

Kohlenwasserstoff	aus:	Siedepunkt	spec. Gewicht	Autor
Hexahydrocymol	Harzöl	171--173°	0.8116 (17°)	Renard
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Terpendihydrochlorid	170°	0.8060 (15.5°)	Montgolfier
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Terpinhydrat	168—170°	0.797 (15°)	Schtschukarew
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Campher	167—169°	0.8114 (15°)	Starodubsky
Menthonaphten	Menthol	169—170.5°	0.796 (15°)	Berkenheim
Dekanaphten	Naphta	168—170°	0.794 (15°)	Markownikow, Zubkow
1.3-Diäthylhexamethylen	Diäthylpimelinsäuren	169—171°	0.7957 (d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> )	Zelinsky und Rudewitsch <sup>1)</sup> .

Die weitere Untersuchung soll die Natur unseres Kohlenwasserstoffs näher begründen und namentlich feststellen, ob uns auch hier stereometrische Isomerieverhältnisse entgegengetreten werden.

Moskau, Mai. Universitäts-Laboratorium.

## 272. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Pinen.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Pinen ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, welche eine grosse Anzahl bemerkenswerthester Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffs kennen gelehrt, aber noch immer nicht zu einer befriedigenden Aufklärung seiner Constitution geführt haben. Um weiteren Einblick in die Atomgruppierung des Pinens zu erlangen, haben wir dasselbe seit längerer Zeit methodisch abgebaut. Wir geben im Folgenden einen kurzen allgemeinen Ueberblick über die dabei erhaltenen Resultate, um auf dieser Grundlage durch einfache Formeln die theoretischen Anschauungen erläutern zu können, welche sich aus unserer Pinenarbeit ergeben. Später werden wir von dem so gewonnenen Standpunkte aus die Einzelheiten unserer Untersuchung eingehend erörtern und in mehreren Mittheilungen in dieser Zeitschrift veröffentlichen.

Wenn es sich darum handelt, die Structur einer organischen Verbindung zu ermitteln, braucht man, falls sie optisch activ ist, nicht ängstlich darauf zu achten, dass von den, verschiedene Configurationen zeigenden Stereoisomeren eine völlig einheitliche zum Abbau verwendet wird. Zu den nachstehenden Versuchen hat

<sup>1)</sup> Rudewitsch fand neuerlich für Dekanaphten (aus Naphta)  $d_{10}^{20} = 0.7929$ .

ein Pinen gedient, welches durch Aussieden aus französischem Terpentinöl gewonnen worden ist. Ein so vorbereitetes Ausgangsmaterial kann ausser stereoisomeren Pinenen noch kleine Mengen anderer Terpene etc. enthalten. Bei den damit angestellten Versuchen sind demgemäss nur diejenigen Verbindungen als directe Abbauproducte des Pinens angesprochen worden, welche bei den einzelnen Reactionen als Hauptproducte entstanden sind.

#### Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.

Will man den Abbau einer organischen Verbindung durch Oxydation bewirken, ohne dass sich vor dem Eintreten oder während dieses Processes intramoleculare Umlagerungen vollziehen, so verwendet man dazu zweckmässig Chamäleonlösung. Auf einen normalen Abbau des äusserst leicht veränderlichen Pinens darf nur dann mit einiger Sicherheit gerechnet werden, wenn die erste Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung geschieht, da, wie bekannt, dieser Kohlenwasserstoff bei Anwesenheit von Wasser durch saure Agentien alsbald weitgehend verändert wird, gegen alkalische Agentien aber verhältnissmässig beständig ist.

#### Pinonsäure.

Eine nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte, bisher unbekante, gesättigte Ketonsäure bildet sich als Hauptproduct, zu 50—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Rohpinens, wenn man 300 g Pinen mit 2 L Wasser emulsionirt und in die Emulsion, welche sich in einem mit gutem Rührwerk versehenen Behälter befindet, unter stetem Umrühren und guter Kühlung nach und nach 700 g in 6 L Wasser gelöstes Kaliumpermanganat tropfen lässt. Die vom Mangansuperoxydhydrat getrennte Flüssigkeit wird auf 2 L eingedampft, unter starker Kühlung mit Kohlensäure gesättigt und alsdann, behufs Entfernung unveränderten Pinens und der bei der Oxydation entstandenen neutralen oder schwach sauren Körper, entweder wiederholt ausgeäthert oder mit Wasserdampf destillirt, wobei Pinen und die Nebenproducte in den Aether, bezw. das Destillat übergehen. Der auf die eine oder andere Weise behandelten Lösung wird die gebildete Pinonsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether entzogen. Bei dem Abdestilliren desselben bleibt ein zähflüssiges, farbloses oder nahezu farbloses Oel zurück, welches durch wiederholtes Aufnehmen in Sodalösung und Ausschütteln der erhaltenen Lösungen mit Aether gereinigt wird. Pinonsäure siedet unter 22 mm Druck bei 193—195° und unter Atmosphärendruck bei 310—315°. Im letzteren Falle tritt immer eine geringe Zersetzung ein. Die unter vermindertem Druck gesiedete, sorgfältig gereinigte Pinonsäure hat bei der Elementaranalyse gut auf die Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  stimmende Werthe gegeben. Sie ist eine gesättigte Ketonsäure, welche scharf ausgeprägte saure

Eigenschaften besitzt. Sie wird nicht durch eine Auflösung von Brom in Alkalilauge unter Abspaltung von Bromoform, bezw. Tetra-bromkohlenstoff in eine Dicarbonsäure umgewandelt. Pinonsäure liefert aber unter der Einwirkung von Hydroxylamin ein gut krystallisirendes Ketoximsäurederivat,  $C_{10}H_{16}O_2 (:NOH)$ . Dieses lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser und mechanisches Sondern der dabei anschliessenden, verschieden gestalteten Krystalle in zwei gleich zusammengesetzte Modificationen zerlegen, von denen die eine unter Wasserabgabe bei  $125^{\circ}$ , die andere ohne Wasserabgabe um  $160^{\circ}$  schmilzt. Die unter abweichenden Bedingungen dargestellte Pinonsäure hat bei allen damit vorgenommenen Zersetzungen das gleiche Verhalten gezeigt und darf demnach als eine einheitliche Verbindung angesprochen werden, soweit nur ihre chemische Structur in Frage kommt. Der Uebergang der Pinonsäure in zwei isomere Ketoximsäuren deutet jedoch auf die Möglichkeit hin, dass sie aus einem Gemisch von zwei stereoisomeren Ketonsäuren besteht; indess ist auch der Fall nicht ausgeschlossen, dass eine Pinonsäure von einheitlicher Configuration in zwei stickstoffisomere Oximsäuren umgewandelt wird.

Gleichgültig, ob die eine oder andere Eventualität zutrifft, verdient die Pinonsäure ein besonderes Interesse, weil nach den Bedingungen ihrer Entstehungsweise mit Sicherheit angenommen werden darf, dass sie, abgesehen von den durch die Anlagerung von drei Sauerstoffatomen bewirkten, leicht übersehbaren Veränderungen, die 10 Kohlenstoffatome des Pinens noch in gleicher Anordnung wie dieser Kohlenwasserstoff enthält.

Wir haben begreiflicher Weise nicht unterlassen, die bei der Darstellung der Pinonsäure aus Pinen entstandenen Nebenproducte ebenfalls genau zu untersuchen, und gedenken die chemische Natur dieser Körper später in einer besonderen Mittheilung zu erörtern. An dieser Stelle sehen wir davon ab, weil die Beziehungen der dabei in Betracht kommenden Verbindungen zum Pinen nicht ebenso klar wie die der Pinonsäure zum Pinen zu Tage liegen, und wenden uns alsbald den Abbauprodukten der Pinonsäure zu.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure.

Pinonsäure wird von Salpetersäure von 1.18 Vol.-Gew. beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe heftig angegriffen. Man fügt, nachdem die Einwirkung nachgelassen hat, weitere Mengen starker Salpetersäure hinzu, erwärmt von Neuem und dampft, wenn eine merkbare Reaction nicht mehr eintritt, zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf dem Dampfbade ein. Der dabei erhaltene Syrup erstarrt allmählich zu einem Brei von Krystallen, welche aus Terebinsäure  $C_7H_{10}O_4$ , gemengt mit etwas Oxalsäure, bestehen. Die so dargestellte, durch Abpressen

isolirte Terebinsäure ist durch Waschen mit absolutem Aether, Aufnehmen in Chloroform und Fällen dieser Lösung mit Ligroïn, sowie durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer zu reinigen und schmilzt alsdann bei 174°.

Wenn man die Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure nicht genügend weit getrieben hat, so erhält man schliesslich einen Syrup, welcher nur äusserst schwierig krystallisirt und ausser Terebinsäure noch andere Oxydationsproducte der Pinonsäure enthält. Die Anwesenheit von Terebinsäure in diesem Syrup ist leicht zu constatiren, wenn man denselben der trockenen Destillation unterwirft. Man erhält dabei ein öliges Destillat, welches den charakteristischen Geruch der unter diesen Bedingungen aus der Terebinsäure entstehenden Brenzterebinsäure,  $C_6H_{10}O_2$ , zeigt.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Chromsäure.

Ausser Terebinsäure erhält man noch andere Säuren, wenn man den Abbau der Pinonsäure durch Oxydation mit Chromsäure bewirkt. Zu dem Ende wird ein Gemisch aus 50 g Pinonsäure, 150 g Kaliumbichromat, 750 g Wasser und 125 g Schwefelsäure in Oelbade bis zur völligen Reduction der Chromsäure erhitzt. Man fügt sodann noch 100 g Schwefelsäure hinzu und destillirt im Dampfströme, bis die ausgeschiedenen Chromverbindungen gelöst und die gebildeten leicht flüchtigen Säuren verjagt sind. Die letzteren bestehen zumeist aus Essigsäure. Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit werden die darin vorhandenen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Säuren durch acht- bis zehnmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bilden ein dickflüssiges Oel, welches erst nach langem Stehen einige Krystalle absetzt. Die einzelnen Bestandtheile des Säuregemisches sind mittels des nachstehenden Verfahrens von einander zu trennen. Man nimmt das Säuregemisch in Wasser auf, fügt im grossen Ueberschuss eine Lösung von neutralem Kupferacetat hinzu und erhitzt die Flüssigkeit mindestens eine halbe Stunde lang zu lebhaftem Sieden. Dabei scheidet sich ein in heissem Wasser unlöslicher Kupferniederschlag ab. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung von zu wenig Kupferacetat erfolgt keine Ausscheidung.

Die gut gewaschene Kupferfällung wird durch Schwefelsäure zersetzt und die dabei erhaltene Lösung wiederholt ausgeäthert. Den Aetherrückstand nimmt man in Chloroform auf; dieses lässt die unten abgehandelte Isocamphoronsäure, von welcher nur kleine Mengen in den Kupferniederschlag übergehen, ungelöst. Beim Abdunsten des Chloroforms erhält man eine Säure, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn in weissen, bei 128—129° schmelzenden Nadeln gewonnen wird und

identisch mit der, unseres Wissens zuerst von W. Thiel<sup>1)</sup> durch Oxydation von Campholensäure dargestellten, sogenannten Isooxycamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_6$ , ist.

Diese Säure ist zweibasisch, wie bereits W. Thiel gezeigt hat und wie auch wir sowohl durch Titiren mit Natronlauge als auch durch die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen haben; sie ist gleichzeitig eine Ketonsäure, denn sie geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin in eine Oximsäure über und wird durch eine Lösung von Brom in Natronlauge unter Abspaltung von Tetrabromkohlenstoff quantitativ in die bereits kurz erwähnte dreibasische Isocamphoronsäure umgewandelt. In der derzeitigen Entwicklungsphase der Campher- bzw. Pinenchemie erscheint es uns angezeigt, von der Bildung neuer Namen möglichst Abstand zu nehmen. Da indessen die soeben erwähnte, nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_5$  zusammengesetzte Säure durch unsere Versuche mit Sicherheit als Ketodicarbonsäure charakterisirt worden und der Name Isooxycamphersäure demnach unzutreffend ist, schlagen wir, um Missverständnisse zu vermeiden, vor, sie bis auf Weiteres als Isoketocamphersäure zu bezeichnen.

Die von dem soeben abgehandelten Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher derselben im Wesentlichen nur unveränderte Pinonsäure entzieht. Die davon befreite Lösung giebt jedoch nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure an Aether bei acht- bis zehnmaliger Extraction noch erhebliche Mengen anderer organischer Säuren ab. Den beim Abdestilliren des Aethers erhaltenen Syrup nimmt man in Wasser auf und dampft die Flüssigkeit behufs Verjagens der vorhandenen Essigsäure unter mehrfacher Erneuerung des Lösungsmittels auf dem Dampfbade ein. Man erhält dabei schliesslich einen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher aus Terebinsäure und Isocamphoronsäure besteht. Beide Säuren sind durch Behandlung mit Chloroform von einander zu trennen. Die Isocamphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , bleibt dabei ungelöst, während die Terebinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , vom Chloroform aufgenommen wird. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sie sich aus dieser Lösung in Krystallen ab. Die Isocamphoronsäure wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Chloroform in wohl ausgebildeten, bei  $166-167^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhalten. Sie ist dreibasisch, wie neuerdings auch W. Thiel<sup>2)</sup> dargethan hat, und geht unter der Einwirkung von Acetylchlorid allem Anschein nach in eine Anhydrosäure über. Die Isocamphoronsäure ist übrigens eine schon seit längerer Zeit bekannte Verbindung. J. Kachler<sup>3)</sup> hat sie unter den Producten der mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 922.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 922.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 191, 143.

Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers neben Camphersäure, Camphoronsäure u. s. f. aufgefunden und unter dem Namen Hydrooxycamphoronsäure beschrieben. Wir nennen die Säure, wie W. Thiel, Isocamphoronsäure, weil sich aus ihrer Bildung aus Isoketocamphersäure (Isooxycamphersäure) ergibt, dass sie kein Derivat der Camphoronsäure ist.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat.

Die Pinonsäure ist eine gegen alkalische Oxydationsmittel ziemlich beständige Verbindung. Ein weiterer Abbau der Pinonsäure erfolgt indessen, wenn man die Auflösung der Pinonsäure in Sodalösung mit überschüssiger, etwa 4 procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt und das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Man verwendet auf 1 Mol. Pinonsäure 6—8 Mol. Kaliumpermanganat. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, durch Abdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der bei dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand bildet einen dickflüssigen Syrup. Bei Verarbeitung roher Pinonsäure haben wir einige Male beobachtet, dass aus dem Syrup Isophtalsäure in geringer Menge (bis zu 1.7 pCt. vom Gewicht der angewandten Pinonsäure) auskrystallisirt, welche ungelöst zurückbleibt, wenn man den Aetherrückstand in Chloroform aufnimmt. Die Isophtalsäure kann unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nur durch Oxydation einer der rohen Pinonsäure beigemengten aromatischen, bezw. hydrirten aromatischen, metaalkylirten Säure entstanden sein. Das erwähnte Auftreten von Isophtalsäure unter den Oxydationsproducten der rohen Pinonsäure ist daher für die Beurtheilung der Constitution der Pinonsäure ohne Interesse, verdient aber immerhin Beachtung, wenn es sich darum handelt, die Verunreinigungen des rohen Pinens zu ermitteln oder den äusserst eigenartigen Umwandlungen nachzugehen, welche dieser Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen erleidet.

Wenn man aus dem Chloroformauszug der bei der Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Producte das Lösungsmittel allmählich verdunstet, so krystallisirt alsbald eine im reinen Zustande bei 147° schmelzende, nach der Formel  $C_8H_{12}O_6$  zusammengesetzte, unseres Wissens bisher unbekante dreibasische Säure, welche in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Tricarballylsäure zeigt, welche wir nach ihrer Bildungsweise als eine an ein und demselben Kohlenstoffatom dimethylirte Tricarballylsäure ansprechen und demgemäss als Dimethyltricarballylsäure bezeichnen. Bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und unter 16 mm Druck geht um 225° Anhydridimethyl-

tricarballylsäure über, welche in der Vorlage zu prachtvollen, bei 142.5° schmelzenden, weissen Krystallen erstarrt.

Die von der auskrystallisirten Dimethyltricarballylsäure abgeseugte chloroformhaltige Mutterlauge wird, wenn sich daraus nach längerem Stehen Krystalle nicht mehr absetzen, vorsichtig im luftverdünnten Raume destillirt, wobei eine deutliche Abspaltung von Wasser und, wie es scheint, auch von Kohlensäure stattfindet. Von dem unter 22 mm Druck übergelenden zähflüssigen Oele werden die bis 205° und die zwischen 205—230° übergelenden Antheile gesondert aufgefangen. Wenn man die höher siedende Fraction in Chloroform aufnimmt und das Lösungsmittel allmählich verdunsten lässt, so findet eine reichliche Krystallausscheidung einer nach der Formel  $C_9H_{12}O_6$  zusammengesetzten, bei 143.5° schmelzenden Lactonsäure statt. Diese wird durch Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge in das dreibasische Kaliumsalz der nach der Formel  $C_9H_{14}O_7$  zusammengesetzten correspondirenden Oxysäure umgewandelt. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes das dreibasische Silber-salz,  $C_9H_{11}Ag_3O_7$ .

Wir haben schon erläutert, dass die nach der Formel  $C_9H_{14}O_6$  zusammengesetzte Isocamphoronsäure ein normales Abbauproduct der Pinonsäure ist; wir dürfen demgemäss die soeben erwähnte Oxysäure von der Formel  $C_9H_{14}O_7$  als ein Oxydationsproduct der Isocamphoronsäure ansprechen. Wir bezeichnen daher die Oxysäure als Oxyisocamphoronsäure und die entsprechende Lactonsäure von der Formel  $C_9H_{12}O_6$  als Isocamphoransäure.

Auch die Oxyisocamphoronsäure, allerdings im unreinen Zustande, hat, wie es scheint, bereits J. Kachler<sup>1)</sup> unter den Producten der mittels Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers aufgefunden. J. Kachler hat ferner<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Isocamphoronsäure mit Brom eine bei 226° schmelzende, mit der Isocamphoronsäure isomere Säure von der Formel  $C_9H_{12}O_6$  erhalten. Die bei 226° schmelzende Säure ist wahrscheinlich die ungesättigte dreibasische Säure (Isocamphorensäure), welche zu der Isocamphoransäure, einer zweibasischen Lactonsäure, in analogem Verhältniss steht, wie die ungesättigte zweibasische Teraconsäure zu der einbasischen Lactonsäure: Terebinsäure. Es erscheint uns daher angezeigt, die von Kachler dargestellte, bei 226° schmelzende Säure als Isocamphorensäure von der isomeren Isocamphoransäure zu unterscheiden.

Wir haben dargethan, dass die von der auskrystallisirten Dimethyltricarballylsäure abgeseugte chloroformhaltige Mutterlauge durch Destillation unter 22 mm Druck in eine bis 205° und eine von 205—230° siedende Fraction zu zerlegen ist, und als wesentlichen Be-

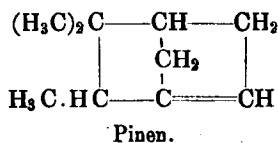
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 191, 153.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 191, 152.

standtheil der höher siedenden Fraction soeben die Isocamphoransäure  $C_9H_{12}O_6$  charakterisirt. Die niedriger siedende Fraction löst sich in Wasser. Diese Lösung erstarrt nach wochenlangem Stehen zu einem Brei von Krystallen, welche, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bei  $141^\circ$  schmelzen und aus einer nach der Formel  $C_7H_{12}O_5$  zusammengesetzten Säure bestehen. Diese Säure geht bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in eine Säure von der Formel  $C_7H_{12}O_4$  über, deren Schmelzpunkt wir bislang bei  $145^\circ$  beobachtet haben und welche wir als Trimethylbernsteinsäure ansprechen, da sie, abgesehen von dem noch etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunkt, alle Eigenschaften dieser Säure zeigt. Wir bezeichnen demgemäss die nach der Formel  $C_7H_{12}O_5$  zusammengesetzte, bei  $141^\circ$  schmelzende zwei-basische Oxyssäure als Oxytrimethylbernsteinsäure. Es ist besonders interessant, dass J. Kachler<sup>3)</sup> auch diese Säure bereits unter den Oxydationsproducten des Camphers aufgefunden hat.

Merkwürdig ist, dass die Schmelzpunkte der durch den Abbau von Campher und Pinen erhaltenen Säuren trotz völlig verschiedener Zusammensetzung vielfach nahe bei einander liegen. Da die Reindarstellung der einzelnen Säuren meist grosse Schwierigkeiten bietet, ist es nicht auffallend, dass die Schmelzpunkte derselben von verschiedenen Forschern häufig bei etwas verschiedenen Temperaturen beobachtet worden sind. Dazu kommt, dass ein und dieselbe Säure je nach den Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmung in dieser Gruppe zuweilen abweichende Schmelzpunkte zeigt. Auf dieses Verhalten ist neuerdings von verschiedenen Seiten (siehe z. B. K. Auwers und A. Oswald, Ann. d. Chem. 285, 304, Schmelzpunkt der Trimethylbernsteinsäure) hingewiesen worden. Wir geben daher die in dieser Mittheilung angeführten Schmelzpunkte mit dem sich aus dieser Sachlage ergebenden Vorbehalt.

Die Entstehung der beschriebenen Pinenderivate lässt sich in einfacher Weise deuten, wenn man dabei von der Pinenformel ausgeht, welche der von dem Einen von uns neuerdings<sup>4)</sup> aufgestellten Campherformel entspricht.

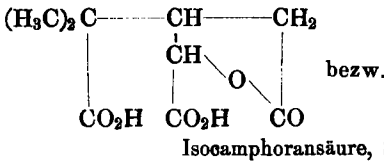
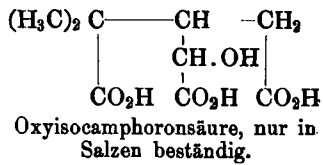
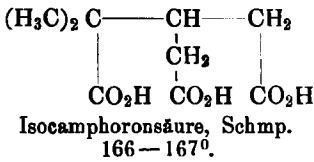
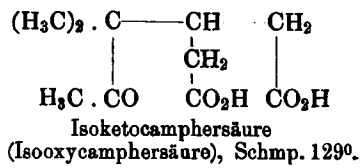
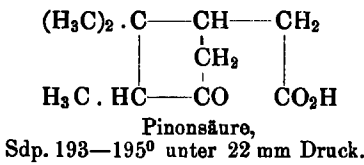
Die Constitutionsformeln, welche sich auf diesem Wege für die einzelnen, im Vorstehenden erörterten directen Pinenabkömmlinge ergeben, sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:



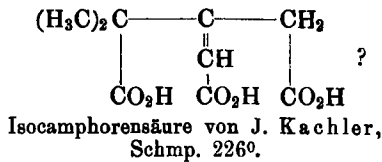
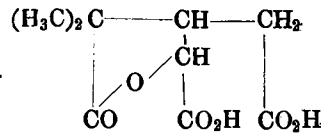
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 191, 153.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 1079.

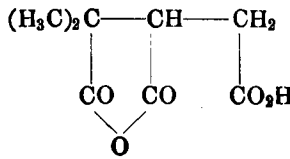
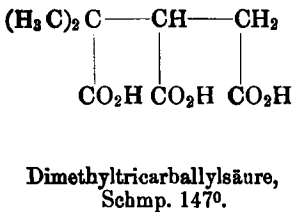




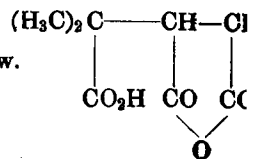
bezw.



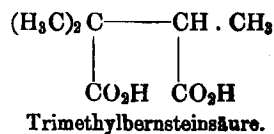
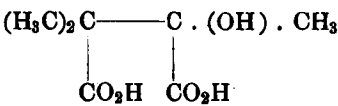
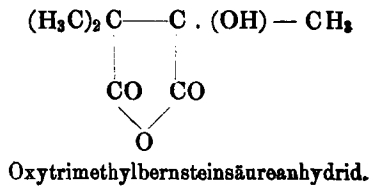
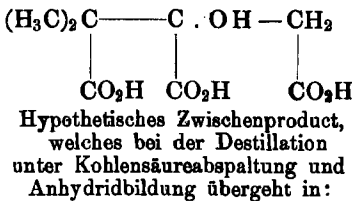
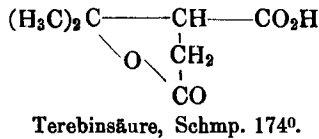
?



bezw.



Anhydrodimethyltricarballysäure,  
Schmp. 142.5<sup>0</sup>.



Die vorstehend angeführten directen Abbauproducte des Pinens bestätigen von Neuem die nahen Beziehungen dieses Kohlenwasserstoffs zum Campher, welche sich bereits seit langer Zeit aus den auf verschiedenen Wegen und zum Theil mit grosser Leichtigkeit zu bewirkenden Umwandlungen der Pinene in Borneole bezw. Ester der Borneole ergeben haben. Aus den von uns nachgewiesenen Abbauprodukten des Pinens ist unseres Erachtens mit Sicherheit zu schliessen, dass bei den andererseits ebenfalls vielfach beobachteten Uebergängen der Pinene in Hydrocymole bezw. Hydrocymolabkömmlinge immer intramoleculare Umlagerungen eintreten. Diese haben die Aufklärung der chemischen Structur des Pinens bisher verhindert; es ist daher von besonderem Interesse, sie genau zu verfolgen. Mehrere sich von Dihydrocymolen ableitende Verbindungen befinden sich unter den bei der Darstellung bezw. weiteren Verarbeitung der Pinonsäure erhaltenen Nebenproducten, welche das scharfe Erkennen der eigentlichen Abbauproducte des Pinens auch uns sehr erschwert haben. Diese Nebenproducte treten allerdings in wahrnehmbaren Mengen nicht auf, wenn man reines, aus Pinennitroschlorid nach der Wallach'schen Vorschrift<sup>1)</sup> bereitetes inactives Pinen auf die beschriebene Weise abbaut. Die Beschaffung grosser Quantitäten reinen inactiven Pinens aus dem krystallisirten Pinennitroschlorid bietet jedoch einige Schwierigkeiten, wesshalb wir davon nur begrenzte Mengen haben verarbeiten können. Um sicher zu gehen, haben wir es für angezeigt gehalten, die Entstehungsbedingungen der bei der Oxydation der rohen Pinene erhaltenen Hydrocymolderivate ebenfalls weiter zu verfolgen, und gedenken, über die dabei erhaltenen Resultate demnächst zu berichten.

Wir sind Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher in den Werkstätten der Herren Haarmann und Reimer in Holzminden zum Zweck der Controlle und weiteren Ausbildung einen grossen Theil der in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche im grösseren Maassstabe wiederholt hat, und ebenso Hrn. Dr. J. Helle in Greifswald, dessen thatkräftiger Mitwirkung bei Ausführung unserer Experimentaluntersuchungen wir uns seit mehreren Jahren zu erfreuen haben, für die uns geleistete Hülfe zu besonderem Danke verpflichtet.

Berlin und Greifswald, im Mai 1895.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 132; 258, 344.