

	Gefunden	Berechnet
C	70.83	70.37 pCt.
H	6.05	6.17 »

Auch durch Condensation von Cuminaldehyd und Benzoylpiperidin und nachfolgender Abspaltung des Benzoyls konnte ich eine schön krystallisirende Base erhalten; dagegen lieferte Salicylaldehyd ein amorphes Product. Auch Aldehyde der Fettreihe scheinen nach vorläufigen Versuchen einer analogen Condensation fähig zu sein.

Hoffentlich wird es gelingen, die Methode dahin zu ändern, dass nur ein Aldehydmolekül an der Reaction theilnimmt. Auch werde ich versuchen, dieselbe einerseits auf Homologe des Piperidins und hydrirte Chinoline und anderseits auf Ketone und Ketonsäuren auszudehnen. Das Verfahren in seiner augenblicklichen Gestalt ist jedenfalls noch sehr verbesserungsbedürftig, und ich glaube daher weitere Mittheilungen über dasselbe zurückhalten zu sollen, bis es genügend ausgebildet sein wird.

Kiel, im Juni 1891.

### 350. Georg Wagner: Zur Constiution des Pinens.

(Eingegangen am 24. Juni.)

In der soeben erschienenen, sehr lehrreichen Abhandlung<sup>1)</sup> von Wallach, welche über die noch immer dunkle Frage betreffs der Constitution der Terpene so viel neues Licht verbreitet, ist unter Anderem eine Ansicht ausgesprochen worden, welcher man, wir mir scheint, nicht beistimmen kann. Es ist dies die Auffassung der Entstehungsweise der Verbindung  $C_{10}H_{18}O_2$ , welche von Sobrero<sup>2)</sup> durch Oxydation des Terpentinöls mit Sauerstoff erhalten wurde, und welche ich für Pinenglycol angesprochen habe<sup>3)</sup> und Wallach unter dem Namen Pinolhydrat beschrieben hat. Nach Wallach soll nämlich die Entstehung dieser Verbindung in der Weise zu Stande kommen, dass bei der Oxydation des Pinens zunächst unter Lösung der Aethylenbindung Wasser addirt wird und dann die Lösung der Diagonalbindung unter Einschiebung eines Atoms Sauerstoff erfolgt<sup>4)</sup>. Die Annahme eines

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1524.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, 107.

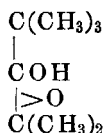
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1237.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 1552.

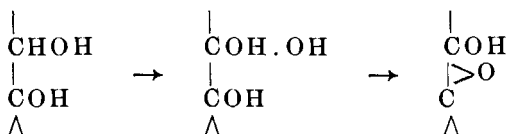
solchen Oxydationsvorgangs widerspricht aber all' dem, was über die Oxydation ungesättigter Verbindungen bekannt geworden ist, und erscheint deshalb sehr unwahrscheinlich.

Pinolhydrat zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem von Butlerow bei der Oxydation des Isodibutylens mit Kaliumpermanganat erhaltenen Oxooctenol<sup>1)</sup> und hat wohl deshalb auch eine demselben analoge Constitution.

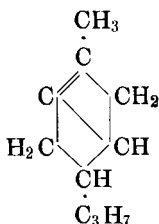
Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und E. Nägeli<sup>2)</sup> ist nun für Oxooctenol diejenige von den beiden, von Butlerow vorgeschlagenen, Formeln zu wählen, nach welcher es als ein einsäuriger Alkohol und zugleich als ein Oxyd erscheint:



Ferner wurde in meiner Abhandlung »Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen«<sup>3)</sup> gezeigt, dass Oxooctenol aller Wahrscheinlichkeit nach als das Oxydationsproduct des zugehörigen Glycols aufzufassen ist:



und deshalb erscheint es angezeigt, auch die Bildung des Pinolhydrats in ähnlicher Weise zu interpretiren. Dies kann auch geschehen, wenn die von Wallach gegebene Pinenformel durch die folgende, wie mir scheint, den Thatsachen besser entsprechende, ersetzt wird:



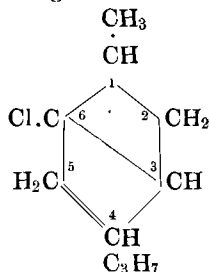
1) Chem. Centralblatt 1882, 755. Diese beiden Verbindungen verhalten sich hauptsächlich nur in einer Hinsicht verschieden: Pinolhydrat spaltet nämlich leicht Wasser ab und geht in Pinol über, während dem Oxooctenol diese Eigenschaft abgeht. Dieses abweichende Verhalten des Oxooctenols erklärt sich aber ganz einfach dadurch, dass in demselben das dem hydroxylierten Kohlenstoffatom benachbarte frei von Wasserstoff ist.

2) Diese Berichte XVI, 1622.

3) Warschau 1888, Seite 51.

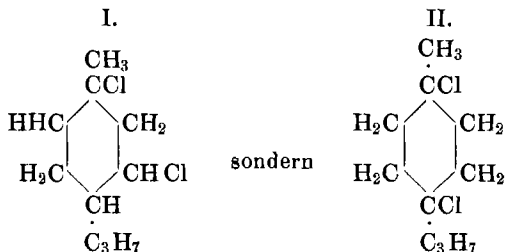


ist nämlich nicht zu ersehen, warum die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenhydrochlorid schwer erfolgen soll. Nimmt man aber für die letzte Verbindung die Formel



an, so ist leicht einzusehen, dass das Chloratom in derselben unter ganz besonderen Bedingungen, welche denen im Chlorbenzol obwaltenden ähnlich sind, steht, dass es daher schwer abspaltbar sein muss und dass die Abspaltung nur dann leicht erfolgen kann, wenn die Diagonalmittelbindung von C<sub>6</sub> und C<sub>3</sub> zu C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub><sup>1)</sup> übergeht, d. h. wenn Pinenhydrochlorid zu Camphenhydrochlorid isomerisirt wird.

Endlich kann auch die Bildung des Dipentendihydrochlorids aus Pinen leicht erklärt werden. Die Addition von 2 HCl, welche unter ganz anderen Bedingungen erfolgt, als die Bildung von Pinenhydrochlorid, kann deshalb in einer anderen Reihenfolge, als im letzteren Fall, vor sich gehen und so zu der Bildung der Verbindung I (Limonendihydrochlorid?) führen, es entsteht aber nicht diese



wahrscheinlich in derselben Weise, wie nach Wischnegradsky<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf Methylisopropylcarbinol, statt des Haloäthanhydrids dieses Alkohols, dasjenige des tertiären Amylalkohols gebildet wird. Schliesslich mag erwähnt werden, dass den übrigen Thatsachen die neue Pinenformel ebenso gut entspricht, wie die Wallach'sche.

Warschau, den  $\frac{2.}{14.}$  Juni 1891.

<sup>1)</sup> oder auch zu C<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 136.