

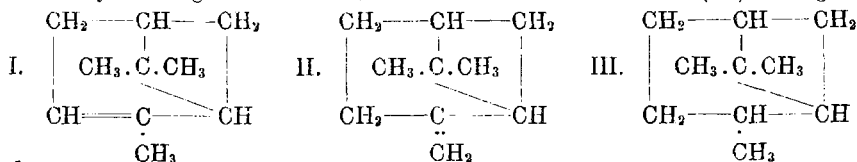
## 353. A. Lipp†: Ueber Pinan.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 13. August 1923.)

Während man über die beiden festen Grundkohlenwasserstoffe der sogen. bicyclischen Terpene, das Camphan<sup>2)</sup> und Isocamphan<sup>3)</sup>, längst eingehend unterrichtet ist, bestehen über das flüssige und deshalb schwerer zu handhabende Pinan nur spärliche und zum Teil recht widerspruchsvolle Angaben<sup>4)</sup>. Man hat sich bisher damit begnügt, es auf verschiedenen Wegen darzustellen und seine physikalischen Konstanten zu bestimmen, ohne den Beweis zu versuchen, daß in den gewonnenen Hydrierungsprodukten auch tatsächlich das Kohlenstoff-Skelett des so empfindlichen Ausgangsmaterials noch unverändert erhalten ist. Das Cyclobutan selbst erleidet ja bei der Behandlung nach Sabatier-Senderens schon bei 180° eine Ringsprengung zum *n*-Butan<sup>5)</sup>. Ebenso konnte auch der im Pinan eingebaute Tetramethylen-Ring bei der Hydrierung eine Veränderung erleiden. Diese Frage soll durch die hier mitgeteilten Versuche entschieden werden.

Als Ausgangsmaterial diente ein *d*- und ein *l*-Pinen, das nach Brühls Vorschrift<sup>6)</sup> aus griechischem bzw. französischem Terpentinöl isoliert und gereinigt war. Von einer Trennung seiner beiden Bestandteile,  $\alpha$ (I)- und  $\beta$ (II)-Pinen, konnte zunächst abgesehen werden, da beide durch Hydrierung in ein strukturell einheitliches Pinan (III) übergehen



müssen. Zu berücksichtigen bleibt allerdings, daß durch Lösung der Äthylenbindung ein neues Asymmetriezentrum und damit die Möglichkeit zur Bildung zweier diastereomerer Formen geschaffen wird. Eingehende Versuche, die hier nicht wiedergegeben zu werden brauchen, zeigten, daß sich Pinen mit Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol auch unter den schärfsten Reaktionsbedingungen nicht hydrieren läßt, in Übereinstimmung mit der Regel Semmlers<sup>7)</sup>. Dagegen nimmt es unter dem Einfluß des Nickel-Katalysators nach Sabatier-Senderens ziemlich leicht 2 At.

<sup>1)</sup> nach Versuchen von E. Schenk [1910], W. Wöllmer [1913], W. Miehre [1913] und R. Zwanziger [1917]. Näheres siehe in den entsprechenden Dissertationen.

P. Lipp.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Kachler und Spitzer, B. 13, 615, 2236 [1880] und Semmler, B. 33, 777 [1900].

<sup>3)</sup> P. Lipp, A. 382, 265 [1911].

<sup>4)</sup> Berthelot, J. 1869, 332; v. Baeyer, A. 155, 276 [1870]; Orloff, B. 16, 799 [1883]; Sabatier und Senderens, C. r. 132, 1256 [1901]; Sabatier und Mailhe, Bl. [3] 36, 615 [1906]; Vavon, C. r. 149, 998 [1909] und Bl. [4] 9, 260 [1911]; Ipatiew, B. 43, 3383, 3548 [1910]; Zelinsky, B. 44, 2784 [1911]; Nametkin und Jarzeff, Zh. 51, 147 [1920] und B. 56, 832 [1923]; Böeseken und Bilheimer, R. 35, 288 [1916].

<sup>5)</sup> Willstätter und Bruce, B. 40, 3979 [1907].

<sup>6)</sup> B. 25, 145 [1892].      <sup>7)</sup> Ather. Öte, Bd. I, S. 93.

Autor	Ausgangs- material	Hydrierungsprodukt					Literatur-Stelle
		Kp.	spez. Gew.	$n_D$	$M_D$ ber. 43.98	$[\alpha]_D$	
Sabatier-Senderens	<i>l</i> -Pinen	166° (korr.) 165°	$d_4^{20} = 0.862$	—	—	—	C. r. 132, 1256 [1901]
Sabatier-Mailhe	<i>d</i> -Pinen	166° (unkorr.)	—	—	—	—	Bl. [3] 36, 615 [1906]
Vavon	(Aleppokiefer) $[\alpha]_D = +48.30$	(765 mm) Schmp. — 50°	$d_{15}^{15} = 0.861$	—	—	+ 22.7°	C. r. 149, 998 [1909]
	frz. <i>l</i> -Pinen	—	—	—	—	— 21.3°	Bl. [4] 9, 256 [1911]
Zelinsky	<i>l</i> -Pinen	—	—	—	—	—	
mit Ni	$[\alpha]_D = -43.810$	—	—	—	—	—	
a) . . . . .	»	163.5—165° (750 mm)	$d_4^{20} = 0.8512$	1.4580 20°	—	— 9.58°	B. 44, 2784 [1911]
b) . . . . .	»	168—168.5° (korr.)	» = 0.8542	1.4601 20°	—	— 13.3°	»
mit Pd	»	167.5—168° (748 mm)	» = 0.8567	1.4605 20°	44.15	— 19.84°	»
Nametkin-Jarzeff	<i>l</i> -Pinen	168.5—169° (748 mm)	» = 0.8390	1.4540 20°	44.59	— 1.25°	H. 51, 147 [1920]
mit Ni	$[\alpha]_D = -42.380$	—	—	—	—	—	B. 56, 832 [1923]
nach Kishner	Pinocamphon	164.5—165° (763 mm)	» = 0.8551	1.4609 20°	44.33	—	»
nach Wolff	»	163.5—164° (747 mm)	» = 0.8558	1.4611 20°	44.31	—	»
Schenk	<i>l</i> -Pinen	162—164° (719 mm)	$d_4^{20.5} = 0.8550$	1.4630 19°	—	— 17.62°	Dissertat., München 1910
mit Ni	$[\alpha]_D = -35.080$	—	—	—	—	—	
Wöllmer	<i>l</i> -Pinen	162—164° (unkorr.) (720 mm)	$d_4^{17.5} = 0.8519$	1.4595 17.5°	44.36	— 16.1°	» » 1913
mit Ni	$[\alpha]_D = -38.030$	164.8—165.8° (unkorr.) (716 mm)	$d_4^{20} = 0.8562$	1.4620 20°	44.35	— 18.90°	» » 1913
mit Pt	»	165.5—166° (721 mm)	—	—	—	—	» » 1913
Miehr	<i>l</i> -Pinen	163—164° (721 mm)	$d_4^{20} = 0.8566$	1.4624 20°	44.37	+ 23° 5'	» » 1917
mit Pt	<i>d</i> -Pinen	—	—	—	—	—	
Zwanziger	$[\alpha]_D = +47° 31'$	—	—	—	—	—	
mit Pt	—	—	—	—	—	—	

Wasserstoff auf, noch leichter aber bei der Platin-Katalyse, wie dies ja auch von Vavon beobachtet worden war. Wir unterzogen, was bisher nicht geschehen war, unsere Pinan-Präparate einer sorgfältigen Reinigung, indem wir etwa noch beigemengtes, unverändertes Pinan durch eine Behandlung mit wäßrig-alkalischer Permanganat-Lösung wegnahmen. In der beigefügten Tabelle finden sich die wichtigsten Konstanten der so gewonnenen Produkte zusammengestellt mit den in der Literatur bekannten Angaben. Der Vergleich dieser Werte läßt erkennen, daß für ein nach Sabatiers Verfahren gewonnenes Pinan meist etwas geringere Dichten und Brechungsindices gefunden werden als für das durch Platin-Katalyse hergestellte Hydrierungsprodukt. Diese Tatsache reiht sich den von v. Auwers<sup>8)</sup> und von Skita<sup>9)</sup> bereits beschriebenen an, nach denen ziemlich allgemein die Regel zu gelten scheint, daß die Sabatier-Katalyse im wesentlichen *trans*-Verbindungen mit den geringeren Dichten und Brechungsindices liefert, die Fokin-Willstättersche bzw. Paal-Skitasche Methode dagegen *cis*-Verbindungen mit den höheren Dichten, Brechungsindices und damit auch kleineren Werten für die Mol.-Refraktion. Eine Gewähr für die volle Einheitlichkeit der gewonnenen Pinane in sterischer Beziehung besteht natürlich nicht; immerhin lassen sich die erwähnten kleinen Differenzen in den Konstanten so erklären, daß man dem nach Sabatier gewonnenen Pinan im wesentlichen die *trans*-Konfiguration zuschreibt, während die Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur wohl hauptsächlich zur *cis*-Verbindung führt<sup>10)</sup>. Durch einen besonderen Versuch haben wir übrigens festgestellt, daß ein mit Platin hergestelltes, vollkommen einheitlich siedendes Pinan beim Überleiten über Nickel-Bimsstein bei 200—205° im Siedepunkt und vor allem im spez. Gewicht merklich verändert wird, wenn auch seine Zusammensetzung die gleiche bleibt. Für den Abbau mit Salpetersäure haben wir ein nach Sabatier-Senderens hergestelltes Pinan verwendet, für die übrigen Untersuchungen aber ein durch Platin-Katalyse gewonnenes.

Bemerkenswert scheint uns ferner, daß sich die optische Anomalie des Pinens<sup>11)</sup> bei der Hydrierung erhält im Gegensatz zum Camphen, das beim Hydrieren zum Isocamphan optisch normal wird<sup>12)</sup>. Drei verschiedene Pinan-Präparate lieferten nämlich als Mittel sehr gut übereinstimmender Werte für die Mol.-Refraktion 44.36 (ber. 43.98) entsprechend  $E_{\Sigma D} = +0.28$ , die dem Tetramethylen-Ring zuzuschreiben ist<sup>13)</sup>, während die Exaltation des Camphens durch die semicyclische Stellung seiner Äthylenbindung verursacht wird und bei der Hydrierung natürlich verschwindet. Auffallenderweise zeigt das um eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe ärmere Nopinan nur den Wert  $E_{\Sigma D} = +0.08$ <sup>14)</sup>.

In der Absicht, Beweise beizubringen dafür, daß dem Pinan noch das unveränderte Tetrocean-Skelett des Pinens zugrunde liegt, haben wir das Pinan einer Reihe chemischer Umwandlungen unterzogen. Die kurze

<sup>8)</sup> A. 420, 91 [1919].      <sup>9)</sup> B. 53, 1792 [1920].

<sup>10)</sup> siehe auch Nametkin und Jarzeff, B. 56, 832 [1923].

<sup>11)</sup> Brühl, B. 25, 153 [1892].      <sup>12)</sup> P. Lipp, A. 382, 285 [1911].

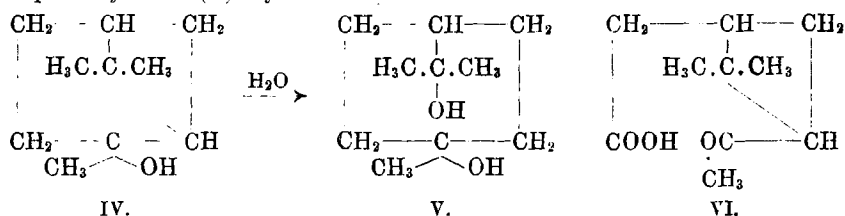
<sup>13)</sup> Roth-Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, S. 83, geben für den Tetramethylen-Ring ein ungefähres Inkrement von  $+0.4$  an.

<sup>14)</sup> Semmler und Feldstein, B. 47, 384 [1914], allerdings mit nur 1.5 g Subst. bestimmt!

Notiz von Sabatier und Mailhe<sup>15)</sup> über ein Monochlor- und Dichlor-Substitutionsprodukt des Pinans ließ vermuten, daß man über die entsprechenden Bromierungsprodukte hinweg eventuell zu geeigneten Abbauprodukten gelangen könnte. In Eisessig-Lösung werden von Pinan ca. 4.5 Mole Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung aufgenommen. Es könnte ein Tetrabromid  $C_{10}H_{16}Br_4$  isoliert werden, dessen Einheitlichkeit allerdings fraglich ist, da es eine ölige, nicht destillierbare Flüssigkeit darstellt. Seine Zusammensetzung weist darauf hin, daß es sich hier um ein monocyclisches Produkt, also nicht mehr um einen direkten Pinan-Abkömmling handelt. Die Umsetzung dieses Tetrabromids mit Alkali unter den verschiedensten Bedingungen, mit Anilin und Chinolin, sowie seine Reduktion mit Natrium und Alkohol führte zu keinen eindeutigen Resultaten.

Gegenüber Chlor- und Bromwasserstoff erwies sich Pinan trotz seines Tetramethylen-Ringes sehr widerstandsfähig; Einwirkung findet in Eisessig-Lösung erst von  $230^\circ$  ab statt und führt dann natürlich zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten. Selbst Jodwasserstoff übt seine reduzierende Wirkung erst bei hoher Temperatur auf Pinan aus und führt es im wesentlichen in Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{20}$  über, die sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Nitriersäure und ihre sonstigen Eigenschaften als zur hydro-aromatischen Reihe gehörig dokumentieren; daneben treten aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe in geringer Menge auf, so daß eine vollkommene Analogie in der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinen<sup>16)</sup> und Pinan besteht.

Einen Einblick in die Konstitution des Pinans gewährte erst sein oxydativer Abbau mit Permanganat in Eisessig-Lösung. Als gesättigter Kohlenwasserstoff wird es naturgemäß erst unter Bedingungen von dem Oxydationsmittel angegriffen, denen die Abbauprodukte zum Teil wieder zum Opfer fallen, so daß ihre Isolierung ziemliche Schwierigkeiten bereitet. An neutralen Oxydationsprodukten wurde neben einer nicht einwandfrei definierten Carbonyl-Verbindung ein Methyl-nopinol,  $C_{10}H_{18}O$  (IV), mit dem Schmp.  $79^\circ$  festgestellt. Wir sprechen es als Stereoisomeres des von Wallach gewonnenen Methyl-nopinols<sup>17)</sup> mit dem Schmp.  $58-59^\circ$  an; denn wie dieses läßt es sich schon mit kalter verd. Schwefelsäure zum Terpin-hydrat (V) hydratisieren.



Als saures Oxydationsprodukt konnte Pinonsäure (VI) gefaßt und durch ihr Semicarbazon vom Schmp.  $203-204^\circ$  und ihre beiden Oxime mit dem Schmp.  $125^\circ$  bzw.  $148-149^\circ$  charakterisiert werden. Außerdem ließen sich geringe Mengen Terebinsäure (VII),  $C_7H_{10}O_4$ , Schmp.  $173^\circ$ , nach-

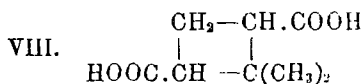
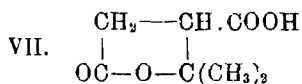
<sup>15)</sup> l. c.

<sup>16)</sup> Berthelot, Bl. 11, 18 [1869]; v. Baeyer, A. 155, 276 [1870]; Orloff, B. 16, Ref. 799 [1883].

<sup>17)</sup> A. 356, 239 [1907].

weisen. *d*- und *l*-Pinan lieferten bis auf die Ausbeuten an den einzelnen Oxydationsprodukten die gleichen Resultate. Die Bildung des Methyl-nopinols aus Pinan ist ohne weiteres verständlich; während Pinen bei vorsichtiger Permanganat-Oxydation zwei Hydroxyle addiert unter Bildung des Pinen-glykols, findet beim gesättigten Kohlenwasserstoff Oxydation des einen der drei vorhandenen tertiären Wasserstoffatome zum Hydroxyl statt, womit der Angriffspunkt für die Ringsprengung gewonnen ist.

Schon durch diese Ergebnisse war der Nachweis geliefert, daß dem Pinan das gleiche Skelett zugrunde liegt wie dem Pinen, daß es also als wahres direktes Hydrierungsprodukt des letzteren aufgefaßt werden muß. Eine willkommene Bestätigung dieser Schlußfolgerung brachte außerdem die Oxydation des Pinans mittels Salpetersäure, bei der das Auftreten von Terebinsäure und wahrscheinlich Norpinsäure (VIII), wenn auch nur in geringer Menge, nachgewiesen werden konnte neben Phthal- und Oxalsäure.



Schließlich haben wir auch noch die Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessig-Lösung auf Pinan untersucht und dabei Pinonsäure aus den Oxydationsprodukten isolieren können.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Pinan $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (III) nach Sabatier-Senderens.

Sorgfältig gereinigtes Pinen ( $[\alpha]_D^{20} = -38.08^\circ$ ) aus französischem Terpentinsöl leiteten wir mit Wasserstoff zweimal langsam über eine 30 cm lange Nickel-Schicht bei  $220-230^\circ$ , wandten also die ursprüngliche, einfache Form des Sabatierschen Verfahrens an. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch 2-malige Fraktionierung an der Kolonne ein von  $162-165^\circ$  siedender Anteil herausgeholt, aus dem man durch Schütteln mit kalter, 1-proz., soda-alkalischer Permanganat-Lösung bis zum  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenbleiben der Farbe ungesättigte Bestandteile fortnahm. Durch Wasserdampf-Destillation und Kochen über Natrium wurde schließlich mit 28% Ausbeute ein Pinan gewonnen, das bei  $162-164^\circ$  (unkorr., 720 mm) restlos überging.

$$d_4^{17.5} = 0.8519; n_D^{17.5} = 1.45952; M_D = 44.36 \text{ (ber. 43.98)}; [\alpha]_D^{20} = -16.1^\circ.$$

$$0.2465, 0.2067 \text{ g Sbst.: } 0.7832, 0.6583 \text{ g CO}_2, 0.2908, 0.2419 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \text{ (138.1). Ber. C 86.89, H 13.11. Gef. C 86.68, 86.81, H 13.20, 13.08}$$

Mehrtägige Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf dieses Pinan bedingt ein Ansteigen des H-, Sinken des C-Wertes und starke Abnahme der opt. Aktivität. Die Angabe von Sabatier-Senderens, daß Luft-Sauerstoff eine allmähliche Bräunung des Pinans verursache, ist schon von Vavon<sup>18)</sup> widerlegt worden. Selbst gegen wäßrige soda-alkalische Permanganat-Lösung ist Pinan in der Kälte beständig.

#### 2. Pinan nach Fokin-Willstätter.

Zweckmäßig wird die benötigte Pinen-Menge unmittelbar vor der Hydrierung frisch über Natrium destilliert. Ein solches Pinen absorbiert ohne Verdünnungsmittel bei Anwesenheit von Platinmohr<sup>19)</sup> unter merklicher Erwärmung mit großer Leichtigkeit die theoretische Menge Wasserstoff

<sup>18)</sup> I. c.

<sup>19)</sup> nach O. Löw, B. 23, 289 [1890].

(z. B. 72.3 g Pinen, 4 g Pt-Schwarz absorbierten in rd. 2 Stdn. 13.35 l Wasserstoff; ber. 13.05 l). Die Absorptionsgeschwindigkeit fällt am Ende der Hydrierung, wie vielfach bei Platin-Katalysen, unvermittelt bis fast auf Null. Trotz des quantitativen Hydrierungsverlaufs haben wir das Rohprodukt einer Nachbehandlung, wie unter 1., unterzogen und fanden dann für ein Produkt aus *d*-Pinen ( $[\alpha]_D = +47.5^\circ$ ): Sdp. 163–164° (720 mm);  $d_4^{20}$

0.8566,  $n_D^{20} = 1.4624$ ;  $M_D = 44.37$ ;  $[\alpha]_D = +23.08^\circ$ ,

0.2935, 0.2192 g Sbst.: 0.9333, 0.6960 g CO<sub>2</sub>, 0.3147, 0.2568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.1). Ber. C 86.89, H 13.11. Gef. C 86.73, 86.60. H 13.11, 13.13,

für ein Pinan aus *l*-Pinen (Eigenschaften s. unter 1.): Sdp. 164.8–165.8° (716 mm);  $d_4^{20} = 0.8562$ ;  $n_D^{20} = 1.4620$ ;  $M_D = 44.35$ ;  $[\alpha]_D = -18.9^\circ$ .

0.1910 g Sbst.: 0.6073 g CO<sub>2</sub>, 0.2218 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.1). Ber. C 86.89, H 13.11. Gef. C 86.72, H 13.16.

Von diesem, durch Platin-Katalyse gewonnenen Pinan haben wir eine innerhalb 0.3° übergehende Probe von 20 g 2-mal über eine 80 cm lange Nickel-Bimsstein-Schicht bei 200–205°, mit Wasserstoff gemischt, übergeleitet. Nach dieser Behandlung ließ sich das Produkt in 6 Fraktionen innerhalb der Siedegrenzen 135–165.5° (Hauptmenge allerdings 160–164°) zerlegen, deren Zusammensetzung zwar die gleiche geblieben war, die sich aber im spez. Gew. nicht unwesentlich voneinander unterschieden (z. B. 0.8446; 0.8409; 0.8357 für Frkt. 3–5).

### 3. Bromierung des Pinans.

Zur Erzielung eines einigermaßen einheitlichen Einwirkungsproduktes hat sich folgende Arbeitsvorschrift als zweckmäßig erwiesen: Pinan wird, in der gleichen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, unter Kühlung allmählich mit 4.5 Molen Brom versetzt, wobei von vornherein Bromwasserstoff entweicht, besonders dann, wenn nach mehrstündigem Stehen des Reaktionsgemisches noch 1–2 Stdn. auf 60–70° erwärmt wird. Man nimmt dann in Äther auf, wäscht mehrmals mit Wasser und Sodalösung, treibt den Äther nach dem Trocknen ab und schließlich Reste von Pinan durch einen trocknen Luftstrom bei 12 mm und 60–70°. Der Rückstand stellt ein dickliches rotbraunes Öl von stechendem, zu Tränen reizendem Geruche dar (Ausbeute 21.5 g aus 10 g Pinan). Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar, schwer dagegen mit Äthyl- und besonders Methylalkohol. Mit Wasser verschmiert es. Krystallisationsversuche schlugen fehl.

0.2101 g Sbst.: 0.1989 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.2554 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (455.8). Ber. C 26.32, H 3.53, Br 70.14. Gef. C 25.83, H 2.98, Br 70.48.

Seine Zusammensetzung entspricht also annähernd der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>. Doch möchten wir betonen, daß bei der Unmöglichkeit einer weiteren Reinigung keine Gewähr für seine volle Eintheiligkeit gegeben ist, so daß sich eine Diskussion seiner Konstitution und event. Entstehungsweise erübrigt. Wäßrige und alkoholische Alkalilaugen, Methylat, Anilin und Chinolin, ferner Natrium und Alkohol wirken zwar leicht auf das »Tetrabromid« ein, führen aber nicht zu definierten Verbindungen, weshalb auch auf diesen Wegen kein Einblick in seine Natur zu gewinnen war.

### 4. Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf Pinan.

Systematische Versuche zeigten, daß gesättigte Bromwasserstoff-Lösungen in Eisessig erst von 230° ab und unter Druck auf Pinan einwirken; selbst dann bleibt aber die Einwirkung unvollständig. Die Labilität des Tetramethylen-Ringes im Pinen ist also eng verknüpft mit der Anwesenheit der Äthylenbindung. Etwas leichter wird Pinan von Jodwasserstoffsäure angegriffen. Immerhin war auch dabei eine wiederholte Behandlung mit Jodwasserstoff (D. 1.96) in großem Überschuß und rotem Phosphor im Druckrohr nötig, um das bicyclische System des Pinans aufzuspalten.

So wurden z. B. je 5 g Pinan mit 1.5 g rotem Phosphor und 22 g Jodwasserstoffsäure stufenweise auf 200° und 250–260° erhitzt (12 Stdn.), aus dem Reaktionsprodukt eine Fraktion vom Sdp. 162–167° herausgeschnitten und ein zweites Mal in der angegebenen Art und Weise behandelt. So konnte ein Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten werden, dessen Sdp. 160–165° betrug;  $d_4^{20} = 0.8019$ ;  $n_D^{20} = 1.43939$ ;  $M_D = 46.01$  (ber. für  $C_{10}H_{20}$ : 46.03).

0.1515 g Sbst.: 0.4775 g  $CO_2$ , 0.1904 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{20}$  (140.2). Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.96, H 14.06.

Dieses Produkt war optisch inaktiv und indifferent gegen Nitriersäure auch bei mäßigem Anwärmen, näherte sich also in Eigenschaften und Verhalten sehr dem *p*-Menthan, das wir zum Vergleich nach Jünger und Klages<sup>20)</sup> herstellen, Sdp. 164.5–165°;  $d_4^{18.3} = 0.7931$ ;  $n_D^{18.3} = 1.43708$ . Trotzdem möchten wir das mit Jodwasserstoff gewonnene weitere Hydrierungsprodukt nicht mit *p*-Menthan identifizieren, sondern als ein Gemenge monocyclischer, hydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}$  ansprechen<sup>21)</sup>. Außer dieser Fraktion waren noch geringe Mengen einer niedriger siedenden entstanden (70–155°), die gegen Baeyers Reagens und gegen Brom-Eisessig gesättigt war, aber von Nitriersäure leicht angegriffen wurde. Es konnten zwei Nitrokörper isoliert werden vom Schmp. 70.5° und Schmp. 174–176°, deren Menge zur näheren Identifizierung zwar nicht ausreichte, die aber das Vorhandensein aromatischer Kohlenwasserstoffe in dieser Fraktion bewiesen.

#### 5. Oxydation des Pinans mit Permanganat:

Methyl-nopinol  $C_{10}H_{18}O$  (IV), Pinonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (VI)  
und Terebinsäure  $C_7H_{10}O_4$  (VII).

70 g Pinan, gelöst in 500 g Eisessig, wurden auf der Schüttelmaschine allmählich mit 161 g feinst gepulvertem Kaliumpermanganat (entsprechend 3 At. O) versetzt und durch Kühlung auf 28–30° gehalten. Nach 4–5 Stdn. ist die Oxydation beendet. Man verdünnte mit Wasser, alkalisierte mit 333 g Ätznatron, ließ über Nacht stehen und trennte die flüchtigen neutralen Bestandteile (a) von den sauren, als Natriumsalze (b) vorhandenen durch Wasserdampf-Destillation.

a) Nach dem Aussalzen ließen sich dem wäßrigen Destillat mit Äther 23–37 g (= 33–53% des angewandten Pinans<sup>22)</sup>) eines nach Campher riechenden Öles entziehen, das durch Vakuum-Destillation in unverändertes Ausgangsmaterial (10 g) und eine Fraktion vom Sdp.<sub>13</sub> 89–105° zerlegt werden konnte. Diese letztere erstarrte in Eis salbenartig. Die herausgearbeiteten, auf Ton und unter der Presse gereinigten Krystalle krystallisierten wir aus 50-proz. Methylalkohol um: farblose, sehr flüchtige, campher-artig riechende Nadelchen, Schmp. 79°<sup>23)</sup>, die sich ohne Zersetzung destillieren lassen, Sdp.<sub>13</sub> 93–95°; Sdp.<sub>721</sub> 204–205° (bestimmt nach Siwoloboff); in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich;  $[\alpha]_D = -24.39^\circ$  in Äther<sup>24)</sup>. Ausbeute 0.5 g.

0.1408, 0.1315 g Sbst.: 0.4021, 0.3758 g  $CO_2$ , 0.1493, 0.1394 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}O$  (154.1). Ber. C 77.87, H 11.75. Gef. C 77.89, 77.94, H 11.86, 11.86.

Wenn auch durch die Umsetzung mit Phenylisocyanat nur ein harziges Urethan gewonnen werden konnte, so machten doch Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  das Vorliegen eines Alkohols wahrscheinlich, und zwar sprechen wir sie als Stereoisomeres des von Wallach

<sup>20)</sup> B. 29, 317 [1896]. <sup>21)</sup> vergl. auch Ipatiew, B. 43, 3548 [1910].

<sup>22)</sup> *d*-Pinan lieferte geringere Ausbeuten als das schwächer aktive *l*-Pinan.

<sup>23)</sup> Für eine *d*-Form fanden wir 77°.

<sup>24)</sup> gegenüber  $[\alpha]_D = -4.99^\circ$  des Methyl-nopinols von Wallach.

beschriebenen Methyl-nopinols<sup>25)</sup> an, da es sich sehr glatt zu Terpin-hydrat hydratisieren ließ:

0.9 g Methyl-nopinol (Schmp. 79°) verflüssigten sich beim Schütteln mit 400 ccm 5-proz. Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit und waren nach mehrstündigem Schütteln fast vollkommen in Lösung gegangen. Essigester entzog der neutralisierten Reaktionslösung rohes Terpin-hydrat (0.65 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 116–117° unter Aufschäumen schmolz.

0.1503 g Subst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.1580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (190.2). Ber. C 63.09, H 11.67. Gef. C 63.38, H 11.76.

Beim Stehen über konz. Schwefelsäure zerfielen die Krystalle des Terpin-hydrats zu einem weißen Pulver.

Die flüssigen Anteile der Fraktion Sdp.<sub>13</sub> 89–105° (siehe oben) enthielten einen carbonylischen Bestandteil, der sich an Semicarbazid binden ließ. Wiederholt aus Essigester umkrystallisiert, schmolz er bei 200–201°, war aber, nach den Analysen zu schließen, nicht einheitlich. Der Rest des Öles bestand im wesentlichen noch aus Methyl-nopinol; denn er ließ sich größtenteils in Terpin-hydrat überführen.

b) Durch starkes Einengen des vom Manganschlamm befreiten Rückstandes der Wasserdampf-Destillation konnte ein großer Teil des Natriumacetats zur Abscheidung gebracht werden. Dann erst wurde angesäuert, mehrmals mit Äther extrahiert und die mitgelöste Essigsäure durch Vakuum-Destillation aus heißem Wasserbad und schließlich durch Stehen über Alkali entfernt. Der Rückstand bildete einen roten Sirup (22 g = 34.3 % des Ausgangsmaterials). Durch Vakuum-Destillation holten wir eine Fraktion vom Sdp.<sub>11</sub> 170–190° als fast farbloses, dickes Öl heraus, lösten 10 g davon in 250 ccm Wasser, filtrierten von geringen harzigen Resten ab und verarbeiteten in der üblichen Weise auf Semicarbazon, das schon nach kurzem Stehen als gelblich braunes Krystallmehl ausfiel. Es wurde nach Wallachs Angaben über Pinonsäure-semicarbazon gereinigt und schmolz, aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, bei 202–203° (11 g).

0.1665 g Subst.: 0.3335 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (241.2). Ber. C 51.73, H 7.96. Gef. C 54.65, H 8.14.

Wir haben es durch 20 Min. langes Erwärmen mit 5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerlegt. Die isolierte Pinonsäure erstarrte nur teilweise. Die durch Ausfrieren und Abpressen isolierte feste Säure schmolz sehr uneinheitlich und wurde deshalb, in wenig Benzol gelöst, mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Das erste Krystallisat (ca. 1/4) bestand aus dicken Prismen, die ihren Schmp. 103–104° bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderten. Die weiteren Krystallisate (ca. 3/4) hatten einen konstanten Schmp. von 68–69°; [α]<sub>D</sub> = –87.36° (in Chloroform).

0.1383 g (Schmp. 68–69°): 0.3297 g CO<sub>2</sub>, 0.1098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (184.1). Ber. C 65.18, H 8.75. Gef. C 65.02, H 8.88.

Es lag also ein Gemenge von inaktiver und *l*-Pinonsäure vor, wenn auch die *l*-Form optisch noch nicht ganz rein war (Wallach gibt die Drehung zu –93.2° an<sup>26)</sup>). Dies wurde bestätigt durch die Darstellung der entsprechenden Oxime. Das *d*, *l*-Pinonsäure-oxim schmolz bei 148–149°, das aus der *l*-Pinonsäure entstehende dagegen bei 127–128°<sup>27)</sup>.

Aus *d*-Pinar konnten wir nur eine Pinonsäure vom Schmp. 66.5–68° gewinnen, die [α]<sub>D</sub> = +85.34° besaß, während Barbier-Grignard für

<sup>25)</sup> A. 368, 4 [1909].      <sup>26)</sup> l. c., S. 5.

<sup>27)</sup> Raeyer gibt 150°, B. 29, 24 [1896], und 128° an, B. 29, 2786 [1896].



eine *d*-Pinonsäure  $[\alpha]_D = +89^\circ$  fanden<sup>28)</sup>. Ihr Oxim schmolz bei  $125^\circ$ . Beim Lösen des rohen Oxims in Wasser wurde auch das schwer lösliche, sogen.  $\gamma$ -Oxim vom Schmp.  $190^\circ$ <sup>29)</sup> beobachtet.

c) Die nicht mit Semicarbazid reagierenden Bestandteile des Säure-Sirups — siehe unter b) — zogen wir nach dem Isolieren des Pinonsäure-semicarbazons aus der angesäuerten Lösung mit Äther aus. Ein im Rückstand verbleibender Sirup (10.8 g) setzte nach langem Stehen dünne Prismen, häufig kreuzförmig übereinander gewachsen, ab, die wir nach dem Herausarbeiten und Waschen mit wenig Äther aus Wasser umkrystallisierten. Schmp.  $173^\circ$ , Krystallform und Verhalten sprachen für Terebinsäure; zur Analyse reichte das Material nicht aus.

#### 6. Oxydation des Pinans mit Salpetersäure:

Terebinsäure (VII), Norpinsäure (?) (VIII).

30 g Pinan wurden unter guter Kühlung und dauerndem Schütteln allmählich mit 255 g Salpetersäure (D. 1.4) versetzt und nach dem Aufhören der Selbsterwärmung 17—20 Stdn. auf kochendem Wasserbade digeriert. Die zunächst obenauf schwimmende Pinan-Schicht war dann verschwunden. Mit Wasserdampf ließen sich aus der Reaktionsflüssigkeit nur geringe Mengen eines stickstoff-haltigen schweren Öles abtreiben. Aus dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation konnten wir nach dem Eindampfen und Aufnehmen in Äther unlösliche Terephthalsäure isolieren, die sich dadurch als solche zu erkennen gab, daß sie bei  $300^\circ$  noch nicht geschmolzen war, dagegen in glänzenden Blättchen sublimierte und restlos in Soda löslich war.

Wir brachten sie in Form ihres Strontiumsalses zur Analyse. 0.3017 g Subst. verloren bei  $130^\circ$  0.0667 g  $H_2O$ .

4  $H_2O$ . Ber. 22.27. Gef. 22.11.

0.1785 g Subst. (wasserfrei): 0.1057 g  $SrCO_3$ .

$C_8H_4(COO)_2Sr$  (251.7). Ber. Sr 34.82. Gef. Sr 35.15.

Von den übrigen Oxydationsprodukten krystallisierte aus der wäßrigen Lösung des Äther-Rückstandes zunächst Terebinsäure aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $174^\circ$  schmolz.

0.1200 g Subst.: 0.2319 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ .

$C_7H_{10}O_4$  (158.1). Ber. C 53.13, H 6.39. Gef. C 52.72, H 6.98.

Das wäßrige Filtrat der Terebinsäure schied bei weiterem Einengen Oxalsäure aus, die als Kalksalz ( $CaO$ : ber. 43.75, gef. 43.98) von den übrigen, in Wasser leicht löslichen Kalksalzen getrennt wurde. Das Gemenge der wieder in Freiheit gesetzten, sirupösen Säuren zu entwirren, gelang uns einstweilen nicht. Lediglich eine sehr geringe Menge eines Krystallisates aus kreuzförmig durchwachsenen, dicken Prismen vom Schmp.  $173$ — $175^\circ$  konnte daraus isoliert werden, die wir mit Vorbehalt als Norpinsäure<sup>30)</sup> ansprechen möchten.

#### 7. Oxydation des Pinans mit Chromtrioxyd: Pinonsäure.

Zu 30 g Pinan gaben wir unter guter Kühlung allmählich 44 g Chromtrioxyd (für 3 Sauerstoff ber.  $43.3$  g  $CrO_3$ ) in 1000 g Eisessig und schüttelten die Mischung 2 Stdn. auf der Maschine, wobei etwas Kohlendioxyd

<sup>28)</sup> C. r. 147, 597 [1908]; vergl. auch Gildemeister und Köhler, Schimmels Ber. 1909, II 125.

<sup>29)</sup> Baeyer, B. 29, 2786 [1896]. <sup>30)</sup> Baeyer, B. 29, 1910 [1896].

entwich. Schließlich wurde noch 2 Stdn. auf 50—60° erwärmt, bis die Chromsäure fast vollständig reduziert war. Die Trennung der flüchtigen neutralen Oxydationsprodukte von den nicht flüchtigen und sauren geschah ähnlich wie bei der Permanganat-Oxydation unter 5. beschrieben. Die ersteren waren nur in untergeordneter Menge entstanden; wir haben sie nicht näher untersucht. Aus dem mit Mineralsäure eben neutralisierten Rückstand der Wasserdampf-Destillation ließen sich kleine Mengen eines carbonylischen Bestandteiles extrahieren, dessen Semicarbazon nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188—189° schmolz. Das Hauptprodukt der Oxydation bildete aber auch hier der Säure-Sirup: 4.9 g. Er wurde, wie früher beschrieben, auf Semicarbazon verarbeitet, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol aus kleinen, zu Rosetten verwachsenen Prismen bestand, Schmp. 197—198°.

0.1362 g Sbst.: 0.2721 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O. — 0.2158 g Sbst.: 31.6 ccm N (19°, 716 mm).  
C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (241.2). Ber. C 54.73, H 7.96, N 17.43. Gef. C 54.36, H 8.30, N 17.25

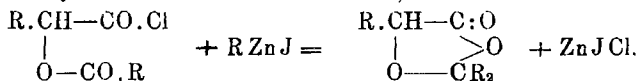
Demnach lag hier das Semicarbazon einer Pinonsäure vor.

#### 354. Richard Willstätter und Franz Königsberger: Über Aceton-Verbindungen von α-Oxy-säuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Bei Versuchen, Glyceride von α-Oxy-säuren mit Hilfe von Aceton-glycerin darzustellen, beobachteten wir, daß das Glycerin aus seiner Aceton-Verbindung durch die Oxy-säure verdrängt wird. Dabei entsteht eine cyclische acetal-artige Verbindung von Keton und α-Oxy-säure, ähnlich den Aceton-Verbindungen der Zucker. Während cyclisch konstituierte Acetale aus Aldehyden und α-Oxy-säuren, wie das Chloralid von O. Wallach<sup>1)</sup>, der Milchsäure-äthylidenester von R. Leipen<sup>2)</sup> und die Formal- und Benzal-Derivate verschiedener Oxy-säuren<sup>3)</sup> lange bekannt sind, wurden entsprechende Verbindungen von Ketonen nur in wenigen Fällen durch Einwirkung von Zinkalkylhalogenid auf Chloride acylierter α-Oxy-säuren von E.-E. Blaise<sup>4)</sup> erhalten:



Diese Keton-Verbindungen der α-Oxy-säuren lassen sich nun direkt aus den Komponenten unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Kupfersulfat gewinnen und sie können, da sie leicht zerfallen, als reaktionfähige, wasserärmere Formen der Oxy-säuren Anwendung finden. In der Reihe Glykolsäure, Mandelsäure, Benzilsäure nimmt mit der Substitution der Carbinolgruppe die Reaktionsfähigkeit gegen Aceton und die Beständigkeit der acetal-artigen Verbindungen zu. Stereochemische Be-

<sup>1)</sup> O. Wallach und Th. Heymer, B. 9, 545 [1876]; O. Wallach, A. 193, 1 [1878]; L. Edeleanu und A. Zaharia, C. 1895, II 212.

<sup>2)</sup> M. 9, 45 [1888].

<sup>3)</sup> W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn, R. 18, 305 [1899], 20, 331 [1901], 21, 310 [1902].

<sup>4)</sup> C. r. 154, 596 [1912].