

sich die Krystalle spielend leicht zu einer klaren, goldgelben, grün fluoreszierenden Flüssigkeit, in Äther sind sie völlig unlöslich. Aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung fällt Äther das Salz in Musivgold-ähnlichen, blättrigen Gebilden. Auf Zusatz von Alkalicarbonaten und von Ammoniak in geringem Überschuß bleibt die wäßrige Lösung anfangs unverändert. Erst nach längerem Stehen trübt sie sich langsam unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages von Dimethoxyfluorau, indem die Carboxylester-Gruppe verseift wird.

Festes Natriumnitrat fällt aus der Lösung des methylschwefelsauren Salzes das in Wasser leicht lösliche Nitrat in gelben, glänzenden Blättern.

Das Bichromat scheidet sich langsam nur aus ziemlich konzentrierter Lösung in Gestalt orangeroter, in heißem Wasser löslicher Nadeln aus.

Das Jodid ist ebenfalls in heißem Wasser ziemlich löslich und bildet kleine, goldgelbe Nadelchen.

Das Chloroplatinat fällt mit Platinchlorwasserstoff in Gestalt gelber Flocken aus, welche sich in der Flüssigkeit schnell in orangefarbene, schwere Körner verwandeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.



Sämtliche Salzlösungen schmeckten deutlich bitter und erinnern auch darin an Ammoniumsalze.

Der Nachweis der Existenz wasserbeständiger, neutraler, tertiärer Carboxoniumsalze ist von erheblicher theoretischer Bedeutung. Wir wollen indessen an dieser Stelle hierauf nicht eingehen.

Mülhausen i. E., 14. Februar 1909. Städt. Chemie-Schule.

### 181. C. Harries und Hans von Splawa-Neyman: Über einen Aldehyd aus Pinen.

[Aus dem Chem. Labor. der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1909.)

Bei der Zersetzung der Pinen-ozonide<sup>1)</sup> wurde hauptsächlich die Bildung der Pinonsäure festgestellt, daneben konnte aber auch in den Vorläufen ein aldehydischer Bestandteil beobachtet werden, der nicht näher charakterisiert wurde. Kürzlich ist nun von uns gefunden worden, daß die hydroaromatischen Ozonide sich besser durch Erwärmen mit Eisessig als mit Wasser zersetzen lassen, und daß hierbei die Bildung der Aldehyde begünstigt ist.

<sup>1)</sup> Harries und Nercsheimer, diese Berichte 41, 38 [1908].

20 g Pinen<sup>1)</sup> (Sdp. 159—160°, Drehung im 10-cm-Rohr 0° 30',  $t=22^{\circ}$ ) werden in 50 g Eisessig gelöst und so lange ozonisiert, bis Bronni-Eisessig nicht mehr entfärbt wird. Das Ozonid bleibt in Lösung und braucht für die weitere Verarbeitung nicht erst isoliert zu werden. Die Eisessiglösung wird auf dem Wasserbade langsam bis auf 90° erwärmt, wobei unter stürmischem Aufkochen ein mit blauer Flamme brennendes Gas entweicht, wahrscheinlich Kohlenoxyd. Darauf wird der Eisessig im Vakuum bei ca. 35° abgedampft und der Rückstand fraktioniert.

Fraktion I: — 80°, 12 mm Druck, ca. 6—7 g.

Fraktion II: 80—100°, 12 mm Druck, ca. 3 g.

Fraktion III: 100—140°, 12 mm Druck, ca. 7—8 g.

Die I. Fraktion besteht hauptsächlich aus Eisessig, die II. enthält ein mentholartig riechendes Öl, die III. reduziert stark Silber- und Fehlingsche Lösung, riecht angenehm aldehydisch und bildet mit Semicarbazid nach der üblichen Methode ein schwer lösliches, aus verdünntem Alkohol in kleinen kugligen Aggregaten krystallisierendes Semicarbazon, welches konstant bei 214—215° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse zeigt, daß ein Disemicarbazon und zwar wahrscheinlich vom Pinon-aldehyd vorliegt.

0.1665 g Sbst.: 0.3108 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O. — 0.0902 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 23.7 ccm N (21°, 753.8 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 51.06, H 7.80, N 29.79.

Gef. » 50.91, » 7.40, » 29.66.

Die Fraktion des Aldehyds, welche zwischen 115° und 125° unter 12 mm Druck siedet, liefert die beste Ausbeute an Semicarbazon und kann nach dieser Methode bequem in jeder Quantität gewonnen werden. Über die Eigenschaften werden wir bald genauere Mitteilungen machen. Die Theorie sieht die Existenz zweier trans-isomerer Pinon-aldehyde, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, voraus<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Aus franz. Terpentinöl durch Fraktionierung gewonnen.

<sup>2)</sup> Wir haben bei verschiedenen Darstellungen des Aldehyds Differenzen zwischen den Schmelzpunkten der Semicarbazone beobachtet. Das eine Mal erhielten wir den Schmp. constant bei 214—215°, das andere Mal bei 220°. Die Zusammensetzung war die gleiche.