

deten Additionsproduktes bestimmt. Die alkal. Lösung wurde schließlich in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und analysiert⁸⁾.

0.4426 g Sbst. in 100 ccm Lösg.; 20 ccm Lösg.: 0.7531 g $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$. — 25 ccm Lösg.: 4.66 ccm Barytlaug (1 ccm äquiv. 1.1218 mg B). — 45 ccm Lösg.: 0.1088 g CaF_2 . — 10 ccm Lösg.: 0.0922 g AgCl.

$\cdot BF_3$ Ber. P 15.12 B 5.27 F 27.78 Cl 51.84

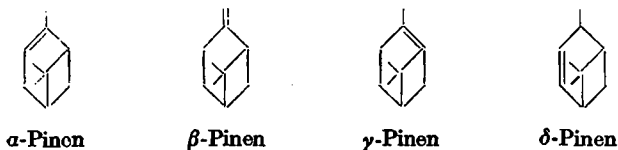
Gef. P 14.67 B 4.72 F 26.60 Cl 51.53.

81. Harry Schmidt: Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, VI. Mitteil.*): *cis*- und *trans*- δ -Pinen.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz bei Leipzig.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 10. November 1944.)

Im Gegensatz zu α - und β -Pinen kann das δ -Pinen in zwei diastereomeren Formen auftreten. *cis*- δ -Pinen entsteht bei der thermischen Zersetzung des *d*-Isovorbanol-xanthogenats und *trans*- δ -Pinen bei der Spaltung des *d*-Pinocampheol-*p*-toluolsulfonsäureesters mit Natriumalkoholat. Die Konstanten der beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffe genügen der Auwers-Skitaschen Regel und zeigen einen auffallend hohen Unterschied der optischen Drehung, während die entsprechenden *cis*- und *trans*-Pinane fast gleiche Drehungswerte aufweisen, was durch die Raumverhältnisse im Pinanmolekül zu erklären ist.

O. Wallach¹⁾ hat die strukturisomeren Pinene mit α -, β - und γ -Pinen bezeichnet, wobei er dem γ -Pinen eine der Bredtschen Regel widersprechende Konstitution zuwies, die nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Die Wallachsche Nomenklatur fortsetzend, haben A. Blumann und O. Zitschelsch²⁾ ein Pinen mit der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3, das sie bei der Reduktion von Verbenen erhalten zu haben glaubten, δ -Pinen genannt.



Da sich der Name δ -Pinen in der Literatur eingebürgert hat, erscheint es, zweckmäßig, ihn beizubehalten und nicht folgerichtigerweise durch γ -Pinen zu ersetzen.

Das δ -Pinen kann im Gegensatz zum α - und β -Pinen in zwei diastereomeren, bisher unbekannten Formen auftreten, deren Darstellung im Hinblick auf die umfangreichen Arbeiten W. Hückels³⁾ über die polarimetrische Drehung organischer Verbindungen von Interesse ist, da sie Vergleiche mit anderen *cis-trans*-isomeren Verbindungen ähnlicher Konstitution zulassen. Das gleiche

⁸⁾ Zur Durchführung der Einzelbestimmungen vergl. B. 72, 1750, 1748 [1939].

^{*}) V. Mitteil.: B. 77, 544 [1944].

¹⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 232.

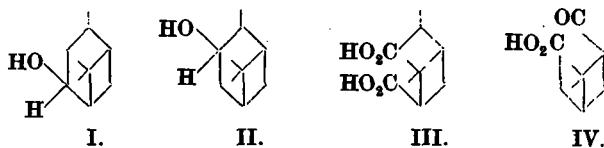
²⁾ B. 54, 887 [1921].

³⁾ A. 549, 95 [1941].

gilt auch von den sterisch einheitlichen, optisch aktiven Pinanen die durch Hydrieren der reinen δ -Pinene zu erwarten sind.

Nun haben W. Hückel und Mitarbeiter⁴⁾ ein Verfahren entwickelt, die Wasserabspaltung bei sekundären, alicyclischen Alkoholen bevorzugt in eine bestimmte Richtung zu lenken, indem sie deren *p*-Toluolsulfonsäureester mit Natriumalkoholat behandelten. Dieses Verfahren führte beim *l*-Menthol zu reinem *trans*- Δ^2 -Menthen mit der hohen Drehung $[\alpha]_D: +132^\circ$. Die Wasserabspaltung erfaßt also nicht das tertiäre, sondern das sekundäre Wasserstoffatom. Bei Anwendung obigen Verfahrens auf die Toluolsulfonsäureester der stereoisomeren aktiven Pinocampeole (II), deren Konfiguration, wie kürzlich berichtet*), weitgehend aufgeklärt ist, konnte δ -Pinen erwartet werden, und zwar aus den Pinocampeolen der *trans*-Reihe (Pinocampeol, Schmp. 67° , und Neopinocampeol, Schmp. 27°) *trans*- δ -Pinen und aus den Pinocampeolen der *cis*-Reihe (Isopinocampeol, Schmp. 57° , und Neoisopinocampeol, Schmp. 48°) *cis*- δ -Pinen. Bis auf das Isopinocampeol bilden sämtliche stereoisomeren Pinocampeole schön krystallisierende *p*-Toluolsulfonsäureester, deren Schmelzpunkte eigenartigerweise fast gleich sind. Die Zersetzung mit Natriumalkoholat gab jedoch keine einheitlichen δ -Pinene, sondern Gemische, die neben δ -Pinen viel α -Pinen, höhersiedende monocyclische Kohlenwasserstoffe, Ausgangsalkohole und deren unter Waldenscher Umkehrung entstandene Äthyläther enthielten.

Aus dem flüssigen Toluolsulfonsäureester des Isopinocampeols wurden hauptsächlich α -Pinen und Camphen erhalten. Um den Anteil an α - und δ -Pinen zu ermitteln, wurde das Kohlenwasserstoffgemisch mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei α -Pinen in Pinonsäure (IV) und δ -Pinen in die hochschmelzende Pinocampfersäure (III) überging. Der Anteil an Pinonsäure ließ sich durch Titration mit Hydroxylaminlösung bestimmen.



Folgende Kohlenwasserstoffgemische wurden aus den Toluolsulfonsäureestern der 4 stereoisomeren zur (+)-Pinenreihe gehörenden Pinocampeole erhalten (Tafel 1).

Tafel 1. Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffgemische aus Pinocampeol-toluolsulfonsäureestern.

Aus Toluolsulfonsäureester von	α_D	d_{15}	n_D^{20}	% Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_2$
<i>d</i> -Pinocampeol, Schmp. 67°	-40°	0.874	1.46750	36.8
<i>l</i> -Neopinocampeol, Schmp. 27°	$+19^\circ$	0.872	1.46755	64.5
<i>l</i> -Isopinocampeol, Schmp. 57°	$+43^\circ$	0.866	1.46836	75.0
<i>d</i> -Neoisopinocampeol, Schmp. 48°	$+33^\circ$	0.862	1.46800	70.0

⁴⁾ A. 477, 99 [1930]; 587, 113 [1939]; 548, 191 [1940].

Durch wiederholte Destillation in einem Widmer-Kolben wurde aus dem -40° drehenden Kohlenwasserstoff aus dem Pinocampeol (Schmp. 67°) ein Anteil von der bemerkenswert hohen Drehung -93° gewonnen. Daß δ -Pinen vorlag, zeigte eindeutig die Permanganatoxydation, die fast ausschließlich zur Pinocampfersäure vom Schmp. 193° führte. (+)- α -Pinen konnte kaum zugegen sein, da sich aus dem Oxydationsprodukt kein festes Pinonsäuresemicarbazon abscheiden ließ, obwohl die Titration 10% Ketosäure anzeigte. Da sich die Methylgruppe beim Pinocampeol (Schmp. 67°) zum 4-Ring in *trans*-Stellung befindet und da bei der Reaktion des Toluolsulfonsäureesters mit Natriumalkoholat mit einer Umlagerung nicht zu rechnen ist, dürfte dem vorliegenden 93° drehenden δ -Pinen die *trans*-Konfiguration zukommen.

Nach der Tafel 1 zeigen die Kohlenwasserstoffe aus den übrigen 3 stereoisomeren Pinocampeolen Rechtsdrehung, hauptsächlich bedingt durch die Anwesenheit von viel (+)- α -Pinen. Immer wurde auch hier δ -Pinen durch Oxydation zur Pinocampfersäure nachgewiesen. Da sowohl aus *cis*- als auch aus *trans*- δ -Pinen die gleiche Pinocampfersäure entsteht, war jedoch nicht zu erkennen, ob in den Kohlenwasserstoffgemischen aus *l*-Isopinocampeol und *d*-Neoisopinocampeol, in denen sich die Methylgruppe zum 4-Ring in *cis*-Stellung befindet, das zu erwartende *cis*- δ -Pinen mit enthalten war, zumal eine Abtrennung durch fraktionierte Destillation bei Anwesenheit von viel α -Pinen nicht möglich ist. Es wurde daher versucht, vom *d*-Verbanol (I) aus zum *cis*- δ -Pinen zu gelangen. Das ebenfalls zur (+)- α -Pinenreihe gehörende *d*-Verbanol, bei dem die gleichen stereochemischen Verhältnisse wie beim Pinocampeol vorliegen, ist für die Darstellung des δ -Pinens insofern günstiger, als bei der Wasserabspaltung kein α -Pinen entstehen kann und keine Umlagerung der Methylgruppe zu befürchten ist. Von L. Schulz und W. Doll⁵⁾ sind kürzlich die beiden zum *d*-Isoverbanon gehörenden mit Isoverbanol und Neo-isoverbanol bezeichneten Alkohole rein dargestellt worden, wobei die sterische Einsinnigkeit der Hydrierung beim Verbenon zum Isoverbanon (Methyl- und Dimethylgruppe des 4-Rings in *cis*-Stellung) festgestellt wurde. Aus diesen Alkoholen war bei der Wasserabspaltung also vorwiegend *cis*- δ -Pinen zu erwarten. Gewählt wurde die thermische Zersetzung der Xanthogensäureester, da die Toluolsulfonsäureester bei der Behandlung mit Natriumalkoholat verharzten. Dabei wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der eine höhere Rechtsdrehung aufwies, als sie je beim α -Pinen beobachtet worden ist. Da bei der Permanganatoxydation fast ausschließlich *d*-Pinocampfersäure entstand, mußte δ -Pinen vorliegen, dem in diesem Fall die *cis*-Konfiguration zuzusprechen ist⁶⁾. In der Tafel 2 sind die Konstanten der beiden δ -Pinene, deren vollen Reinheitsgrad wir zweifellos noch nicht erreicht haben, gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich bis auf die Drehung wenig und sind denen des α -Pinens sehr ähnlich⁷⁾, genügen aber der

⁵⁾ Ber. Schimmel & Co. 1942/43, 50.

⁶⁾ Auch H. Wienhaus u. P. Schumm (A. 439, 27, 47 [1924]) haben *d*-Verbanol-xanthogenat schon thermisch zersetzt, wobei sie Kohlenwasserstoffe mit schwacher Rechts- oder Linksdrehung erhielten, die bei der Permanganatoxydation keine Pinonsäure gaben.

⁷⁾ Folgende Konstanten werden von P. Lipp (B. 63, 411 [1930]) für reines *d*- α -Pinen angegeben: Sdp. 155° , n_D^{20} : $+41^\circ$, d_{20} 0.857, n_D^{20} 1.46571; EM_D $+0.34$.

Auwers-Skitaschen Regel, die für die *cis*-Verbindung den höheren Siedepunkt, die höhere Dichte und Brechung und die geringere Mol-Refraktion gegenüber der *trans*-Verbindung fordert⁸⁾.

Tafel 2. Physikalische Eigenschaften der δ -Pinene.

	Sdp. 760	d_{20}	α_D	n_D^{20}	M_D	EM_D
<i>trans</i> - δ -Pinen	157—158°	0.863	−93°	1.46710	43.80	+0.29
<i>cis</i> - δ -Pinen	159—161°	0.867	+51°	1.46964	43.76	+0.25

Wie von L. Ruzicka und S. Pontaldi⁹⁾ beim Pinocamphon und von H. Wienhaus und K. Todenhöfer¹⁰⁾ beim Verbanon gezeigt worden ist, führt auch die Spaltung der quartären Ammoniumbasen zum δ -Pinen. So wurde von Todenhöfer aus der α -Verbanon-Ammoniumbase ein +22° drehender, in den sonstigen Eigenschaften mit unserem *cis*- δ -Pinen nahezu übereinstimmender Kohlenwasserstoff erhalten¹¹⁾. Aus der Ammoniumbase des Pinocamphons entsteht ein Gemisch von α - und δ -Pinen etwa in gleicher prozentualer Zusammensetzung wie das von E. Gildemeister und H. Köhler¹²⁾ aus Pinocampheol-xanthogenat erhaltene, was durch oxydativen Abbau zur Pinonsäure und Pinocampfersäure bewiesen wurde. Den konfigurativen Zusammenhängen wurde von diesen Forschern jedoch nicht nachgegangen.

Die Hydrierung von α - und β -Pinen führt bekanntlich zu einem Dihydropinen gleicher Drehungsrichtung wie sie die Ausgangsmaterialien haben¹³⁾, wobei jedoch nicht geklärt ist, ob sie stereochemisch einsinnig verläuft oder ob ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Pinan entsteht. Bei den sterisch einheitlichen δ -Pinenen, die in unserem Fall der (+)-Pinenreihe angehören, ist eine Veränderung der Lage der Methylgruppe bei der Wasserstoffanlagerung ausgeschlossen. Wie die Hydrierungsversuche ergaben, entstehen sowohl aus dem −93° drehenden *trans*- als auch dem +51° drehenden *cis*- δ -Pinen rechtsdrehende Pinane, deren Konstanten in der Tafel 3 aufgeführt sind. Vergleichshalber sind in der Tafel die Eigenschaften eines von P. Lipp¹⁴⁾ aus hochaktivem α -Pinen (α_D : +41°) dargestellten Dihydropinens angegeben.

⁸⁾ Von der Symmetrie des Gesamtmoleküls ausgehend Schlüsse aus der optischen Drehung der *cis-trans*-isomeren δ -Pinene auf deren Konfiguration zu ziehen, wie es Hückel (A. 549, 108 [1941]) in überzeugender Weise bei den diastereomeren Δ^2 -*p*-Menthenen getan hat, dürfte beim bicyclischen Pinen skelett nicht möglich sein.

⁹⁾ Helv. chim. Acta 7, 489 [1924].

¹⁰⁾ K. Todenhöfer, Dissertat. Göttingen 1926, S. 23.

¹¹⁾ Die geringe Drehung erklärt sich daher, daß von einem nur schwach drehenden Verbanon ausgegangen wurde.

¹²⁾ Wallach-Festschrift 1909, S. 435. Als Ausgangsmaterial diente *l*-Pinocamphon aus Ysopöl, das auch Ruzicka u. Pontaldi zu ihren Versuchen verwandten. Das *l*-Pinocamphon gehört genetisch zur (−)-Pinenreihe, im Gegensatz zum *d*-Verbanon von Wienhaus u. Todenhöfer und dem *d*-Pinocamphon der eigenen Versuche, die der (+)-Pinenreihe angehören. Beim Vergleich der Drehungen untereinander ist dies zu beachten. Inaktives δ -Pinen aus synthet. Verbanol wird von Komppa beschrieben (B. 70, 788 [1937]).

¹³⁾ Literaturzusammenstellung vergl. Ber. Schimmel & Co. 1941, 52.

¹⁴⁾ B. 63, 411 [1930]; die Hydrierung erfolgte ohne Lösungsmittel.

Tafel 3. Physikalische Eigenschaften der Pinane aus *cis*- und *trans*- δ -Pinen.

	Sdp. $_{760}$	d_{20}	α_D	$[\alpha]_D$	n_D^{20}	M_D	EM_D
<i>trans</i> -Pinan	165—166.5°	0.8558	+20.4°	+23.83°	1.46181	44.39	+0.41
<i>cis</i> -Pinan	167—168°	0.8590	+26.5°	+30.85°	1.46325	44.33	+0.35
Dihydro- α -pinen	167°	0.8560	—	+24.67°	1.46252	44.39	+0.41

Auffallend ist hier die annähernd gleiche Drehung. Die Lage der Methylgruppe kann im Pinanskelett auf die Symmetrie des Gesamtmoleküls keinen großen Einfluß haben, da auch Pinocamphon und Isopinocamphon nur geringe Drehungsunterschiede zeigen. Bemerkenswert ist weiterhin der Siedepunktunterschied von etwa 10° zwischen den Pinenen und Dihydropinenen. Gewöhnlich tritt bei der Hydrierung ungesättigter Verbindungen eine Erniedrigung der Dichte und des Siedepunkts ein. Pinan siedet jedoch wesentlich höher als Pinen. Das gleiche Verhalten zeigen die *cis-trans*-isomeren *p*-Menthane, die höher siedeten als die *p*-Menthene, während es beim Δ^1 -Methylcyclohexen und Methylcyclohexan umgekehrt ist.

Beschreibung der Versuche.

p-Toluolsulfonsäureester des *d*-Pinocampeols vom Schmp. 67°.

40 g *d*-Pinocampeol vom Schmp. 67°, in 60 g reinstem Pyridin gelöst, wurden mit 50 g gepulvertem *p*-Toluolsulfochlorid unter Eiskühlung versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde die Mischung in eiskalte, verd. Schwefelsäure gegeben. Der Ester schied sich sofort fest aus. Er wurde abfiltriert, sorgfältig neutral gewaschen und aus Petroläther 2 mal umkrystallisiert. Große weiße Prismen, die nach 2 Jahren noch unverändert waren. Ausb. 50 g; Schmp. 72—73°; $[\alpha]_D$: +52° (10-proz. alkohol. Lösung).

Umsetzung mit Natriumalkoholat: 100 g Toluolsulfonsäureester wurden mit einer konz. Natriumalkoholatlösung (aus 32 g Natrium) 6 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt und dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Dampf und nach dem Ausäthern im schwachen Vak. destilliert. Ausb. 45 g Öl; Sdp. $_{750}$ 75—140°, d_{15} 0.906, α_D : -12°30', n_D^{20} 1.46974. Geh. an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ 30%, Äthoxyl-Geh. 8.5%, entspr. 33% Pinocampeol-äthyläther.

Behandlung mit Phthalsäureanhydrid: 50 g Öl wurden mit 15 g Phthalsäureanhydrid 6 Stdn. im Ölbad schwach gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich mit konz. Natriumcarbonatlösung aufgearbeitet, wobei 10 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurden. Das gegen Phthalsäure indifferente Öl wurde solange über Natrium destilliert, bis dieses blank blieb und dann in einem Widmer Kolben 5 mal durchfraktioniert (Tafel 4).

Auffallend ist die starke Abnahme der Drehung von Fraktion 3 und 4. Brechungsindex und Geruch deuten auf Cymol. Fraktion 5 besteht zum größten Teil aus Äther, der unter Waldenscher Umkehrung entstanden sein muß, da der Äthyläther des *d*-Pinocampeols +75° dreht. Die Analyse von Fraktion 2 stimmt auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (ber. C 88.15 H 11.84 gef. C 88.18 H 11.84). Fraktion 1 und 2 vereinigt gaben nach erneuter Destillation 6 g *trans*- δ -Pinen mit den in der Tafel 2 angegebenen Konstanten.

Oxydation des *trans*- δ -Pinsens: 3.6 g *trans*- δ -Pinen (α_D : -93°) wurden in üblicher Weise mit 2-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei 3.5 g *d*-Pinocampheensäure erhalten wurden, die sofort vollkommen erstarrten. Aus heißem Wasser

Tafel 4. Umsetzungsprodukte aus dem *p*-Toluolsulfonsäureester des *d*-Pinocampeols mit Natriumalkoholat nach Entfernung der Alkohole.

	g	Siedeverhalten	d_{15}	α_D	n_D^{20}
1)	4.5	154—157°	0.867	—93° 12'	1.46690
2)	3.5	158°	0.867	—92° 50'	1.46741
3)	3.0	159—160°	0.866	—51° 36'	1.46826
4)	2.0	161—180°	0.864	— 2° 0'	1.47416
5)	13.0	181—210°	0.906	—34° 17'	1.46271

weiße Nadeln, aus Alkohol große Prismen, die bei 192—193° schmolzen; $[\alpha]_D$: +45° (5-proz. alkohol. Lösung).

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. C 59.96 H 8.06 Gef. C 59.94 H 8.26.

Die rohe Säure zeigte bei der Titration mit Hydroxylaminlösung 10% einer Ketsäure an, die jedoch nicht Pinonsäure zu sein schien, da kein festes Semicarbazon erhalten wurde.

p-Toluolsulfonsäureester des *l*-Neopinocampeols vom Schmp. 27°.

Aus 20 g *l*-Neopinocampeol wurden in gleicher Weise wie soeben beschrieben 15 g aus Petroläther umkrystallisierter *p*-Toluolsulfonsäureester erhalten; Schmp. 73°, $[\alpha]_D$: ±0°.

Umsetzung mit Natriumalkoholat: 15 g Ester wurden mit einer Alkoholatlösung aus 40 g Äthylalkohol und 4 g Natrium 10 Stdn. erhitzt und mehrere Tage stehen gelassen. Das mit Dampf destillierte Reaktionsprodukt enthielt kaum Alkohol und Äther. Mehrfach über Natrium destilliert zeigte es folgende Konstanten: Sdp. 150—185°, d_{15} 0.872, α_D : +23.6°, n_D^{20} 1.46757. Eine fraktionierte Destillation wurde wegen zu geringer Substanzmenge nicht durchgeführt.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 3.5 g Kohlenwasserstoff wurden in üblicher Weise oxydiert und 2.5 g dunkelbraune Säure erhalten, die nicht krystallisierte. 0.5 g verbrauchten 3.5 ccm $n/2$ Hydroxylaminlösung entspr. 65% Pinonsäure (Mol.-Gew. 184). Mit Semicarbazidmischung versetzt, schied sich rasch ein festes Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 200° schmolz und in Mischung mit *d*-Pinonsäure-semicarbazon keine Schmelzpunkterniedrigung gab. Die Semicarbazon-Mutterlaugen wurden ausgeäthert. Erhalten wurde wenig Öl, das nach dem Impfen mit Pinocampheersäure Krystalle dieser Säure absetzte.

p-Toluolsulfonsäureester des *l*-Isopinocampeols vom Schmp. 57°.

150 g *l*-Isopinocampeol, 225 g reines Pyridin und 188 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden unter Kühlen zusammengegeben, 3 Tage im Eisschrank stehengelassen und dann in 1 l 10-proz. eiskühle Schwefelsäure gegossen. Es schied sich ein dickflüssiges Öl ab, das in Äther aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers i. Vak. wurden 250 g farbloses Öl mit α_D : —33° erhalten, das nach einigen Tagen weiße Nadeln absetzte. Die Krystalle ließen sich aber nicht abtrennen, sondern es trat Zersetzung ein unter Bildung einer braunen nach Terpenen riechenden Masse.

Umsetzung mit Natriumalkoholat: Der flüssige Toluolsulfonsäureester wurde mit konz. Natriumalkoholatlösung erhitzt, dann mit Dampf und i. Vak. destilliert. Erhalten 100 g Öl mit den folgenden Eigenschaften: d_{15} 0.887, α_D : +33° 15', n_D^{20} 1.47053, Acetyl-VZ. 71 = 21% $C_{10}H_{18}O$.

Die alkohol. Anteile wurden durch Destillation über 3 g Borsäure entfernt. Dann wurde im Widmer-Kolben bei gewöhnl. Druck fraktioniert (Tafel 5).

Tafel 5. Umsetzungsprodukte aus dem *p*-Toluolsulfonsäureester des *l*-Isopinocampheols mit Natriumalkoholat nach Entfernung der Alkohole.

	g	Sdp. 750	d_{15}	α_D	n_D^{20}
1)	16	105—158°	0.8646	+40.8°	1.46680
2)	11	159—160°	0.8659	+42.4°	1.46717
3)	13	161—162°	0.8674	+43.6°	1.46777
4)	12	163—164°	0.8681	+43.6°	1.46846
5)	10	165—170°	0.8712	+44.4°	1.46915
6)	15	171—205°	0.8960	+32.5°	1.46688

Oxydation von Fraktion 1 mit Kaliumpermanganat: 5 g Öl gaben, in der üblichen Weise oxydiert, 4 g dunkelbraune Säure mit der Drehung $[\alpha]_D$: +20° (10-proz. Chloroformlösung). Durch Titration wurden 70% Pinonsäure ermittelt. Da das Öl keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde es in das Semicarbazon übergeführt, das sofort ausfiel, nach dem Umkrystallisieren bei 200° schmolz und mit *d*-Pinonsäure-semicarbazon identisch war (Misch-Schmp.); Ausb. 5 g.

Durch Ausäthern der Semicarbazon-Mutterlaugen wurden nur etwa 0.5 g Öl mit der SZ. 460 erhalten, das erst nach Impfen und monatelangem Aufbewahren im Eisschrank wenig krystalline Pinocampheersäure absetzte.

Nachweis von Camphen: Fraktion 3—5 wurden nach Bertram-Walbaum mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Wasserdampfdestillation verseift und dann i. Vak. destilliert, wobei das Destillat im Kühlrohr erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther war der Schmelzpunkt 208° (Isoborneol 212°). Da nach E. Gildemeister¹⁵⁾ weder aus α -Pinen noch aus β -Pinen nach obigem Verfahren Isoborneol erhalten wird, ist die Bildung dieses Stoffes auf Camphen zurückzuführen.

p-Toluolsulfonsäureester des *d*-Neoisopinocampheols vom Schmp. 48°.

Die Verbindung wurde in gleicher Weise wie die anderen Ester hergestellt. Lange, eiddigglänzende Nadeln oder Prismen vom Schmp. 73°; $[\alpha]_D$: $\pm 0^\circ$ (10-proz. Acetonlösung). In Alkohol ziemlich schwer löslich. Die Umsetzung mit Natriumalkoholat ergab aus 55 g Ester 23 g Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften: Sdp. 150—200°, d_{15} 0.891, α_D : +19°, n_D^{20} 1.46688, OH-Geh. 5%, Äthoxyl-Geh. 0. Nach wiederholter Destillation über Natrium wurden schließlich die in der Tafel 6 angegebenen Fraktionen erhalten.

Tafel 6. Kohlenwasserstoff-Fractionen aus den Umsetzungsprodukten des *p*-Toluolsulfonsäureesters des *d*-Neoisopinocampheols mit Natriumalkoholat.

	g	Sdp. 750	α_D	d_{15}	n_D^{20}
1)	5.0	155—158°	+32.8°	0.862	1.4650
2)	4.5	159—175°	+30.8°	—	—
3)	5.0	176—200°	+12°	—	—

Oxydation von Fraktion 1 mit Kaliumpermanganat: 3.5 g Öl ergaben 2.5 g Säure, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrte und bei der Titration 70% Pinonsäure anzeigte. Diese wurde über das Semicarbazon abgeschieden; die Mutterlaugen hatten die SZ. 423 und setzten nach längerem Stehen Pinocampheersäure-Krystalle ab.

¹⁵⁾ Gildemeister u. Hoffmann, Die Ätherischen Öle, 2. Aufl., 2. Bd., S. 76.

cis- δ -Pinen aus Verbanol-xanthogenat: 85 g δ -Verbenon ($\alpha_D: +227^\circ$) wurden im 500-ccm-Hochdruckautoklaven mit 7 g Raney-Nickel bei 130° hydriert. Nach 8 Stdn. waren 4 Atome Wasserstoff verbraucht. Das Reduktionsprodukt wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt und das Phthalat wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Es konnte so etwa zu gleichen Teilen in einen rechts- und einen linksdrehenden Anteil zerlegt werden, aus denen dann durch Verseifung *d*-Isoverbanol (Schmp. 75° ; $\alpha_D: +13^\circ 50'$) und Neoisoverbanol (Schmp. 74° ; $\alpha_D: +5^\circ 10'$) erhalten wurden¹⁶⁾.

Xanthogenat: Je 8 g *d*-Isoverbanol und *d*-Neoisoverbanol wurden mit 25 g trockenem Toluol und 1.4 g Natrium 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung von 0.1 g nicht umgesetztem Natrium wurde mit 8 g Schwefelkohlenstoff und 75 ccm trockenem Äther 1 Stde. gekocht, dann vorsichtig 7.5 g Methyljodid zugegeben und mehrere Stdn. weiter erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt und die Ätherschicht abgetrennt; sodann wurden Äther und Toluol i. Vak. entfernt. Die thermische Zersetzung des Xanthogenats lieferte 3 g Kohlenwasserstoff, der so lange über Natrium destilliert wurde, bis dieses blank blieb. Aus den beiden *cis-trans*-isomeren Verbanolen wurden Kohlenwasserstoffe mit fast gleichen Konstanten erhalten, so daß eine Trennung der Isomeren nicht nötig war. Konstanten des *cis*- δ -Pinens s. in der Tafel 2.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 1.5 g *cis*- δ -Pinen ($\alpha_D: +51^\circ$) wurden in üblicher Weise oxydiert. Das Oxydationsprodukt war ein hellgelbes Öl, das sofort vollkommen erstarrte; Schmp. aus Wasser $192-193^\circ$. Mit *d*-Pinocampfersäure gemischt trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Das reihe Oxydationsprodukt zeigte mit Hydroxylamin titriert einen Ketongehalt von 14% ber. auf Pinonsäure; ein festes Semicarbazon konnte aber nicht abgeschieden werden.

p-Toluolsulfonsäureester des *d*-Neoisoverbanols.

Neoisoverbanol (Schmp. 73° ; $\alpha_D: +5^\circ 30'$) gab in Pyridin mit Toluolsulfochlorid einen festen Ester, der aus Petroläther schön krystallisiert, vom Schmp. 114° und $[\alpha]_D: -8^\circ$ (5-proz. Acetonlösung). 10 g Ester gaben nach der Umsetzung mit Natriumalkoholat nur Spuren eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls. Der größte Teil war verharzt.

Hydrierung von *cis*- und *trans*- δ -Pinen.

Je 5 g *trans*- δ -Pinen ($\alpha_D: -93^\circ$) und *cis*- δ -Pinen ($\alpha_D: +51^\circ$) wurden mit 50 ccm Äther und 0.5 g Nickelkatalysator im 500-ccm-Hochdruckautoklaven bei 60 Atm. Wasserstoff 2 Stdn. auf $90-100^\circ$ erhitzt. Die Konstanten der Reduktionsprodukte sind in der Tafel 2 wiedergegeben.

¹⁶⁾ Zur Darstellung dieser Alkohole vergl. L. Schulz u. W. Doll, Ber. Schimmel & Co. 1942/43, 56.