässriger Kalilauge bei Zimmertemperatur eingeht, überein. Da hierbei *cis*-Pinoloxyd gebildet wird, so ist auch dieses Dichlorhydrin der *cis*-Reihe einzuverleiben, während dem Chlorhydrin (B), welches neben Pinoloxyd entsteht, wenn es wirklich ein Chlorhydrin des Pinolglykols und nicht etwa ein gechlorter Ketoalkohol ist, voraussichtlich die Formel



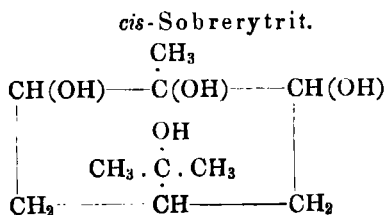
<sup>1)</sup> Reines Limonen riecht, wie Gadlewsky gezeigt hat, nicht nach Citronen, sondern nach Mandarinen.

zukommen wird. Dass wir unter den Umsetzungsproducten des Dichlorhydrins dem isomeren Monochlorhydrin vom Schmp. 52—54°, dessen Entstehen als Zwischenproduct bei der Pinoloxydbildung erwartet werden durfte, nicht begegnet sind, ist natürlich, da diese Verbindung, wie wir wissen, unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen sich leicht weiter in das Pinoloxyd umwandelt.

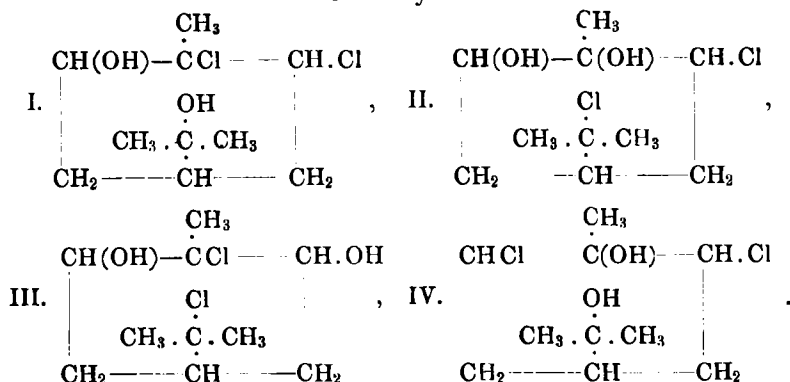
Die in diesem Abschnitt mitgetheilten Ergebnisse belehrten uns, dass das Dichlorhydrin, welchem das Pinolglykol-2-chlorhydrin seine Entstehung zu verdanken hat, in den öligen Mutterlaugen zurückgeblieben war. Versuche, welche angestellt wurden, um dasselbe durch Destillation im luftverdünnten Raum zu isoliren, schlugen fehl, da hierbei Zersetzung eintrat, und daher waren wir darauf angewiesen, uns mit dem Vorbringen eines Beweises seiner Anwesenheit in dem Oel zu begnügen. Zu diesem Zwecke wurden 100 g des Oels mit 10 L wässriger 5-procentiger Kalilauge auf der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung übergegangen war. Hernach wurde das Alkali mit Kohlensäure abgestumpft, die Lösung mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Dabei erhielten wir ca. 50 g eines Oels, welches dieselben Eigenschaften, wie das im Anfange dieser Mittheilung beschriebene hatte und aus welchem 20 g Pinolglykol-2-chlorhydrin vom Schmp. 131—132° durch directe Krystallisation und weitere Mengen durch fractionirte Destillation der Mutterlaugen sich gewinnen liessen. In dem nach dem Ausäthern des Oels zurückgebliebenen Rückstand konnte auch die Gegenwart des Sobrerytrits unschwer nachgewiesen werden.

#### Schlussbemerkungen.

Fasst man die bisher mitgetheilten Ergebnisse zusammen, so wird ersichtlich, dass Pinen mit unterchloriger Säure ein Gemenge verschiedener Dichlorhydrine, welche jedoch ein und demselben *cis*-Sobrerytrit entsprechen, liefert. Die Theorie lässt vier stellungsisomere Dichlorhydrine dieser Art, von denen nur zwei (I und II) optisch activ sein können, weil die Configurationen der beiden anderen mit deren Spiegelbildern, wie es bei dem *cis*-Sobrerytrit selbst der Fall ist, zusammenfallen, voraussehen.



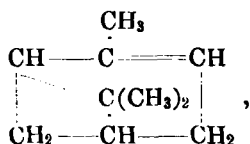
## Dichlorhydrine.



Von diesen vier Formelbildern kommt das erste, wie früher auseinandergesetzt worden ist, dem krystallinischen Dichlorhydrin vom Schmp. 136—137° zu. Für das dem optisch activen Monochlorhydrin vom Schmp. 131—132° entsprechende Dichlorhydrin bleibt deshalb, weil es selbstverständlich gleichfalls optisch activ sein muss, nur die Formel II, welche mit dem leichten Uebergange desselben in das Monochlorhydrin und mit dem gesammten Verhalten des letzteren im besten Einklang steht, übrig. Ausser diesen beiden Dichlorhydrinen ist noch, wie wir gesehen haben, die Gegenwart eines dritten, welchem der Sobrerytrit sein Entstehen verdankt, vorauszusetzen. Eine solche Verbindung muss befähigt sein, ihre beiden Chloratome leicht gegen Hydroxyle einzutauschen. Da aber eine solche Eigenschaft im Allgemeinen nur den tertiär gebundenen Chloratomen eigen ist, so hat man für das in Frage stehende Dichlorhydrin ohne Zweifel die Formel III zu wählen. Was endlich das Dichlorhydrin IV anbetrifft, so sind wir bisher keinen Anzeichen seiner Bildung begegnet.

Wenn wir nun zu der Erläuterung der Frage, auf welche Weise die drei Dichlorhydrine aus dem Pinen entstehen, übergehen, so ist zuvörderst hervorzuheben, dass aus vorhergebildeten bekannten Isomerisationsproducten dieses Terpens — dem Terpeneol oder Limonen — sie jedenfalls nicht entstanden gedacht werden können, da diese thatsächlich ganz andere Producte liefern. So hat z. B. Strzembosch im hiesigen Universitätslaboratorium gefunden, dass Terpeneol, wie erwartet, nur die Chlorhydrine des Menthane-1.2.8-triols giebt. Nicht für sich sprechend ist, nach unserem Erachten, auch die folgende Auffassung des Reactionsverlaufs, dass zuerst ein Molekül unterchloriger Säure an die Aethylenbindung des Pinens sich anlagert, dass darauf, unter Bildung einer neuen Aethylenbindung, ein Molekül

Wasser oder Salzsäure abgespalten und sofort durch Sprengung der einfachen Bindung zwischen dem sechsten und achten Kohlenstoffatom wieder addirt wird, sodass Sobrerol oder dessen Chlorhydrin, welche schliesslich das zweite Molekül unterchloriger Säure fixiren, entstehen. Nach Ausschluss dieser Voraussetzungen bleibt aber nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Bildung der Dichlorhydrine durch directe Anlagerung zweier Moleküle unterchloriger Säure an die Aethylenbindung und die durch Säuren spaltbare einfache Bindung des Pinens erfolgt. Pflichtet man dieser einfachsten und, wie wir meinen, einzig zulässigen Auffassung bei, so ist leicht einzusehen, dass dem Pinen nur die Structurformel



welche auch mit seinem Verhalten gegenüber dem Permanganat im besten Einverständnisse steht, zukommen kann.

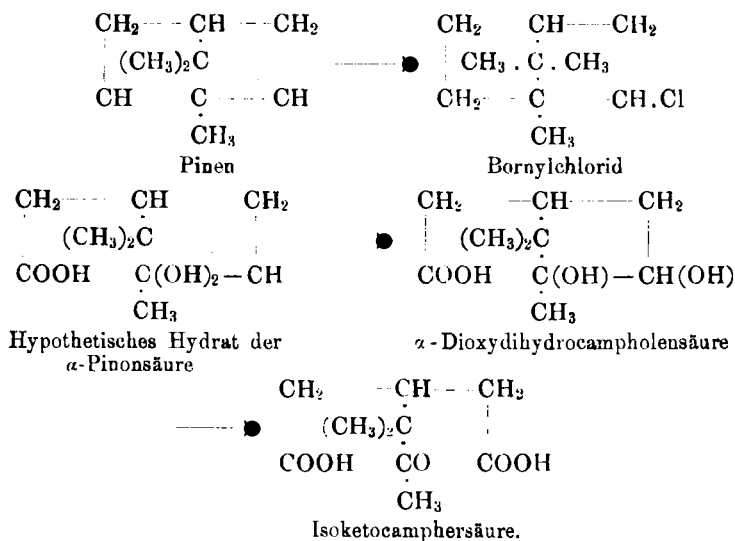
Gegen diese Formel lässt sich zur Zeit nur einwenden, dass die sich aus derselben ergebenden Structurformeln für  $\alpha$ -Pinonsäure und für Pinoylameisensäure<sup>1)</sup> 1. in keinem einfachen Verhältnisse zu der Isoketocamphersäure, welche aus der ersteren mittelst Chromsäuremischung, und zu der Ketoisocamphoronsäure, die aus der zweiten mittelst Chlornatrium sich bildet, stehen und 2. die Bildung der  $\alpha$ -Pinonsäure bei der Oxydation der  $\alpha$ -Campholensäure nicht ohne Weiteres verständlich machen.

Der erste Einwand ist offenbar nicht schwerer wiegend, als der, dass die besagte Pinenformel auch die Umwandlung dieses Terpens in die Verbindungen der Camphergruppe unter Atomumlagerung sich vollziehend darstellt. Die Annahme einer Isomerisation bei diesem letzten Prozesse und zwar eine Umgestaltung des Tetramethylenringes zu einem Pentamethylenringe ist jedoch unbedingt nothwendig, da ohne dieselbe unerklärt bliebe, weshalb aus dem Pinen die Ester des secundären Alkohols — Borneols — und nicht, zu Folge der bekannten Regel, von der man bisher keine Ausnahmen kennt, diejenigen eines tertiären entstehen. Wenn aber dem viergliederigen Ringe des Pinens die Fähigkeit, sich zu einem fünfgliederigen umzuformen, zuerkannt

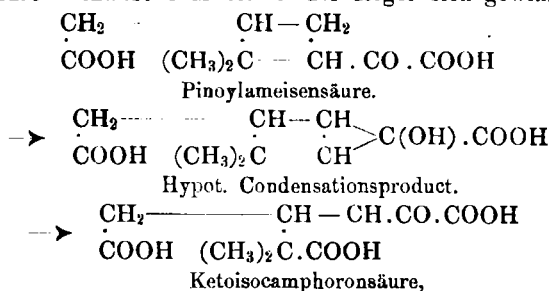
<sup>1)</sup> Es mag hier bemerkt werden, dass Ertshikowsky schon vor einem Jahre (Sitzungsber. der Warschauer Naturforscher-Ges. vom 11./23. April 1898) im hiesigen Universitätslaboratorium dargethan hat, dass  $\alpha$ -Pinonsäure unter denselben Bedingungen, welche Glückmann (Monatsh. f. Chem. 10, 781) aus Pinakolin Trimethylbrenztraubensäure ergeben haben, fast quantitativ in Pinoylameisensäure sich überführen lässt.



werden muss, so darf eine solche Fähigkeit auch bei der  $\alpha$ -Pinonsäure, deren Tetramethylenring, nach v. Baeyer, in der gleichen Weise, wie derjenige des Pinens, durch Säuren leicht aufschliessbar ist, vorausgesetzt werden. Dies zugegeben, lässt sich die Bildung der Isoketocamphersäure aus  $\alpha$ -Pinonsäure leicht erklären, weil die Isomerisation der letzteren zu der Bildung von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure, welche bei der Oxydation thatsächlich jene Säure giebt, führen muss:



Die von v. Baeyer<sup>1)</sup> entdeckte interessante Umwandlung der Pinoylameisensäure in Ketoisocampholensäure durch Natriumhypochlorit geschieht unter anderen Bedingungen — in alkalischem Medium —, als diejenige der  $\alpha$ -Pinonsäure in Isoketocamphersäure, und deshalb sind vermuthlich auch die Processe, welche bei dieser Umwandlung intermediär stattfinden, anderer Art. Wahrscheinlich bildet sich hier in einer der ersten Phasen ein Condensationsproduct, wie solche aus Ketonen durch alkalische Mittel in der Regel sich gewinnen lassen,



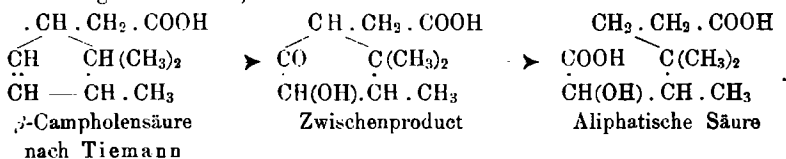
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2790.

aus dem die Ketoisocamphoronsäure durch glatte Reactionen entstehen kann.

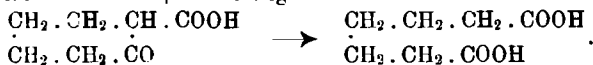
Was endlich die Bildung geringer Mengen von  $\alpha$ -Pinonsäure bei der Oxydation der  $\alpha$ -Campholensäure mit Permanganat in der Kälte anbelangt, so können wir der von Tiemann befürworteten Auffassung<sup>1)</sup>, dass bei derselben zuerst eine Anlagerung von Wasser an die Aethylenbindung der Campholensäure und darauf die Oxydation der entstandenen Oxydihydrocampholensäure zu  $\alpha$ -Pinonsäure erfolgt, nicht beitreten, weil eine Anlagerung von Wasser an Aethylenbindungen bei Oxydationen ungesättigter Verbindungen mit Permanganat in der Kälte noch in keinem einzigen Falle sich nachweisen liess und weil  $\beta$ -Campholensäure, nach Tiemann's Angaben<sup>2)</sup>, unter den gleichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3015.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 242—265. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die Constitutionsformel, welche der  $\beta$ -Campholensäure von Tiemann ertheilt wird, dem Verhalten dieser Säure bei der Oxydation mit Permanganat, in der Kälte, durchaus nicht entspricht. Nach seinen Auseinandersetzungen soll nämlich dabei, neben der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, als Hauptproduct eine aliphatische Säure, welche bei der Destillation ihrer schwefelsäurehaltigen Lösung im Dampfstrom in Kohlensäure, Wasser und ein von ihm Isocampherphoron benanntes Keton,  $C_9H_{14}O$ , zerfällt, entstehen. Diese zweibasische aliphatische Oxysäure, welche nicht isolirt worden ist und deren Existenz also nur vermuthet wird, hält Tiemann für Methyl-3-dimethyl-4-heptonol-2-disäure. Es ist nun leicht einzusehen, dass die Bildung dieser letzteren aus einer so construirten Säure, wie  $\beta$ -Campholensäure sein soll, allen Erfahrungen, welche bei den mit Permanganat ausgeführten Oxydationen bekannt geworden sind, widerstreitet:



Der Autor beruft sich zwar, um diesen abnormen Oxydationsverlauf nicht vereinzelt dastehen zu lassen, auf den Uebergang von Salicylsäure in Pimelinsäure, welcher von Einhorn und Lumsden (Ann. d. Chem. 286, 257) durch Erhitzen mit Natrium in amyalkoholischer Lösung bewirkt worden ist, aber nach unserem Dafürhalten ist zwischen diesen beiden Processen eine Analogie nicht vorhanden, denn die Ketoxydihydrocampholensäure (Zwischenproduct) enthält das Carbonyl in  $\gamma$ -Stellung zu der Carboxylgruppe, während die aus der Salicylsäure als Zwischenproduct, vermuthlich, entstehende Ketonsäure der  $\beta$ -Reihe angehören muss:



Man weiss aber, dass gerade die  $\beta$ -Ketonsäuren, und nicht die  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Ketonsäuren, zu einem solchen Zerfall geneigt sind. Ausserdem ist auch die

Bedingungen eine mit der  $\alpha$ -Pinonsäure isomere Säure liefert, während, im Falle seine Ansicht richtig wäre, aus beiden Säuren, da sie ein und dieselbe Oxydihydrocampholensäure geben, auch die nämliche  $\alpha$ -Pinonsäure entstehen sollte. Nach unserem Dafürhalten kann also die  $\alpha$ -Pinonsäure nicht durch Oxydation der Oxydihydrocampholensäure, wohl aber durch Umlagerung des normalen Oxydationsproducts der  $\alpha$ -Campholensäure — der  $\alpha$ -Dioxy-dihydrocampholensäure —, von der Tiemann nachgewiesen hat, dass sie durch einfaches Erhitzen in diese Ketonsäure sich überführen lässt, entstanden gedacht werden.

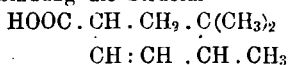
Nachdem wir auf diese Weise die Widersprüche, welche gegen die von dem Einen von uns aufgestellte Pinenformel erhoben waren, entkräftet zu haben glauben, erübrigt uns noch, das letzte, in Wasser lösliche Product der Einwirkung unterchloriger Säure auf französisches Terpentinöl — das Nopinolglykol — zu besprechen.

#### Nopinolglykol.

Während die oben beschriebenen Verbindungen dem gewöhnlichen Pinen correspondiren, betrachten wir dieses Glykol als ein Derivat

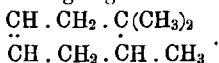
Bildung eines Ketons aus einer zweibasischen Säure bei der Destillation im Dampfstrom (in Gegenwart von Schwefelsäure) bisher nicht beobachtet worden. Ferner ist zu bemerken, dass ebensowenig, wie das besprochene hypothetische Oxydationsproduct der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, auch das wirklich aufgefundene — die Dimethyl-3-hexanonsäure — mit der Formel der  $\beta$ -Campholensäure im Einklang steht und dass die Bildung der Dimethylävalinsäure aus dem Tiemann'schen Campholen durch Permanganat (diese Berichte 30, 594) geradezu unmöglich erscheint.

Alles dies in Betracht gezogen, wird man zu der Vermuthung geleitet, dass bei dem Uebergange der  $\alpha$ -Campholensäure in die  $\beta$ -Säure nicht nur eine Verschiebung der Aethylenbindung, sondern ausserdem noch eine Erweiterung des Fünfringes zu einem Sechsringe statt hat. Dann kommt der in Rede stehenden Verbindung die Structur



zu, und es ist dann die Entstehung bei der Oxydation derselben einer zu den  $\beta$ -Ketonsäuren gehörigen Ketooxysäure, welche einerseits durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in das Isocampherphoron übergehen, andererseits in normaler Weise zu Dimethyl-3-hexanonsäure abgebaut werden kann, zu erwarten.

Ebenso wird auch die Oxydation des Campholens zu  $\beta$ -Dimethylävalinsäure und Oxalsäure nur dann leicht verständlich, wenn man dem Campholen die sich aus der oben angeführten  $\beta$ -Campholensäureformel durch Verschiebung der Aethylenbindung ergebende Structur beilegt:



Dabei ist anzunehmen, dass  $\alpha$ -Campholensäure zuerst in die  $\beta$ -Säure und dann erst in Campholen übergeht. —

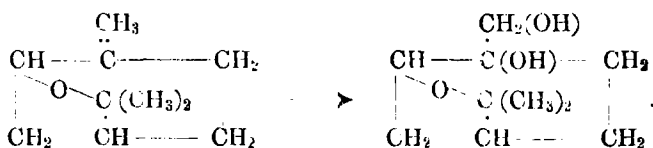
des isomeren, welchem auch die von v. Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> studirte Nopinsäure ihr Entstehen verdankt, und belegen es dementsprechend mit dem in der Ueberschrift stehenden Namen.

Nopinolglykol krystallisirt aus Aether in schönen Prismen, welche fächerartig angeordnet sind, und schmilzt bei 126—127°.

$C_{10}H_{18}O_3$ . Ber. C 64.51, H 9.67.

Gef. „ 64.22, „ 9.63.

Von den beiden bekannten Pinolglykolen unterscheidet es sich auch dadurch, dass der aus ihm gewonnene Essigester nicht krystallisirt und dass es mit concentrirter Schwefelsäure ähnliche Rothfärbung, wie Sobrerol, giebt, während die Pinolglykole von dieser Säure anfangs hellgelb und erst nach und nach schwach ziegelroth gefärbt werden. Der wichtigste Unterschied giebt sich jedoch erst bei der Oxydation mit Permanganat kund, da Nopinolglykol bei dieser Operation weder Essigsäure noch Terpenylsäure, dafür aber etwas Ameisensäure und ein nichtflüchtiges, syrupartiges, saures Product liefert. Dieser Syrup wurde, da er nicht zum Krystallisiren zu bringen war, nach v. Baeyer's Vorschrift<sup>2)</sup> mit Salpetersäure behandelt und ergab dabei ein Gemenge fester Säuren, welches, wegen der geringen Menge, über die wir verfügten, nur unvollkommen getrennt werden konnte, aber dem Anscheine nach aus Terpenylsäure und Terebinsäure bestand. Aus dem Ausbleiben der Essigsäure ist zu ersehen, dass in diesem Glykol jedenfalls kein Methyl vorhanden ist. Wahrscheinlich kommt ihm und dem Pinol, aus welchem es entstanden, die nachfolgende Structur zu:



Schliesslich mag erwähnt sein, dass dieses Glykol in ganz untergeordneter Menge entsteht, sodass wir im Laufe der ganzen Untersuchung nicht volle 2 g zur Verfügung hatten.

Ueber die in Wasser unlöslichen Producte, welche aus dem Terpentinöl und unterchloriger Säure entstehen, wird ein anderes Mal mitgetheilt werden.

Warschau, 12. Juli 1899.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1923.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2789.